

TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO DE ÍONS VANÁDIO EM FILMES DE QUITOSANA

CARLOS EDUARDO GONÇALVES COMIOTTO¹; MATHEUS ALVES LOPES²;
 HENRIQUE SALGADO²; TITO ROBERTO SANT'ANNA CADAVAL JR.²;
 GUILHERME LUIZ DOTTO²; LUIZ ANTONIO DE ALMEIDA PINTO³

¹Universidade Federal do Rio Grande – cecomiotto@hotmail.com

²Universidade Federal do Rio Grande – salgado_sls@hotmail.com

²Universidade Federal do Rio Grande – matheuslopes@furg.br

²Universidade Federal do Rio Grande – titoeq@gmail.com

²Universidade Federal do Rio Grande – guilherme_dotto@yahoo.com.br

³Universidade Federal do Rio Grande – dqmpinto@furg.br

1. INTRODUÇÃO

O vanádio é um metal muito utilizado em diversas áreas do setor industrial (AL-KHARAFI e BADAWY, 1997). Desta forma, se torna inevitável sua presença nos efluentes dos mais diversos sistemas produtivos. A produção de ácido fosfórico e a queima de combustíveis fósseis em plantas termoelétricas são alguns exemplos de processos onde este metal pode estar presente, gerando efluentes com concentrações acima das permitidas (ZUBOT et al., 2012), acarretando danos à saúde de animais e seres humanos, e, podendo, por vezes, ser fatal. Nesse contexto, estes efluentes devem ser tratados antes do descarte no meio ambiente. Métodos convencionais de remoção tais como extração por solventes e resinas de troca iônica são economicamente desfavoráveis, uma vez que, embora as concentrações sejam altas em níveis toxicológicos, são baixas para que ocorra uma remoção satisfatória. Sendo assim, a adsorção apresenta-se como uma operação promissora (CADAVAL JR. et al., 2013). Atualmente, diversos adsorventes alternativos vem sendo estudados. Dentre estes, a quitosana tem mostrado um interessante potencial devido sua alta capacidade adsorvente e cinética rápida, além de ser oriunda de fontes renováveis (CRINI e BADOT, 2008). Entretanto, quando utilizada em pó, a separação da quitosana da solução após o processo de adsorção se torna onerosa, devido à necessidade de operações como centrifugação ou filtração. O desenvolvimento de diferentes materiais pode auxiliar essa separação de fases. Assim, a utilização de filmes de quitosana como adsorvente torna-se uma alternativa viável pois, através de um simples gradeamento, é possível recuperar o adsorvente (DOTTO et al., 2013). Com isso, o objetivo deste trabalho é a realização do estudo da termodinâmica de adsorção de íons vanádio em filmes de quitosana.

2. METODOLOGIA

A quitosana foi obtida a partir de resíduos de camarão (*penaeus brasiliensis*) segundo (WESKA et al., 2007). A mesma apresentou massa molar de 150 ± 4 kDa, grau de desacetilação de $85 \pm 1,2\%$ e diâmetro de partícula de 100 ± 13 μm . Os filmes de quitosana foram produzidos utilizando a técnica *casting* (MOURA et al., 2011) e caracterizados com relação a propriedades mecânicas pelos testes de tensão de ruptura e alongamento (Norma D-882-02 ASTM) e a espessura foi determinada utilizando um paquímetro digital com resolução 0,001 mm.

Primeiramente, foi preparada uma solução estoque de $1,0$ g L^{-1} de vanádio (pureza de 99,0%) (Merck, Alemanha). O pH foi ajustado utilizando-se solução

tampão fosfato dissódico/ácido cítrico ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). O filme de quitosana foi dividido em porções de tamanho $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$. Para os experimentos de equilíbrio, foi fixada a concentração inicial do filme em 300 mg L^{-1} e pH 6. A concentração inicial de vanádio variou de 50 a 400 mg L^{-1} . Os frascos foram agitados a 200 rpm (Fanem, 315 SE, Brasil) em diferentes temperaturas (293, 313 e 333 K) até atingir o equilíbrio. A concentração remanescente de vanádio foi analisada por espectroscopia de absorção atômica.

As capacidades de adsorção nos equilíbrios (q_e) foram determinadas segundo a equação 1, onde V é volume de solução, m é a massa de adsorvente, C_0 é a concentração inicial de vanádio e C_e a concentração no equilíbrio.

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (1)$$

A energia livre de Gibbs (ΔG) foi determinada segundo a equação 2, onde T representa a temperatura, R é a constante universal dos gases, $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ é a massa específica da água na temperatura do experimento e K_D é a constante de equilíbrio termodinâmico, obtido pela inclinação da primeira porção linear de q_e vs. C_e .

$$\Delta G^0 = -RT \ln(\rho_{\text{H}_2\text{O}} K_D) \quad (2)$$

Os valores de variação de entalpia (ΔH) e variação de entropia (ΔS) foram determinados segundo o gráfico de Van't Hoff's utilizando a equação 3.

$$\ln(\rho_{\text{H}_2\text{O}} K_D) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (3)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi observado que o filme apresentou tensão de ruptura de $30,1 \pm 2,1 \text{ MPa}$ e alongamento de $10,5 \pm 1,8\%$. Estas propriedades se mantiveram após a adsorção e a espessura do filme foi de $60 \pm 1 \text{ }\mu\text{m}$.

O gráfico de Van't Hoff e os parâmetros termodinâmicos são mostrados na Fig. 1 e Tabela 1, respectivamente. O valor de R^2 do ajuste linear foi de 0,9892.

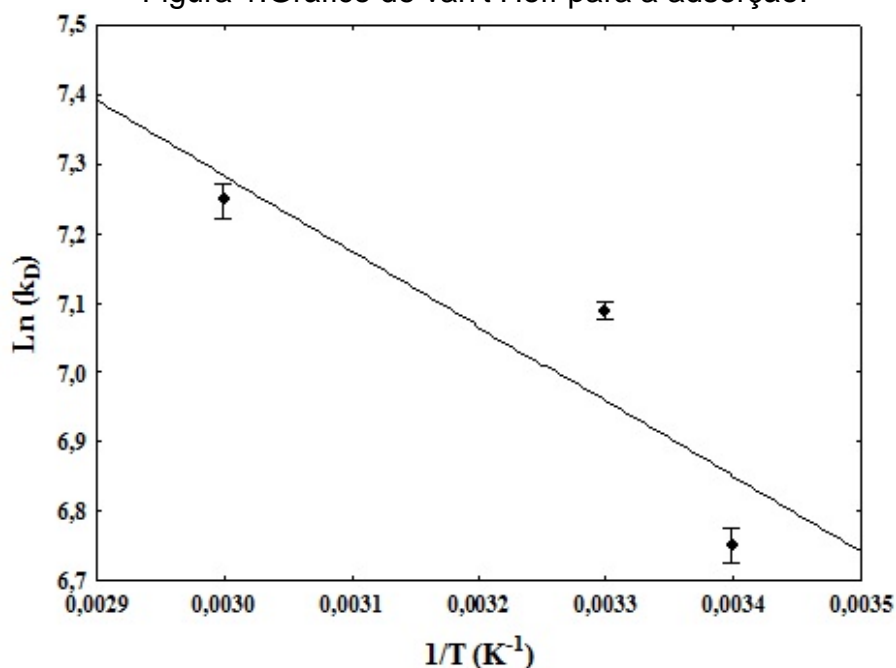
Valores negativos de ΔG^0 indicam que o processo de adsorção é favorável e espontânea. O valor positivo ΔH^0 mostrou que a adsorção foi um processo endotérmico. A magnitude da ΔH^0 sugerido que os mecanismos de adsorção físicas estão envolvidos na adsorção dos íons de vanádio em filmes de quitosana. O valor positivo ΔS^0 demonstram a elevação da desordem do sistema após a adsorção (CARDOSO et al., 2012).

Tabela 1: Parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção

Temperature (K)	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)*	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)*	ΔS^0 (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)*
293	-16.44±0.01		
313	-18.45±0.01	9.02±0.10	0.09±0.01
333	-20.07±0.02		

*média ± erro padrão (n=3).

Figura 1: Gráfico de van't Hoff para a adsorção.



4. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi avaliada a termodinâmica de adsorção de íons vanádio em filmes de quitosana. Os valores de ΔG^0 , ΔH^0 e ΔS^0 mostraram que a adsorção dos íons de vanádio em filmes de quitosana foi um processo espontâneo, endotérmico e ocorreu aumento na desordem na interface sólido-líquido durante a adsorção.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-KHARAFI, F.M., BADAWY, W.A. Electrochemical behavior of vanadium in aqueous solutions of different pH. **Electrochemical Acta**, Kuwait, v.42, p. 579-586, 1997.

CADAVAL T. R. S.; ALISSON S. C.; DOTTO G. L.; PINTO L. A. A. Adsorption of Cr (VI) by chitosan with different deacetylation degrees. **Desalination and Water Treatment**, Rio Grande, DOI:10.1080/19443994.2013.778797, 2013.

CARDOSO, N.F., LIMA, E.C., ROYER, B., BACH, M.V. DOTTO, G.L., PINTO, L.A.A., Calvete, T. Comparison of *Spirulina platensis* microalgae and commercial activated carbon as adsorbents for the removal of reactive red 120 dye from aqueous effluents. **Journal of Hazardous materials**, Rio Grande, v.241-242, p. 146-153, 2012.

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. **Progress in Polymer Science**, Paris, v.33, p. 399-447, 2008.

DOTTO, G.L., MOURA, J.M., CADAVAL, T.R.S., PINTO, L.A.A. Application of chitosan films for the removal of food dyes from aqueous solutions by adsorption. **Chemical Engineering Journal**, Rio Grande, v.214, p.8-16, 2013.

MOURA C. M.; MOURA J. M.; SOARES N. M.; PINTO L. A.A. Evaluation of molar weight and deacetylation degree of chitosan during chitin deacetylation reaction: Used to produce biofilm. **Chemical Engineering and Processing**, Rio Grande, v.50, p.351-355, 2011.

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. **Journal of Food Engineering**, Rio Grande, v.80, p. 749-753, 2007.

ZUBOT, W., MACKINNON, M.D., CHELME-AYALA, P., SMITH, D.W. EL-DIN, M. G. Petroleum coke adsorption as a water management option for oil sands process-affected water. **Science of the Total Environment**, Alberta, v. 427-428, p. 364-372, 2012.