

## ESTUDO DO EQUILÍBRIO NA ADSORÇÃO DE ÍONS VANÁDIO EM FILMES DE QUITOSANA

EDUARDO LOPES ARAÚJO<sup>1</sup>; GABRIELA GNOATTO<sup>2</sup>; FILIPE ECHART<sup>2</sup> TITO  
 ROBERTO SANT'ANNA CADAVAL JR.<sup>2</sup>; GUILHERME LUIZ DOTTO<sup>2</sup>; LUIZ  
 ANTONIO DE ALMEIDA PINTO<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Rio Grande – *dudu\_l.a@hotmail.com*

<sup>2</sup>Universidade Federal do Rio Grande – *gabrielagnoatto@live.com*

<sup>2</sup>Universidade Federal do Rio Grande – *filipe.echart@hotmail.com*

<sup>2</sup>Universidade Federal do Rio Grande – *titoeq@gmail.com*

<sup>2</sup>Universidade Federal do Rio Grande – *guilherme\_dotto@yahoo.com.br*

<sup>3</sup>Universidade Federal do Rio Grande – *dqmpinto@furg.br*

### 1. INTRODUÇÃO

A geração de contaminantes de natureza inorgânica é um dos maiores problemas enfrentados pelas indústrias. Nos efluentes destas estão presentes uma série de metais de transição, causadores de danos ao meio ambiente e a vida (BAIG et al., 2013) Dentre estes, o vanádio ocupa lugar de destaque, tanto por sua constante presença em processos petroquímicos e siderúrgicos quanto por sua toxicidade (ZUBOT et al., 2012). Nesse contexto, o efluente precisa ser tratado antes do seu descarte no meio ambiente.

Operações como precipitação química, resinas de troca iônica ou tratamento eletroquímico, tornam-se ineficientes e economicamente desfavoráveis. Nestas condições a adsorção se apresenta como uma técnica promissora, tendo em vista o ponto econômico e ambiental, principalmente quando utilizados adsorventes renováveis (CADAVAL JR. et al., 2013).

Diversos adsorventes alternativos têm sido estudados e nesse contexto a quitosana ganha destaque devido a sua versatilidade, alta eficiência, cinética rápida, disponibilidade e custo benefício (GUIBAL, 2004). Entretanto, quanto utilizada na forma de pó, dificulta o processo de separação das fases após a adsorção. Assim, o uso da quitosana como filme torna-se uma alternativa para facilitar a separação após adsorção, pois através de um simples gradeamento é possível recuperar o adsorvente (DOTTO et al., 2013).

Levando em consideração a importância do equilíbrio no processo de adsorção, este trabalho tem como objetivo estudar o equilíbrio da adsorção de íons vanádio em filmes de quitosana. Para ajustar os dados experimentais foram utilizados os modelos de Freundlich e Brunauer–Emmett–Teller (BET).

### 2. METODOLOGIA

#### 2.1 Preparação e caracterização dos filmes de quitosana

A quitosana foi obtida de resíduos de camarão, pela desmineralização, desproteíntização, desodorização, desacetilação, purificação e etapas de secagem (WESKA et al., 2007; MOURA et al., 2011). O filme de quitosana foi produzido pela técnica *casting*.

A tensão de ruptura e o alongamento dos filmes de quitosana foram medidos pelo analisador de textura de acordo com a norma D-882-02 ASTM. A espessura pelo paquímetro digital com resolução 0,001 mm.

## 2.2 Experimentos de adsorção

Para os experimentos de adsorção, filmes em concentração de 300 mg/L, foram adicionados em solução de vanádio com concentrações iniciais entre 50-400 mg/L. O pH foi ajustado em 6 e os ensaios foram realizados em temperaturas de 20°C, 40°C e 60°C, sob uma taxa de agitação de 200 rpm até o equilíbrio.

Após, as concentrações remanescentes de vanádio foram determinadas por espectroscopia de absorção atômica. A capacidade de adsorção foi determinada pela equação (1).

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

onde,  $C_0$  é a concentração inicial de vanádio,  $C_e$  é a concentração final de vanádio,  $V$  o volume de solução e  $m$  a massa de adsorvente.

## 2.3 Estudo do equilíbrio

Modelos de adsorção isotérmica são amplamente utilizados para descrever processos de adsorção e investigar o equilíbrio da adsorção (CRINI e BADOT, 2008). Neste trabalho, dados de equilíbrio foram obtidos em 20, 40 e 60°C e as curvas foram fixadas pelos modelos isotérmicos de Freundlich e Brunauer–Emmett–Teller (BET).

O modelo de Freundlich assume que a superfície de adsorção é heterogênea e pode ser representado pela equação (2).

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

onde,  $k_F$  é a constant de Freundlich  $((\text{mg g}^{-1})(\text{mg L}^{-1})^{-1/n})$  e  $1/n$  é o fator de heterogeneidade

O modelo de BET é uma extensão da teoria de Langmuir para sistemas de adsorção em multicamadas e pode ser representado pela equação (3).

$$q_e = \frac{q_{\text{BET}} K_1 C_e}{(1 - K_2 C_e)(1 - K_2 C_e + K_1 C_e)} \quad (3)$$

onde,  $q_{\text{BET}}$  é a capacidade de adsorção da monocamada ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $K_1$  e  $K_2$  são as constantes de BET ( $\text{L mg}^{-1}$ ).

Os parâmetros de equilíbrio foram determinados por regressão não linear, usando Statistic 7.0 (Statsoft, USA). Coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e o erro relativo médio (ARE) foram usados para selecionar o melhor modelo isotérmico.

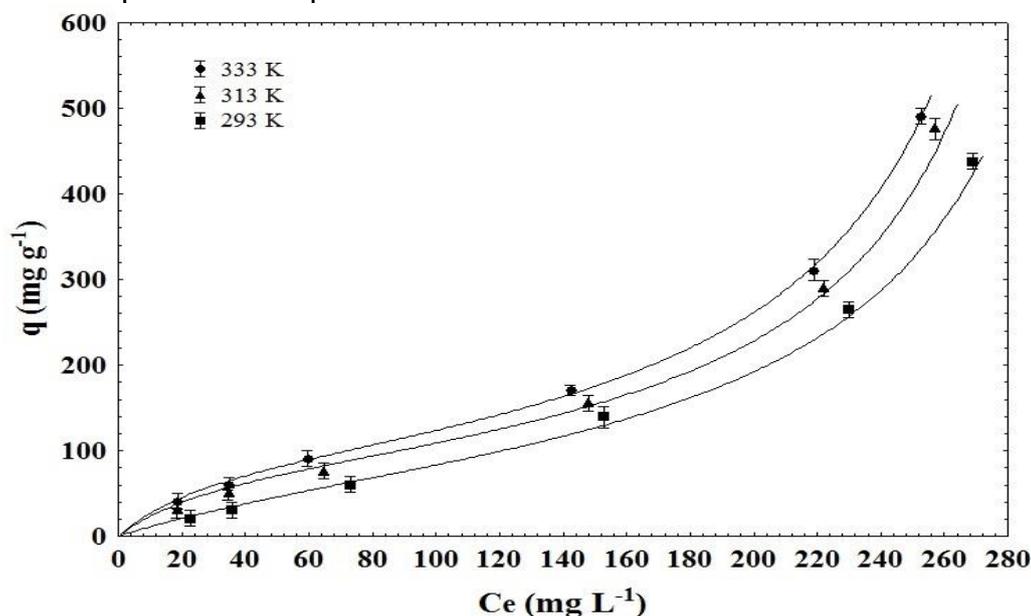
## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Caracterização dos filmes de quitosana

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

### 3.2 Isotermas de adsorção

A figura 1 apresenta os dados experimentais de equilíbrio para adsorção de íons vanádio por filme de quitosana



Os modelos de Freundlich e BET foram utilizados para representar o equilíbrio da adsorção de íons vanádio por filmes de quitosana, sob diferentes temperaturas. Os parâmetros de isotermas para adsorção do vanádio por filme de quitosana são mostrados na tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros de isotermas para adsorção do vanádio por filme de quitosana

Modelo	20°C	40°C	60°C
<b>Freundlich</b>			
$k_F$ (mg g <sup>-1</sup> )(L mg <sup>-1</sup> ) <sup>-1/n</sup>	0.031	1.401	0.549
N	0.592	0.939	0.833
R <sup>2</sup>	0.939	0.900	0.914
ARE (%)	13.73	13.30	14.29
<b>BET</b>			
K <sub>1</sub> (L mg <sup>-1</sup> )	0.013	0.032	0.033
K <sub>2</sub> × 10 <sup>3</sup> (L mg <sup>-1</sup> )	2.97	3.12	3.15
q <sub>BET</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	90.13	90.90	102.25
R <sup>2</sup>	0.985	0.982	0.981
ARE (%)	8.32	8.21	9.01

Baseado nos resultados da tabela 2, ( $R^2$  e ARE) é possível afirmar que o modelo de BET é o mais apropriado para ajustar os dados experimentais.

#### 4. CONCLUSÕES

Neste trabalho, a remoção de vanádio a partir de soluções aquosas, por adsorção, utilizando filmes de quitosana foi estudado. O modelo de BET foi o mais adequado para representar as isotermas de equilíbrio de adsorção ( $R^2 > 0,98$  e  $EMR < 10\%$ )

A capacidade adsorção foi favorecida pela elevação da temperatura alcançando um valor máximo de monocamada 102.25 mg/g à 60°C.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAIG, S.A., WANG, Q., LV, X., XU, X. Removal of hexavalent chromium by limonite in aqueous solutions. **Hydrometallurgy**, v.138, p.33-39, 2013.

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.

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.

GUIBAL, E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. **Separation and Purification Technology**, v.38, p.43-74, 2004.

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.