

**NENHUM HOMEM É LIVRE SE SUA MENTE NÃO FOR COMO UMA
PORTA DE VAI-E-VEM, ABRINDO-SE PARA FORA A FIM DE LIBERAR
SUA PRÓPIAS IDÉIAS E PARA DENTRO A FIM DE RECEBER OS BONS
PENSAMENTOS DE OUTREM.**

Validivar

Ao Marcos meu marido, companheiro e amigo.

Pelo carinho, amor, apoio incondicional em todos os momentos.

Aos meus pais Adirce e Inez, e as minhas irmãs Adaiane e Kátia

Amigos de caminhadas, conselheiros das horas difíceis e sustentáculo em vários momentos.

AGRADECIMENTOS

A DEUS, POR TER ME CONCEDIDO REALIZAR ESTA TESE.

Ao professor orientador Valfredo T. de Fávère pela orientação e estímulo constante.

Aos professores Mauro, Tereza Cristina, Inês e Iolanda.

Ao Departamento de Química e a Universidade Federal de Santa Catarina.

Ao CNPq pela bolsa concedida e pela taxa de bancada que muito ajudou para a realização deste trabalho.

Aos colegas e amigos do laboratório Quitech: Karin, Adriana, Vanessa, Salete, Alexandre, Inês, Rogério, Luciano, Thalia, Liliane, Karina, Bethânia, pelo companheirismo, pelas risadas e discussões.

In memória ao querido colega de laboratório Mellatie que nos deixou muitas saudades.

A antiga colega de laboratório Tatiana, que mudou de laboratório, mas continua em nosso coração.

As amigas do curso de química: Jerusa, Patrícia, Claudia, Alzete, Fabíola e Leila.

SUMÁRIO

| | |
|--|------------|
| AGRADECIMENTOS ----- | II |
| RESUMO ----- | XII |
| ABSTRACT ----- | XIV |
| CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO ----- | 1 |
| CAPÍTULO 2 - CARACTERÍSTICAS GERAIS SOBRE O BIOPOLÍMERO QUITOSANA E MODIFICAÇÃO DE SUA SUPERFÍCIE ----- | 4 |
| 2.1. BIOPOLÍMERO QUITOSANA (QTS) ----- | 4 |
| 2.2 CARACTERIZAÇÃO DA QUITOSANA ----- | 6 |
| 2.2.1 ANÁLISE NA REGIÃO DO ESPECTRO INFRAVERMELHO (IV) ----- | 6 |
| 2.2.2 ANÁLISE DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN) ----- | 7 |
| 2.2.3 GRAU DE DESACETILAÇÃO ----- | 8 |
| 2.2.4 CRISTALINIDADE ----- | 10 |
| 2.3 MODIFICAÇÃO DA QUITOSANA ----- | 10 |
| 2.3.1 MODIFICAÇÃO FÍSICA ----- | 11 |
| 2.3.2. MODIFICAÇÃO QUÍMICA ----- | 11 |
| 2.3.2.1 Reticulação da quitosana----- | 11 |
| 2.3.2.2 Outras modificações da quitosana----- | 12 |
| 2.3.2.2.1 Derivados da quitosana contendo nitrogênio como heteroátomo----- | 12 |
| 2.3.2.2.2 Derivados da quitosana contendo fósforo como heteroátomo----- | 15 |
| 2.3.2.2.3 Derivados da quitosana contendo enxofre como heteroátomo----- | 16 |
| 2.3.2.2.4 Complexos de EDTA/DTPA quitosana----- | 16 |
| 2.3.2.2.5 Copolímeros graftizados de quitosana----- | 18 |
| 2.3.2.2.6 Ciclodextrinas – quitosana conjugadas----- | 19 |
| 2.3.2.2.7 Derivados halogenados de quitosana----- | 19 |
| 2.3.2.3 Sais de amônio quaternário----- | 19 |
| 2.4 MECANISMOS DE INTERAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS COM A QUITOSANA ----- | 21 |
| 2.4.1. TROCA IÔNICA ----- | 21 |
| 2.4.2 QUELAÇÃO ----- | 22 |
| 2.5 ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE CORANTES E METAIS PELA QUITOSANA E DERIVADOS ----- | 25 |
| 2.6 PROCESSOS DE ADSORÇÃO EM SOLUÇÃO ----- | 33 |
| 2.6.1. ADSORÇÃO QUÍMICA E FÍSICA ----- | 34 |
| 2.6.2. CINÉTICA DE ADSORÇÃO ----- | 36 |
| 2.6.3. EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO ----- | 38 |
| 2.6.3.1 - Isoterma de Langmuir----- | 40 |
| 2.6.3.2 - Isoterma de Freundlich----- | 41 |
| 2.6.4 MECANISMOS DE ADSORÇÃO ----- | 42 |
| 2.6.4.1 Troca iônica----- | 42 |
| 2.6.4.2 Trocadores iônicos----- | 43 |
| 2.6.4.3 Experimentos de troca----- | 45 |
| 2.6.4.3.1 Método estático----- | 45 |
| 2.6.4.3.2 Método dinâmico----- | 45 |
| 2.7 SELETIVIDADE IÔNICA ----- | 45 |

| | |
|---|-----------|
| <u>CAPÍTULO 3 - OBJETIVOS</u> ----- | 47 |
| 3.1 OBJETIVO GERAL ----- | 47 |
| 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS ----- | 47 |
| <u>CAPÍTULO 4 - PARTE EXPERIMENTAL I</u> ----- | 49 |
| 4.1 MATERIAIS ----- | 49 |
| 4.2 DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR MÉDIA DA QTS ----- | 49 |
| 4.3 SÍNTESE DO SAL DE AMÔNIO QUATERNÁRIO DE QUITOSANA (SAQQ) ----- | 53 |
| 4.7 TITULAÇÃO CONDUTIMÉTRICA ----- | 54 |
| 4.8 RETICULAÇÃO DO SAQQ ----- | 54 |
| <u>CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO I</u> ----- | 56 |
| 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO SAQQ ----- | 58 |
| 5.1.1 ANÁLISE NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO ----- | 58 |
| 5.1.2 ANÁLISE DE RMN DE ^1H E ^{13}C ----- | 60 |
| 5.1.3 ANÁLISE TÉRMICA DE DSC E TGA ----- | 62 |
| 5.1.4 DETERMINAÇÃO DOS GRUPOS QUATERNÁRIOS INTRODUZIDOS NA QUITOSANA ----- | 64 |
| 5.1.4.1 Antes da reticulação com glutaraldeído ----- | 64 |
| 5.1.4.2 Após a reticulação com glutaraldeído ----- | 65 |
| <u>CAPÍTULO 6 - ESTUDOS DE ADSORÇÃO DO CR (VI) PELO SAL DE AMÔNIO QUATERNÁRIO DE QUITOSANA</u> ----- | 68 |
| 6.1 TOXICIDADE DO Cr (VI) ----- | 68 |
| 6.2 COMPORTAMENTO ÁCIDO-BASE E DIAGRAMA DE SOLUBILIDADE DO CROMO (VI) ----- | 70 |
| 6.3 Fontes químicas do Cromo (VI) ----- | 71 |
| <u>CAPÍTULO 7 - PARTE EXPERIMENTAL II</u> ----- | 72 |
| 7.1 MATERIAIS ----- | 72 |
| 7.2 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA ----- | 72 |
| 7.3 DEPENDÊNCIA DO pH NA ADSORÇÃO DO CROMO (VI) PELO SAQQR ----- | 73 |
| 7.4 EFEITO DO TEMPO DE CONTATO NA ADSORÇÃO DO CROMO (VI) PELO SAQQR ----- | 73 |
| 7.5 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DO CROMO (VI) PELO SAQQR ----- | 73 |
| 7.6 ESTUDOS DE DESSORÇÃO DO CROMO (VI) ADSORVIDO NO SAQQR ----- | 74 |
| 7.7 REMOÇÃO DE Cr (VI) DE EFLUENTE DE GALVANOPLASTIA UTILIZANDO O SAL QUATERNÁRIO DE QUITOSANA ----- | 74 |
| <u>CAPÍTULO 8 - RESULTADOS E DISCUSSÃO II</u> ----- | 76 |
| 8.1 EFEITO DO pH NA ADSORÇÃO DE CROMO (VI) ----- | 76 |
| 8.2 EFEITO DO TEMPO DE CONTATO NA ADSORÇÃO DO CROMO (VI) PELO SAQQR ----- | 77 |
| 8.3 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DO CROMO (VI) PELO SAQQR ----- | 80 |
| 8.4 ESTUDOS DE DESSORÇÃO ----- | 86 |

| | |
|---|------------|
| <u>CAPÍTULO 9 - ESTUDOS DE ADSORÇÃO DO ÍON METÁLICO MOLIBDÊNIO (VI) PELO SAQQR</u> | 87 |
| 9.1 TOXICIDADE DO MOLIBDÊNIO | 87 |
| 9.2 COMPORTAMENTO ÁCIDO-BASE E DIAGRAMA DE SOLUBILIDADE DO MOLIBDÊNIO (VI) | 88 |
| <u>CAPÍTULO 10 - PARTE EXPERIMENTAL III</u> | 89 |
| 10.1 MATERIAIS | 89 |
| 10.2 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA | 89 |
| 10.3 DEPENDÊNCIA DO PH NA ADSORÇÃO DO MOLIBDÊNIO (VI) PELO SAQQR | 90 |
| 10.4 EFEITO DO TEMPO DE CONTATO NA ADSORÇÃO DO MOLIBDÊNIO (VI) PELO SAQQR | 90 |
| 10.5 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DO MOLIBDÊNIO (VI) PELO SAQQR | 91 |
| 10.6 ESTUDOS DE DESSORÇÃO DO MOLIBDÊNIO (VI) ADSORVIDO NO SAQQR | 91 |
| <u>CAPÍTULO 11 - RESULTADOS E DISCUSSÃO III</u> | 93 |
| 11.1 DEPENDÊNCIA DO PH NA ADSORÇÃO DO MOLIBDÊNIO (VI) PELO SAQQR | 93 |
| 11.2 EFEITO DO TEMPO DE CONTATO NA ADSORÇÃO DO MOLIBDÊNIO (VI) PELO SAQQR | 94 |
| 11.3 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DO MOLIBDÊNIO (VI) PELO SAQQR | 97 |
| 11.4 ESTUDOS DE DESSORÇÃO DO MOLIBDÊNIO (VI) ADSORVIDO NO SAQQR | 100 |
| <u>CAPÍTULO 12 - ESTUDOS DE ADSORÇÃO DO SELÊNIO (VI) PELO SAQQR</u> | 102 |
| 12.1 TOXICIDADE DO SELÊNIO | 102 |
| <u>CAPÍTULO 13 - PARTE EXPERIMENTAL IV</u> | 106 |
| 13.1 MATERIAIS | 106 |
| 13.2 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA | 106 |
| 13.3 DEPENDÊNCIA DO PH NA ADSORÇÃO DO SELÊNIO (VI) PELO SAQQR | 107 |
| 13.4 EFEITO DO TEMPO DE CONTATO NA ADSORÇÃO DO SELÊNIO (VI) PELO SAQQR | 107 |
| 13.5 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DO SELÊNIO (VI) PELO SAQQR | 107 |
| 13.6 ESTUDOS DE DESSORÇÃO DO SELÊNIO (VI) ADSORVIDO NO SAQQR | 108 |
| <u>CAPÍTULO 14 - RESULTADOS E DISCUSSÃO IV</u> | 109 |
| 14.1 DEPENDÊNCIA DO PH NA ADSORÇÃO DO SELÊNIO (VI) PELO SAQQR | 109 |
| 14.2 EFEITO DO TEMPO DE CONTATO NA ADSORÇÃO DE SELÊNIO (VI) PELO SAQQR | 110 |
| 14.3 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DO SELÊNIO (VI) PELO SAQQR | 112 |
| 14.4 ESTUDOS DE DESSORÇÃO DO SELÊNIO (VI) | 115 |
| <u>CAPÍTULO 15 - ANÁLISE DOS PARÂMETROS DE ADSORÇÃO DETERMINADOS PARA OS ÍONS METÁLICOS CR (VI), MO (VI) E SE (VI)</u> | 118 |
| <u>CAPÍTULO 16 - SELETIVIDADE E MECANISMO DE ADSORÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS PELO SAQQR EMPREGANDO</u> | 120 |

| | |
|---|-------------------|
| <u>ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X. -----</u> | <u>120</u> |
| <u>CAPÍTULO 17 - REMOÇÃO DE CROMO (VI) DE UM EFLUENTE INDUSTRIAL DE GALVANOPLASTIA PELO SAQQR-----</u> | <u>124</u> |
| <u>CAPÍTULO 18 - CONCLUSÕES -----</u> | <u>126</u> |
| <u>CAPÍTULO 19 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS -----</u> | <u>129</u> |

INDÍCE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1: Estrutura da quitosana ----- | 5 |
| Figura 2: Espectro na região do infravermelho da quitosana.----- | 6 |
| Figura 3: Espectro de ¹³ C RMN no estado sólido para a quitosana ----- | 8 |
| Figura 4: Estrutura química do N-carboximetil quitosana. ----- | 13 |
| Figura 5: Ácido amino-quitosana conjugado----- | 13 |
| Figura 6: 2- Piridil metil quitosana ----- | 14 |
| Figura 7: Quitosana piridoxal ----- | 15 |
| Figura 8: Ditiocarbamato de quitosana ----- | 16 |
| Figura 9: EDTA – quitosana ----- | 17 |
| Figura 10: DTPA – quitosana ----- | 17 |
| Figura 11: Complexo de polietilanimina – quitosana----- | 18 |
| Figura 12: Provável estrutura do complexo QTAC – Cu (II) ----- | 23 |
| Figura 13: Estrutura do 2PMC (A) e 4PMC (B)----- | 24 |
| Figura 14: Ilustração do processo de adsorção----- | 34 |
| Figura 15: Curvas de energia potencial de interação para adsorção física e química (Lennard & Jones – <i>Trans. Faraday Soc.</i>) I – curva interação química, II – curva interação física. Representação: A – Adsorvente; B – Adsorvato em interação química; C - Adsorvato em interação física ----- | 35 |
| Figura 16: Tipos de isotermas----- | 39 |
| Figura 17: Isoterma de adsorção de Langmuir----- | 41 |
| Figura 18: Viscosímetro de Ostwald ----- | 49 |
| Figura 19: Viscosidade reduzida versus concentração das soluções de QTS ----- | 52 |
| Figura 20: Adição de um substituinte contendo um grupo de amônio quaternário ----- | 57 |
| Figura 21: Quaternização dos grupos amino da quitosana ----- | 57 |
| Figura 22: Espectro na região do IV da QTS (A) e do SAQQ (B), ----- | 59 |
| Figura 23: Espectros de RMN de ¹ H para a QTS pura no estado líquido ----- | 60 |
| Figura 24: Espectros de RMN de ¹ H para o SAQQ dissolvido em D ₂ O----- | 61 |
| Figura 25: Espectro de RMN de ¹³ C para o SAQQ dissolvido em D ₂ O ----- | 62 |
| Figura 26: Termogramas de DSC para a QTS (A) e o SAQQ (B) ----- | 63 |
| Figura 27: Termogramas de TGA para a QTS (A) e o SAQQ (B) ----- | 64 |
| Figura 28: Titulação Condutimétrica do SAQQ pelo AgNO ₃ . ----- | 65 |
| Figura 29: Estrutura do SAQQ após a reticulação com glutaraldeído ----- | 66 |
| Figura 30: Titulação Condutimétrica do SAQQR pelo AgNO ₃ ----- | 67 |
| Figura 31: Diagrama de log C – pH para Cr (VI) 10 ⁻² mol L ⁻¹ ----- | 71 |
| Figura 32: Efeito do pH na adsorção do íon metálico Cr (VI) pelo SAQQR ----- | 77 |
| Figura 33: Cinética de adsorção para o Cr (VI) no SAQQR ----- | 78 |
| Figura 34: Modelo de cinética de pseudo-segunda ordem para soluções de Cromo (VI) adsorvido pelo SAQQR ----- | 80 |
| Figura 35: Isoterma de adsorção do Cr (VI) em pH 4,5 e 9,0----- | 81 |
| Figura 36: Linearização da equação de Langmuir para a adsorção do Cr (VI) pelo SAQQR em pH 4,5 ----- | 82 |
| Figura 37: Linearização da equação de Freundlich para a adsorção do Cr (VI) pelo SAQQR em pH 4,5 ----- | 83 |
| Figura 38: Diagrama de logC – pH para Mo (VI) 10 ⁻² mol L ⁻¹ ----- | 88 |
| Figura 39: Efeito do pH na adsorção do Mo (VI) pelo SAQQR----- | 94 |

| | |
|--|-----|
| Figura 40: Efeito do tempo de contato na variação da concentração do Mo (VI) pela adsorção do SQQR ----- | 95 |
| Figura 41: Modelo de cinética de pseudo segunda-ordem para soluções de Mo (VI) adsorvido pelo SAQQR ----- | 96 |
| Figura 42: Isoterma de adsorção para o Molibdênio (VI) pelo SAQQR em pH 6,2 ---- | 97 |
| Figura 43: Gráfico da Linearização da equação de Langmuir para a adsorção do Molibdênio (VI) pelo SAQQR em pH 6,2----- | 98 |
| Figura 44: Gráfico da Linearização da equação de Freundlich para a adsorção do Molibdênio (VI) pelo SAQQR em pH 6,2----- | 99 |
| Figura 45: Percentagem de Dessorção do Molibdênio (VI) em função do volume ---- | 101 |
| Figura 46: Diagrama de $\log C - \text{pH}$ para Se (IV) $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ----- | 105 |
| Figura 47: Efeito do pH na adsorção do Selênio (VI) pelo SAQQR----- | 109 |
| Figura 48: Cinética de adsorção para o Selênio (VI) no SAQQR ----- | 110 |
| Figura 49: Modelo de cinética de pseudo segunda-ordem para soluções de Selênio (VI) adsorvido pelo SAQQR ----- | 111 |
| Figura 50: Isoterma de adsorção para o Selênio (VI) pelo SAQQR em pH 4,5 ----- | 112 |
| Figura 51: Linearização da equação de Langmuir para Selênio (VI) pelo SAQQR em pH 4,5----- | 113 |
| Figura 52: Linearização da equação de Freundlich para Selênio (VI) em pH 4,5----- | 114 |
| Figura 53: Porcentagem de Dessorção versus volume de KCl----- | 117 |
| Figura 54: Espectro de EDX para determinação da seletividade dos oxianions de Cromo (VI), Molibdênio (VI) e Selênio (VI) pelo SAQQR----- | 121 |
| Figura 55: Espectros de EDX de amostras do SQQR utilizando concentrações diferentes de Cr (VI). A = 30 mg l^{-1} de Cr (VI); B = 1000 mg l^{-1} de Cr (VI) ----- | 123 |

INDÍCE DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| Tabela 1: Valores referentes à porcentagem de remoção de metais pesados pela quitosana e quitosana modificada para soluções iônicas individuais (concentração inicial de 100 ppm) ----- | 14 |
| Tabela 2: Tempo de escoamento do solvente e das soluções diluídas de QTS e suas respectivas viscosidades.----- | 51 |
| Tabela 3: Valores dos parâmetros operacionais utilizados no FAAS para o cromo. ---- | 72 |
| Tabela 4: Parâmetros das regressões lineares determinados empregando os vários modelos de cinética para o Cr (VI)----- | 79 |
| Tabela 5: Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para o Cromo (VI) adsorvido no SAQQR em pH 4,5----- | 84 |
| Tabela 6: Resumo da capacidade máxima de adsorção de Cr (VI) por vários adsorventes.----- | 85 |
| Tabela 7: Porcentagem de dessorção do Cromo (VI) usando vários eluentes ----- | 86 |
| Tabela 8: Valores dos parâmetros operacionais utilizados no FAAS para o molibdênio ----- | 90 |
| Tabela 9: Parâmetros das regressões lineares determinados empregando os vários modelos de cinética para o Mo (VI)----- | 95 |
| Tabela 10: Equações lineares e parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para o Molibdênio (VI) adsorvido no SAQQR em pH 6,2 ----- | 99 |
| Tabela 11: Porcentagem de dessorção do Mo (VI) usando vários eluentes ----- | 100 |
| Tabela 12: Valores dos parâmetros operacionais utilizados no FAAS para o molibdênio ----- | 106 |
| Tabela 13: Parâmetros determinados das regressões lineares empregando os vários modelos de cinética para o Selênio (VI)----- | 111 |
| Tabela 14: Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para o Selênio (VI) adsorvido no SAQQR em pH 4,5----- | 114 |
| Tabela 15: Porcentagem de dessorção do Selênio (VI) usando vários eluentes ----- | 116 |
| Tabela 16: Parâmetros de adsorção determinados para os íons metálicos cromo, molibdênio e selênio.----- | 118 |

LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.

QTS – quitosana pura.

SAQQ – sal de amônio quaternário de quitosana.

SAQQR - sal de amônio quaternário de quitosana reticulado.

SAQ – sais de amônio quaternário.

EDTA – ácido etilenodiamino tetraacético.

DTPA – ácido dietilenotriamino pentacético.

IV – análise na região do espectro infravermelho.

RMN – ressonância magnética nuclear.

GD – grau de desacetilação ou de substituição.

Uv-vis – região do espectro eletromagnético correspondente ao ultravioleta e visível.

DSC – calorimetria de varredura diferencial.

TGA – análise termogravimétrica.

α - tipo de cristalinidade na forma alfa.

β - tipo de cristalinidade na forma beta.

γ - tipo de cristalinidade na forma gama.

EPR – ressonância paramagnética eletrônica.

CD – dicroísmo circular.

K_L – constante de Langmuir.

K_F – constante de Freundlich.

$q_{m\acute{a}x}$ – quantidade máxima de adsorção.

C_{eq} – concentração de equilíbrio.

EDX – Energia dispersiva de raios-X.

η_{red} – viscosidade reduzida.

η_{esp} – viscosidade específica.

η_{rel} - viscosidade relativa.

$[\eta]$ - viscosidade intrínseca.

t_0 – tempo de escoamento do solvente.

t – tempo de escoamento da solução.

c – concentração da solução.

M – massa molar média.

k e a – constantes do sistema polímero-solvente.

NaOAc – acetato de sódio.

HOAc – ácido acético.

Cr (VI) – íon cromo no estado de oxidação +6.

Mo (VI) - íon molibdênio no estado de oxidação +6.

Se (VI) – íon selênio no estado de oxidação +6.

k_1, k_2 e k_3 – constantes de velocidade para as equações de pseudo primeira e segunda ordem e difusão intrapartícula, respectivamente.

θ - fração de superfície ocupada.

h – velocidade de adsorção.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente.

EPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos.

^1H – análise de RMN de próton.

^{13}C – análise de RMN de carbono.

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo modificar quimicamente a superfície do polímero quitosana (QTS) com cloreto de trimetil glicidil amônio para obter um sal de amônio quaternário de quitosana (SAQQ), e realizar estudos de equilíbrio de adsorção dos íons metálicos Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI). A modificação química foi caracterizada por IV, RMN de ^{13}C e ^1H , DSC, TGA e a determinação dos grupos quaternários presentes na matriz polimérica por titulação condutimétrica com solução padrão de AgNO_3 . As análises dos espectros na região infravermelho, RMN de ^{13}C e ^1H , DSC e TGA permitiram identificar o sal de amônio quaternário de quitosana sintetizado. A quantidade determinada dos grupos quaternários foi de 2,90 mmol de grupos quaternários por grama de polímero. Após a caracterização, o SAQQ foi reticulado com glutaraldeído para torná-lo insolúvel em água e realizar os estudos de adsorção dos íons metálicos. Nesta fase, foi realizada uma nova titulação condutimétrica para determinar a quantidade dos grupos quaternários, obtendo-se um valor de 2,09 mmol de grupos quaternários por grama de polímero.

Avaliou-se o efeito do pH na adsorção dos íons metálicos considerando a melhor faixa de pH para a adsorção de cada metal. A análise dos dados experimentais mostrou que a faixa ótima de adsorção dos íons Cr (VI) e Se (VI) ocorreu no mesmo intervalo de pH, isto é, em pH menor que 6,0. Para o Mo (VI), os experimentos não foram conduzidos em pH menor que 6,0 e assim, evitou-se a precipitação de MoO_3 . A capacidade de adsorção permaneceu quase constante em pH entre 6,0 e 11,5 e diminuiu significativamente em pH 12,0.

Os estudos cinéticos de adsorção dos metais, pelo novo material adsorvente, revelaram que o equilíbrio de adsorção foi alcançado após de 200 minutos, tanto para o Mo (VI) como para o Se (VI) e após 300 minutos para o Cr (VI). O modelo cinético de pseudo segunda-ordem forneceu os melhores ajustes dos dados experimentais, e os valores das constantes de velocidade determinados para Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) foram: $1,0 \times 10^{-3}$; $3,0 \times 10^{-2}$ e $4,1 \times 10^{-3} \text{ g (mg min)}^{-1}$, respectivamente. A velocidade inicial de adsorção dos íons metálicos também foi calculada e os valores para o Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) foram: 0,446; 8,929 e 0,797 mg (g min)^{-1} , respectivamente.

Experimentos em batelada foram usados para interpretar o equilíbrio de adsorção e os dados foram analisados segundo os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich. A isoterma de Langmuir forneceu o melhor ajuste dos dados experimentais de adsorção.

A capacidade máxima de saturação da superfície do adsorvente ($q_{\max.}$) obtida para cada metal foi de: 1,30 mmol g⁻¹ (68,3 mg g⁻¹) de Cr (VI); 0,66 mmol g⁻¹ (63,4 mg g⁻¹) de Mo (VI) e 1,10 mmol g⁻¹ (90,0 mg g⁻¹) de Se (VI). Pôde-se também observar pelos valores obtidos que a capacidade máxima de adsorção dos íons metálicos foi: Cr (VI) > Se (VI) > Mo (VI). Os valores de fração de superfície ocupada, θ , foram de 0,63; 0,32 e 0,53 para o Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI), respectivamente. Deste modo a ordem decrescente de θ ficou: $\theta_{Cr} > \theta_{Se} > \theta_{Mo}$.

Foram realizados estudos de dessorção dos íons metálicos com vários eluentes e para o Cr (VI) o melhor eluente foi representado pela solução de NaOH/NaCl 1 mol L⁻¹ com 99,8 % de dessorção; enquanto para o Mo (VI) foi a solução de HCl 3 mol L⁻¹ com 91,7 % de dessorção. Para o Se (VI) o melhor eluente foi a solução de KCl 3 mol L⁻¹ com 94,5 % de dessorção.

Análise do material sólido foi realizada contendo os metais adsorvidos por energia dispersiva de raios-X (EDX). O espectro de EDX mostrou, a partir das porcentagens atômicas, que a ordem de seletividade foi: Cr (VI) > Mo (VI) > Se (VI). O mecanismo de adsorção foi confirmado pelos espectros de EDX do Cr (VI) adsorvido. Evidenciou-se um mecanismo de troca iônica entre os contra íons cloreto do trocador iônico com os íons CrO₄²⁻.

Na etapa final deste trabalho, foi empregado um efluente industrial de galvanoplastia para analisar a porcentagem de adsorção pelo SAQQR. Foi observado pelos resultados experimentais que aproximadamente 0,5 g SAQQR foram suficientes para remover 90 % de Cr (VI) de um litro do efluente.

ABSTRACT

This trial aims on modifying the surface of polymer chitosan (SCP) chemically, using glycidyl trimethyl chloride ammonium resulting on a quaternary chitosan ammonium salt (QCAS), as well as study adsorption equilibrium of metallic ions as Cr (VI), Mo (VI) and Se (VI). This change was distinguished by IV, RMN ^{13}C , ^1H , DSC, TGA and quaternary groups determination which exist on polymeric matrix, by conductometric titration with AgNO_3 standard solution. Spectra analyses on NMR infrared of ^{13}C e ^1H , DSC and TGA allowed identifying quaternary chitosan ammonium salt that is synthesized. The amount of determined quaternary groups was 2.9 mmol. After the characterization, it was obtained a cross-linked QCAS with glutaraldehyde making it insoluble in aqueous solution, as well as study metallic ions adsorption. During this phase, it was prepared another conductometric titration to find out the amount of quaternary groups whose value was 2.09 mmol of quaternary groups per gram of polymer. The pH effect was evaluated on adsorption of metallic ions regarding its best range for adsorption of each metal. The analyses of experimental data have shown that the best range of Cr (IV) and Se (IV) occurred at the same pH interval, which means, a pH below 6.0. When Mo (IV) was analyzed, the trials were not carried out in a pH below 6.0, avoiding MoO_3 precipitation. The adsorption capacity was almost constant, in a pH ranging from 6.0 to 11.5, but it decreased significantly in a pH 12.0. The kinetic studies regarding metal adsorption, using the new adsorbent method, showed that the adsorption mechanism was reached after 200 minutes for both Mo (IV) and Se (IV), but after 300 minutes for Cr (IV). The pseudo second-order kinetic model had the best fit of experimental data and the constant rates values for Cr (VI), Mo (VI) and Se (VI) were: 1.0×10^{-3} ; 3.0×10^{-2} and $4.1 \times 10^{-3} \text{ g (mg min)}^{-1}$, respectively. The rate adsorption of metallic ions were also calculated, while Cr (VI), Mo (VI) and Se (VI) values were: 0.446; 8.929 e $0.797 \text{ mg (g min)}^{-1}$, respectively. Batch experiments were used to study the adsorption equilibrium and data were evaluate according to the Langmuir and Freundlich models isotherms. Langmuir isotherm provided the best fit of adsorption experimental data. The maximum capacity of adsorbent surface saturation (q_{max}), obtained for each metal, was: 68.3 mg g^{-1} ; 63.4 mg g^{-1} and 90.0 mg g^{-1} for Cr (VI), Mo (VI) and Se (VI), respectively. It can also be observed that the obtained values allowed the maximum adsorption capacity of metallic ions which was: Cr (VI) > Se (VI) > Mo (VI). The fraction values of occupied surface, θ , were: 0.63; 0.32 and 0.53 regarding Cr

(VI), Mo (VI) and Se (VI), respectively. So, θ decreasing order was: $\theta_{Cr} > \theta_{Se} > \theta_{Mo}$. Desorption studies of metallic ions were carried out with several eluents, however the best one for Cr (IV) was represented by NaOH/NaCl mol L⁻¹ solution, with 99.8 % of desorption, while the best solution for Mo (VI) was KCl 3 mol L⁻¹ with 94.5 % of it and for Se (VI) the best one was KCl 3 mol L⁻¹ with 94.5 % of desorption. An analysis of solid material was done using adsorbed metals by Energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS). EDS spectrum suggested, up from the atomic percentages, that the selectivity order was Cr > Mo > Se, and the adsorption mechanism was confirmed by EDS spectrum of adsorbed Cr (IV). It was also observed a mechanism of ionic exchange between chloride counter ions from the ionic exchanger with CrO₄²⁻ of solution. An industrial effluent of an electroplating industry was used in order to analyze the adsorption percentage from it by CQAS. It was also recorded, by the experimental results that, with nearly 0.5g of CQAS allowed 90 % of Cr (IV) removal from the studied effluent.

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

A preocupação e o interesse com as questões ambientais vêm aumentando com o passar das décadas. Cientistas do mundo inteiro desenvolvem pesquisas que visam avaliar e, por conseguinte, diminuir os impactos da poluição na biosfera, além de desenvolverem tecnologias limpas, capazes de gerar menos resíduo. Os metais, dentre os vários poluentes existentes, têm recebido atenção especial, uma vez que alguns são extremamente tóxicos para uma grande variedade de organismos, mesmo em concentrações muito baixas.

De acordo com a Organização Mundial de Saúde (1984), os metais que mais preocupam são o alumínio, cromo, manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco, cádmio, mercúrio e o chumbo (COSTA et al., 1999). Metais tóxicos em excesso podem causar muitas doenças e sérios problemas fisiológicos, já que são acumulativos no corpo humano. Os resíduos contendo cádmio, cromo, manganês e níquel têm grande poder de contaminação e, com facilidade, atingem os lençóis freáticos ou mesmo reservatórios e rios, que são as fontes de abastecimento de água das cidades (JIMENEZ et al., 2004).

A atividade industrial é um ramo que contribui e muito para um aumento significativo das concentrações de íons metálicos em águas, representando assim uma importante fonte de contaminação dos corpos aquáticos, principalmente quando considerarmos que tais íons podem ser disseminados via cadeia alimentar (JIMENEZ et al., 2004). A agropecuária e a deposição de rejeitos domésticos também contribuem para a liberação de metais no meio ambiente. Entretanto, as indústrias que mais produzem efluentes com metais pesados dissolvidos originários de seus processos são as indústrias de mineração, as termoelétricas, as de galvanoplastia e os curtumes (COSTA et al., 1999).

Os metais são liberados ou transportados em ambientes aquáticos ou terrestres, principalmente sob a forma dissolvida ou como particulados, podem alcançar elevadas concentrações, particularmente próximas ao ponto de lançamento dos mesmos. Na forma dissolvida, podem apresentar-se como íons simples, complexados ou organometálicos não ionizados. As partículas em suspensão podem ser constituídas de compostos como hidróxidos, óxidos, silicatos e raramente como metais individuais (COSTA et al., 1999).

Sabe-se que os efluentes líquidos industriais apresentam composição química bastante complexa, contendo compostos orgânicos e inorgânicos, assim, 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 que haja uma etapa de tratamento químico antes da realização do tratamento biológico, visando à 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.

Atualmente, o método mais utilizado é a precipitação química, que pode ser feita, por exemplo, pela adição de uma base, geralmente, hidróxido de cálcio, ao efluente, para 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, essas técnicas tradicionais são inadequadas para a descontaminação de grandes volumes de efluentes contendo metais em baixas concentrações, devido à baixa eficiência operacional e aos elevados custos deste processo (JIMENEZ et al., 2004).

Diante de uma política ambiental cada vez mais severa, na qual se busca o estabelecimento de padrões de concentração cada vez menores para os poluentes

presentes nos efluentes, as indústrias têm sido levadas a ajustar os processos existentes, por meio da adoção de procedimentos que visam à menor geração ou remoção de elementos tóxicos dos efluentes industriais. Como a recuperação de íons metálicos, a partir de soluções diluídas utilizando métodos clássicos, é ineficiente e levando-se em consideração a política ambiental atual, métodos alternativos continuam sob investigação como por exemplo, a eletrodialise, a osmose reversa, a ultrafiltração e a adsorção com biosorventes. Dentre os materiais naturais, pode-se destacar o biopolímero quitosana que se apresenta como um efetivo adsorvente de metais de transição (ALMEIDA et al., 2004).

A quitosana vem sendo empregada como adsorvente de corantes, fenóis e íons de metais em efluentes, pois apresenta boa capacidade de adsorção para corantes aniônicos e grande habilidade de quelação no que se refere à remoção de traços de íons metálicos, tais como: mercúrio, cobre, zinco, cádmio, níquel e chumbo. A mesma vem sendo empregada também na adsorção e imobilização de enzimas (JUANG, et al., 2002). No entanto, sua capacidade é dependente do pH do meio, e várias modificações químicas são realizadas na quitosana com o objetivo de melhorar sua interação com íons metálicos (MCKAY, 1982; YANG, 1984; VARMA et al., 2004; GUIBAL, 2004 e CHASSARY et al., 2004).

O presente estudo teve como objetivo(s) modificar quimicamente a superfície da quitosana com cloreto de trimetil glicidil amônio para obter um sal de amônio quaternário de quitosana, haja vista suas propriedades como trocador aniônico fortemente básico, bem como avaliar as propriedades de adsorção em relação aos oxianions Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI).

CAPÍTULO 2 - CARACTERÍSTICAS GERAIS SOBRE O BIOPOLÍMERO QUITOSANA E MODIFICAÇÃO DE SUA SUPERFÍCIE

2.1. Biopolímero quitosana (QTS)

A quitosana é obtida em escala industrial pela desacetilação alcalina da quitina, um dos biopolímeros mais abundantes da natureza. A quitina é um polímero natural e muito semelhante à celulose, encontrada em muitas espécies de animais marinhos e plantas inferiores; pode ser encontrada em toda a parede celular das leveduras e exoesqueleto de invertebrados como camarão, siri, caranguejos e insetos. Sua obtenção comercial é principalmente advinda de cascas de camarão e siri, disponíveis em grandes quantidades no processamento da indústria pesqueira (GUIBAL, 2004).

Durante o processo de desacetilação da quitina, os grupamentos acetamido (-NHCOCH_3) são transformados parcialmente em grupos amina (-NH_2) ao longo da cadeia polimérica. O processo de desacetilação ocorre via reações de hidrólise ácida ou básica, sendo esta última a mais utilizada devido ao maior rendimento de desacetilação e a uma menor formação de subprodutos. A hidrólise básica, geralmente é conduzida com hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio sob condições heterogêneas e em altas temperaturas (FURLAN, 1997). A quitosana pode ser definida como um copolímero de β -(1 \rightarrow 4)-2-amino-2-desoxi-D-glucose e β -(1 \rightarrow 4)-2-acetamido-2-desoxi-D-glucose (KLUG et al., 1998). A Figura 1 apresenta a ilustração da estrutura da quitosana.

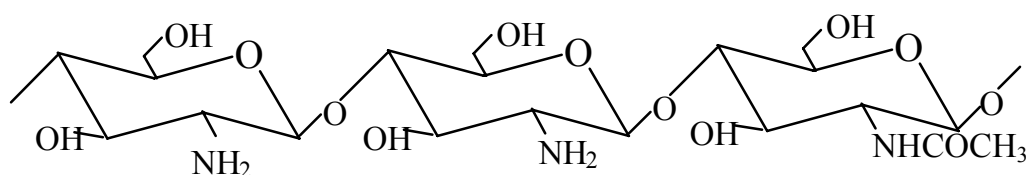


Figura 1: Estrutura da quitosana

A presença das unidades amino e acetamido na cadeia polimérica contribui para a heterogeneidade do polímero. Os grupos amino são fortemente reativos, devido à presença dos pares eletrônicos livres no átomo de nitrogênio. Estes grupos são os responsáveis pela ligação do cátion metálico por um mecanismo de quelação. Contudo, os grupos amino são facilmente protonados em solução ácida. Por esta razão, a protonação destes grupos pode causar uma atração eletrostática de compostos aniônicos, incluindo ânions metálicos ou corantes aniônicos (GUIBAL, 2004).

A quitosana pode facilmente ser modificada por processos químicos ou físicos para que assim possa ocorrer a preparação de seus derivados. Estas modificações podem ser usadas para controlar a reatividade do polímero ou aumentar a cinética de adsorção destes (GUIBAL, 2004).

Os principais parâmetros usados para a caracterização da quitosana e que podem afetar as propriedades de adsorção são o grau de desacetilação, a massa molar do polímero e a cristalinidade (GUIBAL, 2004).

2.2 Caracterização da quitosana

2.2.1 Análise na região do espectro infravermelho (IV)

Os principais grupos característicos da quitosana são o C-NH₂ de amina primária, C-OH de álcool primário e um pouco de C=O originário do grupo acetamido da quitina. No espectro de infravermelho da quitosana as bandas situam-se entre 3800-2800 cm⁻¹ com grande intensidade, devido às vibrações do estiramento OH e ocorrem as absorções mais significativas entre 1700-1300 cm⁻¹. As bandas da amida originária da quitina situam-se em 1655, 1550 e 1310cm⁻¹. Em 1590 cm⁻¹ esta banda é atribuída ao grupo amino que poderá predominar sobre a banda 1655 cm⁻¹ e na ausência da banda em 1550 cm⁻¹. A Figura 2 traz a ilustração do espectro infravermelho da quitosana.

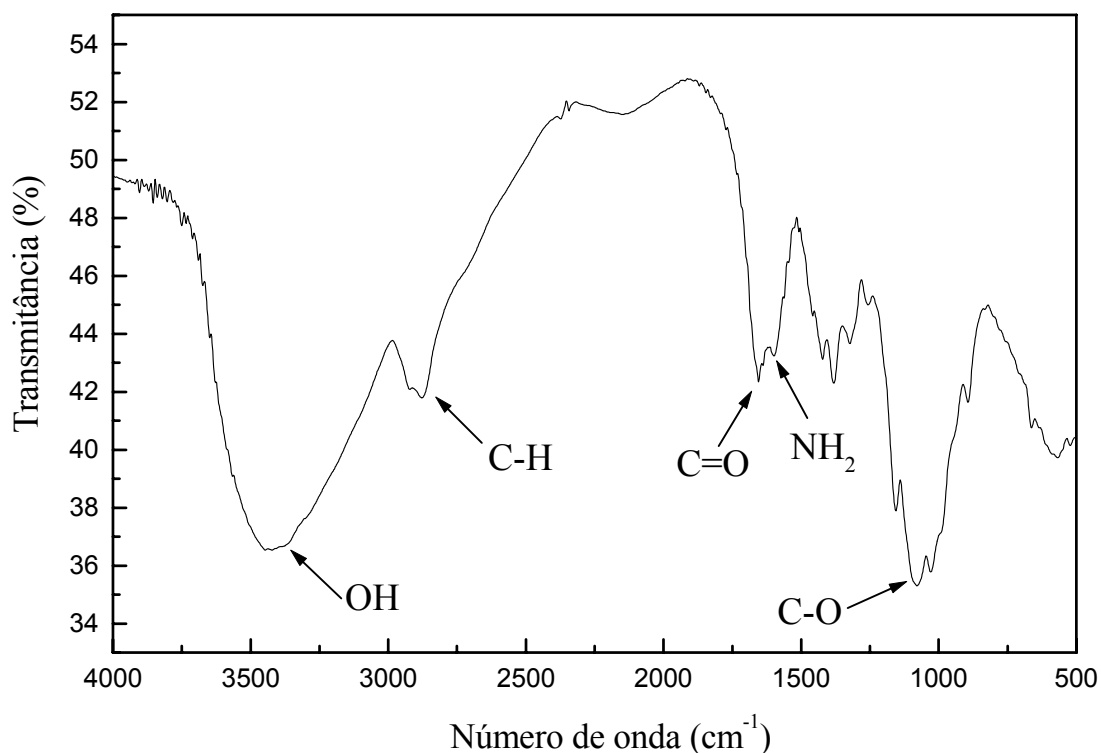


Figura 2: Espectro na região do infravermelho da quitosana.

2.2.2 Análise de ressonância magnética nuclear (RMN)

A análise de RMN é uma das técnicas analíticas mais importantes em química orgânica, e é uma análise não destrutiva. Um espectro de RMN é um registro gráfico das frequências dos picos de absorção contra suas intensidades, que sob condições apropriadas (campo magnético) uma amostra pode absorver radiação eletromagnética na região correspondente as características estruturais da amostra. Existem dois tipos de análise de RMN: o de próton (^1H) e de carbono (^{13}C), ambos fornecem informação sobre o número de átomos de hidrogênio e carbono presentes na molécula, respectivamente (WILLIAMS e FLEMING, 1987).

Os deslocamentos químicos observados no espectro de ^1H compreendem uma faixa aproximada de 0 a 12 ppm já no espectro de ^{13}C vão até cerca de 240 ppm, uma faixa 20 vezes maior que a observada em espectros de ^1H (SILVERSTEIN et al, 1994).

O espectro de ^{13}C de polissacarídeos apresenta deslocamento químico de carbono anomérico (C_1) na região de 95-110 ppm e está bem separado de outros sinais. O sinal de C_6 é distinto devido ao carbono primário do álcool e se encontra na região de 60-65 ppm. Os dois sinais próximos de 80 ppm estão relacionados ao C_4 . Os carbonos secundários C_3 e C_5 têm deslocamentos normalmente em torno de 75 ppm. O sinal do C_2 aparece próximo de 56 ppm. A Figura 3 ilustra o espectro de RMN de ^{13}C no estado sólido para a quitosana com um grau de desacetilação de 96,5 % (TABOADA et al, 2004). O espectro apresenta o deslocamento químico do carbono anomérico C_1 em 105 ppm e está bem separado dos outros sinais. O sinal em 83,7 ppm está relacionado ao C_4 . Os carbonos C_3 e C_5 apresentaram deslocamento em 75,7 ppm. Os sinais em 58,0 ppm são atribuídos ao carbono primário do álcool (C_6) e ao C_2 . Devido o polímero não estar 100% desacetilado, ainda aparecem às linhas correspondentes a $\text{C}=\text{O}$ e CH_3 , com

deslocamento em torno de 173,6 e 24,7 ppm, respectivamente (KIMURA et al, 2000 e TABOADA et al, 2004).

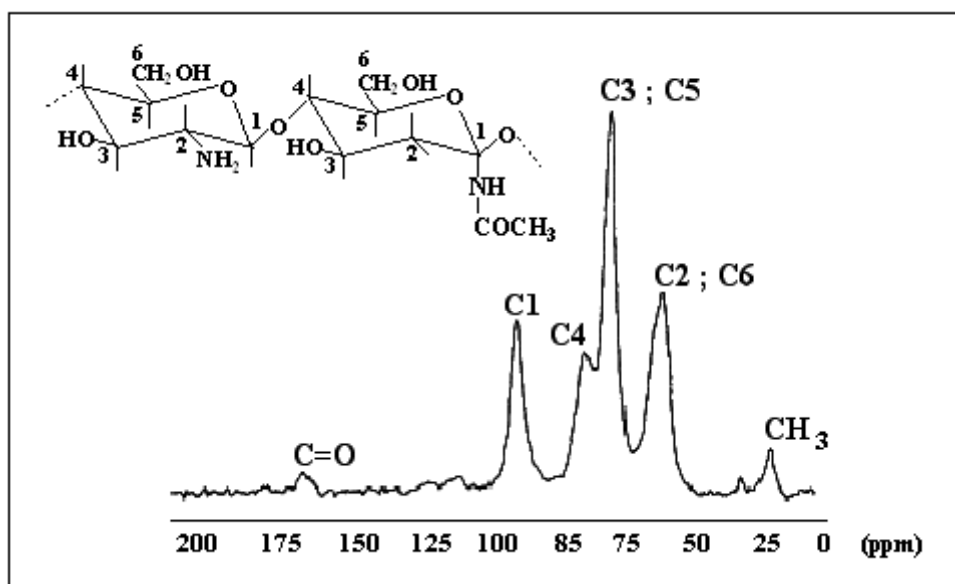


Figura 3: Espectro de ^{13}C RMN no estado sólido para a quitosana com grau de desacetilação de 96,5 % .

Fonte: Taboada et al., 2004.

A diferença marcante entre o espectro da quitina e o da quitosana está em 180 ppm, que corresponde ao deslocamento da carbonila (C_7) a qual desaparece na quitosana, juntamente com o desaparecimento do deslocamento do CH_3 (C_8).

2.2.3 Grau de desacetilação

O grau de desacetilação (GD) é uma das propriedades que determina se o biopolímero é quitina ou quitosana e seu conhecimento é essencial quando se estuda a relação entre estrutura-propriedade, com seu possível uso industrial. O mesmo controla a fração de grupos amina livres que podem interagir com íons metálicos. O grau de

desacetilação é a razão entre as unidades estruturais 2-acetamido-desoxi-D-glicose e 2-amino-desoxi-D-glicose (MATHUR e NARANG, 1990).

Um conteúdo de 60 % de grupos amino distribuídos na cadeia polimérica definem o polímero como quitosana, enquanto o grau de desacetilação para a quitosana comercial não é maior que 95 %, pois produtos altamente desacetilados são usados para aplicações biomédicas (GUIBAL, 2004).

O método adequado para determinar o grau de desacetilação (GD) da quitosana deverá ser simples, rápido, seguro e que necessite de pouca quantidade de amostra. Nos trabalhos científicos, os métodos aplicados para determinação dos grupos amino são vários, dentre eles podem ser citados a espectroscopia no infravermelho (Baxter, 1992), a ressonância magnética nuclear de ^{13}C no estado sólido (RAYMOND, 1993), a ressonância magnética nuclear de hidrogênio em solução (HIRAL, 1991), a titulação potenciométrica linear, a titulação condutimétrica, a espectroscopia UV-Vis. e o teste espectrofotométrico com ninidrina (TAN, 1998). E, os mais usados, levando em consideração os métodos supracitados, são a espectroscopia no infravermelho e a análise de ressonância magnética nuclear (GUIBAL, 2004).

O método condutimétrico, pela sua simplicidade e precisão, é empregado em vários trabalhos por ser adequado para quantificar o percentual de grupos amino distribuídos na cadeia da quitosana.

A titulação condutimétrica é uma técnica reconhecida na quantificação de grupos funcionais ácidos. Durante a titulação, os valores relativos de condutância são suficientes para permitir a localização do ponto de equivalência.

A condutância produzida por qualquer íon é proporcional a sua concentração; além disto, a condutividade depende da temperatura, portanto, a titulação deve ser conduzida em um recipiente termostaticado.

2.2.4 Cristalinidade

A cristalinidade da quitina e da quitosana depende do grau de acetilação e do processo pelo qual o polímero foi obtido. Porém, a cristalinidade desta segunda pode controlar os sítios de adsorção, enquanto a primeira pode se apresentar de três formas diferentes de cristalinidade: α -quitina (casca de camarão ou siri), β -quitina (pena de lula) e γ -quitina (cutículas de cefalópodes), correspondendo aos arranjos paralelo, antiparalelo e alternado da cadeia polimérica, respectivamente. O método mais usado para a análise da cristalinidade da quitina e da quitosana é a técnica de difração de raios X.

2.3 Modificação da quitosana

A modificação da superfície de polímeros via ligação química com grupos orgânicos funcionais tem sido extensivamente utilizada por muitos pesquisadores e em diferentes áreas profissionais. Dentre as principais aplicações, destaca-se seu uso como fase estacionária em cromatografia, em separação e pré-concentração de íons metálicos em soluções, imobilização de enzimas e em outras aplicações. No entanto, a introdução de certos grupos funcionais em uma matriz polimérica poderá propiciar uma maior interação com um grande número de íons metálicos, melhorar sua seletividade e especificidade e conseqüentemente aumentar a sua capacidade de adsorção (KAWAMURA et al., 1993).

Uma das vantagens mais interessantes da quitosana é a sua versatilidade, pois a mesma pode ser modificada quimicamente ou fisicamente (GUIBAL, 2004). Os grupos amino livres oferecem ótimas possibilidades de modificação. Além disso, essa apresenta excelentes características de adsorção devido a diversos fatores como: a alta hidrofilicidade dos grupos hidroxilas e a estrutura flexível da cadeia na qual é capaz de

adotar configurações adequadas para a complexação com íons de metais (GUIBAL, 2000).

2.3.1 Modificação física

A quitosana pode ser facilmente modificada, preparando diferentes formas físicas como pó, nanopartículas, microesferas, microcápsulas, gel, membranas, esponjas e fibras. Estas diferentes formas físicas podem ser usadas nos mais variados campos de aplicação como, tratamento de água residuária, biomédico, têxtil, etc (GUIBAL, 2004).

2.3.2. Modificação química

A modificação química da quitosana pode ser justificada por dois motivos básicos: (a) preveni-se a dissolução da quitosana quando se faz a adsorção de metais em meio ácido ou quando a adsorção do metal é possível somente em meio ácido, (b) e melhoram-se as propriedades de adsorção de metais, aumentando a capacidade de adsorção ou intensificando a seletividade de adsorção (GUIBAL, 2004).

2.3.2.1 Reticulação da quitosana

A reticulação da quitosana é uma modificação química que pode ser feita pela reação da mesma com diferentes agentes reticulantes bifuncionais como, glutaraldeído, 1,1,3,3-tetrametoxipropano, etilenoglicol, glicerolpoliglicidileter ou hexametilenediisocianato. Ela também pode ser reticulada com agentes monofuncionais como a epiclorigrina ou o clorometiloxirano. O tripolifosfato também é usado como agente reticulante para a preparação de microesferas de quitosana, pois o mesmo induz a uma reticulação iônica entre os grupos fosfatos e os grupos amino protonados da quitosana (GUIBAL, 2004 e NGAH et al., 2005).

A etapa de reticulação pode causar um decréscimo na capacidade de adsorção de metais, principalmente quando há envolvimento dos grupos amino. Por exemplo, a reação dos grupos amino da quitosana com glutaraldeído leva a formação de iminas, as quais podem ser hidrogenadas usando boridreto de sódio. A reação leva a um decréscimo no número de grupos amino, resultando em uma diminuição da capacidade de adsorção, especialmente no caso de íons metálicos adsorvidos por mecanismo de quelação. Contudo, este efeito limitante da reticulação da quitosana com glutaraldeído depende significativamente do procedimento usado (GUIBAL, 2004 e VARMA et al., 2004).

2.3.2.2 Outras modificações da quitosana

Além da reticulação da quitosana, outras modificações químicas podem ocorrer com o objetivo de melhorar as propriedades do polímero. A seguir serão citadas algumas delas encontradas na literatura.

2.3.2.2.1 Derivados da quitosana contendo nitrogênio como heteroátomo

A reação da quitosana com ácidos contendo aldeído seguida por uma reação de redução origina um derivado chamado de ácido aminoglucona. Por exemplo, a reação da quitosana com ácido glioxílico seguida por uma redução com boridreto de sódio origina o N-carboximetil quitosana, a qual é chamada de glicina glucona e está ilustrada na Figura 4. O derivado é solúvel em água e pode formar quelatos metálicos insolúveis depois da adição de íons metálicos de transição em solução. Segundo Muzzarelli e Tanfani (1982) o derivado possui boa capacidade de adsorção para Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , UO^{2+} quando em pH neutro. Segundo Muzzarelli e Delben (1992) a ordem de afinidade para íons metálicos divalentes encontrada foi de $\text{Cu}^{2+} >$

$\text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$. No entanto, a capacidade de adsorção foi afetada pela densidade da carga, temperatura e pH.

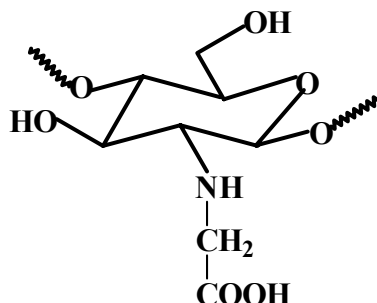
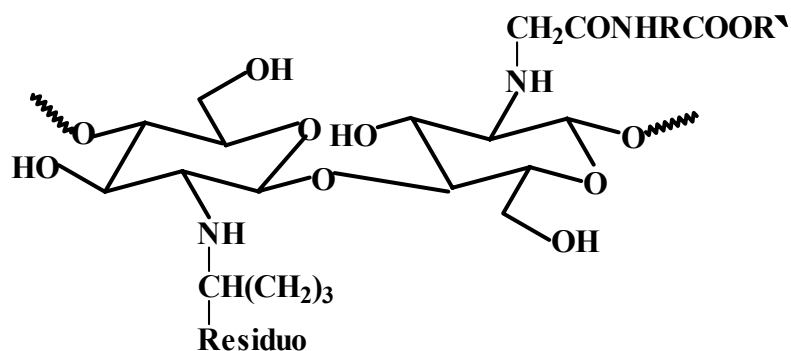


Figura 4: Estrutura química do N-carboximetil quitosana.

Fonte: Varma et al., 2004.

Outra modificação pode ocorrer pela reação da quitosana com quitosana parcialmente reticulada com ésteres de aminoácidos, ilustrada na Figura 5. Segundo Hiroshi et al., (1995) a adsorção de Co^{2+} e Mn^{2+} foi dramaticamente aumentada depois da substituição do aminoácido na quitosana (Tabela 1).



Residuo = Quitosana reticulada com glutaraldeído

R = parte da cadeia de amino ácido

R' = álcool componente do éster

Figura 5: Ácido amino-quitosana conjugado

Fonte: Varma et al., 2004.

Tabela 1: Valores referentes à porcentagem de remoção de metais pesados pela quitosana e quitosana modificada para soluções iônicas individuais (concentração inicial de 100 ppm)

| Adsorvente | Cu ²⁺ | Ni ²⁺ | Co ²⁺ | Mn ²⁺ |
|-------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Quitosana | 98,3 | 78,5 | 21,0 | 7,0 |
| Glicina-quitosana | 58,0 | 31,5 | 17,0 | 28,0 |
| Alanina-quitosana | 99,7 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| Serina-quitosana | 99,8 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| Leucina-quitosana | 99,5 | 100,0 | 99,9 | 100,0 |

Fonte: Varma et al., 2004.

A reação da quitosana com 2-piridina carbaldeído produz o derivado arilidina, o qual foi reduzido com boridreto e está ilustrada na Figura 6.

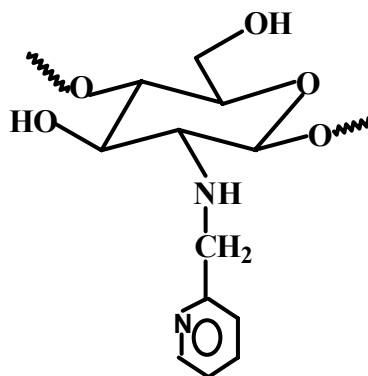


Figura 6: 2- Piridil metil quitosana

Fonte: Varma et al., 2004.

O derivado foi seletivo para Pd²⁺ em pH baixo e para Cu²⁺ em solução aquosa de nitrato de amônio. Segundo Rodrigues et al., (1998) os derivados de N-2-piridil metil

e N-4-piridil metil quitosana com o mesmo grau de substituição têm sido sintetizados e as constantes de equilíbrio de adsorção para o Cu^{2+} em solução aquosa foram maiores para o N-2-piridil metil quitosana, enquanto a diferença nos valores destes derivados foi atribuída à posição de substituição do anel piridínico.

A quitosana piridoxal foi sintetizada pela reação da quitosana com hidrocloreto piridoxal e, posteriormente, com a redução do produto formado com cianoboridreto de sódio (Figura 7). O derivado mostrou capacidade de adsorção mais acentuada para Cu^{2+} , Pb^{2+} e Fe^{3+} do que a quitosana, e uma adsorção de 71 % para o cobre em solução aquosa de 100 ppm, pH 5 num período de duas horas, enquanto a quitosana adsorveu 54 % de cobre nas mesmas condições.

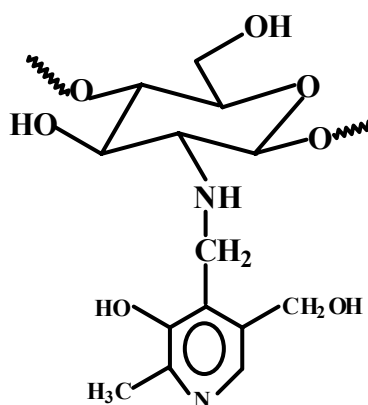


Figura 7: Quitosana piridoxal

Fonte: Varma et al., 2004.

2.3.2.2.2 Derivados da quitosana contendo fósforo como heteroátomo

A fosforilação da quitosana e da quitina tem sido feita com úreia e ácido ortofosfórico em dimetilformamida. A adsorção encontrada de UO^{2+} foi muito maior do que para Cu^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} e foi dependente do pH. Os

derivados contendo fósforo como heteroátomo aumentaram a capacidade de adsorção da quitosana e da quitina para cobre, mercúrio e UO^{2+} .

2.3.2.2.3 Derivados da quitosana contendo enxofre como heteroátomo

O ditiocarbamato de quitosana foi preparado pela reação da quitosana com disulfeto de carbono (Figura 8). Segundo Muzzarelli e Tanfani, (1982) o derivado é insolúvel em água, assim como é efetivo para a adsorção de Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} e Cd^{2+} de solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a uma variação de pH 2-3. Entretanto, Zn^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Pd^{2+} , UO^{2+} foram totalmente adsorvidos em pH que variou entre 5 e 7.

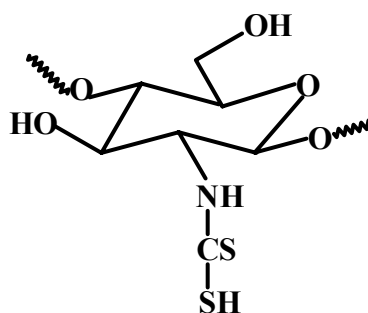


Figura 8: Ditiocarbamato de quitosana

Fonte: Varma et al., 2004.

2.3.2.2.4 Complexos de EDTA/DTPA quitosana

A quitosana modificada por complexos é preparada pela reação da quitosana com ácido etilenodiaminatetracético (EDTA) anidrido e ácido dietilenotriaminopentacético (DTPA) anidrido (Figuras 9 e 10). Estudos comparativos da glicina - quitosana, ácido iminodiacético - quitosana, EDTA – quitosana e DTPA – quitosana mostraram que a separação mútua entre os metais terras raras adjacentes foi possível com o uso de complexos de EDTA/DTPA – quitosana. BERNKOP et al.,

(1997) mostraram que a quitosana conjugada com EDTA pode adsorver 2 mmol de Zn^{2+} /g de polímero a pH 6,5 e os complexos de EDTA/DTPA – quitosana apresentam elevada seletividade para Pb^{2+} sobre Zn^{2+} a baixo pH. O complexo de EDTA/DTPA - quitosana na forma de gel seco - pode adsorver de 1,5 a 1,8 mol de Pb^{2+} /Kg de polímero (INOUE et al, 1997).

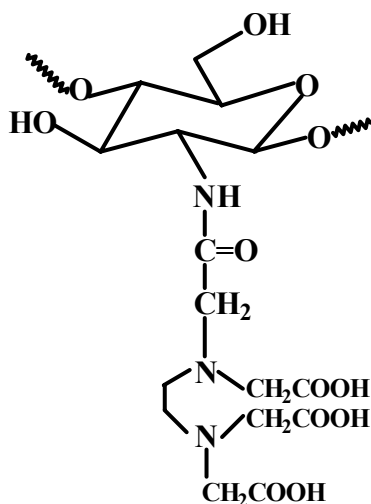


Figura 9: EDTA – quitosana

Fonte: Inoue et al., 1997.

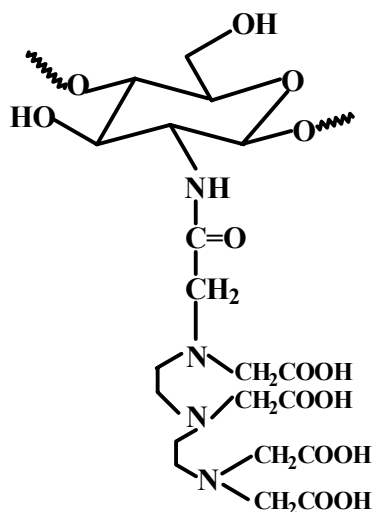
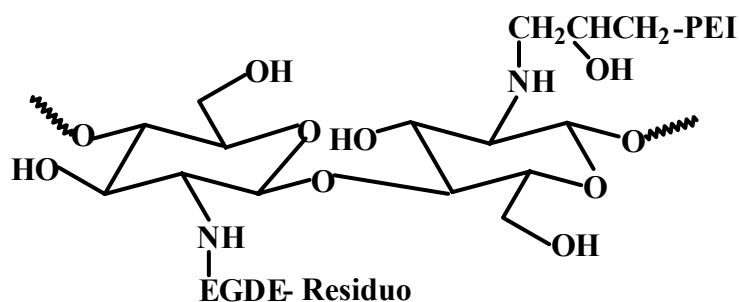


Figura 10: DTPA – quitosana

Fonte: Inoue et al., 1997.

2.3.2.2.5 Copolímeros graftizados de quitosana

Resina de poliamida altamente porosa foi preparada a partir de microesferas porosas de quitosana reticuladas com éter glicidil etileno glicol e, posteriormente, faz-se uma reação entre as microesferas reticuladas com epícloridrina e polietilanimina, respectivamente (Figura 11). Segundo Kawamura et al., (1993) a ordem de seletividade na adsorção dos íons metálicos pela resina com pH 7 encontrada foi de $\text{Hg}^{2+} > \text{UO}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$, enquanto Ca^{2+} , Ga^{3+} , As^{3+} , Sr^{2+} não foram adsorvidos na resina. A seletividade foi dependente do pH, uma vez que a quantidade de metal adsorvido diminuiu com o abaixamento do pH. A resina de quitosana quando comparada à resina comercial apresentou uma excelente adsorção e o mecanismo de adsorção indicou ser por difusão através dos poros da resina e também por difusão na superfície das partículas da polietilanimina – quitosana (VARMA et al, 2004).



EGDE - etileno glicol diglicidil éter
PEI - polietilenoimina

Figura 11: Complexo de polietilanimina – quitosana

Fonte: Varma et al, 2004.

2.3.2.2.6 Ciclodextrinas – quitosana conjugadas

Segundo Paradossi et al., (1998) trabalhos baseados em β -ciclodextrinas e quitosana foram preparados pela reação da quitosana com ciclodextrina oxidada. Características estruturais e estabilidade do complexo de Cu^{2+} como um catalisador durante a oxidação da adrenalina foram estudadas, observando-se que os aspectos catalítico e estrutural da ligação do Cu^{2+} na matriz foram mantidos.

2.3.2.2.7 Derivados halogenados de quitosana

Segundo Dingilian e Heisohn (1992), “apud” por VARMA et al., (2004) N-haloquitosanas foram preparadas pela reação da quitosana com hipoclorito de sódio e são bons floculantes para óxidos metálicos acompanhados por muitos outros contaminantes. Segundo Mori et al., (1999) a N-cloroacetil quitosana foi preparada pela reação da quitosana com anidrido cloroacético em ácido cloroacético e mostrou uma elevada afinidade aos cátions Cu^{2+} e Fe^{3+} .

2.3.2.3 Sais de amônio quaternário

Sais de amônio quaternário (SAQ) constituem um vasto número de compostos orgânicos. Menshutkin em 1890 relatou a primeira preparação de SAQ pela reação de um haleto alcali com uma amina terciária (JANUSZEK, et al., 2004). Os SAQ têm uma aplicação muito vasta, podem ser usados na área de cosméticos, em troca iônica como materiais adsorventes, como anti-sépticos, agentes antimicrobianos e também como sensores de umidade. SAQ lipofílicos são extensivamente usados como agentes extratores e como componentes de membranas para eletrodos de íon seletivo (EGOROV, et al., 2004).

Já é conhecida no uso de cosméticos a presença de polímeros com agentes catiônicos ativos, em particular polímeros que tenham um grupo de amônio quaternário como um grupo ativo condicionando em particular para o tratamento dos cabelos. O uso do grupo de amônio quaternário se dá devido à interação entre os grupos de amônio e os grupos aniônicos do cabelo, já que o cátion ativo do polímero tem uma grande afinidade com a queratina da fibra (LANG et al., 1989).

Hoon e Hudson (2004) relatam que a quitosana é considerado um agente antimicrobiano para produtos têxteis. Contudo, o maior prejuízo do uso da quitosana nesta função se dá pela sua falta de ligação forte com as fibras têxteis. Os autores relataram que a atividade antimicrobiana da quitosana decai com as repetidas lavagens do tecido. Devido a esta desvantagem, os autores mostram a atividade antimicrobiana de um novo derivado de quitosana solúvel em água (cloreto de N-2-hidroxi-3-trimetilamônio-propil-quitosana), o qual foi preparado pela reação com cloreto de trimetil glicidil amônio.

Quin et al., (2004) apontam que sais quaternários de quitosana solúveis em água são solúveis em pH ácido ou básico e são bons candidatos como anti-sépticos policatiônicos. Os SAQ originários da reação da quitosana com iodeto de metila têm forte atividade antibactericida, mas seu custo é muito elevado devido ao uso extensivo de reagentes como NaBH_4 e CH_3I . Um outro tipo de quitosana quaternizada com cloreto de trimetil glicidil amônio é citado por ter uma boa capacidade de retenção, mas poucos pesquisadores têm estudado sobre tal atividade. O objetivo dos autores no artigo foi justamente investigar a ação do cloreto de N-2-trimetil-hidroxi-propil amônio quitosana no crescimento de microrganismos, para então avaliar o uso da mesma como um preservativo natural e como agente antibactericida.

Estudos realizados concluíram que a quitosana quaternizada teve uma grande atividade inibitória para os microrganismos estudados e a atividade antimicrobiana foi maior em condições básicas do que em condições ácidas. A baixa toxicidade da quitosana quaternizada com sua boa solubilidade em água tem promissoras aplicações em usos cosméticos. Os autores ainda observaram que o tamanho da molécula pode influenciar na atividade antimicrobiana e assim ajudar na investigação (QUIN et al., 2004).

Na literatura, até o presente, não existem estudos empregando a quitosana quaternizada como adsorvente de metais.

2.4 Mecanismos de interação de íons metálicos com a quitosana

Apesar do grande número de artigos dedicados à adsorção de íons metálicos, são poucos os dedicados aos mecanismos de interação na adsorção. Contudo, aceita-se que os grupos amino sejam os principais sítios ativos para a adsorção dos íons metálicos, entretanto os grupos hidroxila (principalmente na posição do C-3) podem contribuir para esta adsorção. Estes grupos podem interagir com íons metálicos devido a diferentes mecanismos tais como quelação, troca iônica/atração eletrostática e ligação por formação de complexos ternários. Essas interações dependem do metal, do pH e da matriz da solução (GUIBAL, 2004).

2.4.1. Troca iônica

Um grande número de estudos tem sido dedicado à adsorção de ânions metálicos e corantes aniônicos pela quitosana e seus derivados. Em pH neutro, aproximadamente 50 % do total de grupos amino que sobraram da protonação são, teoricamente, viáveis para a adsorção de ânions metálicos. Contudo, a existência de

grupos amino livres pode causar uma quelação direta de cátions metálicos. Quando o pH diminui a protonação dos grupos amino aumenta juntamente com a eficiência (BARROS et al., 2000 e GUIBAL, 2004).

A atração eletrostática pode ocorrer por interação direta com ânions metálicos livres, mas o mecanismo pode ser também pela adsorção de complexos metálicos, como um resultado da interação de cátions metálicos com ligantes em solução.

2.4.2 Quelação

A quelação pode ser definida como um processo especial de complexo formado entre um ligante e um íon metálico, onde o ligante ou o agente quelante deve conter no mínimo dois grupos funcionais (oxigênio, nitrogênio, fósforo e enxofre) capazes de doar um par de elétrons para combinar através de ligação covalente de coordenação com um metal.

Nos últimos anos, a associação entre complexos e íons metálicos de transição ou íons complexos e macromoléculas em solução vem ganhando expressividade como reagentes sintéticos ou catalíticos, por conseguinte, um grande número de polímeros naturais e sintéticos é usado como adsorvente de compostos metálicos. Contudo, estes mostram uma atividade catalítica muito pequena quando comparada com uma metaloenzima (CHIESSI, et al., 1993).

Pispisa et al., (1992) estudaram complexos de cobre imobilizados na quitosana substituída com 2-propanodióico por Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) e Dicroísmo Circular (CD) a fim de elucidar as estruturas de coordenação deste íon com os polímeros mencionados anteriormente. Espectros de EPR apresentaram, para todas as amostras estudadas, valores de $g_{\parallel} > g_{\perp} > 2,04$ nos quais sugerem uma geometria

octaédrica distorcida tetragonalmente piramidal de base quadrada ou geometricamente quadrado planar.

O espectro de EPR do Cu (II) com a quitosana substituída com 2-propanodióico (QTAC), em pH 8-10 apresentou dois sítios de coordenação, sendo os grupos amino não substituídos da quitosana também um sítio efetivo de coordenação. Em pH próximo a 4, os grupos amino primários e secundários estão protonados e nestas condições, somente um sítio se coordena ao íon Cu (II), isto é, somente ao grupo COO^- atua como grupo quelante. Os resultados de CD estavam em concordância com os de EPR e sugeriram que o Cu (II) possui uma simetria tetragonal. Na Figura 12, pode-se verificar a provável estrutura encontrada para a complexação do cobre com QTAC, sendo as moléculas de água no ápice omitidas.

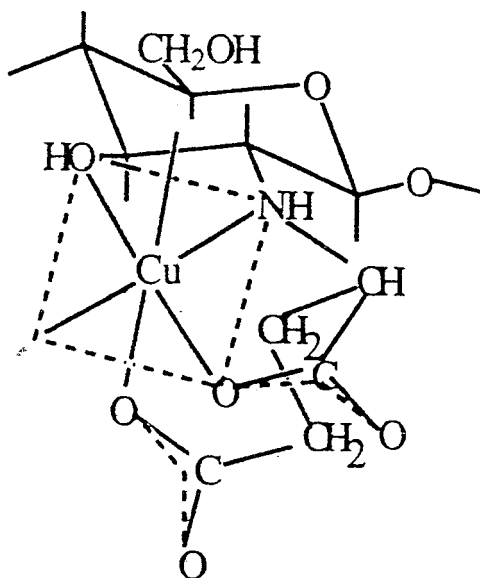


Figura 12: Provável estrutura do complexo QTAC – Cu (II)

Fonte: Fávere, 1994.

Rodrigues et al., (1998) estudaram a interação de Cu (II) em solução aquosa em N-2-piridilmetil (2PMC) e N-4-piridilmetil quitosana (4PMC). As estruturas do 2PMC e 4 PMC estão ilustradas na Figura 13. Estes novos grupos funcionais da quitosana podem ter a capacidade de promover uma melhor interação entre o polímero e os íons metálicos pela formação de um complexo e deste modo poderão aumentar a capacidade de adsorção.

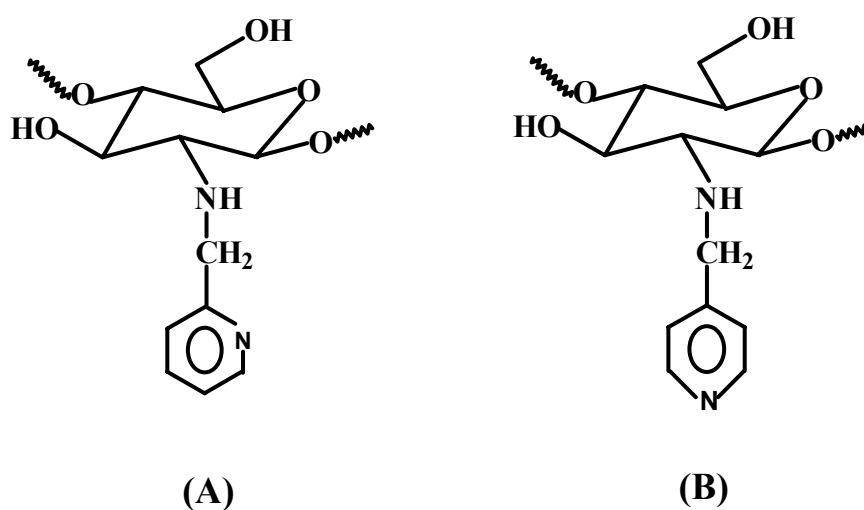


Figura 13: Estrutura do 2PMC (A) e 4PMC (B)

Fonte: Rodrigues et al., 1998.

Os parâmetros de adsorção como constante de adsorção de Langmuir (K_L) e valor máximo do íon Cu (II) adsorvido (R_T) foram calculados usando a equação de Langmuir seguindo o método não linear. Os valores encontrados de K_L e R_T para o sistema de N-2-piridilmetil quitosana foram maiores quando comparados ao sistema N-4-piridilmetil quitosana. Esta diferença, segundo os autores, foi devido à posição do nitrogênio no anel da piridina, visto que o grau de substituição é o mesmo para os dois polímeros.

2.5 Estudos de adsorção de corantes e metais pela quitosana e derivados

Emprega-se a quitosana como adsorvente de corantes, fenóis e íons de metais em efluentes, por apresentar uma boa capacidade de adsorção para corantes aniônicos e elevada habilidade de quelação na remoção de traços de íons metálicos, tais como: mercúrio, cobre, zinco, cádmio, níquel e chumbo. Yang, 1984 relatou que a grande capacidade de adsorção da quitosana para íons metálicos deve-se à combinação de muitos fatores tais como sua natureza iônica, uma estrutura polimérica porosa e alta proporção de grupos amino (HO, 2002).

Efluentes ácidos podem limitar o uso da quitosana como um adsorvente na remoção de íons metálicos devido a sua tendência de dissolução no efluente. Para evitar este problema, a quitosana é, portanto, reticulada por vários agentes reticulantes (GUIBAL, 2004).

Juang et al., (1997) estudaram o comportamento de adsorção de corantes reativos em solução aquosa pela quitosana. Eles concluíram que a quitosana é muito mais efetiva quando comparada com outros adsorventes convencionais e propuseram que o mecanismo de interação da quitosana com os corantes reativos pode ser por interação eletrostática e a capacidade de adsorção do corante diminuiu com o aumento do tamanho da partícula de quitosana. Deduziu-se, portanto que, o corante não penetrava totalmente na partícula ou que preferencialmente adsorvia perto da superfície externa da partícula.

Klug et al., (1998) estudaram as isotermas de adsorção de Cu (II), Ni (II), Cd (II) e Zn (II) pela N-3,4-dihidroxibenzil quitosana empregando o método da regressão não linear. O objetivo do trabalho foi estudar a adsorção dos metais empregando um programa computacional de regressão não linear para ajustar os dados experimentais de adsorção a vários modelos de isotermas tais como: Langmuir, Freundlich, Langmuir-

Freundlich, Redlich-Peterson, Toth, Dubinin-Raduskevich e Langmuir-Multisítios. Os autores concluíram que o método da regressão não linear foi a melhor forma de estimar os parâmetros de adsorção e as isothermas discutidas no trabalho poderão ser empregadas com sucesso para descrever os processos de troca iônica e de remoção de íons metálicos presentes em efluentes industriais.

Guibal et al., (1999) estudaram a adsorção de molibdato por microesferas de quitosana reticulada utilizando sistema em banho e em coluna. Os autores concluíram que para o sistema em banho, a capacidade de adsorção pode atingir 700 mg/g. Os efeitos da concentração do metal, velocidade de fluxo e tamanho da coluna foram investigados e devido aos mecanismos de difusão a concentração ótima variou de 50 a 100 mg L⁻¹.

Qian et al., (2000) realizaram estudos do comportamento de adsorção da quitosana reticulada para Cr (VI) e Se (VI). A quitosana foi reticulada com epícloridrina em meio de NaOH 5 % (m/v), permanecendo 18 horas em temperatura ambiente. O sólido foi pulverizado e tamizado em 200 (*mesh*), para os experimentos de adsorção. Aliquotas de 30 mL de soluções aquosas de 100 µg Cr (VI) ou Se (VI) foram adicionadas em um béquer de 50 mL e o pH variou de 1 a 10, sendo ajustado com 0,1 mol L⁻¹ de HCl ou NaOH. A solução foi então transferida para um erlenmeyer, contendo 20 mg da quitosana reticulada com epícloridrina (QRE), a qual permaneceu em banho termostaticado sob temperatura ambiente durante trinta minutos.

As concentrações residuais de Cr (VI) e Se (VI) foram determinadas por espectroscopia de absorção atômica. O valor ótimo de pH obtido para a máxima adsorção foi de 3,0 para Cr (VI) e 4,0 para Se (VI) e as razões de adsorção da QRE para Cr (VI) e Se (VI) foram de 97 e 95 %, respectivamente. A capacidade de adsorção foi obtida para os dois metais, com a adição de 10 mg de QRE em 75 mL de soluções

padrão de diferentes concentrações de Cr (VI) e Se (VI), e o valor do pH das soluções foi ajustado em 3,0 para Cr (VI) e em 4,0 para Se (VI). As concentrações de Cr (VI) e Se (VI) foram determinadas após vinte minutos de contato.

As isotermas de adsorção do Cr (VI) e Se (VI) foram construídas seguindo o modelo de Langmuir e as capacidades de adsorção encontradas foram de 11,3 e 34,5 mg g⁻¹ respectivamente. O mecanismo de adsorção para os dois metais foi investigado por análise de infravermelho, comparando os espectros da QRE antes e depois da adsorção com Cr (VI) e Se (VI). A análise dos espectros mostrou que a interação da QRE com os metais foi uma adsorção física e não uma reação de complexação.

Becker et al., (2000) estudaram a adsorção de Ni (II), Zn (II) e Cd (II) por novos derivados de quitosana. Microesferas de quitosana foram reticuladas com dialdeído ou com ácido tetracarboxílico para obter adsorventes insolúveis em solução ácida. As capacidades de adsorção para os íons metálicos foram medidas em soluções aquosas de nitrato, cloreto e sulfato cujo pH foi 6. Constatou-se que, dos seis derivados de quitosana usados, quatro mostraram melhor adsorção com os metais em solução na forma de sulfato quando comparados com soluções de nitrato ou cloreto. Eles apresentaram, contudo, baixa seletividade pelos íons metálicos, exceto em solução de cloreto cujo Cd (II) foi preferencialmente adsorvido. Em contraste, outros dois derivados da quitosana foram altamente seletivos para Ni (II) e Cd (II). Para tal seletividade aplicou-se uma faixa de pH de 3 a 6 que foi dependente do contra íon. A dessorção dos íons metálicos foi completa em pH 0,5.

Wu et al., (2000) realizaram um estudo comparativo da adsorção de Cu²⁺ e do corante reativo RR222 pela quitosana na forma de floco e microesferas. Também estudaram propriedades físicas como o grau de desacetilação, massa molar, área superficial e rendimento das quitosanas preparadas a partir da quitina extraída de

camarão, lagosta e casca de siri. O equilíbrio e a cinética de adsorção de Cu^{2+} e o corante reativo RR222 em quitosanas, na forma de flocos e microesferas, foram comparados entre si a uma temperatura de 30°C. Os autores supracitados verificaram que, a capacidade de adsorção do Cu^{2+} em flocos e esferas foi comparável para as quitosanas preparadas a partir dos três tipos de animais marinhos. Contudo, a quitosana na forma de microesferas teve uma capacidade maior para o RR222 do que para a quitosana na forma de flocos por um fator 2,0 - 3,8. Segundo os autores este fato ocorreu porque o corante é uma molécula preferencialmente maior que o Cu^{2+} .

Em relação à cinética de adsorção, ambas as equações de pseudo primeira ordem e segunda ordem não foram suficientes para confirmar o mecanismo. O modelo de difusão de intrapartícula mostrou que a adsorção na superfície externa ocorreu em apenas cinco minutos, enquanto o controle do mecanismo de difusão de intrapartícula para quitosana na forma de microesferas transcorreu em sessenta minutos. Em contrapartida, o parâmetro de velocidade k indicou que a adsorção em quitosana, na forma de microesferas, é muito mais rápida do que na forma de flocos por um fator 2,7 - 5,8.

Dantas Castro et al., (2001) estudaram a adsorção de cromo pela quitosana impregnada com micro-emulsão. Nos estudos de adsorção, todas as isotermas mostraram comportamento semelhante e a capacidade do adsorvente aumentou com a temperatura. Assim, para determinar a capacidade de adsorção do cromo, foram usados os modelos de Langmuir e Freundlich. Observou-se contudo que o comportamento de adsorção foi melhor descrito pelo modelo de Langmuir, ou seja, que a adsorção do cromo pelo adsorvente seguiu um modelo não linear. As quantidades máximas de cromo adsorvido a 30, 40 e 50 °C foram de 61,35; 81,91 e 85,59 mg g^{-1} , respectivamente.

Estudos de dessorção também foram feitos para que houvesse a reutilização do adsorvente. O cromo adsorvido nos experimentos em banho foi eluído usando várias soluções, tais como: NaCl 10 %, EDTA 0,25 mol L⁻¹, NaOH 1 mol L⁻¹, HCl 5 mol L⁻¹, HNO₃ 1 mol L⁻¹ dentre outras. Nos ácidos minerais, o cromo foi mais efetivamente eluído (74,72 % em HCl). Segundo os autores, este resultado já era esperado devido ao processo de interação eletrostática entre a molécula surfactante (RCOO⁻) e o cromo, pois quando a solução ácida faz contato com a carga do adsorvente no processo de eluição, o íon H⁺ tem maior afinidade com a molécula surfactante e o cromo é liberado da molécula. Os autores concluíram então que, em ácido mineral, o metal é melhor dessorvido, contudo sua reutilização traz algumas dificuldades.

Kimura et al., (2001) estudaram a adequação da isoterma de adsorção do corante reativo preto 5 por microesferas de quitosana reticulada. As microesferas de quitosanas empregadas continham um diâmetro médio de 1,03 ± 0,06 mm e o grau de desacetilação da quitosana era de 72,5 %. A quitosana foi caracterizada através de espectroscopia no infravermelho (IV), RMN ¹³C e grau de desacetilação (GD %). Posteriormente, a quitosana foi reticulada com glutaraldeído 2,5 % (m/v) para aumentar a sua resistência em meio ácido. As isotermas correspondentes foram obtidas em soluções ácidas e alcalinas. Os dados experimentais foram plotados usando as isotermas de Langmuir, Freundlich estendida e Nernst. A adsorção do corante preto 5 pelas microesferas de quitosana foi mais efetiva em meio ácido (pH < 3,0) e ajustou-se melhor a isoterma de Langmuir. Os autores propuseram que neste pH os grupos -NH₃⁺ da quitosana podem adsorver os ânions -SO₃⁻ do corante por interação iônica. A capacidade máxima de adsorção (q_m) obtida para o corante reativo preto 5 foi de 28,9 ± 2,8 mg g⁻¹ e foi obtido pelo método não linear.

Goy et al., (2002) realizaram estudos de obtenção de quitosanas, carboximetilquitosanas e derivados reticulados para descontaminação de meios aquosos. A quitosana (QTS) obtida a partir da quitina foi empregada nos experimentos de reticulação com diferentes quantidades de glutaraldeído para obter os derivados, e a quitosana comercial de alta massa molar foi usada nas reações de carboximetilação. Foram realizados estudos de interação da quitosana e derivados com íons Cu^{2+} . Para isto, os autores adicionaram 50 mg da amostra em 25 mL de solução aquosa $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de CuCl_2 e a suspensão foi mantida sob agitação à temperatura ambiente durante três dias. As suspensões foram centrifugadas por trinta minutos em uma rotação de 15000 rpm e as quantidades de íons Cu^{2+} presentes nos sobrenadantes foram determinadas por espectroscopia de absorção atômica.

Os testes de interação com Cu^{2+} confirmaram que a presença de grupos amino é essencial para a interação com esses íons, mostrando que a melhor remoção foi em quitosana (99,35 %). Os autores observaram também que se a adição de grupos carboximetila não for alta, há uma diminuição na capacidade de interação com o Cu^{2+} . Em relação aos derivados reticulados, observaram uma pequena queda na capacidade de adsorção, que é maior nos casos dos derivados mais reticulados. Este fato foi atribuído ao aumento de hidrofobicidade, ao envolvimento de um maior número de grupos amino em reticulação e à diminuição da capacidade de intumescimento, que é diretamente proporcional ao aumento do grau de reticulação.

O derivado reticulado estudado que apresentou melhores características foi aquele em que se empregou excesso de três vezes o glutaraldeído (QSG_3), e por ser 100 % insolúvel ainda manteve uma elevada capacidade de interagir com íons Cu^{2+} (98,20 %).

Lee et al., (2001) estudaram o equilíbrio e a cinética de adsorção do íon cobre II em resina de quitosana reticulada com tripolifosfato (TPP). Os autores prepararam microesferas de quitosana reticulada com TPP e realizaram estudos de RMN ^{13}C para verificar a reticulação da quitosana, análise de espectroscopia no infravermelho (IV), isotermas de equilíbrio de adsorção de Cu^{+2} , estudos cinéticos e análise de dispersão de raios X. Os resultados obtidos dos experimentos de adsorção foram tratados seguindo a equação de Langmuir cuja isoterma teve capacidade máxima de adsorção igual a 248,52 mg de cobre por grama de microesfera de quitosana - TPP enquanto a constante de Langmuir foi de $3,8 \cdot 10^{-3}$.

Segundo os autores, as cinéticas de adsorção são controladas por várias etapas, incluindo processos de difusão e reação. Na remoção de cobre, podem ser enumeradas quatro etapas: difusão de carga, difusão de filme, difusão intraparticular e reação química. Os resultados de cinética obtidos revelaram que o mecanismo de difusão de intrapartícula é a etapa de velocidade limitante para a adsorção de cobre II nas microesferas de quitosana-TPP reticuladas em pH 4 e 5, e o mecanismo se adequou ao modelo de difusão Fickiano.

Sag e Aktay (2002) realizaram um estudo de cinética de adsorção dos íons de Cr (VI) e Cu (II) pela quitina, quitosana e *Rhizopus arrhizus* (filamentos de fungos). As cinéticas de adsorção dos íons Cr (VI) e Cu (II) foram estudadas em função da concentração inicial e do tamanho da partícula. Os autores observaram que, para os três materiais adsorventes usados, a equação de pseudo-segunda ordem foi o melhor modelo para interpretação dos dados experimentais.

Babel e Kurniawan (2004) estudaram a remoção de Cr (VI) de água residuária sintética usando casca de côco, carvão e carbono ativado comercial, todos modificados com agentes oxidantes e quitosana. Os resultados da remoção de cromo foram

estatisticamente comparados. Os adsorventes quimicamente modificados com os agentes oxidantes mostraram melhor eficiência na remoção do Cr (VI) do que aqueles sem modificação química. A capacidade de adsorção dos adsorventes oxidados com ácido nítrico foi maior ($15,47 \text{ mg g}^{-1}$) do que aqueles oxidados com ácido sulfúrico ($8,94 \text{ mg g}^{-1}$) e para os adsorventes revestidos com quitosana, a capacidade de adsorção foi de $3,65 \text{ mg g}^{-1}$. Com isso, os autores sugeriram que a modificação dos adsorventes com um agente oxidante forte gera mais sítios de adsorção na superfície do sólido para a adsorção de metais. Concluíram ainda que a capacidade de adsorção dos adsorventes modificados com agentes oxidantes foi maior do que aqueles modificados com quitosana. Segundo o modelo de isoterma de Langmuir a modificação com ácido nítrico forneceu uma capacidade de adsorção de $14,41 \text{ mg g}^{-1}$ enquanto que para a modificação com quitosana foi de $6,85 \text{ mg g}^{-1}$.

Chassary et al., (2004) estudaram a adsorção de ânions metálicos levando em consideração a quitosana e os materiais derivados: uma estratégia para a modificação do polímero e otimização do uso. Os autores investigaram a afinidade da quitosana por ânions metálicos (molibdato, vanadato, arsenato, cloro-platinato e cloro-paladato) com o objetivo de identificar parâmetros de controle como: propriedades intrínsecas do polímero, propriedades de difusão e propriedades dos íons metálicos em solução.

No estudo de adsorção do molibdato, foi obtida uma isoterma de adsorção em função do pH cujo valor ótimo para a adsorção foi 3,0 e à medida que o pH aumentou a capacidade de adsorção diminuiu. Já para a adsorção do paládio, o pH ótimo de adsorção encontrado foi 2,0 e para a adsorção do cobre o pH ótimo foi aproximadamente neutro. Além destes estudos de adsorção, os autores fizeram um estudo dos sítios de adsorção e da seletividade química.

Concluíram portanto que, a melhor compreensão dos mecanismos de adsorção e o controle das etapas podem ajudar não somente na otimização do uso dos adsorventes, mas também na escolha de novos adsorventes de quitosana modificada. No artigo, foram dados alguns exemplos de modificação química e física da quitosana para ilustrar a versatilidade do polímero e seu promissor desempenho quanto à recuperação de metais tóxicos e ânions metálicos.

2.6 Processos de adsorção em solução

A adsorção envolve o contato de uma fase líquida com uma fase rígida e permanente, cuja propriedade é reter seletivamente uma ou mais espécies contidas na fase líquida. A retenção de solutos nesta fase tem como objetivo a separação ou a purificação do líquido estudado. As condições de dessorção também devem ser favoráveis para reutilização do adsorvente (MARHOL, 1982).

O substrato sólido no qual ocorre a adsorção é chamado de adsorvente ou sorvente. A espécie adsorvida é chamada de adsorvato ou simplesmente de sorvato (McMURRY, 2000). O processo de adsorção está ilustrado na Figura 14.

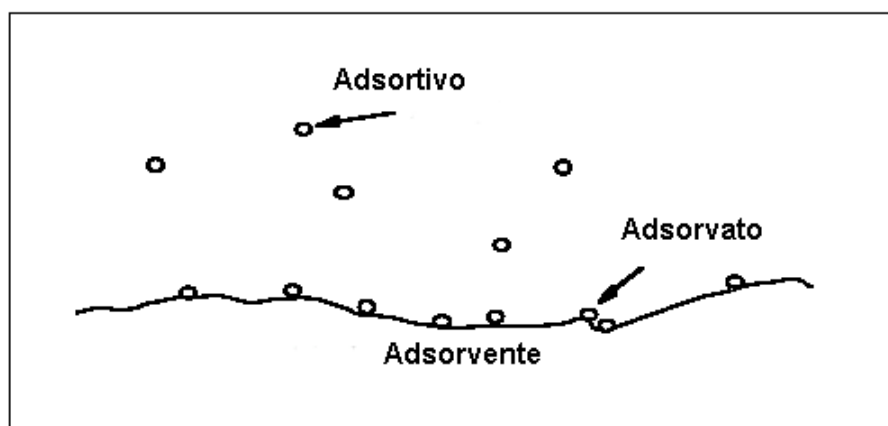


Figura 14: Ilustração do processo de adsorção

Fonte: McMurry, 2000.

Os adsorventes são substâncias naturais ou sintéticas com estrutura microcristalina, cuja superfície interna dos poros é acessível a uma combinação seletiva entre sólido e soluto (MARHOL, 1982).

2.6.1. Adsorção química e física

O processo de adsorção é a distribuição do adsorvato entre duas fases (solução e adsorvente), o qual pode ser descrito pela cinética (mecanismo de adsorção e dessorção) e pelo estado de equilíbrio no processo (ZOLLINGER, 1991).

Dois tipos de adsorção são conhecidas, a física e a química. A posição dos grupos funcionais do adsorvato sobre a superfície do adsorvente determina o tipo de ligação entre adsorvato/adsorvente e, portanto, define se o processo é por adsorção física ou química (MCKAY, 1996).

Se a substância a qual está para ser distribuída é retida na superfície por processo químico (ligação iônica, de hidrogênio ou covalente), este é denominado de adsorção química. Todavia o processo reversível requer uma grande quantidade de

energia. Por outro lado, se a substância permanece na superfície, mas não reage - atrações de van der Waals - tem-se uma adsorção física e o processo é reversível com baixa energia de adsorção (ZOLLINGER, 1991; McKAY, 1996). Na adsorção química, é esperada a formação de monocamada, enquanto na adsorção física é encontrada a formação de multicamada. Entretanto, num processo adsorptivo, geralmente, as propriedades de ambos aparecem (McKAY, 1996).

A natureza da adsorção física e química pode ser ilustrada pelas curvas esquemáticas (Figura 15) de energia potencial de Lennard & Jones (ADAMSON, 1990).

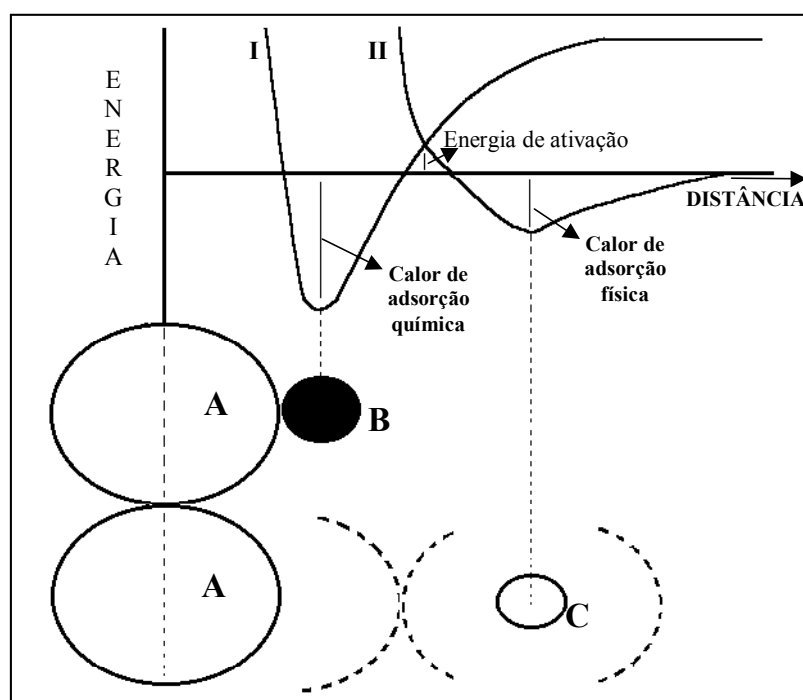


Figura 15: Curvas de energia potencial de interação para adsorção física e química (Lennard & Jones – *Trans. Faraday Soc.*) I – curva interação química, II – curva interação física. Representação: A – Adsorvente; B – Adsorvato em interação química; C – Adsorvato em interação física

Fonte: Adamson, 1990.

A adsorção física é um aspecto muito importante na adsorção química, isto porque inicialmente, a molécula passa pela adsorção física, ou seja, há uma aproximação da superfície sólida seguindo um caminho de baixa energia. A passagem da adsorção física para química ocorre no ponto de intersecção das curvas I e II (Figura 15), a energia neste ponto será igual à energia de ativação para a adsorção química. A intensidade da energia desta dependerá de cada sistema e será definida em termos da equação de Arrhenius, a qual descreve a constante de velocidade a uma dada temperatura (ADAMSON, 1990).

2.6.2. Cinética de adsorção

Existem três estágios consecutivos associados à adsorção de materiais em solução por adsorventes porosos. A primeira etapa é o transporte do adsorvato para a superfície externa do adsorvente; a segunda etapa é a difusão do adsorvato para dentro dos poros do adsorvente; e a terceira etapa é a adsorção do adsorvato na superfície interna do adsorvente. A velocidade de adsorção seria determinada em função da etapa mais lenta que governa todo o processo de adsorção. Em geral, a adsorção do adsorvato no interior da superfície de um adsorvente é relativamente rápida comparada com os outros dois processos. O transporte do adsorvato até a superfície do adsorvente é facilitado pela agitação da solução. Assim, a etapa determinante de velocidade é a difusão do adsorvato no adsorvente (YANG, 1984).

No exame referente ao mecanismo do processo de adsorção, à transferência de massa e à reação química, são usados modelos cinéticos que avaliam os resultados experimentais obtidos (WU et al., 2001). Existem vários modelos cinéticos que tratam dos dados experimentais de adsorção. Ho e Mckay, apud por Wu et al., (2001) empregaram a equação de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem para avaliar

a cinética de adsorção. A equação de pseudo primeira-ordem está apresentada na equação 1 :

$$dq_t/dt = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

Em que, k_1 é a constante de velocidade de pseudo primeira-ordem e q_e representa a quantidade de adsorção no equilíbrio. Depois da integração da equação 1, e aplicando as condições que $q_t = 0$ a $t = 0$ e $q_t = q_t$ a $t = t$, a equação 1 transforma-se na equação 2:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (2)$$

A equação de pseudo-segunda ordem pode ser expressa pela equação 3:

$$dq_t/dt = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Em que k_2 é a constante de velocidade de segunda ordem. E ao integrar a equação 3 e aplicar as condições iniciais, tem-se :

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (4)$$

A qual pode ser colocada na forma linear:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

Se a velocidade de adsorção inicial for ($h = k_2 q_e^2$), então a equação 5 tornar-se-á:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \quad (6)$$

O intercepto $1/h$ permite calcular a velocidade de adsorção inicial, a qual diminui com o decréscimo da concentração inicial (WU et al., 2001).

Além de ambos modelos citados anteriormente, existe o modelo de difusão intrapartícula proposto por Weber e Morris (1962). A fração aproximada para a

mudança de equilíbrio está de acordo com a função de $(Dt/r^2)^{1/2}$, sendo que r é o raio da partícula e D a difusão do soluto na partícula. A velocidade inicial de difusão intrapartícula pode ser obtida pela linearização da curva da equação 7 (DAIFULLAH et al., 1997; GUIBAL et al., 1998):

$$Q_t = f t^{1/2} \quad (7)$$

Estudos mostram que duas ou mais etapas podem ocorrer na cinética de adsorção. A primeira é a adsorção na superfície externa e é rápida. A segunda é a adsorção gradual, na qual a difusão intrapartícula começa a diminuir lentamente devido à concentração extremamente baixa do soluto na solução. Uma boa correlação dos dados cinéticos pode justificar o mecanismo de adsorção (WU et al., 2001).

A validade destes modelos pode ser checada pelos plotes lineares de cada equação: $\log (q_e - q_t)$ versus t para o modelo da pseudo primeira-ordem; t/q_t versus t para o modelo de pseudo-segunda ordem e q_t versus $t^{1/2}$ para a difusão intrapartícula. Por conseguinte, a avaliação quantitativa da aplicabilidade de cada modelo é feita ao se comparar o coeficiente de correlação.

Embora existam muitos fatores que influenciem a adsorção, tais como: tempo de contato, pH, temperatura, concentração do adsorvente, natureza e concentração do soluto, um modelo cinético está relacionado somente aos efeitos dos parâmetros observáveis na velocidade completa. Estes incluem concentração, temperatura, quantidade de adsorvente e natureza do adsorvato.

2.6.3. Equilíbrio de adsorção

As isotermas de adsorção podem ser obtidas experimentalmente e são representadas de forma gráfica para um componente. Elas apresentam as concentrações

de um determinado íon tanto na fase sólida quanto em solução num sistema em equilíbrio e a uma temperatura constante (ADAMSON, 1990).

Uma isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. Isothermas côncavas são desfavoráveis, pois altas concentrações de adsorvato na fase líquida são necessárias para baixas concentrações de adsorvato na fase sólida (BARROS, 2000). Isothermas convexas são as mais favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto.

Algumas formas mais comuns de isothermas estão apresentadas na Figura 16.

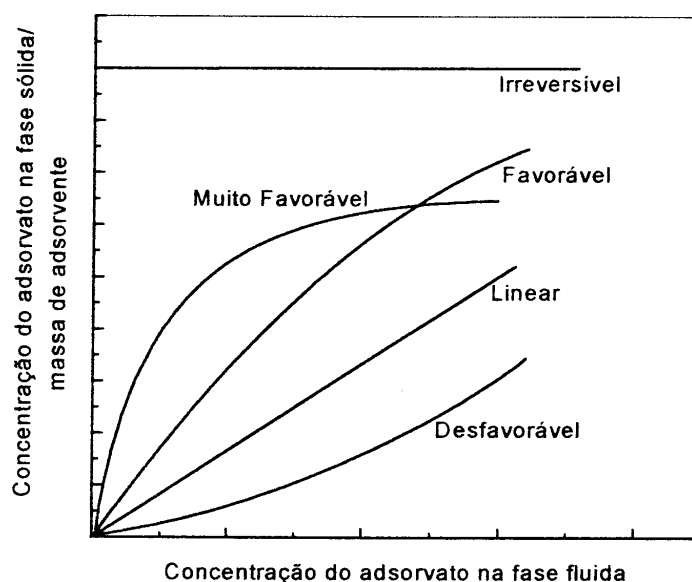


Figura 16: Tipos de isothermas

Fonte: Barros, 2000.

O caso limite das isothermas favoráveis se configura como irreversíveis, em que a quantidade adsorvida é independente da concentração. Na literatura, existem relatos de vários modelos de isothermas convexas que ajustam os dados de adsorção em solução

aquosa (Barros, 2000), no entanto as isotermas de Langmuir e Freundlich são as mais empregadas.

2.6.3.1 - Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é o modelo mais conhecido e empregado para determinar os parâmetros de adsorção. E este foi proposto por Langmuir em 1914, para adsorções homogêneas. Supõe-se que haja uma superfície uniforme para o adsorvente com sítios de adsorção energeticamente iguais. A equação de Langmuir é representada pela equação 8:

$$q = \frac{K_L \cdot C_{eq} \cdot q_{\max}}{1 + K_L \cdot C_{eq}} \quad (8)$$

Em que, q_{\max} é a quantidade máxima adsorvida ou a saturação da monocamada de adsorvato no adsorvente e C_{eq} é a concentração de adsorvato na solução em equilíbrio (McKAY, 1996).

Os parâmetros de adsorção podem ser determinados transformando a equação de Langmuir para a forma linear. A equação 9 representa a melhor regressão linear da isoterma:

$$\frac{C_{eq}}{q} = \frac{1}{K_L \cdot q_{\max}} + \frac{C_{eq}}{q_{\max}} \quad (9)$$

O gráfico de C_{eq}/q versus C_{eq} permite calcular o valor de q_{\max} e K_{eq} pelos coeficientes angular e linear. As constantes de Langmuir são um indicativo da capacidade máxima de adsorção e da energia de adsorção (McKAY, 1996).

A Figura 17 representa uma isoterma de equilíbrio típica de Langmuir no processo de adsorção (ZOLLINGER, 1991).

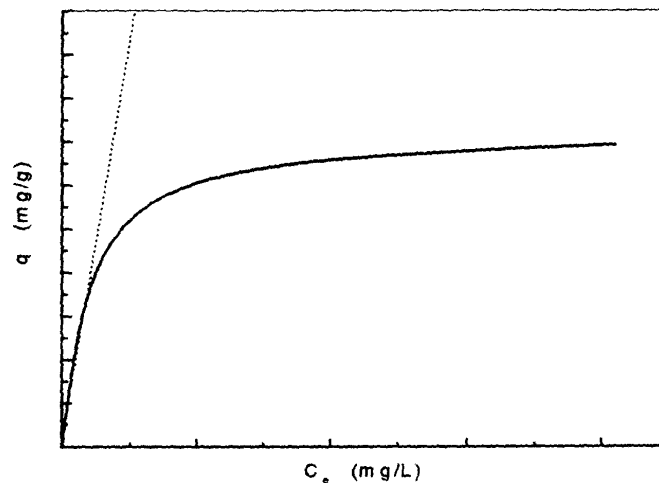


Figura 17: Isotherma de adsorção de Langmuir

Fonte: McKay, 1996.

Na Figura 17, a parte inicial linear da isoterma indica que nesta região a adsorção é proporcional às concentrações de equilíbrio, devido à existência considerável de sítios ainda livres na superfície do adsorvente. A parte quase horizontal da isoterma corresponde aos valores mais elevados de concentrações, indicando que, nesta região, a superfície do adsorvente se encontra completamente saturada com o agente adsorvido e a quantidade de substância adsorvida não dependerá mais da concentração da solução. É possível também se verificar que a parte central da isoterma corresponde a diferentes graus de adsorção na superfície do adsorvente (ADAMSON, 1990).

2.6.3.2 - Isotherma de Freundlich

A isoterma de Freundlich também é bastante aplicada à adsorção em solução aquosa (FURLAN, 1997; FÁVERE, 1994) e está relacionada às superfícies

heterogêneas cujos sítios de energia não são específicos, portanto, não existe um fator limitante estequiométrico (saturação). A isoterma de Freundlich está representada na Equação 10:

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (10)$$

K_F é a constante de Freundlich que é um parâmetro de afinidade e $1/n$ é um indicativo da adsorção que depende do grau de heterogeneidade do sistema. A magnitude do expoente n indica se a isoterma é favorável e informa a capacidade do adsorvente. Valores de $n > 1$ representam uma adsorção favorável (McKAY et al., 1982). A linearização da equação pode ser obtida pela seguinte forma:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (11)$$

A relação entre a quantidade adsorvida e a concentração é direta bem como seguida de um fator exponencial, caracterizando a isoterma de Freundlich como não convergente à lei de Henry. A escolha do modelo de isoterma e o ajuste dos dados para determinação dos parâmetros serão feitos em função da equação que melhor reproduzir os dados experimentais (ADAMSON, 1990).

2.6.4 Mecanismos de adsorção

2.6.4.1 Troca iônica

No processo de troca iônica, a fase sólida contém grupos ligados a uma carga positiva ou negativa, além de íons livres de carga oposta que podem ser deslocados. Os primeiros trocadores iônicos empregados foram silicatos inorgânicos, polímeros com estrutura microcristalina e zeolitas. A maioria dos trocadores iônicos atuais são baseados em resinas sintéticas de poliestireno copolimerizado com divinilbenzeno (GONÇALVES JÚNIOR, 2003).

As resinas catiônicas contêm, em geral, grupos sulfônicos, carboxílicos, fosfóricos, fosfínicos, dentre outros, ligados à matriz polimérica, no entanto as resinas aniônicas são constituídas de grupos amônio quaternários ou outros grupos amino (MARHOL, 1982).

2.6.4.2 Trocadores iônicos

Trocadores iônicos, de natureza orgânica ou inorgânica, são constituídos de uma matriz e de um grupo iônico trocável. De acordo com as características do grupo trocável, estes podem ser classificados como trocadores aniônicos, quando estão presentes os seguintes grupos funcionais: $-R_3N^+ OH^-$, $-NH_2$, $=NH$, etc, ou trocadores catiônicos, quando os grupos funcionais são $-SO_3H$, $-COOH$, $PO(OH)_2$, dentre outros.

O grupo iônico de um trocador pode ser dividido em duas partes. A primeira está fixada na matriz da resina por uma ligação covalente, formando com ela um macroíon. Sabe-se contudo que, os íons de carga oposta estão ligados ao macroíon por forças eletrostáticas; estes íons são chamados de contra-íons e fazem parte do trocador iônico, e podem ser trocados por uma quantidade equivalente de outros íons da solução (MARHOL, 1982).

Trocadores contendo grupos $-SO_3H$ (fortemente ácido) podem ser transformados em sais correspondentes. É também importante ressaltar que, a capacidade de troca iônica da resina não depende do pH da solução, portanto ela pode ser empregada em soluções alcalinas, neutras ou ácidas.

Resinas contendo grupo funcional $-COOH$ são classificadas como trocadores fracamente ácidos; além disto, o grau de ionização corresponde ao do ácido acético e a capacidade de troca depende fortemente do pH da solução, cujo pH efetivo situa na faixa de 6-14.

Trocadores contendo os grupos funcionais $-N^+R_3Cl^-$, grupo fortemente básico, têm seu grau de ionização correspondente aos hidróxidos alcalinos, e esses operam na faixa de 1-13.

Resinas contendo grupos $-NH_2$, fracamente básicos, têm seu grau de ionização análogo ao da amônia, entretanto a capacidade da resina depende fortemente do pH da solução - $pH < 6,0$ - (MARHOL, 1982).

A síntese de trocadores iônicos consiste na funcionalização de uma matriz de natureza orgânica ou inorgânica. A incorporação de grupos trocadores na matriz para obter a resina trocadora tem sido extensivamente relatada na literatura (SAHNI, 1984).

Mais recentemente, trocadores iônicos com base na celulose, têm sido sintetizados a partir da funcionalização dos grupos $-OH$ deste polímero natural. As propriedades da celulose funcionalizada são semelhantes às de outros trocadores, no entanto estes se apresentam na forma de pó, enquanto outros trocadores se apresentam na forma de microesferas, o que dificultam os estudos de troca iônica em processos dinâmicos (coluna).

Vários tipos de trocadores iônicos comerciais têm sido preparados pelo tratamento da celulose com epícloridrina e uma amina (SAHNI, 1984).

Dois importantes polímeros naturais empregados na remoção de íons metálicos em solução são a quitina e quitosana. As propriedades da quitina e da quitosana já são estudadas em detalhes por vários pesquisadores há algum tempo. Além disto, a presença de um percentual elevado de grupos amino livres confere à quitosana as características de um trocador fracamente básico (YANG, 1984).

2.6.4.3 Experimentos de troca

2.6.4.3.1 Método estático

Neste método, o trocador iônico é colocado em contato com uma solução, sob agitação. A reação de troca ocorre até o sistema atingir o equilíbrio entre o trocador e os íons da solução. Depois que o equilíbrio de troca é alcançado, o trocador é separado da solução por filtração ou centrifugação e ambas as fases podem ser analisadas para determinar o conteúdo de troca (MARHOL, 1982).

2.6.4.3.2 Método dinâmico

A resina é empacotada numa coluna; enquanto isto, a solução ligada à resina forma uma mistura homogênea na coluna. Soluções atravessam o leito da coluna em um fluxo constante, sendo o método da coluna capaz de trocar íons quantitativamente com a solução, como também separar misturas iônicas com eficiência (MARHOL, 1982).

2.7 Seletividade iônica

A seletividade mede a capacidade que um determinado íon tem de ficar adsorvido no trocador. A seletividade de vários íons para um mesmo trocador, em solução diluída ($<0,1 \text{ mol l}^{-1}$) aumenta com a carga iônica do íon investigado. Íons polivalentes são ligados mais efetivamente ao trocador quando comparados aos íons monovalentes nas mesmas condições, e para os íons de mesma carga, a seletividade é inversamente proporcional ao raio hidratado (MARHOL, 1982).

Basicamente, a seletividade de um trocador é: (i) aumenta com o grau de reticulação, (ii) adsorve preferencialmente íons com um menor raio iônico efetivo hidratado; e (iii) diminui de acordo com o aumento da temperatura em consequência

diminuição da camada de hidratação iônica, conduzindo a uma diminuição da diferença entre o raio iônico efetivo hidratado dos íons.

Do ponto de vista analítico, o controle da seletividade é de grande importância para a escolha de um agente adequado que separe com facilidade qualquer mistura de íons.

CAPÍTULO 3 - OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem por objetivo modificar quimicamente a superfície do polímero quitosana com cloreto de trimetil glicidil amônio e assim obter um sal de amônio quaternário de quitosana (SAQQ). Após a síntese do sal caracterizar e utilizar o produto para estudar o equilíbrio de adsorção dos íons metálicos Cr (VI), Se (VI) e Mo (VI).

3.2 Objetivos específicos

- Caracterizar o sal sintetizado com análises de espectrometria no infravermelho, ressonância magnética nuclear de ^{13}C e ^1H e análise térmica de DSC e TGA;
- Reticular o sal obtido com glutaraldeído para impedir a solubilização do mesmo em meio aquoso;
- Determinar a quantidade de grupos amônio quaternário imobilizados na quitosana, por titulação condutimétrica com solução padrão de AgNO_3 antes e após a reticulação do sal;
- Estudar a dependência do pH na adsorção dos metais para determinar o pH ótimo de adsorção;
- Investigar a cinética de adsorção empregando o pH ótimo de adsorção para cada metal e aplicar os vários modelos cinéticos para ajustar os dados experimentais;
- Estudar o equilíbrio de adsorção dos metais e empregar as equações de Langmuir e Freundlich a fim de verificar qual modelo de isoterma fornece o melhor

ajuste dos dados experimentais de adsorção. Determinar os parâmetros de adsorção: saturação para formação da monocamada ($q_{m\acute{a}x.}$) e constante de equilíbrio de adsorção;

- Realizar estudos de dessorção para determinar o melhor eluente referente a cada metal;
- Determinar a seletividade dos íons pelo adsorvente por análise dos espectros de EDX e verificar qualitativamente quais dos íons metálicos têm maior afinidade pelo SAQQ;
- Investigar o mecanismo de adsorção empregando o íon Cr (VI) por análise dos espectros de EDX .
- Utilizar o novo adsorvente na remoção de Cr (VI) presente num efluente industrial fornecido pela empresa de galvanoplastia Jhan, situada na Grande Florianópolis.

CAPÍTULO 4 - PARTE EXPERIMENTAL I

4.1 Materiais

A quitosana (QTS), com grau de desacetilação de 90 % e massa molar média de 122.740 Daltons determinada em nosso laboratório, foi adquirida da empresa Purifarma. O reagente cloreto de trimetil glicidil amônio foi obtido da Fluka Quimica. Todos os reagentes usados foram de grau analítico e as soluções foram preparadas empregando-se água destilada. Toda a vidraria de laboratório foi lavada com detergente neutro e mantida durante 24 horas em solução de ácido clorídrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

4.2 Determinação da massa molar média da QTS

A massa molar média foi obtida através da medição da viscosidade intrínseca da QTS via método de fluxo capilar numa temperatura de $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, usando um viscosímetro simples de Ostwald (Figura 18). Foram preparadas cinco soluções diluídas de QTS que variaram de $1,0 \times 10^{-4}$ a $5,0 \times 10^{-4} \text{ g mL}^{-1}$ e o solvente usado foi uma mistura de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de acetato de sódio e $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido acético (RINAUDO et al., 1993).

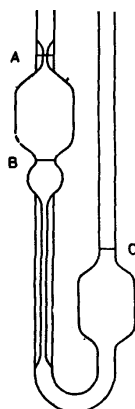


Figura 18: Viscosímetro de Ostwald

Fonte: Shaw, 1975.

Inicialmente, introduziu-se no viscosímetro o solvente puro e mediu-se o tempo (t_0) de escoamento necessário para o menisco do líquido passar da marca A para a marca B (Figura 18). Posteriormente, repetiu-se esta medição para as soluções diluídas de QTS. Para cada solução bem como para o solvente puro, as medidas foram realizadas seis vezes a fim de se obter uma maior precisão dos resultados. Após as medições tempo, foram calculados os valores das viscosidades relativa, específica e reduzida da QTS de acordo com as equações dadas a seguir, respectivamente:

$$\eta_{rel.} = \frac{t}{t_0} \quad (12)$$

$$\eta_{esp.} = \eta_{rel.} - 1 \quad (13)$$

$$\eta_{red.} = \frac{\eta_{esp.}}{c} \quad (14)$$

Em que:

η = viscosidade,

t_0 = tempo do solvente,

t = tempo da solução e

c = concentração.

Após a determinação da viscosidade reduzida (14), determinou-se a viscosidade intrínseca $[\eta]$ e posteriormente a massa molar média seguindo a lei de Mark-Houwink (SHAW, 1975):

$$[\eta] = KM^a \quad (15)$$

Em que:

$[\eta]$ = viscosidade intrínseca de um polímero linear;

M = massa molar média do polímero e

K e a = constantes características do sistema polímero-solvente.

Na Tabela 2 estão os valores dos tempos de escoamento do solvente puro; das soluções diluídas de QTS e das viscosidades relativa, específica e reduzida.

Tabela 2: Tempo de escoamento do solvente e das soluções diluídas de QTS e suas respectivas viscosidades.

| Concentração das Soluções | Tempo de escoamento médio (s) | Viscosidade Relativa $\eta_{rel.}$ | Viscosidade Específica $\eta_{esp.}$ | Viscosidade Reduzida ($\eta_{red.}$) (mL g ⁻¹) |
|--|-------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|--|
| NaOAc 0,2 mol L ⁻¹ e HOAc 0,3 mol L ⁻¹ | 145 | 0 | 0 | 0 |
| QTS 1 x 10 ⁻⁴ g mL ⁻¹ | 153 | 1,057 | 0,057 | 570 |
| QTS 2 x 10 ⁻⁴ g mL ⁻¹ | 162 | 1,115 | 0,115 | 576 |
| QTS 3 x 10 ⁻⁴ g mL ⁻¹ | 170 | 1,175 | 0,175 | 582 |
| QTS 4 x 10 ⁻⁴ g mL ⁻¹ | 179 | 1,236 | 0,236 | 590 |
| QTS 5 x 10 ⁻⁴ g mL ⁻¹ | 188 | 1,300 | 0,300 | 600 |

NaOAc = acetato de sódio, HOAc = ácido acético

A partir dos valores da viscosidade reduzida, foi traçado um gráfico em função da concentração das soluções (Figura 19).

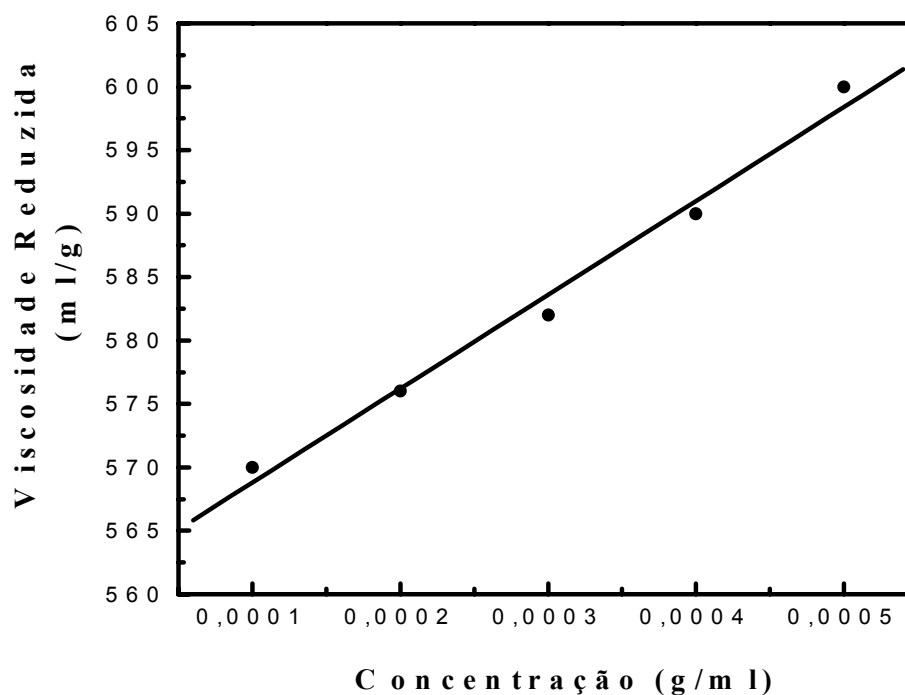


Figura 19: Viscosidade reduzida versus concentração das soluções de QTS.

A partir do Gráfico apresentado na Figura 19, determinou-se o valor da viscosidade intrínseca seguindo a equação a seguir:

$$[\eta] = (\eta_{red})_{c \rightarrow 0} \quad (16)$$

Tendo como parâmetro a Equação 16 e o gráfico da Figura 19, encontrou-se o valor de 561 mL g⁻¹ para a viscosidade intrínseca. Para o cálculo da massa molar média da QTS foram usados a equação de Mark-Houwink (15) e os valores das constantes “*k*” e “*a*” de 0,076 e 0,76, respectivamente (RINAUDO et al., 1993). A massa molar média encontrada foi de 122,740 D para um grau de desacetilação de 90 %.

4.3 Síntese do sal de amônio quaternário de quitosana (SAQQ)

Trinta gramas de quitosana foram dispersos em 300 mL de água, e um total de 60,6 g de cloreto de trimetil glicidil amônio foi adicionado em bateladas (três vezes), sendo 20,2 g em cada batelada, a cada intervalo de duas horas e meia. A mistura permaneceu a 60 °C por 24 horas e no final da reação o pH da mistura foi ajustado para 5,4 com a adição de HCl 0,1 mol L⁻¹. O produto da reação foi precipitado por inserção da solução aquosa em acetona (LANG et al., 1997), o qual foi seco a 60 °C numa estufa modelo 315 SE (Fanem, Brasil) e posteriormente triturado em moinho para obtê-lo na forma de pó.

4.4 Espectroscopia no infravermelho (IV)

Espectros no infravermelho da quitosana e do SAQQ foram obtidos na região de 400 a 4000 cm⁻¹ utilizando pastilhas de KBr e empregando um espectrofotômetro Perkin Elmer PC FTIR, modelo 16.

4.5 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹H e ¹³C

As análises de RMN foram realizadas com um espectrofotômetro Bruker, modelo AC, 2000 MHZ. Uma amostra de 100 mg do SAQQ foi dissolvida em água deuterada e utilizada para análise.

4.6 Análise de DSC e TGA

Foram realizadas análises de DSC num equipamento de DSC, modelo 50 da Shimadzu, com velocidade de aquecimento de 10 °C/min, sob fluxo de nitrogênio. Pequenas quantidades do SAQQ e QTS foram pesadas em uma balança analítica e, em seguida, levadas ao DSC para obtenção dos termogramas.

Análises de TGA foram realizadas nas mesmas condições que as análises de DSC, utilizando um equipamento de TGA modelo 50 da Shimadzu, o qual estava acoplado a um computador da TA-50 WSI Shimadzu.

4.7 Titulação condutimétrica

A titulação condutimétrica, realizada por um condutivímetro Metler MC226 e uma bureta automática Schott Gerat, modelo T80/20, determinou a quantidade de grupos quaternários imobilizados na quitosana. Os contra-íons cloreto presentes no SAQQ foram titulados com solução padrão de AgNO_3 . Uma amostra de 200 mg do SAQQ foi transferida para um béquer de 250 mL, contendo 200 mL de água destilada no qual o sal foi dissolvido e, posteriormente procedeu-se a titulação com adição de AgNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, realizada em triplicata enquanto o volume final foi obtido pela média das três titulações.

4.8 Reticulação do SAQQ

Como o SAQQ é solúvel em água, foi necessário reticulá-lo para uso em meio aquoso. Vinte gramas de SAQQ foram suspensos em 200 mL de etanol, seguindo-se da adição de 10 mL de glutaraldeído a 25 % à suspensão. O sistema permaneceu sob agitação durante 24 horas à temperatura ambiente. O material foi separado da solução por filtração e lavado com bastante água destilada. Em seguida, o produto foi seco em estufa a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ e triturado num moinho, cujos tamanhos de partículas variaram de 0,150 – 0,212 mm. O sal de amônio quaternário de quitosana reticulado (SAQQR) apresentou uma coloração marrom-avermelhada.

4.9 Titulação condutimétrica do sal reticulado com glutaraldeído

A titulação condutimétrica objetivou determinar a quantidade dos grupos quaternários após a reticulação do SAQQ com glutaraldeído. Os contra-íons cloreto presentes no SAQQR foram titulados com solução padrão de AgNO_3 . A titulação do sal reticulado foi realizada empregando o mesmo procedimento citado anteriormente para o sal não reticulado.

CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO I

A síntese de sais quaternários de quitosana é uma modificação química que pode ser realizada na quitosana. Os mesmos podem ser obtidos usando dois métodos diferentes: por adição de um substituinte que contenha um grupo de amônio quaternário ou por quaternização dos grupos amino da quitosana (LANG, 1997).

A primeira possibilidade usa um epóxido ligado a um grupo amônio quaternário de cloreto de trimetil glicidil amônio. A segunda, uma quaternização da própria quitosana utilizando alquilcloros ou dialquilsulfatos, assim como dimetil ou dietil sulfato (LANG, 1997).

A segunda rota sintética envolve várias etapas, produz intermediários e seu rendimento é baixo, enquanto na primeira rota os rendimentos são maiores e somente uma etapa é necessária para a obtenção do produto final. As Figuras 20 e 21 ilustram as duas possibilidades de formação do sal quaternário de quitosana.

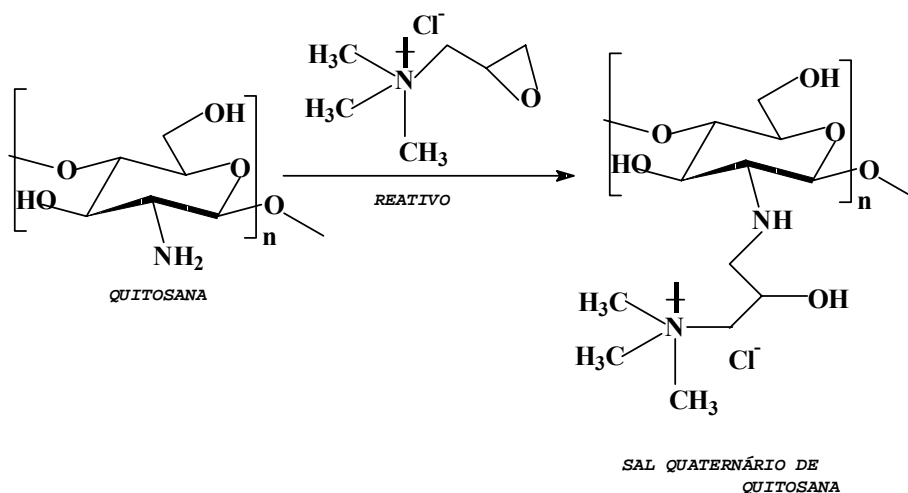


Figura 20: Adição de um substituinte contendo um grupo de amônio quaternário

Fonte: Lang, 1997.

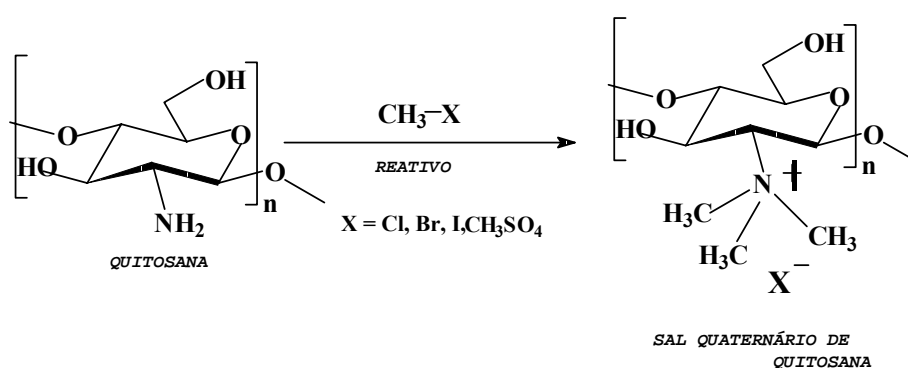


Figura 21: Quaternização dos grupos amino da quitosana

Fonte: Lang, 1997.

A introdução do grupo quaternário na quitosana torna o polímero um trocador aniônico fortemente básico. A interação com íons metálicos ocorre entre a carga positiva do nitrogênio quaternário e a carga negativa do oxianion.

O sal de amônio quaternário de quitosana (SAQQ) sintetizado neste trabalho seguiu o método de adição de um grupo amônio quaternário (cloreto de trimetil glicidil

amônio), e a estrutura esperada para o mesmo foi ilustrada na Figura 20. O SAQQ obtido também pode ser identificado e nomeado seguindo as regras de nomenclatura da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), chamando-se deste modo de cloreto de N-2-hidroxiopropil trimetil amônio de quitosana. O mesmo apresentou inicialmente a característica de um material esponjoso bem solúvel em água. Após o aquecimento em estufa a 60 °C e trituração num moinho, o mesmo ficou na forma de pó, também solúvel em água e apresentou uma coloração bege clara e um cheiro forte, característico de um sal amônio quaternário. Para os estudos de adsorção em solução aquosa, o SAQQ foi reticulado com glutaraldeído e a partir de então apresentou uma coloração marrom-avermelhada.

5.1 Caracterização do SAQQ

A caracterização do sal de amônio quaternário de quitosana sintetizado ocorreu por intermédio de análises de infravermelho (IV), ressonância magnética nuclear de próton e carbono 13 (RMN ^1H e ^{13}C), análise térmica de DSC e TGA e titulação condutimétrica para a determinação dos grupos quaternários inseridos na quitosana.

5.1.1 Análise na região do infravermelho

Os espectros na região do IV da quitosana e do SAQQ estão mostrados na Figura 22 e compreendem a região do IV médio.

Os principais grupos característicos da QTS são o C-NH₂ de amina primária, C-OH de álcool primário e um pouco de C=O originário da quitina; já no SAQQ, o principal grupo característico é o grupo trimetil amônio. Na região do infravermelho, para a QTS aparece em 3398 cm⁻¹ uma vibração de estiramento da ligação OH e de

água, em 2863 cm^{-1} , aparece o estiramento da ligação C-H, porém não estão ilustrados na Figura 22 (SILVERSTEIN, 1994).

Comparando-se os espectros da QTS e do SAQQ, notou-se que a maior modificação ocorreu na região de 1700 a 500 cm^{-1} . No espectro da QTS, aparece uma banda em 1654 cm^{-1} característica da ligação C=O de amida secundária, sendo uma contribuição da quitina. Em 1100 cm^{-1} aparece a contribuição da ligação C-O de álcool primário e em 1598 cm^{-1} aparece a deformação do grupo NH_2 de amina primária. Já no espectro do SAQQ, aparece uma banda na região de 1482 cm^{-1} correspondente à deformação angular assimétrica dos grupos metila do nitrogênio quaternário do sal e que está ausente na quitosana pura (KIN, 1996; XU et al., 2003 e QIN et al., 2004).

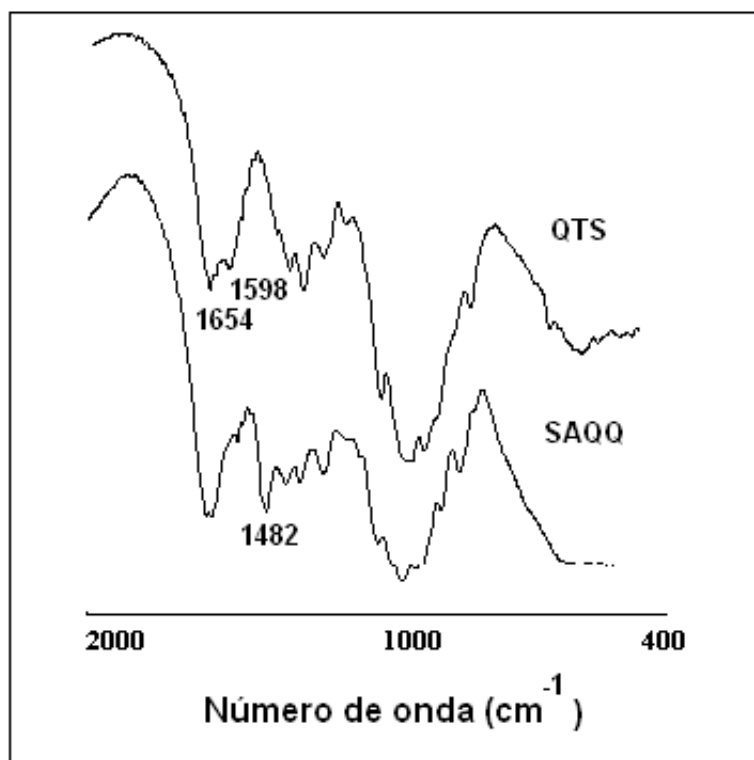


Figura 22: Espectros na região do IV da QTS e do SAQQ em pastilha de KBr.

5.1.2 Análise de RMN de ^1H e ^{13}C

Pode-se verificar no espectro de RMN de ^1H do sal de quitosana um pico em 3,24 ppm, característico dos três grupos metila ligados ao nitrogênio quaternário do sal, sendo que no espectro de RMN da quitosana este pico está ausente (DOMARD, 1987, LIM e HUDSON et al., 2004). As Figuras 23 e 24 ilustram os espectros de RMN de ^1H da QTS e do SAQQ, respectivamente.

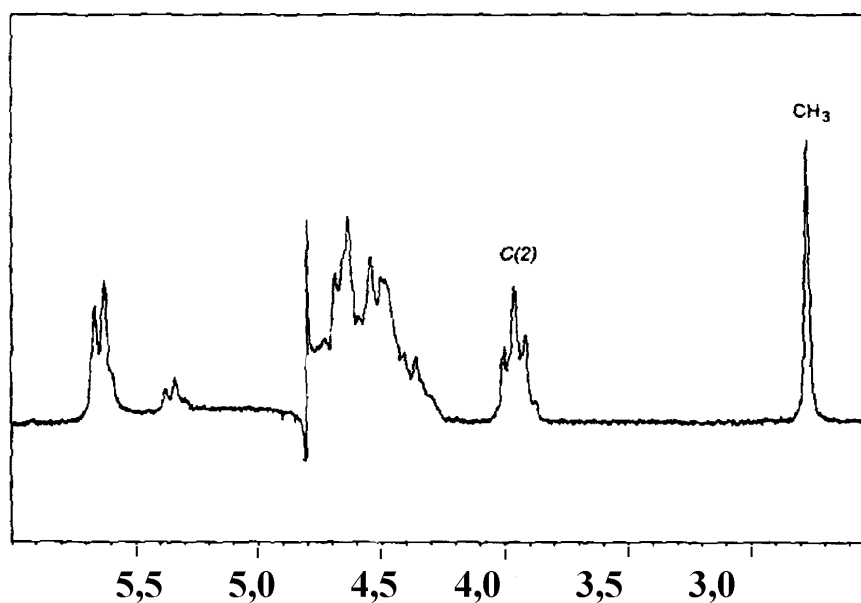


Figura 23: Espectros de RMN de ^1H para a QTS pura no estado líquido em $\text{HCl}/\text{D}_2\text{O}$.

Fonte: Tonhi e Plepis Guzzi, 2002.

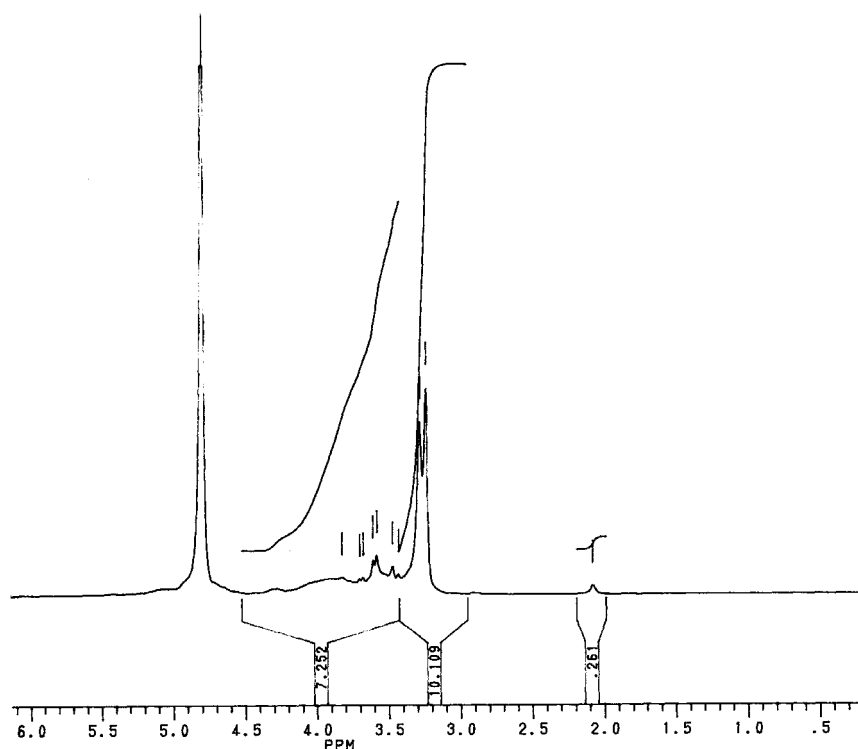


Figura 24: Espectros de RMN de ^1H para o SAQQ dissolvido em D_2O .

A Figura 25 ilustra o espectro de RMN de ^{13}C do SAQQ. Os espectros de RMN de ^{13}C , assim como os de próton, apresentaram diferenças marcantes entre a QTS e o SAQQ. O espectro do SAQQ registrou um pico de 54,7 ppm, característico do grupo trimetil amônio, o qual está ausente no polímero original (Figura 3), (QIN et al, 2004 e DOMARD, 1987).

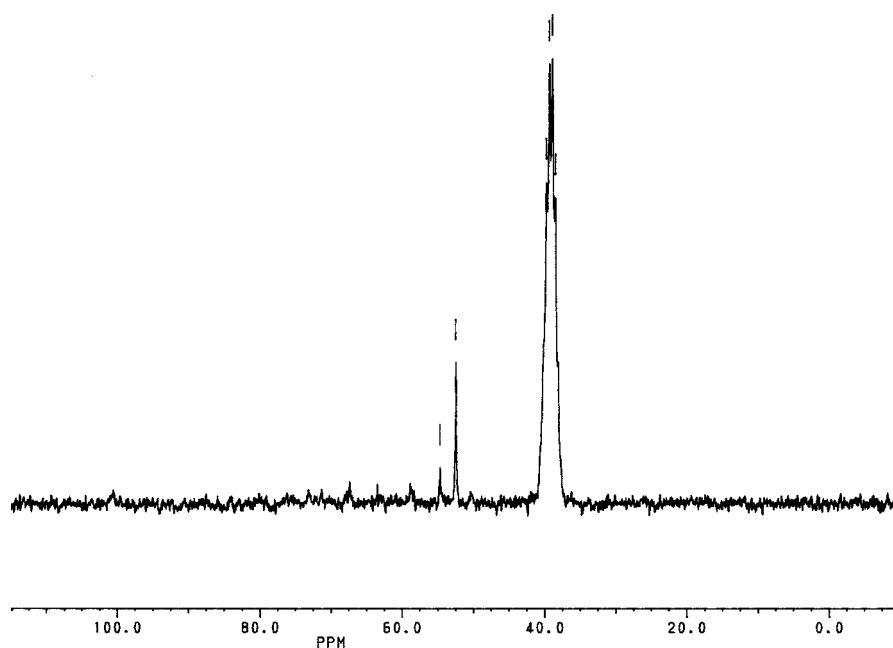


Figura 25: Espectro de RMN de ^{13}C para o SAQQ dissolvido em D_2O .

5.1.3 Análise térmica de DSC e TGA

A análise de DSC teve como objetivo acompanhar as transições de fase por observação da perda ou absorção de calor com a variação da temperatura (EWING, 1978). Na Figura 26, estão amostrados os termogramas de DSC obtidos para a quitosana e o SAQQ. A QTS apresentou duas transições de fase, um pico endotérmico em 107,91 °C (-320,62 J/g) e um exotérmico em 306,57 °C (189,44 J/g). O SAQQ também apresentou duas transições, mas ambas foram endotérmicas e de valores diferentes da quitosana pura. Seus valores de temperatura e calor foram respectivamente: 163,98 °C (-146,63 J/g) e 311,15 °C (-22,12 J/g).

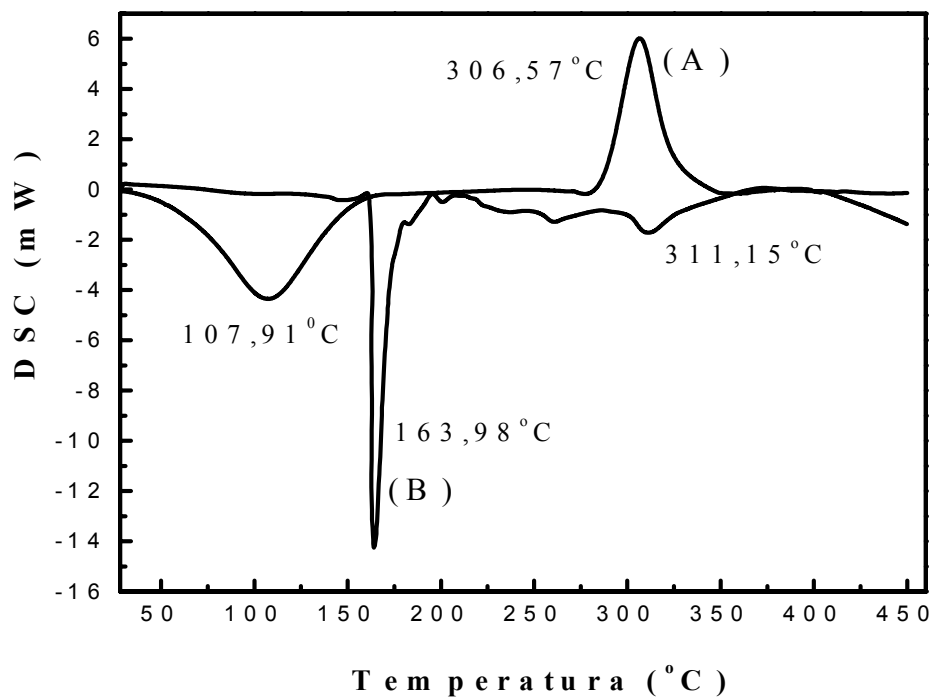


Figura 26: Curvas de DSC para a QTS (A) e o SAQQ (B)

A análise de TGA permite acompanhar a perda de massa de uma amostra durante certo período de tempo, enquanto se varia a temperatura (EWING, 1978). Os termogramas obtidos são amostrados na Figura 27 e neles verifica-se que a temperatura de decomposição da QTS foi de 326,2 °C, correspondendo a uma perda de massa de 66,735 %. Enquanto, o TGA do SAQQ apresentou um pico em 284,59 °C correspondendo a uma decomposição com uma perda de massa de 63,478 %. Estes valores representam os pontos de máxima perda de massa dos materiais poliméricos e foram determinados pelas curvas da derivada do TGA (DTGA).

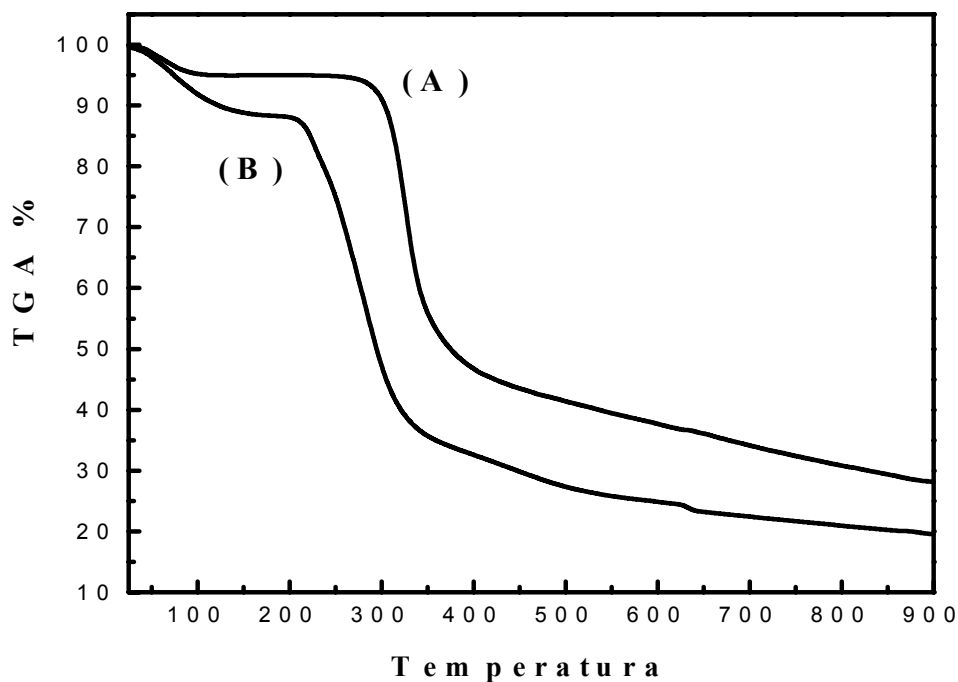


Figura 27: Curvas termogravimétricas de TGA para a QTS (A) e o SAQQ (B).

Os resultados das análises de DSC e TGA da quitosana e do sal permitiram verificar se houve uma diferença estrutural entre ambos, confirmando por estas duas técnicas que se trata de um novo material.

5.1.4 Determinação dos grupos quaternários introduzidos na quitosana

5.1.4.1 Antes da reticulação com glutaraldeído

A quantidade dos grupos quaternários foi determinada por titulação condutimétrica dos íons cloreto usando uma solução padrão de AgNO_3 . As análises foram realizadas em triplicata, cujo volume médio obtido foi de 6,45 mL. Pode-se visualizar o gráfico da titulação condutimétrica do SAQQ na Figura 28.

A partir do volume médio de AgNO_3 obtido, foi possível calcular a quantidade de íons cloreto presentes na solução e relacioná-los com os grupos quaternários introduzidos na quitosana. O valor encontrado foi de 2,9 mmol de grupos quaternários para um grama de quitosana.

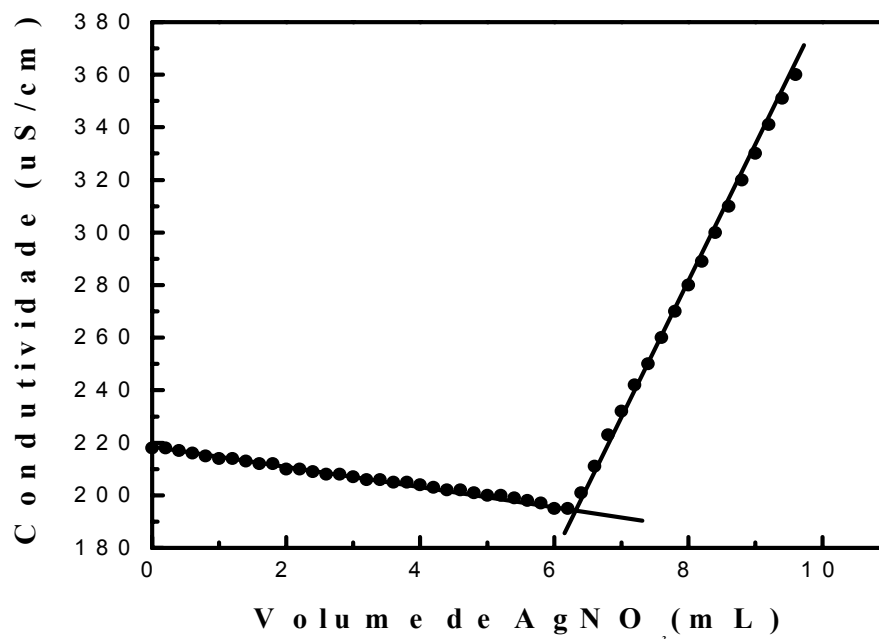


Figura 28: Titulação Condutimétrica do SAQQ pelo AgNO_3 .

5.1.4.2 Após a reticulação com glutaraldeído

Os grupos amino residuais que permaneceram após a reação com trimetil glidicil amônio foram empregados para efetuar a reação de reticulação com glutaraldeído e tornar o SAQQ insolúvel em meio aquoso para uso em estudos de adsorção. A estrutura do SAQQ após a reticulação encontra-se na Figura 29.

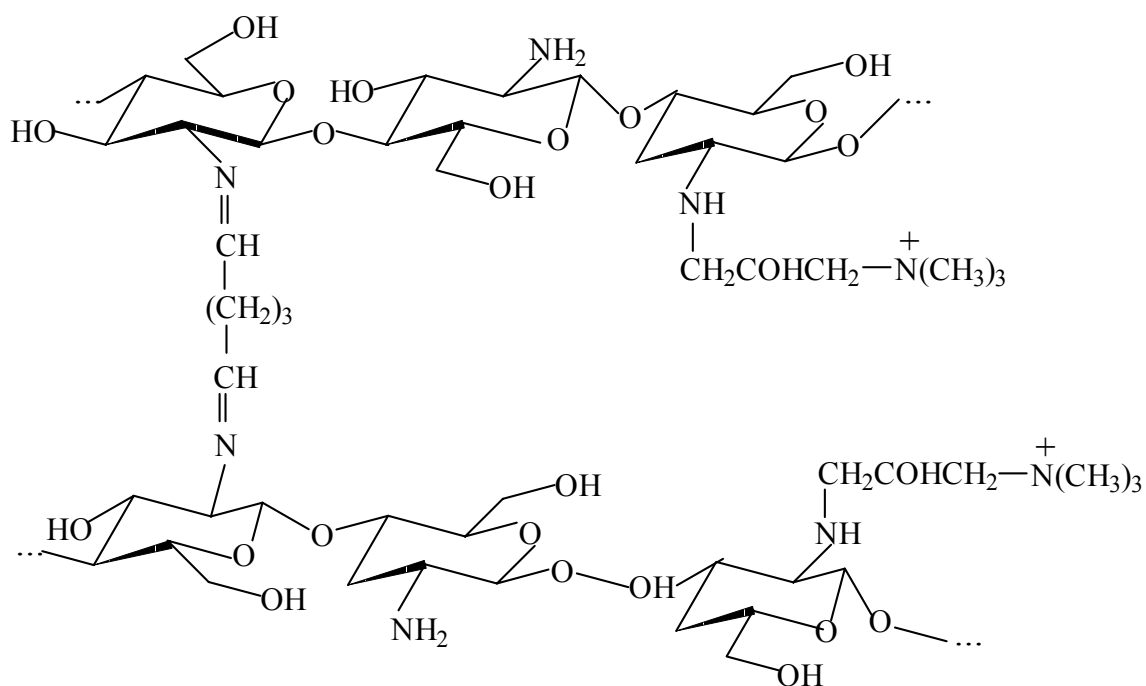


Figura 29: Estrutura do SAQQ após a reticulação com glutaraldeído

A quantidade dos grupos quaternários foi determinada como citado anteriormente na parte experimental, e o gráfico da Figura 30 ilustra a titulação condutimétrica do sal de amônio quaternário de quitosana reticulado (SAQQR). O volume médio de AgNO_3 obtido pela titulação foi de 4,95 mL e a quantidade de grupos quaternários obtida de 2,09 mmol por grama de sal. A diferença em mmol de grupos quaternários depois da reticulação foi de 0,81. Esta diferença é atribuída ao aumento da massa do polímero com a reticulação.

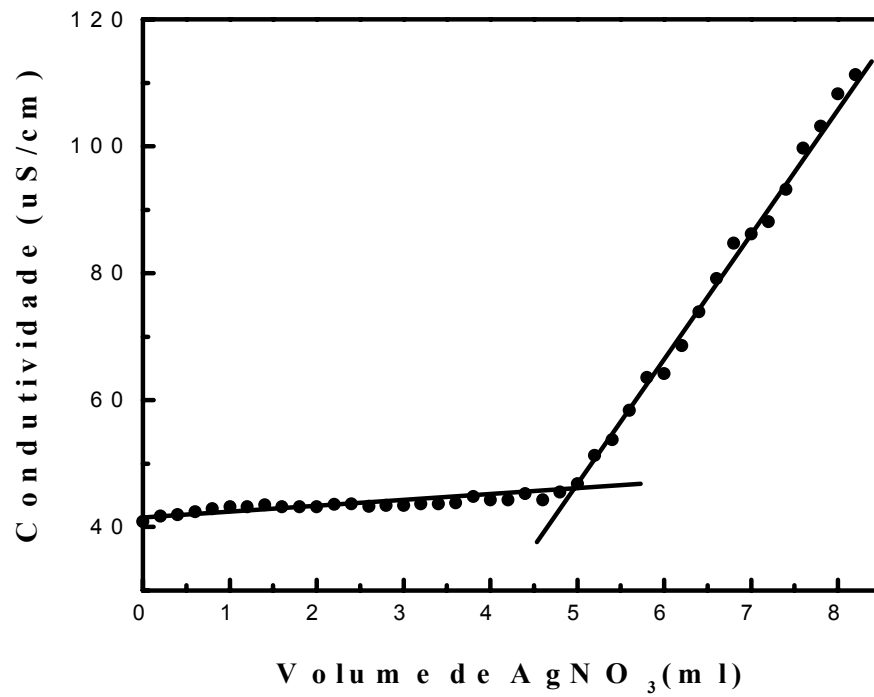


Figura 30: Titulação Condutimétrica do SAQQR com solução padrão de AgNO_3 .

CAPÍTULO 6 - ESTUDOS DE ADSORÇÃO DO Cr (VI) PELO SAL DE AMÔNIO QUATERNÁRIO DE QUITOSANA

6.1 Toxicidade do Cr (VI)

Os compostos de Cr (VI) causam mais preocupação do que os de Cr (III), embora aqueles possam ser reduzidos a Cr (III) na presença de matéria orgânica. Devido à alta solubilidade o Cr (VI) é muito tóxico para organismos humanos e se ingerido além da quantidade máxima permitida ($0,1 \text{ mg L}^{-1}$), ele pode causar sérios danos à saúde, além de ser considerado carcinogênico. Em virtude disto, é necessário tratar o efluente que contém o cromo, antes deste ser descarregado no meio ambiente (BABEL e KURNIAWAN, 2004).

Muitos trabalhadores estão expostos ao Cr (VI) nas indústrias e a fumaça contendo este elemento químico causa uma variedade de doenças respiratórias, incluindo o câncer. As principais vias de exposição de seres humanos ao cromo e compostos de cromo são a inalação, ingestão e contato com a pele (dérmico). A inalação de compostos de Cr (VI) pode danificar e irritar nariz, garganta, pulmões, estômago e intestino, assim como levar a um estado asmático ou outras reações alérgicas. A exposição ao Cr (VI) pode também causar mal-estar estomacal, úlceras, convulsões e danos aos rins e fígado. A exposição crônica ao Cr (VI) na forma de poeira pode ter efeitos adversos sobre o sistema respiratório e imunológico e causar câncer. O contato da pele com poeira ou líquidos contendo Cr (VI) pode causar ulcerações, irritação e inflamação (BABEL e KURNIAWAN, 2004).

Muitos métodos são usados para remover o cromo de águas residuárias industriais tais como: redução seguida de precipitação química, redução química,

adsorção, precipitação eletroquímica, extração por solvente, separação por membrana, evaporação, osmose reversa e biossorção (DAKIKY et al, 2002).

A comunidade científica está cada vez mais preocupada com a questão do tratamento de efluentes que contenham cromo e outros metais tóxicos, portanto vários estudos estão sendo desenvolvidos neste assunto. Atualmente, estão registradas mais de 2000 indústrias de galvanoplastia em Bangkok na Tailândia e, aproximadamente, 1000 m³ de água contaminada por cromo são gerados todos os dias por indústrias de pequeno porte (BABEL e KURNIAWAN, 2004).

O Cr (VI) penetra facilmente nas membranas biológicas, formando complexos com o DNA, tendo ainda potencial oxidante sobre o mesmo. Altera a função de enzimas, os parâmetros químicos do sangue, diminui a resistência aos agentes patogênicos, causa alterações de comportamento, perda de apetite, alterações histopatológicas, inibição da fotossíntese e alterações populacionais. No ecossistema, o Cromo VI pode ter efeitos tóxicos que variam de moderados a agudos sobre plantas, aves, peixes, mamíferos etc; ele também não degrada facilmente, havendo, portanto, um grande potencial para sua acumulação em peixes (BABEL e KURNIAWAN, 2004).

Na Austrália, o nível máximo permitido deste metal em água doce é de 0,01 mg L⁻¹ e na água do mar de 0,05 mg/L. Nos EUA o limite do mesmo em água potável é de 100 µg L⁻¹. Segundo a legislação da Alemanha, a quantidade máxima de cromo que pode ser lançada no efluente das indústrias de galvanoplastia é de 0,5 mg L⁻¹. Já a legislação do Japão, em relação aos padrões de descargas em águas superficiais para o cromo (VI), é de no máximo 0,05 mg L⁻¹ (McKAY, 1996).

No Brasil, a resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), nº 20, de 18 de Junho de 1986, diz que as quantidades máximas de Cr (VI) e Cr (III) que

poderão ser lançadas direta ou indiretamente nos corpos de água são de 0,05 mg/L e 0,5 mg/L respectivamente.

6.2 Comportamento ácido-base e diagrama de solubilidade do Cromo (VI)

Neste estado de oxidação, o cromo apresenta uma relação carga/raio tão elevada que não pode formar cátions em meio aquoso, mas forma oxianions como os cromatos (CrO_4^{2-}), dicromatos ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) e HCrO_4^- . Segundo Babel e Kurniawan (2004), dependendo do pH e da concentração de cromo, existem espécies de cromo (VI) em equilíbrio, com uma constante de equilíbrio a 25 °C como mostram as equações a seguir:



A Figura 31 ilustra o diagrama ácido-base para as espécies mais importantes de Cr (VI).

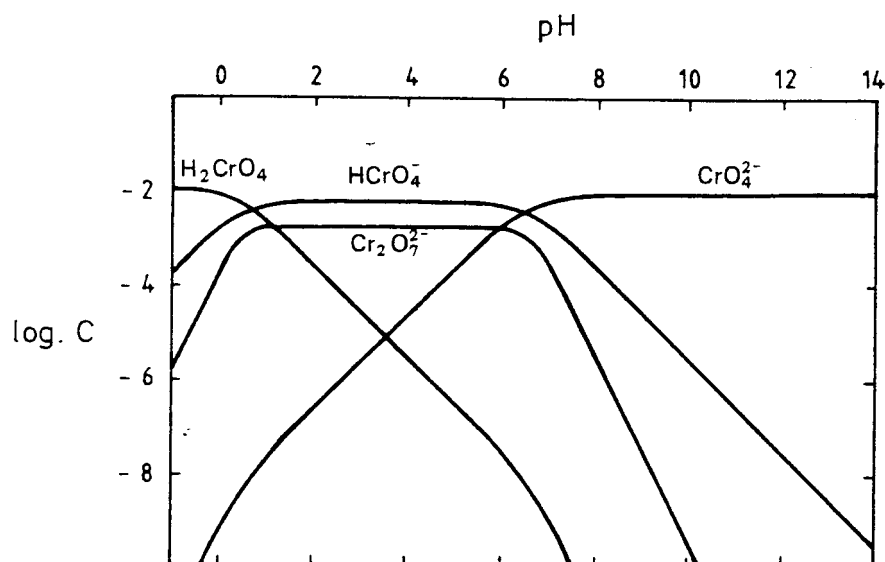


Figura 31: Diagrama de log C – pH para Cr (VI) 10^{-2} mol L $^{-1}$

Fonte: Burriel et al., 1994

Em meios alcalinos, a espécie predominante é o íon cromato (CrO_4^{2-}), de coloração amarela. Em valores de pH próximo a 6, o cromato recebe prótons transformando-se em HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ de coloração laranja.

O equilíbrio entre as espécies HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ depende da concentração, e quando em concentrações elevadas predomina o dímero $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Já em baixas concentrações predomina HCrO_4^- e, em meios mais ácidos se forma o ácido crômico H_2CrO_4 (BURRIEL et al., 1994).

6.3 Fontes químicas do Cromo (VI)

Os compostos de cromo hexavalente incluem dicromato de amônio, cromato de bário, cromato de cálcio, trióxido de cromo, cromato de chumbo, dicromato de sódio, cromato de estrôncio, cromato de potássio, dicromato de potássio, cromato de sódio e cromato de zinco. E ainda deve-se incluir uma velha conhecida: a solução sulfocrômica.

CAPÍTULO 7 - PARTE EXPERIMENTAL II

7.1 Materiais

Todos os reagentes usados foram de grau analítico e as soluções foram preparadas empregando-se água destilada. Toda vidraria de laboratório foi lavada com detergente neutro e mantida durante 24 horas em solução de ácido clorídrico a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

A solução padrão de Cr (VI) de 1000 mg L^{-1} foi preparada a partir do padrão primário dicromato de potássio p.a. (Synth, Brasil). As soluções de calibração do metal foram preparadas a partir de diluições adequadas da solução padrão.

7.2 Espectrometria de absorção atômica

Um espectrômetro de absorção atômica em chama (FAAS) da Varian SpectraAA, modelo 50, foi usado para a determinação de cromo nos experimentos de adsorção. Valores fornecidos pelo fabricante foram usados como parâmetros operacionais do FAAS e somente a vazão do gás acetileno foi otimizada. Na Tabela 3 estão os parâmetros operacionais utilizados e seus respectivos valores.

Tabela 3: Valores dos parâmetros operacionais utilizados no FAAS para o cromo.

| Parâmetros Operacionais | Valores Usados |
|----------------------------|-------------------------------|
| λ | 357,9 nm |
| Largura da fenda espectral | 0,2 nm |
| Corrente da lâmpada | 7 mA |
| Vazão do gás ar/acetileno | 1,50/3,50 L min ⁻¹ |

Como fonte de radiação, utilizou-se uma lâmpada de cátodo oco da Varian e a faixa de concentração escolhida no FAAS foi de 0,06 – 15 mg L⁻¹.

7.3 Dependência do pH na adsorção do cromo (VI) pelo SAQQR

Estes experimentos foram realizados em erlenmeyers fechados de 125 mL. Várias amostras de 100 mg de SAQQR foram colocadas numa série de frascos contendo 50 mL de solução 100 mg L⁻¹ de Cr (VI). O pH foi ajustado entre 3,0 e 11,0 com tampão ácido acético/acetato de sódio e trishidroximetil amino metano. O sistema foi colocado num banho termostatizado (Shaker Lab-line) com agitação controlada (200 rpm) a 25 °C durante 300 minutos. Após a incubação, o material foi filtrado e a concentração do metal no filtrado foi determinada por FAAS.

7.4 Efeito do tempo de contato na adsorção do cromo (VI) pelo SAQQR

A cinética de adsorção do Cr (VI) pelo novo material adsorvente foi investigada em pH 4,5. Amostras de 500 mg de SAQQR foram adicionadas em erlenmeyers fechados de 125 mL, contendo 100 mg L⁻¹ de Cr (VI). Os frascos foram mantidos sob agitação de 200 rpm a 25 °C e após um tempo pré-determinado, alíquotas de 200 µL foram retiradas e colocadas num balão volumétrico de 25 mL para leitura da concentração do metal na fase líquida.

7.5 Equilíbrio de adsorção do cromo (VI) pelo SAQQR

Os estudos de equilíbrio de adsorção foram conduzidos num banho termostatizado a 25 °C, em que 100 mg de SAQQR foram colocados em vários frascos fechados, contendo de 10 mg L⁻¹ a 100 mg L⁻¹ de Cr (VI), tamponados em pH adequado. O sistema foi mantido sob agitação de 200 rpm durante um tempo pré-

determinado até atingir o equilíbrio de adsorção. Aliquotas de 200 μL foram retiradas e colocadas em balões volumétricos de 25 mL para que ocorresse a determinação da concentração do metal na fase líquida.

7.6 Estudos de dessorção do Cromo (VI) adsorvido no SAQQR

Os estudos de dessorção de Cr (VI) adsorvido no sal de amônio quaternário de quitosana foram conduzidos em solução aquosa usando os eluentes NaOH/NaCl 1 mol L^{-1} , HNO_3 1 mol L^{-1} e HCl, KCl e NH_4Cl nas concentrações de 1,0 e 3,0 mol L^{-1} .

Preparou-se uma solução de 30 mL de Cr (VI) 10 mg L^{-1} , e a mesma permaneceu em contato num frasco fechado com 1000 mg de SAQQR por 300 minutos, a 25 °C e 200 rpm. Após o período de contato, a solução foi filtrada e o produto foi separado para fazer a medição da concentração do cromo por FAAS. O sólido obtido após a filtração foi usado para fazer os ensaios de dessorção com os eluentes citados anteriormente. Para cada eluente foi pesado 0,1 mg do sólido (SAQQR) que continha o Cr (VI) adsorvido e foi deixado em contato com 30 mL de eluente durante 300 minutos, a 25 °C e sob agitação de 200 rpm. Após o período de contato, a solução foi filtrada e o produto foi separado para fazer a medição da concentração do cromo por FAAS. A partir dos resultados da concentração de cromo antes e depois da dessorção, foi calculada a percentagem de dessorção para cada eluente.

7.7 Remoção de Cr (VI) de efluente de galvanoplastia utilizando o sal quaternário de quitosana

Foi utilizado o efluente fornecido pela Indústria de Niquelagem e Cromagem Jhan do Município de Palhoça - SC. Antes de realizar estudos do efluente com o SAQQR, foi feita uma análise qualitativa deste por meio de espectrômetro de massa

com fonte de Plasma indutivamente acoplado ao ICP-MS modelo ELAN 6000 da Perkin Elmer. Posteriormente, foi realizada uma análise quantitativa de cromo com o espectrômetro de absorção atômica em chama (FAAS) da Varian SpectraAA, modelo 50. Em seguida, foram colocadas massas crescentes do SAQQR que variaram de 100 a 1000 mg, em contato com 30 mL do efluente industrial em erlenmeyers fechados de 125 mL. Os frascos foram mantidos sob agitação de 200 rpm a 25 °C e após 300 minutos, alíquotas de 2 mL foram retiradas e diluídas num balão volumétrico de 50 mL para leitura da concentração do cromo.

CAPÍTULO 8 - RESULTADOS E DISCUSSÃO II

8.1 Efeito do pH na adsorção de Cromo (VI)

O efeito do pH na adsorção do metal pelo SAQQR encontra-se na Figura 32. A adsorção dos íons Cr (VI) pelo SAQQR diminuiu com o aumento do pH da solução até o pH 7,0 e permaneceu praticamente constante em pH básico.

O intervalo ótimo de adsorção do SAQQR ocorreu a uma faixa de pH compreendido entre 3,5 - 4,5. A dependência da adsorção em relação ao pH revelou um equilíbrio prático no qual a espécie protonada é o HCrO_4^- e a espécie desprotonada é o CrO_4^{2-} , com um pKa aproximadamente de 6,0 (BURRIEL, et al., 1994). Esses oxianions influenciam a adsorção, enquanto o polímero, por ser um trocador fortemente básico, não sofre a influência do pH da solução.

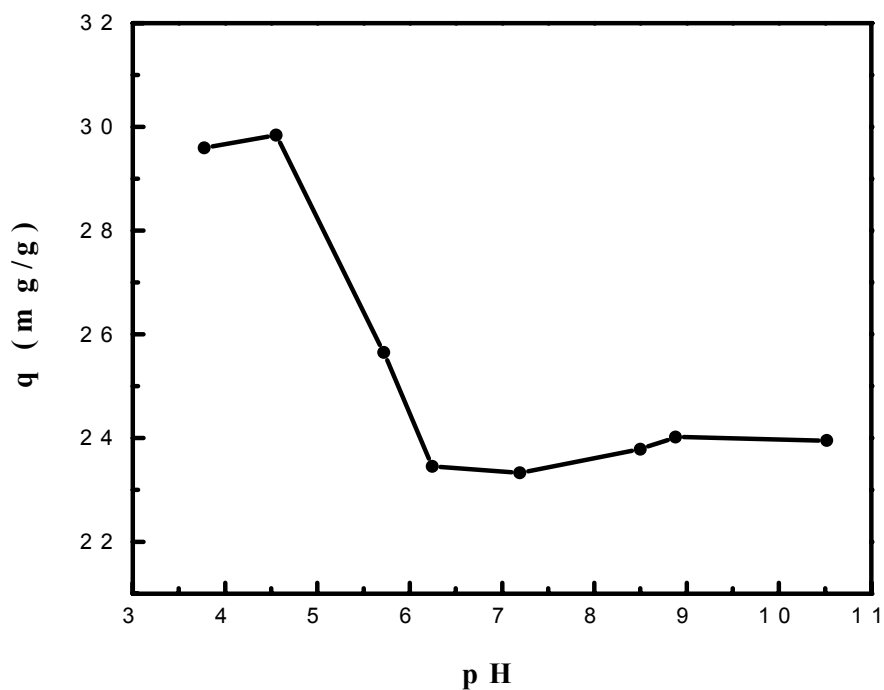


Figura 32: Efeito do pH na adsorção do íon metálico Cr (VI) pelo SAQQR

8.2 Efeito do tempo de contato na adsorção do Cromo (VI) pelo SAQQR

A Figura 33 ilustra a concentração na fase líquida (C_t/C_o) como uma função do tempo para a adsorção do Cr (VI) pelo SAQQR. C_o e C_t são a concentração inicial e a concentração num tempo específico t , respectivamente. Foi observado que em um tempo maior que 200 minutos, a concentração de Cr (VI) torna-se quase constante e o equilíbrio de adsorção foi alcançado após 300 minutos.

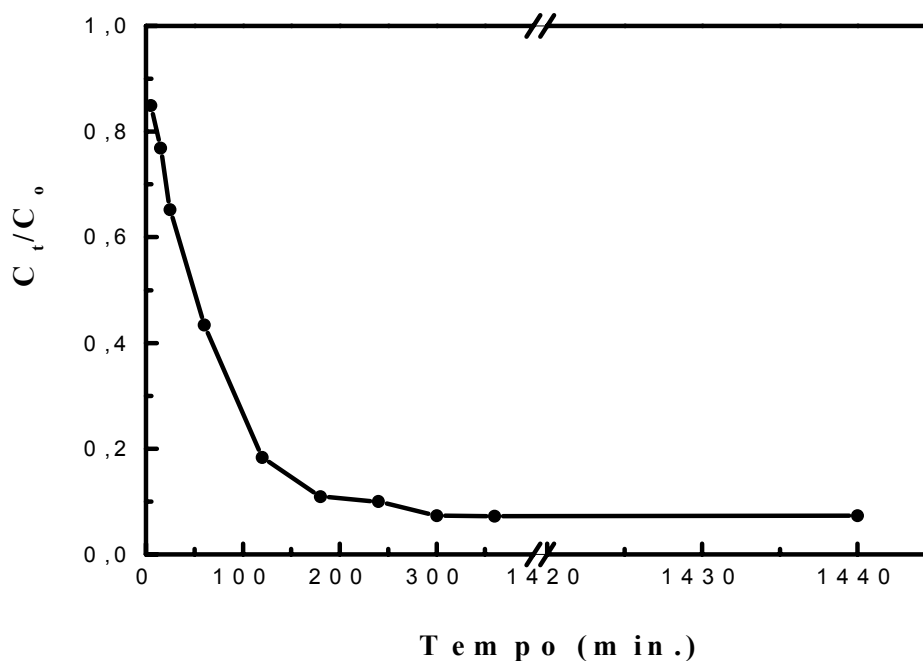


Figura 33: Cinética de adsorção para o Cr (VI) no SAQQR

De acordo com Wu et al., (2001) foi observado que, para examinar o mecanismo que controla o processo de adsorção, tais como transferência de massa na solução e reação química, os modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem e difusão intrapartícula foram testados neste estudo. Uma boa correlação dos dados cinéticos revela o mecanismo de adsorção, deste modo a validade destes modelos foi testada pela linearização da curva e parâmetros da equação: $\log(q_e - q_t)$ vs t para o modelo da pseudo primeira-ordem, t/q_t vs t para o modelo de pseudo-segunda ordem e q_t vs $t^{1/2}$ para a difusão intrapartícula. A avaliação quantitativa requer que o coeficiente de correlação de cada modelo seja comparado. Os parâmetros das regressões lineares determinados empregando os vários modelos e as curvas lineares obtidos estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Parâmetros das regressões lineares determinados empregando os vários modelos de cinética para o Cr (VI)

| Modelo de Cinética | Equação da reta |
|------------------------|---|
| Pseudo primeira-ordem | $Y = 1,204390 - 0,00673X$ ($R^2 = 0,98093$) |
| Pseudo segunda-ordem | $Y = 2,23952 + 0,04733X$ ($R^2 = 0,98905$) |
| Difusão intrapartícula | $Y = 0,72484 + 1,19635X$ ($R^2 = 0,95885$) |

Os dados cinéticos de adsorção foram melhor ajustados com o uso do modelo cinético de pseudo-segunda ordem a qual forneceu o melhor coeficiente de correlação ($R^2 = 0,98905$).

A Figura 34 ilustra o plote linear (t/q_t versus t) obtido pela equação de pseudo-segunda ordem. Este modelo indicou que o controle do mecanismo de velocidade é a adsorção química (reação química), e que a velocidade de adsorção do metal pelo adsorvente foi dependente da concentração dos íons no adsorvente e a concentração destes adsorvidos no equilíbrio. O valor da constante de velocidade determinado foi de $1,0 \times 10^{-3} \text{ g (mg min)}^{-1}$, com uma velocidade de adsorção inicial de $0,446 \text{ mg (g min)}^{-1}$.

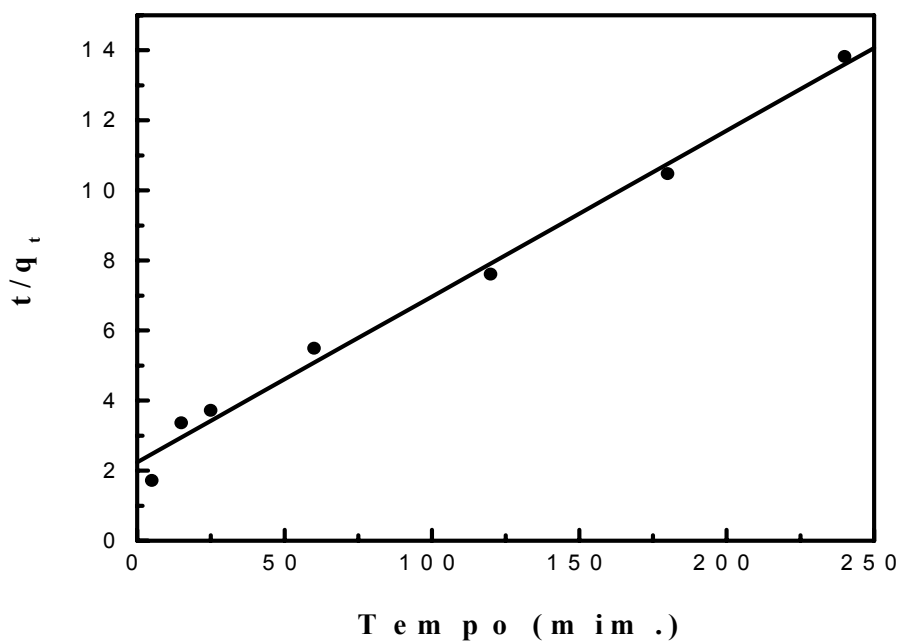


Figura 34: Modelo de cinética de pseudo-segunda ordem para soluções de Cromo (VI) adsorvido pelo SAQQR

8.3 Equilíbrio de adsorção do Cromo (VI) pelo SAQQR

Na Figura 35, está ilustrada a quantidade dos íons Cr (VI) adsorvidos na superfície do SAQQR e a concentração destes íons na fase aquosa em equilíbrio. Foi observado que a quantidade de Cr (VI) na superfície do adsorvente aumenta com a concentração de cromo em solução levando à saturação da superfície em altas concentrações, enquanto o formato da isoterma sugere uma adsorção de Langmuir.

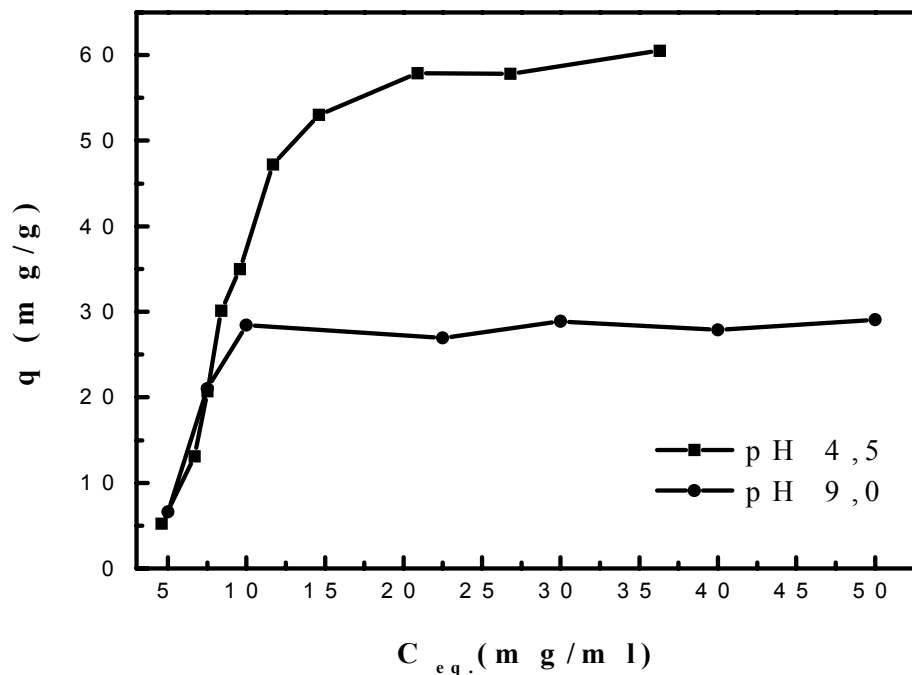


Figura 35: Isoterma de adsorção do Cr (VI) em pH 4,5 e 9,0

Os dados experimentais de adsorção foram analisados segundo os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich, cujas equações são mais empregadas em estudos de adsorção em solução. O modelo de Langmuir supõe que a superfície do adsorvente possui sítios energéticos idênticos e cada molécula do adsorvato ocupa um único sítio, conseqüentemente prevê a formação de uma monocamada de cobertura de adsorvato na superfície do adsorvente. Por outro lado, o modelo de Freundlich descreve uma adsorção reversível heterogênea, visto que não restringe a uma monocamada de cobertura do adsorvente (McKAY, G., 1996).

A escolha do modelo de isoterma e o ajuste dos dados para a determinação dos parâmetros ocorreram em função da equação linear que melhor reproduziu os dados experimentais, isto é, o melhor coeficiente de correlação da reta.

Para o modelo de Langmuir, foi empregada a linearização C_{eq}/q versus C_{eq} . Na Figura 36 encontra-se o referido gráfico e a partir dos coeficientes lineares e angulares da reta foram determinados os parâmetros K_L e $q_{máx.}$, que correspondem à constante de Langmuir e à capacidade máxima de adsorção, respectivamente.

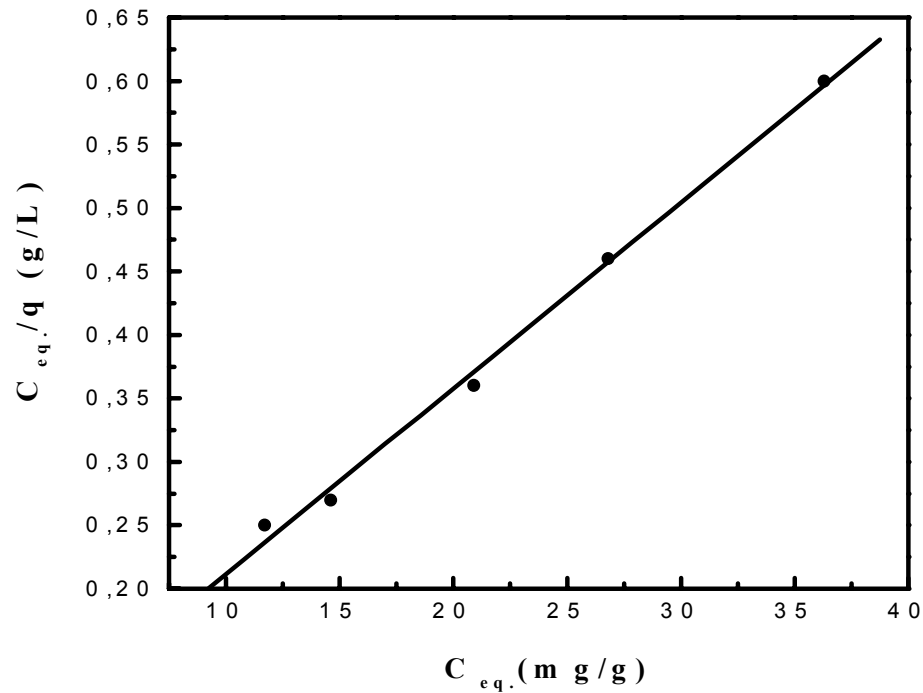


Figura 36: Linearização da equação de Langmuir para a adsorção do Cr (VI) pelo SAQQR em pH 4,5

Para o modelo de Freundlich, foi empregado o gráfico linear do $\log q_{eq}$ versus $\log C_{eq}$; cujo gráfico pode ser observado na Figura 37. A partir dos coeficientes lineares e angulares da reta foram determinados os parâmetros K_F e n . A constante K_F é a de Freundlich e n é uma constante que depende do adsorvente, do adsorvato, da temperatura e do grau de heterogeneidade do sistema. A magnitude da constante n fornece uma indicação se a isoterma é favorável e da capacidade do adsorvente, assim valores de $n > 1$ representam uma adsorção favorável (McKAY et al, 1982).

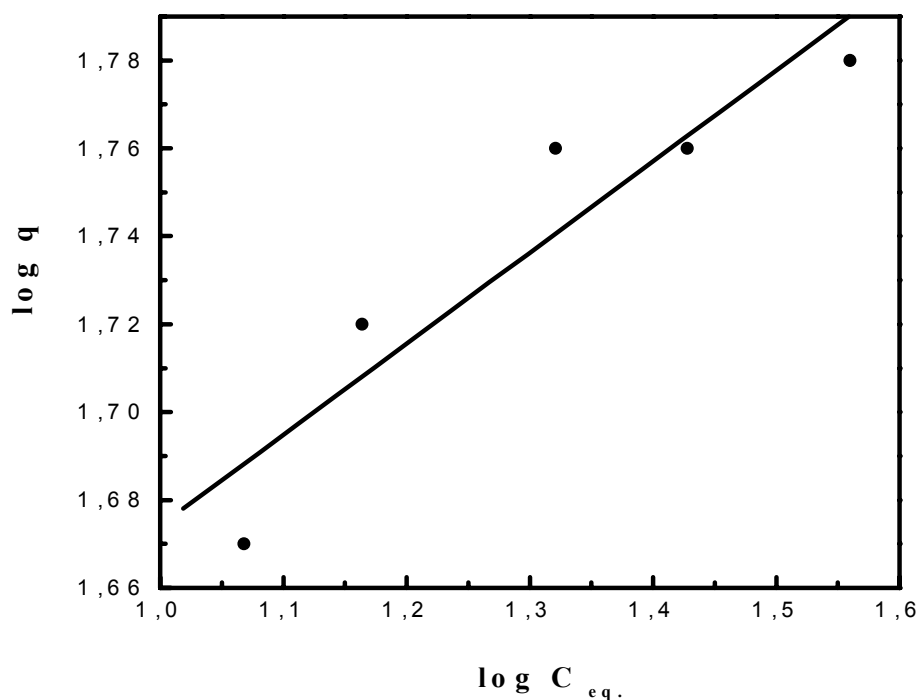


Figura 37: Linearização da equação de Freundlich para a adsorção do Cr (VI) pelo SAQQR em pH 4,5

Na Tabela 5, podem ser analisados os parâmetros de adsorção obtidos pelos dados experimentais para as equações de Langmuir e Freundlich.

Tabela 5: Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para o Cromo (VI) adsorvido no SAQQR em pH 4,5

| Modelo | Equação da reta | R | $q_{m\acute{a}x.}$ (mg/g) | K_L (L g ⁻¹) | K_F | n |
|------------|---------------------------|---------|------------------------------|-------------------------------|-------|--------|
| Langmuir | $Y = 0,06508 + 0,01464 X$ | 0,99758 | 68,31 | 0,225 | | |
| Freundlich | $Y = 1,46682 + 0,20729 X$ | 0,93547 | | | 1,467 | 4,8241 |

Analisando os valores dos coeficientes de correlação da reta (R), a isoterma de Langmuir forneceu o melhor ajuste dos dados experimentais de adsorção. Por isto, foi escolhido o modelo de Langmuir para interpretar a adsorção do Cr (VI).

Para a isoterma em pH 9,0, os valores de $q_{m\acute{a}x.}$ de 29,8 mg g⁻¹ (0,57 mmol g⁻¹) e K_L de 1,356 L g⁻¹ foram estimados a partir da linearização da isoterma. Em pH 4,5, os valores de $q_{m\acute{a}x.}$ e K_L encontrados foram de 68,31 mg g⁻¹ e 0,225 L g⁻¹ respectivamente. A partir de então, observou-se que os resultados obtidos em pH 4,5 indicaram que a capacidade máxima em meio ácido é aproximadamente o dobro da adsorção em pH 9,0.

Analisando os diagramas de distribuição das espécies de cromo, a espécie predominante em pH 4,5 é o íon $HCrO_4^-$ e em pH 9,0, CrO_4^{2-} . Contudo, o sal de amônio quaternário de quitosana não é influenciado pelo pH, mas a diminuição da capacidade em pH básico é atribuída ao fato de que para neutralizar uma espécie CrO_4^{2-} são necessários dois grupos amônio quaternário enquanto para a espécie $HCrO_4^-$ é necessário apenas um.

Para poder comparar a capacidade de adsorção do Cr (VI) pelo SAQQR obtida neste estudo com outros adsorventes foi realizado uma revisão da literatura e a Tabela 6 mostra os valores da quantidade máxima de adsorção do Cr (VI) por outros adsorventes.

Pode-se observar pelos valores de capacidade máxima da Tabela 6 que os melhores adsorventes para o Cr (VI) nas referências citadas foram a quitosana pura e reticulada. A quitosana pura segundo Babel e colaboradores, em pH 4,0 obteve um valor muito bom (273 mg g^{-1}) para a capacidade de adsorção do Cr (VI), já para a forma reticulada o valor obtido foi de $78,00 \text{ mg g}^{-1}$. Comparando o valor obtido neste estudo que foi de $68,31 \text{ mg g}^{-1}$, este apresenta-se próximo ao valor obtido para a quitosana reticulada. A vantagem do SAQQR sobre a quitosana reticulada é que o sal de quitosana pode ser usado em toda faixa de pH enquanto a quitosana é dependente do pH.

Tabela 6: Resumo da capacidade máxima de adsorção de Cr (VI) por vários adsorventes.

| Tipo de Adsorvente | pH ótimo | q (mg g^{-1}) | Referência |
|-------------------------|----------|--------------------------|-----------------------------|
| Casca de coco | 2,5 | 2,00 | Babel et al., 2004. |
| Diatomita | 3,0 | 11,55 | Babel et al., 2004 |
| Óxido de alumínio | 4,0 | 11,7 | Babel et al., 2004. |
| TiO ₂ | 2,5 | 14,56 | Babel et al., 2004. |
| Quitosana reticulada | 5,0 | 78,00 | Babel et al., 2004. |
| Quitosana pura | 4,0 | 273,00 | Babel et al., 2004. |
| Carvão | 2,0 | 6,78 | Dakiky et al., 2002. |
| Quitosana/microemulsão | 3,0 | 76,28 | Dantas Castro et al., 2001. |
| Quitosana reticulada | 5,8 | 65,00 | Guibal, 2004. |
| Quitosana pura em floco | 2 | 31,53 | Guibal, 2004. |
| Quitosana pura em floco | 4 | 26,27 | Guibal, 2004. |
| Quitosana pura | 5 | 50,00 | Schumuhl et al., 2001. |
| Quitosana reticulada | 3,0 | 11,3 | Qian et al., 2000. |

8.4 Estudos de dessorção

Os estudos de dessorção foram conduzidos em solução aquosa usando como eluentes NaOH/NaCl, HCl, HNO₃, KCl e NH₄Cl nas concentrações de 1,0 e 3,0 mol L⁻¹. Na Tabela 7 é mostrada as porcentagens de dessorção para cada eluente, bem como suas concentrações. Observou-se que o melhor resultado de dessorção foi obtido com a solução de NaOH/NaCl (SENGUPTA, et al., 1995). Os resultados sugeriram a possibilidade de recuperação do SAQQR.

Tabela 7: Porcentagem de dessorção do Cromo (VI) usando vários eluentes

| Eluente | Concentração (mol L ⁻¹) | % de Dessorção |
|--------------------|-------------------------------------|----------------|
| NaCl/NaOH | 1/1 | 99,8 |
| HNO ₃ | 1 | 82,7 |
| HCl | 3 | 85,3 |
| HCl | 1 | 68,7 |
| KCl | 3 | 84,0 |
| KCl | 1 | 60,7 |
| NH ₄ Cl | 3 | 62,7 |
| NH ₄ Cl | 1 | 51,3 |

CAPÍTULO 9 - ESTUDOS DE ADSORÇÃO DO ÍON METÁLICO MOLIBDÊNIO (VI) PELO SAQQR

9.1 Toxicidade do Molibdênio

A toxicidade do molibdênio e de seus compostos é considerada como pequena na literatura, apesar do considerável uso dele na indústria. Os compostos insolúveis têm baixa toxicidade, contudo o trióxido de molibdênio é um irritante dos olhos e das membranas mucosas. Casos de intoxicação humana por molibdênio são raros. A principal via de penetração é a respiratória, e o molibdênio atinge a corrente sanguínea, sendo distribuído para diversos tecidos. Não é armazenado, devido à sua rápida eliminação pelos rins, retornando aos níveis anteriores à exposição após 72 horas (TSALEV e ZAPRIANOV, 1983 e MAGALHÃES DE ALMEIDA, 2003).

Os estudos não mostraram até então toxicidade na exposição a longo prazo. Não foram encontrados indícios de mutagenicidade, carcinogênese (potencial para desenvolver câncer), distúrbios internos do organismo e dermatite. Em um estudo realizado com trabalhadores de uma mina expostos a concentrações entre 60 e 600 mg/m³, surgiram sintomas inespecíficos tais como fraqueza, fadiga, anorexia, dor de cabeça e dores musculares (TSALEV e ZAPRIANOV, 1983).

Na inalação do molibdênio deve-se retirar da exposição e administrar oxigênio, se necessário. A administração de cobre e sulfatos orgânicos é útil para casos de intoxicação aguda. Já na ingestão do molibdênio deve-se ingerir água ou leite (TSALEV e ZAPRIANOV, 1983).

9.2 Comportamento ácido-base e diagrama de solubilidade do molibdênio (VI)

Na Figura 38 pode-se observar o diagrama de $\log C - \text{pH}$ para o Mo (VI), realizado com as poucas constantes termodinâmicas que se conhecem para esta espécie portanto, não é um gráfico completo, mas pode servir como indicativo do comportamento ácido-base do Mo (VI).

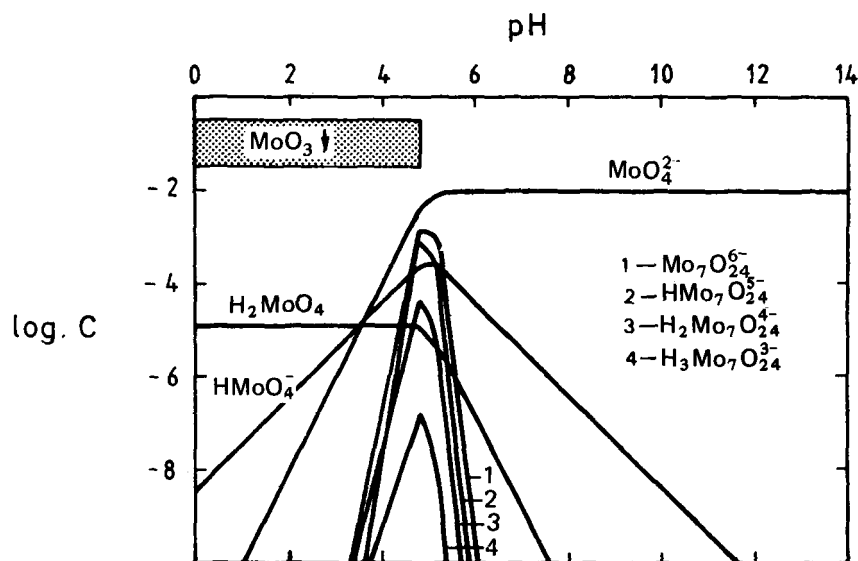


Figura 38: Diagrama de $\log C - \text{pH}$ para Mo (VI) $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

Fonte: Burriel et al., 1994.

O precipitado de MoO_3 predomina em meio ácido e pode encontrar-se hidratado, coexistindo com a forma solúvel H_2MoO_4 . Este óxido é solúvel em meio muito ácido originando cátions (MoO_2^{2+} , MoO^{4+} e HMo_2O_6^+), possivelmente estabilizados com o ânion do ácido. Ele também é solúvel em meios alcalinos originando molibdato na forma MoO_4^{2-} . Por acidificação do molibdato, MoO_4^{2-} , são obtidas, dependendo das condições experimentais, diferentes formas condensadas e dentre as mais importantes e melhores conhecidas estão as que contêm sete átomos de molibdênio. Pode-se verificar que no gráfico da Figura 38 está representado desde o

$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ até o $\text{H}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{3-}$. Conhecem-se também espécies com 6, 8, 10 e 16 átomos de Molibdênio (BURRIEL et al., 1994).

CAPÍTULO 10 - PARTE EXPERIMENTAL III

10.1 Materiais

Todos os reagentes usados foram de grau analítico e as soluções foram preparadas empregando-se água destilada. Toda vidraria de laboratório foi lavada com detergente neutro e mantida durante 24 horas em solução de ácido clorídrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

A solução padrão usada foi o sal de Mo (VI) de 1000 mg L^{-1} a qual foi preparada a partir da solução de titrisol (Merck) 1000 mg L^{-1} . As soluções de calibração do metal foram preparadas a partir de diluições adequadas da solução padrão.

10.2 Espectrometria de absorção atômica

Um espectrômetro de absorção atômica em chama (FAAS) da Varian SpectraAA, modelo 50, foi usado para a determinação de molibdênio nos experimentos de adsorção. Como parâmetros operacionais do FAAS, utilizaram-se os valores fornecidos pelo fabricante e somente a vazão do gás acetileno foi otimizada. Na Tabela 8 estão os parâmetros operacionais utilizados e seus respectivos valores.

Tabela 8: Valores dos parâmetros operacionais utilizados no FAAS para o molibdênio

| Parâmetros Operacionais | Valores Usados |
|--------------------------------------|-------------------------------|
| λ | 313,3 nm |
| Largura da fenda espectral | 0,5 nm |
| Corrente da lâmpada | 7 mÃ |
| Vazão do gás óxido nitroso/acetileno | 3,50/4,50 L min ⁻¹ |

Como fonte de radiação, utilizou-se uma lâmpada de cátodo oco da Varian e a faixa de concentração escolhida no FAAS variou de 0,2 - 100 mg L⁻¹.

10.3 Dependência do pH na adsorção do Molibdênio (VI) pelo SAQQR

Estes experimentos foram realizados em erlenmeyers fechados de 125 mL. Várias amostras de 100 mg de SQQR foram colocadas numa série de frascos contendo 50 mL de solução 100 mg L⁻¹ de Mo (VI). O pH foi ajustado entre 6,0 e 12,0 com o tampão fosfato. O sistema foi colocado num banho termostaticado (Shaker Lab-line) com agitação controlada (200 rpm) a 25 °C durante 300 minutos. Após a incubação, o material foi filtrado e a concentração do metal no filtrado foi determinada por FAAS.

10.4 Efeito do tempo de contato na adsorção do Molibdênio (VI) pelo SAQQR

A cinética de adsorção do Mo (VI) pelo novo material adsorvente foi investigada tendo como parâmetro o pH de 6,2. Amostras de 500 mg de SQQR foram adicionadas em erlenmeyers fechados de 125 mL, contendo 100 mg L⁻¹ de Mo (VI). Os frascos foram mantidos sob agitação de 200 rpm a 25 °C e após um tempo pré-

determinado, alíquotas de 200 μL foram retiradas e colocadas num balão volumétrico de 25 mL para leitura da concentração do metal na fase líquida.

10.5 Equilíbrio de adsorção do Molibdênio (VI) pelo SAQQR

Os estudos de equilíbrio de adsorção foram conduzidos num banho termostaticado a 25 °C, em que 100 mg de SAQQR foram colocados em vários frascos fechados contendo de 10 mg L^{-1} a 100 mg L^{-1} de Mo (VI), tamponados em pH adequado. O sistema foi mantido sob uma agitação de 200 rpm durante um tempo pré-determinado até atingir o equilíbrio de adsorção. Alíquotas de 200 μL foram retiradas e colocadas em balões volumétricos de 25 mL, em seguida a concentração do metal na fase líquida foi determinada.

10.6 Estudos de dessorção do Molibdênio (VI) adsorvido no SAQQR

Os estudos de dessorção do Mo (VI) adsorvido no sal de amônio quaternário de quitosana foram conduzidos em solução aquosa usando os eluentes HNO_3 , HCl , KCl e NH_4Cl nas concentrações de 1,0 e 3,0 mol L^{-1} .

Preparou-se uma solução de 30 mL de Mo (VI) 10 mg L^{-1} e a mesma permaneceu em contato, num frasco fechado, com 1000 mg de SAQQR por 300 minutos, a 25 °C e 200 rpm. Após o período de contato, a solução foi filtrada e o produto foi separado para que houvesse o registro da medida da concentração do molibdênio por FAAS. O sólido obtido após a filtração foi usado para a execução dos ensaios de dessorção com os eluentes citados anteriormente. Para cada eluente foi pesado 0,1 mg do sólido (SAQQR), que continha o Mo (VI) adsorvido, o qual foi deixado em contato com 30 mL de eluente durante 300 minutos, a 25 °C e sob agitação

de 200 rpm. Após o período de contato, a solução foi filtrada e o material foi separado para medir a concentração do molibdênio por FAAS.

A partir dos resultados da concentração de molibdênio antes e depois da dessorção, foi calculada a percentagem de dessorção para cada eluente. Para o eluente que apresentou a maior percentagem de adsorção, foi feito um ensaio com o objetivo de determinar o volume máximo necessário para ocorrer a dessorção.

CAPÍTULO 11 - RESULTADOS E DISCUSSÃO III

11.1 Dependência do pH na adsorção do Molibdênio (VI) pelo SAQQR

Os experimentos não foram conduzidos em pH menor que 6,0 para o Mo (VI) a fim de evitar a precipitação da espécie MoO_3 que ocorre na faixa de pH entre 0 e 6, segundo o diagrama de espécies do molibdênio (VI) (BURRIEL et al., 1994).

Na Figura 39 está ilustrado o efeito da variação do pH em função da quantidade adsorvida do Mo (VI) pelo SAQQR. A capacidade de adsorção (q) permaneceu quase constante na faixa de pH entre 6,0 e 11,5 e diminuiu significativamente em pH 12,0.

Na faixa de pH de 6 a 12, a espécie predominante de Mo (VI) é MoO_4^{2-} . Neste intervalo, a espécie permanece praticamente constante já que o SAQQR não sofreu influência do pH da solução, pois não existe o equilíbrio de protonação do oxianion. A diminuição significativa em pH 12 pode ser atribuída ao aumento da força iônica na solução em que os íons hidróxidos estarão substituindo os oxianions MoO_4^{2-} na superfície do polímero.

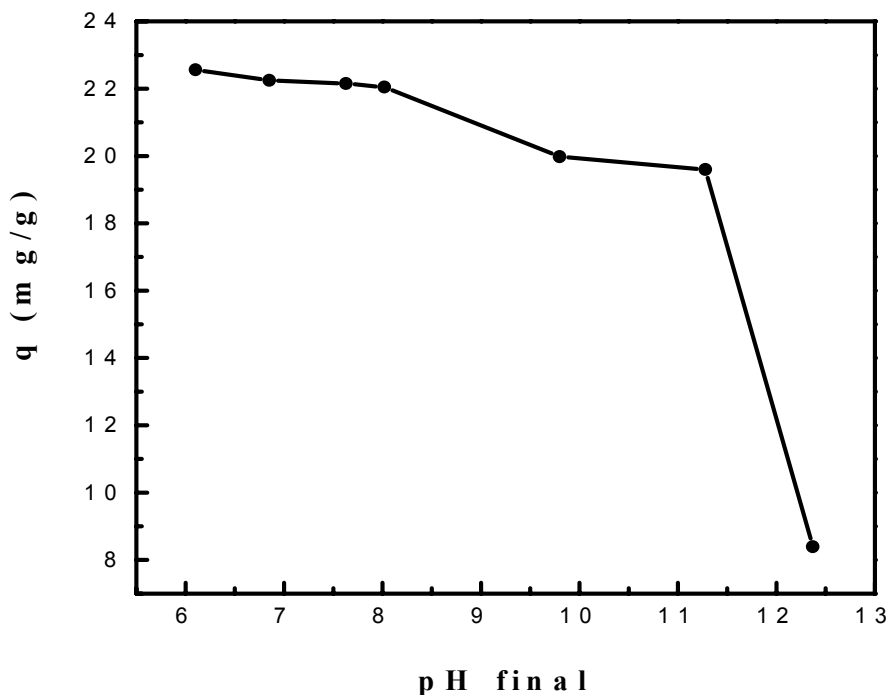


Figura 39: Efeito do pH na adsorção do Mo (VI) pelo SAQQR

11.2 Efeito do tempo de contato na adsorção do Molibdênio (VI) pelo SAQQR

Na Figura 40 está ilustrada a concentração na fase líquida (C_t/C_0) em função do tempo de contato do Mo (VI). Nesta figura pode-se observar um decréscimo muito rápido da concentração deste metal nos primeiros cinco minutos, porém após um período de 200 minutos, a concentração do metal permaneceu quase constante, sendo o equilíbrio de adsorção alcançado após 300 minutos.

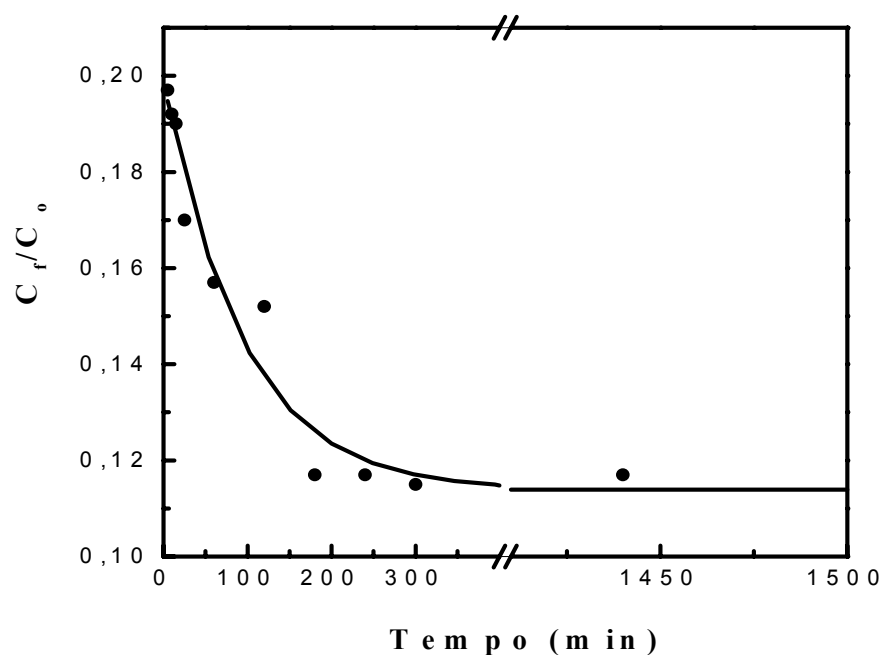


Figura 40: Efeito do tempo de contato na variação da concentração do Mo (VI) pela adsorção do SAQQR

Os modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem e difusão intrapartícula também foram testados neste estudo. A validade destes modelos foi checada pelos plotes lineares de cada equação e os parâmetros das regressões lineares determinados empregando os vários modelos e as curvas lineares obtidas estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Parâmetros das regressões lineares determinados empregando os vários modelos de cinética para o Mo (VI)

| Modelo de Cinética | Equação da reta |
|------------------------|--|
| Pseudo primeira-ordem | $Y = 0,25993 - 0,00823X$ ($R^2 = 0,96044$) |
| Pseudo segunda-ordem | $Y = 0,11183 + 0,05776X$ ($R^2 = 0,99978$) |
| Difusão intrapartícula | $Y = 15,3295 + 0,14089X$ ($R^2 = 0,95885$) |

Os estudos cinéticos revelaram que para este sistema, a equação de pseudo-segunda ordem também forneceu o melhor ajuste dos dados experimentais, pois registrou um coeficiente de correlação melhor que os outros modelos. Na Figura 41, está ilustrado o plote linear obtido usando a equação de pseudo-segunda ordem para o Mo (VI) adsorvido no SAQQR, a fim de determinar a constante de velocidade e a velocidade inicial de adsorção.

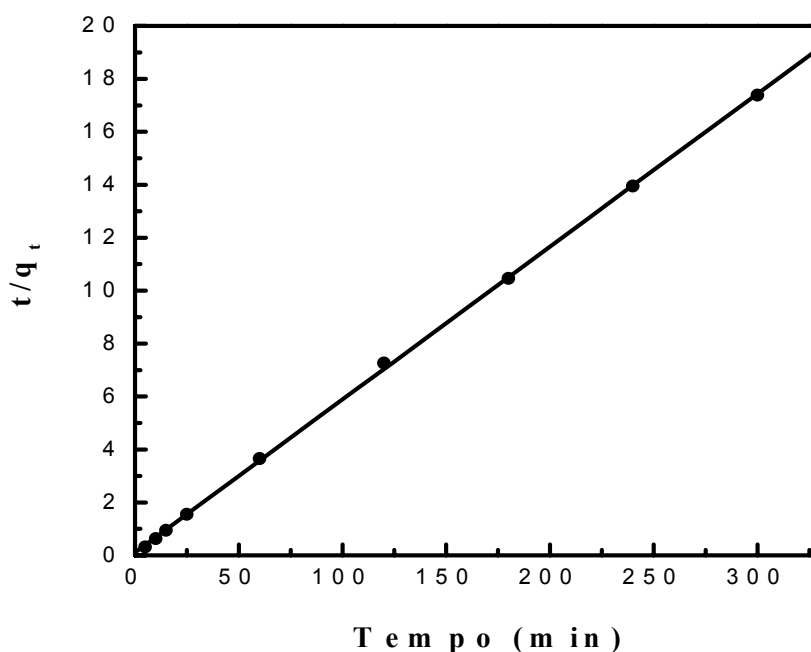


Figura 41: Modelo de cinética de pseudo segunda-ordem para soluções de Mo (VI) adsorvido pelo SAQQR

O modelo de pseudo-segunda ordem indicou que neste caso também o controle do mecanismo de velocidade é a adsorção química (reação química), sendo a velocidade de adsorção do metal pelo adsorvente dependente da concentração dos íons no adsorvente bem como da concentração destes adsorvidos no equilíbrio. O valor da constante de velocidade determinado para o molibdênio foi de $3,0 \times 10^{-2} \text{ g (mg min)}^{-1}$, com uma velocidade inicial de $8,929 \text{ mg (g min)}^{-1}$.

11.3 Equilíbrio de adsorção do Molibdênio (VI) pelo SAQQR

Na Figura 42 é apresentada a quantidade de Mo (VI) adsorvido na superfície do adsorvente e a concentração destes íons na fase aquosa. Esta relação mostrou uma adsorção favorável e a capacidade desta aumentou com as concentrações dos íons na fase aquosa, alcançando progressivamente a saturação em elevadas concentrações. O formato da isoterma para este caso também sugere uma adsorção de Langmuir.

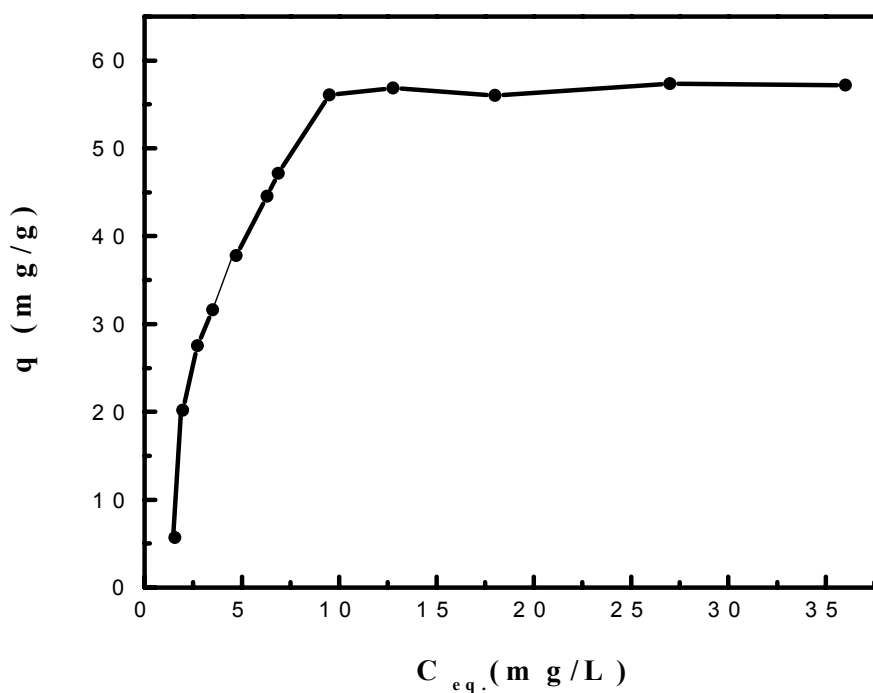


Figura 42: Isoterma de adsorção para o Molibdênio (VI) pelo SAQQR em pH 6,2

As equações de Langmuir e Freundlich foram colocadas na forma linear e o coeficiente de correlação de cada equação foi analisado para testar o melhor ajuste dos dados experimentais. As Figuras 43 e 44 representam os plotes lineares obtidos para cada modelo.

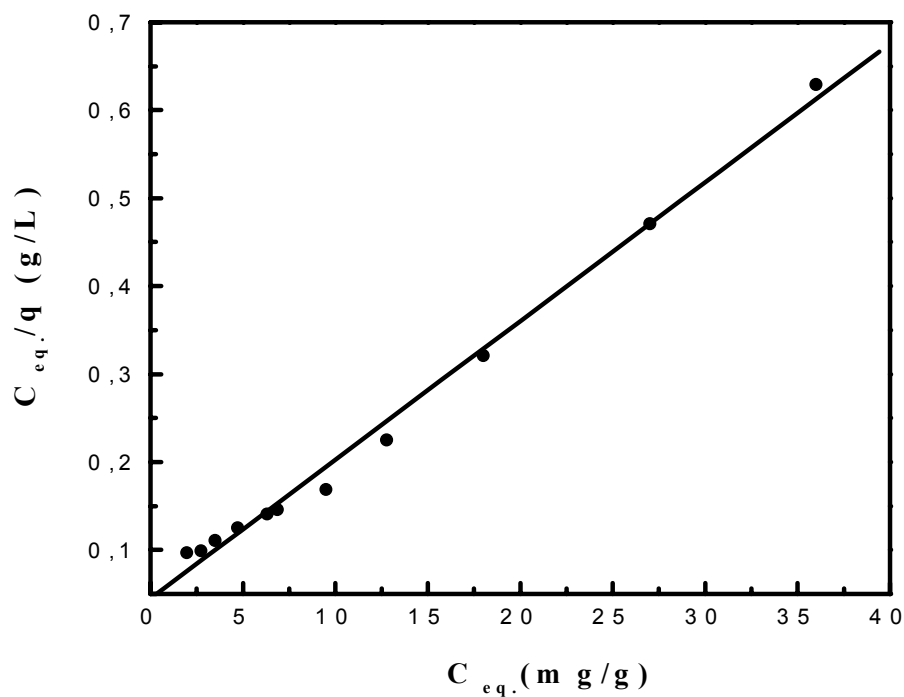


Figura 43: Gráfico da Linearização da equação de Langmuir para a adsorção do Molibdênio (VI) pelo SAQQR em pH 6,2

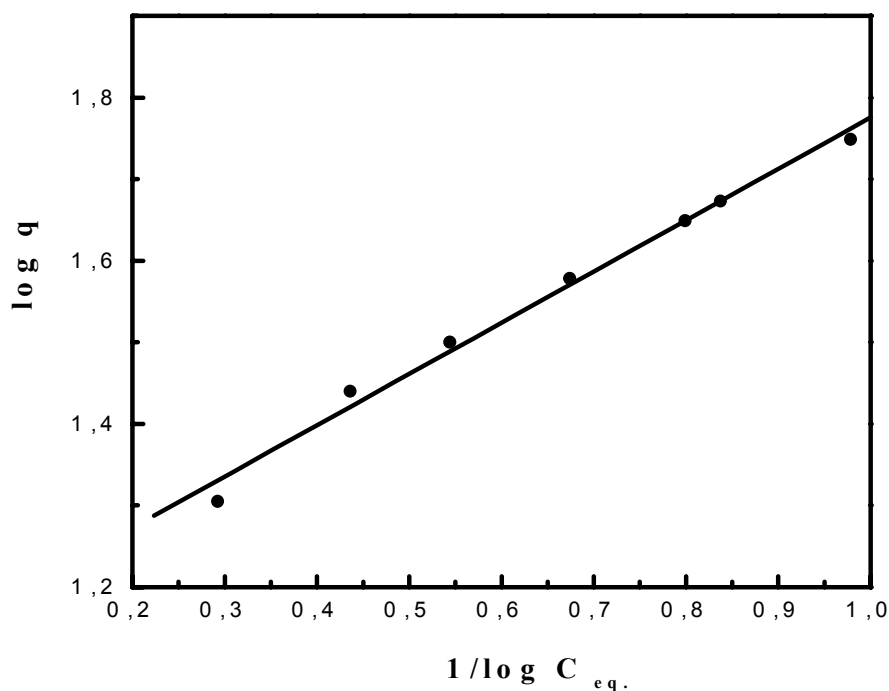


Figura 44: Gráfico da Linearização da equação de Freundlich para a adsorção do Molibdênio (VI) pelo SAQQR em pH 6,2

O tratamento matemático resultou nas seguintes equações apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10: Equações lineares e parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para o Molibdênio (VI) adsorvido no SAQQR em pH 6,2

| Modelo | Equação da reta | R | $q_{\text{máx.}}$ (mg/g) | K_L (L g ⁻¹) | K_F | n |
|------------|---------------------------|---------|-----------------------------|-------------------------------|-------|--------|
| Langmuir | $Y = 0,04487 + 0,01577 X$ | 0,99633 | 63,41 | 0,351 | | |
| Freundlich | $Y = 1,14707 + 0,62818 X$ | 0,99516 | | | 1,147 | 1,5919 |

A partir da análise dos coeficientes de correlação (R), conclui-se que a isoterma de Langmuir forneceu o melhor ajuste dos dados experimentais de adsorção e, portanto, foi selecionada como modelo para interpretar os dados de adsorção. A

capacidade máxima de saturação da superfície do SAQQR revelou que um grama de SAQQR adsorveu 63,4 mg de Mo (VI) ou 0,66 mmol.

11.4 Estudos de dessorção do Molibdênio (VI) adsorvido no SAQQR

Os estudos de dessorção foram conduzidos em solução aquosa usando como eluentes HNO₃, HCl, KCl e NH₄Cl. Na Tabela 11, estão as porcentagens de dessorção para cada eluente, bem como suas concentrações.

Tabela 11: Porcentagem de dessorção do Mo (VI) usando vários eluentes

| Eluente | Concentração do Eluente (mol L ⁻¹) | % Dessorção |
|--------------------|---|-------------|
| HNO ₃ | 1 | 59,4 |
| HCl | 1 | 75,3 |
| HCl | 3 | 91,7 |
| KCl | 1 | 65,6 |
| KCl | 3 | 87,2 |
| NH ₄ Cl | 1 | 52,4 |
| NH ₄ Cl | 3 | 64,7 |

A Tabela 10 mostrou que os melhores resultados de dessorção foram obtidos com a solução de HCl. A partir deste estudo foi realizado um experimento de dessorção do Mo (VI) em função do volume de HCl 3 mol L⁻¹. A porcentagem de dessorção do metal em função do volume de HCl (Figura 45) revelou que a partir de 20 mL de HCl a dessorção se manteve praticamente constante com uma porcentagem de 91 %. Os

resultados sugerem a possibilidade de empregar 20 mL de HCl 3 mol L⁻¹ como o eluente para a dessorção do Mo (VI) do SAQQR.

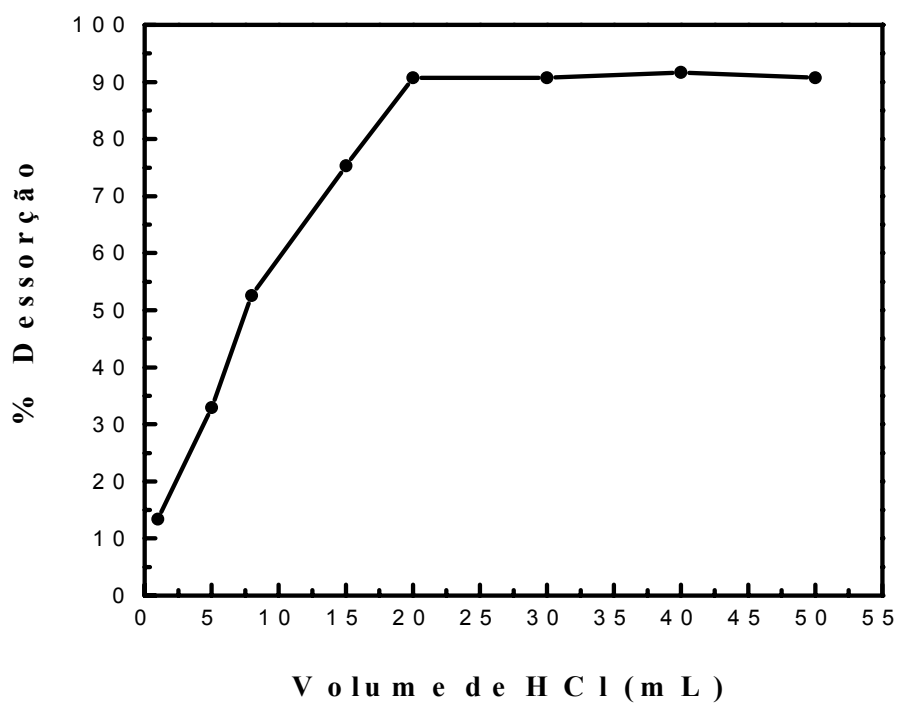


Figura 45: Percentagem de Dessorção do Molibdênio (VI) em função do volume de HCl 3 mol L⁻¹

CAPÍTULO 12 - ESTUDOS DE ADSORÇÃO DO SELÊNIO (VI) PELO SAQQR

12.1 Toxicidade do Selênio

O selênio é um elemento essencial a sistemas biológicos, pois é muito usado para propósitos nutricionais, mas a diferença entre o nível essencial de selênio e o nível tóxico é muito próximo. A toxicidade do selênio foi confirmada pela primeira vez em 1933 por Spalholz no fígado de animais domésticos que haviam consumido plantas acumuladoras de selênio e, em 1973 Sandholm et al., relataram a acumulação de selênio em peixes. Os estudos recentes sobre a toxicidade do selênio começaram a ser publicados no ano de 1980 e continuam até os dias de hoje. Os efeitos tóxicos do selênio dependem de sua forma química: na forma de óxido de selênio, o selenato (SeO_4^{2-}) é menos tóxico do que o selenito (SeO_3^{2-}), e em geral compostos inorgânicos são mais tóxicos do que os compostos orgânicos. Atividades agrícolas e indústrias tem contribuído muito para aumentar o nível de selênio no meio aquático e terrestre. Nos corpos aquáticos o selenito é bioacumulado mais facilmente do que o selenato, e as plantas aquáticas transportam mais rapidamente o selenito do que o selenato (HAMILTON, 2004). Nos solos o conteúdo total de selênio varia na faixa de 0,1 a 2 mg Kg^{-1} , e ambientalmente o selênio pode entrar na cadeia alimentar de diferentes formas. As escavações dos solos depois das operações de mineração são expostas à oxidação e por meio disso elevam os níveis de biodisponibilidade das espécies de selenito e selenato, as quais pode entrar na cadeia alimentar e contaminar os humanos. A concentração do selênio em águas é muito baixa e a determinação de suas espécies torna-se um problema muito sério, principalmente na determinação do Se (IV), mas segundo alguns pesquisadores, bons resultados foram encontrados após a digestão ácida da amostra contendo o selênio (FERRI et al., 2003).

Estudos recentes tem mostrado que alguns polissacarídeos como amilopectina, acetato de celulose, quitosana e carboximetilcelulose têm mostrado bons resultados na análise de águas contaminadas com selênio. Esses polissacarídeos possuem a capacidade de ligar-se ao Se (IV) e deste modo podem ser usados na determinação do selênio em amostras reais (SANGIORGIO e FERRI, 1999).

O selênio interage com muitos outros elementos químicos traços presentes em peixes, passarinhos e animais. Em geral, a toxicidade do selênio é aliviada por antimônio, arsênio, bismuto, cádmio, cobre, germânio, mercúrio, prata e tungstênio, ao passo que cromo, molibdênio, cobalto, níquel, telúrio, urânio, vanádio e zinco, não tem efeito na toxicidade do selênio. Compostos arsênicos tem mostrado um grande papel na proteção da toxicidade de vários compostos de selênio incluindo selenito, selenocistina e selenometionina. O efeito de proteção do arsênio está sendo estudado em ratos, cachorros, gatos, porcos e pássaros (HAMILTON, 2004).

A contaminação por selênio pode ocorrer também nas indústrias de cerâmicas que usam esmaltes contendo compostos de selênio. Esses compostos apresentam a cor “vermelho-bombeiro” após a queima e também se encontram em esmaltes que fundem em torno de 970 °C. Estes compostos são rapidamente absorvidos pelo trato intestinal e pelos pulmões (após inalação do pó). Em casos de envenenamento crônico, o selênio aparece em grandes quantidades nas hemácias, no fígado e nos rins (SUPLICY, 1987).

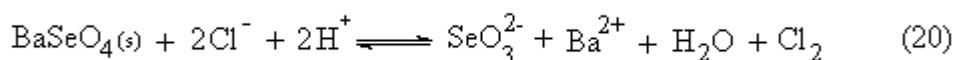
Apesar de sua toxicidade, existem vários estudos que dizem que o selênio pode possuir um papel bioquímico muito importante. Pesquisadores chineses descobriram a ação do selênio para curar a doença de Keshan, uma cardiopatia infantil. Outro exemplo, o dos pesquisadores neozelandeses que conseguiram curar com o aporte de selênio as distrofias neuromusculares de quem apresentou esse problema na reanimação.

Têm-se estudos também sobre o uso do selênio contra o envelhecimento e na prevenção do câncer (BATLEY, 1986).

No Brasil a resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), nº 20, de 18 de Junho de 1986, diz que a quantidade máxima de selênio permitida na água potável é de 0,01 mg L⁻¹.

12.2 Comportamento ácido-base e diagrama de solubilidade do selênio (IV)

O ânion SeO₄²⁻, incolor, é parecido analiticamente ao SO₄²⁻, como este forma o sal de bário pouco solúvel que pode confundir na identificação de sulfato. A ação de ebulição do ácido clorídrico concentrado reduz o BaSeO₄ a BaSeO₃, que é solúvel em ácido clorídrico. Na redução se desprende cloro:



A reação é reversível e em meio alcalino o cloro oxida Se (IV) a Se (VI). Os selenatos são mais difíceis de reduzir a selênio elementar do que os selenitos. O ácido selênico, H₂SeO₄, se comporta como um ácido de força intermediária originando HSeO₃⁻ e SeO₃²⁻. A Figura 46 ilustra o diagrama de logC – pH, e se pode observar que as formas monoméricas são as predominantes em soluções diluídas, coexistindo com as formas dímeras que alcançam concentrações relativamente elevadas. Pode observar-se que o ânion HSeO₃⁻ é mais ácido que básico e que o SeO₃²⁻ é pouco básico. O diagrama do selênio (IV) é muito similar ao do selênio (VI) (Burriel et al., 1994).

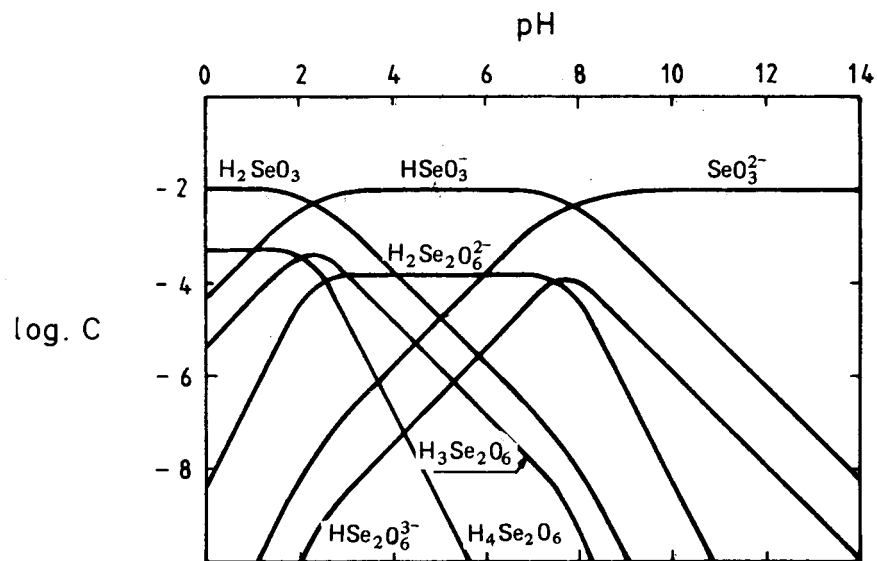


Figura 46: Diagrama de logC - pH para Se (IV) $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

CAPÍTULO 13 - PARTE EXPERIMENTAL IV

13.1 Materiais

Todos os reagentes usados foram de grau analítico e as soluções foram preparadas empregando-se água destilada. Toda vidraria de laboratório foi lavada com detergente neutro e mantida durante 24 horas em solução de ácido clorídrico a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

A solução padrão de Se (VI) de 1000 mg L^{-1} foi preparada a partir da solução de titrisol 1000 mg L^{-1} (Merck, Brasil) e as soluções de calibração do metal foram preparadas a partir de diluições adequadas da solução padrão.

13.2 Espectrometria de absorção atômica

Um espectrômetro de absorção atômica em chama (FAAS) da Varian SpectraAA, modelo 50, foi usado para a determinação de selênio nos experimentos de adsorção. Como parâmetros operacionais do FAAS, utilizaram-se os valores fornecidos pelo fabricante e somente a vazão do gás acetileno foi otimizada. Na Tabela 12, são apresentados os parâmetros operacionais utilizados e seus respectivos valores.

Tabela 12: Valores dos parâmetros operacionais utilizados no FAAS para o selênio.

| Parâmetros Operacionais | Valores Usados |
|--------------------------------------|--------------------------------|
| λ | 196 nm |
| Largura da fenda espectral | 1,0 nm |
| Corrente da lâmpada | 10 mÃ |
| Vazão do gás óxido nitroso/acetileno | $3,50/4,00 \text{ L min}^{-1}$ |

Como fonte de radiação, utilizou-se uma lâmpada de catodo oco da Varian e a faixa de concentração escolhida no FAAS foi de 5 – 250 mg L⁻¹.

13.3 Dependência do pH na adsorção do Selênio (VI) pelo SAQQR

Estes experimentos foram realizados em erlenmeyers fechados de 125 mL. Várias amostras de 100 mg de SAQQR foram colocadas numa série de frascos contendo 50 mL de solução 100 mg L⁻¹ de Se (VI). O pH foi ajustado entre 2,0 e 13,0 com tampão ácido acético/acetato de sódio e NaOH 0,1 mol L⁻¹. O sistema foi colocado num banho termostaticado (Shaker Lab-line) com agitação controlada (200 rpm) a 25 °C durante 300 minutos. Após a incubação, o material foi filtrado e a concentração do metal no filtrado foi determinada por FAAS.

13.4 Efeito do Tempo de contato na adsorção do Selênio (VI) pelo SAQQR

A cinética de adsorção do Se (VI) pelo novo material adsorvente foi investigada no pH 4,5. Amostras de 500 mg de SAQQR foram adicionadas em erlenmeyers fechados de 125 mL, contendo 100 mg L⁻¹ de Se (VI). Os frascos foram mantidos sob agitação de 200 rpm a 25 °C e após um tempo pré-determinado, alíquotas de 200 µL foram retiradas e colocadas num balão volumétrico de 25 mL para leitura da concentração do metal na fase líquida.

13.5 Equilíbrio de adsorção do Selênio (VI) pelo SAQQR

Os estudos de equilíbrio de adsorção foram conduzidos num banho termostaticado a 25 °C, em que 100 mg de SAQQR foram colocados em vários frascos fechados contendo de 10 mg L⁻¹ a 100 mg L⁻¹ de Se (VI), tamponados em pH adequado.

O sistema foi mantido sob agitação de 200 rpm durante um tempo pré-determinado até atingir o equilíbrio de adsorção. Aliquotas de 200 μL foram retiradas e colocadas em balões volumétricos de 25 mL e a concentração do metal na fase líquida foi determinada.

13.6 Estudos de dessorção do Selênio (VI) adsorvido no SAQQR

Os estudos de dessorção do Se (VI) adsorvido no sal de amônio quaternário de quitosana foram conduzidos em solução aquosa usando os eluentes HNO_3 , HCl , KCl e NH_4Cl , nas concentrações 1,0 e 3,0 mol L^{-1} .

Preparou-se uma solução de 30 mL de Se (VI) 10 mg L^{-1} e a mesma permaneceu em contato num frasco fechado com 1000 mg de SAQQR por 300 minutos, a 25 °C e 200 rpm. Após o período de contato, a solução foi filtrada e o produto foi separado para medir a concentração do selênio por FAAS. O sólido obtido após a filtração foi usado para fazer os ensaios de dessorção com os eluentes citados anteriormente. Para cada eluente foi pesado 0,1 mg do sólido (SAQQR), que continha o Se (VI) adsorvido e foi deixado em contato com 30 mL de eluente durante 300 minutos, a 25 °C e sob agitação de 200 rpm. Após o período de contato, a solução foi filtrada e o produto foi separado para a determinação da concentração do cromo por FAAS. A partir dos resultados da concentração de cromo antes e depois da dessorção, foi calculada a percentagem de dessorção para cada eluente. Para o eluente que apresentou a maior percentagem de adsorção, foi feito um ensaio que determinou o volume máximo necessário para que ocorresse a dessorção.

CAPÍTULO 14 - RESULTADOS E DISCUSSÃO IV

14.1 Dependência do pH na adsorção do Selênio (VI) pelo SAQQR

Na Figura 47 está ilustrado o efeito da variação do pH na quantidade adsorvida do Se (VI) pelo SAQQR. A capacidade de adsorção (q) ótima ocorreu a uma faixa de pH de 2,5 - 5,1. Entretanto, a partir de um pH superior a 6,0 esta capacidade diminuiu significativamente.

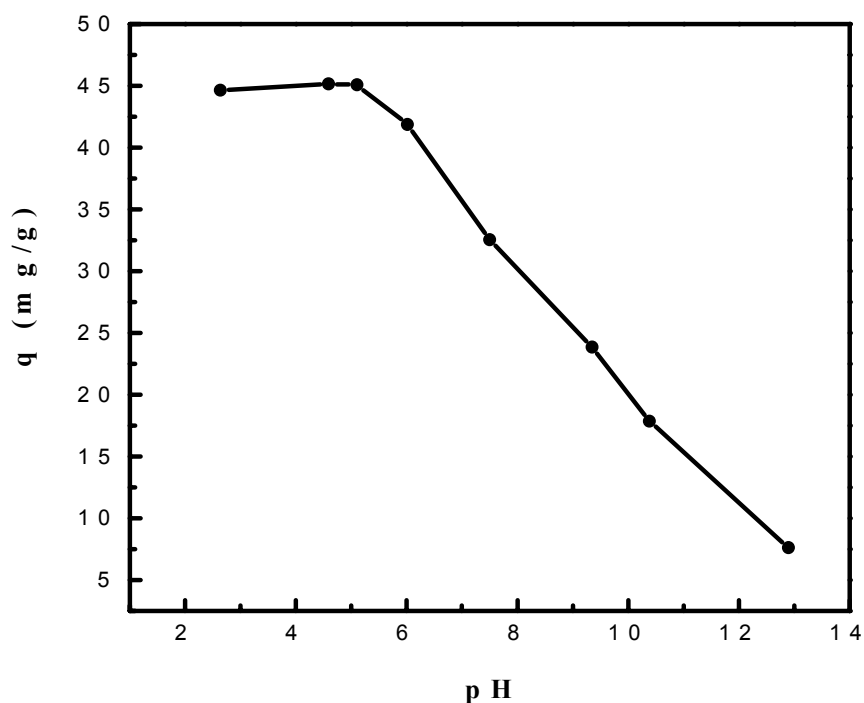


Figura 47: Efeito do pH na adsorção do Selênio (VI) pelo SAQQR

Analisando os diagramas de distribuição das espécies de selênio, a espécie predominante na faixa de pH de 3 a 7 é o íon HSeO_4^- e em pH acima de 8,0 registrou-se a espécie SeO_4^{2-} (BURRIEL, et al., 1994). A dependência da capacidade de adsorção em relação ao pH revelou um equilíbrio prático entre a espécie protonada (HSeO_4^-) e a espécie desprotonada (SeO_4^{2-}). O sal de amônio quaternário de quitosana não é influenciado pelo pH, enquanto a diminuição da capacidade em pH básico é atribuída à

predominância da espécie SeO_4^{2-} e o aumento da força iônica da solução. Este comportamento foi muito semelhante ao Cr (VI) em pH menor que 6,0. Contudo a afinidade do adsorvente pelo Se (VI) foi significativamente maior, enquanto em pH mais básico a afinidade do adsorvente pelo Cr (VI) foi mais significativa.

14.2 Efeito do tempo de contato na adsorção de Selênio (VI) pelo SAQQR

A Figura 48 ilustra a variação da concentração de Se (VI) na fase líquida (C_t/C_0) em função do tempo de contato com o adsorvente. A concentração do selênio diminuiu significativamente nos primeiros minutos e após 300 minutos permaneceu constante, alcançando o equilíbrio de adsorção.

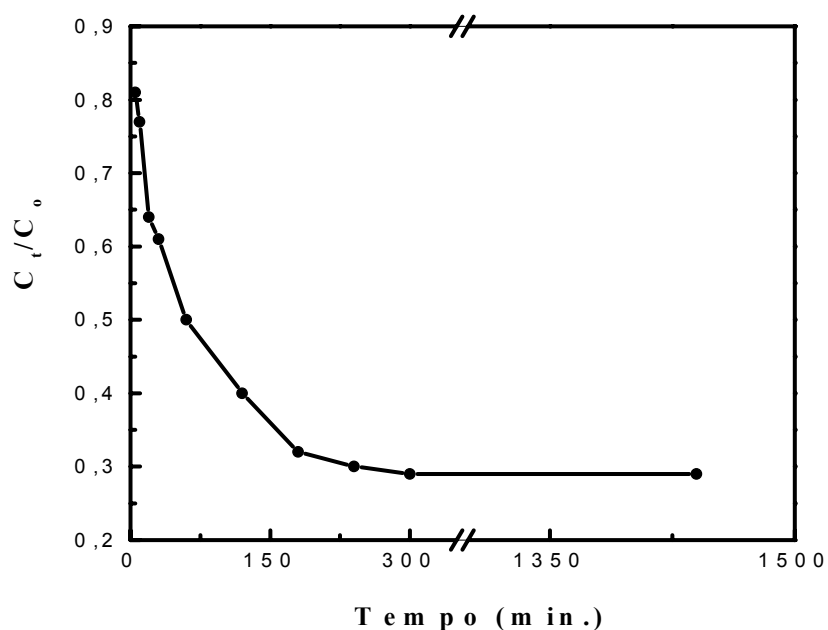


Figura 48: Cinética de adsorção para o Selênio (VI) no SAQQR

Neste caso, os três modelos de cinética também foram testados. A validade destes modelos foi testada através da linearização das curvas e dos parâmetros de cada equação (Tabela 13).

Tabela 13: Parâmetros determinados das regressões lineares empregando os vários modelos de cinética para o Selênio (VI)

| Modelo de Cinética | Equação da reta |
|------------------------|--|
| Pseudo primeira-ordem | $Y = 1,04472 - 0,00759X$ ($R^2 = 0,98371$) |
| Pseudo segunda-ordem | $Y = 1,26261 + 0,07175X$ ($R^2 = 0,99968$) |
| Difusão intrapartícula | $Y = 3,32537 + 0,67708X$ ($R^2 = 0,93969$) |

A partir dos coeficientes de correlação determinados, a equação cinética de pseudo-segunda ordem forneceu o melhor coeficiente de correlação. Na Figura 49, está ilustrado a reta obtida por intermédio da equação de pseudo-segunda ordem.

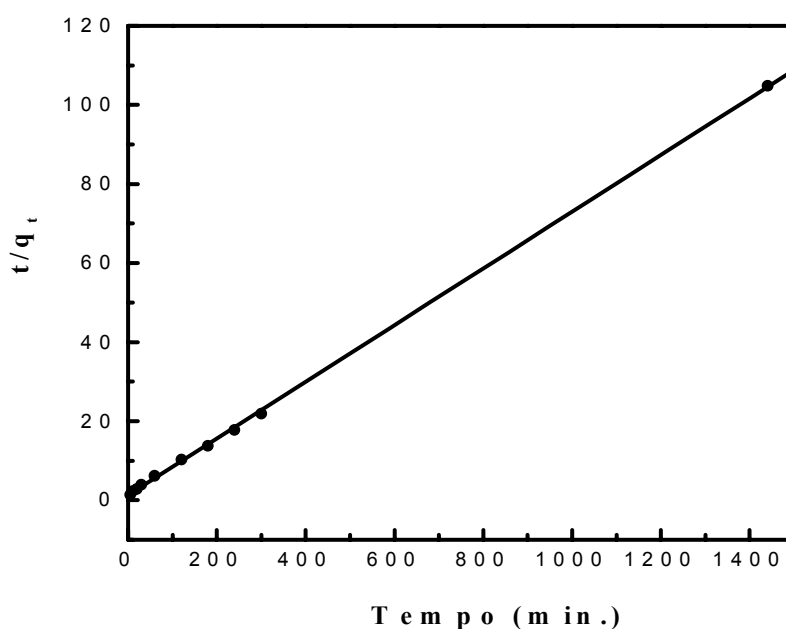


Figura 49: Modelo de cinética de pseudo segunda-ordem para soluções de Selênio (VI) adsorvido pelo SAQQR.

O modelo de pseudo segunda-ordem para o Se (VI), assim como para o Cr (VI) e Mo (VI) indicou o mesmo mecanismo, isto é, a velocidade de adsorção dos íons metálicos pelo adsorvente foi dependente da concentração dos íons no adsorvente e a concentração destes adsorvidos no equilíbrio. O valor da constante de velocidade determinado para o Se (VI) foi de $4,1 \times 10^{-3} \text{ g (mg min)}^{-1}$ e com uma velocidade inicial de $0,797 \text{ mg (g min)}^{-1}$.

14.3 Equilíbrio de adsorção do Selênio (VI) pelo SAQQR

Na Figura 50, está ilustrada a isoterma de adsorção do Se (VI) pelo SAQQR, a qual se mostrou favorável, atingindo progressivamente a uma saturação em elevadas concentrações. Isto sugere também uma adsorção de Langmuir.

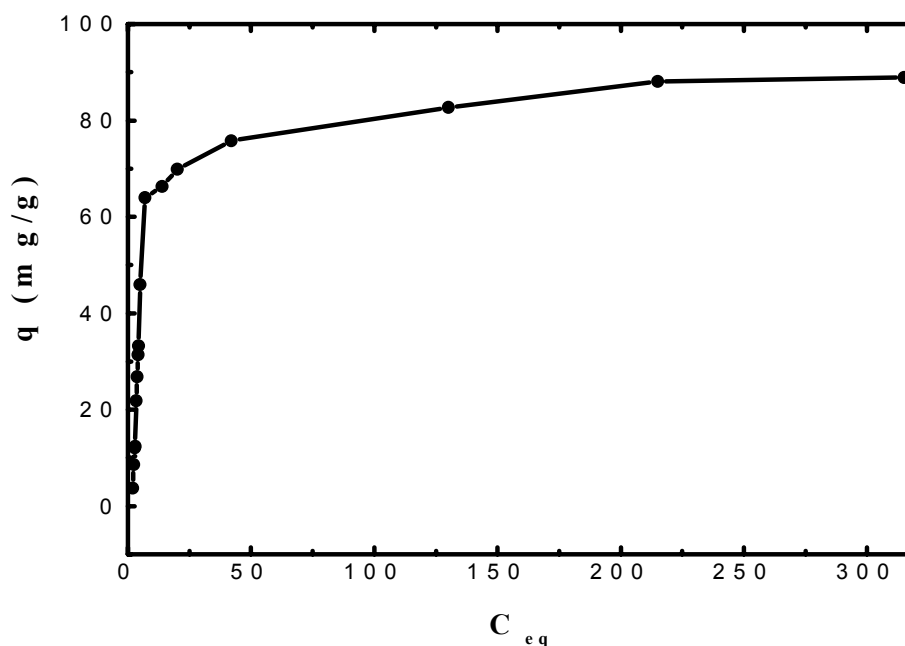


Figura 50: Isoterma de adsorção para o Selênio (VI) pelo SAQQR em pH 4,5

Para testar a isoterma que melhor interpretou os dados experimentais de adsorção foram feitos os plots lineares das isotermas de Langmuir e Freundlich, cujo objetivo era a análise dos coeficientes de correlação. As Figuras 51 e 52 representam os plots lineares das equações C_{eq}/q versus C_{eq} e $\log q_{eq}$ versus $\log C_{eq}$.

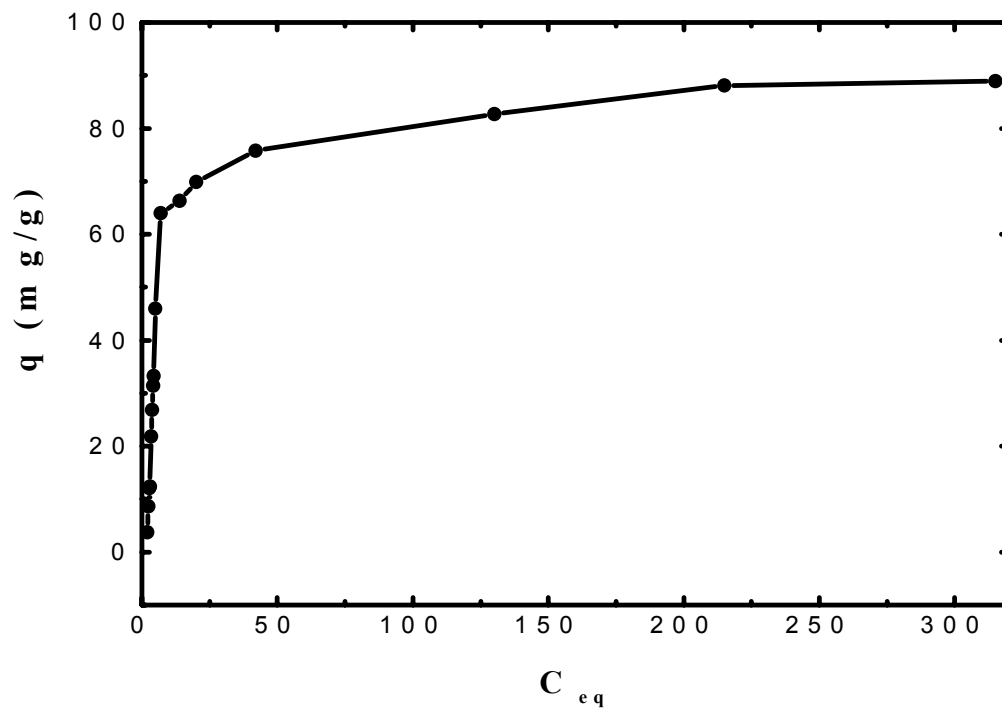


Figura 51: Linearização da equação de Langmuir para Selênio (VI) pelo SAQQR em pH 4,5

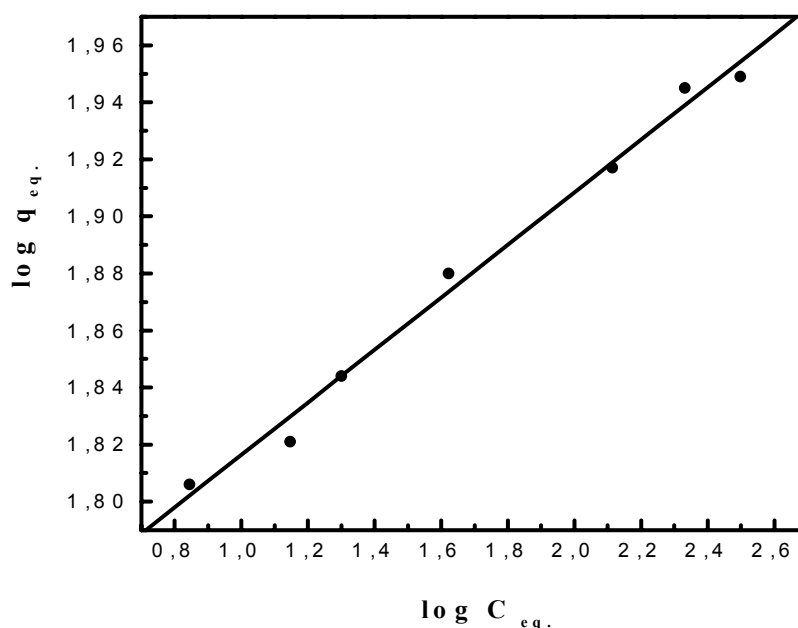


Figura 52: Linearização da equação de Freundlich para Selênio (VI) em pH 4,5

As curvas lineares obtidas resultaram nas equações que estão apresentadas na Tabela 14.

Tabela 14: Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para o Selênio (VI) adsorvido no SAQQR em pH 4,5

| Modelo | Equação da reta | R | $q_{m\acute{a}x.}$ (mg/g) | K_L (L g ⁻¹) | K_F | n |
|------------|---------------------------|---------|------------------------------|-------------------------------|-------|--------|
| Langmuir | $Y = 0,06455 + 0,01111 X$ | 0,99973 | 90,01 | 0,172 | | |
| Freundlich | $Y = 1,7244 + 0,09201 X$ | 0,99514 | | | 1,147 | 1,5919 |

A partir da análise dos coeficientes de correlação (R), a isoterma de Langmuir foi escolhida para interpretar os dados experimentais de adsorção. A capacidade máxima de adsorção obtida revelou que 1 g do SAQQR adsorveu 90,0 mg de Se (VI) ou 1,1 mmol.

Qian e colaboradores (2000) realizaram um estudo da adsorção do Se (VI) pela quitosana reticulada com epícloridrina a pH 4,0 e encontraram um valor de 34,5 mg g⁻¹ para a capacidade máxima de adsorção do Se (VI), seguindo o modelo de isoterma de Langmuir.

Já em 2002, Shankar e Vance realizaram um estudo da adsorção do selenito (Se III) e selenato (Se VI), na superfície de solo carbonífero. Segundo o modelo de isoterma de Langmuir a capacidade de adsorção do Se (III) e Se (VI) encontrada pelo solo carbonífero foram de 23,0 e 14,0 mg g⁻¹ respectivamente.

Comparando o valor da quantidade máxima adsorvida obtida para o Se (VI) pelo SAQQR com os valores obtidos para a quitosana reticulada e para o solo carbonífero, foi observado que a capacidade obtida neste estudo foi 2,6 vezes maior do que para a quitosana reticulada.

14.4 Estudos de dessorção do Selênio (VI)

Os estudos de dessorção foram conduzidos em solução aquosa usando como eluentes HNO₃, HCl, KCl. Na Tabela 15 estão as porcentagens de dessorção para cada eluente, bem como suas concentrações.

Tabela 15: Porcentagem de dessorção do Selênio (VI) usando vários eluentes.

| Eluente | Concentração do Eluente (mol L ⁻¹) | % Dessorção |
|--------------------|---|-------------|
| HNO ₃ | 1 | 69,5 |
| HCl | 1 | 69,2 |
| HCl | 3 | 87,4 |
| KCl | 1 | 83,3 |
| KCl | 3 | 94,5 |
| NH ₄ Cl | 3 | 53,1 |

Na Tabela 15, podem ser vistos os melhores resultados de dessorção obtidos com solução de HCl e KCl 3 mol L⁻¹. A partir desta determinação, foi realizado um experimento de dessorção do Se (VI) com KCl 3 mol L⁻¹. Na Figura 53, está ilustrada a porcentagem de dessorção do metal em função do volume de KCl. Esta Figura mostrou que, a partir de 10 mL de KCl a porcentagem de dessorção (93 %) se manteve praticamente constante. Os resultados sugeriram a possibilidade de usar o KCl como o eluente do Se (VI) a uma concentração de 3 mol L⁻¹ e a um volume de 10 mL.

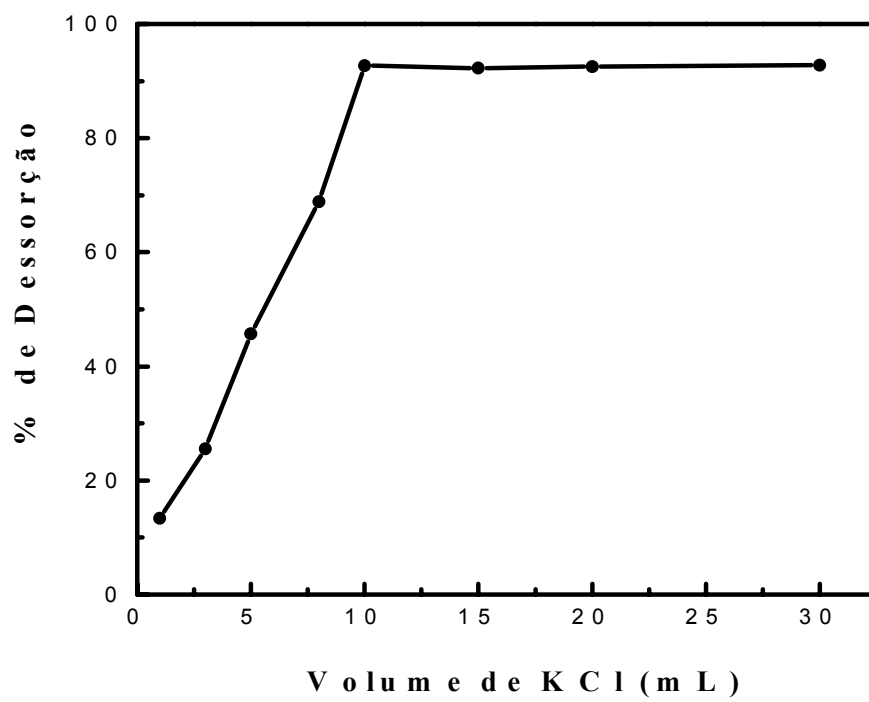


Figura 53: Porcentagem de Dessorção *versus* volume de KCl.

**CAPÍTULO 15 - ANÁLISE DOS PARÂMETROS DE ADSORÇÃO
DETERMINADOS PARA OS ÍONS METÁLICOS Cr (VI), Mo (VI) E Se (VI).**

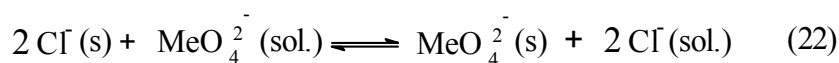
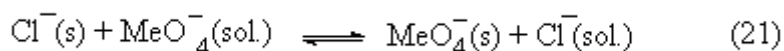
A Tabela 16 resume os parâmetros de adsorção determinados a partir da cinética e isoterma de Langmuir.

Tabela 16: Parâmetros de adsorção determinados para os íons metálicos cromo, molibdênio e selênio.

| Íon metálico | pH | k_2 (g/mg min) | h (mg/g min) | K_L (L g ⁻¹) | $q_{máx.}$ (mg/g) | $q_{máx.}$ (mmol/g) |
|--------------|-----|----------------------|-------------------|----------------------------|----------------------|------------------------|
| Cr (VI) | 4,5 | $1,0 \times 10^{-3}$ | 0,446 | 0,225 | 68,3 | 1,31 |
| Mo (VI) | 6,2 | 3×10^{-2} | 8,929 | 0,351 | 63,4 | 0,66 |
| Se (VI) | 4,5 | $4,1 \times 10^{-3}$ | 0,797 | 0,172 | 90,0 | 1,14 |

Analisando os valores de capacidade máxima de adsorção apresentados na Tabela 16, pode-se observar pelos valores em mmol/g que a capacidade de adsorção dos aniões seguiu a ordem: Cr (VI) > Se (VI) > Mo (VI).

Considerando que a reação de troca iônica entre os íons $HMeO_4^-$ (para Cr e Se) e MeO_4^{2-} (para o Mo), com o íon Cl^- pode ser representado pelas equações químicas:



Onde (s) representa a fase sólida e (sol.) representa a solução. A fração de superfície ocupada (θ) pelos íons MeO_4^{2-} e HMeO_4^- na superfície do trocador iônico ocorre pelo deslocamento dos íons Cl^- para a solução e é dado pela equação 23:

$$\theta = \frac{q_{\text{máx.}}}{q_{\text{Cl}^-}} \quad (23)$$

Onde $q_{\text{máx.}}$ é a capacidade máxima de adsorção de cada íon metálico na superfície do trocador, determinada a partir das isotermas de adsorção e q_{Cl^-} é a quantidade de íon trocável na superfície por grama de material (2,09 mmol/g) o qual foi determinado por titulação condutométrica. Os valores de fração de superfície ocupada, θ , foram de 0,63; 0,32 e 0,53 para o Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) respectivamente. Deste modo a ordem decrescente de θ ficou: $\theta_{\text{Cr}} > \theta_{\text{Se}} > \theta_{\text{Mo}}$. Os valor de θ do Mo foi menor, e isso pode ser atribuído a carga do íon metálico que no pH ótimo de adsorção é MoO_4^{2-} . Deste modo é necessário o deslocamento de dois íons Cl^- da superfície para cada íon MoO_4^{2-} adsorvido, e, conseqüentemente são necessários dois grupos quaternários para neutralização da carga da superfície do trocador (SAQQR). Já para os íons metálicos Cr (VI) e Se (VI) como a carga dos íons no pH ótimo é MeO_4^- , é necessário somente o deslocamento de um íon Cl^- da superfície para cada íon MeO_4^- adsorvido.

Já em relação as constantes de velocidade de pseudo segunda-ordem e das velocidades de adsorção para cada metal a ordem decrescente ficou: $k_{2\text{Mo}} > k_{2\text{Se}} > k_{2\text{Cr}}$ e $h_{\text{Mo}} > h_{\text{Se}} > h_{\text{Cr}}$. Pode-se observar então que a velocidade de adsorção do íon Mo (VI) foi maior que a dos outros íons metálicos.

**CAPÍTULO 16 - SELETIVIDADE E MECANISMO DE ADSORÇÃO DOS ÍONS
METÁLICOS PELO SAQQR EMPREGANDO
ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X.**

A micro-análise por energia dispersiva de Raios-X é um dos mais importantes instrumentos para a análise química de materiais orgânicos e inorgânicos. Por intermédio da identificação desses raios emitidos pela amostra, quando da interação com o feixe eletrônico, é possível determinar a composição de regiões com até 1 μm de diâmetro. É uma técnica não destrutiva e pode determinar quantidades que variam de 1 a 2 % dos elementos presentes na amostra. Uma outra característica importante da micro-análise é a possibilidade de se obter o mapa composicional da região em observação. O detector de energia dispersiva é um dispositivo de estado sólido usado para detectar os raios-X e converter sua energia em cargas elétricas. Estas cargas serão o sinal e quando processadas identificam a energia dos raios-X e conseqüentemente seus elementos (MALISKA, 2002).

A seletividade e o mecanismo de adsorção foram estudados a partir dos espectros de EDX, empregando um espectrômetro de energia dispersiva de raios-X Philips XL-30. Esta técnica é muito empregada para a determinação dos elementos presentes bem como a composição de regiões com até 1 μm de diâmetro. A seletividade foi estudada a partir de amostras preparadas após o contato de uma solução contendo 100 mg L^{-1} dos metais com aproximadamente 200 mg do SAQQ reticulado com glutaraldeído, enquanto, o mecanismo de adsorção foi investigado utilizando soluções de concentrações crescentes de Cr (VI) de 25, 50, 100 e 1000 mg L^{-1} , em contato com amostras de 100 mg do sal. As análises foram realizadas em triplicata para cada metal.

Neste estudo, a análise de EDX foi empregada para verificar qualitativa e quantitativamente os íons metálicos adsorvidos no adsorvente (SAQQR). A partir da análise do espectro, foram determinadas as seletividades de adsorção dos metais: cromo, molibdênio e selênio pelo SAQQR. O espectro de EDX do material sólido contendo os metais adsorvidos está ilustrado na Figura 54. As porcentagens atômicas determinadas de cada metal adsorvido foram: Cr (47,28 %), Mo (29,80 %) e Se (22,93 %).

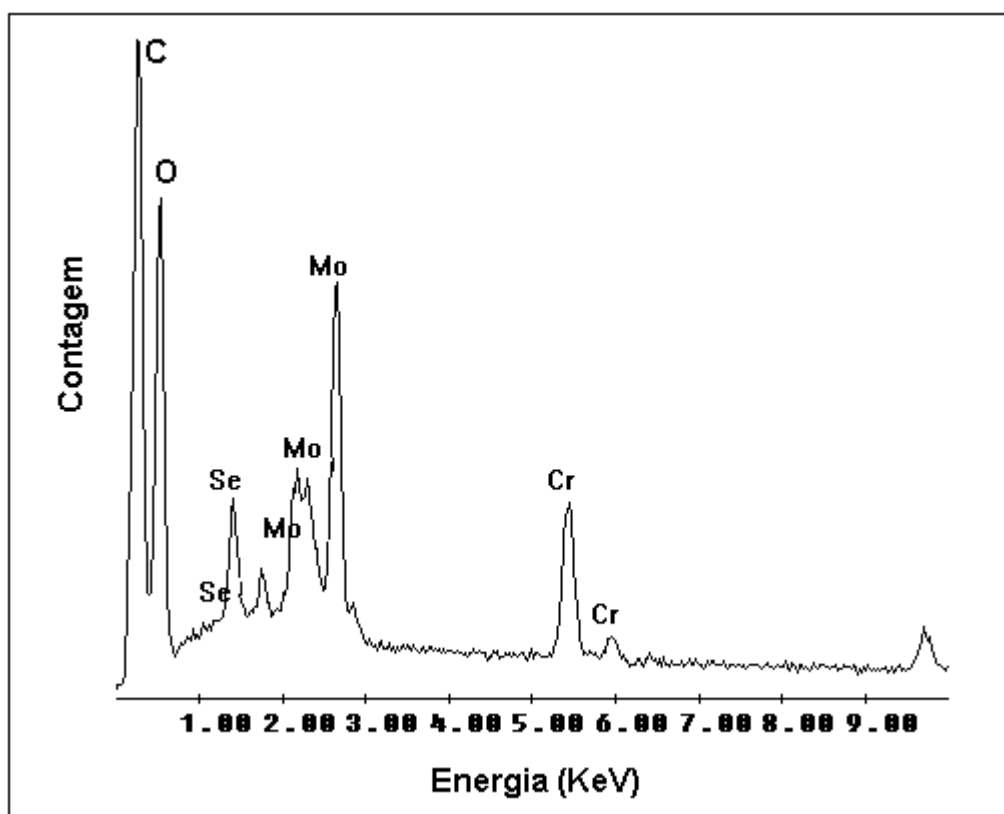


Figura 54: Espectro de EDX para determinação da seletividade dos oxinios de Cromo (VI), Molibdênio (VI) e Selênio (VI) pelo SAQQR

A partir das porcentagens atômicas, observou-se que a ordem de seletividade do SAQQR pelos metais foi de: Cr > Mo > Se.

A confirmação deste mecanismo de adsorção foi investigada pela análise de EDX em um estudo cujas concentrações de Cr (VI) adsorvido na superfície do

adsorvente foram crescentes (Figura 55). Na Tabela 17, estão as porcentagens atômicas médias de cloro e cromo e a razão Cr/Cl.

Tabela 17: Valores médios das porcentagens atômicas de Cloro e Cromo obtidos por análise de EDX

| Amostra | Concentração de Cr (VI) (mg L ⁻¹) | % Atômica Média de Cl | % Atômica Média de Cr | Razão entre a % de Cr/Cl |
|---------|---|-----------------------|-----------------------|--------------------------|
| 1 | 0 | 7,68 | 0,00 | 0 |
| 2 | 30 | 4,41 | 0,54 | 0,122 |
| 3 | 50 | 5,90 | 1,64 | 0,278 |
| 4 | 100 | 5,51 | 5,24 | 0,951 |
| 5 | 1000 | 0,06 | 14,08 | 234,7 |

Os resultados encontrados na Tabela 17 mostram que a porcentagem atômica do cromo no SAQQR aumentou com o aumento da concentração e a porcentagem atômica do íon cloreto presente do SAQQR diminuiu com o aumento da concentração de cromo. Observou-se também que os valores da razão Cr/Cl aumentam com o aumento da concentração de cromo no adsorvente.

Na Figura 55, está ilustrado o espectro de EDX do material após o contato com as soluções de Cr (VI) 30 mg L⁻¹ e 1000 mg L⁻¹.

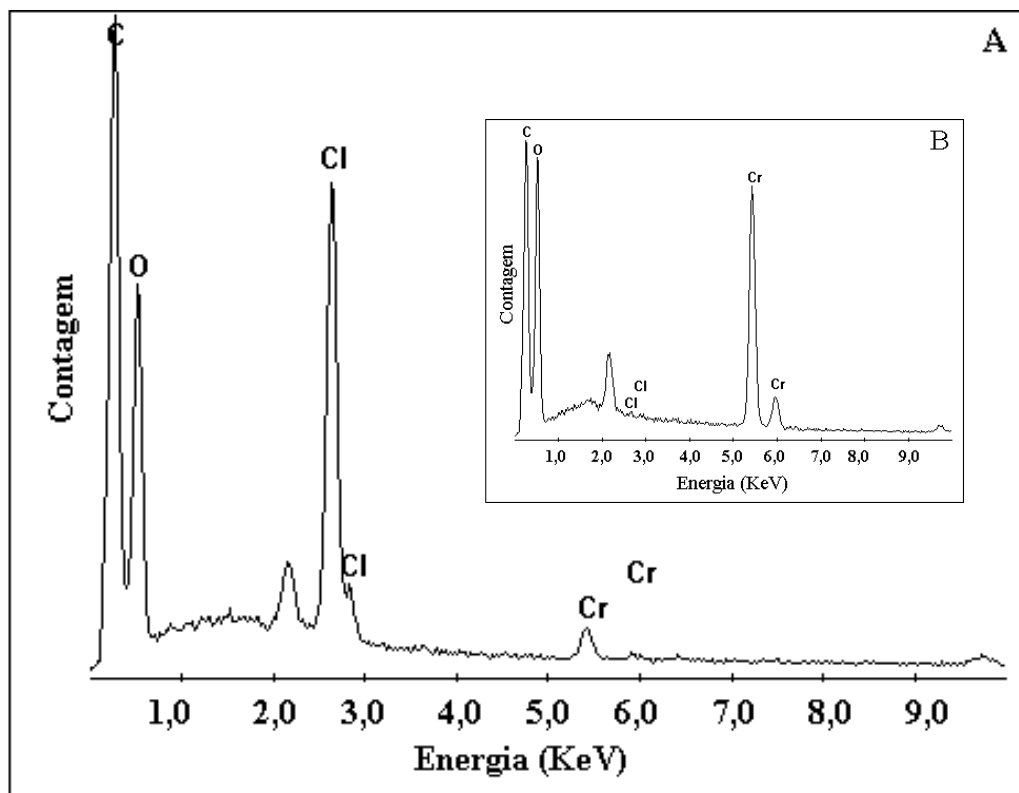


Figura 55: Espectros de EDX de amostras do SAQQR utilizando concentrações diferentes de Cr (VI). A = 30 mg l⁻¹ de Cr (VI); B = 1000 mg l⁻¹ de Cr (VI).

Ficou evidenciado um mecanismo de troca iônica entre os contra íons cloreto do trocador iônico com os íons CrO₄²⁻. Esta evidência pode ser observada na diminuição da concentração dos íons Cl⁻ e aumento na concentração de CrO₄²⁻ ou então na razão Cr/Cl com o aumento do íon CrO₄²⁻ na solução.

CAPÍTULO 17 - REMOÇÃO DE CROMO (VI) DE UM EFLUENTE INDUSTRIAL DE GALVANOPLASTIA PELO SAQQR

O efluente fornecido pela Indústria de Niquelagem e Cromagem Jhan do Município de Palhoça -SC foi um dos objetos de estudo desta pesquisa. Antes de realizar estudos do efluente com o SAQQR, foi feita uma análise qualitativa do efluente com o espectrômetro de massa com fonte de Plasma indutivamente acoplado ao ICP-MS, modelo ELAN 6000 da Perkin Elmer. Posteriormente, foi realizada uma análise quantitativa de cromo com o espectrômetro de absorção atômica em chama (FAAS) da Varian SpectraAA, modelo 50. Em seguida, foram colocadas massas crescentes do SAQQR que variaram de 100 a 1000 mg, em contato com 30 mL do efluente industrial em erlenmeyers fechados de 125 mL. Os frascos foram mantidos sob agitação de 200 rpm a 25 °C e após 300 minutos, alíquotas de 2 mL foram retiradas e diluídas num balão volumétrico de 50 mL para leitura da concentração do cromo.

A análise qualitativa do efluente mostrou que os elementos em maior quantidade são: Li, Mg, Al, Cr, Fe Co, Rb, Mo, Rh, La, Ce e Pb. Na análise quantitativa de cromo por FAAS, foram determinados 1378 mg/L de Cr no efluente. A partir da avaliação da concentração inicial de Cr (VI), foi realizado o experimento de adsorção com as massas crescentes do SAQQR e concentração fixa de Cr (VI) para verificar a porcentagem de remoção do metal pelo adsorvente. Na Figura 56 pode-se verificar a porcentagem de adsorção em experimentos em batelada. Aproximadamente 0,5 g SAQQR foi suficiente para remover aproximadamente 90 % de Cr (VI) do efluente, isto corresponde a uma capacidade de purificar para cada 1000 mL de efluente 16,7 g de SAQQR.

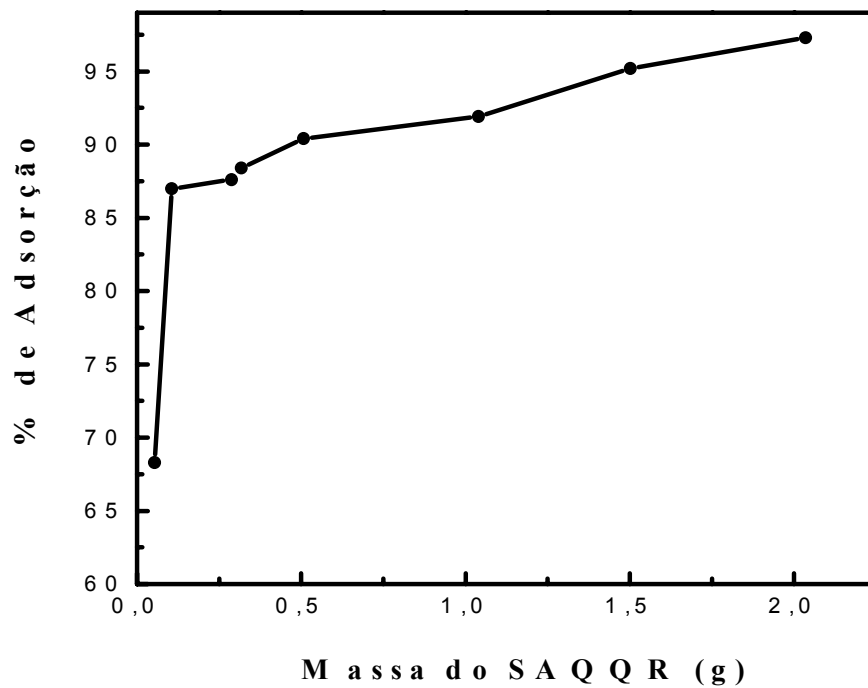


Figura 56: Adsorção de Cromo (VI) do efluente industrial pelo SAQQR.

CAPÍTULO 18 - CONCLUSÕES

Os estudos de caracterização indicaram que a modificação química foi alcançada quando se introduziu um grupo de amônio quaternário. As análises de IV, RMN de C^{13} e H^1 , DSC e TGA mostraram que houve uma diferença significativa entre a quitosana e o novo material e, além disso, foi possível verificar pelo RMN e IV os grupos característicos do sal de amônio quaternário de quitosana. A titulação condutimétrica com solução padrão de $AgNO_3$ permitiu que fossem calculados os grupos quaternários presentes na matriz polimérica antes da reticulação e depois desta com glutaraldeído e foram encontrados os valores de 2,90 e 2,09 mmol de grupos quaternários por grama de polímero, respectivamente. A diferença de 0,81 mmol de grupos quaternários depois da reticulação foi atribuída ao aumento da massa do polímero com a reticulação.

Os resultados do efeito do pH na adsorção dos íons metálicos Cr (VI) e Se (VI) demonstraram que o processo de adsorção é dependente do pH. Para o Cr (VI), no seu intervalo de pH ótimo de adsorção (3,5 – 4,5), a dependência da adsorção em relação ao pH revelou um equilíbrio prótico no qual a espécie protonada é o $HCrO_4^-$ e a espécie desprotonada é o CrO_4^{2-} . Estes oxianions influenciaram a adsorção, enquanto a resina, por ser um trocador fortemente básico, não sofreu a influência do pH da solução. Para o Se (VI) a faixa ótima de pH ocorreu entre 2 - 6, revelando um equilíbrio prótico entre a espécie protonada ($HSeO_4^-$) e a espécie desprotonada (SeO_4^{2-}). Em pH básico houve uma diminuição da capacidade de adsorção e foi atribuída à predominância da espécie SeO_4^{2-} e ao aumento da força iônica da solução. Já para o Mo (VI), na faixa de pH de 6 a 11,5, a adsorção permaneceu praticamente constante posto que o SAQQR não sofreu

influência do pH da solução e não existiu equilíbrio de protonação do oxianion. Nesta faixa de pH, a espécie predominante de Mo (VI) é a MoO_4^{2-} .

Em relação ao tempo de contato na adsorção dos íons, foi observado um decréscimo muito rápido da concentração do Mo (VI) durante os cinco primeiros minutos e após um período de 200 minutos, a concentração dos metais permaneceu quase constante, sendo o equilíbrio de adsorção alcançado depois de 300 minutos.

Os estudos cinéticos revelaram que a equação de pseudo segunda-ordem forneceu os melhores ajustes dos dados experimentais, para os três metais estudados. A partir disto, foi confirmado que o controle do mecanismo de velocidade é a adsorção química, a qual indica que a velocidade de adsorção dos metais pelo adsorvente foi dependente da concentração dos íons no adsorvente e a concentração destes adsorvidos no equilíbrio. Os valores das constantes de velocidade determinados para Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) foram: $1,0 \times 10^{-3}$; $3,0 \times 10^{-2}$ e $4,1 \times 10^{-3} \text{ g (mg min)}^{-1}$, respectivamente. A velocidade de adsorção dos íons metálicos também foi calculada e os valores para o Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) foram: 0,446; 8,929 e 0,797 mg (g min)^{-1} , respectivamente.

Os estudos de equilíbrio de adsorção mostraram que o sal de amônio quaternário reticulado (SAQQR) foi efetivo como adsorvente para os oxianions Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) em solução aquosa. O modelo de isoterma de Langmuir forneceu o melhor ajuste dos dados experimentais de adsorção dos íons metálicos Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI). A capacidade máxima de saturação da superfície do adsorvente (q_{max}) revelou que um grama de SAQQR adsorveu 68,3 mg de Cr (VI) ou 1,30 mmol; 63,4 mg de Mo (VI) ou 0,66 mmol e 90,0 mg de Se (VI) ou 1,1 mmol. As constantes de Langmuir foram 0,225; 0,351 e 0,172 (L g^{-1}), respectivamente. Pôde-se observar pelos valores obtidos em mmol g^{-1} que, a capacidade máxima de adsorção dos íons metálicos foi: Cr (VI) > Se (VI) > Mo (VI).

Os estudos de dessorção mostraram que foi possível remover 99,8 % de Cr (VI) com solução de NaOH/NaCl mol L⁻¹; 91,7 % de Mo (VI) com solução de HCl 3 mol L⁻¹ e 94,5 % de Se (VI) com solução de KCl 3 mol L⁻¹. No entanto, para a recuperação do Mo (VI) e do Se (VI) foram necessários 20 mL de HCl e 10 mL de KCl, respectivamente.

O espectro de EDX do SAQQR contendo os metais adsorvidos mostrou, a partir das porcentagens atômicas médias, que a ordem de seletividade foi Cr > Mo > Se. O mecanismo de adsorção foi confirmado pelos espectros de EDX do Cr (VI) adsorvido. Ficou evidenciado um mecanismo de troca iônica entre os contra íons cloreto do trocador iônico com os íons CrO₄²⁻. Esta evidência pode ser observada na diminuição da concentração dos íons Cl⁻ e aumento na concentração de CrO₄²⁻ ou então na razão Cr/Cl com o aumento do íon CrO₄²⁻ na solução.

A análise da porcentagem de adsorção do SAQQR pelo efluente industrial de galvanoplastia mostrou que aproximadamente 0,5 g SAQQR foram suficiente para remover 90% de Cr (VI) do efluente. Isto corresponde a uma capacidade de purificar 16,7 g de SAQQR para cada 1000 mL de efluente.

CAPÍTULO 19 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMSON, A W. **Physical Chemistry of Surfaces**. 5.ed., 1990, p. 697.

AGRI – FAX. **Mineral for plants, animals and man**. Alberta, agriculture, food and rural development, Agendex 531-3, November, 1998.

ALMEIDA, E.; ASSALIN, R. M.; ROSA, A. M.; DURAN, N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 818 – 824, 2004.

MAGALHÃES DE ALMEIDA, Alex. **Determinação voltamétrica de Molibdênio (VI) utilizando um sistema ternário homogêneo de solventes**. 2003. 138.f, Tese (Doutorado em Química) – Curso de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

ANGELIS, A. D. Estructure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications. **Macromolecules**, v. 31, n.5, p.1595-1601, 1998.

BABEL, S.; KURNIAWAN, A. Cr (VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents chitosan. **Chemosphere**, v. 54, p. 951 – 967, 2004.

BARROS, D. S. A. M., ARROYO, A. P., CARDOSO FILHO, L., AGUIAR SOUZA, F. E., SILVA, A. E. Remoção de Metais Pesados por Adsorção/Troca Iônica. In: Seminário Iberoamericano de Catálise para a Proteção Ambiental, 5, 2000, Maringá. **Resumos...** Universidade Estadual de Maringá, maio, 2000.

BATLEY, E. G. Differential-Pulse polarographic determination of selenium species in contaminated waters. **Analytica Chimica Acta**, v. 187, p. 109-116, 1986.

BAXTER, A.; DILLON, M.; TAYLOR, K. D. pH-Sensitive hydrogels composed of chitosan and polyacrilamide- preparation and properties. **Int. J. Biol. Macromol.**, v.14, p. 166-169, 1992.

BECKER, T., SCHLAAK, M., STRASDEIT, H. Adsorption of nickel(II), zinc(II) and cadmium(II) by new chitosan derivates. **Reactive and Functional Polymers**, v.44, p.289-298, 2000.

BERNKOP, SCHUNURCH, A.; PAIKL, C.; VALENTA, C. Preparation and important functional properties of water-soluble chitosan produced through Maillard reaction. **Pharmacological Research**, v. 14, n. 7, p. 917 – 922, 1997.

BURRIEL, M. F., CONDE, L. F., JIMENO, A. S., MÉNDEZ, H. J. **Química Analítica Cualitativa**. 4.ed. Móstoles – Madrid : Editorial Paraninfo, S. A., 1994.

CHASSARY, P.; VICENT, T.; GUIBAL, E. Metal anion sorption on chitosan and derivative materials: a strategy for polymer modification and optimum use. **Reactive & Functional Polymer**, v. 60, n. 137, 2004.

CHIESSI, E.; PARADOSSI, G.; VENANZI, M.; PISPISA, B. Association complexes between Fe (III) or Cu (II) ions and chitosan derivatives. A thermodynamic and spectroscopic investigation. **International Journal Biological Macromolecules**, v. 15, p.145 – 151, 1993.

COSTA, C. A.; SCHNEIDER, I. A. H.; RUBIO, J. Remoção de metais pesados por subproduto de carvão. **Saneamento Ambiental**, n.59, p. 50 – 56, 1999.

DAIFULLAH, A. A. M.; ABDEL RAOUF, M. W. Potential use Bone Charcoal in the removal of antimony and europium radioisotopes from radioactive wastes. **Adsorption Science and Technology**, v. 15, n. 8, p. 559 – 569, 1997.

DAKIKY, M.; KHAMIS, M.; MANASSRA, A.; MER`EB, M. Selective adsorption of chromium (VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. **Advances in environmental research**, v. 6, p. 533 – 540, 2002.

DANTAS CASTRO, N. T., NETO DANTAS, A. A., MOURA, DE A. P. C. M., NETO BARROS, L. E., TELEMACO PAIVA, E. Chromium adsorption by chitosan impregnated with microemulsion. **Langmuir**, v.17, p. 4256-4260, 2001.

DOMARD, A., GEY, C., RINAUD, M., TERRASIN, C. ^{13}C and ^1H n.m.r. Spectroscopy of chitosan and N-trimethyl chloride derivatives. **Journal Biol. Macromol.**, v. 9, august, 1987.

ERGOROV, V. V.; RAKHMAN[□] KO, M. E.; OKAEV, B. E.; POMELENOK, V. E.; NAZAROV, A. V. Effects of ion association of lipophilic quaternary ammonium salts in ion-exchange and potentiometric selectivity. **Talanta**, v. 63, p. 119 – 130, 2004.

EWING, G. W. **Métodos Instrumentais de Análise Química**. São Paulo: Edgard Blucher, 1978, p.36.

FÁVERE, V. T. **Adsorção de íons Cu (II), Cd (II), Ni (II), Pb (II) e Zn (II) pelo biopolímero quitina, quitosana e pelas quitosanas modificadas**. 1994. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

FERRI, T.; PETRUZZELLI, Z.; PEZZAROSSA, B.; SANTARONI, P.; BRUNORI, P.; MORABITO, R. Study of the influence of carboxymethylcellulose on the absorption of selenium (and selected metals) in a target plant. **Microchemical Journal**, v. 74, p. 257 – 255, 2003.

FURLAN, Lígia. **Adsorção de corantes reativos e fotossensíveis por aminopolissacarídeos naturais**. 1997. 187 f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

GONÇALVES JÚNIOR, Affonso Celso. **Estudos de equilíbrio e seletividade de um trocador aniônico a base de quitosana e sua aplicabilidade para extração de fósforo disponível em solos**. 2003. 102 f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

GOY, C. R., ABREU, R. F., FILHO CAMPANA, P. S. Estudos de obtenção de quitosanas, carboximetilquitosanas e derivados entrecruzados para descontaminação em meios aquosos. In: Congresso Brasileiro de Polímeros, 6, 2000, Gramado – RS. **Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros**, São Carlos: Editora Scielo, p. 1464-1467.

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

GUIBAL E., DAMBIES L., ROZE A. As (V) sorption on molybdate-impregnated chitosan beads. **Colloids and Surfaces**, v. 170, p. 19-31, 2000.

GUIBAL, E.; MILOT, C.; ROUSSY, J. Molybdate sorption by cross-linked chitosan beads: dynamic studies. **Water Environment Research**, v. 71, n. 1, p. 10 – 17, 1999.

GUIBAL, E.; MILOT, C.; TOBIN, J. M. Metal anion sorption by chitosan beads : equilibrium and kinetic studies. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 37, p. 1454 – 1460, 1998.

HAMILTON, J. S. Review of selenium toxicity in the aquatic food chain. **Science of the Total Environment**, Yankton, v. 326, p. 1 – 31, 2004.

HIRAL A, ODANI H., NAKAJIMA A. Optimized synthesis and characterization of N-triethyl chitosan. **Polymer Bulletin**, v. 26, p. 87-94, 1991.

HIROSHI, M. I.; MALKO, M.; BOONMA, L.; TOMOYO, M. Synthesis of chitosan-amino acid conjugates and their use in heavy metal uptake. **International Journal of biological macromolecules**, v. 17, n. 1, p. 21 – 23, 1995.

http://www.bevtech.com.br/legislacao/r_conama20_2.htm. Legislação para Águas. Resolução CONAMA Nº 20, de 18 de Junho de 1986 (2ª parte), publicado no D.O.U. DE 30/7/86.

HO, S. Y.; PORTER, F. J.; MCAY, G. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel, and lead single component systems. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 141, p. 1 – 33, 2002.

HOON, L. S.; HUDSON, S. M. Synthesis and antimicrobial activity of a water-soluble chitosan derivative with a fiber-reactive group. **Carbohydrate Research**, v. 339, p. 313 – 319, 2004.

INOUE, K.; OHTO, K.; YOSHIZUKA, K.; YAMAGUCHI, T.; TANAKA, T. Adsorption of Lead (II) ion on complexane types of chemically modified chitosan. **Bulletin of the chemical society of Japan**, v. 70, n. 10, p. 2443 – 2447, 1997.

JIMENEZ, S. R.; DAL BOSCO, M. S.; CARVALHO, A. W. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita - influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 734 – 738, 2004.

JANUSZEK, P. L.; DMOCHOWSKA, B.; SKORUPA, E.; CHOJNACKI, J.; W, W.; WISNIEWSKI, A. New class of quaternary ammonium salts, derivatives of methyl D-glucopyranosides. **Carbohydrate research**, v. 339, p. 1537 – 1544, 2004.

JUANG, S. R.; WU, C. F.; TSENG, L. R. Use of chemically modified chitosan beads for sorption and enzyme immobilization. **Advances in environmental research**, v. 6, p. 171 – 177, 2002.

JUANG, R. S.; TSENG, R. L.; WU, F. C.; LEE, S. H. Absorption behavior of reactive dyes from aqueous streams onto chitosan. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, v. 70, p. 391 – 399, 1997.

KAWAMURA, Y.; MITSUHASHI, M.; TANIBE, H.; YOSHIDA, H. Adsorption of metal ions on polyaminated highly porous chitosan chelating resin. **Industrial and engineering chemistry research**, v. 32, p. 386 - 392, 1993.

KIMURA, Y. I.; FÁVERE, T. V.; MARTINS, O. A.; SPINELLI, A. V. Adequacy of isotherm adsorption of black 5 reactive dye for crosslinked chitosan microspheres. **Acta Scientiarum**, Maringá, v. 23, n. 6, p. 1313 – 1317, 2001.

KIMURA, I. Y.; POZZA, F.; FELIX, E. G.; STOLBERG, J.; FÁVERE, V. T. Adsorção do corante remazol brilliant orange 3R (reativo laranja 16) por microesferas de quitosana reticuladas. In: Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 2., 1998, Florianópolis. Anais de Trabalhos Apresentados. Florianópolis: Editora da Universidade Federal de Santa Catarina, jun. 2000, p. 423-431.

KLUG, M.; SANCHES, M. N. M.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, T. V. Análise das isotermas de adsorção de Cu (II), Cd (II) e Zn (II) pela N-(3,4-dihidroxibenzil) quitosana empregando o método da regressão não linear. **Química Nova**, v. 21, n. 4, p. 410 – 413, 1998.

LANG, G. R., WENBEL, H., KONRAD, E. Quaternization of chitosan with glycidyl trimethyl ammonium chloride. Int CI⁴ A61K 7/06; A61K 7/09. WO84/02343. 21 jul. 1984, 18 apr. 1989. Patent number: 4.822.598, United States Patent.

LANG, G.; WENDEL, H.; BIRKEL, S. Quaternary chitosan salts, D – 64274, 1997.

LEE, T. S., MI, L.F., SHEN, J.Y., SHYU, S.S. Equilibrium and kinetic studies of copper (II) ion uptake by chitosan-tripolyphosphate chelating resin. **Polymer**, v.42, p.1879-1892, 2001.

LIM, H. S.; HUDSON, M. S. Synthesis and antimicrobial activity of a water soluble chitosan derivative with a fiber-reactive group. **Carbohydrate research**, v. 339, p. 313 – 319, 2004.

MARHOL, M. **Íon exchangers in analytical chemistry. Their properties and use in inorganic chemistry**. New York, 1982.

MATHUR, N. K., NARANG, K.C. Chitin and Chitosan, Versatile Polysaccharides from marine animals. **Journal of Chemical Education**, v. 67, n. 11, p.938 – 945, 1990.

MCKAY, G. – **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters**. New York : CRC Press, Inc., 1996.

MCMURRY, P. H. E JAVIDSON, J. H. Adsorption, retirado da página http://www.me.umn.edu/education/courses/me5115/notes/Adsorption_1.pdf.

MONTEIRO LEAL, L. H. **Fundamentos de Microscopia**. Rio de Janeiro: EdUERJ, 2000, p. 67.

MORI, T.; MORI, C.; NISHIYAMA, Y.; KURITA, K. Synthesis of a polyurethane-chitosan blended polymer and a compound process for shrink-proof and antimicrobial woolen fabrics. **Journal: Kichin, kitosan, kenkyu**, v. 5, n. 2, p. 168 – 169, 1999.

MUZZARELLI, R. A. A.; DELBEN, F. Binding of metal cations by *N*-carboxymethyl chitosans in water. **Carbohydrate polymer**, v. 18, n. 9, p. 273 – 282, 1992.

MUZZARELLI, R. Thermodynamic study of the protonation and interaction with metal cations of three chitin derivatives. **Carbohydrate Polymers**, v.11, p.205-219, 1989.

MUZZARELLI, R. A. A.; TANFANI, F. Studies on graft copolymerization of chitosan with synthetic monomers. **Pure and applied chemistry**, v. 54, n. 11, p. 343 – 351, 1982.

NGAH, S. W.; GHANI, AB. S.; KAMARI, A. Adsorption behaviour of Fe (II) and Fe(III) ions aqueous solution on chitosan and cross-linked beads. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 443 – 450, 2005.

PARADOSSI, G.; CHIESSI, E.; CAVALIERI, F.; MOSCONE, D.; CRESCENZI, V. Networks based on chitosan and oxidized cyclodextrin--II. Structural and catalytic features of a copper (II)-loaded network. **Polymer Gels and networks**, v. 5, n. 6, p. 525 – 540, 1998.

PISPISA, B.; CHIESSI, E.; PARADOSSI, G. VENANZI, M. Copper complexes immobilized to chitosan. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 46, p. 109 – 118, 1992.

QIAN, S.; HUANG, G.; JIANG, J.; HE, FEI.; WANG, Y. Studies of adsorption behavior of crosslinked chitosan for Cr(VI), Se(VI). **Journal of Applied Polymer Science**, n.77, p. 3216-3219, 2000.

QIN, C.; XIAO, Q.; LI, H.; FANG, M.; LIU, Y.; CHEN, X.; LI, Q. Calorimetric studies of the action of chitosan-N-2-hydroxypropyl trimethyl ammonium chloride on the growth on the microorganisms. **International Journal of biological macromolecules**, v. 34, p. 121 – 126, 2004.

RAYMOND, L.; FREDERICK, G. M.; MARCHESSAULT, R. H. Degree of deacetylation of chitosan using conductometric titration and solid-state NMR. **Carbohydrate Research**, v. 246, p. 331-336, 1993.

RINAUDO, M.; MILAS, M.; LE DUNG, P. Characterization of chitosan. Influence of ionic strength and degree of acetylation on chain expansion. **Int. J. Biol. Macromol.**, v. 15, p. 281 – 285, 1993.

RODRIGUES, A. C.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, T. V.; STADLER, E. Interaction of Cu (II) on N-2-pyridylmethyl and N-4-pyridylmethyl chitosan. **Polymer**, v. 39, n. 21, p. 5121 – 5126, 1998.

SAG, Y.; AKTAY, Y. Kinetic studies on sorption of Cr (VI) and Cu (II) ions by chitin, chitosan and *Rhizopus arrhizus*. **Biochemical Engineering Journal**, v. 12, p. 143 – 153, 2002.

SAHNI, K. S.; REEDUK, J. Coordination chemistry of chelating resins and ion exchangers. **Coord. Chem. Rev.**, v. 59, p. 1 – 139, 1984.

SANGIORGIO, P.; FERRI, T. Voltammetric study of the interaction between Se (IV) and dissolved organic matter in environmental aqueous matrices. **Anal. Chim. Acta**, v. 385, p. 337 – 343, 1999.

SCHUMUHL, R.; KRIEG, H.M.; KIEZER, K. Adsorption of Cu (II) and Cr (VI) by chitosan : kinetics and equilibrium studies. **Water SA**, v. 27, n. 1, p. 1 – 7, 2001.

SENGUPTA, A. K. **Ion exchange technology**. Lancaster: Technomic Pub., 1995, 115 p.

SHANKAR, S.; VANCE, F. G. Selenite-selenate sorption in surface coal mine environment. **Advances in Environmental Research**, v. 7, p. 87 – 95, 2002.

SHAW, D. J. **Introdução à química dos colóides e de superfícies**. São Paulo: Editora Edgard Blucher LTDA, 1975, p. 144.

SILVA, Reinaldo Carvalho. **Quitosana como polímero modificador de eletrodos sólidos**. 2000. 162 f. Tese (Doutorado em Química) – Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2000.

SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C., MORRILL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A, 1994, p. 69.

SUPLICY, H. V. **Cerâmica-Arte da Terra**. Editora Callis Ltda, Brasil, 1987.

TABOADA, E.; GABRERA, G.; CARDENAS, G. Synthesis and characterization of new arylamine chitosan derivatives. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, p. 807 – 812, 2004.

TAN, S. C.; KHOR, E.; TAN, T. K. Wong S. M. The degree of deacetylation of chitosan: advocating the first derivative UV-spectrophotometry method of determination. **Talanta**, v. 45, p. 713-719, 1998.

TONHI, E.; PLEPIS GUZZI, A. M. Obtenção e caracterização de blendas colágeno-quitosana. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 6, p. 943 – 948, 2002.

TSALEV, L. D.; ZAPRIANOV, Z. K. **Atomic Absorption spectrometry in occupational and environmental health practice**. CRC Press, Inc., Florida, 1983, p.95.

VARMA, J. A.; DESHPANDE F. K.; KENNEDY, F. J. Metal complexation by chitosan derivatives: a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 55, p. 77 – 93, 2004.

VELEVA, L.; CHIN, J.; DEL AMO, B. Corrosion electrochemical behavior of epoxy anticorrosive paints based on zinc molybdenum phosphate and zinc oxide. **Progress in organic coatings**, v. 36, p. 211 – 216, 1999.

WILLIAMS, D. H.; FLEMING, I. **Spectroscopy Methods in Organic Chemistry**. McGraw-Hill, London, 1987, p. 53.

WILLIE, B. A. **Manual de espectroscopia vibracional**. São Paulo: Editora McGraw-Hill, Ltda., 1989.

WU, C.F., TSENG, L.R., JUANG, S.R. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan. **Wat. Res.**, v.35, n.3, p.613-618, 2001.

WU, C. F.; TSENG, L. R.; JUANG, S. R. Comparative adsorption of metal and dye on flake and bead-types of chitosan prepared from fishery wastes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 73, p. 63- 75, 2000.

YANG, T. C., ZALL, R. R. Absorption of metals by natural polymers generated from seafood processing wastes. **Ind. Eng. Chem. Res. Div.**, v. 23, p. 168, 1984.

XU, Y.; DU, Y.; HUANG, R.; GAO, L. Preparation and modification of N-2-hydroxyl propyl-3-trimethyl ammonium chitosan chloride nanoparticle as a protein carrier. **Biomaterials**, v. 24, p. 5015 – 5022, 2003.

ZHOU, Z. R.; VICENT, L. Lubrification in fretting-a review. **Wear**, p. 225 – 229, 1999.

ZOLLINGER, H. **Color chemistry: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments**, 2. ed. New York: VCH Publishers, Inc., 1991, p. 103.