

# CINÉTICA, EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICA DA ADSORÇÃO DE COBALTO UTILIZANDO QUITINA

L. KLEIN, J. M. CUNHA, D. A. BERTUOL, E. H. TANABE e G. L. DOTTO

Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de Engenharia Química.

E-mail para contato: jeaninecunha@gmail.com

**RESUMO** – Este trabalho teve como objetivo investigar a adsorção de cobalto utilizando quitina como adsorvente. Foram estudados os efeito do pH (1-6), tempo de contato (0-5 h), e temperatura (30-45 °C). Para a análise cinética, utilizaram-se os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Para o estudo de equilíbrio foram utilizados os modelos de Langmuir e Freundlich. Foram estimados os valores das variações e da energia livre de Gibbs, entalpia e entropia. Os resultados mostraram que o pH 6 foi o mais adequado para a adsorção. O modelo de pseudo-segunda ordem foi apropriado para a cinética de adsorção e o modelo de Langmuir foi adequado para representar o equilíbrio. A adsorção foi um processo endotérmico. A capacidade máxima de adsorção foi de 50 mg g<sup>-1</sup> e o percentual de remoção alcançou 94%. Tais resultados apontam a quitina como um adsorvente promissor para a recuperação de cobalto.

## 1. INTRODUÇÃO

O rápido crescimento industrial gerou uma série de problemas em relação à poluição, e entre eles está o despejo, no meio ambiente, de efluentes contendo metais pesados. Devido à sua toxicidade e impossibilidade de biodegradação, esses metais prejudicam ecossistemas aquáticos, e a contaminação de águas destinadas ao consumo humano tornou-se uma grave questão de saúde pública (Demirbas, 2008). Dentre esses metais poluentes, está o cobalto. Relativamente raro e caro, está presente na indústria metalúrgica, eletrônica, de mineração e de tintas (Gupta e Ali, 2013). Sobre o seu perigo, concentrações mais elevadas de Co<sup>2+</sup> são prejudiciais à saúde humana, provocando diversos efeitos relacionados à cardiomiopatia, carciogenicidade, asma brônquica, genotoxicidade, doenças neurotoxicológicas e defeitos ósseos (Kudesia, 1990).

Existem diversos métodos para recuperar íons metálicos de águas residuais (Kumar e Acharya, 2013), mas, para concentrações mais baixas, a técnica mais recomendada é a adsorção. Esta operação tem se mostrado excelente por oferecer vantagens como facilidade de operação, rentabilidade e eficiência (Demirbas, 2008). É importante, porém, que o adsorvente utilizado seja de baixo custo e presente em larga escala. Assim, nestes últimos anos vem surgindo o interesse na utilização de adsorventes derivados de materiais residuais, que têm apresentado grande eficiência na recuperação de metais (Gupta e Ali, 2013).

A quitina é a segunda substância orgânica mais abundante na biosfera, sendo que a principal matéria-prima para sua produção são as carapaças de crustáceos originadas no processamento industrial de frutos do mar (Campagna-Filho *et al.*, 2007). Por possuir grupos

NHCO- e -OH, esse polímero é visto como um adsorvente em potencial, visto que tais grupos orgânicos permitem uma excelente capacidade de complexação com íons metálicos, especialmente metais de transição e pós-transição (Dursun e Seda, 2005). Alguns estudos empregando a quitina como adsorvente já foram realizados (Xiong, 2012; Shirsath e Shrivastava, 2012; Sağ e Aktay, 2002; Prado *et al.*, 2004), porém não existem muitos envolvendo a adsorção de cobalto. Neste trabalho, a quitina foi utilizada para a remoção de cobalto de soluções sintéticas. Foram investigadas as influências do pH, tempo de contato e temperatura. A cinética, o equilíbrio e a termodinâmica da adsorção foram elucidadas.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1. Adsorbato

Para o preparo das soluções de cobalto, utilizou-se sulfato de cobalto hepta-hidratado ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) com pureza de 99%, fornecido pela Vetec Química Fina Ltda, e água deionizada.

### 2.2. Obtenção do adsorvente

O adsorvente escolhido para este estudo foi a quitina, obtida a partir da casca do camarão (*Penaeus brasiliensis*). Para o preparo deste adsorvente, realizaram-se três etapas: desmineralização, desproteinização e desodorização das cascas do camarão, conforme descrito por Dotto *et al.* (2013). Em seguida, a quitina obtida foi seca, moída e caracterizada por peneiramento, sendo utilizadas as partículas com diâmetro médio de 125  $\mu\text{m}$ .

### 2.3. Ensaios de adsorção

Na realização dos experimentos de adsorção de cobalto pela quitina foram feitos testes em batelada em um agitador termostatizado (Marconi LTDA), com agitação constante (120 rpm). O volume das soluções foi fixado em 50 mL com aproximadamente 100 mg  $\text{L}^{-1}$  de cobalto. Variou-se o pH (1-6), o tempo (1-5 h), a temperatura (30-45 °C) e a massa de adsorvente (0,05-0,5 g), de acordo com o efeito a ser estudado (as faixas de variação foram determinadas por testes preliminares). Para corrigir o pH, utilizaram-se soluções 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  de NaOH e  $\text{HNO}_3$  e, para medi-lo, foi utilizado um pHmetro digital (Quimics LTDA). Em todos os testes, a quitina e o cobalto adsorvido foram separados da fase líquida por filtração utilizando papel filtro. A concentração remanescente de cobalto na fase líquida foi determinada por absorção atômica em chama (Agilent). As capacidades de adsorção de cobalto no tempo  $t$  ( $q_t$ ), no equilíbrio ( $q_e$ ) e o percentual de remoção ( $R$ ) foram obtidos pelas equações 1, 2 e 3:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} V \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V \quad (2)$$

$$R = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \cdot 100 \quad (3)$$

## 2.4. Modelos cinéticos

Com a finalidade de obter uma aproximação do comportamento dos adsorventes durante a adsorção, aplicaram-se os modelos de pseudo-primeira ordem (equação 4) e de pseudo-segunda ordem (equação 5) (Crini e Badot, 2008).

$$q_t = q_i(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (4)$$

$$q_t = \frac{t}{(1/k_2 q_2^2) + (t/q_2)} \quad (5)$$

## 2.5. Isotermas e termodinâmica de adsorção

Os dados experimentais obtidos no estudo do equilíbrio foram ajustados pelos modelos de isotermas de Langmuir (equação 6) e Freundlich (equação 7) (Crini e Badot, 2008).

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + (k_L C_e)} \quad (6)$$

$$q_e = k_F C_e^{1/n_F} \quad (7)$$

Com os parâmetros obtidos nos ajustes das isotermas, determinaram-se os parâmetros termodinâmicos do processo (energia livre de Gibbs, entalpia e entropia), pelas Equações 8, 9 e 10 (Liu, 2009):

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(55,5 K_D) \quad (8)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (9)$$

$$\ln(55,5 K_D) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (10)$$

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Efeito do pH

A Figura 1 representa o efeito do pH na adsorção de cobalto. Pode ser observado que a adsorção de cobalto em quitina melhorou conforme o aumento do pH da solução. Em pH ácido, a superfície da quitina fica com os grupamentos protonados, tornando a sua cadeia polimérica carregada positivamente (Akkaya *et al.*, 2007). O cobalto está presente em solução na forma de cátion, logo, se a superfície estiver carregada positivamente ocorre repulsão entre a superfície do

adsorvente e o adsorbato, diminuindo a adsorção. Assim, quanto maior o valor do pH, melhor a adsorção, desde que não ocorra a precipitação do adsorbato. Assim, o pH 6 foi o mais adequado para a adsorção do cobalto.

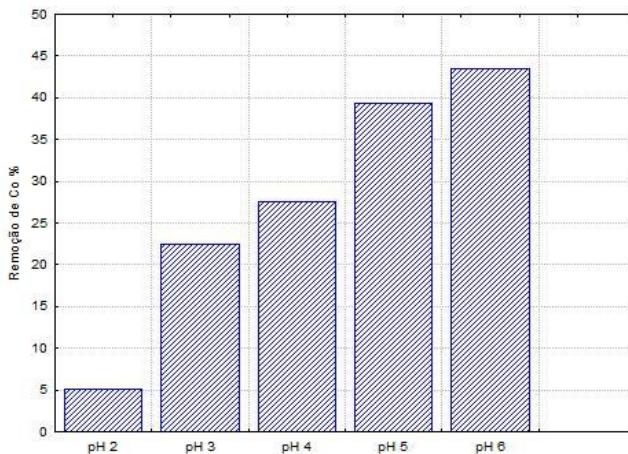


Figura 1: Efeito do pH na adsorção de Cobalto (0,05 g de adsorvente, 30 °C, 120 rpm, 5 horas).

### 3.2. Estudo cinético

O estudo cinético é fundamental em um processo de adsorção. A cinética controla a sua eficiência, bem como fornece informações sobre a velocidade e fatores que influenciam na taxa de adsorção. Através desse estudo, pode-se descobrir como ocorre a interação entre o adsorbato-adsorvente (Akkaya *et al.*, 2007). A Figura 2 apresenta a capacidade de adsorção de cobalto em quitina em função do tempo.

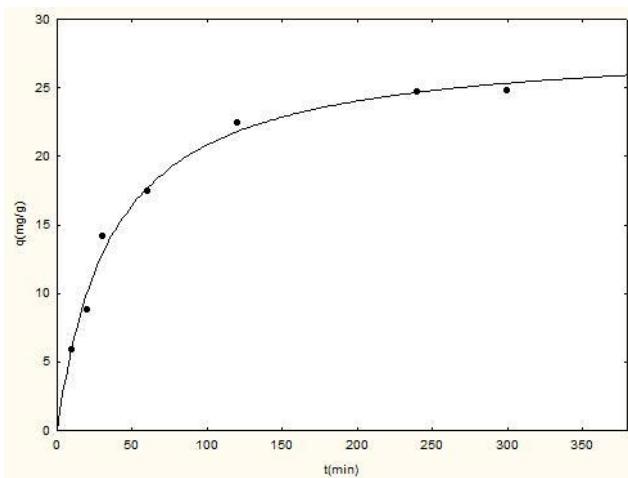


Figura 3: Cinética da adsorção de cobalto em quitina (0,05 g de adsorvente, 30 °C, 120 rpm, pH 6).

A Figura 2 revelou que a adsorção foi rápida até cerca de 100 min, e após, ocorreu uma redução na taxa de adsorção, até o equilíbrio ser atingido em cerca de 300 min. Os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram ajustados aos dados experimentais da Figura 2. Os parâmetros obtidos nos ajustes estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros cinéticos de adsorção do cobalto em quitina.

Pseudo-primeira ordem	
$q_1$ (mg g <sup>-1</sup> )	24,4
$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,024
R <sup>2</sup>	0,9838
EMR (%)	6,09
Pseudo-segunda ordem	
$q_2$ (mg g <sup>-1</sup> )	28,4
$k_2 \times 10^4$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	6,30
R <sup>2</sup>	0,9877
EMR (%)	4,97

Os maiores valores de R<sup>2</sup> e os menores valores de EMR apresentados da Tabela 1 mostram que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor representou o comportamento cinético do processo estudado. A capacidade máxima estimada no modelo foi de 28,4 mg g<sup>-1</sup>. Esse modelo vem sendo utilizado para descrever a adsorção de íons metálicos em adsorventes (Sag e Aktay, 2002).

### 3.3. Estudos de equilíbrio e termodinâmica

Os dados experimentais obtidos no estudo do equilíbrio estão apresentados na Figura 3. Pode-se observar na Figura 3 que a adsorção de cobalto foi favorecida pelo aumento da temperatura alcançando valores máximos em 45 °C. A capacidade máxima de adsorção experimental, para 0,5 g de adsorvente e concentração de cobalto de 100 mg L<sup>-1</sup>, foi 38,8 mg g<sup>-1</sup> na temperatura de 45 °C, alcançando 94% de remoção.

Os modelos de Freundlich e Langmuir foram ajustados aos dados experimentais e os resultados estão apresentados na Tabela 2. A Tabela 2 mostra que o modelo de Langmuir foi o que melhor representou o comportamento experimental em todos os casos (R<sup>2</sup>>0,98 e EMR<6%). Pode-se notar também, que a capacidade máxima de adsorção de Langmuir foi aumentada conforme o aumento da temperatura, indicando que o processo deve ser endotérmico. A capacidade máxima estimada pelo modelo de Langmuir foi de 50,0 mg g<sup>-1</sup>. Comparada a outros adsorventes já estudados para a adsorção de cobalto, como argila ( $q_m=8,88$ ) (He *et al.*, 2011), casca de avelã ( $q_m=13,88$ ) (Demirbas, 2003), clinoptilolita ( $q_m=14,4$ ) (Erdem *et al.*, 2004) e fibra de polietileno tereftalato ( $q_m=27,2$ ) (Coskun *et al.*, 2006), pode-se dizer que a quitina possui uma alta capacidade de adsorção para o cobalto.

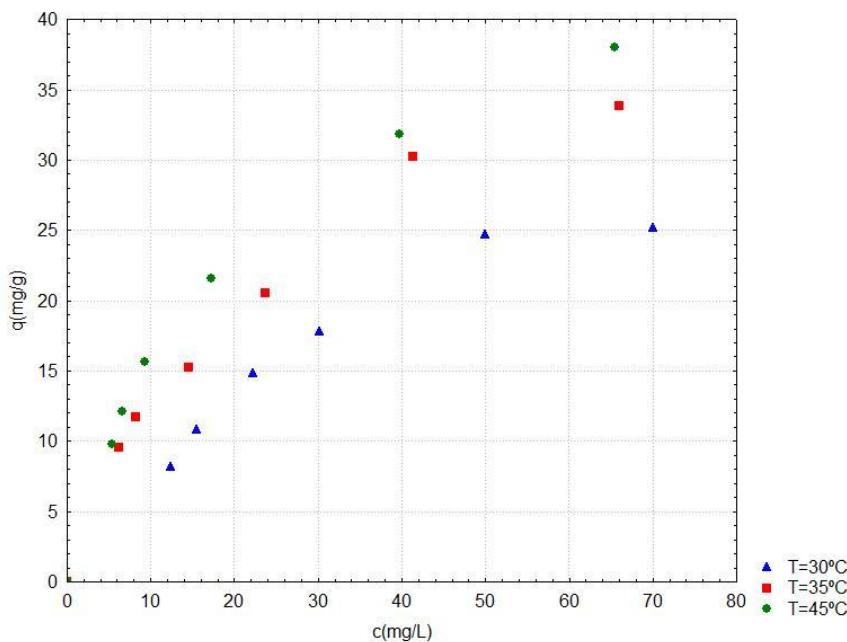


Figura 2: Isotermas de adsorção de cobalto em quitina.

Tabela 2: Parâmetros de equilíbrio de adsorção do cobalto em quitina.

Modelo de Freundlich			
Temperatura (°C)	30	35	45
$k_F ((\text{mg g}^{-1}) (\text{mg L}^{-1}))^{nF}$	2,39	3,88	5,04
$1/n_F$	0,57	0,53	0,49
R <sup>2</sup>	0,9701	0,9881	0,9873
EMR (%)	8,52	4,15	6,62
Modelo de Langmuir			
$q_m (\text{mg g}^{-1})$	43,4	49,6	50,0
$k_L (\text{L mg}^{-1})$	0,0223	0,0336	0,0459
R <sup>2</sup>	0,9863	0,9914	0,9989
EMR (%)	4,92	5,44	2,45

Tabela 3: Parâmetros termodinâmicos

Temperatura (K)	$\Delta G^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta H^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta S^\circ (\text{kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1})$
303	-17,3	-	0,187
308	-18,9	39,1	-
318	-20,9	-	-

No estudo termodinâmico, estimaram-se os parâmetros termodinâmicos como as variações da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) e entropia ( $\Delta S^\circ$ ) (Dotto *et al.*, 2012). Os valores

obtidos estão apresentados na Tabela 3. Pode ser verificado na Tabela 3 o valor negativo de  $\Delta G^0$ , indicando que o processo é espontâneo e favorável. O valor de  $\Delta H^0$  positivo indica que a adsorção foi um processo endotérmico. A variação da entropia do processo também é positiva, logo, o grau de desordem do sistema aumenta.

## 4. CONCLUSÃO

O presente estudo mostrou que a quitina pode ser empregada como um adsorvente promissor para a remoção de cobalto de soluções aquosas, sendo eficiente e presente em larga escala. O pH mais adequado foi 6 e o modelo cinético mais apropriado foi o de pseudo-segunda ordem. O modelo de Langmuir se mostrou mais adequado do que o de Freundlich, e a máxima capacidade de adsorção por ele estimada foi de  $50,0 \text{ mg g}^{-1}$ , a uma temperatura de  $45^\circ\text{C}$ . Com uma massa de  $0,5 \text{ g}$  de adsorvente, houve 94% de remoção do metal. Os parâmetros termodinâmicos indicaram que a adsorção foi espontânea, favorável e endotérmica.

## 5. NOMENCLATURA

$\Delta G^0$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) – variação da energia livre de Gibbs.

$\Delta H^0$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) – variação da entalpia.

$\Delta S^0$  ( $\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) – variação da entropia.

$1/nf$  – o fator de heterogeneidade.

$C_0$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) – concentração inicial de cobalto na fase líquida.

$C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) – concentração de adsorbato remanescente na fase líquida no equilíbrio.

$C_t$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) – concentração de cobalto no tempo  $t$  na fase líquida.

$K$  ( $\text{L g}^{-1}$ ) – constante de equilíbrio da adsorção.

$k_I(\text{min}^{-1})$  – constante cinética de pseudo-primeira ordem.

$k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) – constante cinética de pseudo segunda ordem.

$k_f$  ( $(\text{mg g}^{-1})(\text{mg L}^{-1})^{1/nf}$ ) - constante de Freundlich.

$k_l$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) – constante de Langmuir.

$q_I(\text{mg g}^{-1})$  – capacidade teórica de adsorção obtida através do modelo de pseudo-primeira ordem.

$q_2$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) – capacidade teórica de adsorção obtida através do modelo de pseudo-segunda ordem.

$q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) – capacidade de adsorção no equilíbrio.

$q_m$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) – capacidade máxima de adsorção de Langmuir.

$q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) – capacidade de adsorção no tempo ‘ $t$ ’.

$R$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) – constante dos gases.

$T$  ( $\text{K}$ ) – temperatura.

$t$  ( $\text{min}$ ) – tempo.

$V$  ( $\text{L}$ ) – volume da solução.

## 6. REFERÊNCIAS

Akkaya, G., Uzun, I., Güzel, F. Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitin. *Dyes and Pigm.*, v. 73, p. 168-177, 2007.

Campana-Filho, S. P., de Britto, D., Curti, E., Abreu, F. R., Cardoso, M. B., Battisti, M. V., Sim, P. C., Goy, R. C., Signini, R., Lavall, R. L. Extração, estruturas e propriedades de  $\alpha$ - e  $\beta$ - quitina *Quim. Nova*, v. 30, p. 644-650, 2007.

Coskun, R., Soykan, C., Sacak, M. Adsorption of copper (II), nickel(II) and cobalt(II) ions from aqueous solution by methacrylic acid/acrylamide monomer mixture grafted poly(ethylene terephthalate) fiber. *Sep. Purif. Technol.* v., 49, p. 107–114, 2006.

Crini, G., Badot, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Prog. Polym. Sci.* v., 33, p. 399–447, 2008.

Demirbas, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. *J. of Hazard. Mat.*, v. 157, p. 220–229, 2008.

Demirbas, E. *Ads. Sci. Technol.* v.21, p.10, 2003.

Dotto, G. L.; Lima, E. C.; Pinto, L. A. A. Biosorption of food dyes onto *Spirulina platensis* nanoparticles: Equilibrium isotherm and thermodynamic analysis. *Bioresour.Technol.* v.103, p.123-130, 2012.

Dotto, G. L; G.S. Rosa, M.A. Moraes, R.F. Weska, L.A.A. Pinto. Treatment of chitin effluents by coagulation–flocculation with chitin and aluminum sulfate. *J. Environ. Chem. Eng.*, v. 1, p. 50–55, 2013.

Dursun, A. Y., Seda, C. K. *J. Hazard. Mat.*, v. 123, p. 151, 2005.

Erdem, E., Karapinar, N. Donat, R. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *J. Colloid Interf. Sci.* v. 280, p. 309–314, 2004.

Gupta, V. K., Ali, I. *Environmental Water Advances in Treatment, Remediation and Recycling*. Elsevier, Amsterdam, 2013.

Kudesia, V. P., *Water Pollution*. Meerut: Pregatiprakashan Publications, 1990.

Kumar, U., Acharya J. Fixed Bed Column Study for the Removal of Lead from Aquatic Environment by NCRH. *Res. J. Recent Sci.*, v. 2, p. 9-12, 2013.

Liu, Y. Is the Free Energy Change of Adsorption Correctly Calculated? *J. Chem. Eng. Data*, v. 54, p.1981-1985, 2009.

Prado, A. G. S., Torres, J. D., Faria, E. A., Dias, S. C. L. Comparative adsorption studies of indigo carmine dye on chitin. *J. Colloid and Int. Sci.*, v. 277, p. 43–47, 2004.

Sağ, Y., Aktay, Y. Kinetic studies on sorption of Cr (VI) and Cu(II) ions by chitin, chitosan and *Rhizopus arrhizus*. *Biochem. Eng. J.*, v. 12 p. 143–153, 2002.

Shirsath, D. S., Shrivastava V. S. Removal of hazardous dye Ponceau-S by using chitin: An organic bioadsorbent. *Afr. J. Environ. Sci. Technol.*, v. 6, p. 115-124, 2012.

Xiong, C. Adsorption of Cadmium (II) by Chitin *J. Chem. Soc. Pak.*, v. 32, n. 4, 2010.