

## ADSORÇÃO DE ÍONS COBRE(II) PELA QUITOSANA USANDO COLUNA EM SISTEMA SOB FLUXO HIDRODINÂMICO

Luciana Simionatto Guinesi\*, Amanda Alves Esteves e Éder Tadeu Gomes Cavalheiro

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, Av. Trab. São-carlense, 400, 13566-590 São Carlos – SP, Brasil

Recebido em 8/3/06; aceito em 30/8/06; publicado na web em 27/4/07

ADSORPTION OF COPPER(II) ON CHITOSAN USING A COLUMN IN A CLOSED HYDRODYNAMIC FLOW SYSTEM. The adsorption of Cu(II) ions from aqueous solution by chitosan using a column in a closed hydrodynamic flow system is described. The adsorption capacities as a function of contact time of copper(II) ions and chitosan were determined by varying the ionic strength, temperature and the flow of the metal solution. The Langmuir model reproduced the adsorption isothermal data better than the Freundlich model. The experimental kinetic data correlate properly with the second-order kinetic reaction for the whole set of experimental adsorption conditions. The rate constants exercise great influence on the time taken for equilibrium to be established by complexation or electrostatic interaction between the amino groups of chitosan and the metal.

Keywords: chitosan; copper; adsorption.

### INTRODUÇÃO

A quitina é um polissacarídeo natural, biodegradável e não tóxico encontrado no ambiente marinho, em invertebrados de terra e alguns fungos cuja abundância está em segundo lugar após a celulose. É usualmente obtida do descarte de processamento de alimentos provenientes do mar, principalmente das cascas de caranguejos, camarões e lagostas. A quitosana apresenta menor abundância na biomassa sendo produzida, principalmente, pela desacetilação dos grupos acetamido presentes na quitina em meio alcalino a elevadas temperaturas<sup>1,2</sup>. Quimicamente, quitina e quitosana estão proximamente relacionadas desde que ambas são polissacarídeos lineares contendo as unidades 2-acetamido-2-desoxi-D-glicopiranosose (GlcNAc) e 2-amino-2-desoxi-D-glicopiranosose (GlcN) unidas por ligações glicosídeas do tipo  $\beta(1\rightarrow4)$  conforme a Figura 1. A proporção de unidades GlcNAc em relação às de GlcN é definida como grau de acetilação (GA) do biopolímero e diferencia quitina (GA > 0,5) de quitosana (GA  $\leq$  0,5). Contudo, este valor é apenas uma aproximação, sendo a diferença também baseada na solubilidade do biopolímero em meio ácido, no qual quitosana é solúvel, diferentemente da quitina, que é insolúvel<sup>3,4</sup>.

As indústrias, incluindo mineração, galvanização e manufatura de dispositivos elétricos, são as principais fontes de descarte de metais tóxicos ao homem, animais e meio ambiente, tais como mercúrio, chumbo, cobre, níquel, cádmio e zinco. Dentre estes, o cobre merece especial destaque devido à grande utilização na indústria

elétrica e na manufatura de fungicidas<sup>5</sup>. Apesar do cobre ser um elemento essencial ao ser humano, cujo nível é controlado homeostaticamente, pode tornar-se nocivo pela ingestão em elevada dosagem. De acordo com a Agência Americana de Proteção ao Meio Ambiente ("US Environmental Protection Agency") a concentração máxima permitida de cobre na água potável é de 1,3 ppm<sup>6</sup>.

Considerando que os metais não são biodegradáveis, sua remoção em águas contaminadas apresenta grandes dificuldades. Métodos convencionais para remoção, tais como precipitação química, separação por membrana, evaporação, osmose reversa e eletrólise, tornam-se ineficientes quando os metais estão presentes em nível de traços e em grandes volumes de solução. O uso de adsorventes, tais como carvão ativado e materiais microbianos, tem sido empregado. Entretanto, todas estas técnicas têm suas vantagens e limitações inerentes<sup>7</sup>. Por ex., carvão ativado requer agentes complexantes para melhorar sua performance na remoção de materiais inorgânicos. Resinas de troca iônica são eficientes, mas têm custo elevado. Uma alternativa mais eficaz e de baixo custo é a utilização de materiais de origem biológica, chamados de bioadsorventes, dentre os quais destaca-se a quitosana cuja capacidade de remoção está associada à presença dos grupos amino e hidroxila livres, os quais se comportam como sítios de coordenação ao metal<sup>8,9</sup>.

A adsorção de íons cobre(II) sobre quitosana e seus derivados está extensivamente descrita na literatura. No entanto, a grande maioria dos trabalhos realiza os experimentos em batelada, onde uma série de soluções do metal em diferentes concentrações é mantida em contato com a quitosana sob agitação até a adsorção atingir a condição de equilíbrio, seguida de detecção do metal por espectroscopia de absorção atômica. Os parâmetros experimentais descritos incluem pH, massa do bioadsorvente, concentração do metal e tempo de adsorção<sup>10-19</sup>.

Neste sentido, este trabalho tem como objetivo principal investigar a influência da temperatura, força iônica e vazão da solução do metal sobre os perfis de adsorção de íons cobre(II) pela quitosana contida em uma coluna em sistema sob fluxo hidrodinâmico fechado e detecção espectrofotométrica, escassamente descritos na literatura. Avaliar o comportamento do sistema em estudo quanto ao seu ajuste aos modelos isotérmico e cinético de adsorção, determinando a ordem de reação a partir do modelo que apresente melhor concordância com os dados experimentais.

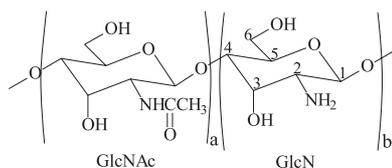


Figura 1. Estrutura química das unidades (a) 2-acetamido-2-desoxi-D-glicopiranosose (GlcNAc) e (b) 2-amino-2-desoxi-D-glicopiranosose (GlcN) unidas por ligações glicosídeas  $\beta(1\rightarrow4)$ . A proporção de grupos a e b distingue quitina de quitosana

\*e-mail: luguinesi@yahoo.com.br

## PARTE EXPERIMENTAL

### Comportamento espectrofotométrico do ligante PAR e seu complexo com cobre

Preparou-se uma série de soluções tampão com pH 2,1; 4,4; 6,0; 7,8 e 12,4 pela mistura de quantidades apropriadas de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  e  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , conforme descrito na literatura<sup>20</sup>. Preparou-se solução 2,31 mmol  $\text{L}^{-1}$  de 4-(2-piridilazo)resorcinato de sódio monoidratado (*NaPAR*),  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_3\text{NaO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ , pela dissolução de 0,0130 g do sal e diluição a 25 mL. Padronizou-se uma solução de  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  0,01004 mol  $\text{L}^{-1}$  por titulação de retorno, utilizando-se excesso de EDTA 0,01005 mol  $\text{L}^{-1}$ . O excesso de complexante foi determinado com solução de  $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0,01047 mol  $\text{L}^{-1}$ , previamente padronizada usando-se a mesma solução de EDTA descrita acima, na presença de alaranjado de xilenol como indicador<sup>21</sup>.

Pipetou-se 50,0  $\mu\text{L}$  de *NaPAR* 2,31 mmol  $\text{L}^{-1}$  e diluiu-se a 5,0 mL com cada uma das soluções tampão. Pipetou-se 50,0  $\mu\text{L}$  de *NaPAR* 2,31 mmol  $\text{L}^{-1}$  e 100,0  $\mu\text{L}$  de  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  0,01004 mol  $\text{L}^{-1}$  e diluiu-se a 5,0 mL com cada uma das soluções tampão.

Os espectros de absorção das cinco soluções de *NaPAR* e de  $\text{Cu}(\text{PAR})_2$  foram obtidos na região do visível (400-800  $\text{cm}^{-1}$ ), em meio tamponado. As absorbâncias foram corrigidas em relação ao branco contendo somente *NaPAR* e às soluções tampão.

### Obtenção da curva analítica

Obteve-se solução 4,016 mmol  $\text{L}^{-1}$  em cobre pela diluição de solução padronizada de  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  0,01004 mol  $\text{L}^{-1}$ . Obtiveram-se soluções do complexo  $\text{Cu}(\text{PAR})_2$  com concentrações 3,21; 4,82; 6,43; 8,03; 8,83; 9,64; 10,4; 11,2; 12,0; 12,9; 13,7; 14,5; 15,3; 16,1 e 20,1  $\mu\text{mol L}^{-1}$  pela reação entre 60,0  $\mu\text{L}$  de *NaPAR* 2,31 mmol  $\text{L}^{-1}$  e volumes distintos de  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  4,016 mmol  $\text{L}^{-1}$  seguido de diluição a 5 mL com a solução tampão em pH 6,0.

Os espectros de absorção das soluções de  $\text{Cu}(\text{PAR})_2$  foram obtidos na região do visível (400-800  $\text{cm}^{-1}$ ) apresentando um  $\lambda_{\text{máx}}$  em 510 nm, em meio tamponado. As absorbâncias foram corrigidas em relação ao branco contendo somente solução de *NaPAR*.

### Purificação da quitosana

A quitosana utilizada foi um produto de grau técnico (Aldrich) obtido a partir das cascas de caranguejos. A purificação foi realizada pela dissolução de aproximadamente 1 g do produto comercial em 300 mL de solução de ácido acético 0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ . A dissolução do polissacarídeo foi alcançada pela agitação da suspensão durante 12 h, seguida da adição de hidróxido de amônio concentrado até sua precipitação na forma de um hidrogel. O hidrogel de quitosana foi filtrado e lavado com água até a neutralidade. O produto final foi seco em estufa a 60 °C sob pressão reduzida e mantido em dessecador sobre sílica gel. O grau de acetilação da amostra purificada foi determinado em 11,2% usando RMN  $^1\text{H}$  conforme descrito em trabalho anterior<sup>22</sup>. A quitosana introduzida na coluna foi aquela cujas partículas passaram pela malha de uma peneira de 60 mesh.

### Adsorção de íons cobre pela quitosana

Os estudos de adsorção foram realizados usando-se uma coluna Tygon LFL (Masterflex) com 7,5 cm de comprimento e 3,0 mm de d.i.. A coluna, preenchida com a quitosana, foi inserida em uma câmara de 9,0 cm de comprimento e 3,9 cm de d.i., confeccionada em poliuretano. A câmara, contendo a coluna preenchida pelo

bioadsorvente, foi conectada a um banho termostatizado MA-164 (Marconi) para controle da temperatura. Uma bomba peristáltica Ismatec IPC foi utilizada para propulsão da solução do metal. Tubos de bombeamento de Tygon de 2,0 mm de d.i. conectados à coluna com o bioadsorvente e tubos de polietileno foram utilizados na montagem do módulo hidrodinâmico de adsorção.

Preencheu-se a coluna com 70 mg de quitosana purificada, que foi inserida na câmara de controle de temperatura. Em bquer de 10 mL pipetou-se 8,0 mL da solução de  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  4,016 mmol  $\text{L}^{-1}$  (255,2 ppm), a qual entrou em contato com a quitosana bioadsorvente pela propulsão nos tubos de bombeamento à vazão controlada pela bomba peristáltica. Após a adsorção, a solução retornou ao mesmo bquer e deste à coluna para um novo contato com o bioadsorvente em um sistema em fluxo hidrodinâmico fechado. Com o auxílio de cronômetro, alíquotas da solução do metal com volumes de 200, 400, 600, 900, 1200, 1500 e 2500  $\mu\text{L}$  foram recolhidas do bquer a 5, 10, 15, 20, 25, 30, 60 e 120 min, respectivamente.

Os dados experimentais foram obtidos variando-se a força iônica da solução do metal em 0,1 e 1,0 M ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), vazão da solução do metal em 1,30 e 13,0  $\text{mL min}^{-1}$  e temperatura de 25,0 e 40,0 °C em um total de 8 experimentos. A concentração do metal nas alíquotas foi determinada espectrofotometricamente pela interpolação na curva analítica das absorbâncias do complexo  $\text{Cu}(\text{PAR})_2$  em meio tamponado a pH 6 com um  $\lambda_{\text{máx}}$  em 510 nm. As absorbâncias foram corrigidas em relação ao branco, contendo somente *NaPAR* 2,31 mmol  $\text{L}^{-1}$ .

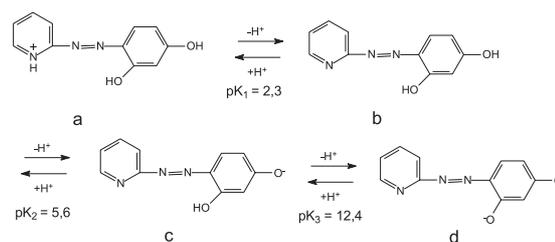
Os resultados permitiram definir o perfil de adsorção da quitosana ao metal com o tempo de remoção em função do conjunto de condições experimentais empregado. As isotermas de adsorção foram obtidas a partir dos dados experimentais na condição de equilíbrio com base em modelos previamente descritos na literatura.

As medidas espectrofotométricas descritas foram realizadas em espectrofotômetro MultiSpec 1501 diode-array (Shimadzu) com uma célula de quartzo (caminho ótico 1,0 cm) conectado a um computador para registro dos espectros na região do visível.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

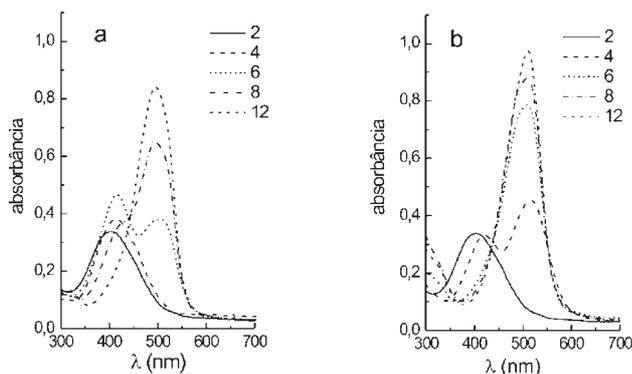
### Comportamento espectrofotométrico do ligante PAR e seu complexo com cobre

Os perfis de adsorção de cobre(II) pela quitosana usando-se coluna em sistema sob fluxo hidrodinâmico fechado foram traçados a partir da quantificação espectrofotométrica do metal na forma do complexo bis[4-(2-piridilazo)resorcinato] de cobre(II). O ligante apresenta pelo menos quatro espécies cromóforas distintas em solução em função do  $\text{pH}^{23,24}$ , conforme a Figura 2. De acordo com a literatura, o *PAR* apresenta as seguintes constantes de dissociação ácida em fase aquosa:  $\text{pK}_1 = 2,3$ ;  $\text{pK}_2 = 5,6$  e  $\text{pK}_3 = 12,4$ <sup>24</sup>.



**Figura 2.** Estruturas cromóforas do 4-(2-piridilazo)resorcinol existentes em meio aquoso em função do pH: a)  $\text{pH} < 2,5$ ; b)  $3 < \text{pH} < 5,5$ ; c)  $6 < \text{pH} < 12,5$  e d)  $\text{pH} > 12,5$

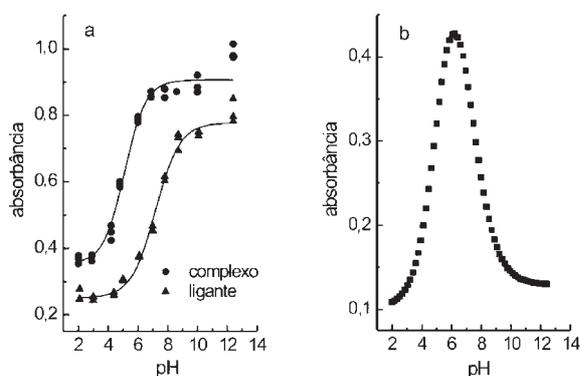
A presença destas espécies gera espectros de absorção distintos em função do pH definido pela solução tampão, conforme a Figura 3a. Em meio ácido, o ligante apresenta duas bandas de absorção com um  $\lambda_{\text{máx}}$  em 406 nm e outro em 415 nm, correspondendo ao equilíbrio entre as espécies protonada e neutra. Em pH 6,0, a banda com  $\lambda_{\text{máx}}$  em 505 nm pode indicar a presença progressiva da espécie aniônica monovalente ainda em equilíbrio com aquelas características do pH ácido. Em meio básico, apenas a banda com  $\lambda_{\text{máx}}$  em 494 nm é observada devido ao equilíbrio entre as espécies aniônicas. Estes resultados estão concordantes com os descritos na literatura<sup>24</sup>.



**Figura 3.** Espectros de absorção na região do visível (400-800  $\text{nm}^{-1}$ ) para: a) ligante 4-(2-piridilazo)resorcinol e b) bis[4-(2-piridilazo)resorcinato] de cobre(II)

Em relação ao complexo com cobre, o pH também influencia seu comportamento espectrofotométrico, conforme a Figura 3b. Em pH 2,1 apenas a espécie protonada do ligante com um  $\lambda_{\text{máx}}$  em 405 nm pode ser observada, em detrimento da complexação com o metal. Em pH 4,4 as bandas com  $\lambda_{\text{máx}}$  em 421 e 517 nm indicam a presença do ligante livre e do complexo com cobre, respectivamente. Em pH 6,0, apenas a banda com  $\lambda_{\text{máx}}$  em 510 nm é observada, devido à complexação quantitativa do metal indicada pela ausência da banda em comprimento de onda inferior característica das espécies catiônica e neutra do ligante (Figura 3a). Igual comportamento é observado para os espectros de absorção do complexo em pH básico<sup>25,26</sup>.

Observa-se que o complexo apresenta absorbância mais intensa que o ligante em  $\lambda_{\text{máx}}$  a 510 nm em ampla faixa de pH, conforme a Figura 4a. A diferença entre ambos conduz a um máximo em pH 6,0 adotado como pH ótimo para as medidas espectrofotométricas na obtenção da curva analítica e definição dos perfis de adsorção do metal pela quitosana, conforme a Figura 4b. Neste pH, a rela-



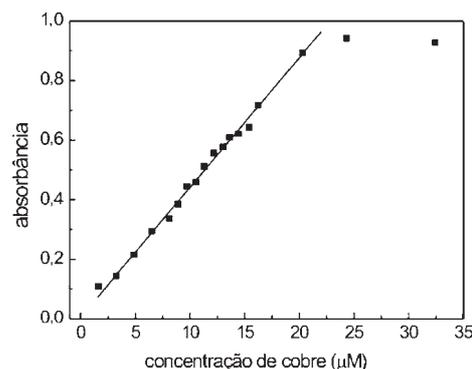
**Figura 4.** Perfis de absorbância em função do pH: a) ligante e complexo em  $\lambda_{\text{máx}} = 510 \text{ nm}$ ; b) diferença de absorbância entre o complexo e o ligante em  $\lambda_{\text{máx}} = 510 \text{ nm}$

ção metal:ligante é de 1:2 com formação do complexo bis[4-(2-piridilazo)resorcinato] de cobre(II) descrito como  $\text{Cu}(\text{PAR})_2$ <sup>25,26</sup>.

### Obtenção da curva analítica

A curva analítica do sistema  $\text{Cu}(\text{PAR})_2$  apresenta faixa de linearidade de 3,24 a 20,3  $\mu\text{mol L}^{-1}$  com limite de detecção de 45,44 ppm em metal (três vezes o sinal do branco/coeficiente angular), conforme a Figura 5. A porção linear obedece à Equação 1:

$$y = 0,00446 + 0,04364 x; r = 0,99938; n = 15 \quad (1)$$



**Figura 5.** Curva analítica do bis[4-(2-piridilazo)resorcinato] de cobre(II)

O coeficiente angular fornece o valor da absorvidade molar  $\epsilon = 4,37 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  concordante com a literatura que descreve  $\epsilon = 5,89 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  para o complexo  $\text{Cu}(\text{PAR})_2$ <sup>26</sup>.

### Adsorção de íons cobre pela quitosana

Os perfis cinéticos de adsorção de íons cobre(II) pela quitosana em função do conjunto de condições experimentais de força iônica, temperatura e vazão da solução do metal foram definidos pela quantificação espectrofotométrica do metal na forma do complexo  $\text{Cu}(\text{PAR})_2$  tamponado em pH 6,0 e com  $\lambda_{\text{máx}}$  em 510 nm, usando a curva analítica obtida.

A quitosana comporta-se como um polieletrólito catiônico em meio ácido com pKa em 6,2<sup>27</sup>. De fato, a quitosana é solúvel em soluções aquosas diluídas de ácidos orgânicos e minerais devido à formação de sais pela protonação dos grupos amino<sup>28</sup>. A viscosidade do gel de quitosana obtido tende a aumentar com o decréscimo de pH na presença de Hac<sup>29</sup>. No entanto, os estudos de adsorção foram realizados com a quitosana purificada na forma neutralizada mantendo-se praticamente insolúvel em meio de  $\text{CuSO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ , no qual não foi observado um intumescimento significativo do polímero, que causasse problemas de pressão excessiva no sistema. Neste caso, a pressão hidrodinâmica no sistema de adsorção é suficientemente baixa para evitar variações drásticas na vazão da solução do metal ou mesmo o rompimento da coluna com os tubos de bombeamento. Além disso, procurou-se usar massas de adsorbente compatíveis com o volume interno da coluna.

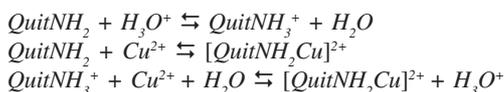
A capacidade de adsorção da quitosana com o tempo,  $q_t$ , pode ser definida como a diferença entre a concentração de cobre(II) antes da adsorção ( $t = 0$ ) e após a adsorção das alíquotas recolhidas no sistema hidrodinâmico em tempos fixados ( $t = 5, 10, 15, 20, 25, 30, 60$  e  $120 \text{ min}$ ) conforme a Equação 2:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (2)$$

em que  $C_0$  é a concentração inicial do metal (ppm),  $C_t$  é a concentra-

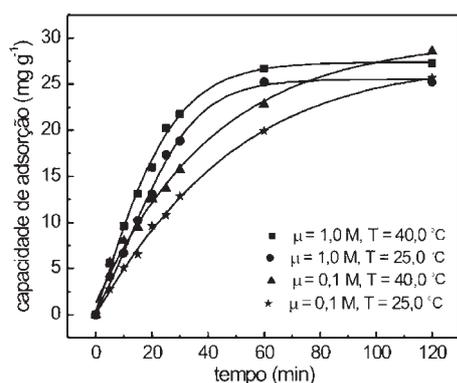
ção do metal nas alíquotas obtidas em tempo  $t$  (ppm),  $V$  é o volume da solução do metal (L) e  $m$  é a massa de quitosana (mg)<sup>12,13,16,18</sup>.

A solução de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  a  $\mu = 0,1 \text{ M}$  ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) apresenta pH em 4,4, no qual a quitosana pode se tornar positivamente carregada devido à protonação dos grupos amino, cuja repulsão eletrostática mantém o biopolímero linear<sup>19</sup>. Considerando-se os grupos amino como sítios de protonação e de coordenação ao metal, a interação entre a quitosana e o íon  $\text{Cu}^{2+}$  pode ser resultado da competição entre os seguintes equilíbrios<sup>14</sup>:



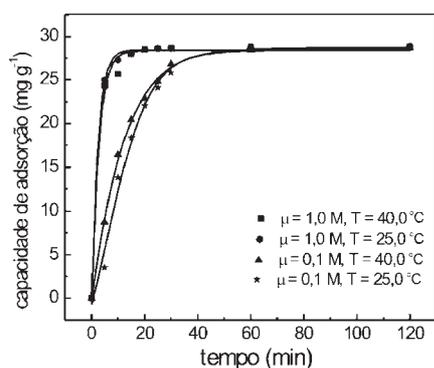
em que  $\text{QuitNH}_2$  e  $\text{QuitNH}_3^+$  representam as unidades *GlcN* da quitosana neutra e protonada, respectivamente.

Sob vazão lenta da solução de  $\text{Cu}^{2+}$  em  $1,30 \text{ mL min}^{-1}$ , Figura 6, a capacidade de adsorção da quitosana é favorecida à temperatura mais elevada em determinada força iônica durante todo tempo de contato com a solução do metal. Empregando-se  $\mu = 0,1 \text{ M}$ , a competição dos íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{Cu}^{2+}$  pelos grupos amino da quitosana impede que a condição de equilíbrio seja estabelecida em  $t \leq 120 \text{ min}$ . No entanto, em  $\mu = 1,0 \text{ M}$  a condição de equilíbrio é alcançada em  $t \geq 60 \text{ min}$ .



**Figura 6.** Capacidade de adsorção de quitosana ao cobre(II) em função do tempo de remoção à vazão  $v = 1,3 \text{ mL min}^{-1}$ , variando-se força iônica e temperatura

Sob vazão da solução de  $\text{Cu}^{2+}$  em  $13,0 \text{ mL min}^{-1}$ , Figura 7, a temperatura exerce pouca influência sobre a capacidade de adsorção da quitosana em determinada força iônica, durante todo tempo de contato com a solução do metal. A utilização de elevada vazão proveria o sistema de uma quantidade constante e elevada de íons  $\text{Cu}^{2+}$  por unidade de tempo, mantendo saturados os sítios de coordenação da matriz biopolimérica, tanto em  $\mu = 0,1$  quanto em  $\mu = 1,0 \text{ M}$ .



**Figura 7.** Capacidade de adsorção de quitosana ao cobre(II) em função do tempo de remoção à vazão  $v = 13,0 \text{ mL min}^{-1}$ , variando-se força iônica e temperatura

Aparentemente, o aumento da força iônica favorece a adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  pela matriz biopolimérica. Uma hipótese para o efeito da força iônica sobre os perfis cinéticos de adsorção de íons cobre(II) pela quitosana pode ser relacionada ao fato de que o aumento da força iônica diminua a carga positiva sobre o biopolímero, o qual apresenta uma habilidade adicional de adsorver os íons  $\text{Cu}^{2+}$  devido à atração eletrostática ao cátion metálico.

A literatura descreve a quitosana positivamente carregada em pH 3,0-4,7 com base no valor positivo (10 a 20 mV) do potencial electrocinético ( $\zeta$ ) do biopolímero, cuja adsorção ao íons  $\text{Cu}^{2+}$  foi favorecida pelo decréscimo do valor de  $\zeta$  na presença de  $\text{NaCl}$ <sup>19,30</sup>.

Dentre os parâmetros investigados, o aumento da vazão e da força iônica favorece a adsorção em termos quantitativos no que se refere à capacidade de remoção do metal pela quitosana e ao tempo requerido para alcance do equilíbrio, com pouca influência da temperatura.

### Isotermas de adsorção

É possível avaliar o comportamento do sistema em estudo quanto ao modelo isotérmico de adsorção a partir da correlação dos dados experimentais na condição de equilíbrio em equações teóricas, as quais descrevem uma interação específica entre os íons  $\text{Cu}^{2+}$  e a quitosana. Estas equações estão descritas na literatura conforme os modelos de adsorção de Langmuir e de Freundlich<sup>12,13,16,18</sup>.

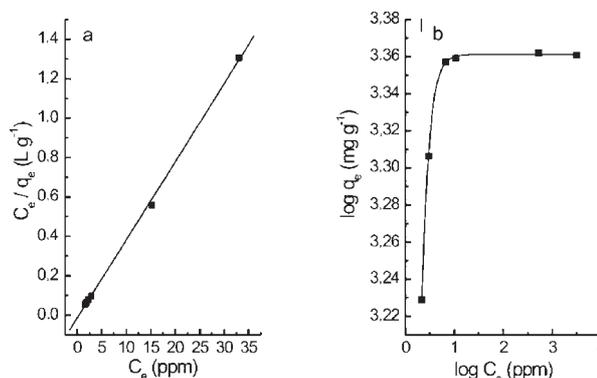
As capacidades de adsorção nas condições experimentais que conduzem à condição de equilíbrio,  $q_e$ , em  $t = 120 \text{ min}$  estão representadas na Tabela 1. Considerando  $C_e$  como a concentração do metal no equilíbrio, os gráficos de  $C_e/q_e$  versus  $C_e$  e de  $\log q_e$  versus  $\log C_e$  são apresentados nas Figuras 8a e 8b, respectivamente. Para o modelo de Langmuir, há uma relação linear entre a capacidade de adsorção e a concentração do metal (Figura 8a) de acordo com a Equação 3:

$$y = 0,03121 + 0,03365 x; r = 0,99952; n = 6 \quad (3)$$

**Tabela 1.** Capacidade de adsorção da quitosana na condição de equilíbrio,  $q_e$ , fixando-se  $t = 120 \text{ min}$  em função do conjunto de condições experimentais empregado

$v/\text{mL min}^{-1}$	$T/^\circ\text{C}$	$\mu/\text{M}$	$q_e/\text{mg g}^{-1}$
1,30	25,0	1,0	25,25
1,30	40,0	1,0	27,29
13,0	25,0	0,1	28,77
13,0	40,0	0,1	28,71
13,0	25,0	1,0	28,82
13,0	40,0	1,0	28,85

$v$  = vazão da solução do metal;  $\mu$  = força iônica;  $T$  = temperatura.



**Figura 8.** Isotermas de adsorção segundo os modelos de: a) Langmuir e b) Freundlich

Entretanto, para o modelo de Freundlich, não se observou uma relação linear entre  $\log q_e$  e  $\log C_e$  (Figura 8b), o que sugere um comportamento que não pode ser descrito por este modelo, na faixa de concentração investigada. Portanto, a adsorção de íons cobre(II) pela quitosana empregando-se coluna em sistema sob fluxo hidrodinâmico pode ser melhor descrita pelo modelo isotérmico de Langmuir. Neste caso, a constante de Langmuir no equilíbrio  $K_L = 32,04 \text{ L g}^{-1}$ , a capacidade máxima de adsorção  $q_{max} = 29,72 \text{ mg g}^{-1}$  e a constante de Langmuir incorporando a entalpia de adsorção  $q_l = 1,078 \text{ L mg}^{-1}$  apresentam valores condizentes aos descritos na literatura<sup>12</sup>.

Observa-se que o valor calculado em  $29,72 \text{ mg g}^{-1}$  está muito próximo ao obtido experimentalmente em  $q_e = 28,85 \text{ mg g}^{-1}$  empregando-se  $\mu = 1,0 \text{ M}$ ,  $v = 13,0 \text{ mL min}^{-1}$  e  $T = 40,0 \text{ }^\circ\text{C}$  significando ser um conjunto de condições sob as quais se alcança o máximo de adsorção possível pela quitosana. O sistema em fluxo permite que este máximo seja alcançado em  $t \geq 20 \text{ min}$ , significativamente inferior a  $t \geq 60 \text{ min}$  empregando-se sistema em batelada a pH 6, conforme descrito na literatura<sup>16</sup>.

Fisicoquimicamente, o modelo de Langmuir considera o bioadsorvente na forma de uma monocamada homogênea com todos os sítios equivalentes em termos de energia e entalpia de adsorção ao metal. Diferentemente, o modelo de Freundlich considera o bioadsorvente na forma de camadas heterogêneas, nas quais os sítios de adsorção apresentam diferentes energias de ligação com o metal<sup>12,18</sup>.

### Cinética de adsorção

É possível avaliar o comportamento do sistema quanto ao modelo cinético de adsorção a partir da correlação dos dados experimentais até a condição de equilíbrio em equações teóricas, as quais determinam a ordem de reação entre os íons cobre(II) e a quitosana. Estas equações estão descritas na literatura conforme os modelos cinéticos de primeira e de segunda ordem<sup>16,17</sup>.

Considerando-se a cinética de adsorção como reação de primeira ordem, os coeficientes de correlação da relação  $\log(q_e - q_r)$  versus  $t$  afastam-se mais da unidade em relação àqueles obtidos pela relação  $t/q_r$  versus  $t$ , supondo-se a adsorção como sendo de segunda ordem para todas as condições experimentais que alcançam o equilíbrio. Portanto, a adsorção de íons cobre(II) pela quitosana contida em uma coluna em sistema sob fluxo hidrodinâmico pode ser descrita cineticamente como uma reação de pseudo-segunda ordem, tal como apresentado na literatura para sistema de adsorção em batelada<sup>16,17</sup>. Os coeficientes linear e angular das equações de reta obtidas para o cálculo da constante de velocidade  $k_2$  em função do conjunto de parâmetros experimentais empregado estão contidos na Tabela 2.

Sob vazão de  $1,30 \text{ mL min}^{-1}$  e  $\mu = 1,0 \text{ M}$ , a temperatura exerce

pouca influência sobre as constantes de velocidade. Sob vazão de  $13,0 \text{ mL min}^{-1}$ , a força iônica é o principal parâmetro experimental que exerce influência sobre as constantes de velocidade de pseudo-segunda ordem em detrimento da temperatura. Empregando-se  $\mu = 1,0 \text{ M}$ , as constantes de velocidade são uma ordem de magnitude superior em relação à  $\mu = 0,1 \text{ M}$ . Portanto, o valor da constante de velocidade pode ser responsável pelo tempo necessário para o alcance do equilíbrio durante a adsorção nas condições experimentais utilizadas, em uma relação diretamente proporcional, conforme mostram as Figuras 6 e 7.

O modelo cinético de segunda ordem considera a adsorção química como sendo a etapa determinante da reação, a qual é dependente da quantidade de íons  $\text{Cu}^{2+}$  na superfície do adsorvente e da quantidade de íons  $\text{Cu}^{2+}$  adsorvidos no equilíbrio. Neste caso, a adsorção ocorreria pelo compartilhamento de elétrons entre o bioadsorvente e o metal. No caso do modelo de primeira ordem, a reação seria reversível, com o equilíbrio sendo estabelecido entre as fases líquida e sólida, no qual a etapa determinante da velocidade é o transporte de massa, não observado neste estudo<sup>16</sup>.

### CONCLUSÕES

A adsorção de íons cobre(II) pela quitosana pode ser monitorada espectrofotometricamente usando-se 4-(2-piridilazo)resorcinol como agente cromóforo do metal em pH 6 e com  $\lambda_{max}$  em 510 nm. O sistema sob fluxo hidrodinâmico fechado conduz à condição de equilíbrio em tempos distintos em função da força iônica, temperatura e vazão da solução do metal, cuja otimização permite alcançar a capacidade máxima de adsorção da quitosana.

Os perfis de adsorção são resultado da influência destes parâmetros sobre os equilíbrios químicos envolvidos na adsorção e/ou sobre a interação eletrostática entre o bioadsorvente e o metal.

A adsorção pode ser descrita isotermicamente pelo modelo de Langmuir. Neste caso, a quitosana pode ser considerada uma monocamada homogênea com todos os sítios equivalentes em termos de energia e entalpia de reação com o metal. Cineticamente, a adsorção segue uma reação de segunda ordem, com constantes de velocidade distintas em função do conjunto de condições experimentais utilizadas, responsáveis pelo tempo necessário para alcance da condição de equilíbrio.

Neste aspecto, a quitosana é um bioadsorvente com elevada potencialidade analítica na remoção de cobre(II).

### AGRADECIMENTOS

À FAPESP pela bolsa de L. S. Guinesi (Proc. 03/09224-7) e pelo apoio financeiro (Proc. 02/03448-8).

**Tabela 2.** Constantes de velocidade de segunda ordem,  $k_2$ , para adsorção do cobre(II) pela quitosana obtidas a partir dos coeficientes  $a$  e  $b$  das equações de reta definidas pela relação  $t/qt$  versus  $t$  no conjunto de parâmetros experimentais empregados

parâmetro experimental			segunda ordem				
$v/\text{mL min}^{-1}$	$T/^\circ\text{C}$	$\mu/\text{M}$	$a$	$b$	$n$	$R$	$k_2/\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$
1,30	25,0	1,0	0,36992	0,03960	8	0,99799	$4,24 \cdot 10^{-3}$
1,30	40,0	1,0	0,28388	0,03664	8	0,99798	$4,73 \cdot 10^{-3}$
13,0	25,0	0,1	0,13792	0,03476	8	0,99886	$8,76 \cdot 10^{-3}$
13,0	40,0	0,1	0,13187	0,03596	8	0,99864	$9,20 \cdot 10^{-3}$
13,0	25,0	1,0	0,02276	0,03470	8	0,99999	$5,29 \cdot 10^{-2}$
13,0	40,0	1,0	0,02145	0,03466	8	0,99996	$5,60 \cdot 10^{-2}$

$v$  = vazão da solução do metal;  $T$  = temperatura;  $\mu$  = força iônica;  $a$  = coeficiente linear;  $b$  = coeficiente angular;  $n$  = número de pontos;  $R$  = coeficiente de correlação.

## REFERÊNCIAS

1. Lamarque, G.; Viton, C.; Domard, A.; *Biomacromolecules* **2004**, *5*, 992.
2. Tsaih, M. L.; Chen, R. H.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *88*, 2917.
3. Dung, le P.; Milas, M.; Rinaudo, M.; Desbrières, J.; *Carbohydr. Polym.* **1994**, *24*, 209.
4. Kurita, K.; Kamiya, M.; Nishimura, S.-I.; *Carbohydr. Polym.* **1991**, *16*, 83.
5. Schmuhl, R.; Krieg, H. M.; Keizer, K.; *Water SA* **2001**, *27*, 1.
6. <http://www.epa.gov/safewater/mcl/html>, acessada em Março 2006.
7. Huang, C.; Huang, C. P.; Morehart, A. L.; *Water Res.* **1990**, *24*, 443.
8. Volesky, B.; *Trends Biotechnol.* **1987**, *5*, 96.
9. Hassan, R. M.; Awad, A.; Hassan, A.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1991**, *29*, 1645.
10. Huang, C.; Chung, Y.-C.; Lion, M.-R.; *J. Hazard. Mater.* **1996**, *45*, 265.
11. Minamisawa, H.; Arai, N.; Okutani, T.; *Anal. Sci.* **1999**, *15*, 269.
12. Ng, J. C. Y.; Cheung, W. H.; McKay, G.; *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *255*, 64.
13. Ngah, W. S. W.; Endud, C. S.; Mayanar, R.; *React. Funct. Polym.* **2002**, *50*, 181.
14. Rhazi, M.; Desbrières, J.; Tolaimate, A.; Rinaudo, M.; Vottero, P.; Alagui, A.; *Polymer* **2002**, *43*, 1267.
15. Kramareva, N. V.; Finashina, E. D.; Kucherov, A. V.; Kustov, L. M.; *Kinet. Catal.* **2003**, *44*, 793.
16. Ngah, W. S. W.; Kamari, A.; Koay, Y. J.; *Int. J. Biol. Macromol.* **2004**, *34*, 155.
17. Justí, K. C.; Laranjeira, M. C. M.; Neves, A.; Mangrich, A. S.; Fávère, V. T.; *Polymer* **2004**, *45*, 6285.
18. Li, N.; Bai, R.; *Sep. Sci. Technol.* **2005**, *42*, 237.
19. Verbych, S.; Bryk, M.; Chornokur, G.; Fuhr, B.; *Sep. Sci. Technol.* **2005**, *40*, 1749.
20. Christian, G. D.; Purdy, W. C.; *Electroanal. Chem.* **1962**, *3*, 363.
21. Vogel, A.; *Análise Inorgânica Quantitativa*, 4ª ed., Guanabara Dois: Rio de Janeiro, 1981.
22. Guinesi, L. S.; Cavalheiro, E. T. G.; *Carbohydr. Polym.*, no prelo.
23. Anderson, R. G.; Nickless, G.; *Analyst* **1967**, *92*, 207.
24. Ying, T.; Zaijun, L.; Juan, Z.; Jiaomai, P.; *Rev. Anal. Chem.* **2005**, *24*, 103.
25. Hrdlicka, A.; Langova, M.; *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1980**, *45*, 1502.
26. Nonova, D.; Stoyanov, K.; *Anal. Chim. Acta* **1982**, *138*, 321.
27. Guibal, E.; Dambies, L.; Milot, C.; Roussy, J.; *Polym. Int.* **1999**, *48*, 671.
28. Signini, R.; Campana Fo. S. P.; *Polym. Bull.* **1999**, *42*, 159.
29. Goosen, M. F. A.; *Applications of Chitin and Chitosan*, 1ª ed., Technomic Publishing Company, Inc.: ????? 1997.
30. Zhao, Z. P.; Wang, Z.; Wang, S.-C.; *J. Membr. Sci.* **2003**, *217*, 151.