

ANÁLISE DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE Cu(II), Cd(II), Ni(II) E Zn(II) PELA N-(3,4-DIHIIDROXIBENZIL) QUITOSANA EMPREGANDO O MÉTODO DA REGRESSÃO NÃO LINEAR**Marilene Klug, Maria N. M. Sanches, Mauro C. M. Laranjeira e Valfredo T. Fávere***

Departamento de Química - Universidade Federal de Santa Catarina - CP 476 - 88040-900 - Florianópolis - SC

Clovis A. Rodrigues

Núcleo de Investigações Químico-Farmacêuticas - FAQFAR - Universidade do Vale do Itajaí - 88302-202 - Itajaí - SC

Recebido em 7/4/97; aceito em 10/10/97

ANALYSIS OF ADSORPTION ISOTHERMS OF Cu(II), Ni(II), Pb(II) AND Zn(II) BY N-(3,4-DIHYDROXYBENZYL) CHITOSAN USING NONLINEAR REGRESSION METHOD. Adsorption of Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) ions from aqueous solutions by N-(3,4-dihydroxybenzyl) chitosan have been carried out. The Langmuir (L), Freundlich (F), Langmuir - Freundlich (LF), Redlich-Peterson (RP) and Tóth (T) adsorption isotherms models have been applied to fit the experimental data. Nonlinear regression computational program "Enzefitte", which is a library of the more commonly used adsorption isotherm equations for obtaining tabular output suitable for plotting theoretical of fitted isotherms, has been used to estimate the adsorption parameters. These parameters were used to calculate the amount adsorbed $q_{calc.}$, a function of concentration (C).

Keywords: chitosan; nonlinear regression; isotherms.

1. INTRODUÇÃO

A modificação da superfície de polímeros via ligação química com grupos orgânicos funcionais tem sido extensivamente utilizada por muitos pesquisadores, e em diferentes campos de trabalho. Dentre as principais aplicações, destaca-se seu uso como fase estacionária em cromatografia¹⁻⁵, como catalisadores suportados⁶, em pré-concentração de íons metálicos⁷⁻¹⁰, imobilização de enzimas¹¹, nas modificações de superfícies de eletrodos¹²⁻¹³ e em outras aplicações.

Agentes quelantes tais como ferroína¹⁴, ditizona¹⁵⁻¹⁶, 8-hidroxiquinoleína¹⁷⁻²⁹, dimetilglioxima³⁰, alquilaminas, diaminas, xantatos, ditiocarbamatos³¹⁻³⁴ e ácido propilendiaminotetracético³⁵, têm sido imobilizados em vários substratos com subsequente utilização na pré-concentração de traços de metais de soluções aquosas.

A introdução de certos grupos funcionais na matriz polimérica da quitosana poderá propiciar uma maior interação com um grande número de íons metálicos, e conseqüentemente poderá ser empregada em processos de pré-concentração de íons. Este polímero oferece ótimas possibilidades de funcionalização através dos grupos amino livres. A reação entre quitosana e aldeídos ou cetonas fornece as correspondentes aldíminas e cetíminas (reação de Schiff), as quais podem ser hidrogenadas para um produto menos susceptível à hidrólise com cianoboridreto de sódio³⁶⁻³⁹.

A quitosana é um polissacarídeo natural, obtido a partir da hidrólise da quitina em meio alcalino. A desacetilação, geralmente, é conduzida com hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio em temperaturas elevadas sob condições heterogêneas. Esta desacetilação é incompleta, portanto é formado um copolímero pela mistura de β -(1 \rightarrow 4)-2-amino-2-desoxi-D-glucose e β -(1 \rightarrow 4)-2-acetamido-2-desoxi-D-glucose. A razão entre as duas unidades monoméricas depende das condições empregadas na preparação⁴⁰⁻⁴⁴.

Quitina e quitosana tem sido empregadas como adsorvente de uma variedade de substratos. Yang e Zall⁴² estudaram adsorção de vários íons metálicos. Giles e Hassan⁴⁵ investigaram a adsorção de espécies iônicas aromáticas, corantes azo sulfonados e ácidos inorgânicos e orgânicos, McKay *et al*⁴⁶ estudaram em detalhes a adsorção dos corantes ácido azul 25, ácido azul 158, mordente amarelo 5 e vermelho direto 24.

Neste trabalho a quitosana foi funcionalizada com dihidroxi-benzaldeído com o objetivo de estudar a adsorção de Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Zn(II) em soluções aquosas empregando um programa computacional de regressão não linear "Enzefitte" para ajustar os dados experimentais de adsorção a vários modelos de isotermas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiais e Métodos

2.1.1. Reagentes

Os sais de cobre, cádmio, chumbo, níquel e zinco na forma de nitratos (p.a. Merck) foram empregados sem purificação. Trishidroxiaminometano (p.a. Merck) foi utilizado para tamponar as soluções salinas dos íons metálicos.

Soluções títrol 0,0100 M de EDTA (Merck) foram empregadas nas titulações complexométricas para determinações dos íons metálicos⁴⁷. Indicadores metalocromáticos específicos foram utilizados para titulação de cada metal.

2.1.2. Síntese da Quitosana

A quitosana foi sintetizada pelo método de Rigby⁴⁸ com algumas modificações⁴⁴, através da hidrólise alcalina com NaOH 50% (m/m) a 100°C durante 3 horas. O processo foi repetido três vezes, o material foi então lavado com água até reação neutra. O polímero foi purificado dissolvendo-o em ácido acético 5% (v/v), filtrado para eliminar alguma impureza insolúvel e reprecipitado com NaOH 1 M. O polímero reprecipitado, foi filtrado novamente, lavado com água, álcool e seco a 100°C. O material foi então pulverizado em moinho para se obter partículas de 0,15 mm.

2.1.3. Determinação do Grau de Desacetilação da Quitosana

Para determinação do conteúdo de grupos amino na cadeia polimérica da quitosana, foi empregado o método de Broussignac⁴³. Uma amostra de 0,1013 g, foi dissolvida em 4,0 mL de HCl 0,300 M e acrescentados 400 mL de água destilada para

se ter uma boa dispersão do polímero em solução. A titulação potenciométrica foi efetuada com solução padrão de NaOH 0,101M, acompanhando-se a variação do pH da solução. A partir da determinação do pH em função do volume de NaOH, os dois pontos de equivalência foram determinados. O conteúdo de grupos amino na quitosana encontrado por este método foi de 75,2% (m/m).

2.1.4. Síntese da N - (3,4- Dihidroxibenzil) Quitosana (QTDH)

Conforme descrito na literatura³⁶⁻³⁹, 10 g de quitosana foi suspensa em 1,5 litros de água, o pH foi ajustado em torno de 5,0 e acrescentou-se 12,8 g de 3,4-dihidroxibenzaldeído dissolvido em etanol (1,5 mol por mol de glicosamina). Após 4 horas de agitação, a formação da base de Schiff foi observada pela mudança de cor da quitosana. O pH então foi elevado acima de 7 e 5,8 g de cianoboridreto de sódio foram adicionados para redução dos grupos imino. O polímero foi purificado em soxhlet com etanol e acetona para remoção do excesso de aldeído. A figura 1 ilustra o produto de reação da quitosana com 3,4-dihidroxibenzaldeído.

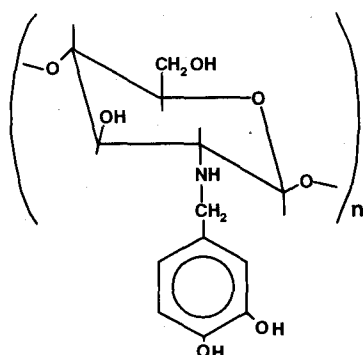


Figura 1. N - (3,4 dihidroxibenzil) quitosana (QTDH).

2.1.5. Análise Elementar dos Polímeros

Pela análise elementar de C, H, N, pode-se avaliar a quantidade de grupos imobilizados por unidade de massa do polímero^{36-38,49}. Os valores percentuais encontrados para quitosana foram: C = 41,13; H = 7,32; N = 7,35; calculados: C = 41,00; H = 7,15; N = 7,35 e para a N-(3,4-dihidroxibenzil) quitosana, encontrados: C = 44,65; H = 6,47; N = 6,82; calculados: C = 44,81; H = 6,83; N = 6,82.

Segundo o método desenvolvido por Loewenschuss e Schumuckler⁴⁹ através da análise elementar, tomando como base o conteúdo de nitrogênio encontrado e fazendo algumas considerações, tais como grau de desacetilação da quitosana e massas molares dos monômeros constituintes dos polímeros, foi possível estabelecer o grau de substituição de 0,22 na quitosana.

2.1.6. Isotermas de Adsorção

Para a obtenção das isotermas foram preparadas soluções estoques em torno de 5,0 mM dos íons metálicos. Frascos termostatizados a 25,0±0,5°C, contendo 50 mL de soluções de concentrações entre 0,5 e 5,0 mM dos íons, em pH 7,0, foram agitados durante 60 minutos com 100 mg do material adsorvente. A quantidade do íon metálico adsorvido pelo polímero foi determinada, através da diferença entre a quantidade de metal adicionado e a quantidade que permaneceu na solução após alcançar o equilíbrio de adsorção.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No processo de adsorção normalmente são empregados os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich para interpretar os dados experimentais de adsorção, devido a facilidade de transformar estas equações para a forma linear e consequentemente, os parâmetros podem ser estimados graficamente. Esta forma simplificada não considera que na análise dos dados muitas vezes se revelam desvios sistemáticos da isoterma ajustada. Neste sentido, os múltiplos parâmetros de uma isoterma são melhor ajustáveis através de um método de regressão não linear.

O ajuste dos dados experimentais de adsorção foram obtidos com os modelos de isoterma de Langmuir (L), Freundlich (F), Langmuir-Freundlich (LF), Redlich-Peterson (RP), Tóth (T)⁵⁰⁻⁵⁵.

A figura 2 apresenta os resultados experimentais de adsorção dos íons Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Zn(II) em soluções aquosas pela QTDH.

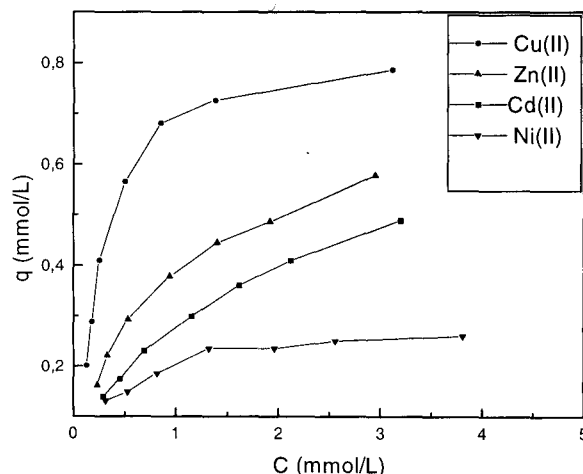


Figura 2. Dados experimentais de adsorção de Cu(II), Cd(II), Ni(II), e Zn(II) pela QTDH.

Na tabela 1 (são apresentadas as características dos modelos de cada isoterma de adsorção, onde q é a quantidade de soluto adsorvido (mol/g), C é a concentração de equilíbrio do soluto na solução (mol/L), M é a capacidade máxima de adsorção (mol/g), K é um parâmetro de afinidade e β é um parâmetro empírico que varia com o grau de heterogeneidade da superfície do adsorvente.

A escolha do modelo de isoterma, bem como o ajuste dos dados para determinação dos parâmetros, foi realizada em função da equação que melhor reproduziu os dados experimentais, isto é, menor desvio médio relativo.

A figura 3 ilustra os ajustes obtidos com as equações propostas para o sistema Cu(II)-QTDH. Pode-se observar que as equações que melhor reproduziram os dados experimentais foram a de Langmuir-Freundlich (2,2%), Redlich-Peterson (4,0%) e Tóth (4,2%). Estes dois últimos modelos praticamente não tiveram diferença nos ajustes dos dados experimentais. O modelo de Langmuir (6,8%) proporcionou ajustes satisfatórios enquanto que a de Freundlich (16,5%) não ajustou os dados adequadamente. Os desvios relativos médios foram calculados segundo a equação:

$$100 \times \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{q_i \text{ exp.} - q_i \text{ calc.}}{q_i \text{ exp.}} \right|$$

onde n é o número de dados de adsorção.

Embora o desvio médio relativo indica que um bom ajuste dos dados experimentais da isoterma, este não fornece uma indicação do erro associado na determinação dos parâmetros individuais.

Tabela 1. Equações das isotermas.

Isoterma	Equação	Parâmetros ajustáveis	Propriedades Assintóticas	
			linear C→0	máx. Ads. C→∞
Langmuir	$q = KCM/(1+KC)$	2	sim	sim = M
Freundlich	$q = KC^\beta$	2	não	não
Langmuir-Freundlich	$q = KC^\beta M/(1 + KC^\beta)$	3	não	sim = M
Redlich-Peterson	$q = KCM/(1 + KC^\beta)$	3	sim	não
Toth	$q = KCM/(1 + KC^\beta)^{1/\beta}$	3	sim	sim = M
Dubinin-Raduskevich	$\log q = -\beta[\log^2(KC)] + \log M$	3	não	não
Langmuir-Multisítios	$q = \sum_{i=1}^k [KiCMi / (1 + KiC)]$	2k	sim	sim = $\sum_i M$

k é um parâmetro de afinidade

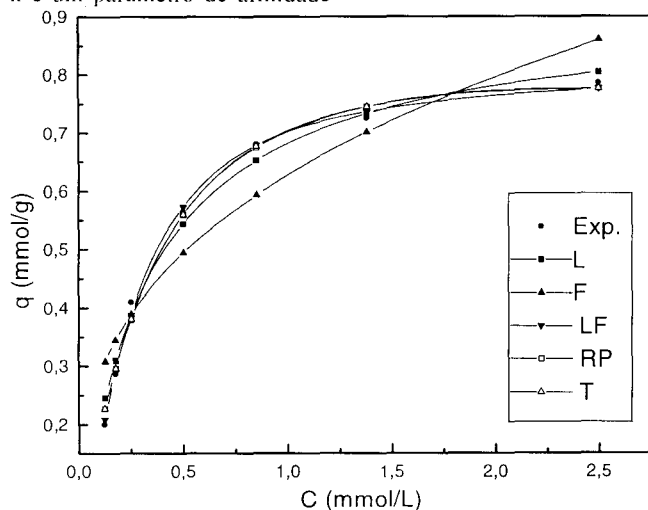


Figura 3. Ajustes dos dados experimentais de adsorção de Cu(II) com QTDH empregando as isotermas de Langmuir (L), Freundlich (F), Langmuir-Freundlich (LF), Redlich-Peterson (RP), Toth (T).

Normalmente estes erros poderão ser maiores, mesmo tendo um desvio médio pequeno. Por exemplo, o parâmetro de adsorção (**K**) é melhor determinado a partir do coeficiente angular da isoterma de adsorção em concentrações relativamente baixas. No entanto, este coeficiente fornece como produto **KM**, e não apenas **K**. Para separar estes dois parâmetros, é necessário conhecer a capacidade máxima de adsorção (**M**), e este pode ser determinado com precisão em altas concentrações, onde o coeficiente angular se aproxima de zero. Se os dados experimentais estão numa faixa intermediária de concentração, é difícil separar **K** e **M**; e portanto teremos um erro maior na determinação dos dois parâmetros. Os valores determinados de **K**, **M** e β são apresentados na tabela 2.

Analisando os parâmetros **K** da tabela 2, observa-se que este apresentou uma maior variação, portanto maior incerteza na sua estimativa. A faixa de concentração utilizada neste estudo foi relativamente baixa para os íons metálicos, com exceção do Ni(II) que teve a menor adsorção. Este sistema foi o que apresentou a menor variação nos valores de **K** e **M**, portanto menor erro na determinação dos parâmetros. Isto pode ser atribuído porque foi alcançado o ponto de máxima adsorção.

Alguns modelos de isotermas, apesar de terem ajustado bem os dados experimentais, proporcionaram erros muito grande nos valores de **M**. Isto foi observado para Cd(II) quando os dados foram ajustados empregando as isotermas LF e RP. Deve-se portanto, tomar cuidado na interpretação dos parâmetros de adsorção, pois em alguns casos os erros podem ser grandes na determinações destes valores.

Comparando os resultados obtidos, pode-se observar que a

Tabela 2. Resultados dos ajustes dos dados experimentais de adsorção.

Cu(II)	K	M	β	Desvio médio rel.
L	2,96	0,91	-	6,8%
F	0,63	-	0,35	16,5%
LF	6,42	0,81	1,40	2,2%
RP	2,07	1,04	1,16	4,0%
T	2,38	0,90	1,16	4,2%
Cd(II)	K	M	β	Desvio médio rel.
L	0,73	0,68	-	4,0%
F	0,28	-	0,52	2,6%
LF	0,35	1,08	0,73	2,2%
RP	2,30	0,40	0,68	1,2%
T	1,55	0,60	0,68	1,3%
Ni(II)	K	M	β	Desvio médio rel.
L	2,28	0,29	-	3,7%
F	0,19	-	0,27	5,8%
LF	2,06	0,30	0,93	3,5%
RP	2,19	0,30	1,00	3,9%
T	2,22	0,29	1,00	3,9%
Zn(II)	K	M	β	Desvio médio rel.
L	1,33	0,70	-	2,7%
F	0,37	-	0,43	5,5%
LF	0,78	0,88	0,78	2,5%
RP	2,29	0,56	0,82	2,6%
T	1,89	0,68	0,82	2,1%

adsorção do íon Cu(II) é maior que a dos outros íons. A complexação de íons metálicos com ligantes imobilizados em polímeros é governada pelos microambientes em torno dos ligantes e da própria conformação que o polímero assume na solução, e portanto complexação intra e intermolecular poderá ocorrer entre metal-polímero. A quitosana funcionalizada possui grupos -NH₂ livres não substituídos e grupos -OH aromáticos provenientes do 3,4-dihidroxibenzaldeído. Estes grupos tiveram maior influência na capacidade de adsorção do Cu(II) em relação aos outros íons e a própria quitosana não funcionalizada. Complexos de Cu(II) com grupos amino apresentam banda de transferência de carga, e a isto, também pode ser atribuída a maior interação Cu(II)-polímero⁵⁶⁻⁵⁸.

CONCLUSÃO

Tem-se desenvolvido vários modelos para descrever as isotermas de adsorção, a fim de ajustar os dados experimentais, mas nenhum deles é de aplicação universal.

O método da regressão não linear é a melhor forma de estimar os parâmetros de adsorção, mesmo para a de Langmuir e Freundlich, pois este método não apresenta desvios sistemáticos da isoterma ajustada.

Neste estudo os valores de **K** e **M**, apresentaram menores variações quando a superfície do adsorvente se encontrava completamente saturada com o íon metálico.

Os valores de **M** calculados pelas isotermas de Langmuir e Tóth mostraram menores variações, enquanto que Langmuir-Freundlich, Redlich-Peterson foram maiores, numa faixa de concentração que corresponde a diferentes graus de adsorção na superfície do adsorvente.

As isotermas discutidas aqui poderão ser empregadas com sucesso para descrever os processos de troca iônica e de remoção de íons metálicos presentes em efluentes industriais.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPq, FUNCITEC e FNMA

REFERÊNCIAS

1. Lepri, L.; Desideri, P. G.; Tanturli, G.; *J. Chromatogr.* **1978**, *147*, 375.
2. Carunchio, V.; Girelli, A. M.; Messina, A.; *Chromatographia* **1987**, *23*, 731.
3. Locke, D. C.; Schmermund, J. T.; Banner, B.; *Anal. Chem.* **1972**, *44*, 90.
4. Kikland, J. J.; Destefans, J. J.; *J. Chromatogr. Sci.* **1970**, *8*, 309.
5. Locke, D. C.; *J. Chromatogr. Sci.* **1973**, *11*, 120.
6. Baley, D. C.; Langer, S. H.; *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 109.
7. Sturgeon, R. E.; Berman, S. S.; Willie, S. N.; Desaulniers, A. H.; *Anal. Chem.* **1981**, *53*, 2337.
8. Hoek, P. J.; Reedijk, J.; *Inorg. Chem.* **1979**, *41*, 401.
9. Willie, S. N.; Sturgeon, R. E.; *Anal. Chim. Acta* **1983**, *149*, 59.
10. Lundgren, Joel L.; Schilt, A. A.; *Anal. Chem.* **1977**, *49*, 974.
11. Mosbach, K.; *Sci. Am.* **1971**, *224*, 26.
12. Leigh, G. J.; Pickett, C. J.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1797 (18).
13. Rodrigues, C. A.; Fávere, V. T. Stadler, E.; Laranjeira, M. C. M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1993**, *4*, 14.
14. Lundgren, J. L.; Schilt, A. A.; *Anal. Chem.* **1977**, *49*, 974.
15. Bauman, A. J.; Weetail, H. H.; Weliky, N.; *Anal. Chem.* **1980**, *39*, 932.
16. Grote, M.; Kettrup, A.; *Anal. Chim. Acta* **1987**, *201*, 95.
17. Isshiki, K.; Suji, F.; Kuwamoto, T.; *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 2491.
18. Vernon, F.; Eccles, H.; *Anal. Chim. Acta.* **1973**, *63*, 403.
19. Slovak, Z.; Slovakova, S.; Smrz, M.; *Anal. Chim. Acta.* **1975**, *75*, 127.
20. Buano, J. A.; Karin, R. W.; Fasching, J. L.; *Anal. Chem.* **1975**, *47*, 1926.
21. Hill, J. M.; *J. Chromatogr.* **1973**, *76*, 455.
22. Risner, C. H.; Jerozek, J. R.; *Anal. Chim. Acta.* **1986**, *186*, 233.
23. Moorhead, E. D.; Davis, P. H.; *Anal. Chem.* **1974**, *46*, 1879.
24. Myasoedova, G. V.; Savvin, S. B.; *Crit. Rev. Anal. Chem.* **1986**, *17*, 1.
25. Schmucler, G.; *Talanta* **1965**, *12*, 281.
26. Sahni, K. S.; Reedijk, J.; *Coord. Chem. Rev.* **1984**, *59*, 1.
27. Parrish, J.R.; *Anal. Chem.* **1982**, *86*, 1890.
28. Hoek, P. J.; Reedijk, J.; *Inorg. Chem.* **1980**, *42*, 1759.
29. Slovak, Z.; Toman, J.; *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1976**, *278*, 115.
30. Lee, D. W.; Halman, M.; *Anal. Chem.* **1976**, *48*, 2214.
31. Maeda, H.; Egwa, H.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1987**, *33*, 1275.
32. Leyden, D. E.; Luttrell, G. H.; Nonidez, W. K.; Werho, D. B.; *Anal. Chem.* **1976**, *48*, 67.
33. Leyden, D. E.; Luttrell, G. H.; *Anal. Chem.* **1975**, *47*, 1612.
34. Hercules, D. M.; Cox, L. E.; Onisick, S.; Nichols, G. D.; Carver, J. C.; *Anal. Chem.* **1973**, *45*, 1973.
35. Moyers, E. M.; Fritz, J. S.; *Anal. Chem.* **1977**, *49*, 418.
36. Tong, P.; Baba, Y.; Adachi, Y.; Kawazu, K.; *Chem. Letters* **1991**, 1529.
37. Hirano, S.; Matsuda, N.; Miura, O.; Tanaka, T.; *Carbohydr. Res.* **1979**, *71*, 334.
38. Hirano, S.; Matsuda, N.; Miura, O.; Iwaki, H.; *Carbohydr. Res.* **1979**, *71*, 339.
39. Kurita, K.; *Chitin in Nature and Technology*; Plenum Press; New York, 1985, 287.
40. Muzzarelli, R. A. A.; *Chitin*; Pergamon Press: Oxford, England, 1977; p 8.
41. Mathur, N. K.; Narang, C. K.; *J. Chem. Educ.* **1990**, *67*, 938.
42. Yang, T. C.; Zall, R. R.; *Ind. Eng. Chem. Res. Div.* **1984**, *23*, 168.
43. Broussignac, J.; *Chim. Ind. Gén. Chim.* **1970**, *99*, 124.
44. Baggio, O. C.; Stadler, E.; Laranjeira, M. C. M.; *Rev. Quim. Ind.* **1989**, *57*, 672.
45. Giles, C. H.; Hassan A. S. A.; *J. Soc. Dyers Colourists* **1958**, *74*, 846.
46. McKay, G.; Blair, H. S.; Gardner, J. R.; *J. App. Pol. Sci.* **1982**, *27*, 3043.
47. Schwarzenbach, G.; Flaschka, H.; *Complexometric Titrations*; Ed. Methuen & LTD, 1968, p. 245 - 268.
48. Rigby, G. W.; U. S. 2, 072,771, 1936.
49. Loewenschuss, H.; Schumuckler, G.; *Talanta* **1964**, *11*, 1399.
50. Kinniburgh, D. G.; *Environ. Sci. Technol.* **1986**, *20*, 895.
51. Delgado Garcia, R. A.; Cotoruelo Minguez; Rodriguez, J. J.; *Anal. Quim.* **1992**, *88*, 479.
52. Adamson, A. W.; *Physical Chemistry of Surfaces*; John Wiley & Sons, Califórnia 1990, p 595.
53. Wilkinson, G. N.; *Biochem. J.* **1961**, *80*, 324.
54. Dowd, J. E.; Riggs, D. S.; *J. Biolog. Chem.* **1965**, *240*, 863.
55. Colquhoun, D. J. R.; *Stat. Soc. Ser. C* **1969**, *18*, 130.
56. Park, J. W. Park, M.; *Bull. Korean Chem. Soc.* **1983**, *5*, 108.
57. Domard, A.; *Int. J. Biol. Macromol.* **1987**, *9*, 98.
58. Chiessi, E.; Paradossi, G.; Venanzi, M.; Pipisa, B.; *J. Inorg. Biochem.* **1992**, *46*, 109.