

REMOÇÃO DE Cr (VI) DE SOLUÇÃO AQUOSAS POR PU/QUITOSANA: CINÉTICA DE BIOSSORÇÃO

Eliane Dantas¹, Márcia Araújo², Tatiana Kubota², Davis Aragão², Douglas Santos²,
Edilson de Jesus¹

1) Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão–SE, Brasil.
Correio eletrônico: edilsonjs@ufs.br

2) CARBOPOL– Laboratório de Síntese de Polímeros Derivados de Carboidratos – Faculdade Pio Décimo–
Av. Presidente Tancredo Neves, 5655, Jabotiana, Aracaju – SE, 49095000.

Recebido: Diciembre 2014; Aceptado: Enero 2015

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi estudar cinética de biossorção de Cr (VI) utilizando PU/quitosana. As amostras da solução de Cr (VI) foram preparadas utilizando $K_2Cr_2O_7$. A determinação de Cr(VI) foi realizada por espectrofotometria através do método de complexação do Cr(VI) com 1,5–difênilcarbazida, sendo a absorbância medida a 540 nm. Os modelos cinéticos pseudo–primeira ordem e pseudo–segunda ordem foram utilizados para determinação dos parâmetros de transferência de massa. Houve remoção de 83,07% de Cr (VI) em 15 minutos, sendo que os dados cinéticos experimentais melhor se ajustaram ao modelo pseudo–segunda ordem, com $R^2 = 0,995$ e constante cinética de biossorção de $11,37 \text{ (mmol min)}^{-1}$.

Palavras–chave: Quitosana, remoção de Cr (VI), biossorção, parâmetros cinéticos.

ABSTRACT

The aim of this work was to study the biosorption kinetics of Cr (VI) using modified chitosan. Samples of the Cr(VI) solution were prepared using $K_2Cr_2O_7$. The determination of Cr(VI) was carried out spectrophotometrically by the method of complexation with 1,5–diphenylcarbazine, measuring the absorbance at 540 nm wavelength. The pseudo–first order and pseudo–second order kinetic models were used for determination of parameters of mass transfer. The removal of Cr (VI) was of 84.05% in 15 min at initial pH 5.0. The pseudo–second order model better described the sorption kinetics with correlation coefficient equal to 0.9958 and rate constant of biosorption pseudo–second order equal to $11.37 \text{ (mmol min)}^{-1}$.

Keywords: Chitosan, biosorption, removal of Cr (VI), kinetic parameters.

INTRODUÇÃO

Espécies químicas despejadas em mananciais contaminam as águas, como é o caso dos metais pesados que não são biodegradáveis e se acumulam nos organismos vivos, causando doenças e desordens de caráter fisiológico e genético. O Cr (VI), por exemplo, é tido como um íon metálico bastante tóxico para o desenvolvimento de bactérias, plantas, para os animais e também para o ser humano [1–4].

A biossorção é um processo utilizado para a remoção de metais pesados que envolvam uma fase sólida (biossorvente) e uma fase líquida contendo espécies poluentes. Em decorrência da biodegradabilidade, os produtos naturais têm sido utilizados em processos químicos. Na biossorção a captura de íons de metal pela biomassa através de interações físico–químicas entre os íons e os grupos funcionais presentes na superfície da biomassa.

A quitosana é a forma desacetilada da quitina por processos de hidrólise básica e composta

pelas unidades 2-amino-2-desoxi-D-glicopiranosose e 2-acetamido-2-desoxi-D-glicopiranosose, as quais são unidas por ligações glicosídicas do tipo $\beta(1\rightarrow4)$. É um dos polímeros naturais mais abundantes na natureza [5–7]. Geralmente, é obtida a partir de resíduos da indústria de processamento de pescado, principalmente do exoesqueleto de caranguejos e camarões. Tendo como propriedades a não toxicidade, boa capacidade de formação de filmes, fibras e biossorção de íons metálicos. Assim, a quitosana vem sendo largamente estudada para aplicação nos mais diversos fins: purificação de água, processamento de alimentos, quelação de íons metálicos, agente de liberação controlada de fármacos, membranas semipermeáveis, produtos cosméticos e farmacêuticos [8, 9].

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparação do polímero. A quitosana (*Polymar S.A.*) foi seca em uma estufa de vácuo a 80°C por 24 h antes da utilização. Dois gramas de quitosana foram dispersos em uma mistura de ácido acético e dimetilformamida (40 mL) na proporção de 1:1 em um balão de fundo Redondo por 24 h sob agitação magnética. Depois, esta solução foi transferida pelo recipiente adequado e adicionado 7,22 mmol de 1,6-hexametileno diisocianato e 0,03 g de octanoato de estanho. O sistema foi aquecido a 80°C por 30 min usando microondas. Em seguida, foi adicionada água em excesso para obter um precipitado. O poliuretano foi filtrado e lavado extensivamente usando acetona, água e solução de ácido acético.

Biossorção em batelada: determinação de Cr(VI) por complexação. A curva de calibração para determinação de Cr(VI) foi construída usando as concentrações 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 e 1,0 ppm. Cr (VI) forma um complexo de cor roxa violeta que é formado durante a reação entre o cromo hexavalente e 1,5-diphennycabazide em condições ácidas. Absorbância foi medida no comprimento de onda de 540 nm. A concentração desconhecida foi determinada pelo valor de absorbância da amostra usando o modelo de espectrofotômetro UV-Vis *Cary 60* da *Varian*. Pela Equação 1, determinou-se o percentual de remoção de cromo hexavalente.

$$\% \text{ Chromium removal} = \left[\frac{(C_i - C_e)}{C_i} \right] \cdot 100 \quad (1)$$

em que C_i e C_e são as concentrações inicial e final de Cr (VI) presente na solução ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), respectivamente. Os experimentos de remoção de Cr (VI) foram realizados usando concentração inicial de Cr (VI) $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH igual a 2 e 0,1 g de poliuretano. O efeito do pH sobre o percentual de remoção foi investigado no pH inicial de 2, 5 e 8.

FTIR. Transformada de *Fourier* do infravermelho (FTIR) foi realizada num espectrômetro

Perkin Elmer. Todos os espectros foram coletados a partir de pastilhas de KBr utilizando 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} .

Análise termogravimétrica (TGA). Foram realizados utilizando um Shimadzu. As amostras foram aquecidas de 35 a 700°C a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sob um fluxo de azoto de $40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Cinética de bioissorção. Vários modelos cinéticos são utilizados para examinar o mecanismo controlador do processo de bioissorção, tais como, reação química, controle da difusão e transferência de massa. Contudo, os modelos empregados com maior frequência são o de pseudo-primeira ordem e o pseudo-segunda ordem. O modelo pseudo-primeira ordem é representado pela Equação

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (2)$$

sendo Q_e e Q_t as capacidades de bioissorção no equilíbrio e no tempo t ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$), respectivamente, e k_1 é a constante de velocidade de bioissorção (min^{-1}). Integrando a Equação 2 de $Q_t = 0$ em $t = 0$ a $Q_t = Q_e$ em $t = t$ para obter a forma mais útil Equação

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (3)$$

Os valores de k_1 e de Q_e teóricos podem ser obtidos do gráfico $\ln(Q_e - Q_t)$ versus t . Já a cinética de segunda ordem é dada pela Equação,

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (4)$$

em que k_2 is a constant cinética de pseudo-segunda ordem ($\text{mmol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$). Integrando a Equação 4 nos moldes da Equação 2 e aplicando o logaritmo, tem-se a Equação,

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (5)$$

De acordo com *Weber e Moris* se a difusão intrapartícula for fator determinante da velocidade de bioissorção, os dados cinéticos experimentais devem seguir a Equação

$$Q_t = k_{\text{dif}} t^{0,5} + C \quad (6)$$

sendo Q_t a quantidade de Cr (VI) adsorvida ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$), t o tempo de bioissorção (min), C (mmol^{-1}) constante relacionada coma resistência à difusão intrapartícula e k_{dif} é o coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$). Este modelo fornece informações sobre os mecanismos de transferência de massa envolvidos no processo de bioissorção, por exemplo, se ocorre difusão

intrapartícula e se há ou não formação de camada limite externa.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O cromo tem diferentes tipos de equilíbrio dependendo do pH em soluções aquosas. A biossorção de espécies químicas é fortemente afetada pela o pH do meio (Figura 1). A biossorção de Cr (VI) foi mais eficaz em 5,0. Na faixa de pH 2,0–6,0 são predominantes espécies de íons HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ estão em equilíbrio. Note-se que no pH 5,0 houve maior remoção de Cr (VI), que, provavelmente, está relacionada à protonação de superfície do adsorvente. No pH maior que 7,0 ocorre a concorrência entre OH^- e a espécie de Cr(VI), o que desfavorece a remoção. Para o pH 5,0 a remoção foi de 84,5% de Cr (VI).

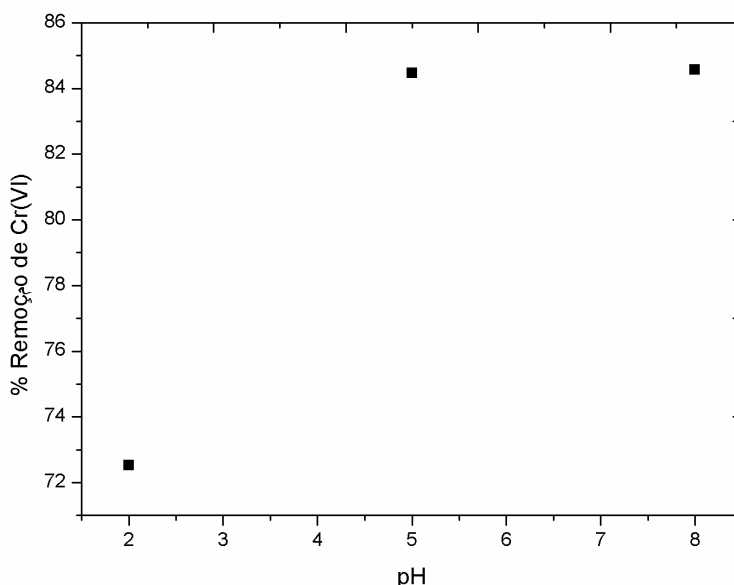


Figura 1. Efeito do pH sobre a biossorção de Cr(VI) com o polímero PU/Quitosana. (Condições: concentração inicial de Cr(VI) 5 ppm; quantidade de biossorvente 0,1 g; volume do meio de biossorção 100 mL; temperatura de $25 \pm 1^\circ\text{C}$; velocidade de agitação 150 rpm)

A Figura 2 mostra o espectro de FTIR da quitosana e quitosana modificada (PU/quitosana). A quitosana apresenta uma banda típica a 3.423 cm^{-1} que corresponde ao estiramento OH^- , bem como a deformação de CH e CH_2 em $2.931\text{--}2.875\text{ cm}^{-1}$. O FTIR da quitosana modificada mostrou bandas a 1.565 e 1.667 cm^{-1} , que foram facilmente atribuídas ao CNH e o C = O estiramentos das ligações de uréia e não foram observadas nos espectros de hidratos de carbono correspondentes. De acordo com Silva [10], os radicais NH_2 presentes na quitosana reagem com o di-isocianato de NCO para

formar ligação uréia. A presença de grupos funcionais na superfície de biomateriais fornece capacidade de biossorção para o adsorvente [2, 11, 12].

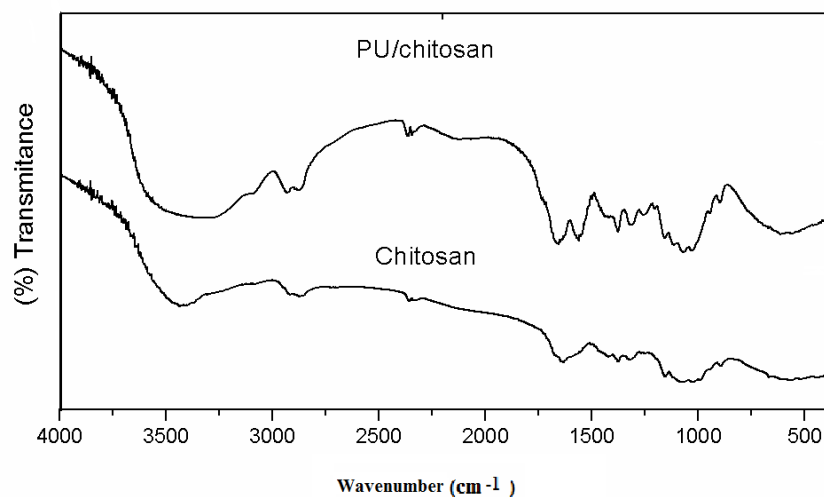


Figura 2. Espectro FTIR do biossorvente do polímero PU/Quitosana e da Quitosana.

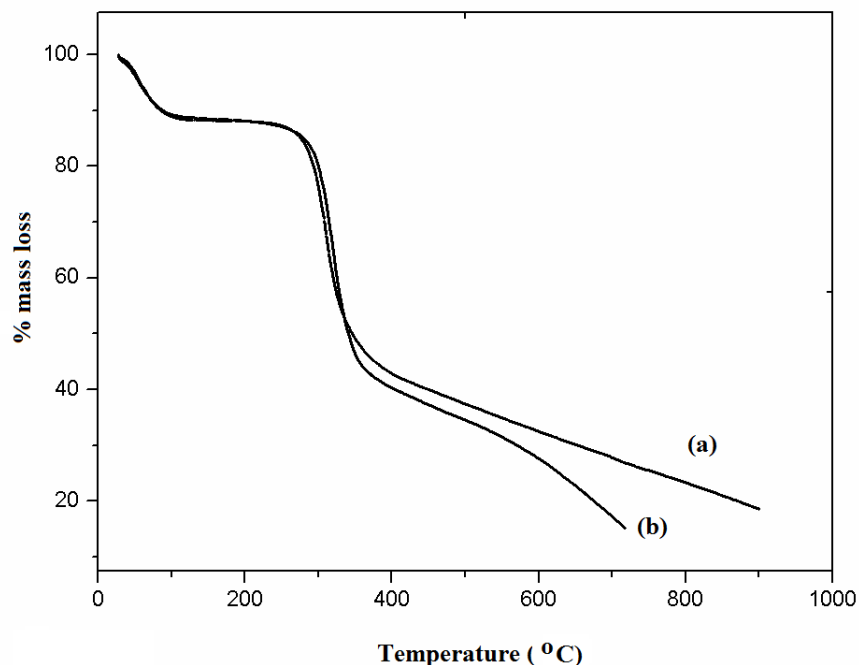


Figure 3. Curvas TGA em atmosfera de N₂ (a) Quitosana e (b) PU/Quitosana.

O perfil térmico da quitosana e quitosana modificada foi avaliado por análise termogravimétrica (TGA), em atmosfera de N₂ (Figura 3). A quitosana mostrou perda de massa, em apenas uma fase a 270°C, e a quitosana modificada mostrou uma decomposição térmica de dois passos, o que é típico para o poliuretano. A primeira perda de massa foi observada a 300°C e o segundo a 580°C. De acordo com a literatura estes eventos térmicos foram atribuídos a clivagem de

uretano ou uréia títulos e volatilização de produtos decomposições [13].

No estudo cinético, verificou-se que o melhor ajuste foi utilizando o modelo pseudo-segunda ordem, em que se obteve $R^2 = 0,9958$, valor de k_2 de $11,37 \text{ g}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ e Q_e calculado de $0,0865 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$. Utilizando o modelo de biossorção de *Weber e Moris* obteve-se R^2 igual a $0,9300$, k_{dif} de $0,0103 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$ e C igual a $0,0472 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$. Como o valor da constante C foi maior que zero, a transferência de massa não é dominada pela difusão intrapartícula do Cr (VI) para o adsorvente. Provavelmente, os mecanismos de transferência de massa durante a biossorção de Cr (VI) foi dominada pela formação de camada limite externa. Isto não exclui outros mecanismos [14].

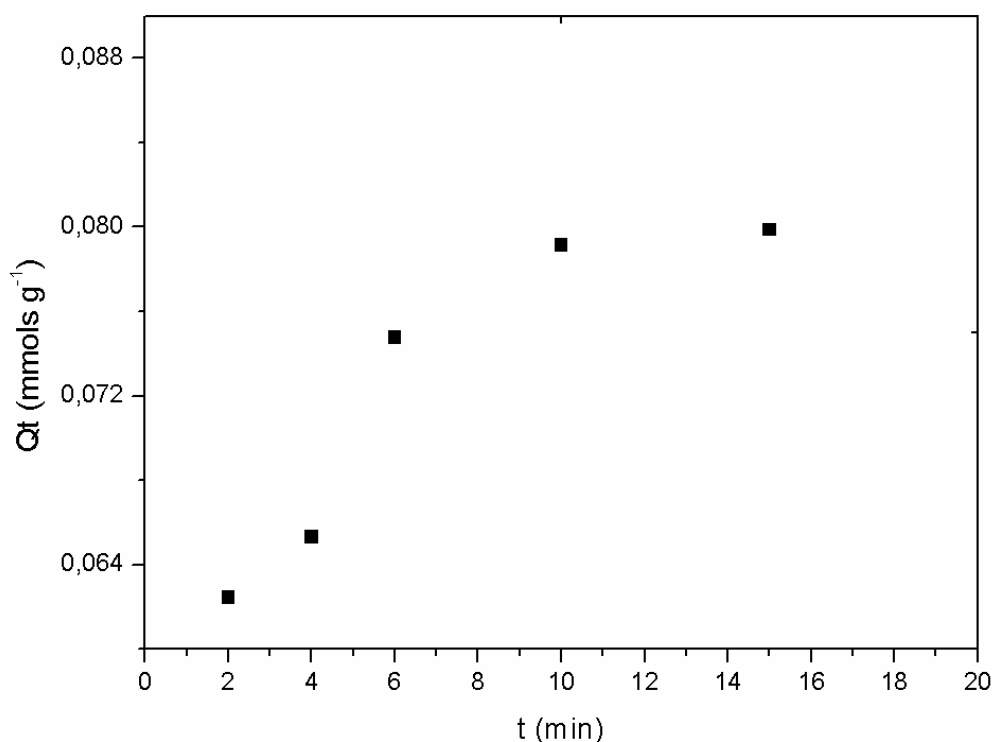


Figure 4. Cinética de biossorção de Cr (VI). (Condições iniciais: concentração de Cr (VI) 5,0 ppm; quantidade de biossorvente 0,1 g; volume de solução 100 mL; temperatura 25°C; velocidade de agitação 150 rpm; pH inicial 5,0)

CONCLUSÃO

Os estudos de biossorção de Cr (VI) foram realizados utilizando quitossana modificada (PU/quitossana). O estudo mostrou que o modelo pseudo-segunda ordem melhor descreveu a cinética de sorção, com o coeficiente de correlação igual a $0,9958$. O tempo de equilíbrio foi relativamente baixo (15 min). Podendo-se concluir que a quitossana modificada comporta-se como adsorvente viável e eficaz devido à baixa massa usada na remoção e à cinética rápida.

Agradecimentos. Os autores agradecem à *Universidade Federal de Sergipe/COPES*, à

Faculdade PIO Décimo e à Fapitec pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] Chaves JAP “*Biossorção de corantes têxteis sobre Quitosana: Condições, Modelagem e Otimização*”, Tese de Doutorado, Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2009.
- [2] Conceição JC, Ramos VHS, Jesus E, Silva AS, Costa AWM, *J. Basic & Applied Sciences*, **10**, 73 (2014)
- [3] Nascimento JF, Pereira O A, Netto A D P. “*Seleção de Membranas Comerciais para Reuso de Efluentes no Sistema Petrobras*”, Rio Oil & Gas Expo and Conference, IBP 27004, Rio de Janeiro, Brasil, 2004.
- [4] Schulz CK “*Tratamento de Efluentes Oleosos utilizando Processos de Separação por Membranas*”, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2005
- [5] Chu KH, *J. Hazardous Materials*, **90**, 77, (2002)
- [6] Kurita K, *Mar. Biotechnol.*, **8**, 203 (2006)
- [7] Janegitz BC, Lourenço BC, Lupetti KO, Fatibello-Filho O, *Química Nova*, **30(4)**, 879 (2007)
- [8] Cunha BS, “*Biossorção de íons cobre em esferas porosas de quitosana na presença de líquidos iônicos*”. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, São Paulo, 2013
- [9] Kumar MN, *Reactive and Functional Polymers*, **46**, 1 (2000)
- [10] Silva SS, Menezes SMC, Garcia R B, *Eur. Polym. J.*, **39**, 1515 (2003)
- [11] Thinakaran N, Panneerselvam P, Baskaralingam P, Elango D, Sivanesan S, *J. Hazardous Materials*, **158(1)**, 142 (2008)
- [12] Unuabonah EI, Adie, GU, Onah LO, Adeyemi OG, *Chemical Engineering J.*, **155(3)**, 567 (2009)
- [13] Araujo MVG, Vieira JVV, Silva TA, Kubota, T, Barbosa FM, Farago P V, Zawadzki SF, *Macromolecular Symposia*, **319**, 179 (2012)
- [14] Rocha ORS, Nascimento GE, Campos NF, Silva VL, Duarte MMMB, *Quim. Nova*, **35(7)**, 1369 (2012)