

## **INFLUÊNCIA DO pH NA ADSORÇÃO DE ÍONS Cr (VI) UTILIZANDO ESPONJA DE QUITOSANA**

E. L. ARAÚJO<sup>1</sup>, C.E. G.COMIOTTO<sup>1</sup>, M. A. LOPES<sup>1</sup>, T. R. S. CADAVAL Jr<sup>1</sup> e L. A. de A. PINTO<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Rio Grande, Escola de Química e Alimentos  
E-mail para contato: dqmpinto@furg.br

**RESUMO** – Neste trabalho, o efeito do pH (faixa de 2 a 8) foi estudado na adsorção de íons Cr (VI) utilizando esponja de quitosana, e analisadas as possíveis interações entre a esponja e o metal, através das técnicas de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). A capacidade de adsorção (q) atingiu o seu valor máximo em pH 6, o qual foi de 213,4 mg/g. A partir dos espectros vibracionais, antes e após a adsorção, foram identificadas alterações nas regiões dos amino grupos e das hidroxilas da esponja de quitosana. Com base na análise de DSC, foi observado que a presença de Cr (VI) após a adsorção provocou alterações no comportamento estrutural da esponja.

### **1. INTRODUÇÃO**

O cromo hexavalente Cr (VI) é metal que está presente em grande quantidade nos efluentes de atividades como curtumes, galvanoplastia e mineração, os quais devem ser tratados devido a sua alta toxicidade (Cadaval Jr *et al.*, 2013). Métodos convencionais de tratamento como filtração, precipitação química, resinas de troca iônica, eletrodeposição e membranas são desfavoráveis do ponto de vista econômico e/ou operacional (Ali *et al.*, 2012). Nesse contexto, a adsorção se apresenta como uma alternativa viável para a remoção de Cr (VI) de efluentes líquidos devido a sua simplicidade e relação custo benefício.

Atualmente, diversos adsorventes de fontes renováveis têm sido estudados, dentre os quais a quitosana pode ser destacada. Entretanto, na forma de pó, a quitosana apresenta desvantagens como pequena área superficial e baixa porosidade (Kannusamy Sivalingam, 2013). Estas limitações podem ser contornadas por meio da obtenção de esponjas de quitosana, as quais apresentam uma elevada área superficial e alta porosidade, facilitando a transferência de massa por convecção e difusão intrapartícula.

Dentre os parâmetros que influenciam na capacidade de adsorção de materiais a base de quitosana, o pH é um dos mais importantes. Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi estudar a influência do pH na adsorção de íons Cr (VI) utilizando esponja de quitosana, bem como a caracterização das mesmas antes e após a adsorção utilizando as técnicas de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1. Preparação da Esponja de Quitosana

Quitosana em pó (massa molar  $150 \pm 3$  kDa, grau de desacetilação de  $85 \pm 1\%$  e diâmetro médio de  $72 \pm 3$   $\mu\text{m}$ ) foi obtida de resíduos de camarão (*Penaeus brasiliensis*) (Weska *et al.*, 2007). Uma massa de 2 g foi dissolvida em 100 mL de solução de ácido acético 1,0% (m/v), e após a solução foi homogeneizada à 10.000 rpm por 5 min em um agitador mecânico (Dremel, 1100-01, Brasil), e levada a um ultra freezer (Indrel, IULT 90-D, Brasil) por 48 h a  $-80^\circ\text{C}$ . Finalmente, o material foi submetido à secagem a frio em um liofilizador (Liobras, L108, Brasil) por 48 h com vácuo de 44 mmHg e temperatura de  $-54^\circ\text{C}$ . A amostra foi colocada em um dessecador para posterior uso (Landi *et al.*, 2008).

### 2.2. Experimentos de Adsorção

Foi preparada uma solução estoque de íons de Cr (VI) (1,0 g/L) utilizando  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (99,0% Merck, Alemanha) e água destilada. A partir da solução estoque foram preparadas soluções com concentração de 100 mg/L sob diferentes condições de pH (2, 4, 6, 8). O pH foi ajustado utilizando solução tampão fosfato dissódico 0,1 mol/L e ácido cítrico 0,1 mol/L. Os experimentos foram então realizados adicionando-se as esponjas de quitosana nas soluções preparadas. Estas soluções foram agitadas (Nova Ética, 109-1TCM, Brasil) a 100 rpm e temperatura de  $25^\circ\text{C}$  até o equilíbrio. A concentração de íons de Cr (VI) remanescente na fase líquida foi determinada por espectroscopia de absorção atômica de chama (GBC Avanta, 932AA, Austrália). Todos os experimentos foram realizados em réplica ( $n=3$ ). A capacidade de adsorção foi determinada pela Equação 1.

$$q = \left[ \frac{(C_0 - C_e)}{m} \right] V \quad (1)$$

Sendo  $C_0$  e  $C_e$ , respectivamente, as concentrações inicial e de equilíbrio na fase líquida (mg/L),  $m$  a massa de adsorvente (g) e  $V$  o volume da solução (L).

### 2.3. Análise das Interações

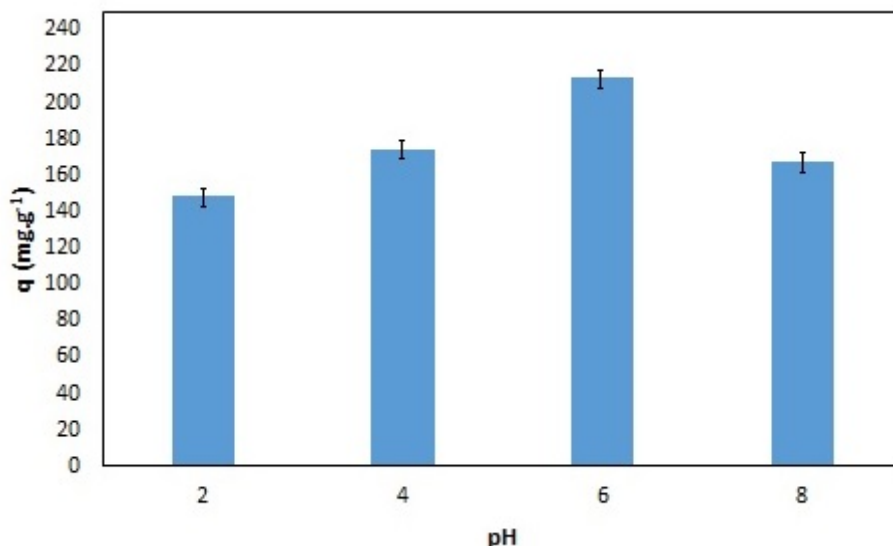
As interações entre adsorvente e adsorbato foram elucidadas utilizando um espectroscópio infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) (Prestige, 21210045, Japão) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) (DSC-60, Shimadzu). As esponjas de quitosana foram analisadas antes e após a operação de adsorção (Esquerdo *et al.*, 2014).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Efeito do pH

O efeito do pH na capacidade de adsorção ( $q$ ) de íons de Cr (VI) utilizando esponja de quitosana está apresentado na Figura 1.

Figura 1 – Efeito do pH na capacidade de adsorção de íons de Cr (VI) utilizando esponjas de quitosana como adsorvente.

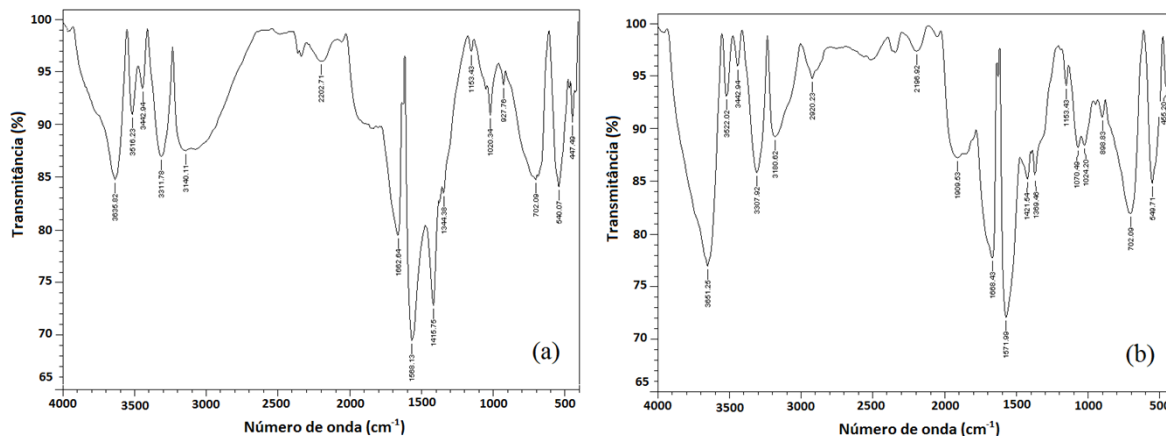


Conforme mostra a Figura 1, é possível observar que a capacidade de adsorção da esponja de quitosana foi superior em pH 6, sendo seu valor de 213,4 mg/g. Estudos realizados com a quitosana em pó na adsorção de Cr (VI) em condições semelhantes às deste trabalho tiveram valores de capacidade de adsorção máximo de 97,4 mg/g (Cadaval Jr *et al.*, 2013). É possível observar também que mesmo nas demais condições de pH estudadas, a capacidade de adsorção da esponja foi consideravelmente superior à da referida quitosana em pó, demonstrando a influência do aumento da área superficial e da porosidade no aumento da capacidade de adsorção do material.

### 3.2. Interações

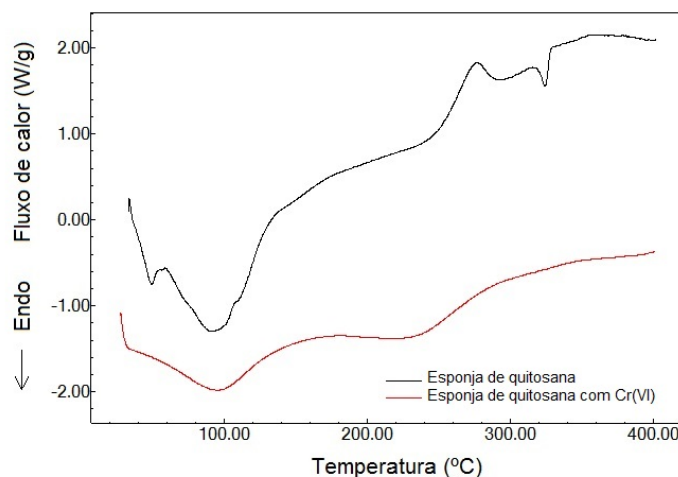
Análise de FT-IR: As interações entre a esponja de quitosana e os íons de Cr (VI) foram estudadas utilizando a técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). As Figuras 2 (a) e 2 (b) mostram respectivamente o espectro vibracional da esponja antes e após a operação de adsorção. A Figura 2 (a) apresenta as bandas características da esponja de quitosana relativas aos estiramentos axiais das ligações N-H e O-H entre 3100 e 3500 cm<sup>-1</sup> e os estiramentos axiais das ligações C-N em 1550 e 1075 cm<sup>-1</sup>. Podemos identificar que após a adsorção (Figura 2 (b)) ocorreram alterações na região dos grupamentos relativos à amina e a hidroxila das moléculas de quitosana. Isto indica a interação entre as aminas e as hidroxilas da esponja de quitosana com os íons de Cr (VI).

Figura 2 – Espectro de infravermelho da esponja de quitosana: (a) antes da adsorção; (b) após a adsorção.



Análise de DSC: Conforme mostra a Figura 3, um pico endotérmico por volta de 100 °C foi observado em ambas as curvas. Estes picos são atribuídos à evaporação da água residual. Além disso, um pico exotérmico por volta de 275 °C foi observado apenas na curva referente à esponja antes da adsorção, o qual pode ser devido a degradação da cadeia polimérica da quitosana (Rodrigues *et al.*, 2009). Entretanto na curva relativa à esponja, após a adsorção, este mesmo pico não ocorre. Esta diferença no comportamento pode ser atribuída a presença dos íons de Cr (VI) na amostra, os quais podem ter alterado as interações existentes na esponja pura, inibindo sua degradação.

Figura 3 – Curvas de DSC da esponja de quitosana antes e após a adsorção.



## 4. CONCLUSÃO

Neste trabalho, verificou-se a influência do pH na adsorção de íons de Cr (VI) por esponja de quitosana e foram elucidadas as interações esponja-íons de Cr (VI). Na faixa de pH estudada, a capacidade de adsorção (q) apresentou seu máximo em pH 6, com valor de 213,4 mg/g. Através da análise de FT-IR foi verificada a preferência dos íons de Cr (VI) pelos grupamentos amina e hidroxila presentes na esponja de quitosana. A análise de DSC indicou que a presença de íons Cr (VI) adsorvidos, inibe as alterações estruturais da esponja de quitosana ocorridas antes da adsorção.

## 5. REFERÊNCIAS

- ALI, I.; ASIM, M.; KHAN, T. A. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *J. Environ. Manage.*, v. 113, p. 170-183, 2012.
- CADAVAL Jr, T. R. S.; CAMARA, A. S.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption of Cr (VI) by chitosan with different deacetylation degrees. *Desalin. Water Treat.*, v. 51, p. 7690-7699, 2013.
- ESQUERDO, V. M.; CADAVAL Jr, T. R. S.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Chitosan scaffold as an alternative adsorbent for the removal of hazardous food dyes from aqueous solutions. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 424, p. 7-15, 2014.
- KANNUSAMY, P.; SIVALINGAM, T. Synthesis of porous chitosan-polyaniline/ZnO hybrid composite and application for removal of reactive orange 16 dye. *Colloids Surf., B*, v. 108, p. 229-238, 2013.
- LANDI, E.; VALENTINI, F.; TAMPIERI, A. Porous hydroxyapatite/gelatine scaffolds with ice-designed channel-like porosity for biomedical applications. *Acta Biomater.*, v. 4, p. 1620-1626, 2008.
- RODRIGUES, L. B.; LEITE, H. F.; YOSHIDA, M. I.; SALIBA J. B.; CUNHA Jr., A. S.; FARACO, A. A. G. In vitro release characterization of chitosan films as dexamethasone carrier. *Int. J. Pharm.*, v. 368, p. 1-6, 2009.
- WESKA, R. F.; MOURA, J. M.; BATISTA, L. M.; RIZZI, J.; PINTO, L. A. A. Optimization of deacetylation in the production of chitosan from shrimp wastes: Use of response surface methodology. *J. Food Eng.*, v. 80, p. 749-753, 2007.