

Estudo de adsorção de Cd^{+2} utilizando carboximetilquitosana: determinação dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio**Study of adsorption of Cd^{+2} using carboxymethyl chitosan: determination of kinetic and equilibrium parameters**

DOI:10.34117/bjdv6n7-856

Recebimento dos originais: 30/06/2020

Aceitação para publicação: 31/07/2020

João Lucas Isidio de Oliveira Almeida

Graduado em Química pela Universidade Estadual do Ceará

Instituição: Universidade Estadual do Ceará

Endereço: Avenida doutor Silas Munguba, 1700-Itaperi, Fortaleza-CE, Brasil.

E-mail: joao.isidio@aluno.uece.br

Carlos Emanuel de Carvalho Magalhães

Doutor em Ciências (Química) pela Universidade Estadual de Campinas

Instituição: Universidade Estadual do Ceará

Endereço: Avenida doutor Silas Munguba, 1700-Itaperi, Fortaleza-CE, Brasil.

E-mail: cecmagal@yahoo.com.br

Flávia Oliveira Monteiro da Silva Abreu

Doutora em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Instituição: Universidade Estadual do Ceará

Endereço: Avenida doutor Silas Munguba, 1700-Itaperi, Fortaleza-CE, Brasil.

E-mail: flavia.monteiro@uece.br

RESUMO

A quitosana (QT) é um polissacarídeo catiônico que vem sendo muito estudado para aplicação como bioadsorvente. Com o intuito de aumentar a eficiência de adsorção, modificações estruturais têm sido realizadas. Neste trabalho foram sintetizadas amostras de carboximetilquitosana (CMQ), variando a razão de ácido monocloroacético:QT (AMC:QT) nas proporções 3:1, 6:1 e 9:1, com o intuito de avaliar a eficiência na adsorção de íons Cd^{+2} em diferentes pHs. Os resultados demonstraram que as amostras apresentam um baixo tempo de equilíbrio, atingido nos primeiros 20 minutos, com porcentagens de adsorção acima de 60% nos valores de pH estudados, atingindo 99% para a CMQ9A em pH 5, mostrando maior eficiência do que a quitosana. Os parâmetros cinéticos demonstraram que a amostra CMQ9A obedece ao modelo cinético de pseudo segunda ordem, sugerindo um processo cuja etapa limitante de velocidade é regida por quimiossorção. O estudo de isoterma demonstrou que a amostra de CMQ9A obedece a isoterma de Freundlich, que descreve o mecanismo de equilíbrio de adsorção, e que possui uma capacidade máxima de adsorção de $769,2 \text{ mg.g}^{-1}$. Sendo assim a carboximetilação aumenta a eficiência de adsorção em relação a QT, o que torna as CMQs potenciais materiais para utilização como bioadsorventes.

Palavras-chave: Adsorção; Carboximetilação; Quitosana; Cádmiio.

ABSTRACT

Chitosan (CT) is a cationic polysaccharide that has been widely studied for application as a bioadsorbent. In order to increase the adsorption efficiency, structural modifications have been carried out. In this work, carboxymethylchitosan (CMC) samples were synthesized, varying the ratio of monochloroacetic acid:CT (MCA: CT) in the proportions 3:1, 6:1 and 9:1, in order to evaluate the efficiency in the adsorption of Cd^{+2} ions in different pHs. The results showed that the samples have a low time of equilibrium, reached in the first 20 minutes, with percentages of adsorption above 60% in the studied pH values, reaching 99% for CMC9 at pH 5, showing greater efficiency than chitosan. The kinetic parameters demonstrated that CMC9A obey the kinetic model of pseudo second order, suggesting a process whose speed limiting step is governed by chemisorption. The isotherm study demonstrated that the CMC9A sample obeys the freundlich isotherm, which describes the adsorption equilibrium mechanism, and that it has a maximum adsorption capacity of 769.2 mg.g^{-1} . Thus, carboxymethylation increases the adsorption efficiency in relation to CT, which makes CMCs potential materials for use in the adsorption process.

Keywords: Adsorption, Carboxymethylation; Chitosan; Cadmium.

1 INTRODUÇÃO

As atividades industriais acabam por lançar no ambiente aquático águas residuais com elevada carga de poluentes, com destaque para os metais tóxicos que possuem elevada toxicidade mesmo em baixas concentrações, baixa biodegradabilidade, e que são de difícil remoção devido a grande estabilidade que apresentam no ambiente aquático, podendo entrar em contato com os animais presentes no corpo hídrico além de afetar também o ser humano causando diversas doenças se ingeridos em grandes quantidades (REDDI et al.,2017).

O cádmio (Cd) é um metal que chama atenção devido ao fato de estar presente no revestimento de diversos materiais, pigmentos, fertilizantes fosfatados entre outros materiais sendo facilmente absorvido pelas plantas e apresentando uma forte tendência em entrar na cadeia alimentar do ser humano. Os efeitos tóxicos causados por sua ingestão podem ser distúrbios gastrointestinais, edema pulmonar, enfraquecimento dos ossos entre outros (PAULINO et al.,2011).

Viabilizar estratégias adequadas de tratamento é essencial para melhor garantia da manutenção da qualidade da água, para isso o tratamento de efluentes contendo íons metálicos pode ser realizado por vários métodos como precipitação química, separação por membrana, evaporação, eletrólise, entre outros. Nesse enfoque a busca por processos mais eficazes e de baixo custo têm sido o propósito de diversos estudos. Uma dessas propostas é o processo de adsorção, sendo muito requisitado principalmente quando a alta seletividade na captação/imobilização de metais específicos é necessária, ganha atenção devido ao menor custo de operação e maior eficiência quando comparado com outros processos como troca iônica, precipitação química entre outros, além da possibilidade da utilização de materiais biodegradáveis (MONIER, 2012).

Os adsorventes a base de polímeros naturais têm atraído interesse significativo para utilização nesse processo e biopolímeros, como a QT, têm recebidos uma atenção particular devido a biodegradabilidade, baixa toxicidade e baixo custo de produção (MUZZARELLI, 2011; VILAÇA; RODRIGUES; FERREIRA, 2020). A QT é um biopolímero composto obtido através da reação de desacetilação da quitina em meio alcalino, muito presente na carapaça de crustáceos, que apresenta grupos funcionais amino (-NH₂) e hidroxilas (-OH) que podem atuar como sítios de adsorção de metais tornando-a um material atrativo para esta aplicação (GOPAL et al.,2017).

Apesar de a QT apresentar bons resultados quando aplicada na adsorção de metais, como já foi relatado na literatura, modificações estruturais podem ser realizadas visando a inserção de novos grupos funcionais com o intuito de aumentar a capacidade de adsorção, aplicá-la em ampla faixa de pH e melhorar a seletividade, sendo que a carboximetilação apresenta algumas vantagens em relação a outras modificações, pois os grupos carboximéticos apresentam afinidade para uma maior quantidade de íons metálicos além de ser uma síntese rápida, fácil execução e que não demanda um grande consumo de reagentes (YAN et al.,2011).

Existem poucos estudos na literatura relatando a aplicação de CMQ na adsorção de íons metálicos (BORSAGLI et al., 2015; WASIKIEWICZ et al., 2005) e estes não apresentam estudos completos abordando a influência do grau de substituição das amostras na eficiência de adsorção, o comportamento em meio ácido, básico e neutro além de não abordarem os modelos cinéticos e de equilíbrio que descrevem o processo. No geral a CMQ é aplicada sob forma de compósitos tendo poucos estudos na literatura reportando sua utilização na forma de pó isolado para adsorção. Com isso, o presente trabalho tem como objetivo sintetizar amostras de CMQ sob diferentes proporções de ácido monocloroacético e QT, a fim de avaliar a sua influência no grau de substituição e realizar estudos de adsorção para íons Cd⁺² com o intuito de identificar as melhores condições de pH e determinar os parâmetros cinéticos e de equilíbrio que descrevem o processo.

2 METODOLOGIA

2.1 REAGENTES

Quitosana (QT) (Polymar, MM: 3,3 x 10⁵ g.mol⁻¹), Ácido monocloroacético (AMC) (Dinâmica), Álcool Isopropílico (Neon), Álcool Metílico (Neon), Hidróxido de Sódio (Cromoline), Hidróxido de Potássio P.A (Vetec), Ácido Clorídrico P.A (Dinâmica), Cloreto de Cádmio Monohidratado (Merck), Solução padrão de Cd⁺² (J.T. Baker).

2.2 SÍNTESE DAS CMQs

A QT foi modificada via síntese de williamson seguindo a metodologia descrita por Abreu et al., 2009. Em um erlenmeyer de 125 mL foram adicionados 40 mL de álcool isopropílico seguido de 2g de quitosana mantendo a suspensão sob agitação. Em seguida foram gotejados gradualmente 25 mL de NaOH 5 mol.L⁻¹ durante 30 minutos e a suspensão continuou sob agitação. Após 30 minutos foi adicionado ácido monocloroacético em diferentes razões em massa (m:m), representadas na Tabela 1, gradualmente por um período de 10 minutos e a mistura reacional foi aquecida até 40 °C por um período de 4 horas. Após esse período as amostras foram filtradas, lavadas com metanol e secas em uma estufa a 25 °C.

Tabela 1 - Razão em massa das CMQs e respectivos códigos

AMOSTRA	RAZÃO AMC:QT (m:m)
CMQ3A	3:1
CMQ6A	6:1
CMQ9A	9:1

2.3 EFEITO DO TEMPO DE CONTATO

Este teste foi realizado com o intuito de avaliar o comportamento do adsorvente em relação ao tempo em que o mesmo atinge o equilíbrio de adsorção. Para a realização dos testes foram utilizados 50 mg de amostra em 50 mL de solução de Cd⁺² com concentração de 100 mg/L em pH 5 retirando-se alíquotas em intervalo de 5, 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100 e 120 minutos. A concentração residual de Cd⁺² foi determinada por Espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) utilizando-se um espectrômetro de absorção atômica com chama Shimadzu AA – 7000 com comprimento de onda de 228,8 nm, faixa linear de 0,05-0,5 mg.L⁻¹ e chama do tipo ar/acetileno (oxidante). A capacidade de adsorção (q) e a porcentagem de adsorção em determinado tempo (%Ad_t) foram calculadas utilizando as equações 1 e 2, respectivamente:

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

$$\%Ad_T = \frac{C_0 - C_t}{m} \times 100 \quad (2)$$

Onde C₀ corresponde a concentração inicial de Cd⁺² em solução, C_e é referente a concentração de Cd⁺² no equilíbrio, C_t corresponde a concentração do metal em determinado tempo, v é o volume

utilizado e m é a massa em gramas do adsorvente. Após a determinação do tempo de equilíbrio, foram realizados estudos em pH 7 e 8,5 com o intuito de avaliar a eficiência de adsorção em meio ácido, básico e neutro.

2.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética é controlada por diferentes mecanismos e é um importante parâmetro para selecionar as melhores condições de aplicação. O estudo foi realizado analisando três modelos: pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e difusão intrapartícula, que tem sido extensivamente utilizados para descrever os processos de adsorção. O modelo de pseudo primeira ordem pode ser expresso sobre a forma da equação 3:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (3)$$

Onde K_1 (min^{-1}) é a constante cinética de pseudo primeira ordem, q_e e q_t (mg.g^{-1}) são a quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio e em um certo tempo t respectivamente. Foram plotados gráficos de $\ln(q_e - q_t)$ em função do tempo para determinar o coeficiente de correlação (R^2) do modelo.

No modelo cinético de pseudo segunda ordem a etapa limitante de velocidade do processo é a adsorção via quimiossorção, cujo mecanismo envolve o compartilhamento de elétrons entre a superfície do adsorvente e o adsorvato (GOPAL et al., 2017). O modelo de pseudo segunda ordem pode ser representado através da equação 4:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

Onde K_2 ($\text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) é a constante cinética de pseudo segunda ordem. Após a obtenção dos dados é plotado um gráfico de t/q_t em função de t e o modelo é avaliado através do coeficiente de correlação (R^2). O modelo de difusão intrapartícula pode ser determinado através da equação 5:

$$q_t = k_{id} t^{0,5} + C \quad (5)$$

Onde K_{id} é a constante de difusão intrapartícula, e C é uma constante que pode ser determinada através da construção de um gráfico de q_t em função de t . Geralmente o mecanismo ocorre por transferência do adsorvato para superfície do adsorvente seguido do transporte através dos poros do adsorvente e por fim a adsorção nos sítios do interior do material (AKRAM et al.,2017).

2.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A otimização de um processo de adsorção requer uma compreensão das forças que governam a interação entre o adsorvato e o adsorvente, para isso são realizados estudos de determinação das isotermas que descrevem a adsorção no equilíbrio (LIAO et al., 2016). Para a determinação da isoterma foram utilizados 25 mg de amostra em 25 mL de solução com concentrações variando de 50 mg/L a 500 mg/L, cuja concentração de Cd^{+2} residual foi analisada por FAAS. Para este estudo foram analisados os modelos de Langmuir e Freundlich.

O modelo de Langmuir assume que a adsorção ocorre em monocamadas em sítios homogêneos energeticamente (ULLAH et al.,2013). A equação 6 descreve a forma linearizada da isoterma de Langmuir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{m\acute{a}x}} + \frac{1}{q_{m\acute{a}x} \times KL} \quad (6)$$

Onde q_e ($mg.g^{-1}$) é a quantidade adsorvida no equilíbrio; c_e ($mg.L^{-1}$) é a concentração residual do metal em solução; $q_{m\acute{a}x}$ ($mg.g^{-1}$) é a quantidade teórica máxima que pode ser adsorvida por uma monocamada; KL expressa a afinidade do metal para ligação na superfície do adsorvente e pode ser utilizada para o cálculo do fator de separação, R_L , que é expresso por (Equação 7):

$$R_L = \frac{1}{1+KL C_o} \quad (7)$$

Onde C_o é a concentração inicial do metal utilizada no estudo. Os valores de R_L indicam se o processo é favorável ($0 < R_L < 1$) ou se é desfavorável ($R_L > 1$) (NGAH; FATINATHAN, 2010). Os parâmetros $q_{m\acute{a}x}$ e KL podem ser calculados respectivamente através da inclinação da reta e da interceptação da equação na forma linearizada.

A isoterma de Freundlich descreve o processo como sendo uma adsorção que pode ocorrer tanto em mono, quanto em multicamada com sítios energeticamente heterogêneos.¹¹ A forma linearizada da equação de Freundlich pode ser representada pela equação 8.

$$\text{Log}_{qe} = \text{Log}_{KF} + \frac{1}{nF} \text{Log}_{ce} \quad (8)$$

Sendo KF a constante de Freundlich e 1/nf o fator de heterogeneidade que estão associados, respectivamente a capacidade de adsorção e a intensidade de adsorção. Os valores de KF e nF podem ser obtidos a partir da interceptação e da inclinação de uma reta construída a partir de \log_{qe} versus \log_{ce} .

3 CARACTERIZAÇÕES

3.1 TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

O grau de desacetilação (GD) da QT e o grau de substituição (GS) das amostras de CMQ foram determinados por titulação potenciométrica conforme metodologia descrita por Abreu et al, 2009. Foram dissolvidos cerca de 0,4000 g de amostra em 100,00 mL de água destilada. A mistura foi acidificada com HCl 0,1 mol.L⁻¹ até que fosse obtida leitura de pH 2,00 em um pH metro (Luca-210). Em seguida, titulou-se a mistura com KOH 0,1 mol.L⁻¹ registrando a adição de volume da base em função do pH. O GD da QT foi determinado segundo a equação 9 proposta por Abreu et al, 2009. Já o GS foi determinado utilizando a equação 10 proposta por Ge e Luo.

$$GD (\%) = \frac{[Base] \times (V_2 - V_1) \times 161}{m} \times 100 \quad (9)$$

$$GS (\%) = \frac{161 \times (V_{KOH} \times C_{KOH})}{m_{CMQ} - 58 \times (V_{KOH} \times C_{KOH})} \times 100 \quad (10)$$

Onde: 161 (g/mol) representa a massa molecular da unidade glicosídica da QT, [Base] corresponde a concentração molar de KOH utilizada na titulação, o termo (V₂ - V₁) é o volume em litros da solução de KOH entre o segundo e o primeiro ponto de inflexão da curva potenciométrica obtida no excel, m é a massa (g) da amostra de QT comercial utilizada, m_{CMQ} é a massa de CMQ (g), e 58 corresponde a massa molecular dos grupos carboximetílicos.

3.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER - FTIR

Os espectros de infravermelho foram obtidos utilizando um espectrofotômetro modelo Nicolet is5 da Thermo Scientific. As amostras foram preparadas na forma de pastilhas de KBr na proporção 1:20 (m/m) (amostra:KBr) e os espectros registrados no intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹, empregando-se 32 scans e resolução de 4 cm⁻¹.

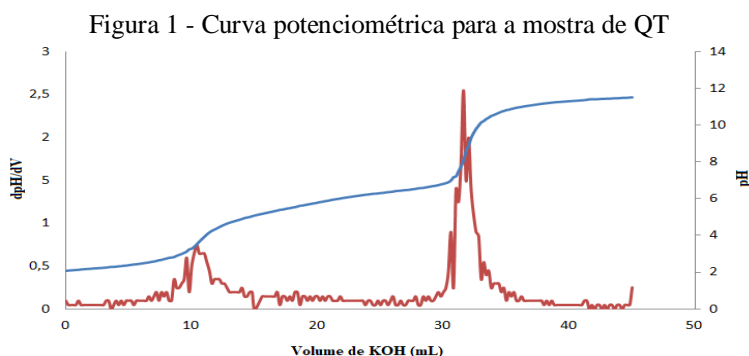
3.3 RMN DE ^1H

Foi realizada a análise de RMN de ^1H para verificar os picos característicos da amostras de CMQ com maior grau de substituição. Para isso, ~3 mg da amostra foram dissolvidos em D_2O obtido da Aldrich chemical company e posteriormente foram analisadas em um espectrômetro de RMN Bruker Ascend de 400 MHz a 25°C .

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 GRAU DE DESACETILAÇÃO DA QT E GRAU DE SUBSTITUIÇÃO DAS CMQS

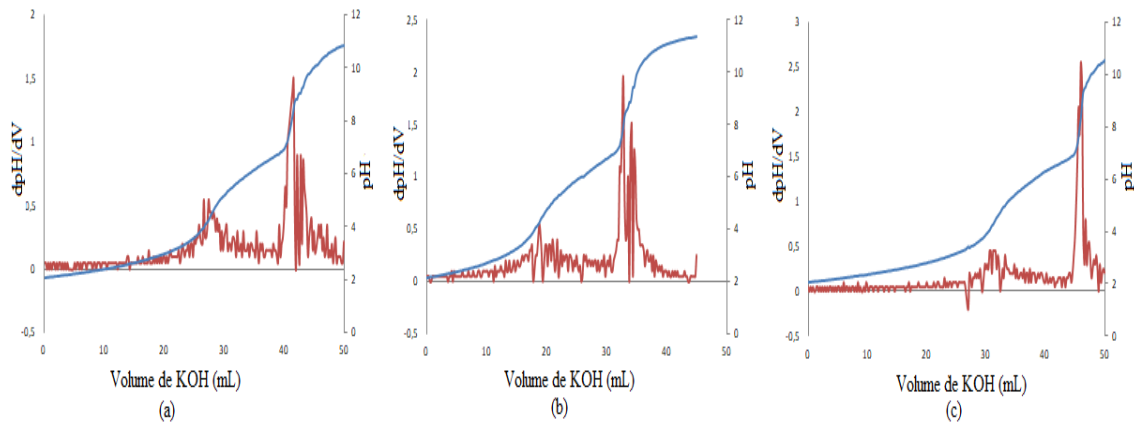
Após a realização da titulação, os dados foram tratados compilados utilizando o Excel (Microsoft 2010) e foram obtidos os volumes correspondentes aos pontos de máximo e mínimo, que correspondem aos pontos de inflexão, das curvas potenciométricas utilizando a derivada primeira das mesmas. A curva potenciométrica para a QT está representada na Figura 1.



O primeiro ponto de inflexão da curva é devido a neutralização do excesso de íons H_3O^+ presentes no meio, o segundo é devido a desprotonação dos grupamentos amino ($-\text{NH}_3^+$). Os volumes correspondentes o primeiro ponto e ao segundo ponto de inflexão foram, respectivamente, 10,60 mL e 31,80 mL. Após a obtenção dos volumes os dados foram substituídos na equação 9 para a realização do cálculo do GD para a QT, cujo valor obtido foi de 71%.

Para as amostras de CMQ, as curvas potenciométricas estão representadas na Figura 2. O primeiro ponto de inflexão é referente a desprotonação dos grupos carboximetílicos ($-\text{CH}_2\text{COO}^-$) e o segundo corresponde a desprotonação dos grupamentos amino.

Figura 2 - Curvas Potenciométricas das Amostras de (a) CMQ3A, (b) CMQ6A, (c) CMQ9A



A Tabela 2 apresenta o GS das CMQs obtido por titulação, calculados utilizando a equação 8 bem como a massa utilizada e os volumes obtidos. Através dos dados obtidos foi possível observar que o GS das amostras aumentou quando ocorreu a elevação da razão AMC:QT, isso se deve ao fato de que com o aumento da razão há uma maior quantidade disponível de ácido que pode sofrer o ataque das hidroxilas desprotonadas na estrutura da QT, elevando a quantidade de grupos carboximéticos inseridos na estrutura do polímero, tendência também observada por Ge e Luo e Xi e Hyun em seus estudos de síntese de CMQ.

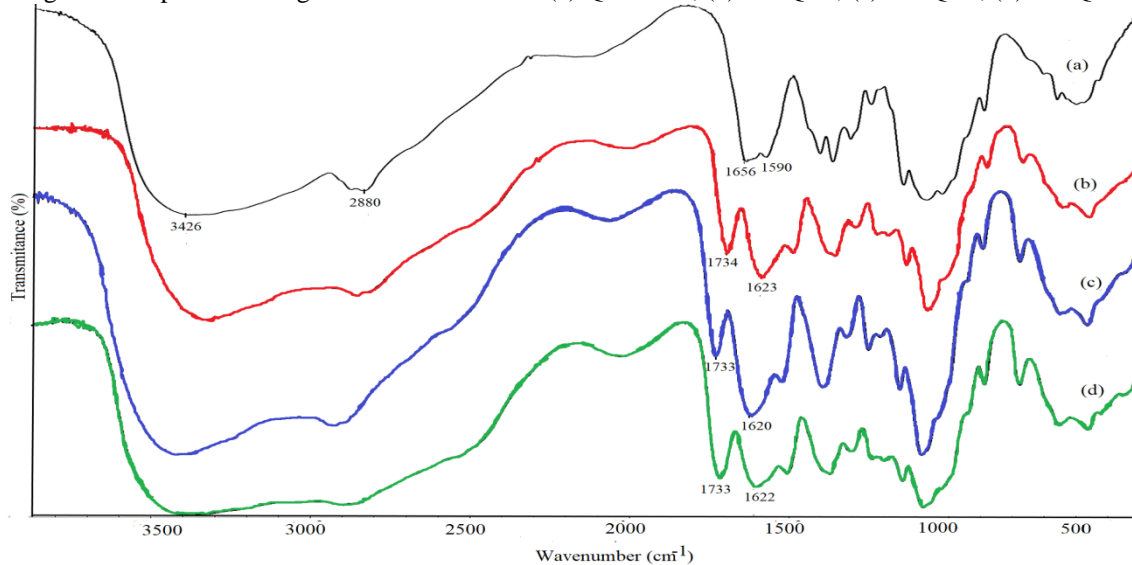
Tabela 2 - Volumes dos pontos de inflexão e GS das amostras de CMQ

Amostra	Massa (g)	V _{KOH (2)} (mL)	V _{KOH (1)} (mL)	GS (%)
CMQ3A	0,4000	41,8	27,4	58,3
CMQ6A	0,4007	40,8	26,2	59,2
CMQ9A	0,4000	46,2	29,8	68,5

4.2 ESPECTROS FTIR

A quitosana e os derivados carboximetilados foram caracterizados por FTIR conforme consta na Figura 2. É possível observar no espectro da QT uma banda intensa em 3426 cm^{-1} devido ao estiramento -OH , uma banda em 1590 cm^{-1} referente a flexão -NH (amida II), estiramento C=O (amida I) do grupo acetamida, devido a incompleta desacetilação em 1656 cm^{-1} , estiramento dos grupos -CH alifáticos em 2880 cm^{-1} e um estiramento -C-O-C- entre 1200 cm^{-1} e 800 cm^{-1} (LOPES; SOUSA; AIROLDI, 2009).

Figura 3 - Espectros na região do infravermelho: (a) Quitosana, (b) CMQ3A, (c) CMQ6A, (d) CMQ9A

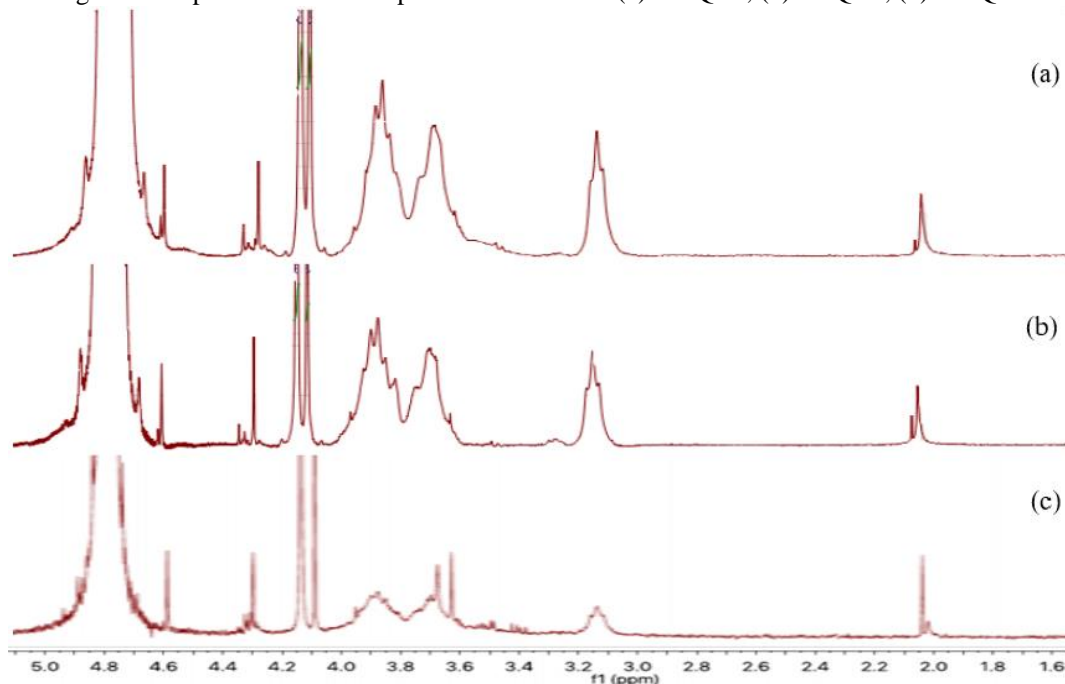


Para os espectros das CMQs observa-se o aparecimento de uma banda na região de 1730 cm^{-1} indicando a interação entre dímeros carboximetílicos ($\text{O}=\text{COH}\dots\text{O}=\text{COH}$). Pôde-se observar que o pico característico da amida I se deslocou de 1656 cm^{-1} para a região de 1620 cm^{-1} devido a ocorrência de interações do tipo ligação de hidrogênio entre os grupos amida e o carboximetílicos ($\text{O}=\text{CNH}_2\dots\text{O}=\text{COH}$) constatando que a modificação ocorreu com sucesso formando três derivados carboximetilados devido ao aparecimento dos picos característicos (ABREU et al.,2009).

4.3 RMN DE ^1H

Foi realizada a análise por RMN com o intuito de confirmar os picos característicos da amostra de CMQ. Os espectros obtidos podem ser visualizados na Figura 3. O sinal em $\delta = 2,01\text{ ppm}$ é atribuído aos átomos de hidrogênio metílicos (3 prótons) dos grupos acetamida ($-\text{NH} - \text{CO} - \text{CH}_3$) da estrutura da quitosana. Nos anéis de glucosamina, há um sinal mais amplo em $\delta = 3,12\text{ ppm}$ do átomo de hidrogênio da glucosamina C_2 desacetilada. Também a partir dos anéis de glucosamina, existem dois sinais amplos começando em $\delta = 3,60\text{ ppm}$ e terminando em $\delta = 4,02\text{ ppm}$, ambos originados da ressonância de átomos de hidrogênio de C_3 a C_6 e da glucosamina acetilada.

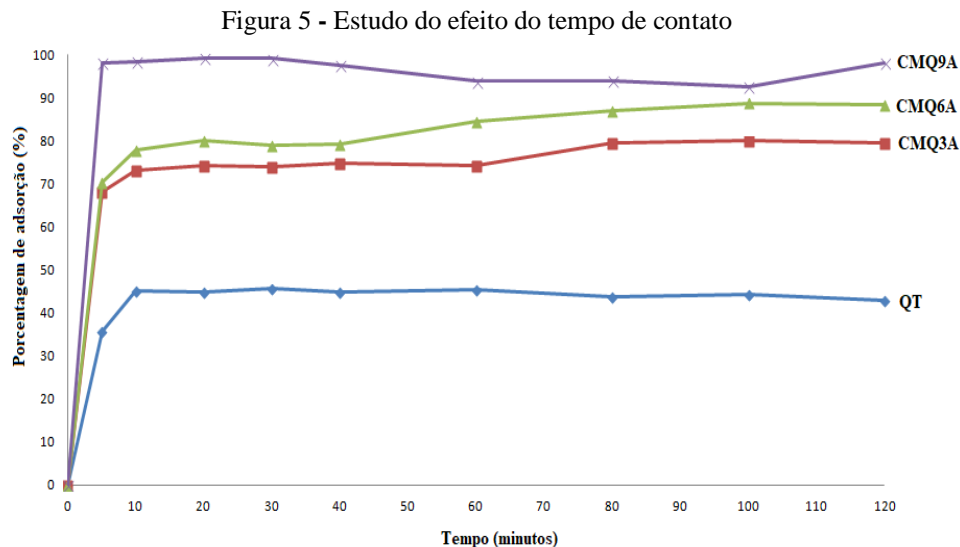
Figura 4 - Espectro de RMN de próton das amostras (a) CMQ3A, (b)CMQ6A, (d) CMQ9A



Em relação aos grupos carboximéticos, sua presença é indicada pelo sinal nítido $\delta = 4,09$ ppm, relacionado aos grupos hidroxila C_3 e C_6 sendo consumidos na reação de O-carboximetilação ($-O-CH_2-COO^-$). O sinal agudo observado em $\delta = 4,28$ ppm é outra indicação da reação de O-carboximetilação, este sinal apenas no local do grupo hidroxila C_3 . O sinal do átomo de hidrogênio dos anéis de glucosamina acetilada aparece a 4,59 ppm. Essas atribuições de sinais concordam com espectrogramas publicados anteriormente (BORSAGLI et al.,2015; XI; HYUN, 2003).

4.4 AVALIAÇÃO DO EFEITO DO TEMPO DE CONTATO

O estudo do efeito do tempo de contato foi realizado para determinar o tempo de equilíbrio das amostras e a porcentagem máxima de adsorção. A Figura 4 mostra o gráfico com o perfil de cada amostra nas condições utilizadas, onde observa-se que as CMQs tiveram uma elevada taxa de adsorção em um curto intervalo de tempo, atingindo o equilíbrio nos 20 minutos iniciais.

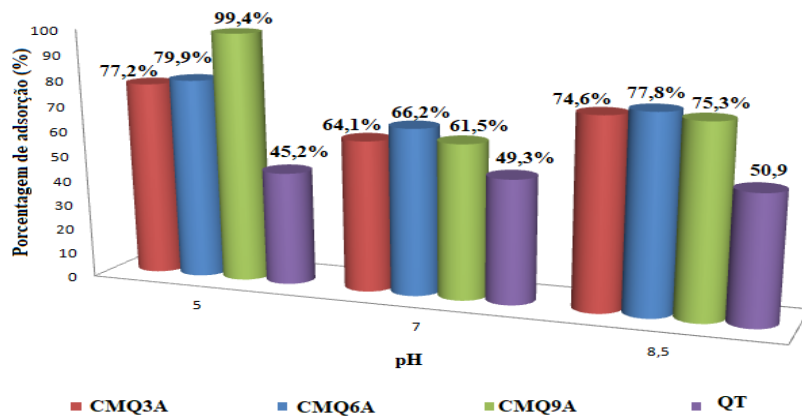


Através dos resultados obtidos foi possível observar que as CMQs foram mais eficientes do que a QT, isso se deve ao fato da inserção dos grupos carboximéticos ($-\text{CH}_2\text{COOH}$) que em conjunto com os grupos amino e hidroxilas podem atuar como sítios de adsorção dos íons presentes em solução, com isso há um aumento na quantidade de sítios disponíveis na cadeia polimérica o que acaba tornando as CMQs mais eficientes (BORSAGLI et al.,2015).

Também foi possível observar uma tendência de que quanto maior o GS da amostra, maior a eficiência, tendo a amostra CMQ3A uma eficiência de 77,2%, a CMQ6A de 79,9% e a CMQ9A de 99,4%. Este fato pode ser explicado pela presença dos grupos carboximéticos, pois quanto maior o GS, mais grupos estão presentes na cadeia do polímero o que acarreta em uma maior quantidade de sítios para adsorção que tem como consequência uma maior remoção de Cd^{+2} .

4.5. EFEITO DO PH

A Figura 5 demonstra a porcentagem de adsorção de Cd^{+2} para as amostras nos valores de pH analisados. Para a QT é possível observar uma tendência de que a eficiência na adsorção aumente junto com o pH do meio, isso se deve ao fato de que em pH ácido os grupos amino estão protonados ($-\text{NH}_3^+$) o que gera uma competição entre os íons H^+ presentes no meio junto com os íons Cd^{+2} para adsorção por parte dos grupos amino, além repulsão dos cátions metálicos com os sítios amino protonados, causando assim uma queda na eficiência. A medida que o pH aumenta os grupos amino sofrem desprotonação e podem interagir de forma mais eficaz com os íons metálicos, aumentando assim a eficiência de remoção de Cd^{+2} (CUMPSTEY, 2013).

Figura 6 - Porcentagem de remoção de Cd^{2+} em diferentes valores de pH para as amostras

Para as CMQs em pH 5 os grupos amino estão em parte protonados ($-\text{NH}_3^+$) o que acaba gerando repulsão eletrostática com os íons Cd^{2+} em solução dificultando a interação com os sítios disponíveis; os grupos carboximéticos também estão em parte protonados ($-\text{COOH}$) mas podem interagir com os íons presentes em solução tornando assim as amostras de CMQ mais eficientes que a QT (GOPAL et al.,2017).

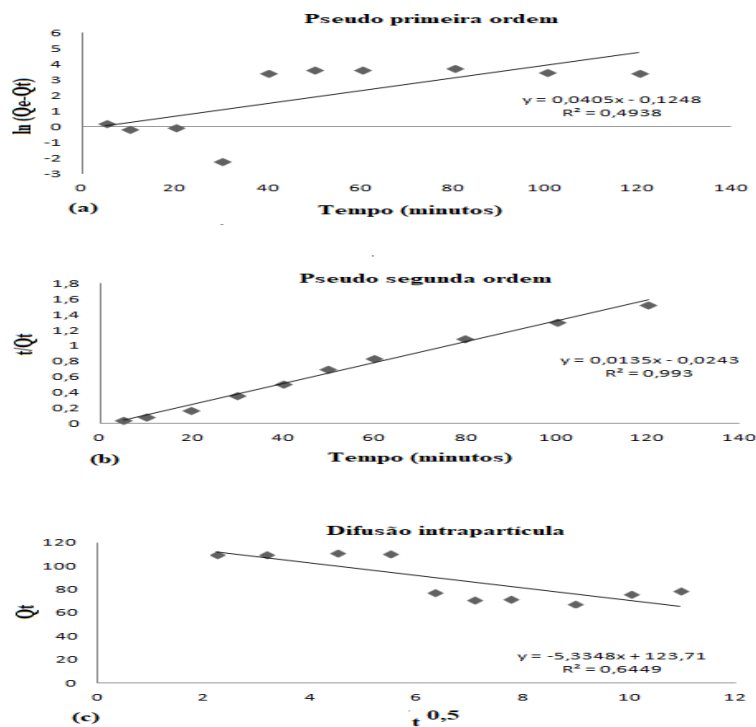
A medida que o pH aumenta é possível observar um queda na eficiência para as amostras de CMQ, isso se deve ao fato de que ocorre a desprotonação dos grupos amino o que torna o polímero com um certo caráter neutro, que impede que o mesmo se estabilize em solução e acabe formando agregados unidos por forças intermoleculares que dificultam a interação com os íons causando a queda na eficiência. A elevação da eficiência em pH 8,5 se deve a desprotonação dos grupos carboximéticos formando íons carboxilatos ($-\text{COO}^-$) que interagem de forma efetiva via forças eletrostáticas com os cátions metálicos presentes em solução (RAMANERY et al.,2014).

Borsagli et al (2015) também realizaram estudos de adsorção de Cd^{2+} utilizando uma amostra de CMQ dissolvida em ácido clorídrico, com GS de 55%, onde obtiveram uma porcentagem máxima de adsorção de 90% em pH 10 e 45% em pH 3, resultados que demonstram uma menor eficiência quando comparada com a amostra com maior GS analisada neste estudo, tanto em meio ácido quanto em meio básico, corroborando com o fato de que o GS influencia diretamente na eficiência do bioadsorvente. Wasikiewicz et al (2005) obtiveram uma taxa de remoção de 20% de Cd^{2+} na presença de outros metais em pH 3,9 com um tempo de equilíbrio de 240 minutos, consideravelmente mais elevado do que o obtido no presente estudo. A amostra com melhor desempenho foi a CMQ9A, atingindo uma taxa de remoção de 99% em pH 5, com isso esta amostra foi selecionada para a realização dos estudos posteriores.

4.6 DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A determinação da cinética de adsorção é essencial para a otimização do processo, pois permite ter uma noção do mecanismo que rege o processo e que determina a etapa limitante de velocidade (LIAO et al., 2016). A figura 7 demonstra os gráficos linearizados para os modelos estudados bem como as equações representativas.

Figura 7 - Modelos cinéticos de (a) pseudo primeira ordem, (b) pseudo segunda ordem e (c) difusão intrapartícula para a CMQ9A.



A Tabela 3 mostra os parâmetros obtidos para os modelos cinéticos, cujos bem como os respectivos coeficientes de correlação. Para a amostra de CMQ é possível observar que de acordo com os dados representados na tabela o modelo de pseudo segunda ordem apresentou o maior coeficiente de correlação (R^2), acima de 0,9 indicando que a etapa determinante de velocidade do processo de adsorção é a quimiossorção; isso se deve ao fato de que a amostra possui diferentes grupos funcionais, amino, hidroxila e carboximetílicos na sua superfície contribuindo para o mecanismo de adsorção via coordenação com os íons metálicos em solução (NGAH; FATINATHAN, 2010).

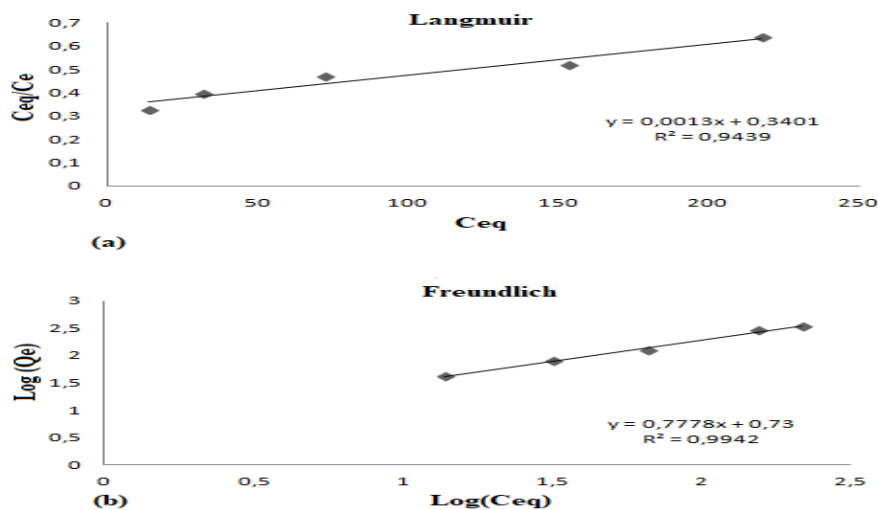
Tabela 3 - Parâmetros cinéticos de adsorção de Cd²⁺

Modelo cinético	Parâmetros	Valores
Pseudo 1ª ordem	q_e (mg.g ⁻¹)	1,133
	K_1 (min ⁻¹)	0,0405
	R^2	0,4938
Pseudo 2ª ordem	q_e (mg.g ⁻¹)	72,46
	K_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	0,004
	R^2	0,993
Difusão intrapartícula	C	123,71
	K_{id} (mg(g.min ^{0,5}) ⁻¹)	5,335
	R^2	0,6449

4.7 DETERMINAÇÃO DA ISOTERMA DE ADSORÇÃO

A análise dos dados de isotermas é essencial para encontrar um modelo apropriado que possa ser utilizado para descrever o processo no equilíbrio. A aplicabilidade do modelo de isoterma para um dado estudo de adsorção é feita comparando os valores dos coeficientes de correlação (R^2). Os gráficos referentes as equações linearizadas podem ser visualizados na Figura 8.

Figura 8 - Gráficos das isotermas de (a) Langmuir e (b) Freundlich para a CMQ9A.



A Tabela 4 demonstra os parâmetros e os coeficientes obtidos após a construção dos gráficos linearizados para as isotermas de Langmuir e Freundlich.

Tabela 4 - Parâmetros de isoterma de adsorção para a CMQ9A

Isoterma	Constantes	Valores
Langmuir	KL	0,0038
	$Q_{\text{máx}}$ (mg.g ⁻¹)	769,2
	RL	0,3435
	R ²	0,9439
Freundlich	KF	5,370
	nf	1,286
	1/nf	0,7778
	R ²	0,9942

Com os dados indicados na Tabela 4 é possível observar a amostra de CMQ9A apresentou um índice de correlação (R²) acima de 0,99 para a isoterma de Freundlich concluindo que esse modelo é o que melhor descreve o comportamento do adsorvente no equilíbrio, onde o adsorvato pode se ligar à superfície do adsorvente em monocamadas ou multicamadas nos sítios que são energeticamente heterogêneos devido aos diferentes grupos funcionais presentes na cadeia polimérica, sendo que inicialmente são ocupados aqueles com maior energia e que a medida que o processo ocorre a energia dos sítios disponíveis diminui (LIAO et al.,2016).

O valor de nf maior do que 1 indica um processo de adsorção favorável. O valor de 1/nF entre zero e um indica que o mecanismo pelo qual a adsorção ocorre é descrito por quimiossorção concordando com o modelo cinético de pseudo segunda ordem que afirma que a etapa determinante de velocidade no processo é dominada por interações químicas.

Os parâmetros da isoterma de Langmuir também fornecem informações importantes. Os valores de $q_{\text{máx}}$ indicam que a amostra apresenta uma elevada capacidade de adsorção em monocamada quando comparadas a outros derivados de QT descritos na literatura, como pode ser visto na Tabela 4.

Tabela 4 - Capacidade de adsorção de Cd⁺² de vários materiais

Material adsorvente	$q_{\text{máx}}$ (mg.g ⁻¹)	Referência
Nanofibras de quitosana	60,85	LIU et al., 2014
Microesferas de quitosana empregnadas com Ca ⁺²	49,90	HE et al., 2014
Nanopartículas de quitosana – MAA	1,84	HEIDARI et al., 2013.

Nanofibras de quitosana/PEO	242,5	ALIABADI et al., 2013.
Quitosana modificada – EGTA	83,12	ZHAO et al., 2013.
Quitosana modificada com thiosemicarbazida	257,2	LI et al., 2016.
Carboximetilquitosana	769,2	Este trabalho

O fato de o parâmetro RL estar entre zero e um demonstra que o processo de adsorção é considerado favorável, indicando que o adsorvente possui uma maior afinidade com o adsorvato do que com a fase líquida.

Tais resultados de elevada capacidade de adsorção demonstram o excelente potencial da aplicação da CMQ como bioadsorvente, pois a mesma apresentou resultados consideravelmente melhores do que outros derivativos de QT que necessitavam de mais etapas de síntese e maior consumo de reagentes.

5 CONCLUSÕES

As amostras de CMQ forma sintetizadas com sucesso e testadas como bioadsorventes de íons Cd^{+2} . O pH foi um fator essencial nos estudos realizados, bem como o GS das amostras. Uma maior capacidade de adsorção foi atingida em pH ácido utilizando a amostra com maior GS (CMQ9A) que nesta condição apresentou uma capacidade máxima de adsorção consideravelmente mais elevada do que outros materiais a base de QT, além de ter o processo cinético descrito pelo modelo de pseudo segunda ordem e o processo de equilíbrio melhor se adequou a isoterma de Freundlich. Com estes estudos foi possível demonstrar que a carboximetilação aumenta significativamente a capacidade de adsorção da QT gerando derivativos que podem ser utilizados como bioadsorventes na remoção de metais no tratamento de água.

AGRADECIMENTOS

A UECE pelo apoio e incentivo a pesquisa, ao LQPN pelas análises de FTIR e a Central analítica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela análise de RMN.

REFERÊNCIAS

- ABREU, F. O. M. S.; BIANCHINI, C.; KIST, T. B. L.; FORTE, M. M. C. Preparation of Core-Shell alginate-carboxymethylchitosan hydrogels. **Polymer International**, v. 58, p. 1267-1274, 2009.
- AKRAM, M.; BHATTI, H. N.; IQBAL, M.; NOREEN, S.; SADAF, S. Biocomposite efficiency for Cr(VI) adsorption: Kinetic, equilibrium and thermodynamics studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5(1), p. 400-411, 2017.
- ALIABADI, M.; IRANI, M.; ISMAEILI, J.; PIRI, H.; PARNIAN, M.J. Electrospun nanofiber membrane of PEO/Chitosan for the adsorption of nickel, cadmium, lead and copper ions from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**. v. 2020, p. 237-243, 2013.
- BORSAGLI, F. G. L. M; MANSUR, A.A.P.; CHAGAS, P.; OLIVEIRA, L.C.A.; MANSUR, H. S. O-carboxymethyl functionalization of chitosan: Complexation and adsorption of Cd (II) and Cr (VI) as heavy metal pollutant ions. **Reactive and Functional Polymers**, v. 97, p. 37-47, 2015.
- CUMPSTEY, I. Chemical modification of polysaccharides. **ISRN Organic Chemistry**, v. 2013, p. 1-27, 2013.
- GE, H. C.; LUO, D. K. Preparation of carboxymethyl chitosan in aqueous solution under microwave irradiation. **Carbohydrate Research**, v. 340, p. 1351-1356, 2005.
- GOPAL, R. M. R; GOMANTHI, T.; SARANYA, M.; SUDHA, P. N. Adsorption and kinetic studies on the removal of chromium and copper onto Chitosan-g-malic anhydride-g-ethylene dimethacrylate. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 104, p. 1578-1585, 2017.
- HE, J.; LU, Y.; LUO, G. Ca(II) imprinted chitosan microspheres: An effective and green adsorbent for the removal of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 244, p. 202-208, 2014.
- HEIDARI, A.; YOUNESI, H.; MEHRABAN, Z.; HEIKKINEN, H. Selective adsorption of Pb(II), Cd(II), and Ni(II) ions from aqueous solution using chitosan-MAA nanoparticles. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 61, p. 151-263, 2013.
- LI, M.; ZHANG, Z.; LI, R.; WANG, J.J; ALI, A. Removal of Pb(II) and Cd(II) ions from aqueous solution by thiosemicarbazide modified chitosan. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 86, p. 876-884, 2016.

LIAO, B.; SUN, W. Y.; GUO, N.; DING, S. L.; SU, S. J. Equilibriums and kinetics studies for adsorption of Ni(II) ion on chitosan and its triethylenetetramine derivative. **Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 501, p. 32-41, 2016.

LIU, D.; LI, Z.; ZHU, Y.; LI, Z.; KUMAR, R. Recycled chitosan nanofibril as an effective Cu(II), Pb(II) and Cd(II) ionic chelating agent: Adsorption and desorption performance. **Carbohydrate Polymers**, v. 111, p. 469-476, 2014.

LOPES, E.C.N.; SOUSA, K.S.; AIROLDI, C. Chitosan–cyanuric chloride intermediary as a source to incorporate molecules—Thermodynamic data of copper/biopolymer interactions. **Thermochimica Acta**, v. 483, p. 21-27, 2009.

MONIER, M. Adsorption of Hg²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ ions from aqueous solution using formaldehyde cross-linked modified chitosan-thioglyceraldehyde Schiff's base. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 50, p. 773-781, 2012.

MUZZARELLI, R. A. A. Potential of chitin/chitosan-bearing materials for uranium recovery: An interdisciplinary review. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, p. 54-63, 2011.

NGAH, W. S. W.; FATINATHAN, S. Adsorption characterization of Pb(II) and Cu(II) ions onto chitosan-tripolyphosphate beads: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Journal of Environmental Management**, v. 91, p. 958-969, 2010.

PAULINO, A. T.; BELFIORE, L. A.; KUBOTA, L.T.; MUNIZ, E. C.; TAMBOURGI, E. B.; Effect of magnetite on the adsorption behavior of Pb(II), Cd(II), and Cu(II) in chitosan-based hydrogels. **Desalination**, v. 275, p. 187-196, 2011.

RAMANERY, F. P.; MANSUR, A. A. P.; BORSAGLI, F. G. L. M.; MANSUR, H. S. Green and facile synthesis of water-soluble ZnS quantum dots nanohybrids using chitosan derivative ligands. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 16, p. 11-25, 2014.

REDDI, M. R. G.; GOMATHI, T.; SARANYA, M.; SUDHA, P. N. Adsorption and kinetic studies on the removal of chromium and copper onto Chitosan-g-malic anhydride-g-ethylene dimethacrylate. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 104, p. 1578-1585, 2017.

ULLAH, I.; NADEEM, R.; IQBAL, M.; MANZOOR, Q. Biosorption of chromium onto native and immobilized sugarcane bagasse waste biomass. **Ecological Engineering**, v. 60, p. 99-107, 2013.

VILAÇA, K. A.; RODRIGUES, R. R.; FERREIRA, B. C. S. Síntese de Biosorventes com Caráter Zwitterion para Utilização em Soluções Ideais Contaminadas por Pb^{+2} e $Cr_2O_7^{2-}$. *Brazilian Journal of Development*, v. 6, p.32219-32226, 2020.

WASIKIEWICZ, J. M.; NAGASAWA, N.; TAMADA, M.; MITOMO, H.; YOSHII, F. Adsorption of metal ions by carboxymethylchitin and carboxymethylchitosan hydrogels. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.**, v. 236, p. 617-623, 2005.

XI, G. C.; HYUN, J. P. Chemical characteristics of O-carboxymethyl chitosans related to the preparation conditions. **Carbohydrate Polymers**, v. 53, p. 355-359, 2003.

YAN, H.; DAI, J.; YANG, Z.; YANG, H.; CHENG, R. Enhanced and selective adsorption of copper(II) ions on surface carboxymethylated chitosan hydrogel beads. **Chemical Engineering Journal**, v. 174, n. 2-3, p. 586–594, 2011.

ZHAO, F.; REPO, E.; YIN, D.; SILLANPAA, M. E. T. Adsorption of Cd(II) and Pb(II) by a novel EGTA-modified chitosan material: Kinetics and isotherms. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 409, p. 174-182, 2013.