

ADSORÇÃO DE Cd(II) DE SOLUÇÕES AQUOSAS COM MICROESFERAS DE N-CARBOXIMETIL-QUITOSANA

**Flavia Leite^{1,3}, Cileia Maria Damasceno Modesto, Ronaldo Ferreira do Nascimento^{2*} e
Francisco Santos Dias^{3*}**

- 1) Parque de Desenvolvimento Tecnológico-PADETEC, Rua do Contorno, S/N Campus do Pici. Bl. 310 – CEP: 60455-970 – Fortaleza – CE – Brasil Telefone (085)288-9983 – Fax:
2) Departamento de Química Analítica e Físico Química – Universidade Federal do Ceará
Rua do Contorno, S/N Campus do Pici Bl. 940 – CEP: 60451-970– Fortaleza – CE – Brasil,
*email: ronaldo@ufc.br
3) Departamento de Química Orgânica e Inorgânica– Universidade Federal do Ceará
Rua do Contorno, S/N Campus do Pici Bl. 940 – CEP: 00000-000 – Fortaleza – CE –
Brasil. *email. fsdias@ufc.br

RESUMEN

Microesferas de N- carboximetilquitosano (QT-CM) fueron preparadas y estudiadas en forma de microesfera húmedas (QT-NCM-u) y secas (QT-CM-s) en la adsorción del ión Cd(II) en solución acuosa. Experimentos en sistemas de agitación de frascos y de columna fueron realizados en función de la concentración de Cd(II) y de la masa del adsorbente. También fue investigada la influencia de la saturación con sacarosa en el proceso de secado de las microesferas. Los datos de las isotermas de adsorción no fueron bien descritos por las ecuaciones de Langmuir y Freundlich. La adsorción de Cd(II) en la QT-NCM-s fue de 193,7mg Cd/g para el sistema de agitación de frascos y de 56,05 mg Cd/g QT-NCM-u para adsorción en columna. Las microesferas de QT-NCM pueden ser regeneradas lavándolas con una solución de HCl/NaCl 0,5 M y son adecuadas para su uso repetitivo por más de tres ciclos de adsorción.

RESUMO

Microesferas de N-carboximetil-quitosana (QT-NCM) foram preparadas e estudadas na forma de microesfera úmidas (QT-NCM-u) e secas (QT-NCM-s) na adsorption do íon Cd(II) de soluções aquosas. Experimentos em sistema de batelada e de coluna foram realizados em função da concentração de Cd(II) e da massa do adsorbente. Também foi investigado a influência da saturação com sacarose no processo de secagem das

microesferas. Os dados das isotermas de adsorção não foram bem descritos pelas equações de Langmuir e Freundlich. A adsorção de Cd(II) na QT-NCM-s foi de 193,7 mg Cd/g para sistema de adsorção em batelada e 56,05 mg Cd/g QT-NCM-u para adsorção em coluna. Microesferas de QT-NCM podem ser regeneradas pela lavagem com solução de HCl/NaCl 0,5 M e são adequadas para uso repetitivo por mais de três ciclos de adsorção.

Palavras chave: N-carboximetilquitosana, esferas de quitosana reticuladas, isoterma de adsorção, adsorbentes poliméricos,

INTRODUÇÃO

A poluição causada por metais pesados é um fenômeno mundial. A presença destes no meio ambiente é causa de preocupação devido a sua elevada toxicidade, mesmo em baixas concentrações, e ao fato de não serem biodegradáveis. Dentre os íons metálicos poluentes temos o cádmio que pode causar problemas como hipertensão, enfisema, câncer renal e outras doenças renais, câncer de mama e câncer de próstata. As fontes principais de contaminação incluem a indústria metalúrgica, aditivos de gasolina, tintas, coberturas cerâmicas e poluição industrial. Calcula-se que a metade de todo o cádmio presente em aterros de lixo vem do descarte de baterias de Ni-Cd (1).

Estudos de processos de adsorção com biopolímeros alternativos de baixo custo para remoção de íons metálicos tóxicos de efluentes aquosos têm sido amplamente investigados atualmente (2,3). Dentre os biopolímeros estudados destaca-se a quitosana. A quitosana é um derivado da quitina, biopolímero encontrado em invertebrados marinhos, insetos, fungos e leveduras (4,5). A estrutura química da quitina consiste de várias unidades monoméricas do tipo 2-acetoamido-2-deoxi-D-glicose combinadas entre si por ligações β – (1 \rightarrow 4).

A quitosana é obtida pela N-desacetilação da quitina, quer seja por tratamento com bases fortes, quer seja por métodos microbiológicos (6), resultando na estrutura β -(1 \rightarrow 4)-2-acetoamido-2-desoxi-glicopiranosose (Figura 1). As propriedades da quitosana, como pureza, viscosidade, grau de desacetilação, peso molecular e estrutura do polímero, dependem das fontes de matéria-prima e métodos de fabricação. O grau de desacetilação, uma das mais importantes propriedades químicas desse polímero, determina a quantidade

de grupos amínicos na cadeia, sendo que, uma extensão acima de 70% de desacetilação, define a entidade química quitosana. A quitosana é insolúvel em água, álcalis, ácidos concentrados e solventes orgânicos, sendo solúvel em ácidos orgânicos, quando o pH da solução é menor do 6. Os grupos amínicos da quitosana estão completamente protonados em pH ~ 3, de forma que a cadeia polimérica está carregada positivamente, ocasionando a sua dissolução.

Dentre as diversas aplicações da quitosana, como por exemplo, nas áreas biomédica (7,8,9), farmacêutica (10,11) e alimentícia (12), a sua habilidade quelante tem especial interesse na área de purificação de água e tratamento de efluentes industriais (13,14). Sua alta capacidade de adsorção de íons de metais pesados pode ser atribuída a sua hidrofiliçidade, juntamente à grande quantidade de grupos amínicos da cadeia polimérica (14).

Masri et al. (15) compararam a quitosana a diversos materiais, observando sua alta capacidade de ligação, maior do que 1 mmol de metal/g, para a maioria dos metais (exceto Cr). A quitosana mostrou também maiores capacidades de adsorção, exceto para Hg, do que o poliaminoestireno, constituinte de resinas comerciais de preços elevados.

A quitosana, em particular, além de sua capacidade adsorvente íons metálicos, possui diferentes grupos funcionais, como hidroxilas e aminas, que podem sofrer reação com outros grupamentos químicos, aumentando sua eficiência e capacidade de adsorção (16). Existem diversas publicações sobre a síntese desses derivados e suas propriedades quelantes (17-22).

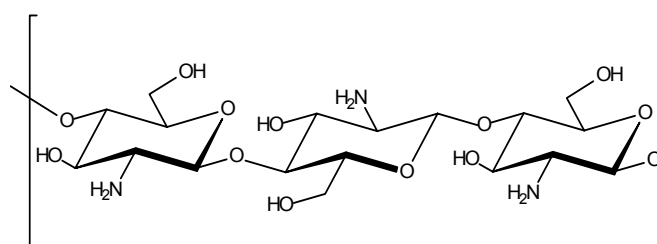


Figura 1. Estrutura química da quitosana.

Embora a quitosana tenha uma alta afinidade e seletividade para íons de metais de transição, na forma em que normalmente é obtida, em flocos ou em pó, não é apropriada

para o tratamento de efluentes. Sob essas duas formas, a quitosana apresenta-se como um material não poroso e solúvel em meio ácido. A baixa área superficial interna limita o acesso aos sítios internos de adsorção e, portanto diminui a velocidade e capacidade de adsorção. A solubilidade da quitosana em meio ácido restringe o seu uso na recuperação de íons metálicos a partir de efluentes aquosos em baixos valores de pH (23). Além disso, a quitosana em flocos e em pó intumescce facilmente, comportamento não desejável para adsorventes utilizados em colunas.

A preparação de microesferas reticuladas é uma estratégia para incrementar a capacidade de adsorção da quitosana, uma vez que as microesferas possuem uma área superficial cerca de 100 vezes maior do que a quitosana em flocos. As microesferas apresentam também cinética de adsorção mais rápida e maior facilidade de manuseio e operação. A reticulação ou “cross-linking” das cadeias de quitosana com o reagente bifuncional glutaraldeído (Figure 2), torna o polímero insolúvel em meio ácido e melhora a sua resistência à degradação química e biológica. A reticulação também incrementa a força mecânica e resistência à abrasão das microesferas, propriedades importantes para materiais a serem usados para o empacotamento de colunas (24,25).

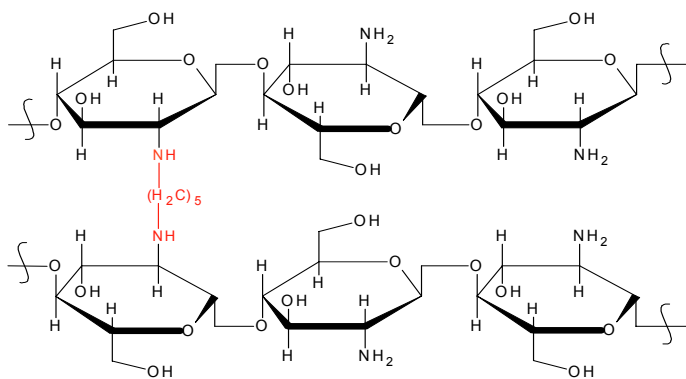


Figura 2. Estrutura da quitosana reticulada com glutaraldeído.

O alto conteúdo de água das microesferas úmidas (94-96%), por dificultar o seu transporte e manuseio, torna a sua utilização economicamente não competitiva. Assim, um aspecto importante da obtenção das microesferas é o processo de secagem. A resistência à

difusão intrapartícula do material pode sofrer influência desse processo, o que afeta diretamente as propriedades do adsorvente (26). Isso pode ser explicado pela restrição no volume das microesferas, pelo decréscimo no tamanho dos poros e pelo aumento na cristalinidade do material.

A cristalinidade é um parâmetro-chave para a acessibilidade aos sítios internos, tanto para a água quanto para os íons metálicos. Estudos têm demonstrado que a diminuição da cristalinidade resulta na melhoria das propriedades de adsorção (27). Em condições não controladas, a secagem é um processo praticamente irreversível, o que pode ser confirmado pela grande diminuição da capacidade de intumescimento das microesferas, mesmo quando o material é reidratado. Piron e colaboradores (28,29) mostraram que a etapa de secagem restabelece parcialmente a cristalinidade do material, exceto quando o adsorvente é liofilizado.

Como uma alternativa ao processo de liofilização, caro o bastante para inviabilizar seu emprego em larga escala, Guibal e colaboradores (30) propuseram um método alternativo de secagem, o qual consiste em saturar com sacarose microesferas de quitosana, reticuladas com glutaraldeído, antes da secagem a temperatura ambiente.

Apesar da quitosana ser um bom adsorvente de metais de transição, a introdução de grupos funcionais adicionais na unidade de glicosamina pode aumentar a capacidade de adsorção e/ou seletividade. A carboximetilação da quitosana através da reação dos grupos amina com o grupo aldeído do ácido glioxílico (reação de Schiff) seguida de redução da imina com NaBH_4 produz o polímero N-carboximetilquitosana (31). Este polímero é solúvel numa ampla faixa de pH e as formas predominantes são $\text{RN}^+\text{H}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ em $\text{pH} \leq 2$, $\text{RN}^+\text{H}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$ em $\text{pH} = 4,1$ e $\text{RNHCH}_2\text{CO}_2^-$ em $\text{pH} \geq 9,5$ (31). Posteriormente, com a finalidade de torná-lo insolúvel, bem como de diminuir o grau de inchamento, o mesmo usualmente é reticulado com epícloridrina (32). A N-carboximetilquitosana reticulada na forma de pó aumenta a capacidade de adsorção para Cu(II) em sistema de coluna 40 vezes maior do que a quitosana (32), enquanto que sua forma não reticulada é mais efetiva para adsorver Cu(II) e Pb(II) que a quitosana (33).

Este trabalho tem por finalidade pesquisar o uso do polímero natural quitosana e seus derivados na remoção de íon cádmio de águas poluídas. Especificamente objetivou-se:

a) Sintetizar e caracterizar o derivado N-Carboximetil-quitosana na forma de microesferas.

b) Realizar os estudos das capacidades de adsorção do íon Cd(II) pelas microesferas de N-Carboximetilquitosana.

b) Sistematizar as condições de regeneração das microesferas de quitosana e de N-Carboximetil-quitosana utilizadas nos estudos de adsorção.

c) Avaliar a influência do processo de secagem das microesferas de quitosana e seu derivado N-Carboximetil-quitosana na performance de adsorção.

MATERIAL E MÉTODOS

Reagentes e Materiais. O Ácido Glioxílico 50 % foi obtido da Acros Organics, o Glutaraldeído (25% em água) e o NaBH₄ foram de procedência VETEC. As soluções padrões de cádmio (1000 mg/L) foram obtidas do fabricante Carlo Erba. Para os experimentos de adsorção, foram preparadas soluções a partir do sal Cd(NO₃).4H₂O (Vetec). A água utilizada para todos os procedimentos foi purificada em sistema do tipo MILLI-Q. A quitosana utilizada no estudo foi cedida pela empresa POLYMAR/S.A, com as seguintes características físico-químicas: granulometria 80 mesh, grau de desacetilação 85,4% determinado por titulação potenciométrica, densidade 0,00271 g/mL, pH = 7,8 e massa molar média de aproximadamente 69.000 g/mol.

Preparação das soluções. As soluções de Cd(II) foram preparadas dissolvendo-se a massa apropriada de Cd(NO₃).4H₂O em tampão Acetato de sódio/Ácido nítrico 0,01 M (pH = 5,0 e 6,0). Foram preparadas soluções-estoque de concentrações 1000 mg/L. As soluções padrões de concentrações na faixa de 50-700 mg/L foram preparadas por diluição da solução-estoque, no referido tampão.

INSTRUMENTAÇÃO

Espectrofotometria de absorção atômica. As concentrações das soluções do íon metálico foram determinadas empregando-se um espectrofotômetro de absorção atômica

Perkin Elmer (modelo AANALYST 100/300) com chama de ar/acetileno, lâmpada de catodo oco de Cd(II), 5 mA e comprimento de onda de 324,8 nm.

Espectrometria no Infravermelho. As amostras de Quitosana, N-Carboximetil quitosana foram pulverizadas, tamisadas em malha de 100 mesh e dessecadas sob vácuo, antes da confecção das pastilhas de KBr. No caso de QT-NCM também foram usadas amostras após condicionamento em HCl 0,1M. Os espectros foram obtidos com Espectrômetro de Infravermelho Perkin-Elmer Modelo Spectrum One.

Determinação do diâmetro médio das microesferas. O diâmetro médio das microesferas foi determinado pela medida de 40 microesferas em Micrômetro Óptico Baush & Lomb, OPT.CO.,USA, acoplado a Microscópio Estereoscópio Taimin TE 1L (ampliação: 1x).

Preparação das microesferas de quitosana. O procedimento para a obtenção das microesferas foi o proposto por Rorrer e colaboradores (24). Quitosana (25 g) foi dissolvida em 500 mL de solução de ácido acético que contém acetato de sódio na proporção de 1:1 em relação à quantidade de quitosana adicionada. A solução assim obtida foi gotejada sobre uma solução de hidróxido de sódio 8% (p/v) com o auxílio de uma bomba peristáltica e um compressor de ar. As microesferas permaneceram na solução de hidróxido de sódio 8% (p/v) sob agitação mecânica por 16 h. Em seguida, as microesferas foram lavadas com água destilada até pH neutro.

Em virtude do baixo peso molecular das quitosanas (disponíveis comercialmente) a solução polimérica de quitosana em ácido acético 5% (m/v) apresentava-se com viscosidade e densidade baixas, o que comprometia o processo de coagulação da gota na solução de hidróxido de sódio 8% (p/v), e, conseqüentemente, o formato da microesfera resultante. Para contornar esta dificuldade, foram testados diversos tipos de sais inorgânicos (cloreto de sódio, cloreto de potássio, cloreto de cálcio, cloreto de magnésio e acetato de sódio), os quais foram adicionados à solução de ácido acético, em diferentes concentrações. O sal inorgânico que apresentou o melhor resultado na correção da densidade e viscosidade da solução polimérica foi o acetato de sódio na proporção quitosana:acetato de sódio 1:1. Para diminuir os custos da preparação das microesferas de quitosana, optou-se por gerar o acetato de sódio “*in situ*”, a partir de reagentes mais baratos (hidróxido de sódio e ácido acético).

Determinação da densidade aparente das microesferas gelatinosas. Foram medidos 2 mL de microesferas gelatinosas em proveta de 10 mL. As microesferas foram colocadas em cadinho de porcelana e dessecados a 105°C por 24 h. Em seguida, as microesferas foram resfriadas em dessecador e pesadas. O procedimento foi realizado em triplicata.

Reticulação das microesferas de quitosana com glutaraldeído (QT-GA). A 154 mL de microesferas úmidas (3,08 g de quitosana seca) foram adicionados 31,5 mL de solução recém preparada de glutaraldeído 2,5% (relação molar $\text{NH}_2/\text{glutaraldeído}$ de 1/0,4), deixando-se reagir por 24 h (Figura 3), sob lenta agitação, utilizando-se mesa agitadora. Ao final deste período, as microesferas foram lavadas com água destilada até pH neutro e estocadas sob água. As microesferas de QT-GA apresentaram-se insolúveis em solução de ácido acético 5 % (m/v), indicando a eficiência da reticulação. Diâmetro médio das microesferas úmidas (QT-GA-u), secas (QT-GA-s) e rehidratadas (QT-GA-r) foram de $1,60 \pm 0,26$ mm, $0,68 \pm 0,08$ mm e $0,78 \pm 0,14$ mm, respectivamente.

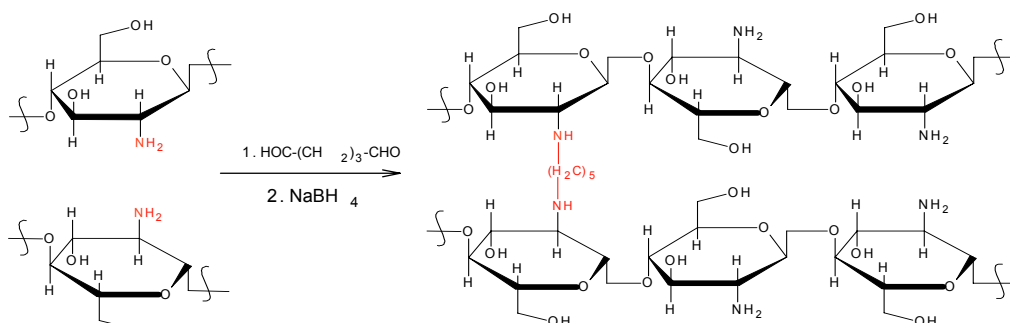


Figura 3. Esquema reacional da reticulação da quitosana com glutaraldeído (1) e redução das ligações imino com NaBH_4 .

Determinação da densidade aparente das microesferas de QT-GA. Foram medidos 2 mL de microesferas de QT-GA-u. As microesferas foram lavadas com acetona, colocadas em cadinho de porcelana e dessecadas a 105 °C por 24 h. Em seguida, as microesferas foram resfriadas em dessecador e pesadas. O procedimento foi realizado em triplicata.

Preparação das microesferas de N-Carboximetil-quitosana (QT-NCM). As microesferas de N-Carboximetil-quitosana (QT-NCM) foram preparadas a partir da combinação de duas metodologias (18,31). Foram adicionados 153 mL de solução recentemente preparada de glutaraldeído 2,5% (relação molar NH_2 / glutaraldeído de 1/0,4) a 500 mL de microesferas úmidas (15 g de quitosana) permitindo-se 24 h de reação (Figura 4), sob lenta agitação, utilizando-se mesa agitadora. Ao final deste período, as microesferas foram lavadas com água destilada até pH neutro. Adicionaram-se, então, 248 mL de solução de ácido glioxílico 16% (relação molar NH_2 / ácido glioxílico de 1/7), ajustando-se o pH a 4,5, utilizando-se solução de NaOH 0,1M. A mistura foi deixada sob agitação por 48 h em mesa agitadora. As microesferas foram novamente filtradas e lavadas exaustivamente com água destilada, adicionando-se lentamente 14,45 g de borohidreto de sódio (relação molar NH_2 / borohidreto de sódio de 1/4) deixando-se em agitação por 24 h. As microesferas foram lavadas com água destilada até pH neutro. A relação de volume das microesferas úmidas (QT-NCM-u) e secas (QT-NCM-s) foi de 0,0658 g/mL. Diâmetro médio das microesferas QT-NCM-u, QT-NCM-s foram de $1,45 \pm 0,20$ mm e $0,66 \pm 0,17$ mm, respectivamente.

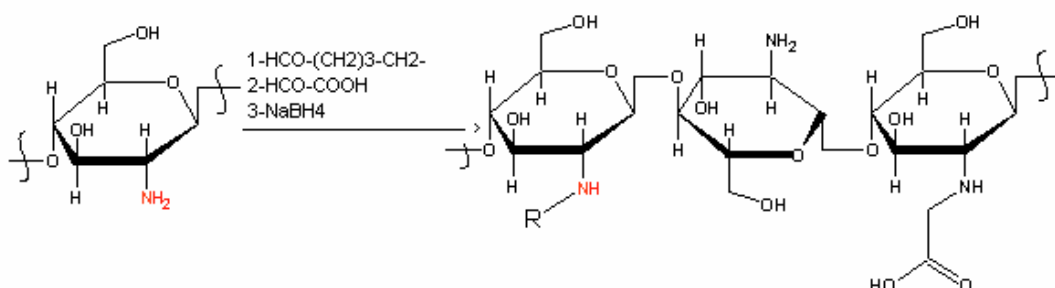


Figura 4. Esquema reacional da preparação da N-Carboximetilquitosana (QT-NCM). Onde R = - (CH₂)₅-Resíduo

Teste de solubilidade das microesferas de N-Carboximetil-quitosana (QT-NCM). As microesferas de N-Carboximetil-quitosana (QT-NCM), foram secas a 85°C por 24 h. Depois de resfriadas em dessecador, foram pesados 0,040 g de microesferas e transferidos para erlenmeyer de 125 mL, adicionando-se 40 mL de ácido acético 1 M, permitindo-se 24 h de agitação. As microesferas foram filtradas, lavadas com água

destilada e secas a 85°C por 24 h. Em seguida, foram resfriadas em dessecador e pesadas. O experimento foi realizado em triplicata. A perda de massa das microesferas foi de 10,71%.

Tratamento das microesferas de N-Carboximetilquitosana com sacarose (QT-NCM sac). A 17 mL de microesferas de N-Carboximetil-quitosana (QT-NCM) foram adicionados 51 mL de solução saturada de sacarose (145 g/L) e a mistura foi agitada durante uma hora. A solução sobrenadante foi descartada, deixando-se as microesferas secarem ao ar por uma noite e, em seguida, a 60°C por 6 h. Para os estudos de adsorção em batelada, as microesferas foram rehidratadas por 48 h. Diâmetro médio das microesferas rehidratadas (QT-NCM-r) e tratadas com sacarose (QT-NCM-sac) foram de $0,92 \pm 0,13$ mm, $1,16 \pm 0,19$ mm, respectivamente.

ADSORÇÃO DO ÍON CD(II) COM QT-GA E QT-NCM EM SISTEMA DE BATELADA

Variando a concentração. Aliquotas de 50,0 mL da solução padrão do íon metálico, na faixa de concentração de 50,0 - 700,0 mg/L, em pH = 5, foram adicionadas em um frasco de vidro contendo $\pm 0,050$ g do material adsorvente QT-NCM-s ou QT-NCM-sac e mantidas sob agitação constante, em temperatura de $\pm 28^\circ\text{C}$, durante 24 h. Foram retiradas alíquotas da solução sobrenadante e diluídas para determinação da concentração de equilíbrio por espectrofotometria de absorção atômica com chama.

Variando a massa. Aliquotas de 100,0 mL da solução padrão do íon metálico de concentração 60,0 mg/L, em pH = 5, foram adicionadas em um frasco erlenmayer contendo 0,005; 0,010; 0,02; 0,03; 0,04, 0,05 g do material adsorvente QT-NCM sac, após 48 h de rehidratação, e mantidas sob agitação constante, em temperatura de $\pm 28^\circ\text{C}$, durante 24 h. A solução sobrenadante foi separada do adsorvente, filtrada e a sua concentração de equilíbrio determinada por espectrofotometria de absorção atômica com chama. Experimentos semelhantes foram realizados somente rehidratando o material seco ao ar, isto é, sem saturar com sacarose.

A capacidade de adsorção (Q) do íon metálico nos adsorventes estudados foi determinada empregando-se a equação:

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Onde Q_e é capacidade de adsorção, em mg Cd/grama de adsorvente, C_o e C_e são as concentrações (mmol/L) da solução inicial e de equilíbrio do íon metálico, V é o volume da solução (L) do metal e m , a massa do adsorvente em gramas.

Capacidade máxima de adsorção em sistema de coluna. O estudo de adsorção dos íons Cd(II) foi realizado em colunas de vidro de 20 mm de diâmetro interno empacotadas com ± 10 mL de microesferas úmidas de QT-GA-u, QT-NCM-u e QT-GA-sac com alturas de leito de 4,5 cm, 3,4 cm e 3,1 cm respectivamente. Para os materiais secos (QT-GA-s, QT-NCM-s e QT-NCM-r) foi usado 0,5000 g do adsorvente em colunas de 8 mm com $\pm 4,7$ cm de leito. A capacidade de adsorção do íon Cd(II) foi determinada, percolando-se 10,0 a 70 mL de solução padrão 1000 mg/L do íon metálico na coluna, pH = 5 com velocidades de fluxo de 0,5 ou 1,0 mL/min. Antes da circulação do volume da solução padrão, a coluna foi previamente condicionada com 20 mL de solução tampão acetato de sódio/ácido nítrico 0,01 M. A capacidade de adsorção (Q), em mg metal/g adsorvente, foi determinada pela equação (34):

$$Q \text{ (mg/g)} = \frac{\text{Quantidade total adsorvida na coluna}}{\text{Quantidade do polímero na coluna}} \quad (2)$$

A concentração remanescente da solução do íon percolada na coluna foi medida por espectrofotometria de absorção atômica. Esse procedimento foi repetido até a obtenção da saturação da coluna.

Dessorção de Cd(II) e reciclagem dos adsorventes. A dessorção do íon metálico retido na coluna foi estudada empregando-se os eluentes HCl 0,5 M e HCl/NaCl 0,5 M, de acordo com as seguintes condições: eluição de 10 mL de solução HCl 0,5 M ou HCl/NaCl 0,5 M e lavando-se com 25 mL de água desionizada, com velocidades de fluxo de 0,5 ou 1,0 mL/min. A percentagem de dessorção foi calculada utilizando a seguinte equação (34):

$$\text{Dessorção (\%)} = \frac{\text{Quantidade do metal removido pelo eluente}}{\text{Quantidade do metal retido no adsorbente}} \quad (3)$$

O processo de regeneração do material da coluna envolveu lavagem da coluna com 40 mL de NaOH 0,5 M e água desionizada até pH = 6. A reutilização da coluna foi

estudada circulando novamente 60 mL de solução 1.000 mg/L do íon metálico pelo material adsorvente da coluna, perfazendo um total de 5 ciclos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização por Espectroscopia no Infravermelho. Os espectros de absorção no Infravermelho dos adsorventes QT, QT-GA, QT-NCM e QT-NCM condicionada com HCl 0,01 M são mostrados nas Figuras 5-8, respectivamente. O espectro da QT apresenta as bandas em 2920 cm^{-1} , atribuída ao estiramento C-H, em 1647 cm^{-1} , conhecida com a banda de amida I (ν_{CO} , δ_{NH}), devido aos grupos acetilados residuais da quitina, e em 1606 cm^{-1} , correspondente à deformação N-H de aminas (35, 36).

O espectro da QT-GA apresenta as mesmas absorções da QT. O espectro da QT-NCM apresentou duas novas bandas de absorção: uma em 1591 cm^{-1} atribuída ao estiramento assimétrico do grupamento CO_2^- ($\nu_{\text{assCO}_2^-}$) e em 1400 cm^{-1} , correspondente ao estiramento simétrico do mesmo grupo (ν_{assCO_2}). O espectro de QT-NCM condicionada com HCl 0,01 M, apresentou uma nova banda em 1725 cm^{-1} , atribuída ao estiramento CO_2H , indicando a funcionalização da quitosana com ácido glioxílico para obtenção da QT-NCM. A diminuição das bandas em 1591 e 1400 cm^{-1} pode ser atribuída ao tratamento ácido da amostra (37).

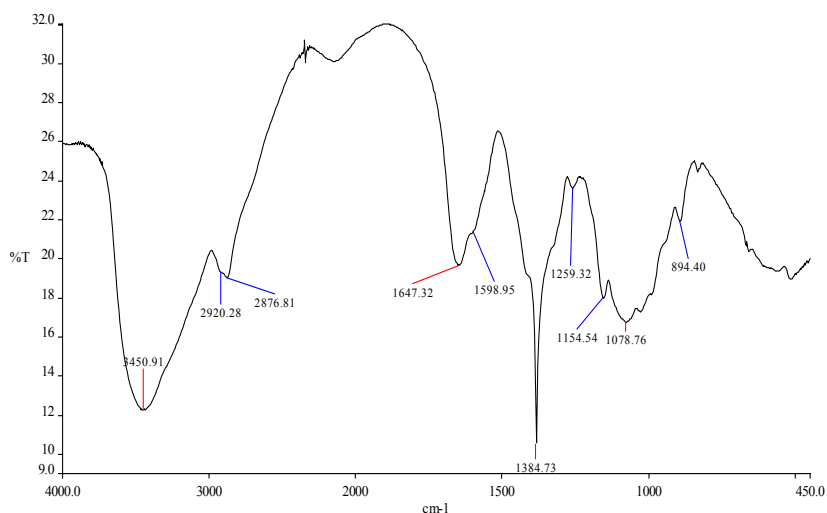


Figura 5. Espectro de Absorção no Infravermelho da QT.

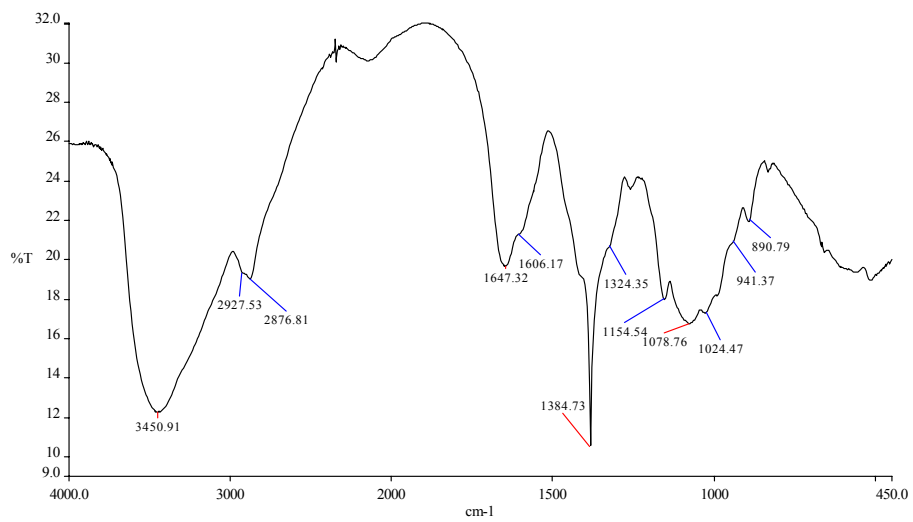


Figura 6. Espectro de Absorção no Infravermelho da QT-GA.

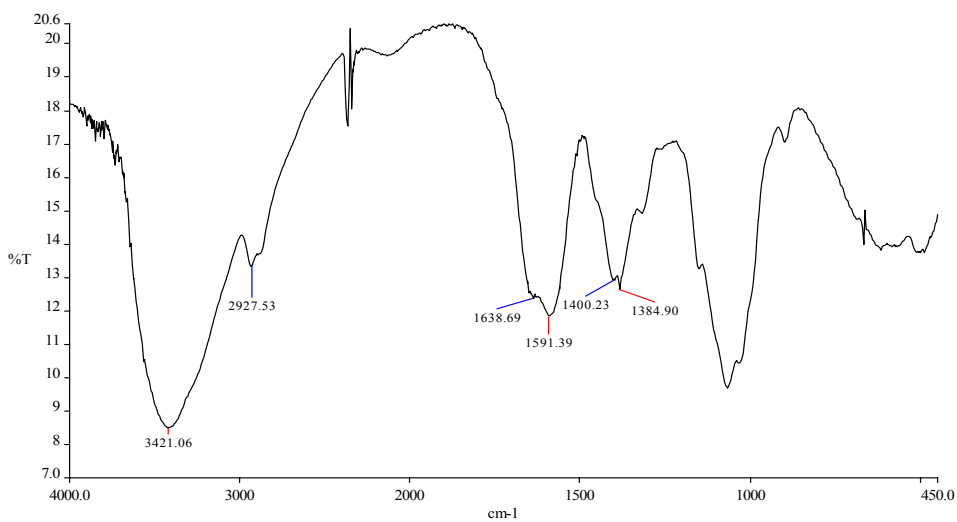


Figura 7. Espectro de Absorção no Infravermelho da QT-NCM.

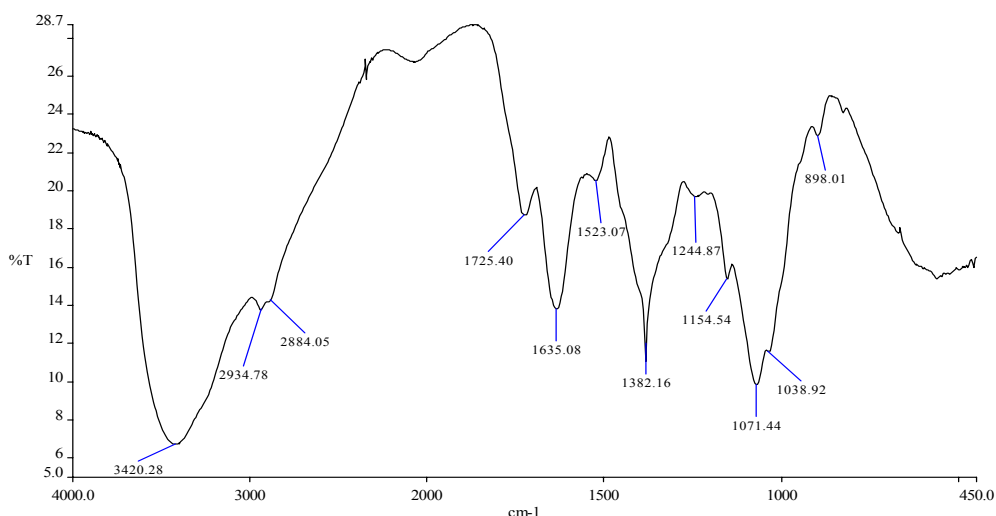


Figura 8. Espectro de Absorção no Infravermelho da QT-NCM condicionada com HCl 0,01 M.

Capacidade de adsorção em sistema de batelada. O conhecimento do equilíbrio de adsorção é a primeira etapa na investigação do uso de um adsorvente em determinado processo de separação. As isotermas experimentais são uma expressão da relação entre a quantidade de soluto adsorvido (q) e a concentração de soluto na fase fluida (C_e) que descrevem a capacidade de adsorção. A isoterma de adsorção também proporciona a avaliação do processo numa aplicação determinada, a seleção do adsorvente mais adequado e as quantidades requeridas. Além disso, as isotermas, juntamente com dados cinéticos, desempenham um papel importante na construção de modelos para análise e descrição dos sistemas de adsorção, permitindo uma melhor avaliação teórica e interpretações termodinâmicas.

Os dados de adsorção de Cd(II) para os adsorventes quitosana liofilizada (QT-GA-l), seco a temperatura ambiente (QT-NCM), seco a temperatura ambiente após 2 meses (QT-NCM-s), tratada com sacarose (QT-NCN-sac) e seco a temperatura ambiente e reidratada por 48 h (QT-NCN-r) são apresentados na Tabela 1.

As isotermas de adsorção para derivados de quitosana com N-carboximetil são mostradas na Figura 9. Nota-se pelas isotermas obtidas para os derivados que o mecanismo de adsorção não é descrito nem pelo modelo de Langmuir, nem pelo modelo de

Freundlich. Esse comportamento, já foi observado anteriormente por Rorrer et al. (24) estudando a adsorção de Cd(II) por microesferas de quitosana e pode ser explicado pelo chamado mecanismo de bloqueio dos poros, através do qual os íons metálicos adsorvidos nos sítios próximos à superfície externa das microesferas promovem o bloqueio dos poros, tornando inacessíveis os sítios de adsorção mais internos como pode ser observado pelo esquema ilustrado pela Figura 10 (24).

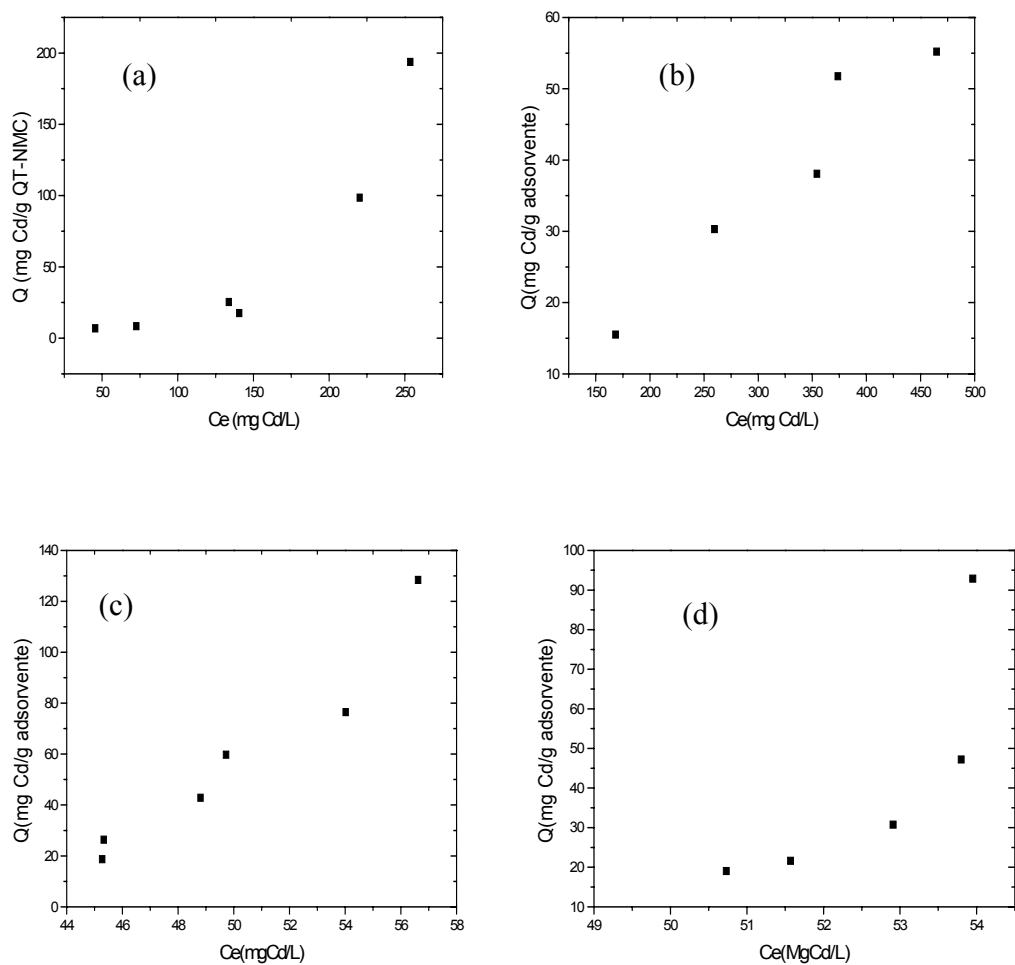


Figura 9. Isoterma de adsorção de derivados de Cd-QT-NCM (a), Cd-QT-NCM-s (b), Cd-QT-NCM-sac (c) e Cd-QT-NCM - r (d).

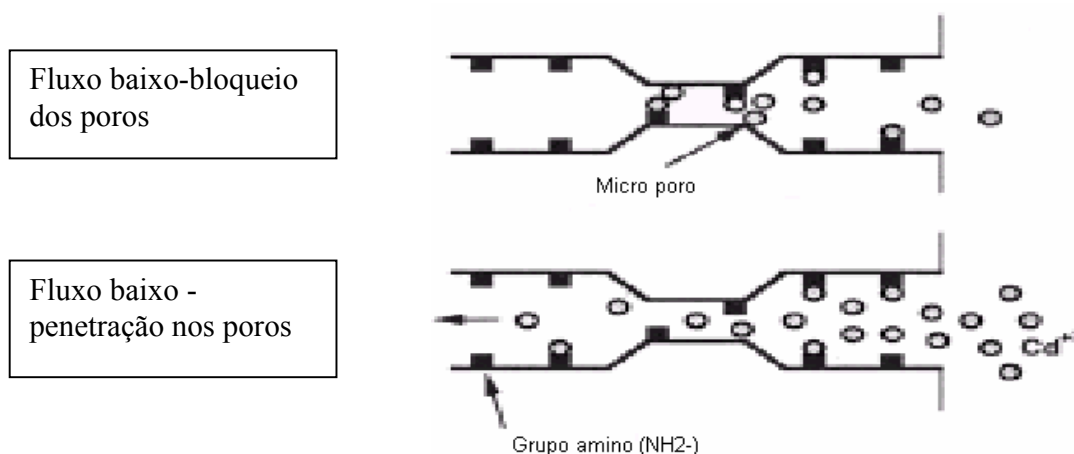
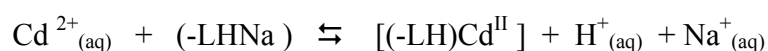


Figura 10. Mecanismo proposto para o Bloqueio dos Poros pelos íons Cádmio(II) nas microesferas de Quitosana.

Como os valores de capacidade máxima de adsorção (Q_{max}) não puderam ser calculados pelas equações de Langmuir e Freundlich, então os valores de capacidade de adsorção (Q) foram estimados em relação aos dados obtidos experimentalmente para todos os adsorventes. A capacidade de adsorção de QT-NCM-s alcançou um valor estimado de 193,7 mg Cd/g, cerca de 4,6 vezes maior do que para QT-GA (48,15 mg Cd/g QT-GA), conforme observado na Tabela 1. Esse aumento da capacidade de adsorção pode ser atribuído à N-carboximetilação da quitosana, pois a introdução do grupo $NHCH_2CO_2H$ conduz a formação de anéis quelatos estáveis de cinco membros (32).

O equilíbrio de adsorção pode ser descrito de forma simplificada como :



Onde L representa o esqueleto do polímero contendo o grupo quelante.

Observou-se pelos dados da Tabela 1 que a capacidade de adsorção para QT-NCM-s obtido com um intervalo de 2 meses em relação ao QT-NCM, caiu drasticamente, cerca de 71,5%, indicando a redução da estrutura porosa do material.

Para superar o problema do colapso da estrutura dos poros das microesferas, foi utilizado um método alternativo de secagem proposto recentemente por Guibal e colaboradores (30). Para efeito de comparação, a QT-NCM foi rehidratada por 48 h antes

dos experimentos de adsorção. Foram obtidas, isotermas de adsorção em baixas concentrações, mantendo-se a concentração inicial de Cd(II) em 60 mg.L^{-1} , o volume da solução e variando-se a massa do adsorvente (Tabela 1). O objetivo desses novos experimentos foi verificar a performance de adsorção do material, bem como o ajuste das isotermas ao modelo de Langmuir, em baixas concentrações do íon metálico.

Tabela 1. Dados de isoterma de adsorção para todos os adsorventes estudados.

Adsorvente	C_e (mg Cd/L)	Q (mg Cd/g adsorvente)
Cd - QT-GA-l	96,18	3,82
	194,14	5,86
	287,86	12,14
	381,57	18,43
	476,88	23,12
	577,85	22,15
Cd - QT-NCM (seca)	45,56	4,44
	72,66	8,33
	140,67	17,60
	202,00	98,00
	253,70	193,70
Cd - QT-NCM-s (seca por dois meses)	168,33	15,5
	259,77	30,3
	354,27	38,06
	448,24	51,76
	544,80	55,20
Cd-QT-NCM-sac * (seca com sacarose)	56,62	128,40
	54,02	76,50
	49,72	59,75
	48,81	42,87
	45,33	26,31
	45,28	18,66
Cd-QT-NCM-r * (reidratada)	53,95	92,90
	53,80	47,20
	51,57	21,63
	50,73	18,98
	52,91	30,75

*Variando a massa - alíquotas de 100,0 mL da solução $60,0 \text{ mg/L}$ (pH = 5) de Cd(II) foram adicionadas em um frasco contendo 5;10; 20; 30; 40, 50 mg do material adsorvente.

Como pode se observar pelos dados da Tabela 1, a performance de adsorção no equilíbrio é cerca de 38% maior para o material seco com sacarose, sugerindo que esse

processo pode restaurar, em parte, a sua estrutura porosa. Além disso, verifica-se que a QT-NCM possui uma boa capacidade de adsorção em baixas concentrações de Cd(II) sugerindo a possibilidade de sua utilização na remoção de metais em baixas concentrações. Estes resultados concordam com os obtidos nos estudos de cinética e equilíbrio de adsorção realizados por Guibal et al (30) para os íons Pd^{2+} e Pt^{2+} , utilizando microesferas reticuladas úmidas, secas a 60°C , secas a 60°C e rehidratadas e saturadas com sacarose e rehidratadas. Estes autores observaram que a incorporação de sacarose, durante a etapa de secagem, manteve parcialmente a estrutura das microesferas, tornando possível a rehidratação.

Capacidade de adsorção em coluna. A técnica do uso de coluna, por permitir um procedimento de extração, separação seletiva, pré-concentração de íons metálicos de matrizes aquosas e a possibilidade da utilização de grandes volumes de amostra, torna-se um método mais vantajoso que o de sistema em batelada.

A capacidade de adsorção dos materiais liofilizados (QT-GA-l, QT-GA-u, QT-GA-r, QT-GA-sac, QT-NCM-u, QT-NCM-r e QT-NCM-sac) para o íon Cd(II), em pH 5, para os sistemas em coluna (contínuo) são comparadas na Tabela 2. Verifica-se um aumento acentuado na capacidade máxima de adsorção para QT-NCM-u em relação à QT-GA-u (3,25 mg/g). A capacidade máxima de adsorção de QT-NMC-u para Cd(II) em sistema de coluna é 17,3 vezes maior do que a de QT-GA-u. Esse aumento bastante significativo pode ser atribuído à modificação química da quitosana que foi confirmada por dados de infravermelho.

A QT-NCM pode ser considerada como um polissacarídeo contendo grupos glicina ($\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$) no C-2, que são potencialmente agentes quelantes. Muzzarelli e colaboradores (31,32), utilizando QT-NCM reticulada na forma de pó, relataram uma capacidade de adsorção para Cu(II) em sistema de coluna 40 vezes maior do que a quitosana. Esses resultados têm sido interpretados pela significativa liberdade do grupo glicina, resultando em baixa rigidez conformacional bem como devido a alta concentração local de grupos quelantes (33).

Em relação ao processo de secagem das microesferas úmidas, os dados para QT-GA-l e QT-GA-u confirmam que a liofilização é o método de secagem mais eficiente em relação ao aumento da capacidade de adsorção. A secagem a temperatura ambiente não reduziu a capacidade de adsorção de QT-GA, enquanto que a de QT-NCM foi reduzida de cerca de

31%. A secagem com sacarose (QT-NCM-sac) proporcionou um aumento de 37,6% em relação ao material seco a temperatura ambiente (QT-NCM-s). Verifica-se também que a sacarose melhora a performance em coluna para QT-NMC, em contraste para QT-GA. Portanto o tratamento com sacarose, nas condições testadas, não restaurou totalmente as propriedades de difusão das microesferas de úmidas (QT-NCM-u).

A percentagem de recuperação do metal para o adsorvente foi obtida na faixa de 94-107%. Os estudos de regeneração (Tabela 3) mostram que as microesferas de QT-NCM mantêm a capacidade de adsorção até o quinto ciclo indicando uma alta estabilidade do adsorvente em relação ao eluente empregado indicando que o material pode ser reutilizado. Isso pode ser atribuído à redução dos grupos imina, susceptíveis à hidrólise, formados nas etapas de reticulação e N-carboximetilação da quitosana.

Uma comparação entre os resultados de adsorção mostra que em sistema de batelada, a capacidade máxima de adsorção de Cd(II) para QT-NCM é cerca de 3,5 vezes maior do que para o sistema em coluna. A performance adsorção superior deste material em sistema de batelada, quando comparada ao de coluna (sistema dinâmico), pode ser explicado pelo fato do tempo de contato ser menor do que no sistema estático (batelada).

Tabela 2. Valores de capacidade máxima de adsorção e recuperação do íon Cd(II) em sistema de coluna, pH = 5,0 (Fluxo: 1 mL/min).

Adsorvente	Q (mg/g)
QT-GA-l	12,36 ± 1,84
QT-GA-u	3,25 ± 0,51
QT-GA-r	2,93 ± 0,87
QT-GA-sac	-
QT-NCM-u	56,05 ± 1,85
QT-NCM-r	17,40 ± 1,68
QT-NCM-sac	23,94 ± 1,55

Tabela 3. Valores de capacidade máxima de adsorção e recuperação do íon Cd(II) por QT-NCM em sistema de coluna (pH = 5,0) em repetidos ciclos de adsorção e recuperação (Fluxo: 0,5 mL/min).

Ciclos	Q (mg /g)	% Recuperação
1	66,31± 5,99	107,50
2	73,25 ± 7,83	95,91
3	59,39 ± 6,13	97,91
4	58,30 ± 4,25	111,32
5	66,04 ± 2,29	79,48

Comparação com outras resinas quelantes. Uma grande variedade de adsorventes com uma ampla faixa de capacidades de adsorção para cádmio são encontrados na literatura usando o modo de operação estático (batelada) porém existem poucos dados (1, 31, 38) em sistema dinâmico (em coluna). Comparando os dados apresentados na tabela 4, nota-se que as capacidades obtidas com QT-NCM são satisfatórias.

A capacidade em coluna é cerca de 50% da relatada para resina comercial Chelex-100 em pH 7,5. Entretanto sabe-se quando o modo de operação dinâmico é empregado vários fatores afetam a capacidade, como a velocidade do fluxo, o diâmetro das partículas, a concentração e o pH da solução inicial. Além disso, deve-se considerar o alto custo das resinas quelantes.

Tabela 4. Valores de capacidades máximas de adsorção de outras resinas quelantes para Cd(II).

Resina	Q (mg /g)	Sistema de adsorção
QT-NCM-sac	128,4	Batelada
QT-NCM-u	56,05	Coluna
PHEMA-Cibacron Blue F3GA	10,90	Coluna
PHEMA-etilediamina	18,40	Batelada
PHEMA-tiazolidina	44,62	Batelada
PHEMA-IDA	210,19	Batelada
Chelex-100	112,40	Coluna

CONCLUSÕES

Um novo adsorvente (N-Carboximetil-quitosana reticulada com glutaraldeído) foi obtido na forma de microesferas (QT-NCM) e caracterizado por Espectroscopia de Absorção no Infravermelho.

O adsorvente apresentou capacidade de adsorção maior para o íon Cd (II) em sistemas de coluna e de batelada quando comparada ao material de partida, QT-GA. O valor de Q, para o sistema em coluna de QT-NCM-u foi de 56,05 mg Cd/g, cerca de 17,3 vezes maior do que para a QT-GA-u (3,25 mg Cd/g). Para o sistema em batelada, obteve-se um valor de 193,7 mg Cd/g QT-NCM, cerca de 4,6 vezes maior do que o obtido para QT-GA (42,15 mg Cd/g). Foi observado que a secagem a temperatura ambiente de QT-NCM por longo tempo reduz drasticamente sua capacidade de adsorção e que a secagem após saturação com sacarose não restaurou totalmente as propriedades de difusão das microesferas úmidas.

Demonstrou-se também a eficiência do eluente HCl/NaCl 0,5M para a dessorção do íon Cd(II) em sistema de coluna e a regenerabilidade da QT-NCM em quatro ciclos de utilização. Isso demonstra o potencial desse material como adsorvente para a remoção e recuperação de Cd(II) de águas poluídas.

Agradecimentos. Os autores agradecem ao Conselho Nacional para o Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Coordenação e Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado do Ceará (FUNCAP) e Parque de Desenvolvimento Tecnológico do Ceará (PADETEC) pelo apoio dado para realização do trabalho.

BIBLIOGRAFIA

1. Saglam, A., Bektas, S., Patir, S., Genç, O. e Denizli, A., Reactive & Functional Polymers, **47**, 185 (2001)

2. Mckay, G. “*Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters*”. Ed. CRC Press, London (1996)
3. Wase, J. e Forster, C. “*Biosorbents for Metal Ions*”. Ed. Taylor & Francis Ltd, London, (1997)
4. Muzzarelli, R.A.A. “*Chitin*”. Ed. Pergamon Press, England, (1978).
5. Mathur N.K. e Narang, C.K. “*Chitin and Chitosan*”, J. Chem. Educ., **67**, 938 (1990)
6. Craveiro A.A., Craveiro A.C e Queiroz D.C. “*Quitosana, a Fibra do Futuro*”, editor Padetec (UFC), Fortaleza-CE (1999)
7. Maezaki Y., Tsuji K., Nakagawa Y., Kawai Y., Akimoto M., Tsugita T., Takekawa W., Terada A., Hara H., Mitsuoka T., Biosc. Biotech. Biochem., **57(9)**, 1439 (1993)
8. Nauss J.L., Thompson J.L e Nagyvary J., Lipids, **18(10)**, 714 (1983).
9. Furda I., American Chemical Society, 105 (1983).
10. Ribeiro A.J., Neufeld R.J., Arnaud P. e Chaumeil J.C., Intern. J. Pharmaceuticals, **187**, 115 (1999)
11. Ganza-Gonzalez A., Anguiano-Igea S., Otero-Espinar F.J. e Mendez J.B., Eur. J. Pharmaceutics & Biopharmaceutics, **48**, 149 (1999)
12. Angelo A.J.St. e Bailey M.E. “*Warmed-Over Flavor of Meat*”. Ed. Academic Press, New York (1987)
13. Guibal E., Separation and Purification Technology, **38**, 43 (2004)
14. Kurita K., Kayama Y e Taniguchi A., J. Appl. Polym. Sci., **31**,1169 (1986)
15. Masri M.S., Reuter F.W e Friedman M., J. Appl. Polym. Sci., **18**, 675 (1974)
16. Kurita K., Prog. Polym. Sci., **26**, 1921 (2001)
17. Baba Y e Hirakawa H., Chem. Lett., **10**, 1905 (1992)
18. Kawamura Y., Mitsuhashi M., Tanibe H e Yoshida H., Ind. Eng. Chem. Res, **32(2)**, 386 (1993)

19. Ishii H., Minegishi M., Lavitpichayawong, B e Mitani T., Int. J. Biol. Macromol., **17(1)**, 21 (1995)
20. Saucedo I., Guibal E., Roulph C. e Lecloirec P., Environmental Technology, **13(12)**, 1101 (1992)
21. Guibal E. Saucedo I., Janssocharrier M., Delanghe B e Lecroirec P., Water Sci. Technol., **30(9)**, 183 (1994)
22. Lasco C.L., Pesic B.M e Oliver J., J. Appl. Polym. Sci., **48**, 1565 (1993)
23. Qian S., Huang G., Jiang J., He F. e Wang Y., J. Appl. Polym. Sci., **77**, 3216 (2000)
24. Rorrer G. L, Hsien T-Y. e Way J.D., Ind.Eng. Chem. Res., **32**, 2170 (1993)
25. Hsien T.Y. “*Synthesis of Porous Magnetic Chitosan Beads and Application to Cadmium Ion Adsorption*”. M.S. Thesis, Department of Chemical Engineering, Oregon State University (1992)
26. Guibal E., Milot C. e Tobin J.M., Ind. Chem. Res., **37(9)**, 1454 (1998)
27. Kurita K. e Sannan T., J. Appl. Polym. Sci., **23**, 511 (1979)
28. Piron E., Aecomiflotti M. e Domard A., Langmuir, **13(6)**, 1653 (1997).
29. Piron E. e Domard A., Int. J. Biol. Macromol., **21**, 327 (1997)
30. Ruiz M.R., Sastre A. e Guibal E., Separation Science & Technology, **37(9)**, 2143 (2002)
31. Muzzarelli R.A.A., Tanfani F., Emanelle M. y Mariotti S., Carbohydrate Research., **107**, 199 (1982)
32. Muzzarelli R.A.A., Tanfani F. e Emanuelle M., Biotechnol. Bioeng., **27**, 1115 (1985).
33. Delben F., Muzzarelli R.A.A. e Terbojevich M., Carbohydr. Polym., 11205 (1989).
34. Saatçılar Ö., Satiroğlu N., Bektaş S., Genç Ö. e Denizli A., Reactive & Functional Polymers, **50**, 41 (2001)
35. Josué A., Laranjeira M.C.M., Fávere V.T. e Kimura I.Y., Polímeros: Ciência e Tecnologia, **10(3)**, 116 (2000)
36. Canella K.M.N.C. e Garcia R.B., Química Nova, **24(1)**, 13 (2001)
37. Malla M.E., Alvarez M.B e Batistoni D.A., Talanta, **557**, 277 (2002)

38. Wang C-C., Chen C-Y. e Chang C-Y., J. Appl. Polym. Sci., **84**, 1353 (2002)