

AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DE ÍONS COBRE EM ESFERAS POROSAS DE QUITOSANA CONTENDO LÍQUIDOS IÔNICOS.

B. S. Cunha¹; M. M. Beppu¹

1-Faculdade de Engenharia Química - Departamento de Engenharia de Materiais e Bioprocessos – Universidade Estadual de Campinas
Av. Albert Einstein, 500 – CEP: 13083-852 – Campinas - SP – Brasil
Telefone: (19) 3521-3900 – Fax: (19) 3521-3910 – E-mail: bsc@feq.unicamp.br

RESUMO: Esferas porosas de quitosana foram obtidas e sua capacidade de adsorção de íons cobre foram testadas na presença dos líquidos iônicos Formiato de 2-hidroxiethylamonio e Butirato de n-metil-2-hidroxiethylamonio (2-HEAF e m-2-HEAB) em experimentos batelada. O modelo de Freundlich teve um bom ajuste aos dados experimentais do sistema CHI (Esfera de quitosana-Cu²⁺). Para o sistema com o líquido iônico m-2-HEAB o modelo de Langmuir apresentou um bom ajuste. A capacidade de adsorção das esferas de quitosana não apresentou aumento quando adicionados os líquidos iônicos, exibindo uma maior afinidade dos íons cobre com os sítios de adsorção do material.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção; esferas de quitosana; íons cobre; líquidos iônicos.

ABSTRACT: Chitosan porous beads were obtained and had tested their capacity to adsorb copper ion. Tests were performed in the presence of ionic liquids 2-hydroxy ethylammonium formate and n-methyl 2-hydroxy ethylammonium butyrate (2-HEAF and m-2-HEAB) in batch experiments. The Freundlich model had a good fit to the experimental data of the CHI system (chitosan beads-Cu²⁺). For the system with the ionic liquid m-2-HEAB the Langmuir model showed a good fit. The adsorption capacity of chitosan beads did not increase when added the ionic liquids, showing a greater affinity of copper ions with the adsorption sites of the material.

KEYWORDS: Adsorption; chitosan beads; copper ions; ionic liquids.

1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda por processos novos e econômicos para a recuperação de íons metálicos a partir de efluentes industriais tem levado muitos grupos de pesquisas a investigar a possibilidade do uso de biomateriais residuais para a captura de metais ((Bhattacharya e Venkobachar, 1984) e (Bailey *et al.*, 1999).

Um dos mais representativos polímeros que se engloba na classe dos biomateriais com a capacidade de adsorção de íons metálicos é a quitosana. Suas propriedades de sorção tem sido usadas para propósitos ambientais (remoção de metais tóxicos), processos de separação (recuperação de metais valiosos na hidrometalurgia) e também para propósitos analíticos (Guibal, 2004).

A quitosana é um polissacarídeo linear catiônico usualmente obtido pela desacetilação alcalina da quitina (Peter, 2002). Possui alta massa molecular, sendo insolúvel em solventes aquosos neutros ou alcalinos, mas solúvel em ácidos orgânicos diluídos (Muzzarelli, 1977).

A quitosana pode ser facilmente modificada por processos químicos e físicos para preparar derivados de quitosana (obtidos pela inserção de novos grupos funcionais) ou para se obter conformações diferentes do polímero (pela preparação de membranas, esferas, nanopartículas, esponjas e fibras).

Vários estudos foram realizados com sua capacidade de sorção, usando quitina nativa, quitosana ou formas mais sofisticadas resultantes da inserção de grupos funcionais específicos (Muzzarelli, Tanfani e Emanuelli,



1984) e (Guibal *et al.*, 1995). A difusividade dos íons metálicos em quitosana no estado natural é bastante reduzida pela sua baixa porosidade e alta cristalinidade (Piron, Accominotti e Domard, 1997), portanto, muitos trabalhos têm utilizado a técnica de formação de esferas de quitosana gel, para melhorar a acessibilidade do soluto para o centro das partículas do sorvente (Guibal, Milot e Tobin, 1998).

A conformação de esferas gera melhorias nas propriedades de difusão e comportamento hidrodinâmico, a um custo da diminuição na capacidade de sorção volumétrica (devido ao alto conteúdo de água nas esferas). No caso de esferas de gel de quitosana, o alto conteúdo de água leva a uma baixa densidade volumétrica de sítios de sorção e a inserção de novos grupos pode compensar este inconveniente.

Contudo, apesar dos processos de modificação da quitosana (crosslinking, reação de base de Schiff's, dentre outros) já existentes, este trabalho buscou inovar combinando-a à uma classe de substâncias químicas que tem ganhado destaque por suas propriedades e características, os líquidos iônicos (LIs).

Líquidos iônicos são sais que consistem de íons, existindo no estado líquido a temperatura ambiente (Bicak, 2005).

Desta forma o objetivo deste trabalho é avaliar o desempenho das esferas porosas de quitosana contendo os (LIs) 2-HEAF e m-2-HEAB na adsorção de íons cobre.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Reagentes

Quitosana de casca de caranguejo comprada da Sigma-Aldrich com no mínimo 85% de desacetilação foi utilizada sem processo de purificação. Líquidos iônicos formiato de 2-hidroximetilamonio (2-HEAF) e Butirato de n-metil-2-hidroximetilamonio (m-2-HEAB) foram sintetizados e disponibilizados pelo laboratório de Equilíbrio de Fases da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP. Os outros reagentes utilizados

eram de grau analítico e usados sem purificação.

2.1. Preparação dos sistemas

Uma solução de 2,5% (em massa) foi preparada pela dissolução de 20 g de quitosana em 975 mL de solução de ácido acético 5% (v/v) (Beppu, Arruda e Santana, 1999). Os flocos hidratados em meio ácido, foram dispersos por agitação (100 rpm) a 25 °C por um período de uma semana. A solução viscosa foi filtrada a vácuo através de um sistema de filtragem para a remoção da matéria insolúvel, obtendo-se um filtrado límpido e homogêneo (Beppu, Arruda e Santana, 1999).

As esferas de quitosana foram preparadas pela metodologia de coagulação (Rorrer, Hsien e Way, 1993), que consiste no gotejamento da solução de quitosana numa solução de hidróxido de sódio (1 mol/L) a 25 °C e 100 rpm, o que provoca a imediata coagulação do gel num formato esférico. Após a neutralização, as esferas foram colocadas em contato com um volume de 100 µL de líquido iônico (individualmente) por um período de 01 hora para a incorporação dos mesmos. Para obtenção dos dados de equilíbrio de adsorção, foi adicionado um volume de 25 mL de solução íons cobre num pH de 5,5 (numa faixa de concentração de 20-300 mg/L) a uma massa de 0,3 g de esferas de quitosana contendo os líquidos iônicos e deixados em contanto por um período de 100 horas a 25,40 e 60 °C e 100 rpm (figura 1).

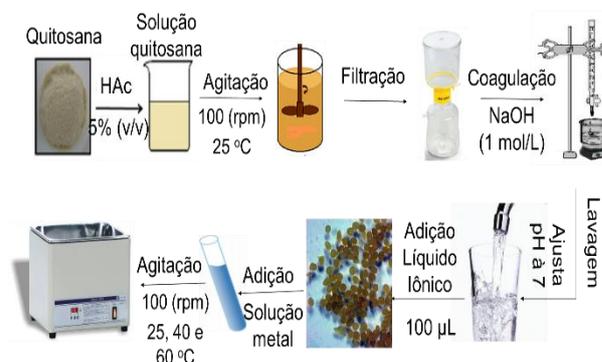


Figura 1. Esquema experimental do procedimento de adsorção



Sendo os sistemas chamados de CHI, CHI-2-HEAF e CHI-m-2-HEAB.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO TABELAS

Os resultados estão apresentados em base seca.

As isotermas de equilíbrio obtidas para o processo de adsorção de íons Cu^{2+} , foram ajustadas pelos modelos de Langmuir Equação 1 (Langmuir, 1916) e Freundlich Equação 2 (Freundlich, 1906).

$$q_e = \frac{q_{max}bC_e}{1+bC_e} \quad (1)$$

Onde C_e é a concentração de equilíbrio de íons de metal remanescente na solução (mmol L^{-1}), q_e é a quantidade de íon metálico adsorvido por unidade de massa do adsorvente (mmol g^{-1}), q_{max} é a quantidade de íons de metal na monocamada (mmol g^{-1}) e b é a constante de Langmuir relacionadas com a afinidade dos sítios de ligação (L mmol^{-1}).

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

Onde C_e é a concentração de íon metálico no equilíbrio em solução (mmol L^{-1}), q_e é a quantidade de íon metálico adsorvido em equilíbrio específico (mmol g^{-1}), K_f e $1/n$ são as constantes de Freundlich características indicando a capacidade de adsorção ($\text{mmol}^{1-1/n} \text{g}^{-1} \text{L}^{1/n}$) e intensidade de adsorção (adimensional), respectivamente.

Os valores da capacidade máxima de adsorção (Q_{max}), da constante de adsorção de Langmuir (b) e dos coeficientes de correlação (R^2) foram obtidos pelo método dos mínimos quadrados e são mostrados na Tabela 1. Estes valores foram obtidos por regressão não linear utilizando o software Origin 8.5. Os gráficos com os dados experimentais de equilíbrio e os

ajustes dos modelos de isoterma são apresentados nas figuras 2,3 e 4.

Tabela 1. Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich ajustados aos dados experimentais

Ad	T (°C)	Langmuir			Freundlich				
		Q_{max} (mmol g^{-1})	b (L mmol^{-1})	R^2	F_o E_{ma}	K_f ($\text{mmol}^{1/n} \text{g}^{-1} \text{L}^{1/n}$)	$1/n$	R^2	F_o E_{ma}
CHI	25	1,25	1,04	0,99	0,19	0,60	0,42	0,99	0,03
					0,02				0,02
	40	1,14	0,92	0,90	0,66	0,53	0,43	0,94	0,29
					0,03				0,03
	60	3,12	0,15	0,98	0,59	0,43	0,72	0,99	0,30
					0,03				0,03
CHI-2-HEAF	25	0,96	3,45	0,99	0,07	0,67	0,26	0,96	0,47
					0,03				0,03
	40	0,89	53,17	0,92	0,19	0,80	0,14	0,91	0,27
					0,05				0,05
	60	1,14	5,26	0,95	0,71	0,88	0,22	0,99	0,03
					0,05				0,05
CHI-m-2-HEAB	25	1,23	4,66	0,99	0,06	0,89	0,26	0,98	0,46
					0,04				0,04
	40	1,44	3,38	0,98	0,06	0,99	0,32	0,98	0,28
					0,05				0,05
	60	1,26	1,95	0,98	0,19	0,75	0,35	0,97	0,82
					0,04				0,04

Abreviações: Ad., adsorvente; T., temperatura; R^2 , coeficiente de correlação; F_o , função objetivo e E_{ma} , erro médio absoluto.

Observa-se que para o sistema CHI-m-2-HEAB o valor da constante de Langmuir (b) tende a diminuir com o aumento da temperatura. Sendo b influenciado pela temperatura, esta redução indica que a força de interação entre adsorvente/adsorbato diminui.

Avaliando-se os valores do coeficiente de correlação (R^2), função objetivo (F_o) e erro médio absoluto (E_{ma}) para o sistema CHI-m-2-HEAB o modelo de Langmuir demonstra-se mais adequado, sugerindo uma adsorção

homogênea, que significa uma adsorção monocamada (Justi *et al.*, 2005).

Nota-se que o sistema CHI-2-HEAF apresenta os maiores valores da constante de Langmuir (b) demonstrando um valor expressivo na temperatura de 40 °C, avaliando este resultado é possível afirmar que este sistema tem uma forte interação entre os íons cobre e os sítios do material. Segundo (Guibal *et al.*, 1999), um alto valor de b está refletido no declive inicial acentuado da isoterma de adsorção, indicando alta afinidade com o adsorbato.

Os valores de Q_{max} do sistema CHI-2-HEAF foram menores que CHI, isto pode ocorrer devido a alta afinidade apresentada pelo sítios do primeiro sistema (valores de b na tabela 1) com os íons cobre, gerando um impedimento para que os outros íons se aproximem dos sítios de adsorção.

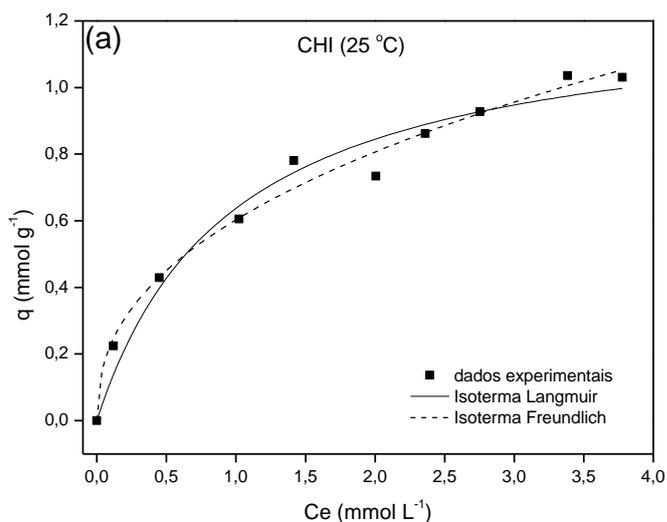
Baseando-se nos resultados de R^2 , F_0 e E_{ma} (tabela 1), o sistema CHI foi melhor ajustado pelo modelo Freundlich, isto é compreensível uma vez que este modelo não leva em consideração a saturação do sistema. De acordo com (Nghah e Fatinathan, 2010), este modelo é uma equação empírica adequada para uma faixa de alta e média concentração. No entanto, esta isoterma não é adequada para faixas de concentrações baixas, não cumprindo a lei de Henry. Desta forma, sendo o modelo de Freundlich mais adequado ao sistema entende-se que uma adsorção multicamada e uma superfície energeticamente heterogênea é possível.

A tabela 2 apresenta os dados de Q_{max} deste trabalho obtidos pelo ajuste do modelo de Langmuir e o de outros sistemas com materiais a base de quitosana para íons cobre. É possível verificar que os valores encontrados estão de acordo com a literatura e que não há um aumento da capacidade máxima de adsorção quando comparado aos demais resultados.

Tabela 2. Resumo das capacidades de sorção (Q_{max} , mmol g⁻¹) de íons cobre em materiais a base de quitosana (Guibal, 2004)

Metal	Sorvente	Forma	pH	Q_{max}
Cu(II)	R,C	Esferas	6	0,7 - 1,3
	C	Esferas	5	3,2
	R	Flocos	4,2	0,6
	R	Flocos	5-6	1,5
	R,C	Membr.	5-6	3,2
	R,C	Depos.	5-6	1,4 - 2,3
	R,M	Flocos	5,6	0,9 - 2,2
	C,M	Flocos	5-6	2,5
	R	Flocos	5,7	1,2
	R	Flocos	3,5/4,5	1,2
	R	Flocos	5	1,5 - 2,5
	R*	Esferas	5,5	1,25 - 3,12
	RIL**	Esferas	5,5	0,89 - 1,14
	RIL***	Esferas	5,5	1,23 - 1,44

Abreviações: R, quitosana não modificada; M, quitosana modifica quimicamente; C, quitosana Crosslink; Membr., Membrana; Depos., quitosana depositada em uma membrana mineral; RIL, quitosana contendo liquido iônico; *, dados do sistema CHI; **, dados do sistema CHI-2-HEAF; ***, dados do sistema CHI-m-2-HEAF.



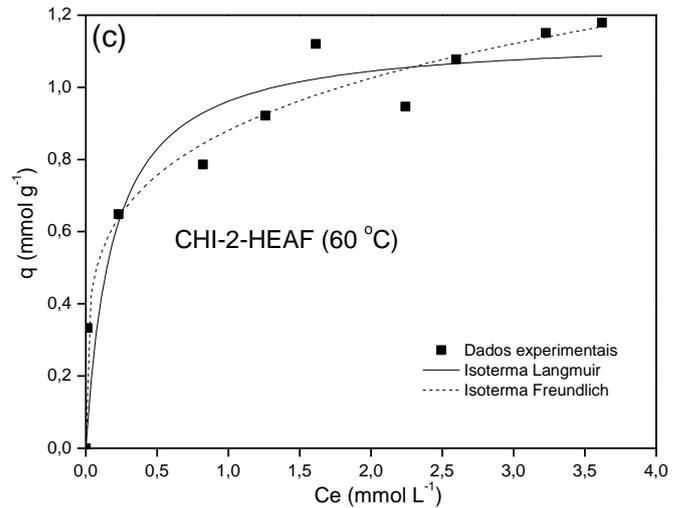
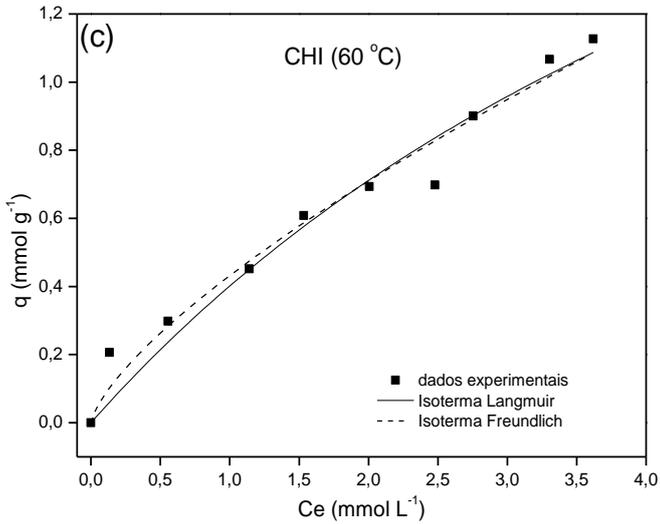
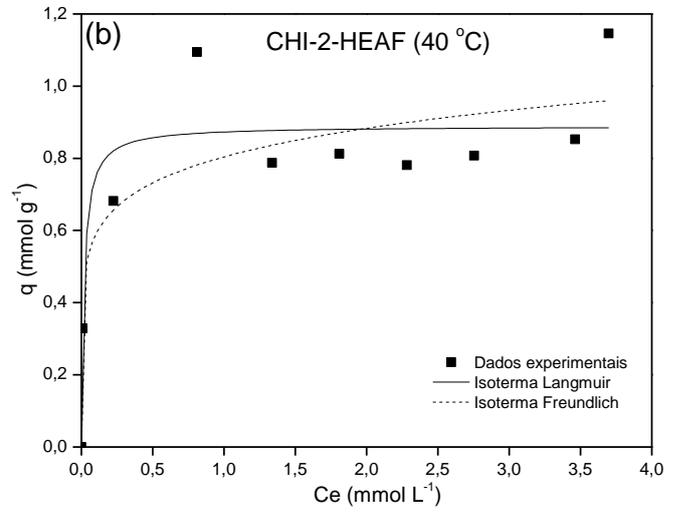
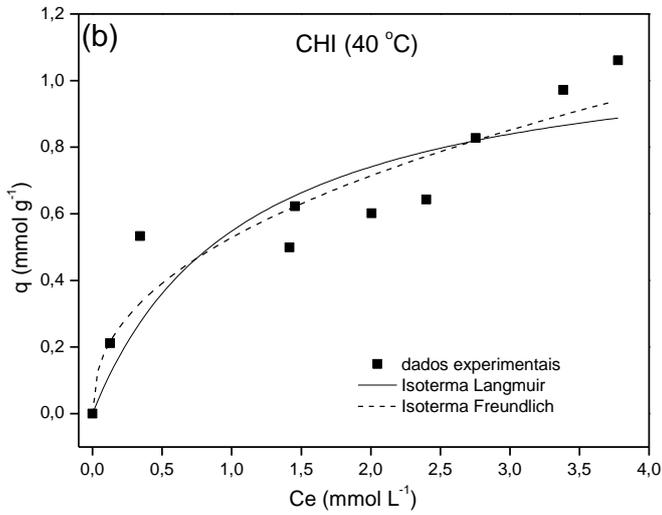
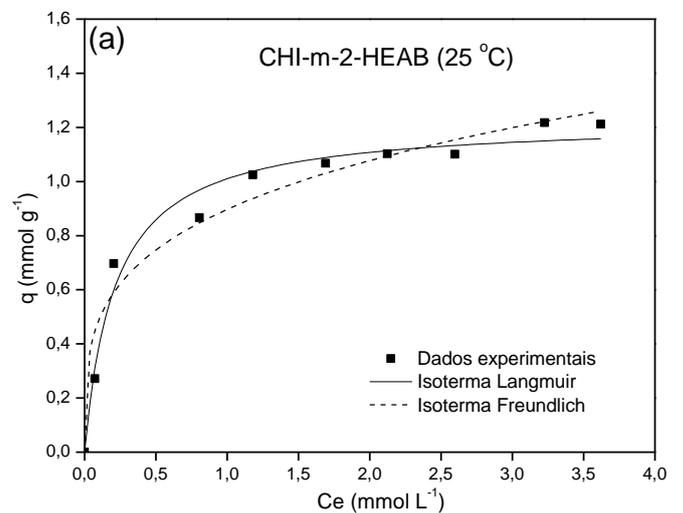
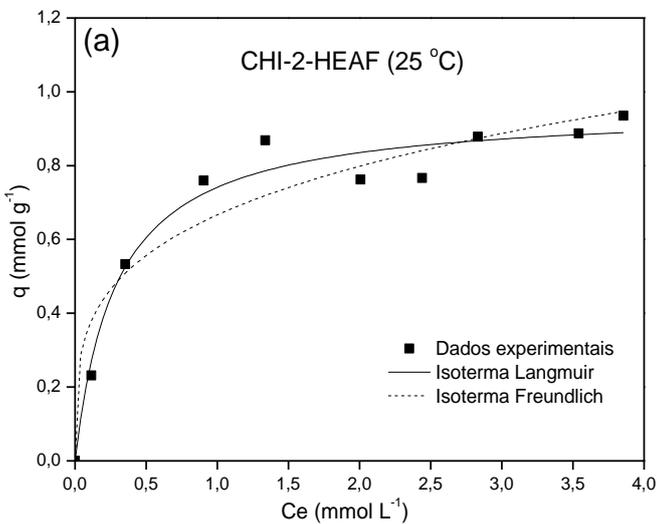


Figura 2: Regressão não linear do modelo de Langmuir e Freundlich para os dados experimentais do sistema CHI a 25 °C (A), 40 °C (B) e 60 °C (C).

Figura 3: Regressão não linear do modelo de Langmuir e Freundlich para os dados experimentais do sistema CHI-2-HEAF a 25 °C (A), 40 °C (B) e 60 °C (C).





envolvidos e condições ótimas de aplicação, podendo-se obter um potencial descontaminante de efluentes para metais tóxicos.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Prof. Dr. Martín Aznar por ceder os líquidos iônicos como parte dos estudos da dissertação de mestrado do aluno Bruno da Silva Cunha.

A FAPEAM e CNPQ por ceder bolsa para o desenvolvimento desta pesquisa.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAILEY, S. E. et al. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **water research**, v. 33, n. 11, p. 2469 - 2479, 1999.

BEPPU, M. M.; ARRUDA, E. J.; SANTANA, C. C. Síntese e caracterização de estruturas densas e porosas de quitosana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 1999.

BHATTACHARYA, A. K.; VENKOBACHAR, C. "Removal of Cadmium (II) by Low Cost Adsorbents". **J. Environ. Eng.**, v. 110, n. 1 (February 1984), p. 110 - 122, 1984.

BICAK, N. A new ionic liquid: 2-hydroxy ethylammonium formate. **J. of Mol. Liquids**, v. 116, n. 1, p. 15-18, JAN 15 2005 2005. ISSN 0167-7322.

FREUNDLICH, H. Concerning adsorption in solutions. **Zeitschrift Fur Physikalische Chemie--Stochiometrie Und Verwandtschaftslehre**, v. 57, n. 4, p. 385-470, DEC 1906 1906. ISSN 0372-8501.

GUIBAL, E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. **Sep. and Pure. Technology**, v. 38, n. 1, p. 43-74, JUL 15 2004 2004. ISSN 1383-5866.

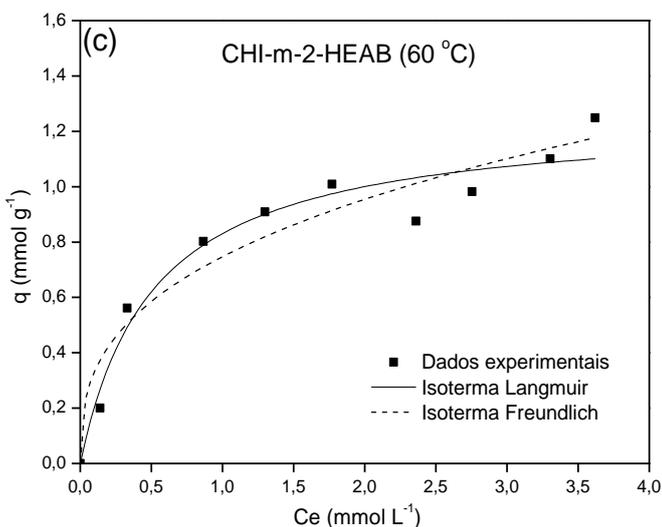
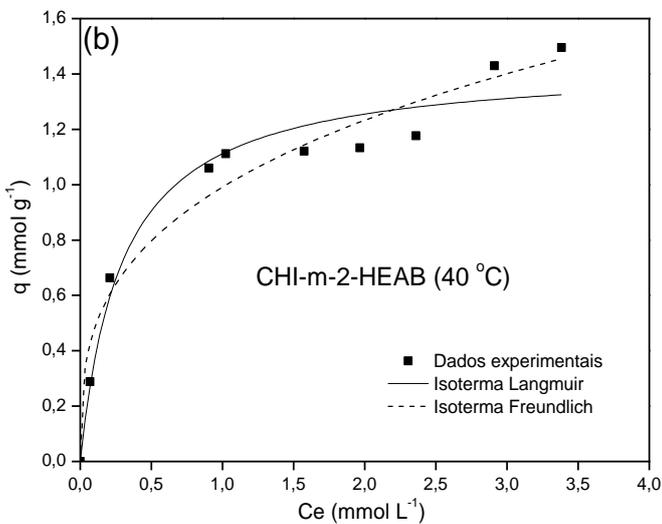


Figura 4: Regressão não linear do modelo de Langmuir e Freundlich para os dados experimentais do sistema CHI-m-2-HEAB a 25 °C (A), 40 °C (B) e 60 °C (C).

4. CONCLUSÃO

A inserção dos líquidos iônicos nas esferas de quitosana não aumenta a capacidade de adsorção de íons cobre(II), isto pode ser verificado pelos valores de Q_{max} (tabela 1), ocorrendo um favorecimento para uma maior interação dos íons cobre com os sítios do material adsorvente constatado pelos valores de b (tabela 1).

De maneira geral, a aplicação destes sistemas ainda necessita de estudos mais específicos para compreensão de mecanismos



GUIBAL, E. et al. ENHANCEMENT OF METAL-ION SORPTION PERFORMANCES OF CHITOSAN - EFFECT OF THE STRUCTURE ON THE DIFFUSION PROPERTIES. **Langmuir**, v. 11, n. 2, p. 591-598, FEB 1995 1995. ISSN 0743-7463.

GUIBAL, E. Study of molybdate ion sorption on chitosan gel beads by different spectrometric analyses. **Inter. J. of Biological Macromolecules**, v. 24, n. 1, p. 49-59, JAN 1999 1999. ISSN 0141-8130.

GUIBAL, E.; MILOT, C.; TOBIN, J. Metal-anion sorption by chitosan beads: Equilibrium and kinetic studies. **Ind. & Eng. Chem. Research**, v. 37, n. 4, p. 1454-1463, APR 1998 1998. ISSN 0888-5885.

JUSTI, K. et al. Kinetics and equilibrium adsorption of Cu(II), Cd(II), and Ni(II) ions by chitosan functionalized with 2[-bis-(pyridylmethyl)aminomethyl]-4-methyl-6-formylphenol. **J. of Colloid and Interface Science**, v. 291, n. 2, p. 369-374, NOV 15 2005 2005. ISSN 0021-9797.

LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids Part I Solids. **J. of the Am. Chem. Society**, v. 38, p. 2221-2295, JUL-DEC 1916 1916. ISSN 0002-7863.

MUZZARELLI, R. A. A. **Chitin**. Pergamon. Oxford 1977.

MUZZARELLI, R. A. A.; TANFANI, F.; EMANUELLI, M. **Carbohydrate Polymer**, v. 4, p. 51-137, 1984.

NGAH, W.; FATINATHAN, S. Adsorption characterization of Pb(II) and Cu(II) ions onto chitosan-tripolyphosphate beads: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **J. of Environ. Management**, v. 91, n. 4, p. 958-969, MAR-APR 2010 2010. ISSN 0301-4797.

PETER, M. G. **Chitin and chitosan from animals sources**. Polysaccharides II: Polysaccharides from Eukaryotes. IN:

VANDAMME, E. J.; DE BAETS, S., et al. Weinheim, Germany. 6: 481-574 p. 2002.

PIRON, E.; ACCOMINOTTI, M.; DOMARD, A. Interaction between chitosan and uranyl ions. Role of physical and physicochemical parameters on the kinetics of sorption. **Langmuir**, v. 13, n. 6, p. 1653-1658, MAR 19 1997 1997. ISSN 0743-7463.

RORRER, G.; HSIEN, T.; WAY, J. SYNTHESIS OF POROUS-MAGNETIC CHITOSAN BEADS FOR REMOVAL OF CADMIUM IONS FROM WASTE-WATER. **Ind. & Eng. Chem. Research**, v. 32, n. 9, p. 2170-2178, SEP 1993 1993. ISSN 0888-5885.

eba 10
2014



X Encontro Brasileiro sobre Adsorção
27 a 30 de Abril de 2014
Guarujá - SP