

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

KARIN CRISTIANE JUSTI

**IMOBILIZAÇÃO DE AGENTES COMPLEXANTES NO BIOPOLÍMERO
QUITOSANA – EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM
SOLUÇÃO AQUOSA**

Florianópolis

2006

KARIN CRISTIANE JUSTI

**IMOBILIZAÇÃO DE AGENTES COMPLEXANTES NO BIOPOLÍMERO
QUITOSANA – EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM
SOLUÇÃO AQUOSA**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química, do Departamento de Química, da Universidade Federal de Santa Catarina, como um dos requisitos para a obtenção do grau de Doutora em Química.

Área de Concentração: Química Analítica

Orientador: Prof. Dr. Valfredo Tadeu de Fávère

Co-Orientador: Prof. Dr. Ademir Neves

Florianópolis

2006

**IMOBILIZAÇÃO DE AGENTES COMPLEXANTES NO BIOPOLÍMERO
QUITOSANA – EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM
SOLUÇÃO AQUOSA**

Esta tese foi julgada e aprovada para a obtenção do título de **Doutora em Química** no **Programa de Pós-Graduação em Química** da Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 03 de março de 2006.

Prof. Dr. Faruk José Nome Aguilera
Coordenador do Programa

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Valfredo T. de Fávère
Orientador

Prof. Dr. Ademir Neves
Co-Orientador

Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem
(UNICAMP)

Profa. Dra. Irene Yukiko Kimura
(UEM)

Prof. Dr. Bruno Spoganicz
(UFSC)

Prof. Dra. Vera L. A. F. Bascuñam
(UFSC)

Prof. Dr. Mauro C. M. Laranjeira
(UFSC)

“Só sabemos com exatidão quando sabemos pouco; à medida que vamos adquirindo conhecimentos, instala-se a dúvida”

Johann Goethe

*Ao meu melhor amigo e grande
amor Fabrício, dedico este
trabalho...*

AGRADECIMENTOS

A Deus, sempre presente em todos os momentos...

A todos os meus familiares, em especial minha mãe Marlei e meu irmão André, pelo apoio em todas as dificuldades.

Ao meu marido Fabrício, o meu grande incentivador, pelo companheirismo, compreensão e estímulo constante...

Ao Prof. Dr. Valfredo Tadeu de Fávère pela orientação e oportunidade de crescimento profissional.

Ao Prof. Dr. Ademir Neves pela co-orientação deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Mauro C. M. Laranjeira pela grande ajuda no desenvolvimento do trabalho.

Às Professoras Dr^a. Tereza Cristina Rozone de Souza e Dr^a. Iolanda da Cruz Vieira pelo incentivo.

Ao Professor Dr. Antônio S. Mangrich pelas análises de EPR.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina pela oportunidade.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudos.

Aos amigos da Central de Análises, Jucélia, Marli e Ângelo, pela valiosa ajuda.

A todos os companheiros do laboratório Quitech, pela amizade, apoio e pelas importantes discussões.

Aos colegas do laboratório Labinc pela receptividade e grande ajuda, muito importantes para o desenvolvimento do trabalho...

A todos os amigos, que sempre me apoiaram e incentivaram.

Enfim a todos, que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho.

ÍNDICE

RESUMO	XVII
ABSTRACT	XIX
1. INTRODUÇÃO.....	21
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1. Quitosana	24
2.2. Quitosana como Adsorvente de Íons Metálicos.....	27
2.3. Modificação Química da Quitosana	34
2.3.1. Reticulação da Quitosana.....	34
2.3.2. Derivados de Quitosana	40
2.4. Alguns Aspectos dos Ligantes Utilizados neste Estudo.....	48
2.5. Mecanismos de Adsorção.....	50
2.5.1. Isotermas de Adsorção	52
2.5.1.1. Isoterma de Langmuir	54
2.5.1.2. Isoterma de Freundlich.....	55
2.5.1.3. Isoterma de Redlich-Peterson.....	56
2.5.1.4. Análise das Isotermas de Adsorção.....	57
2.5.2. Cinética de Adsorção	59
2.6. Aspectos Tóxicos dos Íons Metálicos	62
2.6.1. Cobre (II)	64
2.6.2. Cádmio (II)	66
2.6.3. Níquel (II)	68
2.6.4. Ferro (III)	70
2.6.4.1 Água de Drenagem Ácida de Mina.....	73

3. OBJETIVOS	75
3.1. Objetivo Geral	75
3.2. Objetivos Específicos.....	75
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	77
4.1. Materiais	77
4.2. Instrumentação	78
4.3. Modificação química da quitosana.....	79
4.4. Experimentos de adsorção	83
4.4.1. Dependência do pH na adsorção.....	83
4.4.2. Cinética de adsorção	85
4.4.3. Isotherma de adsorção	85
4.4.4. Seletividade de adsorção.....	86
4.4.5. Experimentos de dessorção	86
4.4.6. Remoção de Fe(III) em efluente de mineração de carvão	87
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	89
5.1. Caracterização dos derivados de quitosana	89
5.1.1. Análise de Infravermelho	89
5.1.2. Análise Elementar	91
5.1.3. Análise Térmica	92
5.1.4. Análise de RMN de ¹³ C.....	96
5.2. Estudos de Adsorção de Cu(II), Cd(II) e Ni(II) pela QTS-BPMAMF Reticulada	98
5.2.1. Dependência do pH na Adsorção de Cu(II), Cd(II) e Ni(II) pela QTS- BPMAMF.....	98

5.2.2. Cinética de Adsorção de Cu(II), Cd(II) e Ni(II) pela QTS-BPMAMF	100
5.2.3. Isoterma de Adsorção de Cu(II), Cd(II) e Ni(II) pela QTS-BPMAMF	106
5.2.4. Seletividade de Adsorção de Cu(II), Cd(II) e Ni(II) pela QTS-BPMAMF	110
5.2.5. Mecanismo de complexação de Cu (II) pela QTS-BPMAMF	112
5.2.6. Estudos de dessorção de Cu(II), Cd(II) e Ni(II).....	114
5.3. Estudos de Adsorção de Cu(II) e Fe(III) pela QTS-HBPAMF	
Reticulada.....	116
5.3.1. Dependência do pH na Adsorção de Cu(II) e Fe(III) pela QTS-HBPAMF	
.....	116
5.3.2. Cinética de Adsorção de Cu(II) e Fe(III) pela QTS-HBPAMF	118
5.3.3. Isoterma de Adsorção de Cu(II) e Fe(III) pela QTS-HBPAMF	122
5.3.4. Seletividade de Adsorção de Cu(II) e Fe(III) pela QTS-HBPAMF	125
5.3.5. Mecanismo de complexação de Fe(III) pela QTS-HBPAMF	127
5.3.6. Estudos de dessorção de Cu(II) e Fe(III)	128
5.3.7. Remoção de Fe(III) em efluente de mineração de carvão pela	
QTS-HBPAMF	131
5.4. Análise comparativa da adsorção de Cu(II) pela QTS-BPMAMF e pela	
QTS-HBPAMF	134
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	137
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	140

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Conversão da quitina em quitosana através da desacetilação.....	24
Figura 2.	Reação de reticulação da quitosana com glurataldeído.....	36
Figura 3.	Estruturas dos ligantes BPMAMFF e HBPAMFF.....	49
Figura 4.	Ilustração dos plotes do equilíbrio de adsorção proposto por (a) Langmuir, (b) Freundlich e (c) Redlich-Peterson.....	53
Figura 5.	Diagrama log C em função do pH para Cu(II).....	65
Figura 6.	Diagrama log C em função do pH para Cd(II).....	68
Figura 7.	Diagrama log C em função do pH para Ni(II).....	70
Figura 8.	Diagrama log C em função do pH para Fe(III).....	72
Figura 9.	Estruturas da quitosana modificada com os ligantes BPMAMFF e HBPAMFF.....	80
Figura 10.	Esquema das modificações da quitosana.....	81
Figura 11.	Estruturas reticuladas da (A) QTS-BPMAMF, onde R = ligante BPMAMFF e (B) QTS-HBPAMF, onde R = ligante HBPAMFF.....	82
Figura 12.	Espectros de infravermelho da a) QTS, b) QTS-BPMAMF e c) QTS-HBPAMF.....	90
Figura 13.	Termogramas de DSC da a) QTS, b) QTS-BPMAMF e c) QTS-HBPAMF.....	93
Figura 14.	Termogramas de DSC dos ligantes BPMAMFF e HBPAMFF.....	94
Figura 15.	Curvas de TGA da QTS, da QTS-BPMAMF e da QTS-HBPAMF.....	95
Figura 16.	Espectros de RMN de ¹³ C no estado sólido da QTS, QTS-HBPAMF e QTS-BPMAMF.....	97

Figura 17. Efeito do pH na adsorção dos íons Cu(II), Cd(II) e Ni(II) pela QTS-BPMAMF.....	99
Figura 18. Cinética de adsorção dos íons metálicos de Cu(II), Cd(II) e Ni(II) pela QTS-BPMAMF.....	100
Figura 19. Linearização da cinética de pseudo-segunda-ordem para a adsorção dos íons metálicos de Cu(II), Cd(II) e Ni(II) pela QTS-BPMAMF.	103
Figura 20. Isotermas de equilíbrio de adsorção dos íons Cu(II), Cd(II) e Ni(II) pela QTS-BPMAMF.....	106
Figura 21. Linearizações das isotermas de adsorção de Cu(II), Cd(II) e Ni(II) pela QTS-BPMAMF segundo o modelo de Langmuir.	109
Figura 22. Espectros de EDX da QTS-BPMAMF carregada com os íons Cu(II), Cd(II) e Ni(II): A) sem correção do pH das soluções e B) em pH 3...	110
Figura 23. Espectro de EPR para quitosana-BPMAMF com Cu (II) no estado sólido.....	113
Figura 24. Termogramas de DSC das amostras: A)QTS-BPMAMF original (referência); B)QTS-BPMAMF complexada com Cu(II); C)QTS-BPMAMF regenerada com EDTA 0,1 mol L ⁻¹	114
Figura 25. Efeito do pH na adsorção dos íons Cu(II) e Fe(III) pela QTS-HBPAMF.....	117
Figura 26. Cinética de adsorção dos íons metálicos de Cu(II) e Fe(III) pela QTS-HBPAMF.....	118
Figura 27. Linearização da cinética de pseudo segunda-ordem para a adsorção dos íons metálicos de Cu(II) e Fe(III) pela QTS-HBPAMF.....	121

Figura 28. Isotermas de equilíbrio de adsorção dos íons Cu(II) e Fe(III) pela QTS-HBPAMF.....	122
Figura 29. Linearizações da isoterma de adsorção de Cu(II) pela QTS-HBPAMF, segundo os modelos de (A) Langmuir e (B) Freundlich.....	125
Figura 30. Espectros de EDX da QTS-HBPAMF carregada com os íons Cu(II) e Fe(III): A) sem correção do pH das soluções e B) em pH 2.....	126
Figura 31. Espectro de EPR para QTS-HBPAMF com Fe(III) no estado sólido.....	128
Figura 32. Termogramas de DSC das amostras: A)QTS-HBPAMF original (referência); B)QTS-HBPAMF complexada com Fe(III); C)QTS-HBPAMF regenerada com HCl 1 mol L ⁻¹ e D)QTS-HBPAMF regenerada com EDTA 0,1 mol L ⁻¹	129
Figura 33. Remoção de Fe(III) da água de drenagem ácida de mineração de carvão pela QTS-HBPAMF.....	132
Figura 34. Espectro de EDX da QTS-HBPAMF após estudo de adsorção com a amostra de água de drenagem ácida de mineração de carvão.....	133

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Parâmetros operacionais utilizados na espectrometria de absorção atômica em chama para os elementos estudados.	83
Tabela 2.	Análise de CHN da quitosana e derivados.....	91
Tabela 3.	Parâmetros cinéticos para a adsorção de Cu(II), Cd(II) E Ni(II) pela QTS-BPMAMF.....	104
Tabela 4.	Parâmetros de adsorção de Cu(II), Cd(II) e Ni(II) pela QTS-BPMAMF segundo os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich.....	107
Tabela 5.	Valores das % atômicas de Cu(II), Cd(II) e Ni(II) obtidas por análise de EDX.....	111
Tabela 6.	Dessorção dos íons Cu(II), Cd(II) e Ni(II) da QTS-BPMAMF	115
Tabela 7.	Parâmetros cinéticos para a adsorção de Cu(II) e Fe(III) pela QTS-HBPAMF.....	120
Tabela 8.	Valores das % atômicas de Cu(II) e Fe(III) obtidas através análise de EDX.....	127
Tabela 9.	Dessorção dos íons Cu(II) e Fe(III) da QTS-HBPAMF.....	130
Tabela 10.	Concentração dos elementos presentes no efluente de mineração de carvão determinadas pela análise de ICP OES.	131
Tabela 11.	Parâmetros de adsorção de Cu(II) pelos derivados de quitosana.....	134
Tabela 12.	Capacidade de adsorção (mg g^{-1}) da quitosana e derivados para Cu(II).....	136

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

BPMAMFF	2-[bis-(piridilmetil)aminometil]-4-metil-6-formil-fenol
CCA	Chromated copper arsenate (arseniato de cobre cromatado)
CCTS	Crosslinked chitosan (quitosana reticulada)
CM-quitina	Carboximetil-quitina
CM-quitosana	Carboximetil-quitosana
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DAM	Drenagem ácida de mina
DTPA	Ácido dietilenotriaminopentaacético
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Calorimetria de Varredura Diferencial)
ECH	Epichlorohydrin (epicloridrina)
EDTA	Ácido etilenodiaminotetraacético
EDX	Energia Dispersiva de raios-X
EGDE	Ethylene glycol diglycidyl ether (éter diglicidiletilenoglicol)
EPA	Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos)
EPR	Electron paramagnetic resonance (Ressonância Paramagnética Eletrônica)
F AAS	Flame Atomic Absorption Spectrometry (Espectrometria de Absorção Atômica em Chama)
GD	Grau de desacetilação
GLA	Glutaraldeído

GS	Grau de substituição
HBPAMFF	2-[2-(hidroxibenzil)-2-(piridilmetil)aminometil]-4-metil-6-formil-fenol
HSAB	Hard Soft Acid Base (Bases e Ácidos Moles e Duros)
ICP OES	Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy (Espectrometria de Emissão Óptica em Plasma Indutivamente Acoplado)
IV	Infravermelho
MCL	Maximum Contaminant Level (Nível Máximo de Contaminante)
MCLS	Maximum Contaminant Level Secondary (Nível Máximo de Contaminante Secundário)
NCMC	N-carboximetil-quitosana
2PMC	N-(2-piridilmetil)-quitosana
4PMC	N-(4-piridilmetil)-quitosana
PSC	N-(sulfopropil)-quitosana
QTS	Quitosana
QTS-BPMAMF	Quitosana modificada com o ligante BPMAMFF
QTS-HBPAMF	Quitosana modificada com o ligante HBPAMFF
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
TGA	Thermogravimetry analysis (Análise termogravimétrica)
WHO	World Health Organization (Organização Mundial de Saúde)
b_F	Fator de heterogeneidade da isoterma de Freundlich
b_R e β	Constantes de Redlich-Peterson

C_e	Concentração de equilíbrio
f	Parâmetro de velocidade de difusão intrapartícula
K_D	Constante de distribuição
K_F	Constante de equilíbrio de Freundlich
K_L	Constante de equilíbrio de Langmuir
K_R	Constante de equilíbrio de Redlich-Peterson
k_1	Constante de velocidade da equação de pseudo primeira- ordem
k_2	Constante de velocidade da equação de pseudo segunda- ordem
q_e	Quantidade adsorvida no equilíbrio
q_m	Quantidade máxima adsorvida
q_t	Quantidade adsorvida no tempo t
t	Tempo

RESUMO

O presente estudo teve como objetivo preparar novos materiais adsorventes, imobilizando covalentemente no biopolímero quitosana (QTS) via reação de formação de base de Schiff, os agentes complexantes 2-[bis-(piridilmetil)aminometil]-4-metil-6-formil-fenol (BPMAMFF) e 2-[2-(hidroxibenzil)-2-(piridilmetil)aminometil]-4-metil-6-formil-fenol (HBPAMFF) e investigar a adsorção dos íons metálicos Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Fe(III). A caracterização dos novos adsorventes, a QTS-BPMAMF e a QTS-HBPAMF, foi realizada através das análises de CHN, IV, RMN ^{13}C no estado sólido, DSC e TGA, que comprovaram ambas as modificações químicas da quitosana. Em seguida, os grupos amino remanescentes após as modificações foram reticulados com uma solução de glutaraldeído 2,5 %, para aumentar a resistência dos adsorventes às soluções ácidas. Os estudos foram conduzidos para avaliar a dependência do pH da solução, o mecanismo cinético e a capacidade de adsorção dos íons Cu(II), Cd(II) e Ni(II) pela QTS-BPMAMF e dos íons Cu(II) e Fe(III) pela QTS-HBPAMF. Os resultados obtidos mostraram que o pH da solução apresenta grande influência na adsorção de todos os metais estudados. No estudo com a QTS-BPMAMF, a adsorção máxima de Cu(II) foi encontrada em pH 6, enquanto que para Cd(II) e Ni(II) em pH 2 e 3, respectivamente; com a QTS-HBPAMF, a adsorção máxima de Cu(II) ocorreu em meio ácido: pH 2 e a de Fe(III) em pH 5. Para avaliar o mecanismo cinético, foram testados os modelos das equações de pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem e difusão intrapartícula. O modelo que melhor correlacionou os dados cinéticos experimentais para todos os sistemas estudados foi o da equação de pseudo segunda-ordem, indicando que a velocidade de adsorção é dependente das quantidades dos íons metálicos na superfície do adsorvente e adsorvidos no equilíbrio. Para a interpretação dos dados de equilíbrio de adsorção foram utilizados os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich. O melhor ajuste dos resultados experimentais de equilíbrio obtidos no estudo com a QTS-BPMAMF foi fornecido pela isoterma de Langmuir,

com uma capacidade máxima de adsorção (q_m) de 109 mg g^{-1} para Cu(II), $38,5 \text{ mg g}^{-1}$ para Cd(II) e $9,6 \text{ mg g}^{-1}$ para Ni(II), mostrando portanto, a seguinte ordem de capacidade de adsorção: Cu(II) > Cd(II) > Ni(II). Para a adsorção de Cu(II) pela QTS-HBPAMF, os dois modelos de isoterma correlacionaram bem os dados de equilíbrio, sendo que o q_m encontrado a partir do modelo de Langmuir foi $52,5 \text{ mg g}^{-1}$. Por outro lado, a isoterma de adsorção de Fe(III) mostrou uma relação linear, com uma constante de distribuição K_D de $9,75 \times 10^{-2} \text{ L g}^{-1}$, onde a quantidade de metal adsorvida na fase sólida aumentou com a concentração deste na fase aquosa. Espectros de EPR foram obtidos dos complexos paramagnéticos formados e comprovaram que a adsorção ocorreu através da complexação em fase sólida. Também foi investigada a seletividade de adsorção através da análise de energia dispersiva de raios-X (EDX), onde foi confirmada a alta afinidade da QTS-BPMAMF por Cu(II), com a seguinte ordem de seletividade: Cu(II) > Ni(II) > Cd(II). Foram realizados estudos de dessorção dos íons metálicos da QTS-BPMAMF e da QTS-HBPAMF, que sugeriram a possibilidade de reutilização dos materiais adsorventes, com a utilização de EDTA como eluente. Finalmente, a QTS-HBPAMF foi testada para remover Fe(III) de um efluente ácido de mineração de carvão da região de Criciúma (SC); sendo que o material apresentou alta seletividade para Fe(III) na presença dos demais íons metálicos presentes no efluente estudado, assim como Al(III), Mn(II) e Zn(II). Os resultados obtidos em todo o estudo, indicaram que a modificação da superfície da quitosana com agentes complexantes, pode ser uma alternativa importante para melhorar a capacidade de adsorção do polímero e, em especial a seletividade para íons metálicos específicos.

Palavras-chave: Quitosana; Agentes complexantes; Adsorção.

ABSTRACT

The aim of this study was to prepare two new adsorbent materials, covalently immobilizing on chitosan biopolymer (CHS), via the Schiff's base reaction, the complexation agents 2[-bis-(pyridylmethyl)aminomethyl]-4-methyl-6-formyl-phenol (BPMAMFF) and 2-[2-(hidroxybenzyl)-2-(pydidylmethyl)aminomethyl]-4-methyl-6-formyl-phenol (HBPAMFF) and to investigate the adsorption of Cu(II), Cd(II), Ni(II) and Fe(III) metal ions in aqueous solution. The characterization of the new adsorbents, the CHS-BPMAMF and the CHS-HBPAMF, was carried out through CHN, IR, NMR ^{13}C in solid state, DSC and TGA analysis, which proved both chemical modification of chitosan. Then, the remaining amino groups after chemical modifications, were cross-linked with 2.5 % glutaraldehyde solution to increase the adsorbents resistance to acid solutions. The studies were conducted to evaluate the pH dependency of the solution, the kinetic mechanism and the adsorption capacity of Cu(II), Cd(II) and Ni(II) metal ions by CHS-BPMAMF and Cu(II) and Fe(III) metal ions by CHS-HBPAMF. In order to evaluate the adsorption kinetics, the pseudo first-order, pseudo second-order and intraparticle diffusion equations were tested. The pseudo second-order equation was the model that furthered the best correlation for the experimental kinetic data for all studied systems, indicating that the rate adsorption depends on the amount of metal ions on adsorbent surface, as well as on their amount adsorbed at equilibrium. For interpretation of the adsorption equilibrium data were used the Langmuir and Freundlich isotherm models. The Langmuir isotherm correlated better the experimental data obtained in the study carried out with CHS-BPMAMF and presented the maximum adsorption capacity (q_m) of 109 mg g^{-1} for Cu(II), 38.5 mg g^{-1} for Cd(II) and 9.6 mg g^{-1} for Ni(II), so showing the following capacity order: Cu(II) > Cd(II) > Ni(II). Regarding the adsorption of Cu(II) by CHS-HBPAMF, both isotherm models correlated well with the equilibrium data and the q_m value found from Langmuir model was 52.5 mg g^{-1} . On the other hand, the isotherm for adsorption of Fe(III) by CHS-HBPAMF showed a linear relationship, with a

distribution constant K_D of $9.75 \times 10^{-2} \text{ L g}^{-1}$, where the amount of adsorbed metal on solid phase increased with the concentration of metal ions in the aqueous phase. EPR spectra obtained from the formed paramagnetic complexes proved that the adsorption occurred by complexation in solid phase. The adsorption selectivity was investigated through of the energy dispersive X-ray (EDX) analysis, which confirmed the higher affinity and selectivity of CHS-BPMAMF for Cu(II) in the presence of Cd(II) and Ni(II), with a selectivity order: Cu(II) > Ni(II) > Cd(II). Desorption studies of the metal ions from CHS-BPMAMF and CHS-HBPAMF were carried out with EDTA as eluent and the results suggested the reuse of the adsorbents. Finally, the CHS-HBPAMF was tested for removal of Fe(III) from coal acid mine drainage of Criciúma region (SC), and the material presented high selectivity for Fe(III) in the presence of the metal ions in the mining wastewaters, such as Al(III), Mn(II) and Zn(II). The results obtained in all study, indicated that the modification of chitosan surface with complexation agents can be a important alternative for improve the adsorption capacity of the polymer and the selectivity for specific metal ions.

Keywords: Chitosan; Complexation agents; adsorption

1. INTRODUÇÃO

A poluição do meio ambiente é um sério problema de ordem mundial, particularmente a contaminação da água por metais, que são tóxicos mesmo em baixas concentrações. Os metais se distinguem de outros poluentes tóxicos pelo fato de sofrerem transformações químicas, não serem biodegradáveis e pelo grande impacto ambiental, econômico e de saúde pública (Sag e Aktay,2002; Gupta e Sharma, 2003).

Os íons metálicos constituem a maior fonte de contaminação dos efluentes industriais e devem ser removidos para a depuração do meio ambiente (Prasad et al., 2002; Gotoh et al., 2004-a). Outra fonte importante de contaminação do meio ambiente são os incineradores de lixo urbano e industrial, que provocam a sua volatilização e formam cinzas ricas em metais, principalmente mercúrio, chumbo e cádmio (Marques e Hogland, 2004).

Os métodos convencionais empregados para remoção de metais (precipitação química, filtração, osmose reversa, eletroquímica e troca iônica) em sua maioria apresentam um elevado custo, não são efetivos na remoção de concentrações em níveis de traços de metais e ainda produzem lodo residual (contendo metal), que é de difícil tratamento (Ng et al., 2002; Nghah et al., 2002; Gotoh et al.,2004-a). A descoberta de métodos econômicos para o tratamento do lodo é de grande importância, uma vez que a disposição final do mesmo é a sua aplicação em áreas agrícolas, florestais e na indústria cimenteira. Métodos que utilizam microorganismos são geralmente empregados, entretanto, o

tempo de reação é geralmente longo, de 8 a 30 dias dependendo do tipo de lodo, da população bacteriana, entre outros fatores (Marques e Hogland, 2004).

A técnica de extração em fase sólida, comumente conhecida como adsorção é um processo econômico e efetivo, que tem sido largamente empregado para separação e pré-concentração de uma variedade de íons de metais, remoção de cor, odor e poluentes orgânicos. A grande vantagem desta técnica sobre as outras é a menor geração de resíduos, fácil recuperação dos metais e possibilidades de reutilização do adsorvente (Pesavento e Baldini, 1999; Akama et al., 2003; Gurnani et al.,2003). Esta técnica é normalmente baseada em matrizes quelantes com alta afinidade de adsorção e seletividade. Estes materiais formam quelatos com os íons metálicos no estado sólido e são potencialmente mais seletivos do que a maioria das resinas de troca-iônica convencionais (Gurnani et al.,2003).

Pesquisas com grande interesse na produção de bioadsorventes de baixo custo, grande disponibilidade e biodegradabilidade, se intensificaram nos últimos anos. A capacidade de vários resíduos industriais e de atividades agrícolas tem sido investigada para este propósito (Basso et al., 2002; Prasad et al.,2002; Sag e Aktay, 2002; Gupta e Sharma, 2003).

Biopolímeros fazem parte de uma promissora classe de bioadsorventes para remoção de poluentes do meio aquoso, onde destaca-se a quitosana, produto derivado da quitina. A quitina, segundo biopolímero mais abundante na natureza, é obtida de cascas de crustáceos, tais como: camarão, siri, caranguejo e lagosta, que são os resíduos das indústrias de processamento de

alimentos marinhos (Longhinotti et al., 1998; Varma et al., 2004). A quitosana pode ser facilmente modificada por processos físicos ou químicos, tanto para preparar derivados, que podem ser obtidos pela introdução de novos grupos funcionais, quanto para condicionar o polímero à diferentes formas de utilização, como a preparação de membranas e microesferas, entre outras (Cestari et al., 2005).

Portanto, a quitosana e seus derivados têm despertado interesse de muitos pesquisadores na separação e pré-concentração de íons metálicos em solução aquosa, devido ao grande potencial de aplicação do material polimérico.

O propósito do presente trabalho é o desenvolvimento de novos materiais adsorventes a partir do biopolímero quitosana, através da imobilização de agentes complexantes em sua matriz polimérica, para estudar a remoção de íons metálicos do meio aquoso.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Quitosana

A quitosana é composta principalmente de resíduos de 2-amino-2-desoxi-D-glicopirranose (D-glicosamina), sendo produzida a partir da hidrólise alcalina da quitina, que por sua vez é constituída de unidades de 2-acetamido-2-desoxi-D-glicopirranose (N-acetil-glicosamina) (Kittur et al., 2002; Varma et al., 2004). Esta reação é normalmente incompleta, portanto a quitosana é um copolímero onde o grau de desacetilação da quitina é geralmente superior a 60% (Varma et al., 2004). A Figura 1 ilustra a reação de desacetilação da quitina.

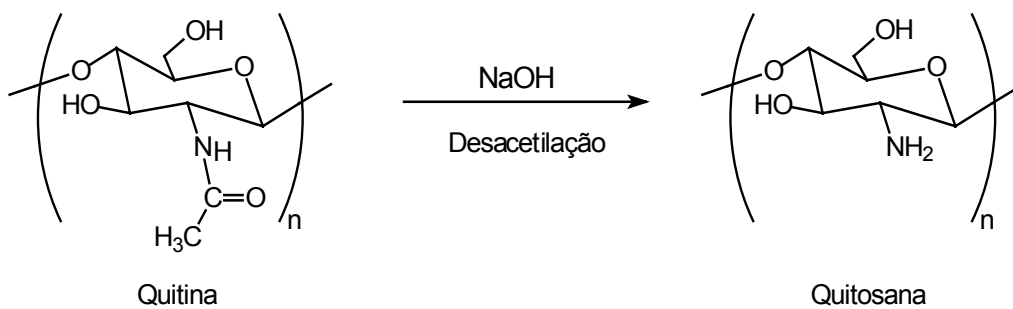


Figura 1. Conversão da quitina em quitosana através da desacetilação.

Algumas das características estruturais, como o grau de desacetilação (GD), o grau de substituição (GS) e a massa molar da quitina/quitosana e seus

derivados apresentam grande influência em várias propriedades do polímero, assim como na solubilidade, reatividade química, biodegradabilidade (Kittur et al., 2002), biocompatibilidade, bioatividade (Varma et al., 2004), propriedades de adsorção de vários substratos, atoxicidade, habilidade de formar filmes (Kumar, 2000) e hidrofobicidade (Wu et al., 2000).

A quitina possui alta cristalinidade, é altamente hidrofóbica, insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos, sendo que essa pobre solubilidade é o maior fator que limita a sua utilização. Por outro lado, a quitosana é solúvel em ácidos orgânicos diluídos (ácido acético, ácido fórmico, ácido láctico, etc.) e, tem sido largamente empregada em diversas áreas, tais como: fotografia, biotecnologia, cosméticos, processamento de alimentos, produtos biomédicos (pele artificial, adesivos cutâneos ou curativos, lentes de contato, etc.), sistemas de liberação controlada de fármacos (na forma de comprimidos, microcápsulas e adesivos transdérmicos) e tratamento de efluentes industriais (na remoção de íons metálicos e corantes) (Kawamura, 1993; Longhinotti et al., 1998; Kumar, 2000). Portanto, a caracterização do polímero em quitina ou quitosana é extremamente importante de acordo com a relação estrutura-propriedades, definindo assim uma possível aplicação industrial (Raymond et al., 1993; Brugnerotto et al., 2001).

As principais técnicas sugeridas para a determinação do conteúdo de grupos amino são ressonância magnética nuclear de próton (RMN ^1H), espectroscopias no infravermelho e no ultravioleta, potenciometria (Brugnerotto et al., 2001), ressonância magnética nuclear de ^{13}C (RMN ^{13}C) no estado sólido, espectrometria de massa, titulação condutométrica (Raymond et al., 1993), teste

espectrofotométrico com ninidrina (Tan et al., 1998) e calorimetria de varredura diferencial (DSC) (Kittur et al., 2002).

A escolha da técnica apropriada é importante e depende de alguns fatores, deve ser simples, rápida, efetiva, tolerar a presença de impurezas e necessitar pequena quantidade de amostra (Tan et al., 1998).

A titulação condutométrica é uma técnica analítica muito utilizada na quantificação de grupos funcionais ácidos com excelente precisão e, é recomendada para a caracterização de amostras com baixo conteúdo de grupos acetil, devido à solubilidade do polímero. Para alto conteúdo de grupos acetil, a técnica mais indicada é o RMN no estado sólido (Raymond et al., 1993).

Uma das técnicas mais discutidas na literatura é a espectroscopia no infravermelho devido a sua simplicidade, mas para a quantificação dos grupos acetil e/ou amino é necessária a calibração com uma técnica absoluta, ou seja, que não necessite calibração (Brugnerotto et al., 2001). Entretanto, a técnica de infravermelho é muito utilizada por fornecer informações importantes sobre mudanças estruturais, como no caso de modificações químicas. Nos espectros de infravermelho da quitina e da quitosana, bandas específicas caracterizam o polímero. Na quitina, a banda característica está localizada em 1655 cm^{-1} devido ao estiramento C=O do grupo acetil, e na quitosana a banda em 1590 cm^{-1} , que é atribuída à deformação do grupamento amino (NH_2) (Monteiro Jr. e Airoidi, 1999).

2.2. Quitosana como Adsorvente de Íons Metálicos

Numerosos estudos têm demonstrado que a quitosana é um excelente adsorvente para íons metálicos, com maior capacidade de adsorção que a maioria das resinas quelantes comerciais (Inoue et al., 1999; Varma et al., 2004).

A alta afinidade da quitosana por íons metálicos é devido principalmente aos grupos amino (-NH₂) e hidroxila (-OH) distribuídos na matriz polimérica, que servem como sítios de coordenação e interação eletrostática, respectivamente (Wu et al., 2001). A grande habilidade para formar complexos com diversos íons metálicos é favorecida pela estrutura flexível da cadeia polimérica da quitosana, o que possibilita ao polímero adotar configuração adequada para a complexação (Inoue et al., 1999). O pK_a da quitosana depende do grau de desacetilação do polímero, sendo reportado na literatura na faixa de 6 – 7; conseqüentemente, em soluções ácidas os grupos amino estão completamente protonados (Anthonsen e Smidsrød, 1995; Berth e Dautzenberg, 2002; Chassary et al., 2004).

A quitosana é reconhecida e muito utilizada como adsorvente de íons na forma de cátions, todavia, devido aos grupos amino em sua forma protonada, o polímero pode ser efetivo na remoção de espécies aniônicas (Modrzejewska e Kaminski, 1999). Portanto, a adsorção de íons metálicos pode ocorrer por diferentes mecanismos: os cátions metálicos são adsorvidos pelo processo de quelação, enquanto as espécies aniônicas podem ser removidas por reações de troca iônica. Em soluções ácidas, os ânions metálicos podem ser trocados com os contra-íons dos grupos amino protonados (Guzmán et al., 2002).

Guibal (2004) relatou a influência das espécies metálicas nas propriedades e no mecanismo de adsorção da quitosana. A adsorção de cobre, por exemplo, ocorre em um pH ótimo em torno de 5, entretanto, na presença de agentes quelantes o cobre pode ser adsorvido pela quitosana em menores valores de pH, através da atração eletrostática dos grupos amino protonados e das espécies de cobre aniônicas formadas pela complexação com os agentes quelantes. De acordo com o pH da solução o mecanismo de adsorção pode se alterar, através de mudanças na protonação do polímero como também pela distribuição das espécies metálicas.

O entendimento do mecanismo de interação e a identificação das espécies adsorvíveis facilitam a otimização do processo. Portanto, a capacidade de adsorção é dependente do grau de desacetilação da quitosana, da natureza do íon metálico, do pH da solução (Becker et al., 2000; Chu, 2002; Guibal, 2004), do tamanho das partículas e de íons interferentes (Bailey et al., 1999).

Chui et al. (1996) estudaram a eficiência da quitina e da quitosana na remoção de Cu(II), Cr(III) e Ni(II) em soluções aquosas contendo 20 – 100 mg L⁻¹ de metal. A capacidade da quitina para remover Cu(II) e Cr(III) foi comparável à da quitosana, com valores na faixa de 93 – 99%. A remoção de Ni(II) foi de 82 – 99% para a quitosana, enquanto que para a quitina, estes valores foram significativamente menores, variando de 44 – 77% para soluções idênticas do íon metálico. A maior habilidade da quitosana na complexação de metais de transição é devido ao par de elétrons livres do nitrogênio presente no grupo amino, entretanto, em soluções ácidas a protonação dos sítios amino resulta em repulsão de cargas, diminuindo assim a capacidade de coordenação do polímero. A ordem

de afinidade por íon metálico para a quitina foi $\text{Cr(III)} > \text{Cu(II)} > \text{Ni(II)}$ e para a quitosana $\text{Cu(II)} > \text{Cr(III)} > \text{Ni(II)}$, sendo que a quantidade de metal adsorvida foi diretamente proporcional ao aumento da concentração do íon metálico na solução, demonstrando uma relação linear na faixa de concentração estudada.

Ng et al. (2002) realizaram estudos de equilíbrio de adsorção de Cu(II) pela quitosana, onde foi investigada a influência de diversos tamanhos (250 – 710 μm) das partículas do adsorvente. Segundo os autores, o máximo de adsorção é função da área específica ou da superfície externa das partículas do adsorvente e, este estudo mostrou que a adsorção foi limitada pela superfície externa, com melhores resultados obtidos para as partículas menores.

Varma et al. (2004) reportaram que o tamanho das partículas de 700 – 1000 μm não apresentaram grande influência na capacidade de adsorção da quitosana para os íons Cu(II) , Hg(II) , Ni(II) e Zn(II) , com valores de 222, 815, 75 e 164 mg g^{-1} , respectivamente.

Estudos de equilíbrio de adsorção de chumbo usando quitosana como adsorvente foram realizados por Ng et al. (2003), em termos de tamanho de partícula e pH da solução. Diversos tamanhos de partículas foram investigados (250 - 355 μm ; 355 – 500 μm e 500 – 710 μm), com a faixa de partículas menores promovendo a melhor adsorção de Pb(II) pela quitosana: 102 mg g^{-1} (pH 3,5) e 116 mg g^{-1} (pH 4,5). O pH da solução apresentou pequena influencia na adsorção de chumbo nos valores estudados, devido à competitiva adsorção dos íons chumbo e hidrogênio pela quitosana.

O equilíbrio e a cinética de adsorção de cobre(II) pela quitosana nas formas de flocos e microesferas foram comparados no estudo realizado por Wu et al. (2000). A capacidade de adsorção de Cu(II) pelas duas formas de quitosana foi comparável, com $103,8 \text{ mg g}^{-1}$ para microesferas e $123,1 \text{ mg g}^{-1}$ para a forma de flocos, de acordo com a isoterma de Langmuir. Segundo o estudo, o mecanismo de adsorção segue o modelo de difusão intrapartícula, com base na distribuição dos íons Cu(II) em uma matriz porosa. A adsorção nas microesferas de quitosana foi muito mais rápida do que na forma de flocos, por um fator de 2,7 no parâmetro de velocidade. Este comportamento é devido à maior área superficial e estrutura porosa menos impedida estericamente das microesferas em relação aos flocos de quitosana.

O efeito do pH na adsorção de cobre (II) pela quitosana foi estudado por Wu et al. (1999), a partir de soluções aquosas contendo quatro agentes quelantes: ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA), ácido cítrico, ácido tartárico e gluconato de sódio. Na ausência dos agentes quelantes, a quitosana mostrou uma excelente habilidade para adsorver Cu(II), 159 mg g^{-1} . A capacidade de adsorção diminuiu significativamente quando as soluções continham os agentes quelantes, com exceção do gluconato, que possui constante de formação comparativamente pequena. As capacidades de adsorção sem ajuste do pH das soluções foram 28,6; 35,0; 57,2 e 111 mg g^{-1} para as soluções que continham EDTA, ácido tartárico, ácido cítrico e gluconato sódico, respectivamente. As variações do pH das soluções durante a adsorção provocaram competição entre a coordenação de cátions Cu(II) com a quitosana desprotonada e a interação eletrostática dos quelatos de Cu(II) com a quitosana protonada.

A utilização da quitosana para remoção de cádmio foi reportada por Babel e Kurniawan (2003), com capacidade de adsorção de 5,93 mg de Cd(II)/g de polímero na faixa de pH 4,0 – 8,3. De acordo com o estudo, a presença do ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) diminuiu significativamente a remoção de cádmio pela quitosana, ou seja, a afinidade do Cd(II) pelos grupos amino foi reduzida, já que o EDTA é um agente quelante mais efetivo que a quitosana.

Pradhan et al. (2005) estudaram a remoção de níquel em soluções aquosas utilizando resíduos de cascas de siri como material adsorvente, após tratamento alcalino para produção de quitosana. Neste estudo foi investigada a interferência de vários ânions, tais como: cloreto, fluoreto, brometo, acetato, sulfato, nitrato e fosfato na adsorção de níquel. A quitosana presente nas cascas de siri foi eficiente na remoção de níquel, sendo que os ânions estudados não apresentaram efeito significativo na remoção do metal pelo material adsorvente.

A capacidade de remoção de cobre pela quitosana foi avaliada em diferentes pH no estudo de Chu (2002). A capacidade máxima adsorvida foi dependente do pH da solução, com valores de 8,71; 13,5; 15,0 e 16,9 mg g⁻¹ para pH 3, 4, 5 e 6, respectivamente. A adsorção aumentou de modo aproximadamente linear na faixa de pH 3 – 6, sendo este comportamento atribuído ao efeito da competição dos íons Cu(II) com os prótons da solução pelos grupos amino na quitosana.

A interação da quitosana com íons vanádio (V) foi investigada por Guzmán et al. (2002), que observaram que o polímero é eficiente na remoção de vanádio de soluções diluídas. A capacidade de adsorção máxima encontrada foi de 400 - 450 mg g⁻¹ na condição experimental ótima, que correspondeu ao pH 3. Em

soluções ácidas, os grupos amino da quitosana estão protonados e o vanádio está na forma de ânion vanadato, sendo então trocado nos sítios -NH_3^+ pelo contra-íon. De acordo com os pesquisadores, a protonação do polímero é um parâmetro fundamental, assim como a distribuição das espécies metálicas, na eficiência da adsorção do vanádio pela quitosana.

Modrzejewska e Kamisnki (1999) utilizaram membranas de quitosana para remoção de cromo hexavalente. As propriedades de separação das membranas foram avaliadas através da determinação do coeficiente de retenção do metal em soluções com valores de pH na faixa de 3,0 - 5,6. Os diferentes valores de pH das soluções (diferentes graus de protonação dos grupos amino) influenciaram significativamente a retenção do íon Cr(VI) . No pH 3 os íons foram retidos completamente, e com o aumento do pH da solução para 5,6 o coeficiente de retenção diminuiu para valores de 40 – 55%. Neste estudo, as membranas de quitosana revelaram propriedades seletivas para íons Cr(VI) na forma de ânions.

Huang et al. (1996) investigaram a adsorção de Cu(II) e Ni(II) em solução aquosa pela quitosana. A isoterma de adsorção de íons Cu(II) pela quitosana na forma de pó revelou uma capacidade de $45,2 \text{ mg g}^{-1}$ de polímero em pH 5. Por outro lado, a adsorção de Ni(II) foi estudada na presença do ânion cianeto (CN^-), que forma complexos estáveis com o metal, em razões molares CN/Ni de 2:1 e 4:1. A habilidade de adsorção da quitosana aumentou juntamente com o aumento da fração do ânion complexo níquel-cianeto, sendo mais efetiva em condições ácidas. De acordo com o estudo, a quitosana é efetiva na adsorção de cátions metálicos em meio alcalino e do ânion metálico-cianeto em soluções ácidas.

Fávere et al. (2004) utilizaram microesferas de quitosana para remoção da acidez e íons de Fe(III) de um efluente de mineração de carvão. A capacidade de adsorção máxima de H_3O^+ foi $0,428 \text{ mol kg}^{-1}$ de microesferas de quitosana, o que correspondeu à neutralização de 135 litros do efluente, valor significativo do ponto de vista ambiental. Um grama de microesferas de quitosana foi capaz de aumentar o pH do efluente de 2,5 para 4,0 e ainda, remover aproximadamente 100% do conteúdo de Fe(III) (446 mg L^{-1}).

O estudo realizado por Kartal e Imamura (2005) avaliou a remoção de cobre, cromo e arsênio de resíduos de madeira tratada com arseniato de cobre cromatado (CCA) através da adsorção com quitina e quitosana. A remediação realizada durante 10 dias, com uma suspensão contendo 2,5 g de quitina removeu 74% de cobre, 62% de cromo e 63% de arsênio, enquanto que a mesma quantidade de quitosana resultou em remoção de 57% de cobre, 43% de cromo e 30% de arsênio. Estes resultados sugerem que a quitina e a quitosana têm grande potencial para remover estes metais dos resíduos da madeira tratada com CCA.

A adsorção dos íons metálicos Pb(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II) e Ni(II) pelo biomaterial obtido pelo tratamento alcalino e térmico do fungo *Phomopsis sp.* foi investigada por Saiano et al. (2005). O biomaterial foi caracterizado pelos pesquisadores como uma mistura de quitosana-glicanas, onde o conteúdo de quitosana está em torno de 60% do material. Os resultados do estudo mostraram que após 24 horas de contato foram adsorvidos pelo material: 179 mg g^{-1} de Pb(II); 26 mg g^{-1} de Cd(II); 25 mg g^{-1} de Cu(II); 10 mg g^{-1} de Zn(II) e 6 mg g^{-1} de Ni(II). O biomaterial apresentou grande habilidade para remover os íons metálicos de soluções aquosas, principalmente devido à presença da quitosana.

2.3. Modificação Química da Quitosana

A presença de um elevado percentual de grupos amino reativos distribuídos na matriz polimérica da quitosana, possibilita inúmeras modificações químicas (Inoue et al., 1999). Muitas modificações têm sido realizadas na quitosana com propósito de melhorar suas propriedades, como tamanho de poros, resistência mecânica, estabilidade química, hidrofiliabilidade e biocompatibilidade; assim como aumentar a sua seletividade e capacidade de adsorção de vários íons metálicos (Nghah et al., 2002).

2.3.1. Reticulação da Quitosana

Visto que soluções ácidas provocam a dissolução da quitosana, esta pode ser modificada com agentes reticulantes, que irão tornar o polímero insolúvel em meio ácido (Kondo et al., 1997; Nghah et al., 2002). A quitosana na forma reticulada é estável e resistente em soluções ácidas e básicas, entretanto, a reação de reticulação normalmente diminui a capacidade de adsorção do polímero, sendo este efeito dependente da extensão da reticulação (Nghah et al., 2002). Esta diminuição na habilidade de adsorção é resultado da redução da flexibilidade da cadeia polimérica e principalmente, do comprometimento dos sítios aminos pela reação com o agente reticulante (Varma et al., 2004).

Muitos agentes químicos têm sido sugeridos para a reação de reticulação da quitosana, assim como epícloridrina, éter diglicidiletilenoglicol e, em especial o glutaraldeído, devido principalmente ao seu baixo custo e pela facilidade no procedimento de reticulação (Guibal et al., 1999). O mecanismo proposto para a reação do glutaraldeído com os grupos amino primário da quitosana é a formação de duas bases de Schiff (ligações imina, C=N), ou seja, envolve uma molécula de glutaraldeído e duas unidades lineares de quitosana (Figura 2) (Hsien e Rorrer, 1997; Ngah et al., 2002). A reticulação da quitosana pode ser realizada em condições homogêneas (nas quais o polímero é dissolvido em ácido acético e reage com o glutaraldeído na forma de gel) (Monteiro Jr. e Airoidi, 1999) ou heterogêneas (que normalmente envolve microesferas de quitosana) (Hsien e Rorrer, 1997; Ngah et al., 2002). A reticulação homogênea pode produzir um aumento na capacidade de adsorção de íons metálicos, como resultado do aumento da hidrofiliabilidade, que é causado pela destruição parcial da cristalinidade do polímero, em comparação com a reticulação heterogênea (Varma et al., 2004). A Figura 2 ilustra a reação da quitosana com o glutaraldeído.

Hsien e Rorrer (1997) estudaram o efeito da reticulação heterogênea de microesferas de quitosana com glutaraldeído, na adsorção de íons cádmio. A capacidade máxima de adsorção diminuiu exponencialmente de 250 a 100 mg de Cd(II)/g de quitosana, com o aumento da razão de reticulação de 0 – 1,3 mol de glutaraldeído/mol de grupo amino. Em maiores razões de reticulação, a capacidade de adsorção permaneceu a mesma, 100 mg/g de polímero.

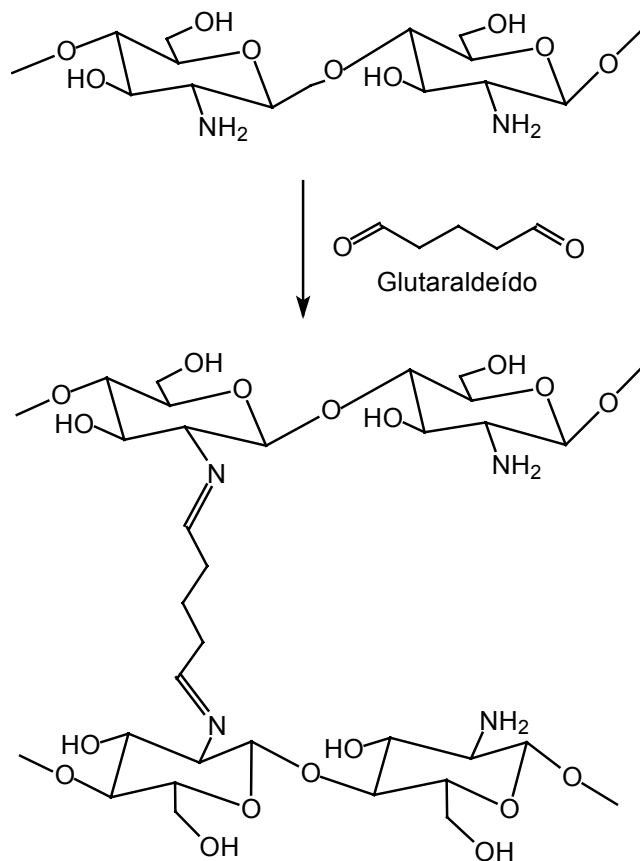


Figura 2. Reação de reticulação da quitosana com glutaraldeído.

A remoção de íons cobre (II) de soluções aquosas utilizando microesferas de quitosana não-reticulada e quitosana reticulada foi investigada por Nghah et al. (2002). As microesferas de quitosana não-reticuladas adsorveram 80,71 mg de Cu(II)/g , enquanto que, as microesferas reticuladas com glutaraldeído, epícloridrina e éter diglicidiletilenoglicol apresentaram capacidades de adsorção de 59,67; 62,47 e 45,94 mg de Cu(II)/g de polímero, respectivamente. O estudo evidenciou o pH 6 como pH ótimo para a adsorção dos cátions Cu(II) em todos os experimentos. Segundo a pesquisa, o tratamento com os agentes reticulantes

diminuiu a performance de adsorção de cobre pela quitosana, devido à menor acessibilidade dos sítios internos de adsorção e também ao decréscimo do número de grupos amino livres, com exceção da reticulação com epícloridrina, onde a reação ocorre com os grupos hidroxila.

O efeito da reticulação na habilidade de adsorção de cromo(VI) pela quitosana foi reportado por Babel e Kurniawan (2003). A quitosana não-reticulada apresentou potencial para adsorver 30 mg a mais de Cr(VI)/g de quitosana, sendo este efeito consistente com o fato da reticulação na maioria dos casos reduzir a capacidade de adsorção da quitosana.

No estudo de adsorção de íons cobre pela quitosana reticulada em condições homogêneas, Varma et al. (2004) relataram que a capacidade de adsorção aumentou de 74 – 96% com uma razão glutaraldeído/grupo amino de 0,7. O aumento desta razão para valores acima de 0,7 acarretou um decréscimo na capacidade de adsorção de cobre (II).

Monteiro Jr. e Airoidi (1999) investigaram a interação quitosana/glutaraldeído na reticulação homogênea para a adsorção de cobre (II). A quitosana foi dissolvida em solução de ácido acético e em seguida foram adicionadas soluções de glutaraldeído com concentrações na faixa de 0,0 à $25 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, denominadas de CGX, onde X = 0,0; 0,1; 0,5; 1,0; 5,0; 10,0; 20,0 e 25,0. A amostra CG0,0 refere-se a quitosana dissolvida em ácido acético diluído e precipitada em solução de hidróxido de sódio. A capacidade de adsorção de Cu(II) pela quitosana modificada com glutaraldeído diminuiu em relação à amostra CG0,0; entretanto, aumentou em comparação com a quitosana original (sem reticulação). Portanto, a capacidade de adsorção de todas as quitosanas

modificadas ficaram distribuídas entre as capacidades da quitosana original e da quitosana CG0,0. Para avaliar os resultados obtidos, os pesquisadores realizaram estudos sobre a morfologia das partículas através de microscopia eletrônica de varredura. A quitosana original apresentou superfície regular com aspecto fibroso e tamanhos de partículas maiores que todas as demais amostras, justificando a sua menor capacidade de adsorção. De um modo geral, todas as amostras CGX apresentaram superfície irregular e porosa; e o aumento na concentração de glutaraldeído causou uma sucessiva redução no tamanho das partículas. Entretanto, a redução dos grupos amino livres nas amostras reticuladas explicou a adsorção mais efetiva da quitosana CG0,0.

A quitosana modificada com glutaraldeído demonstrou ser um eficiente adsorvente para platina em soluções diluídas, no estudo realizado por Guibal et al. (1999). Isotermas de adsorção foram avaliadas em função do pH da solução e da razão de reticulação. O estudo do efeito do pH mostrou que a capacidade de adsorção aumentou com o pH até um valor ótimo na faixa de 2,0 – 2,5, enquanto que acima de pH 3, a eficiência na adsorção diminuiu progressivamente. A capacidade máxima de adsorção atingiu 300 mg de Pt/g (aproximadamente 1,5 mmol de Pt/g). As razões molares de glutaraldeído/quitosana variaram de 0,42 à 4,15, sendo que o grau de reticulação não apresentou influência significativa na capacidade de adsorção da platina pela quitosana.

A adsorção de cromo pela quitosana na forma de flocos e reticulada com glutaraldeído foi investigada por Rojas et al. (2005) em função do estado de oxidação do metal. O pH ótimo de adsorção neste estudo foi 4, sendo que foi verificado que em $\text{pH} \leq 3$ o Cr(VI) foi reduzido a Cr(III), onde as espécies iônicas

são cátions que competem com os prótons pelos sítios de adsorção, prejudicando a remoção do metal nesta faixa de pH. Por outro lado, na faixa de $\text{pH} \geq 4$ as principais espécies de Cr(VI) são ânions (HCrO_4^- e CrO_4^{2-}) e interagem efetivamente com os grupos amino protonados, através de interação eletrostática. A quitosana reticulada foi eficiente na remoção de Cr(VI) de soluções aquosas (215 mg g^{-1}) e apresentou baixa afinidade pelo Cr(III) (6 mg g^{-1}), comprovando a forte dependência do pH na adsorção do metal.

Lee et al. (2001) prepararam uma resina de quitosana-tripolifosfato para estudar a adsorção de cobre (II). A resina foi preparada pelo gotejamento da solução de quitosana em uma solução de tripolifosfato de sódio, sendo este também um método de reticulação da quitosana. Altas densidades de reticulação diminuíram a capacidade de adsorção dos íons cobre, que atingiu a saturação em pH 5. A quantidade máxima adsorvida foi 200 mg de cobre (II) por g de microesferas de quitosana-tripolifosfato, a partir de uma concentração inicial de 1000 mg L^{-1} , portanto, o derivado contendo fósforo como heteroátomo, melhorou a capacidade de adsorção da quitosana para Cu(II).

No estudo realizado por Ngah et al. (2005) foi avaliada a adsorção dos íons Fe(II) e Fe(III) em solução aquosa por microesferas de quitosana (QTS) e quitosana reticulada com glutaraldeído (GLA), epiclorigrina (ECH) e éter diglicidiletlenoglicol (EGDE). Para a adsorção de Fe(II) foram obtidas as seguintes capacidades de adsorção, em mg g^{-1} : 64,1 (QTS); 57,5 (QTS-ECH); 45,2 (QTS-GLA) e 38,6 (QTS-EGDE); enquanto que para Fe(III) os resultados obtidos, em mg g^{-1} , foram: 90,1 (QTS); 72,5 (QTS-ECH); 51,6 (QTS-GLA) e 46,3 (QTS-EGDE). Portanto, foi observado que a capacidade de adsorção de ambos os íons

metálicos diminuiu na seguinte ordem: QTS > QTS-ECH > QTS-GLA > QTS-EGDE, sendo que a capacidade de adsorção de Fe(III) foi maior do que a de Fe(II) em todos os casos.

2.3.2. Derivados de Quitosana

A modificação da superfície do polímero através da introdução de novos grupos complexantes, formará diferentes quelatos e poderá aumentar a capacidade de adsorção e a sua seletividade para íons metálicos em solução (Kondo et al., 1997; Inoue et al., 1999; Becker et al., 2000;). A seletividade para um íon metálico específico é dependente do tipo de agente complexante que é introduzido na cadeia do polímero. Segundo a teoria de bases e ácidos moles e duros (HSAB) descrita por Pearson, íons metálicos individuais terão preferência para complexar com ligantes que possuem átomos doadores mais ou menos eletronegativos, ou seja, íons metálicos moles preferem ligantes com átomos doadores moles e íons metálicos duros têm preferência por átomos doadores duros (Martell e Hancock, 1996; Guibal, 2004). Outros fatores que influenciam na afinidade entre íons metálicos e ligantes são o tamanho, a geometria e o número de coordenação do íon metálico, assim como a presença de grupos volumosos estericamente no ligante (Martell e Hancock, 1996).

Muzzarelli et al. (1982) demonstraram que a introdução do grupo funcional ditiocarbamato na cadeia polimérica da quitosana, aumentou a eficácia do

polímero na remoção de metais de transição. O derivado mostrou excepcional habilidade na retenção de vários íons metálicos (a partir de soluções $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$, por um tempo de contato de 1h) em diferentes valores de pH (3 – 12). Os resultados mais relevantes foram obtidos com os íons Cu(II) e Cd(II), que foram totalmente retidos nas faixas de pH 3,5 – 7,0 e 10 – 12; e com o íon Ni^{2+} que apresentou 100% de retenção nas faixas de pH 5 – 7 e 10 – 12.

Uma resina poliaminada altamente porosa foi preparada por Kawamura et al. (1993) para a adsorção de vários íons metálicos. Microesferas de quitosana foram reticuladas com éter diglicidiletlenoglicol, em seguida o produto reagiu com epiclorigrina e polietilenoimina, respectivamente. A seletividade foi dependente do pH, com a quantidade de íon metálico adsorvido diminuindo com o decréscimo do pH da solução. A ordem de seletividade de adsorção na resina em função da variação do pH foi $\text{Hg(II)} > \text{Cu(II)} > \text{UO}_2(\text{II}) > \text{Ni(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Zn(II)}$. Este material apresentou capacidade de adsorção muito maior que as resinas quelantes comerciais, para os citados íons metálicos.

A adsorção seletiva de íons metálicos em resina de ácido sulfônico utilizando quitosana como suporte, foi verificada no estudo de Kondo et al. (1997). Foram comparadas as características de adsorção de uma resina de quitosana e da nova resina N-(sulfopropil)-quitosana (PSC), ambas reticuladas com éter diglicidiletlenoglicol. Os resultados mostraram uma maior eficiência na adsorção dos íons Cu(II), Ni(II), Co(II) e Zn(II) pela resina PSC. A capacidade máxima de adsorção da PSC para o íon cobre (94 mg g^{-1}) foi aproximadamente 1,6 vezes maior do que a capacidade da resina de quitosana (60 mg g^{-1}); indicando que a PSC é uma excelente resina, com alta capacidade de adsorção e seletividade.

No estudo realizado por Inukai et al. (1998) foi sintetizada uma resina para adsorção de íons germânio (IV), a 2,3-dihidroxiopropil-quitosana, a partir da reação do 3-cloro-1,2-propanodiol com o polímero. O estudo do efeito do pH na adsorção dos semi-metais germânio (IV), telúrio (VI) e boro pelo adsorvente, revelou uma grande capacidade e alta seletividade na adsorção de germânio na faixa de pH ácido até levemente básico. A capacidade máxima de íons germânio adsorvida foi $101,7 \text{ mg g}^{-1}$ em pH 4.

A interação de íons Cu(II) com os derivados de quitosana N-(2-piridilmetil) e N-(4-piridilmetil) com mesmo grau de substituição foi investigada por Rodrigues et al. (1998). As capacidades de adsorção encontradas foram 104 mg g^{-1} e 45 mg g^{-1} para N-(2-piridilmetil)-quitosana (2PMC) e N-(4-piridilmetil)-quitosana (4PMC), respectivamente. A constante de adsorção foi maior para a 2PMC, sendo esta diferença atribuída à posição de substituição no anel da piridina; a 2PMC é um ligante bidentado e a 4PMC monodentado.

Baba et al. (1998) prepararam um derivado de quitosana, a N-(2-piridilmetil)quitosana, com o propósito de promover a adsorção seletiva de cobre (II) sobre ferro (III). Os resultados experimentais mostraram que o objetivo do estudo foi atingido com a introdução do anel piridínico na cadeia da quitosana; em concordância com a teoria HSAB, já que o cobre (II) e a piridina são classificados como um ácido e uma base de dureza intermediária, respectivamente.

O equilíbrio de adsorção de íons ouro(III) pela quitosana e pelo seu derivado N-carboximetil-quitosana (NCMC) foi estudado por Ngah e Liang (1999). As quantidades máximas de íons Au(III) adsorvidas foram $30,95 \text{ mg/g}$ de

quitosana e 33,90 mg/g de NCMC em pH 4 e 6, respectivamente. A capacidade de adsorção da quitosana foi menor em relação ao seu derivado, portanto, a NCMC possui melhor habilidade na adsorção de íons Au(III), possivelmente devido aos grupos carboxilatos presentes neste adsorvente.

Inoue et al. (1999) modificaram quimicamente a quitosana através da imobilização dos agentes complexantes ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) e ácido dietilenotriaminopentaacético (DTPA) para adsorção de vários íons metálicos, a partir de soluções diluídas de ácido sulfúrico. A incorporação destes ligantes aumentou a habilidade de adsorção da quitosana, tendo como exemplo a adsorção de Cu(II) que ocorreu em pH 0 – 2 para ambas as quitosanas modificadas, enquanto que para a quitosana original ocorreu em pH 4 – 6. A ordem de seletividade observada foi a mesma para as quitosanas modificadas tanto com EDTA como com DTPA: Ga(III) = In(III) = Fe(III) > Cu(II) = Mo(VI) > Ni(II) > V(IV) >> Zn(II) = Co(II) >> Al(III) >> Mn(II). Esta é a mesma ordem de estabilidade dos quelatos metálicos com estes agentes complexantes, sugerindo que a habilidade de quelação destes ligantes foi mantida após a imobilização na matriz polimérica da quitosana.

Bécker et al. (2000) realizaram estudos de adsorção de Ni(II), Zn(II) e Cd(II) por derivados de quitosana previamente reticulada com glutaraldeído, formaldeído e ácido tetraacético 1,3-diamino-propano. A capacidade de adsorção dos três metais estudados foi superior em relação à quitosana/glutaraldeído para os derivados ácido tetraacético/ácido carboxílico-4-tiazolidina-R e formaldeído/ácido tioglicólico, que apresentaram seletividade para os íons Ni(II) e Cd(II), respectivamente, a partir de soluções que continham Zn(II), Mg(II) e Ca(II) em

adição aos dois metais. O teste da capacidade de adsorção dos derivados glutaraldeído/N-metilglicina, glutaraldeído/N-acetilglicina e glutaraldeído/ácido carboxílico 2-pirazina, demonstraram capacidades equivalentes a da quitosana apenas reticulada com glutaraldeído.

A adsorção dos íons metálicos Cu(II), Cd(II) e Co(II) em microesferas híbridas de quitosana-alginato foi avaliada por Gotoh et al. (2004-b). O uso do ácido algínico e da quitosana simultaneamente na preparação de microesferas, diminuiu a mobilidade dos polímeros pela formação de uma estrutura rígida, devido à interação eletrostática entre os grupos carboxílicos do ácido algínico e os grupos amino da quitosana. De acordo com a isoterma de Langmuir, a capacidade máxima de adsorção das microesferas híbridas para Cu(II), Cd(II) e Co(II) foi 8,4; 6,6 e 3,2 mg g⁻¹, respectivamente; segundo os autores do estudo são valores comparáveis com os obtidos com microesferas de quitosana.

Varma et al. (2004) reportaram a complexação de vários íons metálicos por diversos derivados de quitosana. A N-(O-carboxibenzil)-quitosana preparada pela reação da quitosana com ácido ftalaldeídico, removeu na faixa de concentração estudada (200 – 500 mg L⁻¹) os íons Co(II), Ni(II), Cu(II), Pb(II) e UO(II) de soluções diluídas, sendo que a remoção completa de Cu(II) e Pb(II) ocorreu até mesmo em altas concentrações. Derivados de quitosana reticulada (CCTS) com éteres macrocíclicos, assim como 16-macroéter-dibenzo-5-acetato (CCTS-1) e 14-macroéter-dibenzo-3,5-di-tertbutil-4-diacetato (CCTS-2) apresentaram boa seletividade de adsorção para Pb(II) sobre Cu(II) e Cr(III), em pH 5,6. As capacidades de adsorção em mg de íon metálico/g de adsorvente foram 29,1 (Pb²⁺), 23,9 (Cu²⁺) e 17,3 (Cr³⁺) para CCTS-1; e 60,2 (Pb²⁺), 31,3 (Cu²⁺) e 30,5

(Cr³⁺) para CCTS-2. O derivado de quitosana obtido pela reação com pentano-2,4-diona mostrou capacidade 38 vezes maior que a quitosana na quelação dos íons Cu(II) e Co(II), na faixa de pH 3 –9. A N-cloroacetil-quitosana preparada pela reação com anidrido cloroacético, exibiu alta afinidade por cátions, assim como Cu(II) e Fe(III). A N-(2-hidroxi-3-metil-aminopropil)-quitosana possuiu melhor capacidade para adsorver Cu(II) e Hg(II) do que a quitosana. Os valores obtidos em pH 2,5 foram 357 mg g⁻¹ (Hg²⁺) e 135 mg g⁻¹ (Cu²⁺) para a quitosana e para o derivado foram 556 mg g⁻¹ (Hg²⁺) e 208 mg g⁻¹ (Cu²⁺).

Spinelli et al. (2004) sintetizaram um sal de amônio quaternário de quitosana, reticularam com glutaraldeído e realizaram estudos de equilíbrio de adsorção de Cr(VI) com o novo adsorvente. A capacidade de adsorção de Cr(VI) obtida no estudo foi de 30,2 mg g⁻¹ (0,58 mmol g⁻¹) e 68,3 mg g⁻¹ (1,31 mmol g⁻¹), em pH 9,0 e 4,5, respectivamente. O sal quaternário de quitosana em sua forma reticulada apresentou boa capacidade de adsorção de Cr(VI) e pode ser utilizado como um efetivo adsorvente para remoção do metal de soluções aquosas.

O trabalho de Beppu et al. (2004) investigou a adsorção de Cu(II) em soluções aquosas na faixa de pH 4 – 6 com membranas porosas de quitosana funcionalizadas com histidina. O estudo mostrou que a porosidade foi o fator que influenciou na capacidade máxima de adsorção de Cu(II) com as membranas de quitosana reticuladas com epicloridrina e com histidina imobilizada na matriz polimérica; membranas com alta porosidade apresentaram um aumento na capacidade de remoção do metal, enquanto que o oposto também foi verificado. Este efeito não foi observado para as membranas de quitosana naturais, ou seja, sem a funcionalização; o que segundo os pesquisadores indica que a quelação de

Cu(II) nas condições experimentais usadas (2 h), não dependeu da disponibilidade dos grupos quelantes na superfície do adsorvente, mas pode ter ocorrido nos sítios de adsorção que foram alcançados por efeitos difusionais.

Microesferas de quitosana aminadas foram utilizadas para estudos de adsorção e dessorção de Hg (II) por Jeon e Park (2005). A adsorção de Hg(II) não foi influenciada pela força iônica da solução e pela presença de interferentes: como material orgânico (ácido nitriloacético) e íons metálicos alcalinos-terrosos (Ca^{2+} e Mg^{2+}), sugerindo uma grande afinidade da quitosana aminada pelo íon metálico. As capacidades de adsorção encontradas em pH 7 para os estudos de adsorção de Hg(II) isoladamente e na coexistência de Ca(II) e Mg(II) foram 449 e 427 mg g^{-1} , respectivamente. Neste estudo, EDTA, HCl e HNO_3 foram usados para a dessorção dos íons Hg^{2+} das microesferas de quitosana, sendo encontrada uma dessorção de 95 % com EDTA 0,1 mol L^{-1} , enquanto com HCl 0,1 mol L^{-1} e HNO_3 0,1 mol L^{-1} 65 % e 61 % dos íons Hg^{2+} foram dessorvidos, respectivamente. Conseqüentemente, EDTA foi o dessorvente mais efetivo para os íons mercúrio.

Membranas de quitosana modificadas com vanilina foram utilizadas por Cestari et al. (2005) para estudar a cinética de adsorção de Cu(II) em solução aquosa em diversas temperaturas. O aumento da temperatura e do tempo de contato favoreceu a difusão dos íons Cu(II) para o interior das membranas, aumentando a quantidade de metal adsorvida (q_t), em $\mu\text{g mm}^{-2}$: 3,72 (25 °C); 4,98 (35 °C); 5,69 (45 °C); 9,90 (50 °C); 10,5 (55 °C) e 11,3 (60 °C), no tempo de contato de 360 min. De acordo com o estudo, a presença de moléculas orgânicas imobilizadas nas membranas, como a vanilina, parece ocasionar repulsão

eletrostática no interior da membrana, o que contribui para a criação de largos poros e assim, aumentar o grau de adsorção da membrana em relação às outras formas morfológicas da quitosana.

Li e Bai (2005) prepararam microesferas de quitosana–celulose não-reticuladas e reticuladas com éter diglicidiletilenoglicol, a partir de blendas de quitosana e celulose, para estudar a adsorção de íons Cu(II). Foi observado que a adsorção de Cu(II) pelas microesferas não-reticuladas foi bem descrita pela isoterma de Langmuir, com uma capacidade máxima de adsorção de $53,2 \text{ mg g}^{-1}$; enquanto que, no estudo com as microesferas reticuladas este modelo de isoterma não foi adequado para descrever a adsorção do metal. Segundo o estudo, a morfologia da superfície das microesferas de quitosana-celulose reticuladas apresentaram estrutura porosa e, desta forma não possuem condições homogêneas de adsorção, como requerido pelo modelo de isoterma de Langmuir. Portanto, a adsorção neste caso foi melhor descrita pelo modelo de Freundlich, de adsorção em superfícies heterogêneas.

A imobilização de nanopartículas de óxido de ferro (Fe_3O_4) na superfície da quitosana foi realizada por Chang e Chen (2005) com o propósito de desenvolver um adsorvente-nanomagnético para remoção de íons Cu(II). A quitosana foi inicialmente carboximetilada e então, as nanopartículas de Fe_3O_4 foram ligadas covalentemente na superfície polimérica via ativação com carbodiimida. O novo adsorvente se mostrou eficiente na remoção de Cu(II), apresentando uma capacidade máxima de adsorção de $21,5 \text{ mg g}^{-1}$ em pH 5. A velocidade de adsorção foi muito rápida, com o equilíbrio sendo atingido em torno de 1 min, devido à ausência de resistência interna para a difusão das partículas.

Wasikiewicz et al. (2005) investigaram a adsorção de vários íons metálicos por hidrogéis de carboximetil-quitina (CM-quitina) e carboximetil-quitosana (CM-quitosana). Segundo os pesquisadores, a carboximetilação da quitina e quitosana conduz à formação de materiais que são solúveis em praticamente toda a faixa de pH, sendo então necessária a reticulação dos materiais adsorventes obtidos. Neste estudo foi testada a reticulação através de radiação, o que resultou em hidrogéis, os quais estão reticulados tridimensionalmente através das cadeias dos polímeros. A adsorção mais efetiva foi observada para escândio e ouro, utilizando a CM-quitina e a CM-quitosana, respectivamente. Entretanto, foi realizado um estudo mais detalhado para a adsorção de ouro por ambos hidrogéis, onde obteve-se uma capacidade de adsorção máxima de $37,59 \text{ mg g}^{-1}$ para a CM-quitosana e $11,86 \text{ mg g}^{-1}$ para a CM-quitina, em pH entre 2 e 3. Os dois hidrogéis estudados podem ser usados como favoráveis adsorventes para a remoção de quantidades traço de íons ouro em soluções aquosas.

2.4. Alguns Aspectos dos Ligantes Utilizados neste Estudo

A Química Bioinorgânica busca compostos de baixa massa molar, capazes de modelar características estruturais e/ou funcionais de sistemas biológicos, em especial a ação dos metais nos sistemas vivos. Portanto, o trabalho desenvolvido pelos químicos bioinorgânicos consiste na síntese de ligantes que possuam grupos doadores análogos aos aminoácidos presentes no sítio ativo da enzima,

para que os complexos sintetizados a partir destes ligantes apresentem características físicas, estruturais e funcionais necessárias para um modelo biomimético (Osório, 2004). O Grupo de Pesquisas do Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia (LABINC) da Universidade Federal de Santa Catarina, vem estudando e desenvolvendo novos ligantes multidentados e seus complexos com propósitos biomiméticos para certas metaloenzimas, como por exemplo a galactose oxidase, catalase, catecol oxidase e fosfatase ácida púrpura.

Agora, os ligantes sintetizados no LABINC, 2-[bis-(piridilmetil)aminometil]-4-metil-6-formil-fenol (BPMAMFF) e 2-[2-(hidroxibenzil)-2-(piridilmetil)aminometil]-4-metil-6-formil-fenol (HBPAMFF) foram utilizados e avaliados para adsorção de íons metálicos, após a imobilização no biopolímero quitosana, com aplicação na Química Analítica. Os ligantes BPMAMFF e HBPAMFF (Figura 3) são de grande interesse pela possibilidade de serem seletivos para íons metálicos específicos, devido aos grupos doadores presentes em suas moléculas.

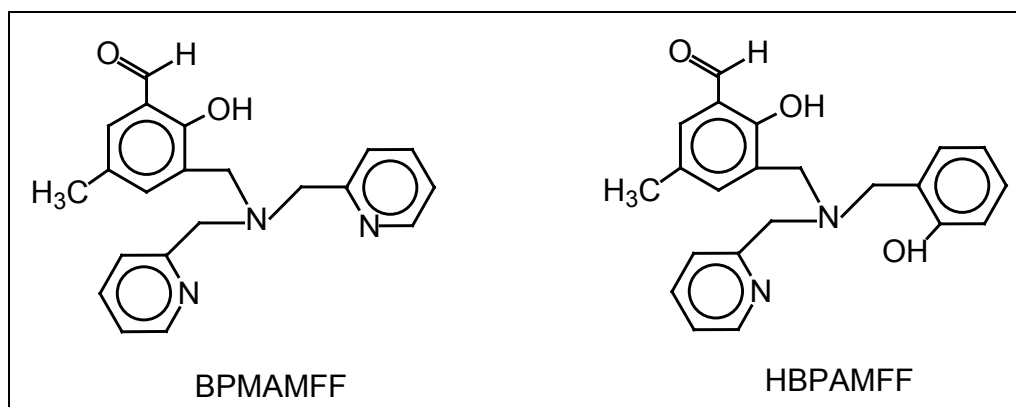


Figura 3. Estruturas dos ligantes BPMAMFF e HBPAMFF

A teoria descrita por Pearson fornece uma indicação do tipo de ligante que os íons metálicos terão preferência para coordenar, entretanto, deve-se salientar que o tamanho, a geometria e o número de coordenação do íon metálico podem modificar a seletividade esperada (Martell e Hancock, 1996). O ligante BPMAMFF possui átomos de nitrogênio doadores e portanto, coordena preferencialmente com íons metálicos classificados como intermediários por Pearson, assim como Ni(II) e Cu(II), estes doadores também podem ser úteis na complexação de íons metálicos macios, como Cd(II). A adição do braço fenólico, ou seja, do átomo de oxigênio doador na estrutura do ligante HBPAMFF, indica uma tendência para coordenar com íons metálicos duros, particularmente íons trivalentes, como Fe(III).

2.5. Mecanismos de Adsorção

Como relatado em vários estudos, o mecanismo de adsorção de íons metálicos (adsorvatos) em uma superfície sólida (adsorvente) pode ser de ordem física ou química.

Na adsorção física, a interação entre adsorvato e adsorvente ocorre através de forças de van der Waals ou interações dipolo-dipolo, com valores de entalpia de adsorção na faixa de 20 kJ mol^{-1} . A pequena variação de entalpia (ΔH) é insuficiente para romper as ligações químicas e portanto, uma molécula ou átomo fisicamente adsorvido retém a sua identidade, embora esta possa ser modificada pela presença dos campos de força do adsorvente (Atkins, 1999).

Na adsorção química ou quimiossorção, o adsorvato se une ao adsorvente através de ligações químicas covalentes e se acomodam em sítios com o maior número de coordenação. A entalpia da adsorção química é muito maior do que na adsorção física, com valores na ordem de 200 kJ mol^{-1} . De um modo geral, a adsorção química é um processo exotérmico e espontâneo (a temperatura constante), portanto a energia livre (ΔG) do sistema é negativa. Uma vez que a liberdade do adsorvato (desordem do sistema) é reduzida na adsorção, a variação de entropia (ΔS) é negativa e, para que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ seja negativa, é necessário que ΔH seja negativa. Podem ocorrer exceções, quando o adsorvato tem elevada mobilidade (maior grau de desordem do sistema), ou seja, ΔS é suficientemente positiva para superar a pequena variação de entalpia. Portanto, a entalpia depende do grau de cobertura da superfície do adsorvente e, é um indicativo do tipo de interação entre adsorvato e adsorvente (Atkins, 1999).

Basicamente, o mecanismo de adsorção pode ser descrito por três etapas consecutivas: 1) transferência de massa externa (ou filme) de moléculas do soluto, do corpo da solução para a superfície da partícula do adsorvente; 2) difusão para o interior da estrutura da partícula para os sítios de adsorção e, 3) etapa imensuravelmente rápida, onde ocorre a adsorção propriamente dita. A etapa 3 não oferece nenhuma resistência ao processo, sendo a transferência de massa e a difusão intrapartícula as etapas determinantes na velocidade de adsorção. Enquanto a transferência de massa ocorre em alguns minutos, a difusão intrapartícula leva algumas horas, constituindo a principal etapa do processo de adsorção, devido à estrutura interna altamente desenvolvida do adsorvente, com

um complexo trabalho de poros e canais recobrimdo inteiramente a partícula (McKay, 1996).

Os parâmetros preliminares que devem ser verificados para o desenvolvimento de um adsorvente são a capacidade ou afinidade do adsorvente pelo soluto, que é avaliada através de estudos de equilíbrio e a velocidade de adsorção, promovida por estudos cinéticos.

2.5.1. Isotermas de Adsorção

O equilíbrio de adsorção é a relação entre a quantidade de soluto adsorvida e a concentração deste remanescente na solução, é descrito matematicamente por uma isoterma, que indica a capacidade ou afinidade do adsorvente pelo adsorvato.

Os três tipos de isotermas mais comuns são os modelos das equações de Langmuir (L), Freundlich (F) e Redlich-Peterson (R), que estão ilustradas na Figura 4.

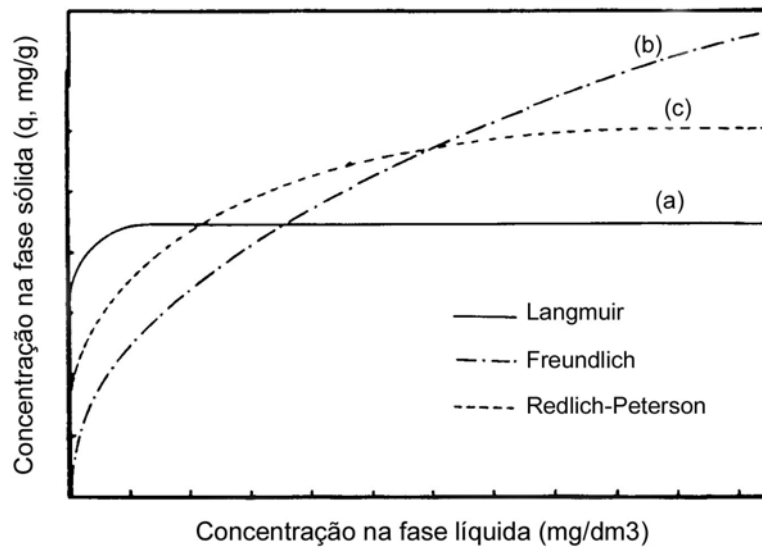


Figura 4. Ilustração dos plots do equilíbrio de adsorção proposto por (a) Langmuir, (b) Freundlich e (c) Redlich-Peterson. Fonte: McKay, 1996.

Tem-se também o modelo de isoterma linear, o qual descreve a acumulação do soluto pelo adsorvente como diretamente proporcional à concentração do mesmo na solução:

$$q_e = K_D \cdot C_e \quad (1)$$

onde q_e e C_e são a quantidade adsorvida (mg g^{-1}) e a concentração do adsorvato na solução (mg L^{-1}), ambas no equilíbrio, respectivamente; e K_D é a constante de proporcionalidade ou coeficiente de distribuição (Gharaibeh et al., 1998). Este tipo de isoterma indica uma interação não específica do soluto com o adsorvente (Gonzalez-Davila et al., 1990). A linearidade da isoterma sugere que a adsorção do soluto pode ser atribuída tanto à processos físicos quanto químicos; se a

adsorção fosse totalmente física, a isoterma apresentaria uma forma de S, enquanto que se a adsorção fosse totalmente uma quimiossorção, a isoterma linear originaria do zero. Na adsorção física, o soluto interage com o adsorvente por forças de van der Waals e não é fixado em um sítio específico; sendo que, na quimiossorção ocorre interação química do metal com o adsorvente através de sítios ou grupos funcionais específicos (Arican et al., 2002).

2.5.1.1. Isoterma de Langmuir

Langmuir assumiu que a superfície do adsorvente é uniforme com sítios de adsorção energeticamente idênticos. A equação (2) proposta por Langmuir para a adsorção homogênea é o mais importante modelo de adsorção em monocamada:

$$q_e = \frac{K_L \cdot C_e}{1 + a_L \cdot C_e} \quad (2)$$

onde K_L ($L \cdot g^{-1}$) e a_L ($L \cdot mg^{-1}$) são as constantes de Langmuir; K_L representa a adsorvidade do soluto e a_L indica a energia de adsorção. A relação K_L/a_L é definida como a capacidade máxima (q_m) da monocamada no adsorvente. Portanto, a equação (2) pode ser reescrita como:

$$q_e = \frac{K_L \cdot C_e \cdot q_m}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (3)$$

A isoterma de Langmuir (Figura 4) é caracterizada por um patamar que indica a adsorção em monocamada, inferida pelos sítios energeticamente idênticos. Quando a concentração $C_e \rightarrow 0$, então $1 + K_L.C_e \rightarrow 1$, e neste caso a equação (3) se torna uma isoterma linear $q_e = K_L.C_e.q_m$, obedecendo a lei de Henry para soluções diluídas. Por outro lado, quando a concentração C_e é elevada, $1 + K_L.C_e \rightarrow K_L.C_e$, a equação de Langmuir se torna $q_e = q_m$ (McKay, 1996).

2.5.1.2. Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich (Figura 4) descreve o equilíbrio em superfícies heterogêneas e por esta razão, não assume uma capacidade de adsorção em monocamada. A equação de Freundlich prediz que a concentração do adsorvato na superfície do adsorvente aumentará tanto quanto aumentar a concentração do adsorvato na solução:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{b_F} \quad (4)$$

onde K_F e b_F são as constantes de Freundlich, K_F ($L \text{ mg}^{-1}$) representa a capacidade do adsorvente e b_F (adimensional) é o fator que indica a heterogeneidade da superfície do adsorvente. Os valores de b_F variam entre 0 e 1;

quanto mais heterogênea a superfície, mais o valor de b_F se aproximará de zero (McKay, 1996).

Esta isoterma descreve a adsorção em superfícies “amorfas”, onde a quantidade adsorvida é a somatória da adsorção em todos os sítios, cada um possuindo uma energia de ligação (Ng et al., 2002).

A isoterma de Freundlich é largamente recomendada para estudos em superfície heterogênea, entretanto, este modelo não converge com a lei de Henry em baixas concentrações do adsorvato, ou seja, em baixa cobertura da superfície do adsorvente, portanto não descreve adequadamente o equilíbrio quando $q \rightarrow 0$ (McKay, 1996).

2.5.1.3. Isoterma de Redlich-Peterson

A isoterma de Redlich e Peterson é uma equação mais geral do que os modelos de Langmuir e Freundlich, sendo obtida através da equação (5):

$$q_e = \frac{K_R \cdot C_e}{1 + b_R \cdot C_e^\beta} \quad (5)$$

Esta isoterma contém três constantes, K_R , b_R e β . O gráfico desta isoterma (Figura 4) mostra que um “patamar” é alcançado após um aumento contínuo na curva, indicando a ocorrência de várias camadas de adsorção. Esta isoterma

descreve o equilíbrio para superfícies heterogêneas, portanto contém o fator β de heterogeneidade. A isoterma de Redlich-Peterson converge com a lei de Henry em baixas concentrações, entretanto, não possui uma grande aplicação prática como as isotermas de Langmuir e de Freundlich, devido à inconveniência de se determinar o valor de três constantes (McKay, 1996).

2.5.1.4. Análise das Isotermas de Adsorção

Normalmente, no processo de adsorção, os modelos de isoterma mais empregados para interpretar os dados experimentais são os de Langmuir e de Freundlich, devido a facilidade de transformar estas equações para a forma linear e assim estimar graficamente os parâmetros de adsorção.

No modelo de Langmuir, a constante K_L e a quantidade máxima adsorvida (q_m) podem ser obtidas através de linearizações da equação de Langmuir (3), representadas pelas equações (6) e (7):

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot C_e \cdot q_m} + \frac{1}{q_m} \quad (6)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (7)$$

O plote tanto de C_e/q_e vs C_e quanto de $1/q_e$ vs $1/C_e$, fornece os valores de K_L e q_m através dos coeficientes linear e angular das retas obtidas (McKay, 1996; Ng et al., 2002).

A equação de Freundlich (3) pode ser linearizada pela aplicação de logarítimos (Equação 8) para a obtenção dos parâmetros K_F e b_F , a partir dos coeficientes linear e angular, respectivamente, do plote de $\log q_e$ vs $\log C_e$ (McKay, 1996).

$$\log q_e = \log K_F + b_F \cdot \log C_e \quad (8)$$

Embora, ambas as isotermas possam ser linearizadas de modo que seus dois parâmetros sejam facilmente determinados, tem-se também o método de regressão não-linear. Este método considera os desvios sistemáticos da isoterma ajustada e é aplicado principalmente para isotermas com três ou mais parâmetros ajustáveis, onde não é possível estimá-los por simples regressão linear. Neste caso, a escolha do modelo de isoterma, bem como o ajuste dos dados para determinação dos parâmetros é realizada em função da equação que melhor reproduzir os dados experimentais, ou seja, menor desvio médio relativo. Embora o desvio médio relativo indique um bom ajuste dos dados experimentais da isoterma, este não fornece uma indicação do erro associado na determinação dos parâmetros individuais. Normalmente, estes erros poderão ser maiores, mesmo tendo um desvio médio pequeno. Por exemplo, o parâmetro de adsorção K_L é melhor determinado a partir do coeficiente angular da isoterma de adsorção em

concentrações relativamente baixas. No entanto, este coeficiente fornece como produto $K_L q_m$, e não apenas K_L . Para separar estes dois parâmetros, é necessário conhecer a capacidade máxima de adsorção q_m , e este pode ser determinado com precisão em altas concentrações, onde o coeficiente angular se aproxima de zero. Se os dados experimentais estão numa faixa intermediária de concentração, é difícil separar K e q_m , e portanto, existirá um erro maior na determinação dos dois parâmetros (Klug et al., 1998).

2.5.2. Cinética de Adsorção

A remoção do adsorvato pelo adsorvente envolve etapas que transferem o soluto do corpo da solução para sítios específicos no interior das partículas, assim como etapas que ocorrem no próprio processo de adsorção. No caso da adsorção física, a própria adsorção pode ser considerada como uma etapa instantânea, e neste caso, a cinética é controlada principalmente pela resistência da transferência de massa. No caso de reações químicas, a própria cinética da reação pode interferir no controle da velocidade de adsorção (Guibal, 2004).

Com o objetivo de avaliar o mecanismo que controla o processo de adsorção, assim como a transferência de massa e as reações químicas, diversos modelos cinéticos são usados para testar os dados experimentais. Muitos modelos cinéticos rígidos, como de difusão em superfície homogênea, de difusão em poros e de difusão heterogênea foram muito aplicados para descrever o transporte de

moléculas para o interior das partículas do adsorvente, entretanto, a complexidade matemática destes modelos limitam a sua utilização prática (Wu et al., 2001).

Alternativamente, é possível analisar a cinética de adsorção com modelos mais simples, como os das equações de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem.

A equação de pseudo-primeira-ordem está representada pela equação (9):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (9)$$

onde k_1 é a constante de velocidade da adsorção de pseudo-primeira-ordem, q_t é a quantidade adsorvida no tempo t e q_e denota a quantidade adsorvida no equilíbrio. Após a integração e aplicação das condições iniciais $q_t = 0$ no $t = 0$ e $q_t = q_t$ no $t = t$, a equação (9) se torna:

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} \cdot t \quad (10)$$

O plote de $\log (q_e - q_t)$ vs t fornece o valores de k_1 e q_e (Wu et al., 2001).

A equação de pseudo-segunda-ordem baseada na capacidade de adsorção no equilíbrio pode ser expressa pela equação (11):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (11)$$

onde k_2 é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda-ordem.

Integrando a equação (11) e aplicando as condições iniciais, tem-se:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 \cdot t \quad (12)$$

Ou equivalentemente:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (13)$$

Ao comparar as equações (12) e (13) pode-se notar que a última apresenta uma vantagem, k_2 e q_e podem ser obtidos a partir do intercepto e da inclinação do gráfico de (t/q_t) vs t , sendo que não existe a necessidade de se conhecer nenhum parâmetro previamente (Ho e Mckay, 1999; Wu et al., 2001).

Devido ao fato das duas equações citadas anteriormente não possibilitarem uma confirmação do mecanismo de adsorção, outro modelo simplificado pode ser testado, o de difusão intrapartícula. De acordo com este modelo, a aproximação fracional para mudanças no equilíbrio ocorre de acordo com a função $(Dt/r^2)^{1/2}$, onde r é o raio da partícula e D indica a difusão do soluto na partícula. A

velocidade inicial da difusão intrapartícula pode ser determinada pela linearização (plote de q_t vs $t^{1/2}$) da curva obtida pela equação (14):

$$q_t = f(t^{0,5}) \quad (14)$$

Estudos têm mostrado que a adsorção pode ocorrer em duas ou mais etapas. A primeira, é a adsorção na superfície externa (etapa instantânea); a segunda, é a adsorção gradual, onde a velocidade da difusão intrapartícula é controlada e a terceira, é o estágio final de equilíbrio, onde a difusão intrapartícula começa diminuir lentamente devido às concentrações extremamente baixas do soluto na solução (Wu et al.,2001). Quando a difusão intrapartícula controla o processo cinético de adsorção, o gráfico de q_t vs $t^{0,5}$ fornece uma reta que passa pela origem (Gupta e Bhattacharyya, 2005)

Uma boa correlação dos dados experimentais indica qual o modelo mais adequado para avaliar a adsorção de um soluto pelo adsorvente estudado.

2.6. Aspectos Tóxicos dos Íons Metálicos

Embora os metais sejam considerados poluentes, é importante reconhecer que eles são elementos naturais. Portanto, a geração de efluentes por certas atividades industriais, tem contribuído de forma significativa para o aumento da

poluição aquática por metais, tornando-se um sério problema ambiental que vem se intensificando nos últimos anos (Walker et al., 1996).

Uma vez no meio aquático, os metais podem permanecer em solução como íons livres ou na forma de complexos aniônicos solúveis, orgânicos ou inorgânicos. Complexos insolúveis orgânicos ou de ânions inorgânicos, tais como carbonatos, precipitam e se depositam no sedimento. A captação de metais pelos organismos ocorre principalmente na forma de ânions livres, através da superfície respiratória ou atravessando diretamente as membranas das plantas e das bactérias; muitos metais também são transferidos na forma orgânica via cadeia alimentar (Hodson, 1988).

Muitos íons metálicos são altamente tóxicos, podendo se acumular nos organismos vivos causando várias desordens e doenças. Vários estudos têm demonstrado que a toxicidade causada por certos íons metálicos pode desencadear um processo carcinogênico. Os mecanismos pelos quais os metais podem induzir transformações na célula não estão totalmente esclarecidos; entretanto, a capacidade que os metais possuem de interferir no processo de formação de radicais livres pode estar relacionado com a indução da carcinogênese. Tem sido demonstrado que metais como ferro, cobre, cádmio, cromo, níquel, entre outros, possuem a capacidade de produzir espécies reativas de oxigênio, que podem perturbar o equilíbrio celular a favor da toxicidade (Stohs e Bagchi, 1995).

2.6.1. Cobre (II)

O cobre é um metal largamente distribuído na natureza, sendo um nutriente essencial para o funcionamento de algumas enzimas no corpo humano em pequenas quantidades, entretanto, a ingestão de quantidades elevadas do elemento é prejudicial ao organismo. A toxicidade deste metal está relacionada com a capacidade que o elemento possui de catalisar a formação de radicais livres. O efeito nocivo mais pronunciado do excesso de cobre é a doença de Wilson, caracterizada pela falta de coordenação motora e deteriorização mental progressiva (Galaris e Evangelou, 2002; Santos Jr. et al., 2002).

De acordo com a Agência de Proteção Ambiental (EPA) dos Estados Unidos, o nível de contaminante máximo (MCL) para o cobre em água potável é $1,3 \text{ mg L}^{-1}$; a exposição à níveis superiores ao MCL em curtos períodos pode causar distúrbios gastrointestinais e em longos períodos causa danos aos rins e ao fígado (EPA, 2004). No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, regulamentou pela resolução Nº 357 de 17 de março de 2005, que a quantidade máxima permitida de cobre dissolvido em águas doces é de $0,009 \text{ mg L}^{-1}$ (CONAMA, 2005).

O cobre também é tóxico em baixas concentrações para o meio aquático, inibindo o crescimento e o desenvolvimento natural de plantas e organismos (Dabrowski et al., 2004).

É um dos metais mais utilizados, principalmente nas indústrias elétricas, de galvanoplastia, de fertilizantes, em atividades de mineração e refino de metais, na

purificação da água como algicida, entre outras aplicações (Nghah et al., 2002; Yantasee et al., 2004). Portanto, as principais fontes de contaminação ambiental por cobre são os efluentes industriais e a incineração de materiais que contêm o metal; o efluente de uma indústria de galvanoplastia, por exemplo, contém em média 55 – 60 mg de Cu (II) por litro (Dabrowski et al., 2004).

O cobre é um cátion ácido que necessita de soluções ácidas para ser encontrado como cátion livre, o que pode ser verificado na Figura 5. Ao aumentar o pH do meio, aumenta-se a concentração do cátion básico CuOH^+ e pode ocorrer a precipitação de sais básicos de cor azul pálido antes que o hidróxido $\text{Cu}(\text{OH})_2$ precipite em pH próximo de 5,5. O hidróxido se dissolve em meios muito básicos, originando a espécie solúvel CuO_2^{2-} , de cor azul, coexistindo com o ânion HCuO_2^- (Burriel et al., 2001). A Figura 5 ilustra o diagrama de espécies de cobre (II) em função do pH.

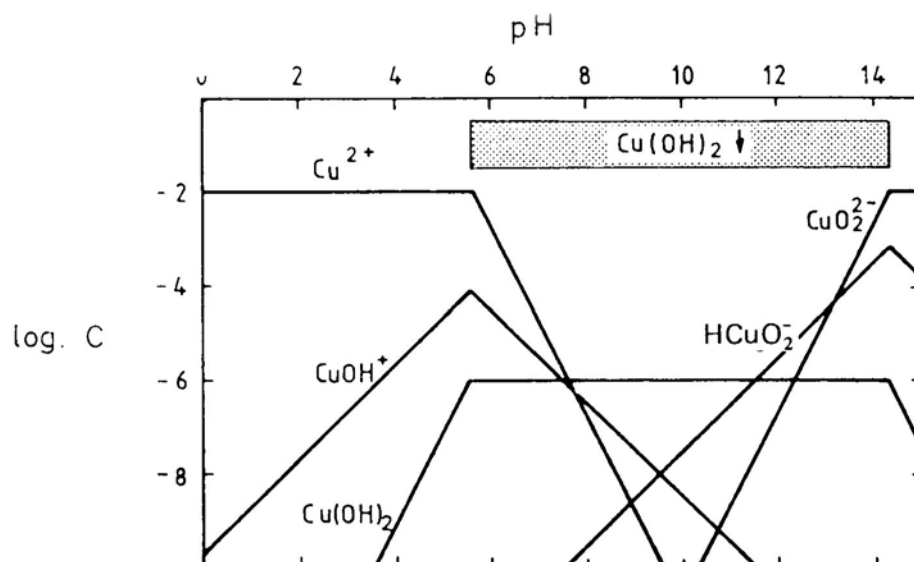


Figura 5. Diagrama log C em função do pH para Cu(II). Fonte: Burriel et al., 2001

O Cu(II) possui grande tendência para formar complexos, geralmente coloridos (verde, azul ou amarelo); forma quelatos de interesse analítico com vários reativos orgânicos, como α -benzoioxima (cuprón), dietilditiocarbamato sódico e ditioamida (Burriel et al., 2001).

2.6.2. Cádmio (II)

O cádmio é um elemento não essencial abundante, que é continuamente acumulado no ambiente como resultado da atividade industrial. É um dos metais mais tóxicos para todos os sistemas vivos, conseqüentemente, a remoção do cádmio do meio ambiente tem sido considerada como de alta prioridade (Gomez-Salazar et al., 2003). O cádmio possui habilidade de se fixar intracelularmente através de ligações com proteínas de baixa massa molar, sendo que a sua acumulação no corpo humano ocorre principalmente no fígado e nos rins, acarretando sérios problemas de intoxicação (Wang et al., 1999).

A Agência de Proteção Ambiental (EPA) dos Estados Unidos regulamentou o MCL em água potável para o cádmio, $0,005 \text{ mg L}^{-1}$ (5 ppb), sendo que os efeitos da exposição à níveis maiores que o MCL em períodos de tempo relativamente pequenos são náusea, vômito, diarreia, salivação, câibras musculares, distúrbios sensoriais e no fígado, convulsões, choque e falência renal (EPA, 2004). No Brasil, o CONAMA, regulamentou pela resolução Nº 357 de 17 de março de 2005,

que o valor máximo permitido de cádmio total em águas doces é de 0,001 mg L⁻¹ (CONAMA, 2005).

O cádmio ocorre naturalmente em minérios de zinco, cobre e chumbo, portanto, a contaminação da água ocorre principalmente através dos efluentes de indústrias metalúrgicas e de mineração; os compostos de cádmio também são largamente utilizados em baterias, pigmentos e fertilizantes agrícolas (EPA, 2004). Uma das principais fontes de exposição diária ao cádmio é a alimentação, com uma ingestão diária de 10 – 35 µg, sendo que o tempo de meia-vida biológico é longo nos seres humanos, de 10 – 35 anos, onde os rins são o principal alvo orgânico afetado pela toxicidade deste metal. Existem evidências de que o cádmio é carcinogênico através da inalação de ar e/ou fumaça contaminada com o metal, todavia, não há indícios de sua carcinogenicidade pela ingestão oral (WHO, 2004). O cádmio está presente na água nas formas tanto de íon livre como de complexos com ligantes orgânicos e inorgânicos; as formas complexadas de Cd(II) adsorvidas em vários materiais são menos tóxicas que os íons livres (Dabrowski et al., 2004).

O Cd²⁺ é um cátion ácido, de acidez parecida com a do Cu²⁺; o hidróxido precipita a um pH próximo de 8. São conhecidos os cátions básicos CdOH⁺, Cd₂OH³⁺, a espécie neutra Cd(OH)₂ e o ânion HCdO₂⁻; a concentração de todas as espécies é relativamente baixa, o ânion alcança uma concentração máxima em meios alcalinos de 10^{-4,5}, o que indica que o hidróxido Cd(OH)₂ é praticamente insolúvel em bases fortes. O Cd²⁺ apresenta certa tendência para formar compostos covalentes, de modo que numerosos complexos são formados, sendo

os mais importantes analiticamente $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ e CdI_4^{2-} (Burriel et al., 2001). O comportamento ácido-base do cádmio está ilustrado na Figura 6.

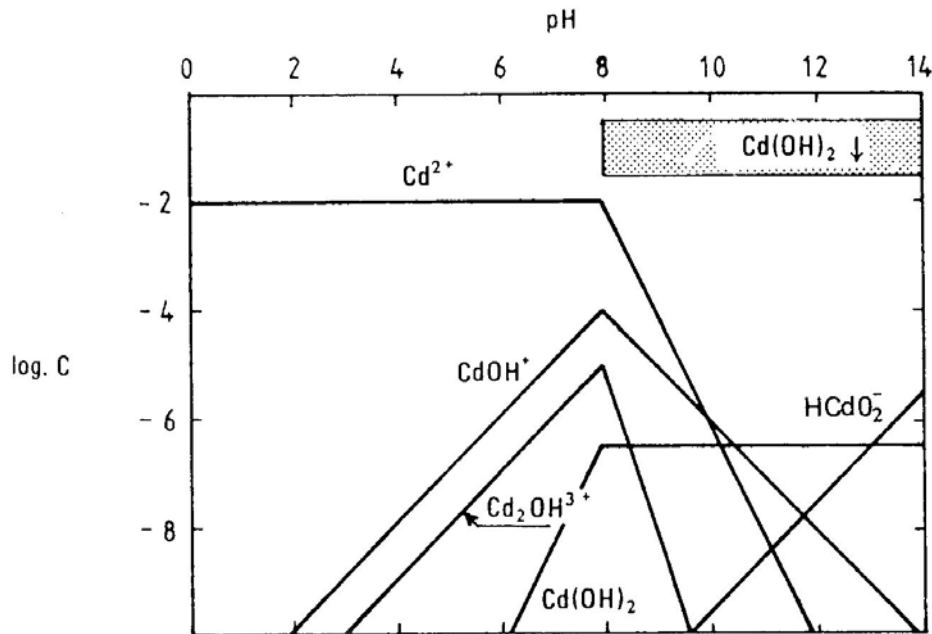


Figura 6. Diagrama log C em função do pH para Cd(II). Fonte: Burriel et al., 2001

2.6.3. Níquel (II)

O níquel é um metal encontrado em depósitos naturais como minério, sendo que a maior aplicação do níquel está na produção de aço inoxidável e outras ligas. Os compostos de níquel podem ser produzidos como produtos secundários durante vários processos industriais que usam níquel como

catalisador, assim como no refino do petróleo e na hidrogenação de óleos e gorduras (EPA, 2004).

O MCL para o níquel em água potável (regulamentado pelo EPA) é de 0,1 mg L⁻¹. Não tem sido relatado nenhum problema de saúde com a exposição à níveis acima do MCL em curtos períodos de tempo. Entretanto, com a exposição por longos períodos à níveis superiores ao MCL, o níquel tem potencial para causar alguns problemas como irritações de pele, diminuição de massa corporal, danos ao fígado e ao coração (EPA, 2004). No Brasil, o valor máximo permitido de níquel total em águas doces pelo CONAMA é de 0,025 mg L⁻¹, de acordo com a resolução N^o 357 de 17 de março de 2005 (CONAMA, 2005).

O Ni²⁺ é um cátion ligeiramente ácido, bastante estável em meio aquoso. O hidróxido, de cor verde, precipita em pH 7 (em algumas ocasiões com co-precipitação de sais básicos do cátion NiOH⁺), este hidróxido não é solúvel no excesso de álcali, mas em elevadas concentrações de OH⁻ origina-se na solução uma pequena concentração do ânion HNiO₂⁻. Também existe a espécie solúvel Ni(OH)₂, em pequena concentração em praticamente toda a faixa de pH. O Ni²⁺ forma complexos de número de coordenação 4 e 6, estáveis e muito difíceis de oxidar, os mais importantes analiticamente são os complexos com amônia (azul), com cianeto (amarelo) e com ânions orgânicos polihidroxilados (verdes) (Burriel et al., 2001).

A Figura 7 ilustra o diagrama de espécies do Ni(II) em função do pH.

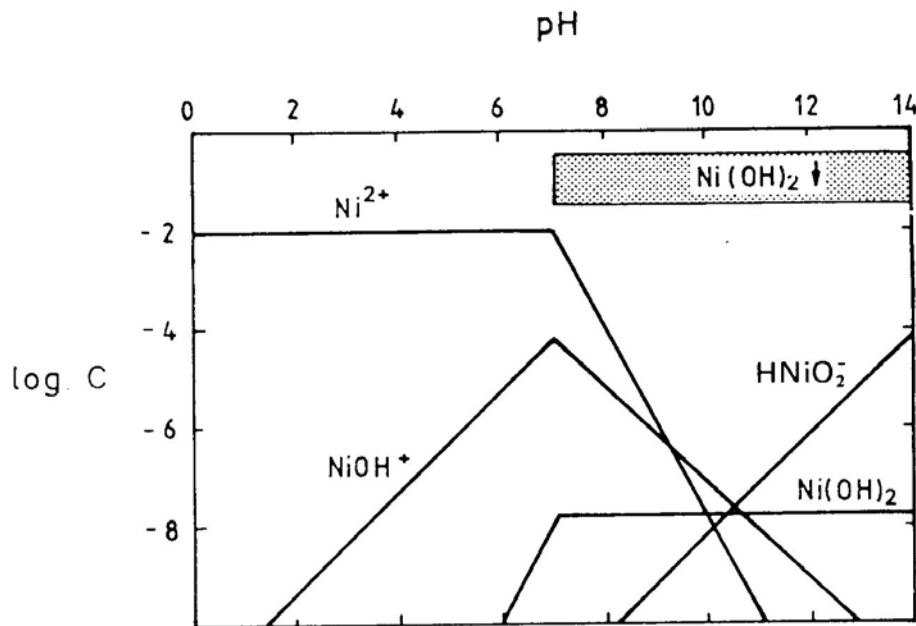


Figura 7. Diagrama log C em função do pH para Ni(II). Fonte: Burriel et al., 2001

2.6.4. Ferro (III)

O ferro é um dos metais mais abundantes na natureza e é essencial para a maioria dos organismos. O corpo humano contém cerca de 4g de ferro, sendo que 60% do total está associado com a hemoglobina, facilitando o transporte do oxigênio. A nível celular o ferro catalisa algumas reações, resultando na geração

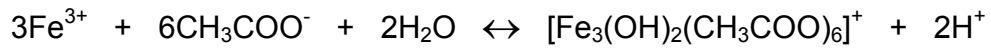
de radicais livres de oxigênio, particularmente o radical hidroxil, que potencialmente pode causar dano oxidativo celular (Bury e Grosell, 2003)

O EPA regulamenta o ferro como um contaminante secundário, que não oferece riscos à saúde humana, mas que acarreta vários problemas nos sistemas públicos de tratamento de água, assim como efeitos estéticos (cor, odor e sabor) e efeitos técnicos (riscos aos equipamentos de água ou interferência no tratamento de outros contaminantes primários). O nível de contaminante máximo secundário (MCLS) para o ferro total é de $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ (EPA, 2004). No Brasil, o valor máximo permitido de ferro dissolvido em águas doces também é de $0,3 \text{ mg L}^{-1}$, regulamentado pelo CONAMA, de acordo com a resolução Nº 357 de 17 de março de 2005 (CONAMA, 2005).

Os compostos de Fe(III) são mais abundantes e importantes analiticamente que os de Fe(II). O Fe^{3+} é um cátion mais ácido que o Fe^{2+} , em consequência necessita de maior acidez para a sua estabilização em meio aquoso. Em valores de pH próximos de 2, ocorre a precipitação do hidróxido $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — na realidade é um óxido hidratado — que é estável em meio alcalino. São conhecidas as espécies básicas $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ e $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, cujas concentrações podem ser importantes em meios pouco ácidos (Burriel et al., 2001).

O Fe^{3+} forma complexos bastante estáveis, alguns pela sua forte coloração (com férron ou ácido 7-iodo-8-hidroxiquinoleína-5-sulfônico, com tiocianato e com ácido sulfosalicílico) são utilizados em reações de identificação do cátion e, outros que se originam com ânions (fluoreto, fostato, pirofosfato, tartarato, citrato, etc.) para evitar certas reações ou precipitações (Burriel et al., 2001).

O Fe^{3+} também forma complexo com acetato de sódio, de coloração marrom-avermelhado:



onde a reação é conduzida à um equilíbrio, porque se forma um ácido forte que decompõe o complexo. Se o reagente for adicionado em excesso, o acetato de sódio atua como tampão e a reação torna-se completa (Vogel, A. I.; 1981).

A Figura 8 apresenta o diagrama de espécies de Fe(III) em função do pH.

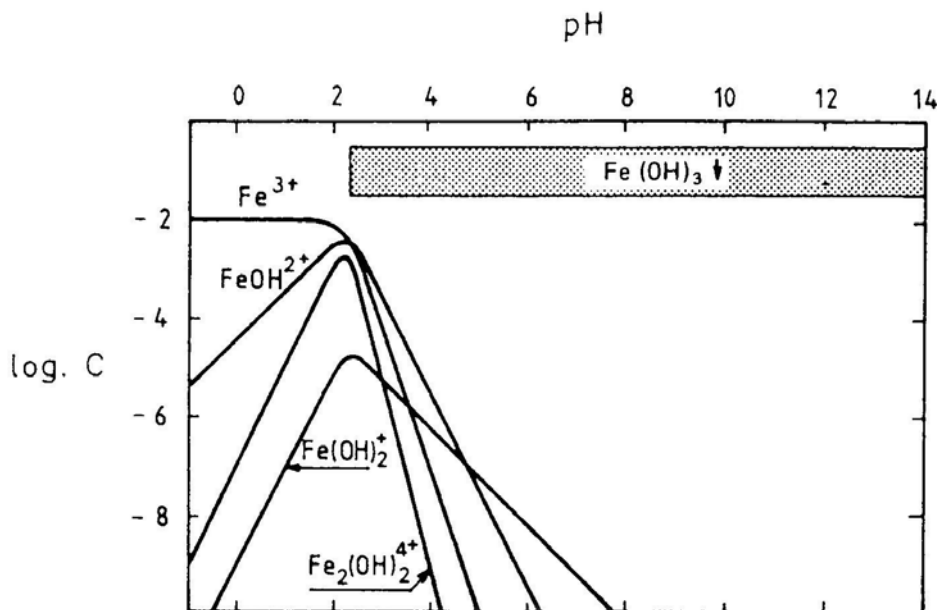


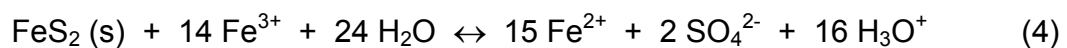
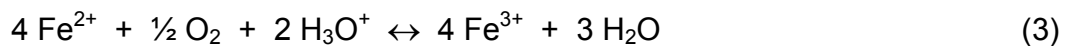
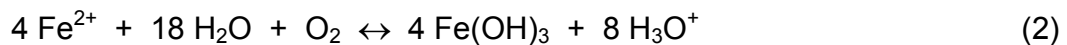
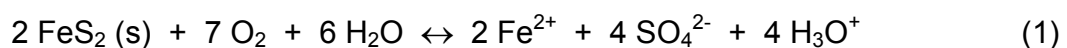
Figura 8. Diagrama log C em função do pH para Fe(III). Fonte: Burriel et al., 2001

2.6.4.1 Água de Drenagem Ácida de Mina

A água de drenagem ácida de mina (DAM) é um dos mais graves impactos ambientais associados à atividade de mineração, já que constitui uma das maiores fontes de contaminação dos recursos hídricos (Watten et al., 2005). O carvão mineral representa dois terços dos recursos energéticos não-renováveis nacionais, suas reservas são vinte vezes maiores do que as de petróleo e setenta e cinco vezes superiores às de gás natural, sendo que o Estado de Santa Catarina dispõe de 13% do total das reservas do país (Campos et al., 2003). As reservas carboníferas do Estado estão localizadas dentro das bacias hidrográficas dos Rios Araranguá, Urussanga e Tubarão, com atividades de mineração e beneficiamento nos municípios de Criciúma, Içara, Urussanga, Siderópolis, Lauro Müller e Alfredo Wagner (Benassi, 2004). A extração, processamento e o uso do carvão mineral resultam em efluentes altamente tóxicos, caracterizados pela elevada acidez e a alta concentração de metais, sendo os principais Fe, Al e Mn (Fávere et al., 2004).

A DAM é resultado da oxidação de minerais sulfetados, principalmente a pirita (FeS_2), quando estes são expostos à ação da água, oxigênio e bactérias; a oxidação da pirita produz H_2SO_4 , reduzindo assim o pH da solução para valores < 4, o que provoca a dissolução de metais em níveis tóxicos. Baixos valores de pH contribuem para o desenvolvimento de bactérias que têm a habilidade de oxidar Fe(II) aquoso para Fe(III), o qual é o principal agente oxidante da pirita, em ambientes aeróbicos e anaeróbicos (Doye e Duchesne, 2003).

A pirita é rapidamente oxidada e dissociada quando exposta ao ar e à água, liberando Fe^{2+} (reação 1), que é oxidado a Fe^{3+} e precipitado na forma de hidróxido (reação 2); em seguida inicia-se um ciclo, em meio ácido o Fe^{2+} é oxidado a Fe^{3+} aquoso (reação 3), que na sequência é reduzido pela pirita (reação 4), liberando Fe^{2+} e acidez adicional (Benassi, 2004):



O tratamento convencional destes efluentes é a sua neutralização e co-precipitação dos metais, sendo portanto, um método limitado, já que apresenta diferentes eficiências na remoção dos íons metálicos devido à solubilidade de cada elemento ser dependente do pH (Lee et al., 2002). A adsorção é uma técnica alternativa para a remoção de metais do meio aquoso, sendo promissora no tratamento de efluentes de atividades de mineração.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Este trabalho teve por objetivo a modificação química da superfície do biopolímero quitosana (QTS) com os ligantes 2-[bis-(piridilmetil)aminometil]-4-metil-6-formil-fenol (BPMAMFF) e 2-[2-(hidroxibenzil)-2-(piridilmetil)aminometil]-4-metil-6-formil-fenol (HBPAMFF). Após as modificações da quitosana e as respectivas caracterizações, o propósito deste trabalho foi estudar o equilíbrio de adsorção dos íons metálicos Cu(II), Cd(II) e Ni(II) pela quitosana modificada com o ligante BPMAMFF (QTS-BPMAMF) e dos íons Fe(III) e Cu(II) com o ligante HBPAMFF (QTS-HBPAMF).

3.2. Objetivos Específicos

- Modificar a superfície da quitosana com os ligantes BPMAMFF e HBPAMFF;
- Caracterizar a quitosana modificada através de análises de infravermelho (IV), ressonância magnética nuclear de ^{13}C no estado sólido (RMN ^{13}C), análise térmica (DSC e TGA) e análise elementar (CHN);

- Reticular com glutaraldeído os derivados de quitosana obtidos para evitar a solubilização do adsorvente em meio ácido, seguida da redução com borohidreto de sódio;
- Estudar a dependência do pH na adsorção dos íons metálicos por ambos os derivados de quitosana;
- Realizar experimentos cinéticos para a determinação do tempo de contato suficiente para alcançar o equilíbrio de adsorção dos íons metálicos e avaliar o melhor modelo cinético para ajustar os dados experimentais;
- Estudar o equilíbrio de adsorção dos íons metálicos para a determinação da capacidade máxima de adsorção e da constante de equilíbrio de adsorção;
- Caracterizar os complexos paramagnéticos de Cu(II) e Fe(III) formados através de análise de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) no estado sólido;
- Verificar a seletividade dos derivados de quitosana para os íons metálicos estudados através de análise de energia dispersiva de raios-X (EDX);
- Realizar estudos de dessorção dos íons metálicos para possibilitar o reuso dos adsorventes;
- Avaliar a adsorção do íon metálico Fe(III) empregando uma amostra de efluente de mineração de carvão com a QTS-HBPAMF.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Materiais

A quitosana com grau de desacetilação de 90% foi adquirida da empresa Purifarma (São Paulo – SP). Os ligantes BPMAMFF e HBPAMFF foram preparados no laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia (LABINC) da Universidade Federal de Santa Catarina, de acordo com reações específicas (Uozumi et al., 1998; Karsten et al., 2002; Jovito et al., 2005).

As soluções-estoque (1000 mg L^{-1}) dos íons Cd(II), Ni(II) e Fe(III) foram preparadas a partir da diluição em água destilada de ampolas de Titrisol (Merck) dos respectivos metais. A solução-estoque do íon metálico de Cu(II) foi preparada a partir da dissolução de uma quantidade apropriada de sulfato de cobre de grau analítico e padronizada com uma solução padrão de EDTA $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Soluções padrão de trabalho dos íons metálicos foram preparadas a partir da diluição da solução estoque com água destilada. Todos os demais reagentes utilizados eram de grau analítico.

4.2. Instrumentação

Análises elementares de C, H e N foram realizadas em um Analisador Elementar CHNS/O Carlo Erba, modelo EA 1110, disponível na Central de Análises do Departamento de Química, da UFSC.

Espectros de Infravermelho foram obtidos em pastilhas de KBr, empregando um espectrofotômetro com transformada de Fourier, System 2000 FT-IR da Perkin Elmer, disponível na Central de Análises do Departamento de Química, da UFSC.

Análises de DSC e TGA foram realizadas utilizando os equipamentos DSC-50 Shimadzu e TG-50 Shimadzu, respectivamente, disponíveis na Central de Análises do Departamento de Química, da UFSC. No DSC, a varredura foi realizada na faixa de temperatura de 25 - 500 °C, com velocidade de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob atmosfera de nitrogênio.

Análises de ressonância magnética nuclear de ¹³C no estado sólido (RMN ¹³C) foram realizadas em um espectrômetro Oxford, modelo AS 400, operando a 400 MHz, disponível na Central de Análises do Departamento de Química, da UFSC.

Espectros de EPR foram obtidos em um espectrômetro Bruker, modelo ESP 300E, disponível na Universidade Federal do Paraná, sob a responsabilidade do prof. Dr. Antônio S. Mangrich.

Um espectrômetro de energia dispersiva de raios-X Philips XL-30, disponível no laboratório de materiais (LabMAT) da UFSC, foi utilizado para a obtenção dos espectros de EDX.

Os experimentos de adsorção foram realizados em um banho termostaticado com agitação controlada, Shaker Bath da Lab-Line.

Um espectrômetro de absorção atômica (F AAS), Varian Spectra AA 50, equipado com um atomizador com chama e lâmpadas de catodo oco dos metais estudados, foi empregado para a quantificação dos íons metálicos em solução aquosa.

Para determinação dos íons metálicos no efluente de mineração de carvão foi utilizado um espectrômetro de emissão óptica em plasma indutivamente acoplado (ICP OES) Varian, modelo Vista Pró axial, disponível no Instituto de Tecnologia do Paraná (Tecpar).

4.3. Modificação química da quitosana

Nas duas modificações realizadas, a quitosana foi utilizada em uma proporção de 1 mmol de grupos amino para 1,5 mmol dos ligantes (BPMAMFF e HBPAMFF) solubilizados em metanol, então os sistemas foram mantidos sob agitação por 16 horas e em refluxo por 18 horas. Os produtos obtidos foram filtrados, lavados com metanol para retirar o excesso do ligante e em seguida com água destilada, então foram secos a vácuo. A Figura 9 ilustra as reações de

modificação da quitosana através da formação de bases de Schiff, a QTS-BPMAMF e a QTS-HBPAMF, que apresentaram uma intensa coloração amarela.

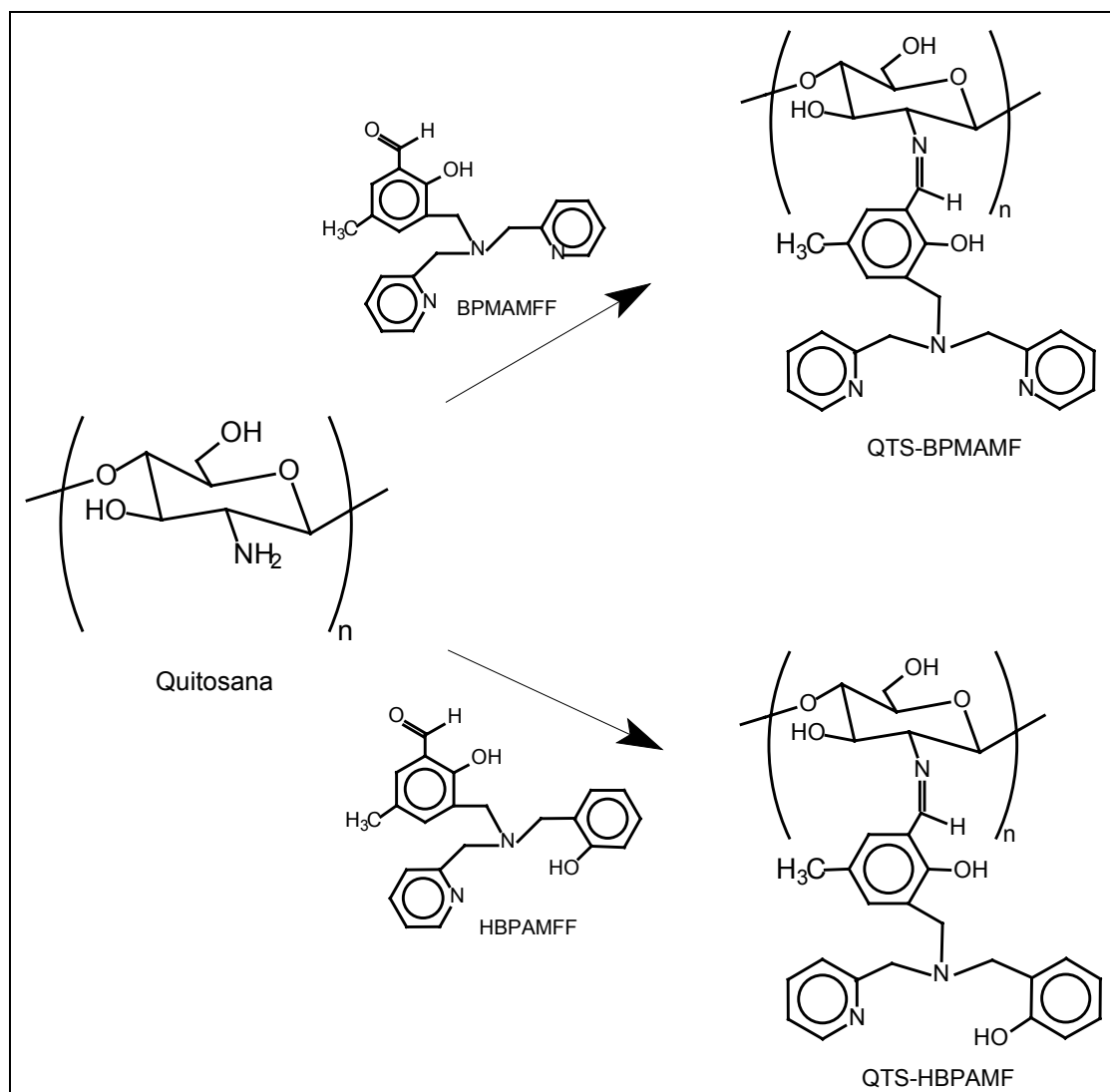


Figura 9. Estruturas da quitosana modificada com os ligantes BPMAMFF e HBPAMFF.

Para aumentar a resistência a soluções ácidas, os novos adsorventes foram reticulados com uma solução de glutaraldeído 2,5% por 24 horas a temperatura ambiente. Os materiais reticulados foram filtrados e lavados exaustivamente com água destilada. Após a reticulação, os grupos iminos foram reduzidos com uma solução de borohidreto de sódio 5%. Na Figura 10 pode ser observado o esquema da modificação da quitosana com os ligantes BPMAMFF e HBPAMFF.

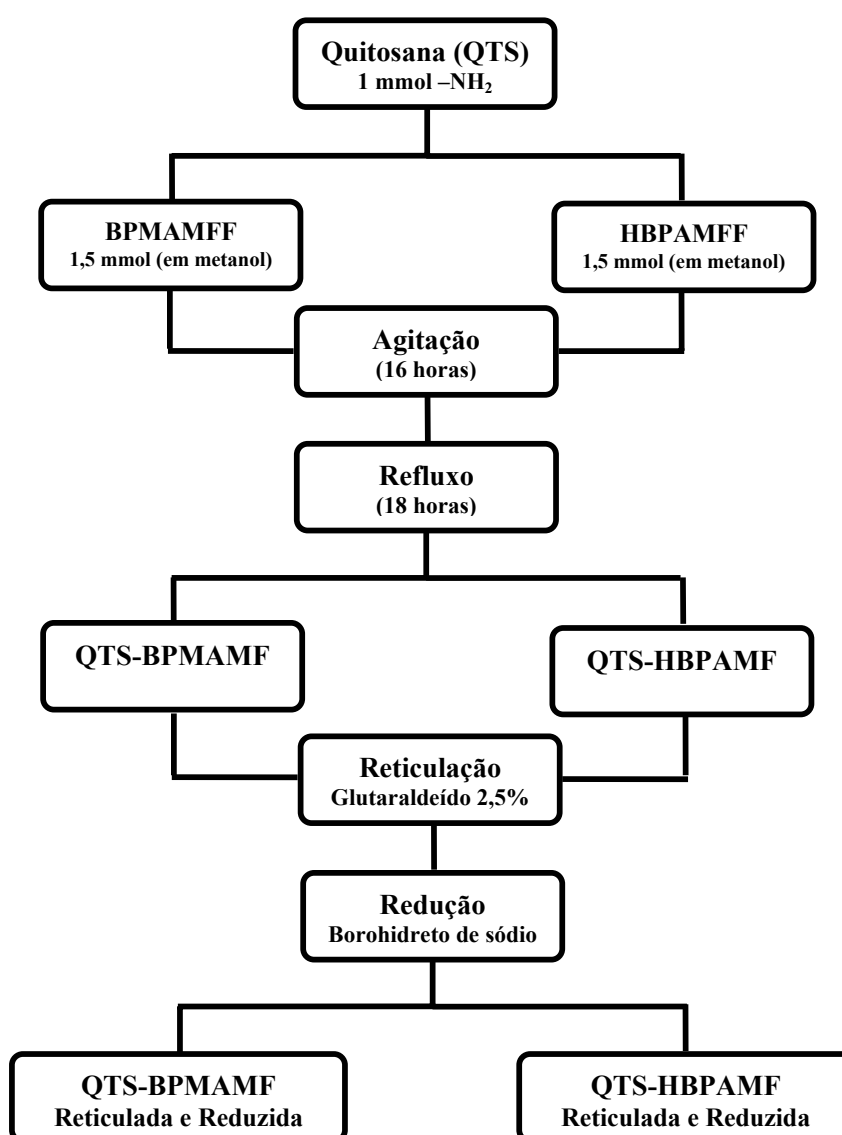


Figura 10. Esquema das modificações da quitosana.

A Figura 11 ilustra as estruturas da quitosana modificada com os ligantes BPMAMFF e HBPAMFF após a reticulação com glutaraldeído e redução com borohidreto de sódio.

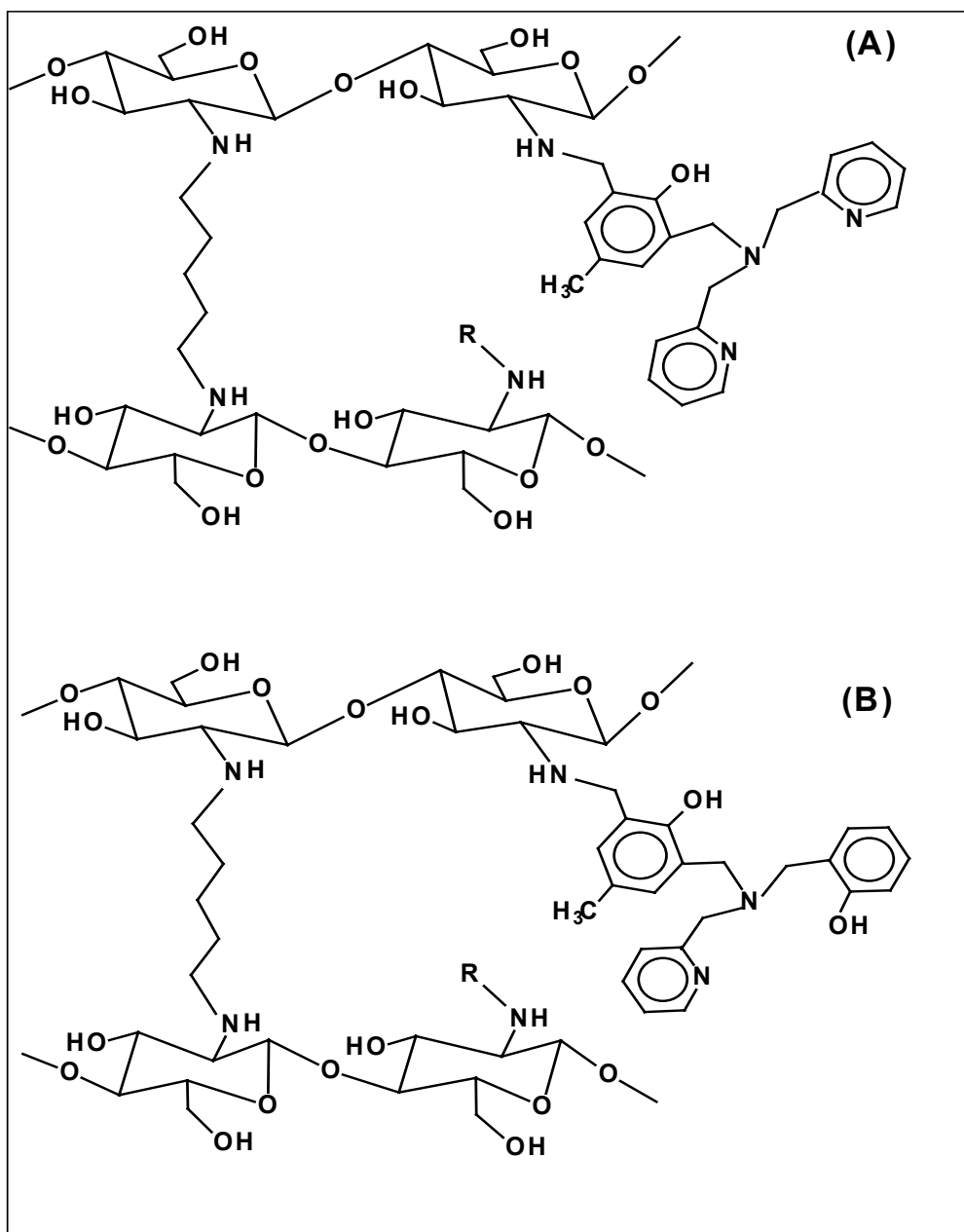


Figura 11. Estruturas reticuladas da (A) QTS-BPMAMF, onde R = ligante BPMAMFF e (B) QTS-HBPAMF, onde R = ligante HBPAMFF

4.4. Experimentos de adsorção

Todos os experimentos foram realizados em banho termostatizado a 25 °C, com agitação de 200 rpm, sendo que foram empregados os derivados de quitosana em sua forma reticulada. A concentração dos íons metálicos foi determinada por espectrometria de absorção atômica, utilizando os parâmetros operacionais listados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros operacionais utilizados na espectrometria de absorção atômica em chama para os elementos estudados.

Parâmetros	Cu	Cd	Ni	Fe
λ (nm)	324,8	228,8	232,0	248,3
Fenda espectral (nm)	0,5	0,5	0,2	0,2
Corrente da lâmpada (mA)	4	4	4	5
Faixa de trabalho linear (mg L ⁻¹)	0,03 - 10	0,02 - 3	0,1 - 20	0,06 - 15

4.4.1. Dependência do pH na adsorção

O estudo para avaliar a dependência do pH na adsorção dos íons metálicos pela QTS-BPMAMF foi realizado nas faixas de pH 3 – 10 para Cu(II) e 2 – 6 para Cd(II) e Ni(II). No estudo de adsorção de Cu(II) foram utilizados os tampões: KCl/HCl (pH = 3), ácido acético/acetato de sódio (pH = 4, 5 e 6), tris(hidroximetil)aminometano (pH = 8) e amônia/cloreto de amônio (pH = 9 e 10);

e para a adsorção de Cd(II) e Ni(II) foram utilizados as seguintes soluções tampões: KCl/HCl (pH = 2 e 3), ácido acético/acetato de sódio (pH = 4 e 5) e Na₂HPO₄/KH₂PO₄ (pH = 6). O estudo do efeito do pH na adsorção dos íons metálicos pela QTS-HBPAMF foi realizado nas faixas de pH 2 – 5 para Cu(II) e 3 – 5 para Fe(III). Foram utilizadas as seguintes soluções tampões: KCl/HCl (pH = 2 e 3) e ácido acético/acetato de sódio (pH = 4 e 5) no estudo de adsorção de Cu(II); e acetato de sódio como agente tamponante para Fe(III) em todos os valores de pH estudados. Amostras de 100 mg dos adsorventes foram colocadas em contato com 50,0 mL de soluções 100 mg L⁻¹ de cada íon metálico tamponadas nos diferentes valores de pH, por um período de 2 horas. Após a separação do adsorvente da solução por filtração, alíquotas foram retiradas do sobrenadante, diluídas em balões volumétricos e as concentrações dos metais foram determinadas por espectrometria de absorção atômica. A quantidade adsorvida de cada metal foi obtida a partir da diferença entre as concentrações inicial (C_i) e final (C_f) do metal em solução, pela massa do adsorvente usado e pelo volume de solução, de acordo com a equação (15).

$$q = \frac{C_i - C_f}{m(g)} \cdot V(L) \quad (15)$$

4.4.2. Cinética de adsorção

As cinéticas de adsorção foram realizadas em frascos fechados contendo 100 mg dos adsorventes e 100,0 mL de soluções tamponadas nos pH ótimos de adsorção (previamente determinados para cada íon metálico) com concentrações fixas: 100 mg L⁻¹ para Cu(II) e 50 mg L⁻¹ para Cd(II) e Ni(II) no estudo com a QTS-BPMAMF e 50 mg L⁻¹ para Cu(II) e Fe(III) com a QTS-HBPAMF. Após períodos de tempo pré-determinados aleatoriamente, a agitação foi desligada e alíquotas de 200 µL da solução foram retiradas imediatamente após a decantação do material adsorvente. As alíquotas foram diluídas em balões volumétricos para determinação da concentração de cada íon metálico na respectiva solução por espectrometria de absorção atômica.

4.4.3. Isoterma de adsorção

Nos experimentos de equilíbrio de adsorção, amostras de 100 mg dos adsorventes e 50 mL de soluções, tamponadas nos pH ótimos de adsorção e contendo várias concentrações dos íons metálicos Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Fe(III), foram mantidas sob agitação até atingirem os respectivos equilíbrios de adsorção. Alíquotas foram retiradas e diluídas em balões volumétricos e então a concentração de cada metal foi determinada por espectrometria de absorção atômica e a quantidade adsorvida foi obtida empregando a equação (15).

4.4.4 Seletividade de adsorção

Neste estudo foi utilizada a análise de EDX para verificar o percentual de cada metal adsorvido pela QTS-BPMAMF e QTS-HBPAMF, após 24 horas de contato com soluções contendo uma mistura dos íons metálicos estudados com cada adsorvente.

No estudo com a QTS-BPMAMF, amostras de 100 mg de adsorvente foram colocadas em contato com alíquotas de 50 mL de soluções 100 mg L^{-1} de Cu(II), Cd(II) e Ni(II), onde foram realizados dois experimentos: (a) sem correção do pH das soluções, ou seja, sem a adição de agentes tamponantes, onde o pH final foi 5,7 e (b) em pH 3, pelo uso do tampão KCl/HCl.

Com a QTS-HBPAMF, amostras de 100 mg de adsorvente foram colocadas em contato com alíquotas de 50 mL de soluções 100 mg L^{-1} de Cu(II) e Fe(III), sendo que foram realizados os seguintes experimentos: (a) sem correção do pH, novamente sem a adição de tampão, onde o pH final foi 2 e (b) em pH 2, com uso de solução tampão KCl/HCl.

4.4.5. Experimentos de dessorção

Nos estudos de dessorção dos íons metálicos foi utilizado EDTA como eluente, nas concentrações $0,01$ e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Amostras de 100 mg de QTS-BPMAMF e QTS-HBPAMF foram colocadas em contato com 25 mL de soluções 10 mg L^{-1} dos íons metálicos Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Fe(III), tamponadas nos

respectivos valores ótimos de pH. Após o período de tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção para cada íon metálico investigado, as soluções foram filtradas para a determinação por espectrometria de absorção atômica da concentração final de metal no sobrenadante e portanto, da quantidade de metal adsorvida pelo adsorvente. O adsorvente carregado com os metais foi cuidadosamente lavado com água destilada para remover algum metal não adsorvido. Este material carregado foi então colocado em contato com 25 mL do eluente por um período de 1 hora, sendo que após a filtração da amostra a quantidade de metal desorvida foi determinada por espectrometria de absorção atômica.

4.4.6. Remoção de Fe(III) em efluente de mineração de carvão

Neste experimento, a QTS-HBPAMF foi testada para adsorver Fe(III) em uma amostra de água de drenagem ácida de mineração de carvão da região de Criciúma (SC). As concentrações dos principais íons metálicos presentes no efluente foram determinadas através da análise de ICP OES, sendo que a concentração inicial de Fe(III) no efluente também foi quantificada por espectrometria de absorção atômica em chama (F AAS). Massas de QTS-HBPAMF, variando de 20 a 150 mg foram colocadas em contato com 25 mL do efluente por um período de 3 horas. Em seguida as amostras foram filtradas e alíquotas foram retiradas e diluídas em balões volumétricos, sendo então

quantificada a concentração de Fe(III) remanescente no efluente por espectrometria de absorção atômica. Após o estudo quantitativo de adsorção no efluente, foi realizada a análise de EDX para verificar o percentual de cada metal adsorvido pela QTS-HBPAMF.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização dos derivados de quitosana

A caracterização dos novos adsorventes, a QTS-BPMAMF e a QTS-HBPAMF foi realizada com os materiais não reticulados, empregando as técnicas de IV, CHN, DSC, TGA e RMN ^{13}C .

5.1.1. Análise de Infravermelho

Os espectros de IV da quitosana, da QTS-BPMAMF e da QTS-HBPAMF estão ilustrados na Figura 12. No espectro da quitosana são observadas bandas vibracionais específicas do polímero: em 1.660cm^{-1} atribuída à absorção de C=O da estrutura $-\text{NHC}=\text{O}$, 1.599 cm^{-1} à deformação do grupo $-\text{NH}_2$, 1.075 cm^{-1} ao estiramento C-O de álcoois primários e 3.373 cm^{-1} ao estiramento de O-H.

A similaridade observada nos espectros da QTS-BPMAMF e da QTS-HBPAMF é devido à semelhança estrutural dos ligantes BPMAMFF e HBPAMFF que foram introduzidos na cadeia do polímero. Através da comparação dos espectros na Figura 12, pôde-se observar o aparecimento de bandas referentes aos respectivos ligantes nos espectros obtidos para as duas modificações da quitosana. As bandas localizadas na região de $900 - 650\text{ cm}^{-1}$, assim como as bandas características em $1600 - 1300\text{ cm}^{-1}$ indicam que as novas estruturas poliméricas possuem anéis aromáticos, sugerindo as

modificações químicas da quitosana, já que estas bandas estão ausentes no espectro do polímero. As bandas localizadas em 763 e 862 cm^{-1} (QTS-BPMAMF) e em 756 e 867 cm^{-1} (QTS-HBPAMF) correspondem à deformação angular de C-H aromático, estas bandas estão relacionadas com a vibração fora do plano; e aquelas em 1434, 1469 e 1595 cm^{-1} (QTS-BPMAMF) e 1436, 1472 e 1597 cm^{-1} (QTS-HBPAMF) estão associadas ao estiramento C=C dos anéis aromáticos. Em 1269 cm^{-1} (QTS-BPMAMF) e 1254 cm^{-1} (QTS-HBPAMF) são encontradas bandas relacionadas com o estiramento de C-O do fenol dos ligantes, e aquelas em 1151 cm^{-1} (QTS-BPMAMF) e 1152 cm^{-1} (QTS-HBPAMF) são atribuídas ao estiramento da ligação C-N da amina terciária alifática presente nos ligantes.

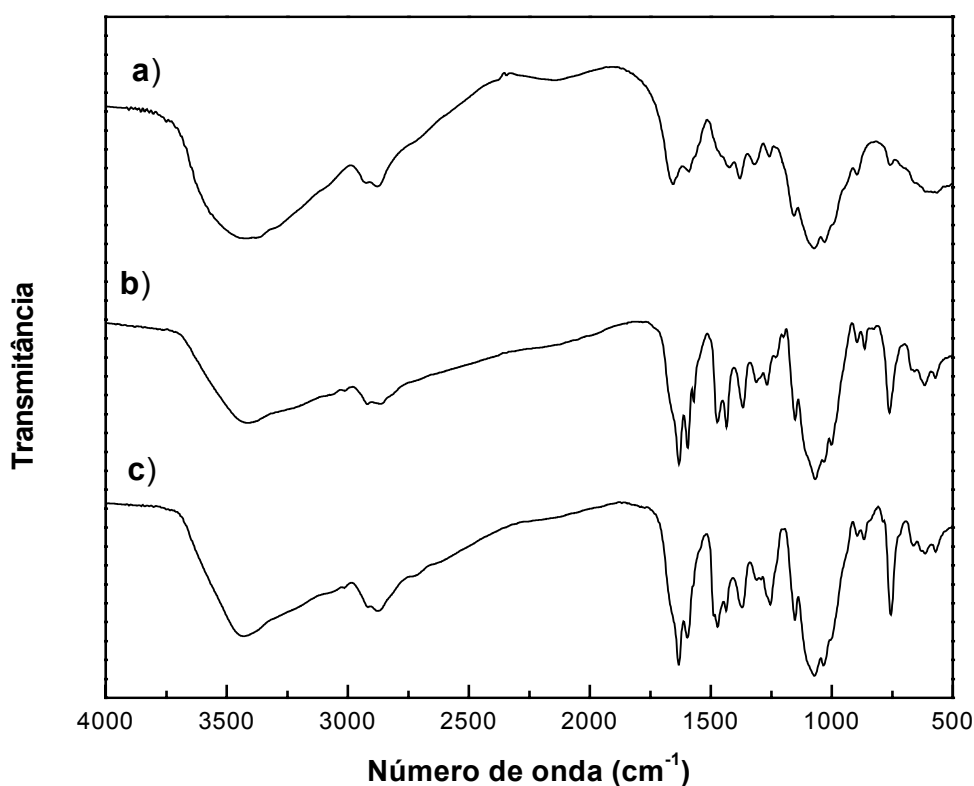


Figura 12. Espectros de infravermelho da a) QTS, b) QTS-BPMAMF e c) QTS-HBPAMF.

A ausência em ambos os espectros da quitosana modificada de uma banda na região de 1680 cm^{-1} , que é atribuída ao grupo carbonila dos ligantes, juntamente com o aparecimento da nova e intensa banda em $1631\text{-}1632\text{ cm}^{-1}$ referente ao estiramento da ligação imina ($\text{C}=\text{N}$) formada, comprovam as modificações químicas da quitosana.

5.1.2. Análise Elementar

A microanálise de C, H e N da quitosana, da QTS-BPMAMF e da QTS-HBPAMF está apresentada na Tabela 2, onde verifica-se que as modificações químicas aumentaram o percentual dos átomos de C e N, devido à introdução dos ligantes na cadeia da quitosana.

Tabela 2. Análise de CHN da quitosana e derivados

	Composição (%)		
	C	H	N
Quitosana	40,30	7,49	7,44
QTS-BPMAMF	60,34	6,36	10,06
QTS-HBPAMF	53,75	6,60	7,74

O grau de substituição (GS) dos ligantes nos grupos $-NH_2$ da quitosana foi calculado através da equação (15), modificada com base no modelo de Inukai et al. (1998).

$$GS = \frac{(aC/N)_m - (C/N)_o}{n} \quad (15)$$

onde $(C/N)_m$ é a razão C/N da quitosana modificada; $(C/N)_o$ é a razão C/N da quitosana original; a e n são os números de átomos de nitrogênio e carbono introduzidos após a modificação química, respectivamente. Os GS obtidos neste estudo foram 0,60 para QTS-BPMAMF e 0,39 para QTS-HBPAMF. Os diferentes GS encontrados possivelmente estão relacionados com impedimentos estéricos, ou seja, a adição de mais uma molécula de fenol na molécula do ligante HBPAMFF dificulta a substituição na quitosana em relação ao ligante BPMAMFF, onde a planaridade das moléculas de piridina prejudicam menos a substituição.

5.1.3. Análise Térmica

Na Figura 13 pode-se observar os termogramas de DSC da QTS, da QTS-BPMAMF e da QTS-HBPAMF. A curva da quitosana apresenta um pico largo endotérmico em torno de 103 °C e um pico exotérmico em 305,6 °C. No termograma da QTS-BPMAMF pode ser observado um pico largo exotérmico em 306,6 °C, enquanto que a curva da QTS-HBPAMF mostra um largo pico

endotérmico em 96,8 °C e um pico exotérmico em 309,9 °C. Os picos endotérmicos observados nesta figura são provenientes da água contida no material polimérico, ou seja, indicam processos de desidratação, enquanto que os picos exotérmicos podem ser atribuídos à decomposição térmica do polímero.

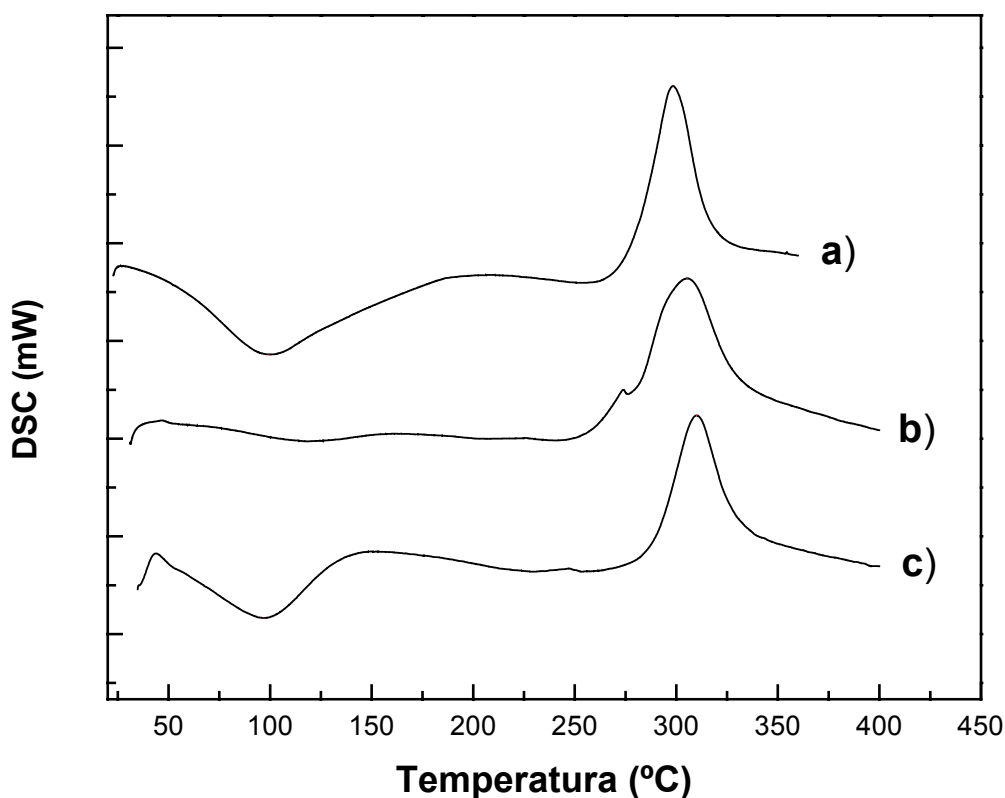


Figura 13. Termogramas de DSC da a) QTS, b) QTS-BPMAMF e c) QTS-HBPAMF.

Nas curvas obtidas para a quitosana modificada foi observado um deslocamento dos picos exotérmicos com relação à quitosana original, indicando uma pequena alteração no comportamento térmico do polímero quando os ligantes estão imobilizados em sua matriz. Por outro lado, verifica-se

grande modificação no comportamento térmico dos ligantes quando estes foram analisados separadamente da quitosana (Figura 14); nos termogramas do BPMAMFF e do HBPAMFF observa-se um pico endotérmico agudo em 134,0 °C e 110,7 °C, respectivamente, que refere-se provavelmente à fusão do material, sendo também observado um pico exotérmico em 227,0 °C na curva do ligante HBPAMFF.

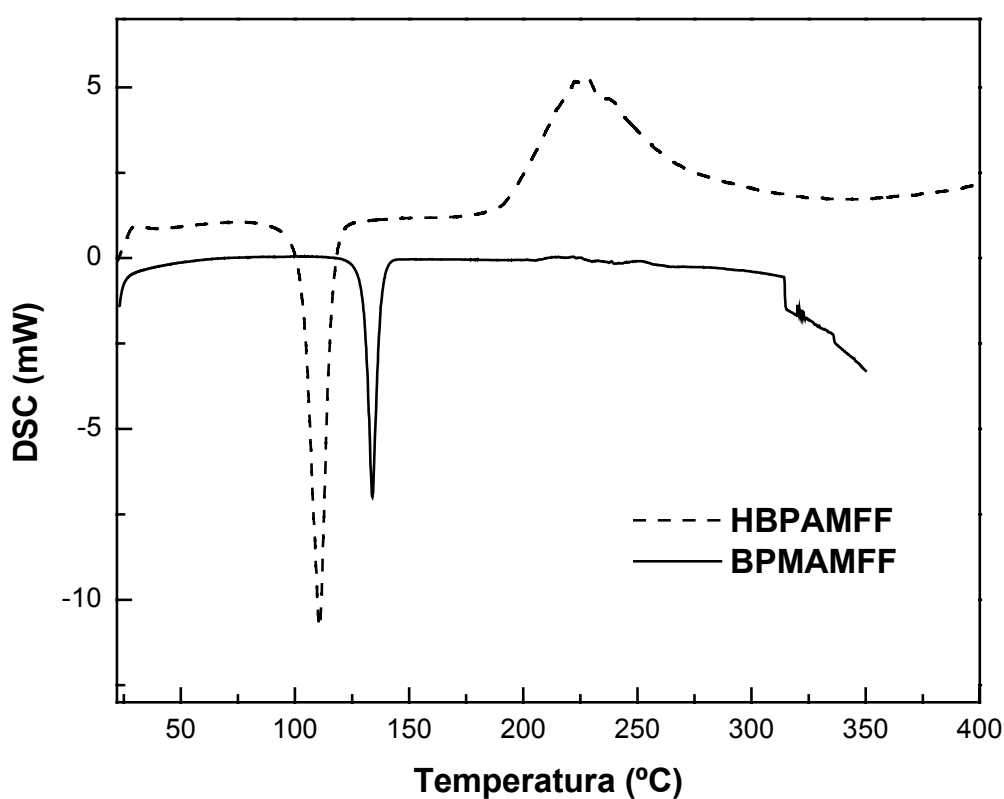


Figura 14. Termogramas de DSC dos ligantes BPMAMFF e HBPAMFF.

]

A Figura 15 apresenta as curvas de TGA da QTS, da QTS-BPMAMF e da QTS-HBPAMF. A curva de TGA da quitosana mostra degradação térmica em 326,2 °C, com perda de 66,7% da massa do polímero. Durante a

degradação da quitosana modificada, ocorreu perda de massa de 27,0% da QTS-BPMAMF e 52,3% da QTS-HBPAMF, em 334,1 °C e 332,6 °C, respectivamente. A partir destes dados, verificou-se que as temperaturas de degradação dos derivados de quitosana são maiores que a da quitosana pura, o que indica que as modificações tornaram o polímero mais estável termicamente. O aumento da estabilidade térmica do polímero quitosana contendo os ligantes BPMAMFF e HBPAMFF pode ser atribuído à presença dos grupos iminos em conjugação com os anéis aromáticos fenólicos, resultando estruturas rígidas.

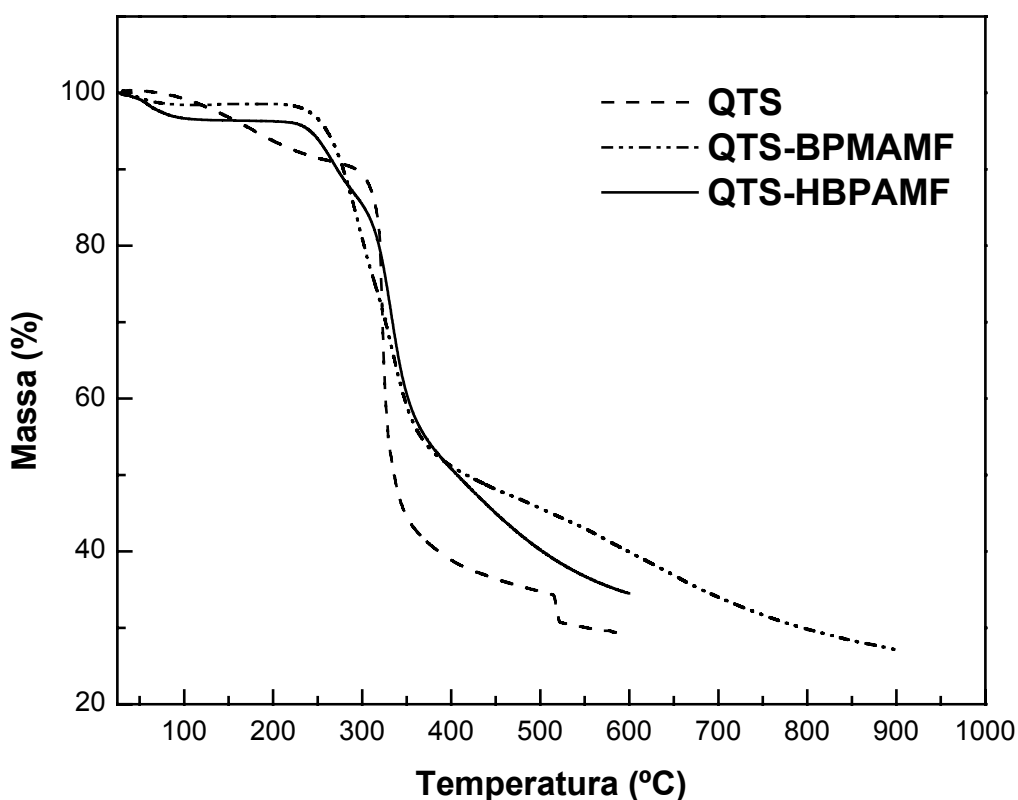


Figura 15. Curvas de TGA da QTS, da QTS-BPMAMF e da QTS-HBPAMF

Similar efeito na estabilidade térmica também foi observado por Lee et al. (2003) para polímeros aromáticos contendo fluoro-polibenzoazos em estruturas rígidas quando comparados ao polímero contendo grupos alifáticos hexafluoro-isopropilideno; e por Cárdenas et al. (1992) para quitosana modificada com aldeído salicílico e ácido benzóico, onde também há formação de bases de Schiff, indicando que estas são mais estáveis do que amidas e alquil-aminas. Este estudo sugere que a estabilidade térmica do polímero é influenciada pelo tipo de ligação entre a quitosana e os grupos reativos que foram introduzidos na cadeia polimérica.

5.1.4. Análise de RMN de ^{13}C

Os espectros de RMN de ^{13}C da quitosana original e da quitosana modificada quimicamente com os agentes complexantes BPMAMFF e HBPAMFF obtidos no estado sólido estão apresentados na Figura 16.

A análise do espectro da quitosana revelou que os picos com deslocamento químico em 57,2; 60,0; 74,9; 82,2 e 104,6 ppm são referentes aos carbonos C_2 , C_6 , C_3 e C_5 , C_4 e C_1 , respectivamente, da estrutura polissacarídea. No espectro da quitosana também observa-se os picos em 23,2 e 173,9 ppm, que são atribuídos aos grupos metila e carbonila, respectivamente, associados com a forma monomérica da quitina, ou seja, do grupo acetamido. Estes picos permanecem no espectro da quitosana em consequência da incompleta desacetilação da quitina. A partir dos espectros da QTS-BPMAMF e da QTS-HBPAMF foram observados os picos

correspondentes à estrutura da quitosana e também o aparecimento de novos picos, indicando as modificações do polímero.

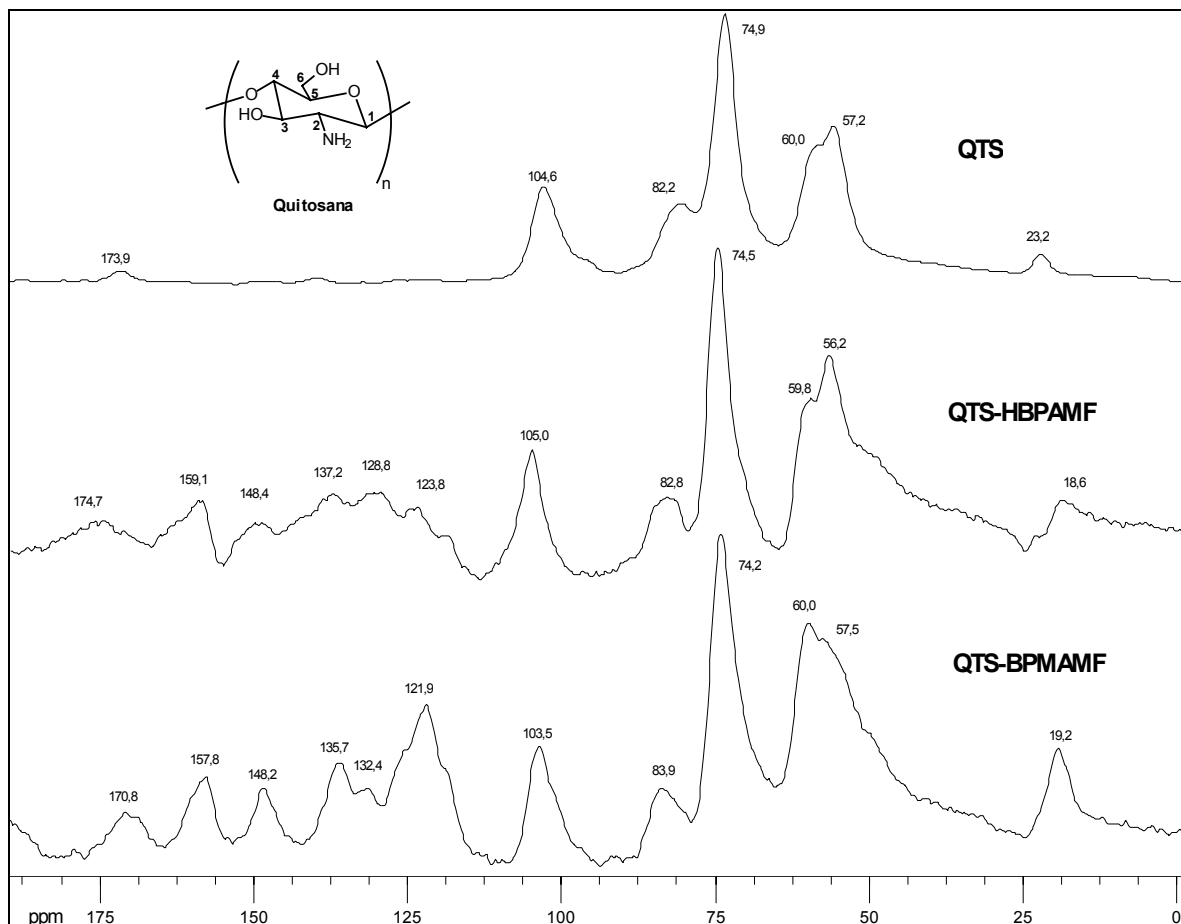


Figura 16. Espectros de RMN de ^{13}C no estado sólido da QTS, QTS-HBPAMF e QTS-BPMAMF.

No espectro da QTS-BPMAMF podem ser observados picos na região entre 121,9 e 157,8 ppm, característicos de carbonos aromáticos. O carbono fenólico (C–OH) apareceu em 157,8 ppm, enquanto que o sinal referente ao carbono C=N aromático, das moléculas de piridina, foi encontrado em 148,2 ppm. Em 19,2 ppm observa-se o sinal da metila (–CH₃) ligada ao anel aromático e, o pico em 170,8 ppm pode ser atribuído ao carbono alifático C=N,

da ligação imina formada. Espectro semelhante foi obtido para a QTS-HBPAMF, onde também aparecem os picos referentes aos carbonos aromáticos, na região entre 123,8 e 159,1 ppm. O sinal em 159,1 ppm foi atribuído aos carbonos fenólicos (C–OH) e o pico referente à metila (–CH₃) ligada ao anel aromático apareceu em 18,6 ppm. O pico atribuído ao carbono aromático C=N da piridina ocorreu em 148,4 ppm, enquanto o pico do carbono imínico (C=N) foi observado em 174,7 ppm.

Estes resultados comprovaram ambas as modificações químicas do biopolímero quitosana.

5.2. Estudos de Adsorção de Cu(II), Cd(II) e Ni(II) pela QTS-BPMAMF

Reticulada

5.2.1. Dependência do pH na Adsorção de Cu(II), Cd(II) e Ni(II) pela QTS-BPMAMF

O efeito do pH na adsorção dos íons metálicos de Cu(II), Cd(II) e Ni(II) pela QTS-BPMAMF está ilustrado na Figura 17. A adsorção dos íons Cu(II) pela QTS-BPMAMF aumentou com o pH da solução até um valor máximo de 6,0 e diminuiu com o aumento do pH. Em pH ácido a diminuição da adsorção é atribuída à força iônica da solução, enquanto que em pH alcalino, os agentes complexantes auxiliares presentes nos tampões utilizados para evitar a precipitação do hidróxido de cobre, podem formar complexos com o íon

metálico, dificultando assim, a adsorção do íon pelo adsorvente. A mesma figura revela que a adsorção máxima de Cd(II) e Ni(II) ocorre em meio ácido, em pH 2 e 3, respectivamente; sendo que também foi verificado um decréscimo na remoção dos íons com o aumento do pH da solução. Apesar dos baixos valores de pH observados para o máximo de adsorção de Cd(II) e Ni(II), o provável mecanismo de adsorção é a complexação em fase sólida, visto que a protonação dos sítios de complexação não ocorre, como foi observado para a quitosana (Nghah et al., 2002) e porque o pH de protonação dos grupos piridil na QTS-BPMAMF é muito baixo ($pK_{as} \ll 2$); estes grupos são ácidos fortes, como no ligante BPMAMFF (Karsten et al., 2002).

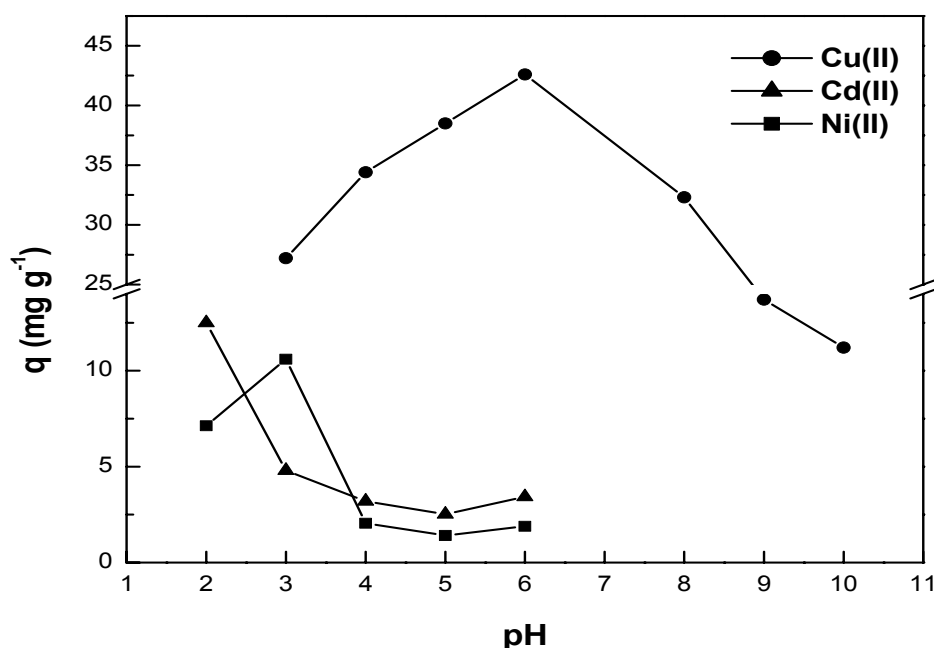


Figura 17. Efeito do pH na adsorção dos íons Cu(II), Cd(II) e Ni(II) pela QTS- BPMAMF. $[Cu^{2+}] = [Cd^{2+}] = [Ni^{2+}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$; temperatura = 25°C; tempo de contato = 2 horas; velocidade de agitação = 200 rpm; massa de adsorvente = 100 mg.

Estes resultados indicaram que a QTS-BPMAMF não apresenta uma boa capacidade de adsorção pelos cátions livres Cd^{2+} e Ni^{2+} , mas por outro

lado, a capacidade de adsorção do adsorvente foi superior para Cu(II) em toda a faixa de pH estudada, sugerindo uma possível seletividade para este metal.

5.2.2. Cinética de Adsorção de Cu(II), Cd(II) e Ni(II) pela QTS-BPMAMF

A Figura 18 ilustra a cinética de adsorção dos íons metálicos de Cu(II), Cd(II) e Ni(II) pela QTS-BPMAMF.

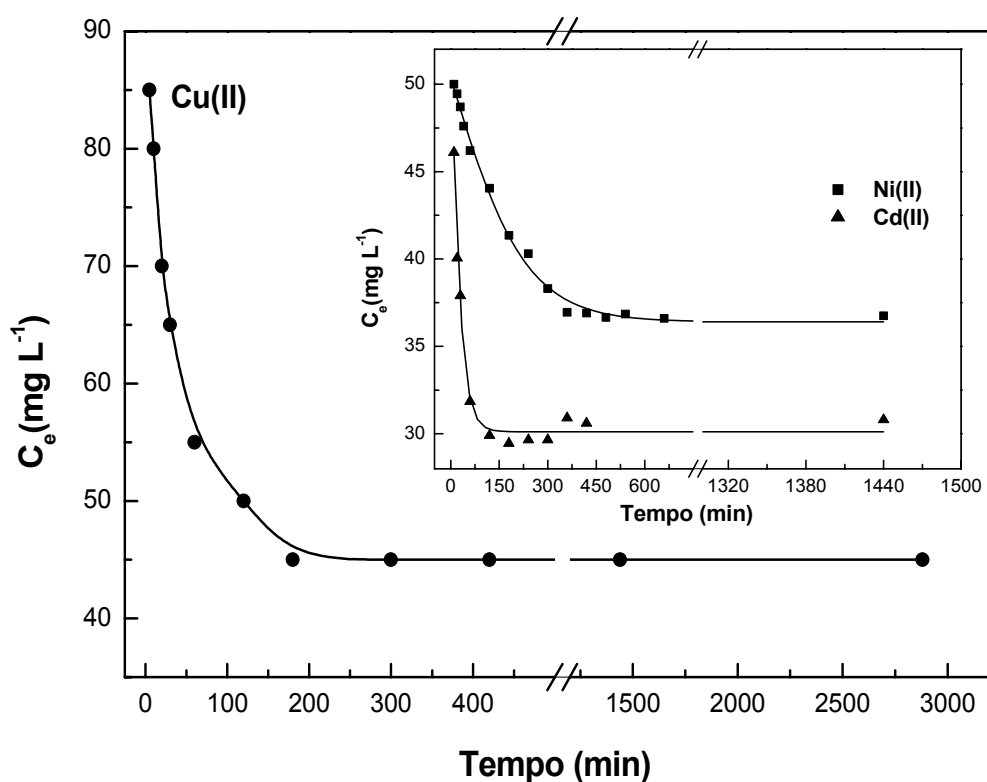


Figura 18. Cinética de adsorção dos íons metálicos de Cu(II), Cd(II) e Ni(II) pela QTS-BPMAMF. $[\text{Cu}^{2+}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 5,5$; $[\text{Cd}^{2+}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 2,0$; $[\text{Ni}^{2+}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 3,0$; temperatura = 25°C ; velocidade de agitação = 200 rpm; massa de adsorvente = 100 mg.

A curva cinética para cobre mostrou que a adsorção foi rápida nos primeiros minutos, sendo que o equilíbrio foi alcançado em aproximadamente 200 minutos, permanecendo constante até 48 horas. Comportamento cinético similar ao cobre foi observado para a adsorção de cádmio, com o equilíbrio sendo atingido próximo de 120 minutos, permanecendo constante até o final do experimento (24 horas). Por outro lado, a adsorção de níquel apresentou um perfil cinético mais lento, onde o equilíbrio foi alcançado em torno de 420 minutos e permaneceu constante até 24 horas

O mecanismo cinético foi avaliado através das equações de pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem e difusão intrapartícula, sendo que uma boa correlação dos dados experimentais justificou o mecanismo de adsorção do íon metálico na fase sólida.

O modelo de pseudo primeira-ordem representado pela equação 10, forneceu o valores de k_1 e q_e através do plote de $\log (q_e - q_t)$ vs t .

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} \cdot t \quad (10)$$

A partir do intercepto e da inclinação do plote de (t/q_t) vs t da equação de pseudo segunda-ordem (equação 13), foram determinados k_2 e q_e .

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (13)$$

A velocidade de adsorção inicial (h) foi determinada a partir dos valores de q_e e k_2 , empregando a equação (16):

$$h = k_2 \cdot q_e^2 \quad (16)$$

A partir do modelo de difusão intrapartícula (equação 14), foi determinado o parâmetro de velocidade de difusão f ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$), através do plote de q_t vs $t^{0,5}$.

$$q_t = f(t^{0,5}) \quad (14)$$

Os parâmetros cinéticos para a adsorção de Cu(II), Cd(II) e Ni(II) pela QTS-BPMAMF estão apresentados na Tabela 3. Com base nos coeficientes de correlação obtidos, a equação de pseudo segunda-ordem foi a que forneceu o melhor ajuste dos resultados cinéticos, sendo portanto, o modelo mais adequado para a interpretação do mecanismo de adsorção. Esta equação sugere que a etapa determinante do mecanismo cinético é uma quimiosorção, evidenciando que a velocidade de adsorção é dependente das quantidades do íon na superfície do adsorvente e adsorvido no equilíbrio. Na Figura 19 estão ilustrados os plotes lineares obtidos através da equação de pseudo-segunda-ordem para a adsorção dos íons metálicos pela QTS-BPMAMF.

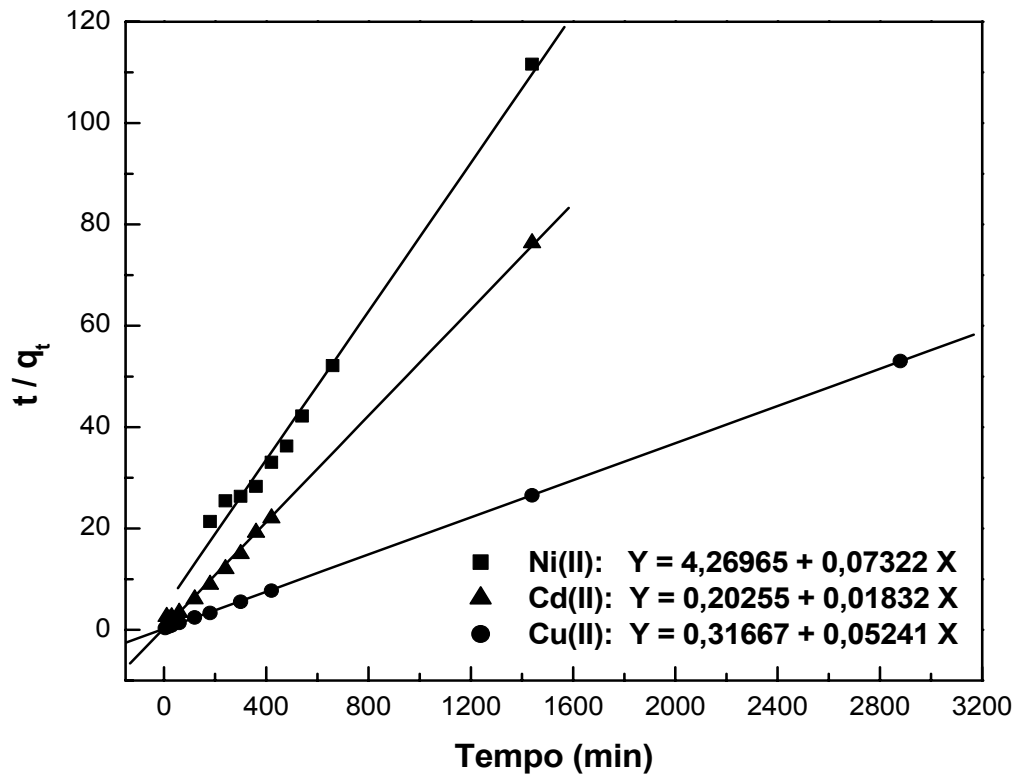


Figura 19. Linearização da cinética de pseudo-segunda-ordem para a adsorção dos íons metálicos de Cu(II), Cd(II) e Ni(II) pela QTS-BPMAMF.

Tabela 3. Parâmetros cinéticos para a adsorção de Cu(II), Cd(II) E Ni(II) pela QTS-BPMAMF.

Metal	Primeira-ordem				Segunda-ordem				Difusão Intrapartícula	
	$q_{e,exp.}$ ($mg\ g^{-1}$)	k_1 (min^{-1})	$q_{e, calc.}$ ($mg\ g^{-1}$)	R	k_2 ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$)	$q_{e, calc.}$ ($mg\ g^{-1}$)	h ($mg\ g^{-1}\ min^{-1}$)	R	f ($mg\ g^{-1}\ min^{-0.5}$)	R
Cu(II)	54,3	$1,8 \times 10^{-2}$	37,6	0,98039	$1,7 \times 10^{-3}$	54,6	4,95	0,99997	2,15	0,89507
Cd(II)	18,9	$4,2 \times 10^{-2}$	24,7	0,99613	$8,7 \times 10^{-3}$	19,1	3,16	0,99921	1,50	0,91701
Ni(II)	12,9	$7,1 \times 10^{-3}$	14,3	0,98476	$1,3 \times 10^{-3}$	13,7	0,24	0,99563	0,76	0,99369

Na Tabela 3, verifica-se que os valores de q_e calculados pelo modelo da equação de pseudo segunda-ordem estão em concordância com os valores de q_e experimentais, o que não ocorre utilizando a equação de pseudo primeira-ordem. Foi observada uma discrepância com o modelo de pseudo primeira-ordem, o $\log q_e$ experimental não é igual ao intercepto do gráfico $\log (q_e - q_t)$ vs t , quando comparados os valores obteve-se um desvio de 4,2% para Ni(II) e 9,2% para ambos os metais Cu(II) e Cd(II). Os plotes de q_t vs $t^{0,5}$ forneceram retas que não passam pela origem como proposto pela equação de difusão intrapartícula, indicando que a difusão não é o fator determinante do mecanismo cinético. A constante de velocidade (k_2) para o íon Cd(II) foi maior do que os valores encontrados para os íons Cu(II) e Ni(II), o que pode ser observado na curva cinética, entretanto, a velocidade de adsorção inicial foi maior para o íon Cu(II). O modelo cinético de pseudo-segunda-ordem também promoveu a melhor correlação dos dados experimentais nos estudos realizados por Sag e Aktay (2002) na adsorção dos íons Cr(VI) e Cu(II) pela quitosana e por Wu et al. (2001) na adsorção de Cu(II) pela quitosana na presença de agentes complexantes. A adsorção de Cd(II) e Ni(II) por carbono ativado desenvolvido a partir de um biomaterial também foi melhor descrita pelo modelo de pseudo segunda-ordem no estudo realizado por Basso et al. (2002), em concordância com o resultado cinético obtido para estes metais em nosso estudo com a QTS-BPMAMF.

5.2.3. Isoterma de Adsorção de Cu(II), Cd(II) e Ni(II) pela QTS-BPMAMF

Os estudos de equilíbrio foram conduzidos no pH ótimo de adsorção e no tempo de contato necessário para atingir o equilíbrio de adsorção de cada íon metálico estudado. A Figura 20 apresenta as isotermas de equilíbrio de adsorção obtidas para Cu(II), Cd(II) e Ni(II) pela QTS-BPMAMF. Nesta Figura pode ser observada a relação entre a quantidade de íon metálico adsorvida na superfície do adsorvente e a concentração de íon metálico remanescente na fase aquosa em equilíbrio. Esta relação mostrou que a capacidade de adsorção aumentou com a concentração de equilíbrio do íon metálico na fase aquosa, alcançando progressivamente a saturação do adsorvente.

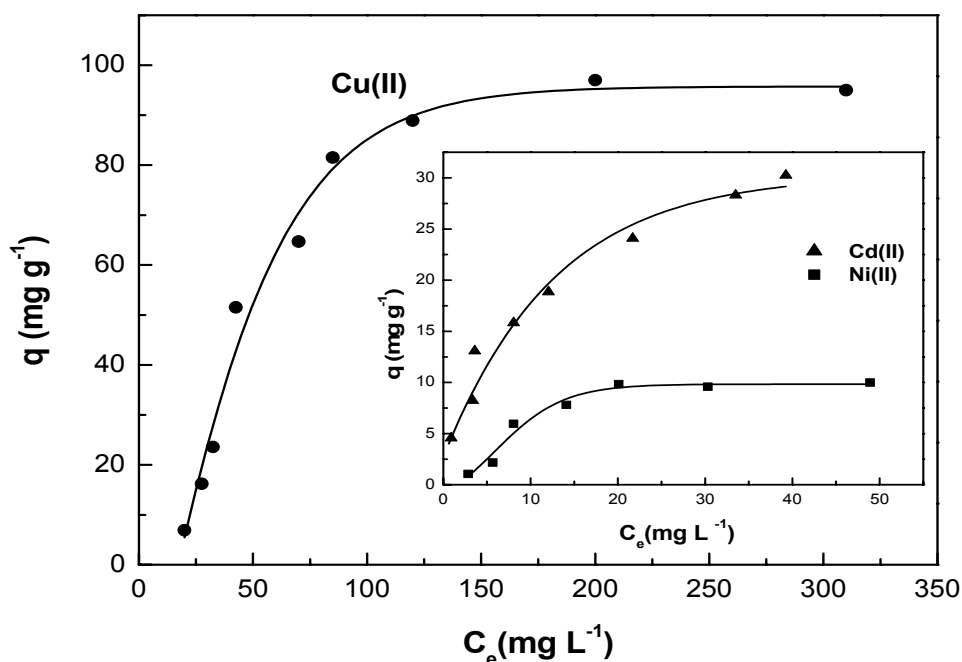


Figura 20. Isotermas de equilíbrio de adsorção dos íons Cu(II), Cd(II) e Ni(II) pela QTS-BPMAMF. Cu(II): tempo de contato = 200 min, pH = 5,5. Cd(II): tempo de contato = 120 min, pH = 2,0. Ni(II): tempo de contato = 420 min, pH = 3,0. Temperatura = 25°C; velocidade de agitação = 200 rpm; massa de adsorvente = 100 mg.

Para interpretação dos dados de adsorção foram testados os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich.

A forma linear da isoterma de Langmuir que melhor ajustou os dados experimentais está representada pela equação (7), sendo empregada para determinar os valores de K_L e q_m a partir dos coeficientes linear e angular obtidos pelo plote de C_e/q_e vs C_e .

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (7)$$

Pelo modelo de Freundlich foram obtidos K_F e b_F a partir dos coeficientes linear e angular, respectivamente, do plote de $\log q_e$ vs $\log C_e$ da equação linearizada (equação 8).

$$\log q_e = \log K_F + b_F \cdot \log C_e \quad (8)$$

Os resultados obtidos a partir das isotermas de adsorção segundo os modelos de Langmuir e Freundlich estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros de adsorção de Cu(II), Cd(II) e Ni(II) pela QTS-BPMAMF segundo os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich.

Metal	Langmuir			Freundlich		
	K_L (L mg ⁻¹)	q_m (mg g ⁻¹)	R	K_F (L mg ⁻¹)	b_F	R
Cu(II)	2,7x10 ⁻²	109	0,9936	1,3	0,87	0,9048
Cd(II)	8,4x10 ⁻²	38,5	0,9980	4,5	0,44	0,9604
Ni(II)	0,76	9,6	0,9986	1,3	0,50	0,8178

Para os três sistemas estudados, o modelo de isoterma de Langmuir correlacionou melhor ($R > 0,99$) os dados experimentais de equilíbrio de adsorção dos íons metálicos pela QTS-BPMAMF, indicando uma adsorção homogênea, ou seja, em monocamada.

A capacidade máxima de adsorção (q_m) obtida para Cu(II) foi superior aos valores encontrados para Cd(II) e Ni(II), mostrando uma ordem de capacidade: Cu(II) > Cd(II) > Ni(II). Esta observação está em concordância com o estudo realizado por Vold et al. (2003), onde a quitosana adsorveu seletivamente Cu (II) na presença dos íons de Ni(II), Zn(II) e Cd(II), sendo que nenhuma seletividade foi observada para os demais íons na ausência de Cu(II). Varma et al. (2004) reportaram que derivados de quitosana contendo nitrogênio como heteroátomo, como por exemplo a incorporação de resíduos de glicina no polímero, apresentaram a seguinte ordem de afinidade para íons metálicos divalentes: Cu(II) > Cd(II) > Ni(II), Pb(II) > Co(II), em concordância com o observado neste estudo. Apesar do Cd(II) não ser um metal de transição, este apresentou capacidade de adsorção maior que o Ni(II) em nosso estudo, isto provavelmente aconteceu devido ao tamanho do íon metálico e à geometria de coordenação. Na complexação com a QTS-BPMAMF são formados anéis quelatos de cinco membros, o que promove um aumento da seletividade do ligante para íons metálicos maiores, favorecendo o Cd(II). Por outro lado, o íon Cu(II) pode ser considerado pequeno, mas devido à distorção de Jahn-Teller este metal pode ser considerado uma exceção à regra.

As capacidades de adsorção obtidas neste estudo para Cd(II) ($38,5 \text{ mg g}^{-1}$) e Ni(II) ($9,6 \text{ mg g}^{-1}$) foram superiores aos valores encontrados para quitosana-alginato por Huang et al. (1996): $8,5 \text{ mg g}^{-1}$ e $2,4 \text{ mg g}^{-1}$, para Cd(II)

e Ni(II), respectivamente. Entretanto, Hsien e Rorrer (1997) encontraram valor superior para a adsorção de Cd(II): 100 mg g^{-1} de quitosana reticulada com glutaraldeído; enquanto Babel e Kurniawan (2003) reportaram que a capacidade máxima de adsorção da quitosana para Ni(II) foi 164 mg g^{-1} .

O resultado obtido neste estudo para Cu(II) foi superior ao encontrado por Ngah et al. (2002) em mg g^{-1} , para a capacidade de adsorção de Cu(II) pela quitosana reticulada com éter diglicidil-etilenoglicol (45,9), glutaraldeído (59,7) e epiclorigrina (62,5). A capacidade de adsorção de Cu(II) pela quitosana não reticulada obtida por Huang et al. (1996) na forma de pó foi de $45,2 \text{ mg g}^{-1}$ e por Ngah et al. (2002) na forma de microesfera foi de $80,7 \text{ mg g}^{-1}$; valores novamente inferiores ao obtido neste estudo. Portanto, a modificação química da quitosana melhorou a capacidade de adsorção do polímero na forma reticulada para íons cobre (II). As linearizações de acordo com o modelo de Langmuir para os íons Cu(II), Cd(II) e Ni(II) estão ilustradas na Figura 21.

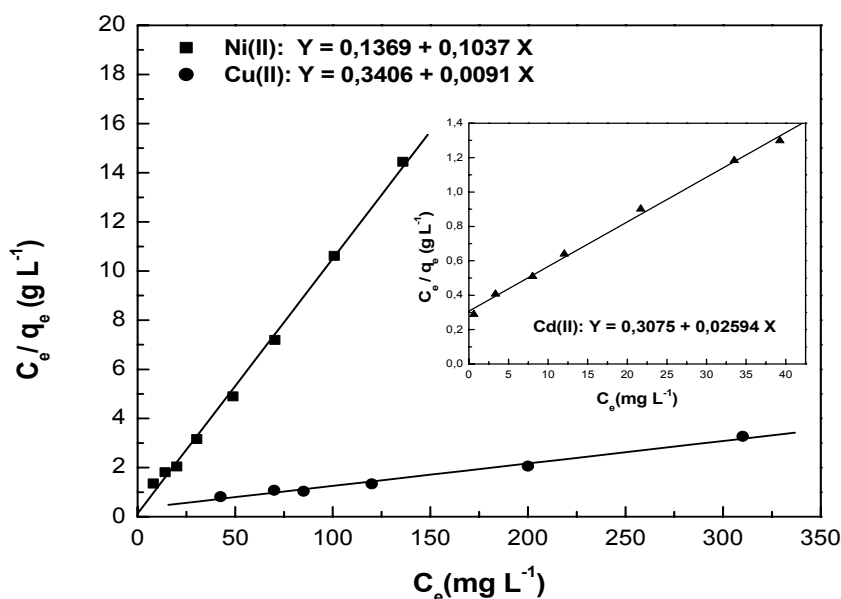


Figura 21. Linearizações das isotermas de adsorção de Cu(II), Cd(II) e Ni(II) pela QTS-BPMAMF segundo o modelo de Langmuir.

5.2.4. Seletividade de Adsorção de Cu(II), Cd(II) e Ni(II) pela QTS-BPMAMF

A seletividade de adsorção foi investigada através da micro-análise por energia dispersiva de Raios-X, comumente chamada de EDX, onde os raios emitidos pela amostra são convertidos em cargas elétricas para a identificação da energia dos raios-X e conseqüentemente dos respectivos elementos. A análise de EDX foi utilizada para verificar o percentual de cada metal adsorvido pela QTS-BPMAMF e portanto, a seletividade do adsorvente pelos íons Cu(II), Cd(II) e Ni(II). Os espectros de EDX da QTS-BPMAMF carregada com os íons metálicos nos experimentos sem correção do pH das soluções e em pH 3 estão ilustrados na Figura 22.

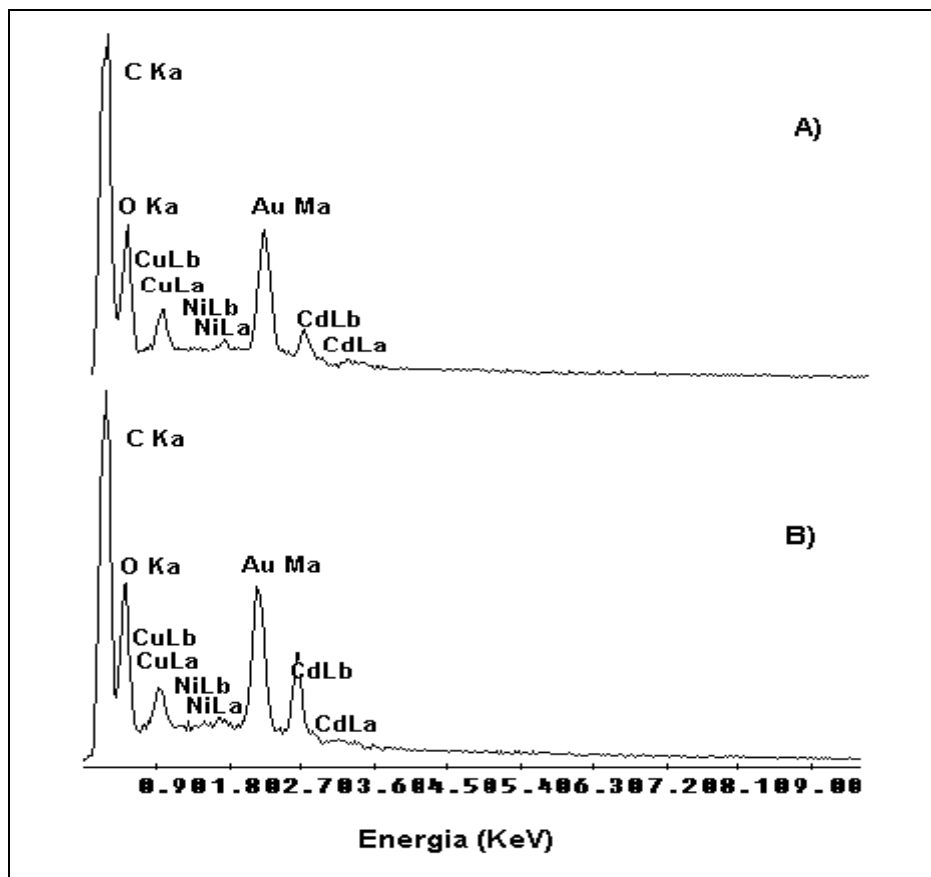


Figura 22. Espectros de EDX da QTS-BPMAMF carregada com os íons Cu(II), Cd(II) e Ni(II): A) sem correção do pH das soluções e B) em pH 3.

Na Tabela 5 podem ser verificadas as percentagens atômicas obtidas através da análise de EDX, onde verificou-se que o percentual do elemento Cu(II) foi maior que os demais nos dois experimentos. No estudo sem correção do pH, o percentual de Cu(II) foi de 65,1%, onde o pH final da solução foi 5,7; valor muito próximo ao pH ótimo de adsorção de Cu(II) pela QTS-BPMAMF, justificando assim a seletividade para este metal neste caso. Entretanto, no experimento realizado com a adição de agentes tamponantes, em pH 3, foi observado um valor de 55,1% para Cu(II), mesmo em um pH desfavorável para a adsorção do íon metálico, indicando grande afinidade do adsorvente para Cu(II) na presença de Cd(II) e Ni(II). Todavia, neste experimento verificou-se um aumento no percentual de Ni(II) em relação ao experimento anterior, de 28,1% para 36,9%, justificado pelo fato do pH 3 ser o pH ótimo de adsorção do metal pelo adsorvente.

Tabela 5. Valores das % atômicas de Cu(II), Cd(II) e Ni(II) obtidas por análise de EDX

Metal	% Atômica ¹	
	Sem correção do pH ²	Em pH 3
Cu(II)	65,1 ± 0,6	55,1 ± 1,0
Cd(II)	6,8 ± 0,9	8,0 ± 0,8
Ni(II)	28,1 ± 1,1	36,9 ± 0,5

¹ Média de análises em duplicata ² pH final da solução = 5,7

A partir destes dados, observou-se a seguinte ordem de seletividade da QTS-BPMAMF para os íons metálicos estudados em ambos os experimentos:

Cu(II) > Ni(II) > Cd(II). A ordem de seletividade foi diferente da ordem de capacidade de adsorção observada nos estudos de equilíbrio, onde Cu(II) > Cd(II) > Ni(II). Este estudo mostrou que embora a capacidade de adsorção máxima para o Cd(II) tenha sido maior que a do Ni(II) quando estes metais foram estudados separadamente, o material adsorvente têm maior afinidade pelo metal de transição, quando ambos os íons metálicos estão presentes na solução. Por outro lado, este estudo confirmou a grande afinidade da QTS-BPMAMF pelo íon Cu(II), que apresentou tanto uma grande capacidade de adsorção, quanto seletividade para este elemento.

5.2.5. . Mecanismo de complexação de Cu (II) pela QTS-BPMAMF

Com o objetivo de verificar o mecanismo de complexação em fase sólida da QTS-BPMAMF com Cu (II), estudos de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) foram realizados no material resultante. No estado sólido, na temperatura ambiente, o complexo com Cu (II) exibe um espectro de EPR axial com $g_{//} > g_{\perp} > 2.076$ e $A_{//} = 185 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, o qual sugere uma geometria octaédrica distorcida tetragonalmente, piramidal-quadrado ou quadrado planar, tendo um estado fundamental $d_x^2-d_y^2$ (parâmetros similares, $g_{//} = 2.18$, $g_{\perp} = 2.076$, $A_{\perp} = 25 \times 10^{-4}$ e $A_{//} = 185 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ foram obtidos em nitrogênio líquido, 77K). Estes parâmetros são típicos para complexo de Cu(II) no qual o íon metálico está coordenado aos átomos doadores de nitrogênio e oxigênio num arranjo tetragonal. A comparação destes parâmetros com aqueles observados no espectro de uma solução resfriada em etanol de $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{HLCI}_2]$ não

ancorado na quitosana, ($g_{//} = 2,26$, $g_{\perp} = 2,065$ e $A_{//} = 180 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$), revelou que quando $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{BPMAMFF}]$ está ligado à quitosana o valor de $g_{//}$ diminui enquanto o correspondente valor de $A_{//}$ aumenta e, como resultado está associado mais provavelmente com uma distorção tetragonal de uma geometria quadrado planar, com distintos ambientes de coordenação equatorial ao redor do centro de Cu (II). Portanto, os dados de EPR demonstram que existe uma significativa interação entre a QTS-BPMAMF e os íons Cu (II) e que a geometria e/ou ambiente de coordenação do Cu (II) são pouco afetados quando o complexo está ligado ao polímero quitosana. A Figura 23 ilustra o espectro de EPR do complexo formado pela QTS-BPMAMF e o íon Cu (II).

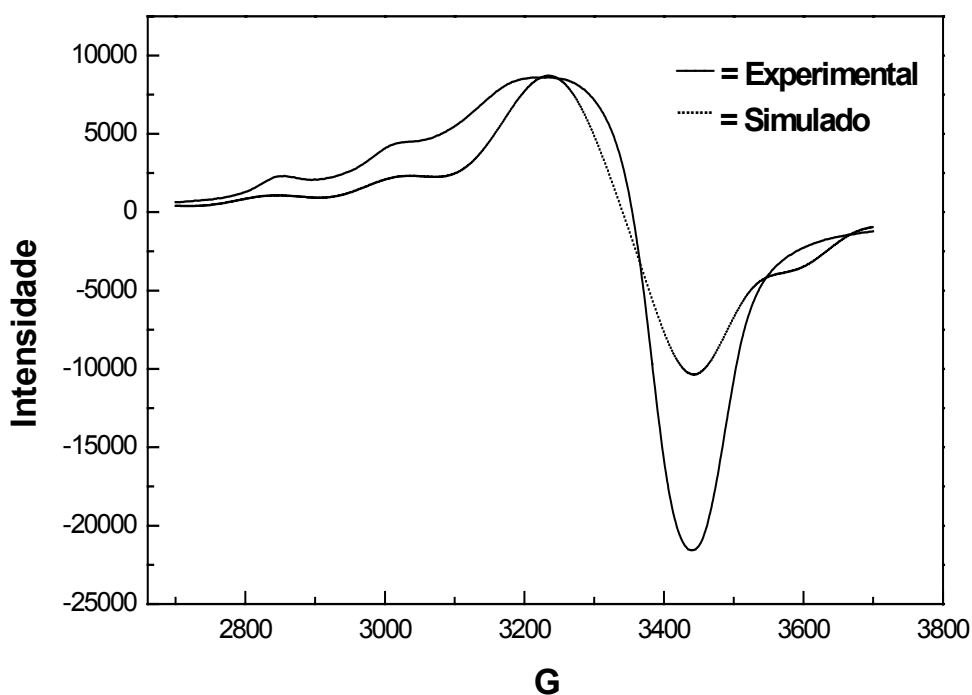


Figura 23. Espectro de EPR para quitosana-BPMAMF com Cu (II) no estado sólido. Espectro experimental (—) e espectro simulado (...) usando o programa Winepr SimFonia. Os parâmetros hamiltonianos são $g_{//} = 2,26$, $g_{\perp} = 2,076$, $A_{//} = 20 \text{ cm}^{-1}$.

5.2.6. Estudos de dessorção de Cu(II), Cd(II) e Ni(II)

A dessorção dos íons metálicos da QTS-BPMAMF foi investigada utilizando EDTA como eluente, nas concentrações 0,01 e 0,1 mol L⁻¹. Inicialmente foram realizados testes qualitativos através de análises de DSC para verificar se o material regenerado é similar ao material de referência, ou seja, ao adsorvente original. A Figura 24 ilustra os termogramas obtidos neste estudo qualitativo para a regeneração da QTS-BPMAMF em sua forma reticulada, após a adsorção de Cu(II).

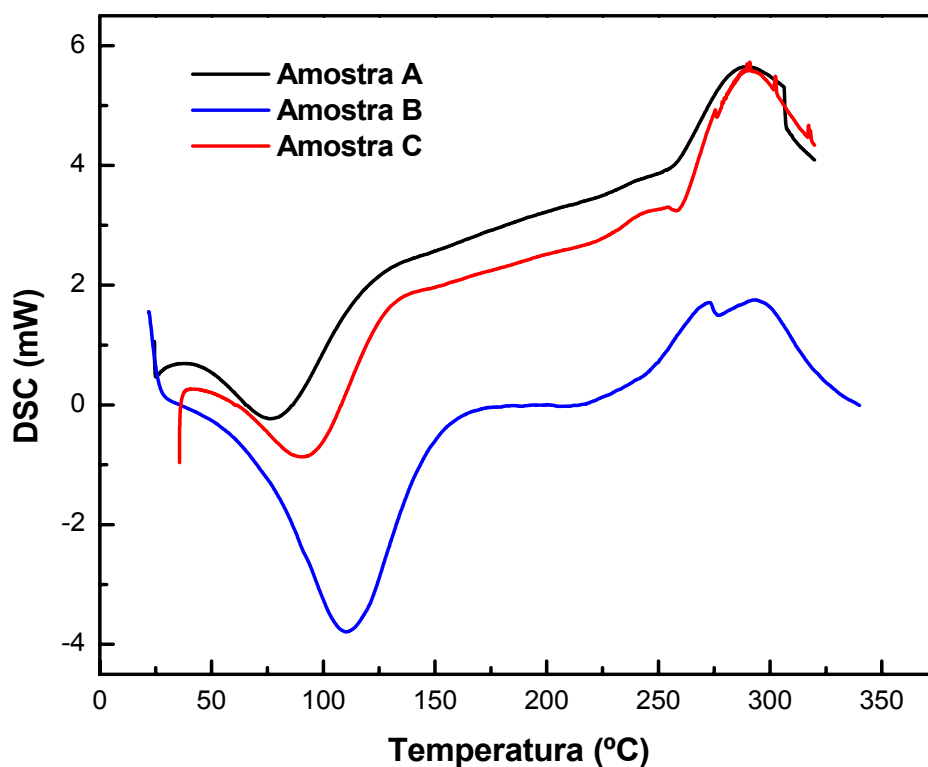


Figura 24. Termogramas de DSC das amostras: A) QTS-BPMAMF original (referência); B) QTS-BPMAMF complexada com Cu(II); C) QTS-BPMAMF regenerada com EDTA 0,1 mol L⁻¹.

Na Figura 24 observa-se que o termograma da QTS-BPMAMF reticulada apresenta um pico endotérmico em 76,2 °C e um exotérmico em 289,9 °C, enquanto que para a amostra complexada com Cu(II) houve um deslocamento em ambos os picos: endotérmico para 110,2 °C e exotérmicos para 272,7 °C e 292,9 °C, devido à interação com o íon metálico após a complexação. A amostra regenerada com EDTA 0,1 mol L⁻¹ apresentou comportamento térmico muito similar à amostra de referência, com o pico endotérmico em 90,7 °C e o exotérmico em 290,9 °C; os deslocamentos observados podem ser resultado de alguns íons metálicos residuais, ou seja, que não foram desorvidos pelo eluente e/ou de algumas rupturas de ligações intermoleculares no adsorvente, como ligações de hidrogênio.

Os resultados quantitativos obtidos neste estudo estão apresentados na Tabela 6, onde verificou-se que a melhor dessorção foi obtida com a solução de EDTA 0,1 mol L⁻¹. Resultado similar foi obtido no estudo com microesferas de quitosana por Jeon e Park (2005), onde o melhor eluente para íons Hg(II) foi EDTA, na concentração 0,1 mol L⁻¹, com uma dessorção de aproximadamente 95 %; enquanto que HCl e HNO₃, ambos na concentração de 0,1 mol L⁻¹, dessorveram em torno de 65 % e 61 % dos íons Hg(II), respectivamente.

Tabela 6. Dessorção dos íons Cu(II), Cd(II) e Ni(II) da QTS-BPMAMF

Metal	% Dessorção*	
	EDTA 0,01 mol L ⁻¹	EDTA 0,1 mol L ⁻¹
Cu(II)	95,15 ± 1,05	98,52 ± 0,18
Cd(II)	57,55 ± 0,45	72,94 ± 1,57
Ni(II)	72,00 ± 0,12	78,67 ± 0,45

* Resultados de análise em duplicata.

Os melhores resultados foram observados para Cu(II): 98,52% dos íons metálicos adsorvidos pela QTS-BPMAMF foram removidos pelo eluente. O aumento mais significativo na dessorção com o aumento da concentração do eluente foi observado para o Cd(II): de 57,55% para 72,94%. Podemos verificar também que a ordem observada para a dessorção dos íons metálicos foi Cu(II) > Ni(II) > Cd(II), o que está de acordo com a ordem de estabilidade para a formação dos complexos com EDTA, onde o log K é 18,80 para o Cu(II), 18,62 para o Ni(II) e 16,46 para o Cd(II). Este estudo de dessorção de Cu(II), Cd(II) e Ni(II) da QTS-BPMAMF mostrou a possibilidade de reutilização do material adsorvente.

5.3. Estudos de Adsorção de Cu(II) e Fe(III) pela QTS-HBPAMF Reticulada

5.3.1. Dependência do pH na Adsorção de Cu(II) e Fe(III) pela QTS-HBPAMF

O pH da solução influenciou fortemente a adsorção dos íons Cu(II) e Fe(III) pela QTS-HBPAMF, como pode ser verificado na Figura 25. A adsorção máxima de Cu(II) ocorreu em pH ácido (pH 2), sendo observada uma diminuição da adsorção com o aumento do pH da solução. Este decréscimo pode ser atribuído aos agentes tamponantes utilizados, que complexam com o íon metálico, dificultando a adsorção do metal pela QTS-HBPAMF. Por outro lado, a adsorção de Fe(III) pela QTS-HBPAMF aumentou com o aumento do

pH da solução, sendo o máximo de adsorção em pH 5; observando que neste caso foi utilizado o mesmo agente tamponante em toda a faixa de pH estudada. Este comportamento está de acordo com o encontrado no estudo de Ngah et al. (2005), que também observaram um aumento na adsorção de Fe(II) e Fe(III) com o aumento do pH da solução. O máximo de adsorção encontrado por Ngah et al. (2005) para Fe(II) e Fe(III) foi em pH 5 e 3, respectivamente, com microesferas de quitosana e quitosana-reticulada; sendo importante ressaltar que a faixa de pH estudada para Fe(III) foi de 1 – 3.

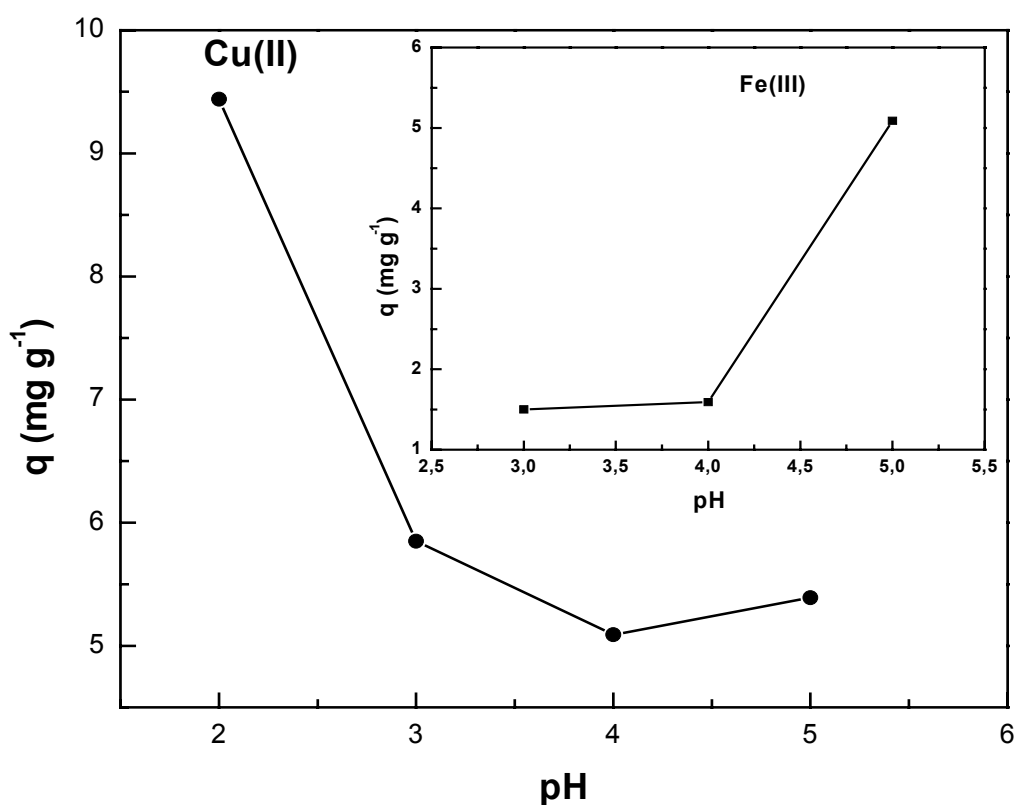


Figura 25. Efeito do pH na adsorção dos íons Cu(II) e Fe(III) pela QTS-HBPAMF. $[Cu^{2+}] = [Fe^{3+}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, temperatura = 25°C, tempo de contato = 2 horas, velocidade de agitação = 200 rpm, massa de adsorvente = 100 mg.

5.3.2. Cinética de Adsorção de Cu(II) e Fe(III) pela QTS-HBPAMF

Na Figura 26 está ilustrada a cinética de adsorção dos íons Cu(II) e Fe(III) pela QTS-HBPAMF. A curva cinética para a adsorção de Cu(II) pela QTS-HBPAMF mostrou que o equilíbrio foi alcançado em 360 minutos e permaneceu constante até o fim do experimento (24 h). A adsorção de Fe(III) apresentou um perfil cinético mais rápido, com o equilíbrio sendo atingido em torno de 120 minutos, permanecendo constante até 24 horas.

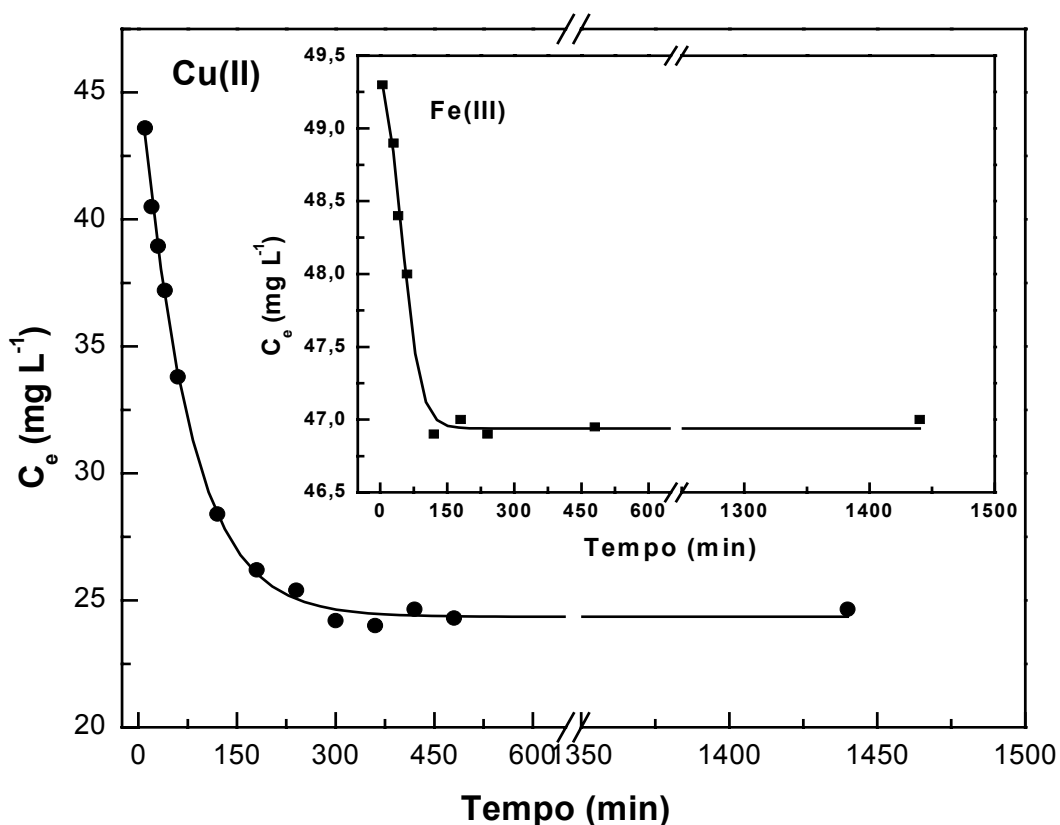


Figura 26. Cinética de adsorção dos íons metálicos de Cu(II) e Fe(III) pela QTS-HBPAMF. [Cu²⁺] = 50 mg L⁻¹, pH = 2,0; [Fe³⁺] = 50 mg L⁻¹, pH=5,0; temperatura = 25°C; velocidade de agitação = 200 rpm; massa de adsorvente = 100 mg.

As cinéticas de adsorção foram novamente estudadas através dos modelos de pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem e difusão intrapartícula, conforme as equações 10, 13, 16 e 14 descritas anteriormente.

Na Tabela 7 estão apresentados os resultados cinéticos obtidos para a adsorção de Cu(II) e Fe(III) pela QTS-HBPAMF. Através da comparação dos coeficientes de correlação obtidos para os três modelos cinéticos estudados, a equação de pseudo segunda-ordem foi a que melhor ajustou ($R > 0,999$) os dados cinéticos de adsorção, sendo que os valores de q_e calculados por esta equação estão em boa concordância com os valores experimentais, como pode ser verificado na Tabela 7. Novamente, foi observada uma discrepância com o modelo de pseudo primeira-ordem, onde o $\log q_e$ experimental não é igual ao intercepto do gráfico $\log (q_e - q_t)$ vs t , quando comparados os valores obteve-se um desvio de 7% e 12% para Cu(II) e Fe(III), respectivamente. Para os dois metais estudados, a difusão não é o fator determinante do mecanismo cinético, já que os plotes de q_t vs $t^{0,5}$ forneceram retas que não passam pela origem, como proposto pela equação. Portanto, a etapa sugerida como determinante do mecanismo cinético é uma quimiosorção, definida pela equação de pseudo segunda-ordem. A constante de velocidade de adsorção de pseudo segunda-ordem (k_2) foi maior para Fe(III); enquanto que, a velocidade de adsorção inicial (h) foi maior para Cu(II).

Tabela 7. Parâmetros cinéticos para a adsorção de Cu(II) e Fe(III) pela QTS-HBPAMF.

Metal	Primeira-ordem				Segunda-ordem				Difusão Intrapartícula	
	$q_{e,exp.}$ ($mg\ g^{-1}$)	k_1 (min^{-1})	$q_{e, calc.}$ ($mg\ g^{-1}$)	R	k_2 ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$)	$q_{e, calc.}$ ($mg\ g^{-1}$)	h ($mg\ g^{-1}\ min^{-1}$)	R	f ($mg\ g^{-1}\ min^{-0.5}$)	R
Cu(II)	24,5	$1,2 \times 10^{-2}$	19,6	0,9961	$1,7 \times 10^{-3}$	24,6	1,03	0,9992	0,98	0,9418
Fe(III)	2,89	$1,4 \times 10^{-3}$	2,55	0,9713	$4,0 \times 10^{-3}$	2,82	0,32	0,9996	4,78	0,9521

O processo de adsorção de Fe(III) por microesferas de quitosana e quitosana reticulada com glutaraldeído, epícloridrina e éter diglicidiletilenoglicol também foi melhor descrito pelo modelo cinético de pseudo segunda-ordem, no estudo realizado por Ngah et al. (2005). No estudo de Sag e Aktay (2002), a equação de pseudo segunda-ordem também correlacionou melhor os dados cinéticos de adsorção de Cu(II) pela quitosana; assim como no estudo de Ho e Mckay (2000), onde Cu(II) foi adsorvido por um musgo do gênero *Sphagnum*. Na Figura 27 estão ilustrados os plotes lineares obtidos através da equação de pseudo-segunda-ordem para a adsorção dos íons metálicos pela QTS-HBPAMF.

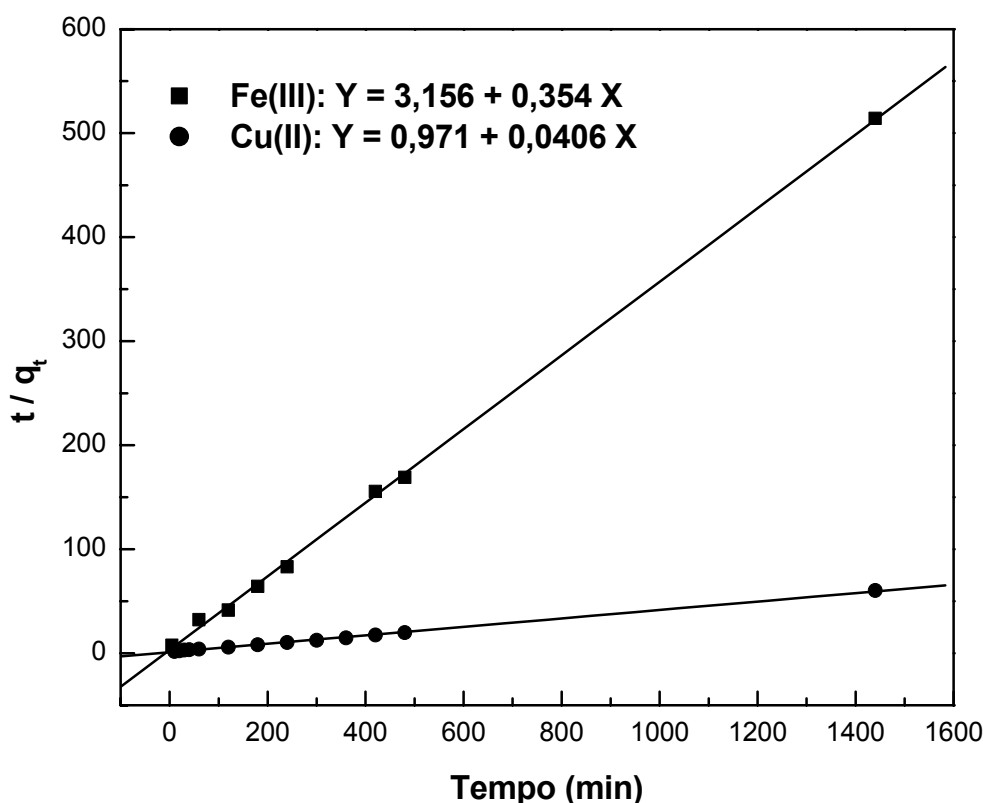


Figura 27. Linearização da cinética de pseudo segunda-ordem para a adsorção dos íons metálicos de Cu(II) e Fe(III) pela QTS-HBPAMF.

5.3.3. Isotherma de Adsorção de Cu(II) e Fe(III) pela QTS-HBPAMF

Na Figura 28 podem ser observadas as isotermas de adsorção conduzidas no pH ótimo e no tempo de contato necessário para atingir o equilíbrio de adsorção de Cu(II) e Fe(III) pela QTS-HBPAMF.

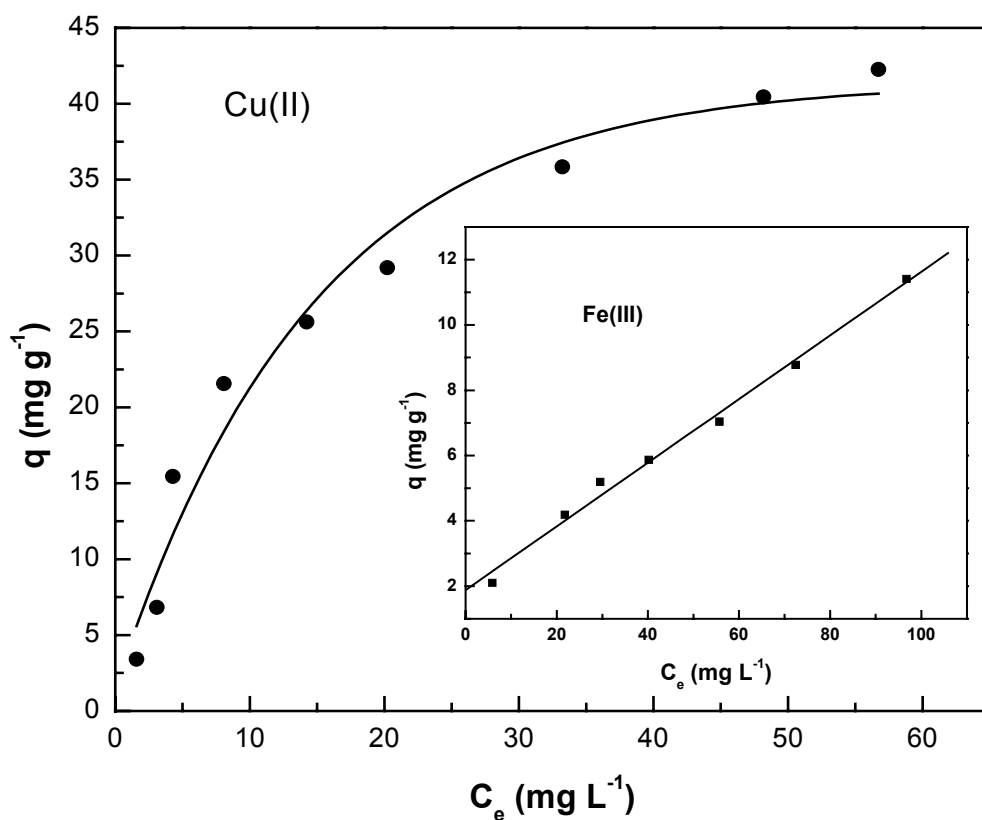


Figura 28. Isotermas de equilíbrio de adsorção dos íons Cu(II) e Fe(III) pela QTS-HBPAMF. Cu(II): tempo de contato = 360 min, pH = 2,0. Fe(III): tempo de contato = 180 min, pH = 5,0. Temperatura = 25°C; velocidade de agitação = 200 rpm; massa de adsorvente = 100 mg.

A isoterma de adsorção de Cu(II) mostrou que a capacidade de adsorção aumentou com a concentração de equilíbrio do íon metálico na solução e atingiu progressivamente a saturação do adsorvente. Por outro lado, a isoterma de adsorção de Fe(III) mostrou uma relação linear com uma constante de distribuição K_D de $9,75 \times 10^{-2} \text{ L g}^{-1}$, onde a quantidade de metal adsorvida aumentou com o aumento da concentração deste na solução.

A linearidade da isoterma obtida para Fe(III) sugere que a adsorção do metal pode ser atribuída à ambos os processos: fisiossorção e quimiossorção. Isotermas lineares também foram obtidas nos estudos realizados por Öztürk et al. (2004) utilizando o micro-organismo *Streptomyces coelicolor* A3(2) e por Arican et al. (2002) com lodo ativado, ambos para a adsorção de Ni(II). Gharaibeh et al. (1998) também obtiveram uma isoterma linear na adsorção de Pb(II) e Zn(II) utilizando como adsorvente, o resíduo sólido obtido na produção de azeite de oliva; assim como Gonzales-Davila et al. (1990) para a adsorção de Cd(II) em água do mar pela quitina.

Os dados de adsorção de Cu(II) foram mais uma vez analisados através dos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich.

A isoterma de Langmuir foi melhor linearizada pela equação (6), e a partir dos coeficientes linear e angular obtidos pelo plote de $1/q_e$ vs $1/C_e$ foram determinados os valores de K_L e q_m .

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot C_e \cdot q_m} + \frac{1}{q_m} \quad (6)$$

A partir da forma linearizada do modelo de Freundlich (equação 8) foram obtidas as constantes K_F e b_F , pelo plote de $\log q_e$ vs $\log C_e$.

$$\log q_e = \log K_F + b_F \cdot \log C_e \quad (8)$$

Os dois modelos de isoterma correlacionaram bem a adsorção de Cu(II) pela QTS-HBPAMF: Langmuir ($R=0,9975$) e Freundlich ($R=0,9987$), sendo que na Figura 29 estão ilustrados os plotes lineares obtidos. A partir do modelo de Langmuir foram obtidas a capacidade máxima $q_m = 52,5 \text{ mg g}^{-1}$ e a constante $K_L = 6,5 \times 10^{-2} \text{ L mg}^{-1}$; e pelo modelo de Freundlich obteve-se $b_F = 0,36$ e a constante $K_F = 10,1 \text{ L mg}^{-1}$. A isoterma de Freundlich correlacionou um pouco melhor os dados de adsorção, indicando uma possível adsorção em superfície heterogênea, onde a quantidade de íon metálico adsorvida é a soma da adsorção em todos os sítios; esta isoterma descreve uma adsorção que não é restrita à formação de uma monocamada.

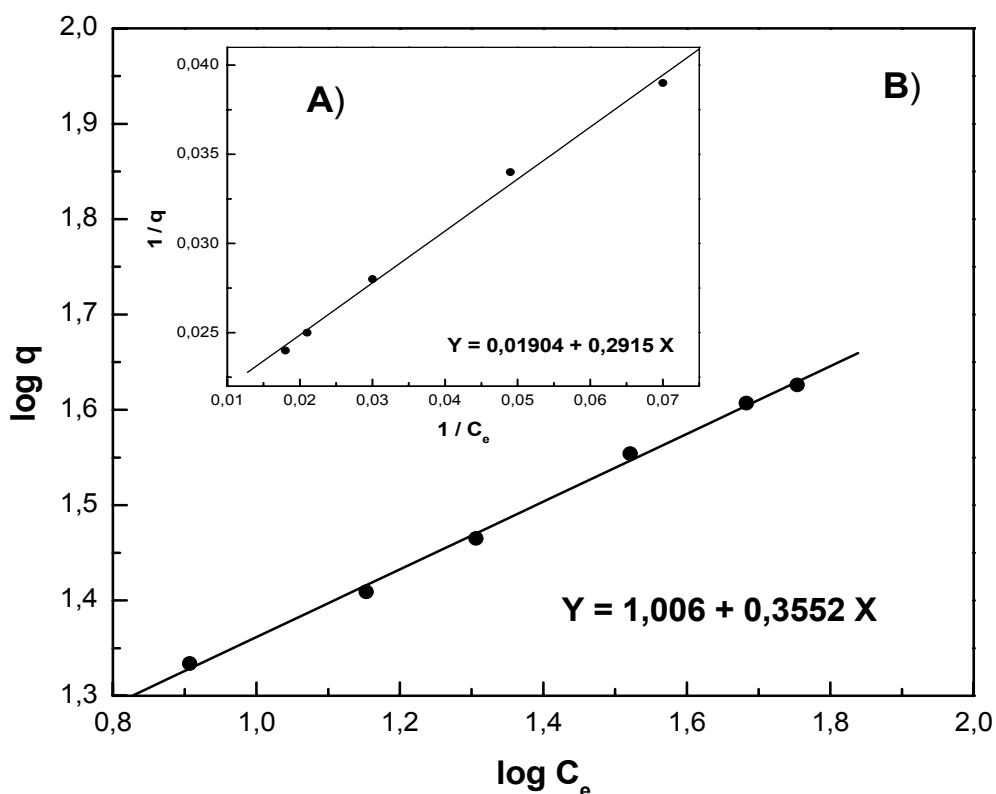


Figura 29. Linearizações da isoterma de adsorção de Cu(II) pela QTS-HBPAMF, segundo os modelos de (A) Langmuir e (B) Freundlich.

5.3.4. Seletividade de Adsorção de Cu(II) e Fe(III) pela QTS-HBPAMF

A análise de EDX foi utilizada para verificar o percentual de cada metal adsorvido pela QTS-HBPAMF e portanto, a possível seletividade do adsorvente pelos íons Cu(II) e Fe(III). Os espectros de EDX da QTS-HBPAMF carregada com os íons metálicos nos dois experimentos realizados, estão ilustrados na Figura 30.

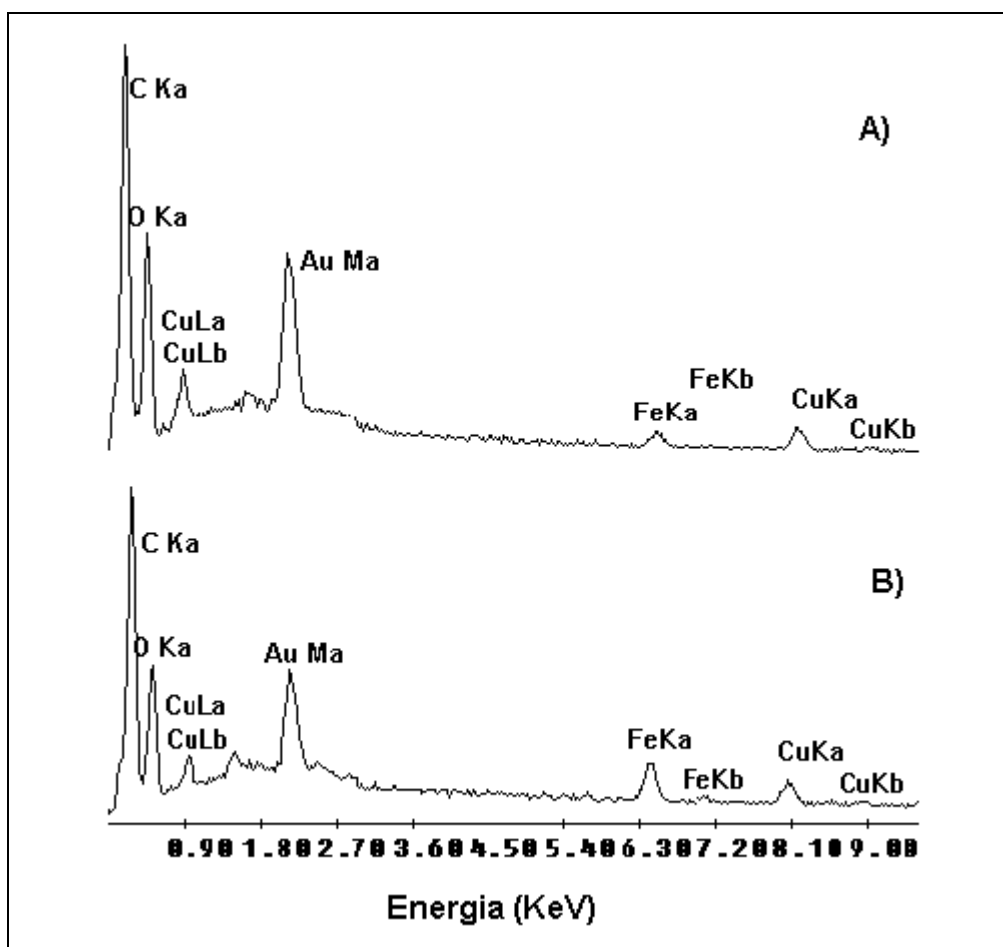


Figura 30. Espectros de EDX da QTS-HBPAMF carregada com os íons Cu(II) e Fe(III): A) sem correção do pH das soluções e B) em pH 2.

As percentagens atômicas obtidas através da análise de EDX estão apresentadas na Tabela 8. O percentual do elemento Cu(II) foi maior que do Fe(III) no experimento sem correção do pH, onde o pH final da solução foi igual a 2, ou seja, ao pH ótimo de adsorção de Cu(II) pela QTS-HBPAMF, justificando assim a maior adsorção do metal neste caso. Entretanto, no experimento realizado com a adição de agente tamponante, em pH 2, foi observado que a adsorção de Cu(II) diminuiu em relação ao experimento anterior. Neste caso os percentuais para os dois elementos ficaram muito

próximos, onde o material adsorvente não apresentou seletividade para nenhum dos íons metálicos. Estes resultados mostraram que a QTS-HBPAMF não apresentou seletividade para Fe(III) na presença de Cu(II), em desacordo com o indicado pela teoria de Pearson.

Tabela 8. Valores das % atômicas de Cu(II) e Fe(III) obtidas através análise de EDX

Metal	% Atômica ¹	
	Sem correção do pH ²	Em pH 2
Cu(II)	71,5 ± 1,5	51,9 ± 0,5
Fe(III)	28,5 ± 1,5	48,1 ± 0,5

¹ Média de análises em duplicata ² pH final da solução = 2

5.3.5. . Mecanismo de complexação de Fe(III) pela QTS-HBPAMF

Para confirmar o mecanismo de complexação da QTS-HBPAMF com Fe(III) foi realizado estudo de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) no estado sólido. Na Figura 31 está ilustrado o espectro de EPR do complexo QTS-HBPAMF/Fe(III), onde observa-se as linhas em 600 G ($g = 9,0$) e 1500 G ($g = 4,3$), que são típicas de espectros de Fe(III) de campo alto em arranjo rômico. A linha em 3500 G ($g = 2,00$, $\Delta H = 40$ G) indica que os íons Fe(III) interagem com o radical fenoxil livre, confirmando a coordenação dos íons ferro

trivalente com os dois átomos de nitrogênio (amina e imina) e com o átomo de oxigênio do fenol.

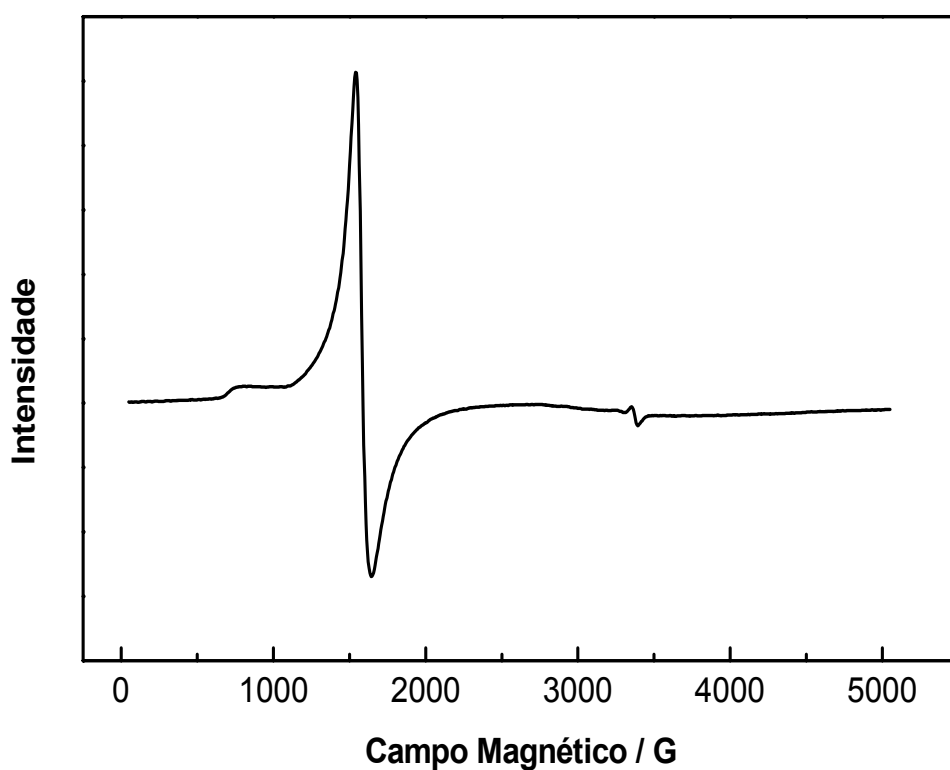


Figura 31. Espectro de EPR para QTS-HBPAMF com Fe(III) no estado sólido.

5.3.6. Estudos de dessorção de Cu(II) e Fe(III)

Inicialmente foram realizados testes de ordem qualitativa para determinar o eluente a ser utilizado nos estudos de dessorção, para isso foram realizadas análises de DSC com o propósito de verificar se o material regenerado é similar ao material de referência, ou seja, ao adsorvente original.

A Figura 32 ilustra os resultados obtidos neste estudo qualitativo para a regeneração da QTS-HBPAMF em sua forma reticulada, após a adsorção de Fe(III).

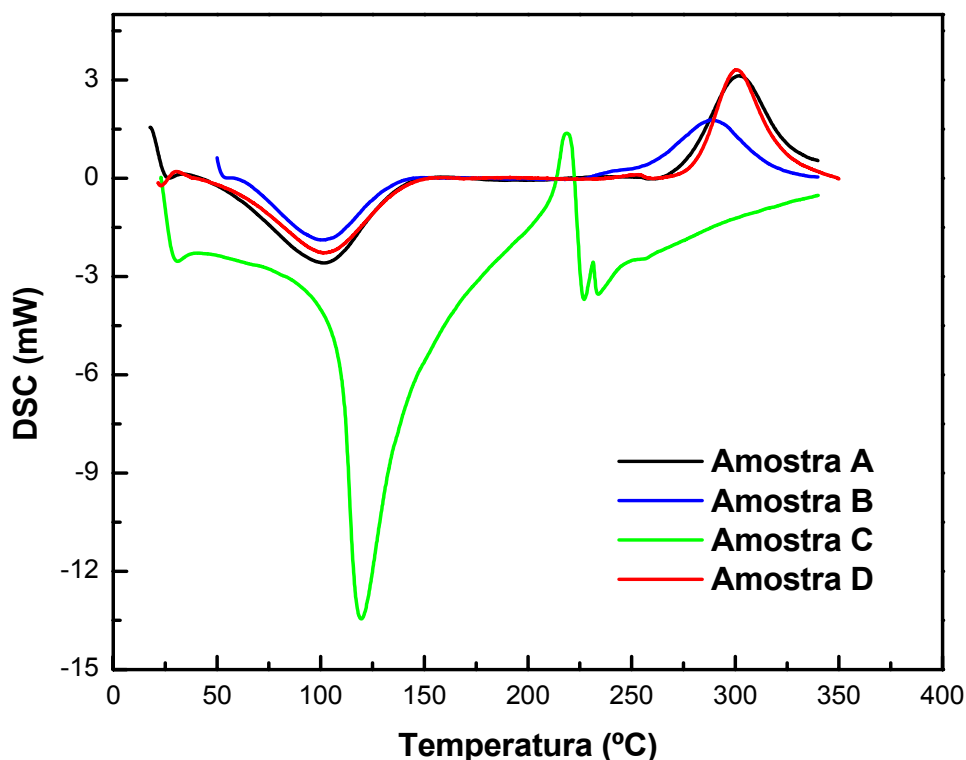


Figura 32. Termogramas de DSC das amostras: A)QTS-HBPAMF original (referência); B)QTS-HBPAMF complexada com Fe(III); C)QTS-HBPAMF regenerada com HCl 1 mol L⁻¹ e D)QTS-HBPAMF regenerada com EDTA 0,1 mol L⁻¹

Pode ser observado na Figura 32, que o termograma da QTS-HBPAMF reticulada apresenta dois picos: um endotérmico em 101,4 °C e um exotérmico em 302,1 °C, enquanto que para a amostra complexada com Fe(III) houve um deslocamento no pico exotérmico para 288,0 °C, devido à interação com o íon metálico, o que diminuiu a estabilidade do material resultante; no pico endotérmico não houve alteração: 101,1 °C. No termograma da amostra

regenerada com HCl 1 mol L⁻¹ pode-se verificar uma alteração no comportamento térmico, indicando uma modificação do material possivelmente através de rupturas de ligações na cadeia polimérica, os picos endotérmico e exotérmico apareceram em 119,5 °C e 218,7 °C, respectivamente. Por outro lado, a amostra regenerada com EDTA 0,1 mol L⁻¹ apresentou comportamento térmico muito similar à amostra de referência, com o pico endotérmico em 101,6 °C e o exotérmico em 300,6 °C, valores muito próximos aos da QTS-HBPAMF original; o pequeno deslocamento observado no pico endotérmico pode ser resultado de alguns íons metálicos residuais, ou seja, que não foram desorvidos pelo eluente.

Portanto, a dessorção dos íons Cu(II) e Fe(III) da QTS-HBPAMF foi avaliada utilizando EDTA como eluente, nas concentrações 0,01 e 0,1 mol L⁻¹. Na Tabela 9 estão apresentados os resultados obtidos neste estudo, sendo que a melhor dessorção foi obtida com a solução de EDTA 0,1 mol L⁻¹. Os resultados obtidos para Cu(II) com ambas as soluções de EDTA foram melhores do que para Fe(III). O estudo sugere a possibilidade de recuperação do material adsorvente.

Tabela 9. Dessorção dos íons Cu(II) e Fe(III) da QTS-HBPAMF

Metal	% Dessorção*	
	EDTA 0,01 mol L ⁻¹	EDTA 0,1 mol L ⁻¹
Cu(II)	76,55 ± 0,78	102,35 ± 0,95
Fe(III)	47,78 ± 0,20	79,28 ± 0,40

* Resultados de análise em duplicata.

5.3.7. Remoção de Fe(III) em efluente de mineração de carvão pela QTS-HBPAMF

Após todo o estudo em solução aquosa, a QTS-HBPAMF foi então testada para remover Fe(III) em uma amostra de água de drenagem ácida de mineração de carvão da região de Criciúma (SC). O pH inicial da amostra investigada era 3,0. Inicialmente foi realizada a análise de ICP OES para verificar os metais que estão presentes em maior quantidade no efluente estudado, sendo eles: Al, Fe, Mn e Zn. Na Tabela 10 estão apresentadas as concentrações dos elementos determinadas pela análise de ICP OES. A concentração de Fe no efluente também foi determinada por espectrometria de absorção atômica em chama (F AAS): $29,8 \pm 0,3 \text{ mg L}^{-1}$, sendo este o valor utilizado para os cálculos de adsorção.

Tabela 10. Concentração dos elementos presentes no efluente de mineração de carvão determinadas pela análise de ICP OES.

Analito	Concentração* (mg L^{-1})
Al	$37,2 \pm 0,2$
Fe	$25,7 \pm 1,6$
Mn	$15,4 \pm 0,1$
S	$713,0 \pm 1,4$
Zn	$1,4 \pm 0,4$
Cd	Não detectado em nível de 0,02
Pb	Não detectado em nível de 0,1

* Amostras diluídas em triplicata

Na Figura 33 pode ser observado o percentual de remoção de Fe no efluente de mineração de carvão em função da massa de adsorvente. Foi verificado que 100 mg de QTS-HBPAMF removeu 80 % do total de Fe presente no efluente, sendo que a remoção permaneceu aproximadamente constante com 150 mg de adsorvente, este resultado indicou uma grande afinidade do adsorvente para Fe(III) no efluente estudado.

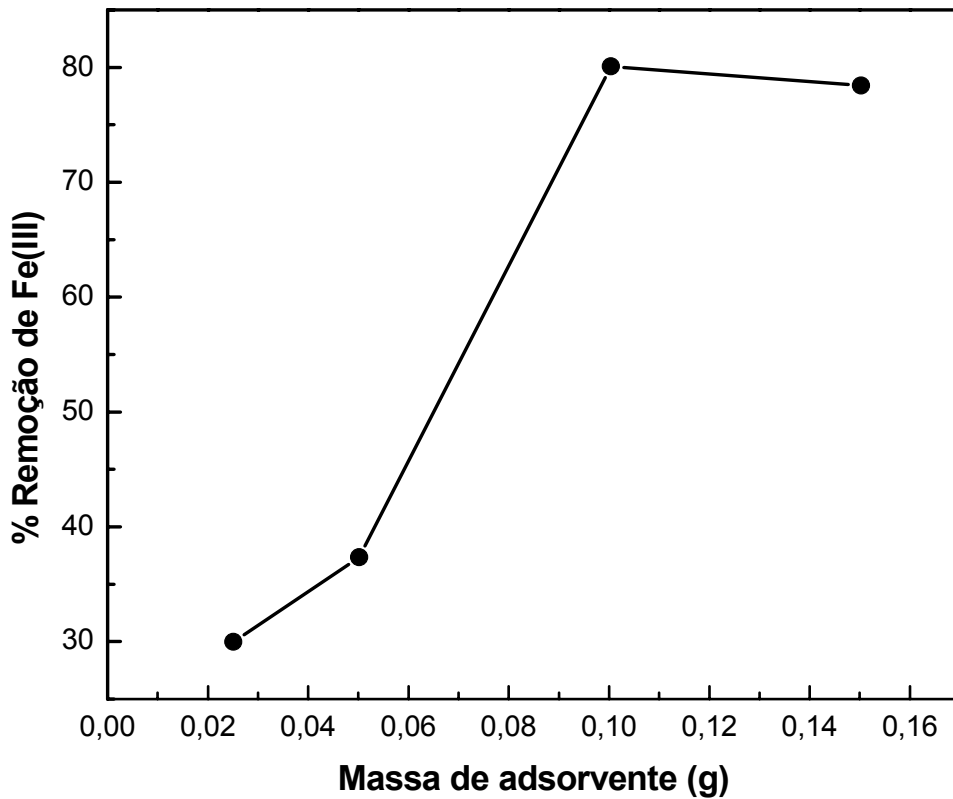


Figura 33. Remoção de Fe(III) da água de drenagem ácida de mineração de carvão pela QTS-HBPAMF.

A Figura 34 ilustra o espectro de EDX obtido a partir do material adsorvente após o estudo de adsorção com o efluente de mineração de carvão. As percentagens atômicas obtidas foram $8,0 \% \pm 0,9$ para Al(III) e $92,0 \% \pm 0,9$ para Fe(III), comprovando a seletividade da QTS-HBPAMF para Fe(III) na presença dos íons metálicos contidos no efluente estudado.

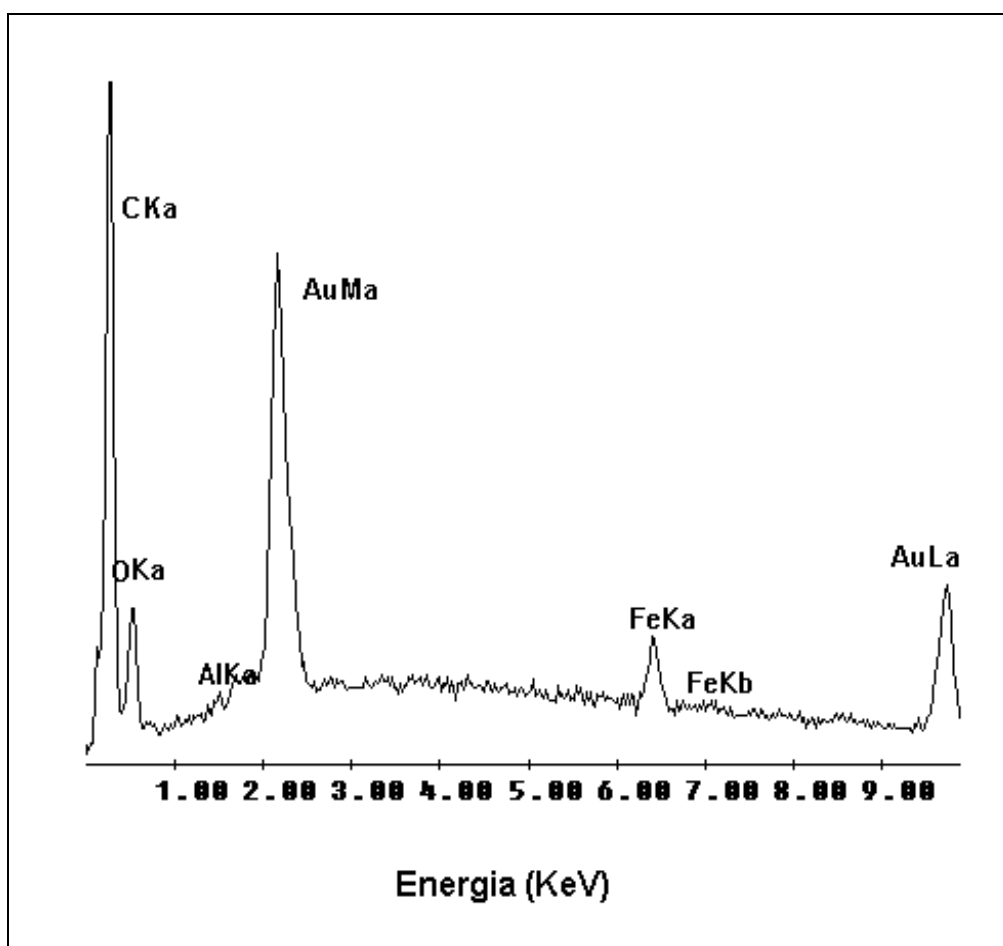


Figura 34. Espectro de EDX da QTS-HBPAMF após estudo de adsorção com a amostra de água de drenagem ácida de mineração de carvão.

5.4. Análise comparativa da adsorção de Cu(II) pela QTS-BPMAMF e pela QTS-HBPAMF

A adsorção de Cu(II) foi investigada pela quitosana modificada com ambos os agentes complexantes BPMAMFF e HBPAMFF, com o propósito de verificar a afinidade do íon metálico pelos sítios de complexação de cada ligante introduzido na cadeia do polímero. De acordo com a teoria de Pearson, onde os íons metálicos irão coordenar preferencialmente com ligantes do mesmo tipo, é esperado que a QTS-BPMAMF apresente maior afinidade para Cu(II), enquanto que a QTS-HBPAMF para íons metálicos trivalentes.

Na Tabela 11 estão listados para efeito de comparação alguns parâmetros da adsorção de Cu(II) pelos novos adsorventes.

Tabela 11. Parâmetros de adsorção de Cu(II) pelos derivados de quitosana.

Adsorvente	pH ótimo	Cinética de segunda-ordem		Isoterma de Langmuir		
		k_2 ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	R	K_L (L mg^{-1})	q_m (mg g^{-1})	R
QTS-BPMAMF	5,5	$1,7 \times 10^{-3}$	0,9997	$2,7 \times 10^{-2}$	109,4	0,9936
QTS-HBPAMF	2	$1,7 \times 10^{-3}$	0,9992	$6,5 \times 10^{-2}$	52,5	0,9975

O estudo da dependência do pH mostrou que a adsorção de Cu(II) pela QTS-BPMAMF aumentou com o pH da solução até um valor máximo em pH 6 e diminuiu com o aumento do pH da solução; enquanto que a adsorção

máxima de Cu(II) pela QTS-HBPAMF ocorreu em pH 2, sendo também observada uma diminuição da adsorção com o aumento do pH da solução.

O estudo cinético evidenciou que a equação de pseudo segunda-ordem ajustou melhor os dados experimentais de adsorção de Cu(II), fornecendo uma constante de velocidade k_2 de $1,7 \times 10^{-3} \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ para ambos os adsorventes.

Ambas as isotermas de adsorção de Cu(II) podem ser descritas pelo modelo de Langmuir; entretanto, o modelo de Freundlich foi o que melhor correlacionou os dados de adsorção do metal pela QTS-HBPAMF. Na Tabela 11, verifica-se que a quitosana modificada com o ligante BPMAMFF apresentou melhor capacidade de adsorção de Cu(II), indicando maior afinidade deste ligante pelo íon metálico, o que está de acordo com a Teoria de Pearson. É importante ressaltar também que a QTS-BPMAMF apresentou maior grau de substituição na quitosana em relação à QTS-HBPAMF, sendo portanto, outro fator determinante da capacidade de adsorção dos novos adsorventes.

A Tabela 12 compara a quantidade máxima de adsorção (q_m) para Cu(II), da quitosana, da quitosana reticulada com diversos agentes e de alguns derivados, assim como os resultados obtidos neste estudo. Pode-se verificar na Tabela 12 que o resultado obtido com a QTS-BPMAMF foi similar ao encontrado no estudo de Rodrigues et al. (1998) com a N-(2-piridilmetil)-quitosana, o que pode ser justificado pelo fato dos grupos doadores responsáveis pela complexação em ambos os casos serem os mesmos, ou seja, as moléculas de piridina presentes nos dois agentes complexantes.

Tabela 12. Capacidade de adsorção (mg g^{-1}) da quitosana e derivados para Cu(II).

Adsorvente	Forma	q_m	pH	Referência
Quitosana	pó	45,2	5,0	Huang et al., 1996
		159	4,7 – 5,4	Wu et al., 1999
	microesfera	123	—	Wu et al., 2000
		104	—	Wu et al., 2000
		80,7	6,0	Ngah et al., 2002
		85,0	—	Babel e Kurniawan, 2003
Quitosana reticulada:	microesfera			
Tripolifosfato		200	5,0	Lee et al., 2001
Glutaraldeído		59,7	6,0	Ngah et al., 2002
Epicloridrina		62,5	6,0	Ngah et al., 2002
Éter diglicidil etileno glicol		45,9	6,0	Ngah et al., 2002
		60,4	5,7	Kondo et al., 1997
Derivados:	microesfera			
Quitosana-alginato		8,4	3,5	Gotoh et al., 2004-b
PSC ¹		94	7,0	Kondo et al., 1997
2PMC ²	pó	104	7,6	Rodrigues et al. 1998
4PMC ³		45	7,6	Rodrigues et al. 1998
QTS-BPMAMF		109	5,5	Este estudo
QTS-HBPAMF		52,5	2,0	Este estudo

¹ N-(sulfopropil)-quitosana; ² N-(2-piridilmetil)-quitosana; ³ N-(4-piridilmetil)-quitosana

De um modo geral, a modificação química da quitosana com o ligante BPMAMFF melhorou a capacidade de adsorção do polímero para íons Cu(II), em especial na forma reticulada.

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Os estudos de caracterização realizados através das análises elementar, térmica, de infravermelho e de RMN no estado sólido, comprovaram que os ligantes BPMAMFF e HBPAMFF foram imobilizados na superfície do biopolímero quitosana, resultando em novos materiais adsorventes.

Os resultados obtidos demonstraram que o processo de adsorção é dependente do pH da solução para todos os sistemas estudados: adsorção de Cu(II), Cd(II) e Ni(II) pela QTS-BPMAMF e adsorção de Cu(II) e Fe(III) pela QTS-HBPAMF.

Os estudos cinéticos revelaram que o mecanismo cinético de adsorção dos íons metálicos investigados, segue o modelo da equação de pseudo segunda ordem para os sistemas estudados com ambos os adsorventes. Este modelo forneceu o melhor ajuste dos dados experimentais de adsorção, evidenciando que a velocidade de adsorção é controlada por uma adsorção química, ou seja, uma quimiossorção, sendo portanto, dependente das concentrações dos íons metálicos na superfície do adsorvente e adsorvidos no equilíbrio.

Nos estudos de equilíbrio de adsorção de Cu(II), Cd(II) e Ni(II) pela QTS-BPMAMF, a isoterma que melhor correlacionou os dados experimentais foi o modelo de Langmuir, sendo que a maior capacidade de adsorção foi obtida para Cu(II), em toda a faixa de pH estudada. Nos estudos com a QTS-HBPAMF, a isoterma de adsorção de Fe(III) mostrou uma relação linear, onde a quantidade de metal adsorvida aumentou com o aumento da concentração deste na solução. Por

outro lado, a adsorção de Cu(II) pela QTS-HBPAMF pode ser descrita pelos dois modelos de isoterma: Langmuir e Freundlich, entretanto, o modelo de Freundlich correlacionou um pouco melhor os dados de adsorção, indicando uma possível adsorção em superfície heterogênea.

A adsorção de Cu(II) foi investigada pela quitosana modificada com ambos os agentes complexantes BPMAMFF e HBPAMFF, sendo que foi verificado que a QTS-BPMAMF apresentou melhor capacidade de adsorção do metal, indicando maior afinidade do ligante BPMAMFF pelo íon metálico, em concordância com o esperado pela Teoria descrita por Pearson.

A seletividade de adsorção, investigada através da análise de EDX, confirmou a grande afinidade da QTS-BPMAMF pelo íon Cu(II), apresentando a seguinte ordem de seletividade: Cu(II) > Ni(II) > Cd(II), para os dois experimentos realizados com este adsorvente. Por outro lado, a QTS-HBPAMF não apresentou seletividade para Fe(III) na presença de Cu(II), indicando que a adição de um braço fenólico não foi suficiente para mudar as características do ligante em favor do íon metálico trivalente, quando Cu(II) está presente no meio.

A análise de EPR revelou a formação de um complexo estável da QTS-BPMAMF com Cu(II), provavelmente com uma distorção tetragonal de uma geometria quadrado planar, com distintos ambientes de coordenação equatorial ao redor do centro do metal. O espectro de EPR do complexo da QTS-HBPAMF com Fe(III) indicou que o íon metálico interage com o radical fenoxil livre, em um arranjo rômbo.

Os estudos de dessorção de Cu(II), Cd(II) e Ni(II) da QTS-BPMAMF e de Cu(II) e Fe(III) da QTS-HBPAMF mostraram que o melhor eluente testado foi

EDTA, na concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; sendo verificada a possibilidade de recuperação dos materiais adsorventes.

O teste realizado com a QTS-HBPAMF para remover Fe(III) de uma amostra de água de drenagem ácida de mineração de carvão da região de Criciúma (SC), mostrou uma boa capacidade e seletividade para o metal: 100 mg de QTS-HBPAMF removeu 80 % do total de Fe presente no efluente.

Como perspectivas para este estudo têm-se:

- realizar estudos de pré-concentração dos íons metálicos investigados com ambos os adsorventes;

- testar a quitosana modificada com o ligante BPMAMFF para remover Cu(II) de uma amostra real;

- estudar a adsorção de outros íons metálicos com ambos os adsorventes;

- realizar outras modificações químicas no biopolímero quitosana, com o propósito de melhorar a capacidade de adsorção e a seletividade para íons metálicos específicos e de interesse ambiental.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKAMA, Y.; YAMADA, K.; ITOH, O. Solid phase extraction of lead by Chelest Fiber Iry (aminopolycarboxylic acid-type cellulose). **Analytica Chimica Acta**. v. 485, p. 19 – 24, 2003.
- ANTHONSEN, M.; SMIDSRØD, O. Hydrogen ion titration of chitosans with varying degrees of N-acetylation by monitoring induced ¹H-NMR chemical shifts. **Carbohydrate Polymers**. v. 26, p. 303 – 305, 1995.
- ARICAN, B.; GOKCAY, C. F.; YETIS, U. Mechanistics of nickel sorption by activated sludge. **Process Biochemistry**. v. 37, p. 1307 – 1315, 2002.
- ATKINS, P. W. **Físico-Química**. 6. ed., Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos; p. 106 – 107, 1999.
- BABA, Y.; MASAOKI, K.; KAWANO, Y. Synthesis of a chitosan derivative recognizing plana metal ion and its selective adsorption equilibria of cooper (II) over iron (III). **Reactive & Functional Polymers**. v. 36, p. 167 – 172, 1998.
- BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of Hazardous Materials**. v. B97, p. 219 – 243, 2003.
- BAILEY, S. E.; OLIN, T. J.; BRICKA, R. M.; ADRIAN, D. D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **Water Research**. v. 33, p.2469 – 2479, 1999.
- BASSO, M. C.; CERELLA, E. C.; CUKIERMAN, A. L. Activated carbons developed from a rapidly renewable biosource for removal of cadmium (II) and Nickel (II)

- ions from dilute aqueous solutions. **Ind. Eng. Chem. Res.** v.41, p. 180 – 189, 2002.
- BECKER, T.; SCHLAAK, M.; STRASDEIT, H. Adsorption of nickel (II), zinc (II) and cadmium (II) by new chitosan derivatives. **Reactive & Functional Polymers.** v. 44, p. 289 –298, 2000.
- BENASSI, J. C. **O uso de bioindicadores e biomarcadores na avaliação do processo de remediação de efluente de lixiviação de carvão mineral utilizando microesferas de quitosana.** 2004, 106 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Curso de Pós-Graduação em Biotecnologia, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.
- BEPPU, M. M.; ARRUDA, E. J.; VIEIRA, R. S.; SANTOS, N. N. Adsorption of Cu(II) on porous chitosan membranes functionalized with histidine. **Journal of Membrane Science.** v. 240, p. 227 – 235, 2004.
- BERTH, G.; DAUTZENBERG, H. The degree of acetylation of chitosans and its effect on the chain conformation in aqueous solution. **Carbohydrate Polymers.** v. 47, p. 39 – 51, 2002.
- BRUGNEROTTO, J.; LIZARDI, J.; GOYCOOLEA, F. M.; ARGÜELLES-MONAL, W.; DESBRIÈRES, J.; RINAUDO, M. An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. **Polymer.** v. 42, p. 3569 – 3580, 2001.
- BURRIEL, F. M.; CONDE, F. L.; JIMENO, S. A.; MÉNDEZ, J. H. **Química Analítica Cualitativa.** 4 ed., Madrid: Paraninfo S.A.; 2001.
- BURY, N.; GROSELL, M. Iron acquisition by teleost fish. **Comparative Biochemistry and Physiology.** v. 135, p. 97 – 105, 2003.
- CAMPOS, M. L.; ALMEIDA, J. A.; SOUZA, L. S. Avaliação de três áreas de solo construído após mineração de carvão a céu aberto em Lauro Müller, Santa Catarina. **Revista Brasileira de Ciência do Solo.** v. 27, p. 1123 – 1137, 2003.

- CÁRDENAS, G. T.; BERNAL, L. A.; TAGLE, L. H. D. Thermogravimetric studies of chitosan derivatives. **Thermochimica Acta**. v. 195, p. 33 – 38, 1992.
- CESTARI, A. R.; VIEIRA, E. F. S.; MATOS, J. D. S.; dos ANJOS, D. S. C. Determination of kinetic parameters of Cu(II) interaction with chemically modified thin chitosan membranes. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 285, p. 288 – 295, 2005.
- CHANG, Y.; CHEN, D. Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan-bound Fe₃O₄ magnetic nanoparticles for removal of Cu(II) ions. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 283, p. 446 – 451, 2005.
- CHASSARY, P.; VINCENT, T.; GUIBAL, E. Metal anion sorption on chitosan and derivative materials: a strategy for polymer modification and optimum use. **Reactive & Functional Polymers**. v. 60, p. 137 – 149, 2004.
- CHU, K. H. Removal of copper from aqueous solution by chitosan in prawn shell: adsorption equilibrium and kinetics. **Journal of Hazardous Materials**. v. B90, p. 77 – 95, 2002.
- CHUI, V. W. D.; MOK, K. W.; NG, C. Y.; LUONG, B. P.; MA, K. K. Removal and recovery of copper (II), chromium (III) and nickel (II) from solutions using crude shrimp chitin packed in small columns. **Environment International**. v. 22, p. 463 – 468, 1996.
- CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução Nº 357, de 17 de março de 2005. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em novembro de 2005.
- DABROWSKI, A.; HUBICKI, Z.; PODKÓSCIELNY, P.; ROBENS, E. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. **Chemosphere**. v. 56, p. 91 – 106, 2004.

- DOYE, I.; DUCHESNE, J. Neutralisation of acid mine drainage with alkaline industrial residues: laboratory investigation using batch-leaching tests. **Applied Geochemistry**. v. 18, p. 1197 – 1213, 2003.
- EPA. United States Environmental Protection Agency. Disponível em <<http://www.epa.gov/safewater/mcl.html>>. Acesso em agosto de 2004.
- FÁVERE, V. T.; LAUS, R.; LARANJEIRA, M. C. M.; MARTINS, A. O.; PEDROSA, R. C. Use of chitosan microspheres as remedial material for acidity and iron (III) contents of coal mining wastewaters. **Environmental Technology**. v. 25, p. 861 – 866, 2004.
- GALARIS, D.; EVANGELOU, A. The role of oxidative stress in mechanisms of metal-induced carcinogenesis. **Critical Reviews in Oncology Hematology**. v. 42, p. 93 – 103, 2002.
- GHARAIBEH, S. H.; ABU-EL-SHA'R, W. Y.; AL-KOFAHI, M. M. Removal of selected heavy metals from aqueous solutions using processed solid residue of olive mill products. **Water Research**. v. 32, p. 498 – 502, 1998.
- GOMEZ-SALAZAR, S.; LEE, J. S.; HEYDWEILLER, J. C.; TAVLARIDES, L. L. Analysis of cadmium adsorption on novel organo-ceramic adsorbents with a thiol functionality. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 42, p. 3403 – 3412, 2003.
- GONZALEZ-DAVILA, M.; SANTANA-CASIANO, J. M.; MILLERO, F. J. The adsorption of Cd(II) and Pb(II) to chitin in seawater. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 137, p. 102 – 110, 1990.
- GOTOH, T.; MATSUSHIMA, K.; KIKUCHI, K-I. Adsorption of Cu and Mn on covalently cross-linked alginate gel beads. **Chemosphere**. v. 55, p. 57 – 64, 2004 – a.
- GOTOH, T.; MATSUSHIMA, K.; KIKUCHI, K-I. Preparation of alginate-chitosan hybrid gel beads and adsorption of divalent metal ions. **Chemosphere**. v. 55, p. 135 – 140, 2004 – b.

GUIBAL, E.; LARKIN, A.; VINCENT, T.; TOBIN, J. M. Chitosan sorbents for platinum sorption from dilute solutions. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 38, p. 4011 – 4022, 1999.

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

GUPTA, S. S.; BHATTACHARYYA, K. G. Adsorption of Ni(II) on clays. **Journal of Colloid and Interface Science.** v. 295, p. 21 – 32, 2005.

GUPTA, V. K.; SHARMA, S. Removal of zinc from aqueous solutions using bagasse fly ash – a low cost adsorbent. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 42, p. 6619 – 6624, 2003.

GURNANI, V.; SINGH, A. K.; VENKATARAMANI, B. Cellulose functionalized with 8-hydroxyquinoline: a new method of synthesis and applications as a solid phase extractant in the determination of metal ions by flame atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta.** v. 485, p. 221 – 232, 2003.

GUZMÁN, J.; SAUCEDO, I.; NAVARRO, R.; REVILLA, J.; GUIBAL, E. Vanadium interactions with chitosan: influence of polymer protonation and metal speciation. **Langmuir.** v. 18, p. 1567 – 1573, 2002.

HO, Y. S.; MCKAY, G. M. Pseudo-second order model for sorption process. **Process Biochemistry.** v. 34, p. 451 – 465, 1999.

HO, Y. S.; MCKAY, G. M. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. **Water Research.** v. 34, p. 735 – 742, 2000.

HODSON, P. V. The effect of metal metabolism on uptake, disposition and toxicity in fish. **Aquatic Toxicology.** v. 11, p. 3 – 18, 1988.

- HSIEN, T-Y.; RORRER, G. Heterogeneous cross-linking of chitosan gel beads: kinetics, modeling, and influence on cadmium ion adsorption capacity. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 36, p. 3631 – 3638, 1997.
- HUANG, C.; CHUNG, Y-C.; LIOU, M-R. Adsorption of Cu (II) and Ni (II) by pelletized biopolymer. **Journal of Hazardous Materials.** v. 45, p. 265 – 277, 1996.
- INOUE, K.; YOSHIZUKA, K.; OHTO, K. Adsorptive separation of some metal ions by complexing agent types of chemically modified chitosan. **Analytica Chimica Acta.** v. 388, p. 209 – 218, 1999.
- INUKAI, Y.; CHINEN, T.; MATSUDA, T.; KAIDA, Y.; YASUDA, S. Selective separation of germanium(IV) by 2,3-dihydroxypropyl chitosan resin. **Analytica Chimica Acta.** v. 371, p. 187 – 193, 1998.
- JEON, C.; PARK, K. H. Adsorption and desorption characteristics of mercury(II) ions using aminated chitosan bead. **Water Research.** v. 39, p. 3938 – 3944, 2005.
- JOVITO, R.; NEVES, A.; BORTOLUZZI, A. J.; LANZMASTER, M.; DRAGO, V.; HAASE, W. A new unsymmetrical dinucleating ligand and its first Fe^{III}Zn^{II} complex: Structure and solid state properties of an unexpected tetranuclear Fe₂^{III}Zn₂^{II} complex containing the [Fe^{III}(μ-OH)₂Fe^{III}] structural motif. **Inorganic Chemistry Communications.** v. 8, p. 323 – 327, 2005.
- KARSTEN, P.; NEVES, A.; BORTOLUZZI, A. J.; LANZMASTER, M.; DRAGO, V. Synthesis, structure, properties and phosphatase-like activity of the first heterodinuclear Fe^{III}Mn^{II} complex with the unsymmetric ligand H₂BPBPMP as a model for the PAP in sweet potato. **Inorganic Chemistry Communication.** v. 41, p. 4624 – 4626, 2002.

- KARTAL, S. N.; IMAMURA, Y. Removal of copper, chromium, and arsenic from CCA-treated wood onto chitin and chitosan. **Bioresource Technology**. v. 96, p. 389 – 392, 2005.
- KAWAMURA, Y.; MITSUHASHI, M.; TANIBE, H. Adsorption of metal ions on polyaminated highly porous chitosan chelating resin. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 32, p. 386 – 391, 1993.
- KITTUR, F. S.; PRASHANTH, K. V. H.; SANKAR, K. U.; THARANATHAN, R. N. Characterization of chitin, chitosan and their carboxymethyl derivatives by differential scanning calorimetry. **Carbohydrate Polymers**. v. 49, p. 185 – 193, 2002.
- KLUG, M.; SANCHES, M. N. M.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Análise das isotermas de adsorção de Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Zn(II) pela N-(3,4-dihidroxibenzil)-quitosana empregando o método da regressão não linear. **Química Nova**. v. 21, p. 410 – 413, 1998.
- KONDO, K.; NAKAGAWA, S.; MATSUMOTO, M. Selective adsorption of metal ions on novel chitosan-supported sulfonic acid resin. **Journal of Chemical Engineering of Japan**. v. 30, p. 846 – 851, 1997.
- KUMAR, M. N. V. R. A review of chitin and chitosan applications. **Reactive & Functional Polymers**. v. 46, p. 1 – 27, 2000.
- LEE, S-T.; MI, F-L.; SHEN, Y-J.; SHYU, S-S. Equilibrium and kinetic studies of copper (II) ion uptake by chitosan-tripolyphosphate chelating resin. **Polymer**. v. 42, p. 1879 – 1892, 2001.
- LEE, G.; BIGHAM, J. M.; FAURE, G. Removal of trace metals by coprecipitation with Fe, Al and Mn from natural waters contaminated with acid mine drainage in the Ducktown Mining District, Tennessee. **Applied Geochemistry**. v. 17, p. 569 – 581, 2002.

- LEE, J. K.; KIM, J. H.; KIM, Y. J. Synthesis and characterization of fluorine-containing polybenzoxazoles by high-temperature direct polycondensation. **Bull. Korean Chem. Soc.** v. 24, p. 1029 – 1031, 2003.
- LI, N.; BAI, R. Copper adsorption on chitosan-cellulose hydrogel beads: behaviors and mechanisms. **Separation and Purification Technology.** v. 42, p. 237 – 247, 2005.
- LONGHINOTTI, E.; POZZA, F.; FURLAN, L.; SANCHES, M. N. M.; KLUG, M.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Adsorption of anionic dyes on the biopolymer chitin. **Journal Braz. Chem. Soc.** v. 9, p. 435 – 440, 1998.
- MARQUES, M.; HOGLAND, W. Balanço de massas para metais pesados em uma planta de tratamento de águas residuais. Disponível em <http://homepage.te.hik.se/personal/throwi/brazil_1.html>. Acesso em junho de 2004.
- MARTELL, A. E.; HANCOCK, R. D. **Metal complexes in aqueous solutions.** New York: Plenum Press, 1996.
- McKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewater.** Florida: CRC Press, 1996.
- MODRZEJEWSKA, Z.; KAMINSKI, W. Separation of Cr (VI) on chitosan membranes. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 38, p. 4946 – 4950, 1999.
- MONTEIRO Jr, O. A. C.; AIROLDI, C. Some studies of crosslinking chitosan-glutaraldehyde interaction in a homogeneous system. **International Journal of Biological Macromolecules.** v. 26, p. 119 – 128, 1999.
- MUZZARELLI, R. A. A.; TANFANI, F.; MARIOTTI, S.; EMANUELLI, M. Preparation and characteristic properties of dithiocarbamate chitosan, a chelating polymer. **Carbohydrate Research.** v. 104, p. 235 – 243, 1982.

- NG, J. C. Y.; CHEUNG, W. H.; MCKAY, G. Equilibrium studies of the sorption of Cu (II) ions onto chitosan. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 255, p. 64 – 74, 2002.
- NG, J. C. Y.; CHEUNG, W. H.; MCKAY, G. Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan. **Chemosphere**. v. 52, p. 1021 – 1030, 2003.
- NGAH, W. S. W.; LIANG, K. H. Adsorption of gold (III) ions onto chitosan and N-carboxymethyl chitosan: equilibrium studies. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 38, p. 1411 – 1414, 1999.
- NGAH, W. S. W.; ENDUD, C. S.; MAYANAR, R. Removal of copper (II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads. **Reactive & Functional Polymers**. v. 50, p. 181 – 190, 2002.
- NGAH, W. S. W.; GHANI, S. A.; KAMARI, A. Adsorption behaviour of Fe(II) and Fe(III) ions in aqueous solution on chitosan and cross-linked chitosan beads. **Bioresource Technology**. v. 96, p. 443 – 450, 2005.
- OSÓRIO, R. E. M. B. **Desenvolvimento de novo ligante e complexo binuclear de cobre (II) de relevância bioinorgânica: modelo para catecol oxidase**. 2004, 41 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.
- ÖZTÜRK, A.; ARTAN, T.; AYAR, A. Biosorption of nickel(II) and copper(II) ions from aqueous solution by *Streptomyces coelicolor* A3(2). **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**. v. 34, p. 105 – 111, 2004.
- PESAVENTO, M.; BALDINI, E. Study of sorption of copper (II) on complexing resin columns by solid phase extraction. **Analytica Chimica Acta**. v. 389, p. 59 – 68, 1999.

- PRADHAN, S.; SHUKLA, S. S.; DORRIS, K. L. Removal of nickel from aqueous solutions using crab shells. **Journal of Hazardous Materials**. v. 125, p. 201 – 204, 2005.
- PRASAD, M.; SAXENA, S.; AMRITPHALE, S. S. Adsorption models for sorption of lead and zinc on francolite mineral. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 41, p. 105 – 111, 2002.
- RAYMOND, L.; MORIN, F. G.; MARCHESSAULT, R. H. Degree of deacetylation of chitosan using conductometric titration and solid-state NMR. **Carbohydrate Research**. v. 246, p. 331 – 336, 1993.
- RODRIGUES, C. A.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T.; STADLER, E. Interaction of Cu (II) on N-(2-pyridylmethyl) and N-(4-pyridylmethyl) chitosan. **Polymer**. v. 39, p. 5121 – 5126, 1998.
- ROJAS, G.; SILVA, J.; FLORES, J. A.; RODRIGUEZ, A.; LY, M.; MALDONADO, H. Adsorption of chromium onto cross-linked chitosan. **Separation and Purification Technology**. v. 44, p. 31 – 36, 2005.
- 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.
- SAIANO, F.; CIOFALO, M.; CACCIOLA, S. O.; RAMIREZ S. Metal ion adsorption by *Phomopsis* sp. Biomaterial in laboratory experiments and real wastewater treatments. **Water Research**. v. 39, p. 2273 – 2280, 2005.
- SANTOS Jr., A. F.; KORN, M. G. A.; JAEGER, H. V.; SILVA, N. M. S.; COSTA, A. C. S. Determinação de Mn, Cu e Zn em matrizes salinas após separação e pré-concentração usando Amberlite XAD-7 impregnada com Vermelho de Alizarina S. **Química Nova**. v. 25, p. 1086 – 1090, 2002.
- SPINELLI, V. A.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Preparation and characterization of quaternary chitosan salt: adsorption equilibrium of

- chromium(VI) ion. **Reactive & Functional Polymers**. v. 61, p. 347 – 352, 2004.
- STOHS, S. J.; BAGCHI, D. Oxidative mechanisms in the toxicity of metals ions. **Free Radical Biology and Medicine**. v.18, p. 321 – 336, 1995.
- 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.
- UOZUMI, S.; FURUTACHI, H.; OHBA, M.; OKAWA, H.; FENTON, D. E.; SHINDO, K.; MURATA, S.; KITKO, D. J. Dinuclear nickel (II) complexes of an unsymmetric “end-off” compartmental ligand: conversion of urea into cyanate at a dinuclear nickel core. **Inorganic Chemistry**. v. 37, p. 6281 – 6287, 1998.
- VARMA, A. J.; DESHPANDE, S. V.; KENNEDY, J. F. Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review. **Carbohydrate Polymers**. v. 55, p. 77 – 93, 2004.
- VOGEL, A. I. **Química Analítica Qualitativa**. 5. ed. São Paulo: Mestre Jou, 1981.
- VOLD, I. M. N.; VARUM, K. M.; GUIBAL, E.; SMIDSRØD, O. Binding of ions to chitosan — selectivity studies. **Carbohydrate Polymers**. v. 54, p. 471 – 477, 2003.
- WALKER, C. H.; HOPKIN, S. P.; SIBLY, R. M.; PEAKALL, D. B. **Principles of Ecotoxicology**. London: Taylor & Francis, p. 321, 1996.
- WANG, C.; FANG, Y.; PENG, S. Synthesis of novel chelating agents and their effect on cadmium decorporation. **Chem. Res. Toxicol.** v.12, p. 331 – 334, 1999.
- WASIKIEWICZ, J. M.; NAGASAWA, N.; TAMADA, M.; MITOMO, H.; YOSHII, F. Adsorption of metal ions by carboxymethylchitin and carboxymethylchitosan

hydrogels. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.** v.236, p. 617 – 623, 2005.

WATTEN, B. J.; SIBRELL, P. L.; SCHWARTZ, M. F. Acid neutralization within limestone sand reactors receiving coal mine drainage. **Environmental Pollution.** v. 137, p. 295 – 304, 2005.

WHO. World Health Organization. Disponível em <http://www.who.int/docstore/water_sanitation_health/GDWQ/Updating/draftguidel/draftchap87.htm#8.7.2>. Acesso em junho de 2004.

WU, F-C.; TSENG, R-L.; JUANG, R-S. Role of pH in metal adsorption from aqueous solutions containing chelating agents on chitosan. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 38, p. 270 – 275, 1999.

WU, F-C.; TSENG, R-L.; JUANG, R-S. Comparative adsorption of metal and dye on flake- and bead-types of chitosans prepared from fishery wastes. **Journal of Hazardous Materials.** v. B73, p. 63 – 75, 2000

WU, F-C.; TSENG, R-L.; JUANG, R-S. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan. **Water Research.** v. 35, p. 613 – 618, 2001.

YANTASEE, W.; LIN, Y.; FRYXELL, G. E.; ALFORD, K. L.; BUSCHE, B. J.; JOHNSON, C. D. Selective removal of copper (II) from aqueous solutions using fine-grained activated carbon functionalized with amine. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 43, p. 2759 – 2764, 2004.