



REMOÇÃO DE METAIS PESADOS EM ÁGUA ATRAVÉS DE BIOPOLÍMEROS MODIFICADOS

ROSA, Cleonice Gonçalves¹; WALLAU, Wilhem Martin².

¹Departamento de Ciências dos Alimentos, Curso de Bacharelado em Química de Alimentos – Universidade Federal de Pelotas, Campus Capão do Leão s/n, 96010-900, Pelotas-RS, Brasil, Telefone: (53) 3275-7285 – e-mail: (crosa.fcd@ufpel.tche.br)

²Instituto de Química e Geociências, Departamento de Química Analítica e Inorgânica – Universidade Federal de Pelotas, Campus Capão do Leão s/n, 96010-900, Pelotas-RS, Brasil, Telefone: (53) 3275-7354 – e-mail: (martin_wallau@ufpel.tche.br)

1 INTRODUÇÃO

A atividade industrial, agrícola e atividade doméstica têm contribuído muito para um aumento significativo nas concentrações de íons metálicos em águas, representando uma importante fonte de contaminação dos corpos aquáticos, principalmente quando consideramos que tais íons podem ser disseminados via cadeia alimentar (Jimenez et al, 2004).

Os efluentes líquidos industriais apresentam composição química bastante complexa, contendo compostos orgânicos e inorgânicos. O método mais utilizado no tratamento de efluentes líquidos contendo matéria orgânica é o biológico. No entanto, a presença de compostos inorgânicos pode inibir este processo. Neste caso, é necessário realizar uma etapa de tratamento químico antes da realização do tratamento biológico, visando a remoção desta carga inorgânica. O tratamento clássico de efluentes contendo metais pesados envolve processos físico-químicos de precipitação, troca iônica, adsorção e extração por solventes. O método mais utilizado atualmente é a precipitação química, que pode ser feita, por exemplo, pela adição de uma base (geralmente hidróxido de cálcio) ao efluente, de modo que haja a formação de produtos insolúveis sob a forma de hidróxidos e óxidos. Processos subsequentes de sedimentação e filtração são então realizados para que, posteriormente, a água tratada possa ser recuperada. Contudo, estas técnicas tradicionais são inadequadas para a descontaminação de grandes volumes de efluentes contendo metais pesados em baixas concentrações, devido à baixa eficiência operacional e aos elevados custos de extração resultante deste processo (Spinelli et al, 2005). Diante disso, métodos alternativos vêm sendo investigados como, por exemplo, eletrodialise, osmose reversa, ultrafiltração e a adsorção com biosorventes. A grande vantagem desta última sobre as outras técnicas é a baixa geração de resíduos, fácil recuperação dos metais e a possibilidade de reutilização do adsorvente (Spinelli et al. 2004).

Dentre os materiais naturais, a quitosana destaca-se como um efetivo adsorvente de metais de transição, a qual é obtida em escala industrial pela desacetilação alcalina da quitina, um dos biopolímeros mais abundantes na natureza. Alternativamente, quitina fosforilada ou quitosana quaternizada foi proposto como método para adsorção e remoção de metais pesados (Jimenez et al. 2004).

O presente trabalho visa à modificação da quitina contida em resíduos industriais como casca de camarão, pelos métodos de desacetilação, fosforilação e quaternização e sua aplicação como bioadsorvente na remoção de metais pesados em soluções aquosas.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Obtenção da quitina

Para a obtenção da quitina as carapaças de crustáceos (camarão) obtidas no comércio local, foram devidamente lavadas com água destilada até a água de lavagem tender a neutralidade. E após secos em estufa a uma temperatura de 60°C por vários dias. Subsequentemente, as cascas foram então moídas em um moinho de bolas e peneiradas em um diâmetro 500µm.

2.2 Métodos de Obtenção e Modificação da Quitosana

Para obtenção da quitosana a quitina foi modificada pelos métodos de desacetilação, fosforilação e quaternização.

2.2.1 Desacetilação da Quitina

Para desacetilação da quitina, o pó (cascas moídas) foi aquecido sob refluxo em NaOH (20 %) por 4 h a 128 °C e a seguir lavado com água destilada até pH 7 e seco a 60 °C na estufa. A adsorção foi aplicada utilizando soluções de NiNO₃ e CuSO₄ em concentrações de 0,01 mmol L⁻¹, 0,1 mmol L⁻¹, 1 mmol L⁻¹ e 10 mmol L⁻¹ respectivamente num período de 24hs, sendo após filtrado e seco em estufa a 60 °C.

2.2.2 Fosforilação da Quitina

Para fosforilação da quitina, o pó (cascas moídas) foi agitado à temperatura ambiente em ácido fosfórico (85 %) aquoso na presença de uréia. Subsequentemente, a mistura será seca por 60 min a 80 °C, e aquecido por 70 min a 170 °C lavada com água em ebulição até pH 7 e após com NaOH 0,1 mol/L e lavar novamente com água e finalmente secar a 60 °C.

A adsorção foi aplicada utilizando soluções de NiNO₃ e CuSO₄ em concentrações de 0,01 mmol L⁻¹, 0,1 mmol L⁻¹, 1 mmol L⁻¹ e 10 mmol L⁻¹ respectivamente num período de 24 hs, sendo após filtrado e seco em estufa a 60 °C.

2.2.3 Quaternização da Quitosana

Para a quaternização da quitosana o produto obtido na desacetilação da quitina (quitosana), será modificado com iodeto de metila em metanol na presença de bicarbonato de sódio agitado em temperatura ambiente com ausência de claridade por uma semana sendo adicionado a cada dia iodeto de metila e subsequentemente filtrado, lavado com metanol e água e finalmente seco a 60 °C em estufa por 24 hs.

Alternativamente a quitosana foi quaternizado utilizando sulfato de dimetila na presença de NaOH e NaCl em solução aquosa a temperatura ambiente com agitação por 4 – 6 h seguida de lavagem com água e secagem a 60 °C.

A adsorção foi aplicada utilizando soluções de $K_2Cr_2O_7$ e $KMnO_4$ em concentrações de 0,01 mmol/L, 0,1 mmol/L, 1 mmol/L e 10 mmol/L respectivamente num período de 24 hs, sendo após filtrado e seco em estufa a 60°C.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise semi-quantitativa da habilidade dos bioadsorventes submetidos ao método de fosforilação foi realizada por Energia Dispersiva de Raio-X (EDX). O espectro de EDX do material sólido contendo os metais adsorvidos mostrou a seletividade do adsorvente. Foram analisadas quali-quantitativamente as respectivas porcentagens de Cu ou Ni, Ca e P. A partir das porcentagens atômicas, de acordo com a Tabela 1 a ordem de seletividade foi $Cu > Ni$. Apenas nas concentrações de 0,01 mmol L⁻¹ observou-se que não foi apresentado nenhum grau de adsorção para os dois cátions utilizados.

Tabela 1. Concentração das soluções e percentagem de Ni e Cu adsorvido na superfície porosa de quitina fosforilada.

Concentração mmol/L	Ni(%)	Cu(%)
0,01	0,000	0,000
0,1	0,564	5,406
1	11,353	13,106
10	33,309	73,886

As concentrações dos metais residuais na solução após a adsorção foram determinadas por Espectroscopia de Absorção Atômica. Na Tabelas 2 e 3 encontramos os resultados para as quantidades adsorvidas utilizando-se quitina modificada pelo método da desacetilação e fosforilação. Sendo possível observar que o método de fosforilação da quitina não se mostrou eficiente quando comparado com a forma desacetilada desta. Os resultados obtidos nesta análise foram semelhantes aos observados na análise de EDX o cobre pode ser mais eficientemente removido da solução.

Tabela 2. Resultados para a adsorção de cobre e níquel nas soluções pelo método de desacetilação da quitina.

Concentração Inicial (mmol/L)	Concentração Inicial de Cu (g/L)	Quantidade de Cu adsorvido (g/L)	Concentração Inicial de Ni (g/L)	Quantidade de Ni adsorvido (g/L)
1	0,06355	0,06229	0,0587	0,0574
10	0,6355	0,2007	0,587	0,106

Tabela 3. Resultados para a adsorção de cobre e níquel nas soluções pelo método de fosforilação da quitina.

Concentração Inicial (mmol/L)	Concentração Inicial de Cu (g/L)	Quantidade de Cu adsorvido (g/L)	Concentração Inicial de Ni (g/L)	Quantidade de Ni adsorvido (g/L)
1	0,06355	0,00043	0,0587	0,029988

10	0,6355	0,0971	0,587	0,15708
----	--------	--------	-------	---------

No caso da quitosana modificada com CH_3I para a adsorção de KMnO_4 pode-se perceber de acordo com a Tabela 4 que a adsorção do Mn^{2+} foi mais efetiva do que a adsorção do K. Isto em tese está associado ao fato que a quartenização resulta em uma estrutura com carga positiva que adsorve o ânion MnO_4^- , ao invés do cátion K^+ .

Tabela 4. Resultados de Mn e K na solução após adsorção com KMnO_4 pelo método de quartenização da quitosana utilizando CH_3I .

Concentração Inicial (mmol/L)	Concentração Inicial de Mn (g/L)	Quantidade e de Mn adsorvido (g/L)	Concentração Inicial de K (g/L)	Quantidade de K adsorvido (g/L)
0,1	0,0055	0,005388	0,00391	0,000102
1	0,055	0,05168	0,0391	0,016568

No caso da superfície da quitosana modificada com $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ foi investigada sua adsorção utilizando KMnO_4 , e de acordo com a Tabela 5 concluiu-se que o Mn é mais eficientemente removido, semelhante ao resultado obtido para a quitosana modificada com CH_3I .

Tabela 5. Resultados de Mn e K na solução após adsorção com KMnO_4 pelo método de quartenização da quitosana utilizando $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$.

Concentração Inicial (mmol/L)	Concentração Inicial de Mn (g/L)	Quantidade e de Mn adsorvido (g/L)	Concentração Inicial de K (g/L)	Quantidade de K adsorvido (g/L)
1	0,055	0,036272	0,0391	0,0109
10	0,55	0,203444	0,391	0,00832

4 CONCLUSÕES

Através do trabalho acima é possível concluir que os biopolímeros quimicamente modificados se mostram como eficientes adsorventes de metais pesados. Mesmo em baixas concentrações do metal.

5 AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico- CNPQ – Brasil, da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – Brasil.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. JIMENEZ, S. R., DAL BOSCO, M. S., CARVALHO, A. W. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural esolecita – influência da temperatura e do ph na adsorção em sistemas monoelementares. *Quím. Nova*. vol. 27, n. 5, p. 734-738, 2004.
2. SPINELLI, V. A.; FÁVERE, V. T.; LARANJEIRA, M. C. M. Preparation and characterization of quaternary chitosan salt: adsorption equilibrium of chromium(VI) ion *React. Funct. Polym.* v. 61, n. 3, p. 347-352, 2004.
3. SPINELLI, V.A.; LARANJEIRA, M.C.M.; FÁVERE, V.T.; KIMURA, I.Y; Cinética e equilíbrio de adsorção dos oxianions Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo sal de amônio quartenário de quitosana. *Polímer*. V. 15, n. 3, p. 218-223, 2005