



## ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM SOLUÇÃO AQUOSA UTILIZADO N-LAUROILQUITOSANA COMO ADSORVENTE

Danillo Alencar e Silva (IC)\*<sup>1</sup>, Roberta Signini (PQ)<sup>2</sup>

danillo.a27@hotmail.com

Universidade Estadual de Goiás - Campus de Ciências Exatas e Tecnológicas, Endereço: Br 153 nº 3.105 - Anápolis - Goiás - Brasil. Caixa Postal: 459. CEP: 75.132-903.

A atividade industrial traz com siglo um aumento significativo nas concentrações de íons metálicos em águas. A intoxicação por metais tóxicos provoca diversos sintomas e problemas clínico. A adsorção é um método eficaz para o tratamento de água contaminadas por metais. Por isso este trabalho teve como objetivo verificar a viabilidade do uso de um derivado de quitosana, através dos estudos de adsorção de íons de cádmio (II) em N-Lauroil Quitosana. Utilizando o Espectrômetro de Infravermelho foi possível realizar a caracterização, que permitiu a identificação dos grupos funcionais presentes no adsorvente. O estudo Cinético revelou um tempo de equilíbrio do processo de adsorção dos íons cádmio(II) em torno de 180 minutos. E observou-se que o processo de adsorção segue uma cinética de pseudo-primeira ordem. No estudo de pH observou-se que 5,5 é o pH ótimo para o estudo. O adsorvente apresentou boa afinidade com os íons de cádmio(II) apresentando um valor de  $q_{max}$  igual a 49,3 mg g<sup>-1</sup>. O valor obtido de n através do modelo de Freundlich sugere que o processo de adsorção é descrito é físico e que também está de acordo com a equação de Dubinin-Radushkevich. O modelo que melhor representa o processo de adsorção foi a isoterma de Freundlinch.

Palavras-chave: Quitosana. Cadmio. Isotermas. Cinética. Estudo de pH. Parâmetros Termodinâmicos.

### Introdução

A atividade industrial tem contribuído muito para um aumento significativo nas concentrações de íons metálicos em águas, representando uma importante fonte de contaminação dos corpos aquáticos, principalmente quando consideramos que tais íons podem ser disseminados via cadeia alimentar.<sup>1</sup>

A intoxicação por metais tóxicos provoca um conjunto específico de sintomas e um quadro clínico próprio. Os dois principais mecanismos de ação dos metais tóxicos, no ser vivo, são formação de complexos com os grupos funcionais das



enzimas, que prejudica o perfeito funcionamento do organismo, e a combinação com as membranas celulares, que perturba ou em alguns casos mais drásticos, impede completamente o transporte de substâncias essenciais, tais como os íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ , e de substâncias orgânicas.<sup>2</sup>

O tratamento clássico de efluentes contendo metais envolve processos físico-químicos de precipitação, troca iônica e eletroquímica. O método mais utilizado atualmente é a precipitação química seguido de sedimentação e filtração. Contudo, essas técnicas tradicionais quando os metais estão em baixas concentrações.<sup>1</sup> Diante disto, a crescente necessidade por melhorias nos tratamentos de efluentes industriais tem proporcionado o desenvolvimento de novas tecnologias, como a bioadsorção, que é o processo de adsorção utilizando materiais naturais como adsorventes e que vem apresentando bons resultados econômicos e ecológicos.<sup>3</sup>

A adsorção é uma técnica na qual a substância (adsorvato), em fase gasosa ou líquida, se acumula sobre uma superfície sólida (adsorvente).<sup>4</sup> Biopolímeros têm sido considerados uma classe promissora de bioadsorventes usados para remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos de ambiente aquático<sup>5</sup>. Dentre os materiais naturais, a quitosana e derivados destaca-se como um efetivo adsorvente de metais de transição.<sup>3</sup>

A quitosana é um produto natural, de baixo custo, renovável e biodegradável, de grande importância econômica e ambiental<sup>6</sup>. É obtida a partir da desacetilação da quitina, um dos polissacarídeos mais abundantes da natureza e constituinte do exoesqueleto de crustáceos, além de outras fontes. As carapaças de crustáceos são resíduos abundantes e rejeitados pela indústria pesqueira, que em muitos casos as consideram poluentes. Sua utilização reduz o impacto ambiental causado pelo acúmulo nos locais na qual é gerado ou estocado.<sup>7</sup>

A quitosana é um biopolímero que possui a presença de grupos reativos em sua estrutura, tais como  $\text{NH}_2$  e  $\text{OH}$ , possibilita diversas modificações químicas, responsáveis por mudanças nas propriedades físico-químicas do polímero e expansão dos seus campos de aplicação.<sup>8</sup> Neste trabalho reagiu quitosana com



cloreto de lauroila para fornecer o N-Lauroil quitosana a qual foi utilizado para estudos de adsorção de íons cádmio(II) em meio aquosa.

## Material e Métodos

**Síntese, Purificação e Caracterização N-Lauroil Quitosana (NLQ):** Foram suspensos 10g de quitosana em 600 mL de solução ácido acético 1% (v/v), a suspensão foi mantida sob agitação mecânica durante 24 horas. Posteriormente foi ajustado o pH com hidróxido de sódio 2 mol L<sup>-1</sup> para atingir pH 6,8-7,0. Em seguida, adicionou-se lentamente 5,0 mL de cloreto de lauroíla e deixado sob agitação mecânica por 6 horas com rotação de 1250 rpm. Posteriormente foi ajustado novamente o pH com hidróxido de sódio 2 mol L<sup>-1</sup> para atingir pH 6,8-7,0. Por fim, foi adicionado etanol até a precipitação completa. O gel expandido (precipitado) foi filtrado e lavado abundantemente com acetona e seco a temperatura ambiente.

Para purificação da amostra foi utilizado o sistema *Soxhlet*, na qual as amostras permaneceram sob refluxo durante 48 horas em 200 mL de metanol P.A, posteriormente as amostras foram secas a temperatura ambiente e trituradas por meio do almofariz e pistilo de porcelana até atingirem o tamanho 600 µm medidos por uma peneira. O produto seco e triturado foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho e foi verificado o seu comportamento térmico.

### Estudos de Adsorção

#### Efeito do tempo de contato na adsorção de íons cádmio(II) em N- Lauroil Quitosana: Cinética e Tempo de Equilíbrio

O tempo de contato da amostra foi realizado utilizando um condutivímetro modelo Luca-150 com o objetivo de monitorar o tempo de equilíbrio em relação a condutividade da amostra. 50 mg de N-Lauroil Quitosana foram adicionados á 50 mL da solução de íons metálicos em recipiente que possui 100 mg de íons de cádmio(II). A solução foi deixada em agitação e temperatura constante em pH de 5,5 e foram realizadas medidas de condutividade em tempos pré-determinados.



## Efeito do pH no processo de adsorção de íons cobre(II) em N- Lauroil Quitosana

Para avaliação do efeito do pH foi feita uma suspensão com 25 mg de N-Lauroil Quitosana em 25 mL de solução aquosa de cádmio(II) com concentração de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  deixando sob agitação à 100 rpm por 24 e temperatura de  $25^\circ\text{C}$ . O experimento foi realizado em duplicata nos valores de pH 1,0 a 14,0. Posteriormente a suspensão foi filtrada, retirada uma alíquota de 5 mL que foi diluída dez vezes, seguindo então para análise em espectrofotômetro de absorção atômica.

### Adsorção de Equilíbrio : Isotermas de Adsorção

Nas medidas de isotermas de adsorção foram preparadas oito soluções (triplicata) nas concentrações de 20, 35, 50, 70, 80, 90 e  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de íons cádmio(II), posteriormente foram tomados 25 mL de cada solução preparada e adicionado então 0,025 g de N- Lauroil Quitosana. O tempo de reação utilizado foi determinado no estudo do tempo de contato, e o valor de pH foi o que apresentou maior porcentagem de remoção obtido no estudo de pH. Por fim, as suspensões foram filtradas e retiradas alíquotas de 5 mL e diluídas e posteriormente analisadas em espectrofotômetro de absorção atômica.

## Resultados e Discussão

### Síntese, Purificação e Caracterização do N- Lauroil Quitosana:

A caracterização dos N-Lauroil Quitosana foi realizada utilizando o Espectrômetro de Infravermelho para a identificação dos grupos funcionais presentes. Também foi feito Análise Termogravimétrica para verificar o comportamento térmico do N-Lauroil Quitosana. Na Figura 1 é apresentado o espectro de infravermelho da quitosana e do N-Lauroil Quitosana.

É observado no espectro do N-lauroil quitosana que houve formação de picos mais evidentes quando comparados com o espectro da quitosana (Figura 1). Nota-se que em  $2926 \text{ cm}^{-1}$  o pico acentua-se no espectro do N-Lauroil Quitosana caracterizando um estiramento dos grupos C-H; em  $1660 \text{ cm}^{-1}$  o pico se torna mais

evidente e se refere ao estiramento C=O; em  $1550\text{ cm}^{-1}$  nota-se a aparição de um pico médio que corresponde a deformação angular do N-H do grupo amida; em  $1380\text{ cm}^{-1}$  torna-se mais evidente o pico que corresponde a um estiramento axial de C-OH; em  $1076\text{ cm}^{-1}$  possui uma banda característica de estiramento C-O de éter. Sugere-se que as bandas que foram formadas indicam a entrada do grupo lauroil no grupo amino da quitosana.

O comportamento térmico das amostras de quitosana e do N- Lauroil quitosana é observado na Figura 2. Observa-se que a degradação térmica da quitosana e do N- Lauroil Quitosana ocorreram em duas etapas e em temperaturas semelhantes. A primeira degradação ocorreu na faixa de temperatura de  $50^{\circ}$  a  $250^{\circ}\text{ C}$ , referente a perda de água e a segunda na faixa de temperatura em torno de  $300^{\circ}$  a  $400^{\circ}\text{ C}$ , referente a degradação da cadeia polimérica.

Figura 1– Espectro de Infravermelho da amostra de Quitosana e N-Lauroil Quitosana.

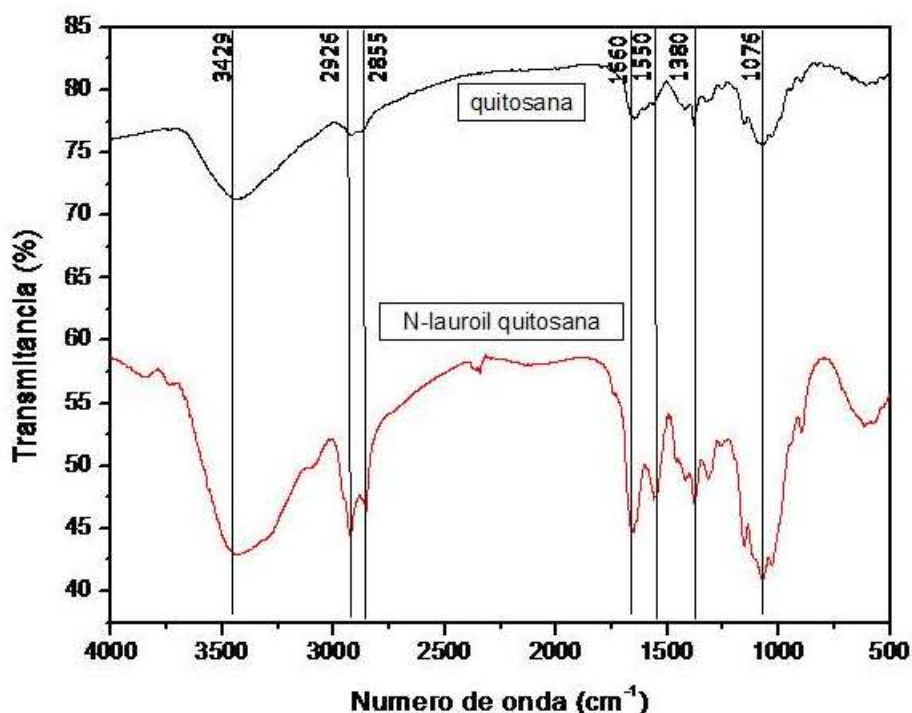
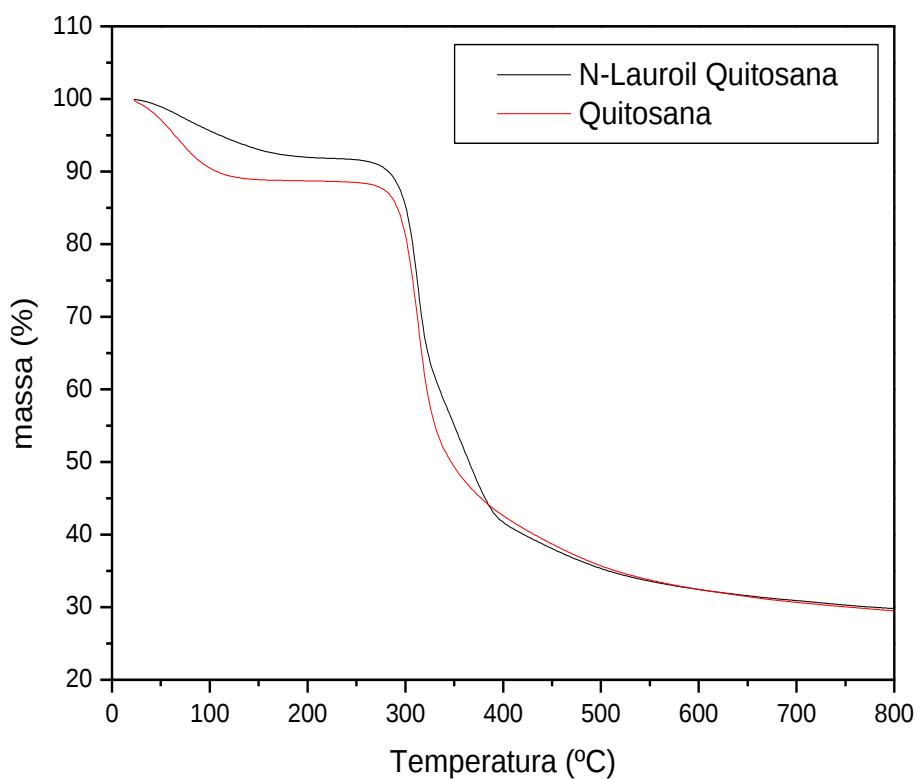


Figura 2 – Curvas Termogravimétricas de Quitosana e N-Lauroil Quitosana

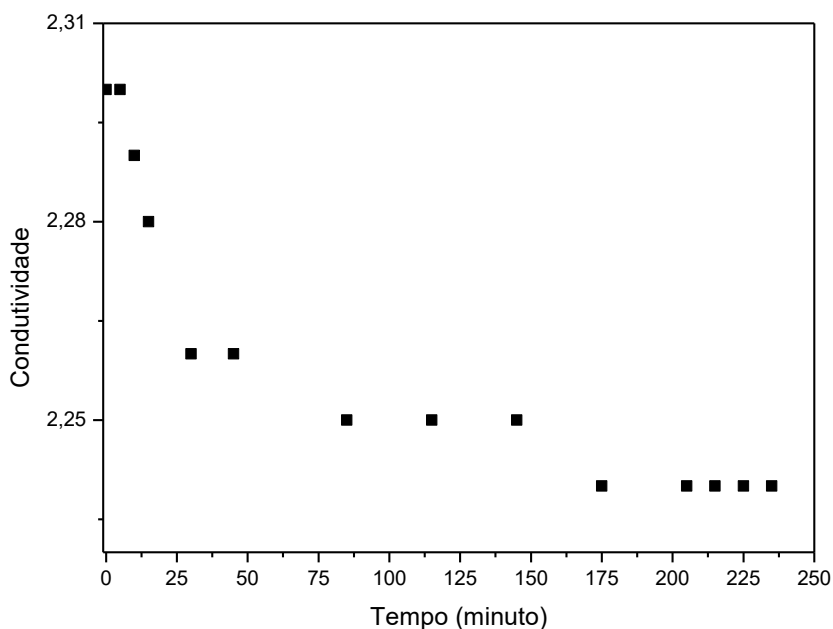


## Estudos de Adsorção

### Efeito do tempo de contato na adsorção de íons cádmio(II) em N- Lauroil Quitosana: Cinética e Tempo de Equilíbrio

O estudo do efeito do tempo de contato foi realizado através das medidas de condutividade iônica em função do tempo de adsorção de íons de cádmio(II) em N-Lauroil Quitosana(Figura 3). A partir desse estudo é possível determinar o tempo de equilíbrio o qual determina o tempo gasto para saturação dos sítios de ligação do adsorvente. Deste estudo pode-se observar que a condutividade do sistema diminuiu bruscamente até próximo de 75 minutos e posteriormente a condutividade diminuiu suavemente e em torno de 180 o seu valor manteve-se. Isto sugere que o tempo de equilíbrio ocorre em torno de 180 minutos.

Figura 3: Estudo do efeito do tempo de contato no processo de adsorção de íons de cádmio(II) em N-Lauroil Quitosana



A partir do estudo do efeito do tempo de contato é possível também determinar a cinética do processo de adsorção<sup>7</sup>. Para este fim, empregou-se os dados das quantidades adsorvidas do íon metálico pelo adsorvente N-Lauroil Quitosana. Os parâmetros cinéticos estudados foram: Pseudo Primeira Ordem (Equação 1) , Pseudo Segunda Ordem (Equação 2) e Difusão Intrapartícula (Equação 3):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2)$$

$$q = K_d t^{1/2} \quad (3)$$

Na Tabela 1 é apresentado os parâmetros cinéticos e observa a partir do coeficiente de correlação ( $R^2$ ) o modelo cinético que melhor representa o processo de adsorção de íons cádmio(II) por N-Lauroil Quitosana é o modelo de pseudo primeira ordem.

Tabela 1 – Parâmetros Cinéticos para os Modelos de Pseudo-Primeira Ordem, Pseudo- Segunda Ordem e Difusão Intrapartícula

|                        |                                           |                          |         |
|------------------------|-------------------------------------------|--------------------------|---------|
| Pseudo-Primeira Ordem  | $K_1(\text{min}^{-1})$                    | $q_e(\text{mg g}^{-1})$  | $R^2$   |
|                        | $2,9 \times 10^{-2}$                      | 3,4                      | 0,88903 |
| Pseudo-Segunda Ordem   | $K_2 (\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1})$   | $q_e (\text{mg g}^{-1})$ | $R^2$   |
|                        | $1,6 \times 10^{-2}$                      | 3,9                      | 0,87604 |
| Difusão Intrapartícula | $K_d \text{mg} (\text{g min}^{0,5})^{-1}$ | $R^2$                    |         |
|                        | $3,9 \times 10^{-1}$                      | 0,83387                  |         |

### Efeito do pH no processo de adsorção de íons cobre(II) em N- Lauroil Quitosana

Foi realizado o estudo do efeito do pH na adsorção de íons de cádmio(II) em N-Lauroil Quitosana, sendo que a faixa de pH estudada foi de 1,0 a 12,0, porém foi observado que em pH igual ou menor que 4,5 tem-se a dissolução parcial do adsorvente e em pH igual ou maior que 7,0 ocorre a precipitação. Na Tabela 2 é mostrado os resultados do estudo de pH do processo de adsorção de íons cádmio(II) em N-Lauroil Quitosana. É observado que o melhor pH (pH ótimo) é em 5,5 com um porcentagem de remoção de 32,6%

Tabela 2: Estudo do efeito do pH no processo de adsorção de íons de cádmio(II) em N-Lauroil Quitosana

|           |      |      |      |      |      |
|-----------|------|------|------|------|------|
| pH        | 5,0  | 5,5  | 6,0  | 6,5  | 7,0  |
| % Remoção | 29,1 | 32,6 | 26,6 | 27,2 | 47,3 |

### Equilíbrio em Solução : Isotermas de Adsorção

Utilizou-se as isotermas de adsorção para realizar a análise da adsorção dos íons metálicos de cádmio(II) em N-lauroil quitosana. Na qual, a análise consiste basicamente na variação da concentração inicial (antes da adição do adsorvente) e da concentração final (após o tempo de contato) das soluções do íon metálico. Para determinar as concentrações foi utilizado a espectrofotometria de absorção atômica.

Para a análise dos dados empregou-se os modelos de isotermas de adsorção de Langmüir (Equação 4), Freundlich (Equação 5), Tenkim (Equação 6) e Dubinin-

Radushkevich (Equação 7) para descrever como o adsorvato interage com o adsorvente.

$$\frac{C_{eq}}{q_e} = \frac{1}{q_{max}K_L} + \frac{C_{eq}}{q_{max}} \quad (4)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (5)$$

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_{eq} \quad (6)$$

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (7)$$

Sendo:  $q_e$  a concentração de metal adsorvido no sólido ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_{eq}$  concentração residual de metal em solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $q_{max}$  adsorção máxima específica correspondente aos locais de saturação ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $K_L$  a constante de Langmüir ( $\text{L g}^{-1}$ ),  $K_F$  é a constante de Freundlich,  $1/n$  o fator de heterogeneidade,  $K_T$  é a constante de Tenkim,  $B_T$  é a constante adimensional de Tenkim,  $q_m$  a capacidade teórica de saturação ( $\text{mol g}^{-1}$ ),  $\beta$  é a constante relacionada a energia por mol do adsorvato ( $\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$ ),  $\varepsilon$  é o potencial Polanyi que está relacionado com a concentração de equilíbrio.

A partir das isotermas empregadas obtiveram-se os parâmetros o qual está apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros obtidos nas isotermas de Langmüir, de Freundlich, de Temkin, e de Dubinin–Radushkevich.

| Isoterma   | Parâmetro                   | Valor Obtido |
|------------|-----------------------------|--------------|
| Langmuir   | $q_{max}(\text{mg g}^{-1})$ | 49,3         |
|            | $K_L (\text{L mg}^{-1})$    | 0,01         |
|            | $R_L$                       | 0,5          |
|            | $R^2$                       | 0,982        |
| Freudlinch | $K_F (\text{L g}^{-1})$     | 0,73         |
|            | $1/n$                       | 0,63         |
|            | $n$                         | 1,6          |
|            | $R^2$                       | 0,997        |
| Tenkim     | $K_T (\text{L g}^{-1})$     | 0,33         |
|            | $B_T$                       | 27,5         |
|            | $b (\text{J mol}^{-1})$     | 90,1         |



|                      |                                 |       |
|----------------------|---------------------------------|-------|
|                      | $R^2$                           | 0,983 |
| Dubinin-Radushkevich | $q_m$                           | 4,1   |
|                      | $E \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$ | 95,0  |
|                      | $R^2$                           | 0,956 |

Ao analisar a isoterma de Langmuir é possível avaliar a capacidade máxima de adsorção ( $q_{\max}$ ) observado para os íons de cádmio (II) em N-Lauroil Quitosana foi de 49,3 mg g<sup>-1</sup>. Os valores do fator de equilíbrio ( $R_L$ ) observados no processo de adsorção dos íons metálicos utilizando o N-lauroil quitosana como adsorvente são superiores a zero e inferiores aum. Estes valores de  $R_L$  indicam que o processo de adsorção é favorável.<sup>9</sup>

Outra forma de avaliar o processo de adsorção é avaliar os parâmetros da isoterma de Freundlich. O valor do parâmetro  $n$  da isoterma de Freundlich foi maior que 1, sugerindo que o processo é favorável a uma concentração elevada, mas desfavorável em concentrações menores.<sup>10</sup> O valor de  $n > 1$ , também sugere que ocorre fisissorção.<sup>11</sup> Esse resultado não contradiz ao que foi observado pelo estudo cinético, que mostrou que o processo de adsorção é químico, devido ao fato que segue uma cinética de pseudo segunda ordem.

A constante adimensional de Temkin (KT) neste trabalho foi de 0,33 L g<sup>-1</sup>. Este resultado sugere que N-lauroil quitosana tem afinidade pelo íon cádmio(II). Na isoterma de Dubinin–Radushkevich o valor obtido da energia de adsorção ( $E$ ) para o processo de adsorção dos íons metálicos em N-lauroil quitosana foi menor que 8 kJ mol<sup>-1</sup>, sugerindo que ocorre fisissorção. Isto está de acordo ao que foi constatado no estudo da isoterma de Freundlich a partir do parâmetro  $n$ .

## Considerações Finais

A caracterização, utilizando o Espectrômetro de Infravermelho, permitiu a identificação dos grupos funcionais presentes no adsorvente N-Lauroil Quitosana. O adsorvente apresentou tempo de equilíbrio do processo de adsorção dos íons cádmio (II) em torno de 180 minutos. Os estudos cinéticos permitem observar que o processo de adsorção segue uma cinética de pseudo-primeira ordem. O pH ótimo para adsorver íons de níquel(II) em N-lauroil quitosana foi de 5,5. O adsorvente



apresentou boa afinidade com os íons de cádmio(II) apresentando um valor de  $q_{\max}$  igual a 49,3 mg g<sup>-1</sup>. O valor obtido de  $n$  através do modelo de Freundlich sugere que o processo de adsorção é descrito é físico e que também está de acordo com a equação de Dubinin-Radushkevich. O modelo que melhor representa o processo de adsorção foi a isoterma de Freundlinch.

## Agradecimentos

UEG (bolsa IC, PROBIP, PRG, ),CAPES e CNPq.

## Referências

- 1) JIMENIZ, S. R.;DAL BOSCO, S. M.;CARVALHO, W. A. Remoção de Metais Pesados de Efluentes Aquosos. **Química Nova**, v. 27, nº. 5, 734-738, 2004.
- 2) AGUIAR, M. R. M. P.;NOVAES, A. C. GUARINO, A. W. S. Remoção de Metais Pesados de Efluentes Industriais por Aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, nº. 6B, 1145-1154, 2002.
- 3) Spinelli, V. A., LARANJEIRA, M. C. M.;FÁVERE, V. T.; KIMURA,I.Y.Cinética e Equilíbrio de Adsorção dos Oxiânions Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo Sal de Amônio Quaternário de Quitosana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, nº 3, p. 218-223, 2005.
- 4) MOHAMED, E.F. **Removal of organic compounds from water by adsorption and photocatalytic oxidation**. Toulouse: INP Toulouse, 2011. 201 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Meio Ambiente), Departamento de mecânica, energética, Engenharia Civil e processos. Institut National Polytechnique de Toulouse. França. 2011.
- 5) FÁVERE, V. T.; RIELLA, H. G.;ROSA, S.Cloreto de N-(2-hidroxil) propil-3-trimetil amônio quitosana.**Química Nova**, v. 33, nº. 7, 1476-1481, 2010



- 6) AZEVEDO, V. V. C. ; CHAVES, S. A. ; BEZERRA, D. C.; LIA FOOK, M. V.; COSTA, A. C. F. M. Quitina e Quitosana: aplicações como biomateriais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.2.3. p.7-34, 2007.
- 7) SAHA, B; ORVIG, C. Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents. **Coordination Chemistry Reviews**. v. 254 p. 2959-2972, 2010.
- 8) RINAUDO, M. Chitin and chitosan: properties and applications. **Progress in Polymer Science**, v.31. p.603-632, 2006.
- 9) DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption of food dyes onto chitosan: Optimization process and kinetic. **Carbohydrate Polymers**, v.84, p. 231–238, 2011.Y
- 10) YAN, H.; DAI, J.; YANG, Z.; YANG, H.; CHENG, R. Enhanced and selective adsorption of copper(II) ions on surface carboxymethylated chitosan hydrogel beads. **Chemical Engineering Journal**, v. 174. p. 586–594, 2011.
- 11) CRINI, G.; PEINDY, H.; GIMBERT, F.; ROBERT, C. Removal of C.I. Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: Kinetic and equilibrium studies. **Separation and Purification Technology**. v. 53. p. 97–110, 2007.