

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO**

**ADSORÇÃO DOS ÍONS Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) E Zn(II) PELO  
BIOPOLÍMERO QUITINA, QUITOSANA E PELAS QUITOSANAS  
MODIFICADAS**

**TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA  
CATARINA PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE  
"DOUTOR EM QUÍMICA"**

**VALFREDO TADEU DE FÁVERE**


**FLORIANÓPOLIS  
SANTA CATARINA - BRASIL  
ABRIL DE 1994**

ADSORÇÃO DOS ÍONS Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) E Zn(II) PELO  
BIOPOLÍMERO QUITINA, QUITOSANA E PELAS QUITOSANAS  
MODIFICADAS

**VALFREDO TADEU DE FÁVERE**

ESTA TESE FOI JULGADA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL  
PELO ORIENTADOR E MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA

  
\_\_\_\_\_  
PROF. DR. MAURO CESAR MARGHETTI LARANJEIRA  
ORIENTADOR

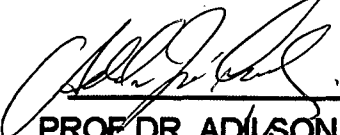
  
\_\_\_\_\_  
PROF. DR. ALFREDO TIBURCIO NUNES PIRES  
COORDENADOR

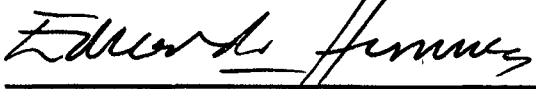
**BANCA EXAMINADORA:**

  
\_\_\_\_\_  
PROF. DR. MAURO CESAR M. LARANJEIRA

  
\_\_\_\_\_  
PROF. DR. YOSHITAKA GUSHIKEM

  
\_\_\_\_\_  
PROF<sup>a</sup>. DR<sup>a</sup>. DENISE BOHRER DO NASCIMENTO

  
\_\_\_\_\_  
PROF. DR. ADILSON J. CURTIUS

  
\_\_\_\_\_  
PROF. DR. JUAN J. E. HUMERES ALLENDE

***Aos meus pais  
Leonel e Beatriz  
in memoriam.***

***A minha esposa  
Leonir e as minhas  
filhas Flávia e Júlia pela  
compreensão demonstrados  
durante o curso de pós-graduação***

## **AGRADECIMENTOS**

Em especial ao amigo e orientador prof. Dr. Mauro Cesar Marghetti Laranjeira pela coragem de iniciar uma nova linha de pesquisa no Departamento, pela orientação e incentivos no decorrer deste trabalho.

Ao professor Dr. Yoshitaka Gushikem pelas medidas realizadas no Instituto de Química da UNICAMP e pelas sugestões e incentivos na realização deste trabalho.

Ao amigo Ubirajara P. Rodrigues Filho, popular Bira sempre prestativo em fazer as medidas de NMR na UNICAMP.

Aos Profs Dr. Eduardo Stadler, Dra. Maria Nazaré de M. Sanches, Dra. Marilene Klug, Dr. Ivan G. de Souza, Dr. Bruno Szpoganicz e Dr. Adilson Curtius pelos sugestões, contribuições e incentivos nesta etapa tão importante da minha vida profissional.

Aos colegas Clovis A. Rodrigues e Ligia Furlan que muito me ajudaram na síntese da quitosana e suas modificações.

Aos colegas do laboratório Carlos Stadler, Tereza Cristina, Lourdes, Lizete, Aldina e Neiva pela boa convivência nestes anos todos.

À Banca Examinadora pelas discussões, sugestões e correções da tese.

À Universidade Federal de Santa Catarina por oferecer a oportunidade de realizar o curso de Doutorado.

À todos pessoas, técnicos, funcionários e bibliotecárias da UFSC que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho.

## ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE ABREVIATURAS .....	Viii
RESUMO .....	X
ABSTRACT.....	Xi
CAPÍTULO I - OBJETIVO DO TRABALHO.....	12
CAPÍTULO II - INTRODUÇÃO E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA ...	13
2.1. Importância do Trabalho.....	13
2.2. Biopolímero Quitina .....	14
2.3. Quitosana .....	17
2.4. Grau de Desacetilação da Quitosana .....	18
2.5. Quitosana com Ligação Cruzada, "Cross-Linked " (QTCL) .....	19
2.6. Funcionalização da Quitosana .....	20
2.7. Resinas Quelantes.....	20
2.8. Propriedades Químicas e Aspectos Toxicológicos dos Íons Metálicos .....	24
2.9. Interações de Solventes Polares com a Superfície dos Polímeros.....	27
2.10. Processo de Adsorção .....	28
2.11. Fração da Superfície Ocupada .....	33
2.12. Coeficiente de Distribuição ( D ) .....	34
2.13. Outros Modelos de Isotermas de Adsorção .....	34
2.14. Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) .....	35
CAPÍTULO III - PARTE EXPERIMENTAL.....	37
3.1. Solventes e Reagentes Empregados.....	37
3.2. Cinética de Adsorção.....	37
3.3. Isotermas de Adsorção .....	38
3.4. Equipamentos .....	38
3.5. Extração da Quitina .....	39
3.6. Síntese da Quitosana .....	39
3.5. Quitosana "Cross-Linked" (QTCL).....	40
3.7. Funcionalização da Quitosana com Ácido Cetoglutárico.....	40
3.8. Funcionalização da Quitosana com 3,4-Dihidroxibenzaldeído.....	41
3.9. Funcionalização da Quitosana com 8-Hidroxiquinoleína.....	42
3.10. Espectroscopia Vibracional no Infravermelho .....	43
3.11. Ressonância Magnética Nuclear de <sup>13</sup> C-NMR com Polarização... ..	49
3.12. Determinação do Grau de Desacetilação da Quitosana .....	56
3.13.1. Método de Broussignac.....	56
3.13.2. Método de Domszy e Roberts .....	58
4.14. Grau de Desacetilação da Quitina e da Quitosana "Cross Linked" .....	58
3.15. Área superficial Específica .....	59
3.16. Análise Elementar dos Polímeros .....	59

<b>CAPÍTULO IV- RESULTADOS .....</b>	<b>63</b>
4.6. Adsorção dos Íons metálicos.....	63
4.6.1. Adsorção dos Íons Metálicos em Soluções Aquosas pela Quitina.....	63
4.6.2. Adsorção dos Íons Metálicos em Soluções Etanólicas pela Quitina .....	75
4.6.3. Adsorção dos Íons Metálicos em Soluções Acetônicas pela Quitina .....	85
4.6.4. Adsorção dos Íons Metálicos em solução aquosa pela Quitosana "Cross-Linked" (QTCL).....	94
4.6.5. Adsorção dos Íons Metálicos em solução aquosa pela Quitosana Funcionalizada com Ácido Cetoglutárico (QTAC).....	105
4.6.6. Adsorção dos Íons Metálicos em solução aquosa pela Quitosana Funcionalizada com 3,4-Dihidroxibenzaldeído (QTDH) .....	114
4.6.7. Adsorção do Íon Cu(II) em Solução Aquosa pela Quitosana funcionalizada com 8-hidroxiquinoleína (QTHQ) .....	123
<b>CAPÍTULO V - DISCUSSÃO.....</b>	<b>126</b>
5.1. Efeito do Solvente .....	126
5.2. Análise das Isotermas pelo Método do Ajuste não linear.....	126
5.3. Considerações Cinéticas.....	132
5.4. Capacidade Máxima de Adsorção dos Íons Metálicos pelos Polímeros .....	134
5.5. Análise dos Resultados de DSC .....	135
5.6. Interação dos Íons Metálicos com a Superfície dos Polímeros.....	139
<b>CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES.....</b>	<b>144</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>145</b>

## ÍNDICE DE ABREVIATURAS

$\alpha$	Teor de soluto adsorvido por unidade de superfície do adsorvente
$\beta$	Parâmetro empírico
$C_2$	Concentração mM
CD	Dicroísmo circular
$C_m$	Capacidade máxima de adsorção de $Me^{2+}$ pelos adsorventes
D	Coefficiente de distribuição
DMA	Dimetilacetamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DR	Dubinin-Raduskevich
DSC	Calorimetria de varredura diferencial
EPR	Ressonância paramagnética eletrônica
K	Parâmetro de afinidade
$K^s$	Constante de equilíbrio na interface sólido-solução
L	Langmuir
L-F	Langmuir-Freundlich
LM	Langmuir multisítios
m	massa da fase sólida
M	Capacidade máxima de adsorção
$[Me^{2+}]$	Concentração de $Me^{2+}$ no equilíbrio
N	Número de mol de ligante ancorados ao adsorvente
$N_i$	Número de mmol inicial do íon metálico
$N_s$	Número de mmol do íon metálico no sobrenadante
$n_2^s$	Teor de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente
$N_1$ e $N_2$	Fração molar do componente 1 e 2
$N_1^s$	Componente 1 adsorvido
$N_2^s$	Componente 2 adsorvido
$N_o$	Grau de funcionalização
$\theta$	Fração da superfície ocupada pelo soluto
q	quantidade de soluto adsorvido (mol/g)
QTAC	Quitosana funcionalizada com ác. cetoglutárico
QTCL	Quitosana cross-linked
QTDH	Quitosana funcionalizada com 3,4-dihidroxibenzaldeído
QTHQ	Quitosana funcionalizada com 8-hidroxiquinoleína
QTI	Quitina



<b>QTS</b>	<b>Quitosana</b>
<b>R</b>	<b>Quitina e derivados</b>
<b>{RMe}</b>	<b>quantidade de <math>Me^{2+}</math> adsorvido na superfície</b>
<b>RMN</b>	<b>Ressonância Magnética Nuclear</b>
<b>R-P</b>	<b>Redlich-Peterson</b>
<b>THF</b>	<b>Tetrahidrofurano</b>
<b>T</b>	<b>Toth</b>
<b>UDP-GlcNAc</b>	<b>Uridina difosfato -N-cetilglucosamina</b>

## RESUMO

Quitina e quitosana e quitosanas modificadas com ácido cetoglutárico, 3,4-dihidroxibenzaldeído e 8-hidroxiquinoleína foram empregadas para adsorver Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II) em solução. A quitina, quitosana e as modificações químicas realizadas com a quitosana foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho, ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  e micro-análise. O estudo das isotermas de adsorção foi realizado empregando o método de regressão não linear para ajustar os dados de adsorção. O emprego de três modelos de isotermas de adsorção para reproduzir os dados experimentais, isto é, os modelos de Langmuir, Langmuir-Freundlich e de Toth foram os que proporcionaram os melhores ajustes dos dados. Os resultados mostraram que a quitosana modificada com ácido cetoglutárico e a quitosana modificada com 3,4-dihidroxibenzaldeído apresentaram os melhores resultados de adsorção. O estudo cinético de adsorção mostrou que a velocidade de adsorção dos íons metálicos nestes polímeros é melhor interpretada em termos de difusão de intrapartículas como etapa determinante no processo de adsorção. A interação destes íons com os polímeros sugere que na formação do complexo polímero-metal ocorre a formação de ligações intra e intermoleculares do metal com os polímeros e os sítios ativos dos polímeros possivelmente são os grupos aminos e hidroxilas no caso da quitina, quitosana, e quitosana modificada com 3,4-dihidroxibenzaldeído e na quitosana modificada com ácido cetoglutárico. Além dos grupos mencionados tem-se ainda o grupo carboxila como sítio ativo no polímero modificado com ácido cetoglutárico. A diminuição da estabilidade térmica sistema polímero-metal em comparação com o polímero livre comprovam a formação do complexo. O estudo de adsorção revelou que estes polímeros podem ser empregados nos processos de remoção de íons de águas contaminadas, bem como o uso como adsorvente para separar e pré-concentrar íons em soluções.

## ABSTRACT

Chitin and some of its derivatives were used to adsorb Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) in aqueous, ethanolic and acetonetic solutions. Chitin, chitosan and some of the chemical modifications made with chitosan were characterized by infra-red spectroscopy, nuclear magnetic resonance of  $^{13}\text{C}$  and micro analysis. The study of the isotherms of adsorption were performed using a non-linear method of adjustment including adsorption data. Three models of isotherms of adsorption to reproduce experimental data, Langmuir's, Langmuir-Freundlich's and Toth's provided the best adjustment to the data. The results showed that modified chitosan with ketoglutaric acid, as well as modified chitosan with 3,4-dihydroxybenzaldehyde showed the best results of adsorption. The kinetic study of adsorption showed that rate of adsorption of metal ions in these polymers is better interpreted in terms of diffusion of intraparticules as the determining step in the adsorption process. The ions interaction along with the polymers suggests that in the metal-polymer complex formation occurs by intra and intermolecular bindings of the metal with the polymers. The active site of polymers are possibly the groups amino and hydroxyl in chitin, chitosan and modified chitosan with 3,4-dihydroxybenzaldehyde, while modified chitosan with ketoglutaric acid, besides the already mentioned groups, still has a carboxyl group as active site in the polymer. The decrease of the thermal stability of polymer-metal systems in comparison with the free polymer corroborates the binding of the complexes. The adsorption study revealed that polymers can be applied to process of the removal of ions from contaminated water, as well as they can be used as adsorbents to separate and pre-concentrate ions in solutions.

## **CAPÍTULO I - OBJETIVO DO ESTUDO**

O presente trabalho teve como objetivo o estudo do processo de adsorção dos íons metálicos cobre(II), cádmio (II), níquel (II), chumbo (II) e zinco (II) pela quitina, quitosana e quitosana funcionalizada com ácido cetoglutárico e 3,4-dihidroxibenzaldeído a 25,0 °C em soluções aquosas.

No processo de adsorção pelo biopolímero quitina, os íons cobre (II), cádmio (II), chumbo (II), níquel (II) e zinco (II) foram estudados, nos meios aquoso, etanólico e acetônico, para comparar o efeito do solvente na adsorção.

Outra modificação realizada com a quitosana foi com 8-hidroxiquinoleína, sendo que neste sistema apenas o íon cobre (II) foi estudado.

As interações dos íons metálicos com os polímeros foram avaliadas através da decomposição térmica por DSC dos polímeros individuais e do complexo polímero-metal.

Os dados experimentais de adsorção foram ajustados de acordo com três modelos de isotermas, isoterma de Langmuir, Langmuir-Freundlich e Toth, sendo que os parâmetros de adsorção foram determinados empregando o melhor modelo e pelo método de ajuste não linear.

Os resultados dos equilíbrios de adsorção são importantes para prever as possibilidades de utilizar estes polímeros como adsorventes de íons nos processos de separação, pré-concentração e remoção para purificação de águas naturais contaminadas.

## **CAPÍTULO II - INTRODUÇÃO E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

### **2.1. Importância do Trabalho**

Biomassas são fontes renováveis de energia e têm despertado grande interesse de cientistas e tecnologistas. Celulose, polissacarídeo mais abundante produzido pela fotossíntese das plantas compõe a maior porção (em torno de 50 %) do total das biomassas. Quitina é a segunda fonte de biomassa, na qual é produzida por uma variedade de animais marinhos, insetos e fungos<sup>(1-2)</sup>. A maior parte desta produção aparece na forma de exoesqueletos de animais marinhos. Desta forma, pode-se considerar o mar como a fonte principal de quitina. Os animais marinhos têm grande vantagem em relação aos vegetais, visto que a produção natural de quitina não requer grandes espaços como a celulose<sup>(1-2)</sup>.

É importante salientar que a obtenção de quitina a partir de subprodutos da industrialização de vários crustáceos, não é aproveitada em nosso país e seria de suma importância, em virtude das grandes quantidades destas espécies produzidas pelo plâncton marinho em nosso litoral. Como estes crustáceos são muito usados como fontes de proteínas, o aproveitamento deste biopolímero como matéria prima para diferentes aplicações industriais torna-se importante.

A importância de adsorventes em química analítica tem aumentado substancialmente nos últimos anos. Isto é observado pelo fato de que a pré-concentração e separação de espécies químicas são largamente usadas para vários propósitos, e são caracterizadas pela alta seletividade e efetividade, na qual assegura um aumento na sensibilidade e confiança na determinação subsequente de elementos por diversos métodos<sup>(3-6)</sup>. Outro fator importante a ser considerado é a crescente utilização de polímeros naturais para adsorver metais pesados de águas contaminadas<sup>(7-11)</sup>.

## 2.2. Biopolímero Quitina

Quitina,  $\beta(1\rightarrow4)$ 2-acetamido-2-desoxi-D-glicopiranosose é um biopolímero encontrado em invertebrados marinhos, insetos, fungos e leveduras<sup>(1-2)</sup>. Ela aparece associada com as proteínas, formando glicoproteínas, sendo uma espécie de reservatório de carboidratos e nitrogênio<sup>(1)</sup>. Além disso, a quitina serve como material estrutural e protetor, similar à celulose. As carapaças de crustáceos tais como lagostas, caranguejos e camarões, contêm em torno de 15 - 20% de quitina, 25 - 40% de proteínas, e 40 - 45% de carbonato de cálcio. A figura 1 apresenta a fórmula estrutural da quitina, muito similar à celulose, sendo que no carbono dois (C<sub>2</sub>) tem-se o grupo acetamido (-NHCOCH<sub>3</sub>) enquanto na celulose tem-se o grupo hidroxila (-OH). A quitina nativa possui em torno de 10% p/p de grupos aminos livres, peso molecular 10<sup>6</sup> Daltons (quitina nativa) e 1-5 x10<sup>5</sup> Daltons (produto comercial), grau de polimerização (número médio de unidades repetidas na molécula) 600 - 1800 e em torno de 6 - 7% de nitrogênio. Este polímero é um pó cristalino ou amorfo, insolúvel em água, solventes orgânicos ácidos diluídos e álcalis. Ácidos minerais concentrados dissolvem com simultânea degradação do polímero em sacarídeos menores. N,N-dimetilacetamida contendo 5% de cloreto de lítio é um dos poucos sistemas-solvente capazes de dissolvê-la<sup>(1-2)</sup>.

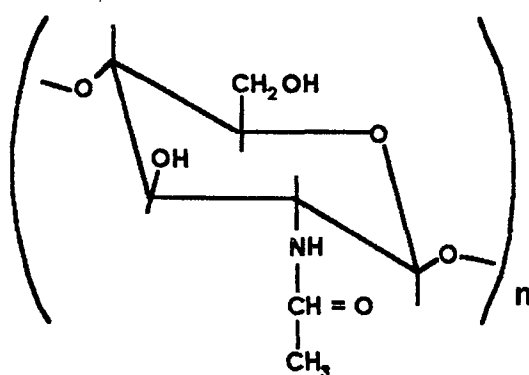


Figura 1. Estrutura da quitina

A quitina se apresenta na forma amorfa, arranjo desordenado dos monômeros na cadeia polimérica e na forma cristalina, arranjo ordenado tridimensional com uma repetição regular de estruturas. Na forma cristalina ela se apresenta como quitina  $\alpha$  (estrutura ortorrômbica) e quitina  $\beta$  (estrutura monoclinica). Através de difração de raio X, foi constatado que a cela unitária contém duas cadeias com ligações de hidrogênio intra e intermolecular e conformação "bent", similar à celulose. Sua alta estabilidade é

devida à união equatorial  $\beta(1-4)$  do anel piranosídeo. A configuração  $\beta$  da ligação glicosídica também permite uma estrutura de cadeia linear com forte ligação intercadeia de hidrogênio<sup>(1-2)</sup>.

A biossíntese da quitina em insetos é similar à dos fungos, exceto na última etapa, onde a polimerização é realizada pela enzima quitina sintetase. A Trealose, dissacarídeo composto de duas unidades glicose, é o açúcar mais comum nos insetos. Através da hidrólise da trealose, as unidades da glicose são convertidas em UDP-GlcNAc. A Quitina sintetase polimeriza os aminos açúcares via UDP-2-acetamido-2-desoxi-D-glicose ( UDP = Uridina difosfato)<sup>(1-2,3)</sup>. A figura 2 apresenta o esquema da biossíntese da quitina a partir de insetos<sup>(12)</sup>.

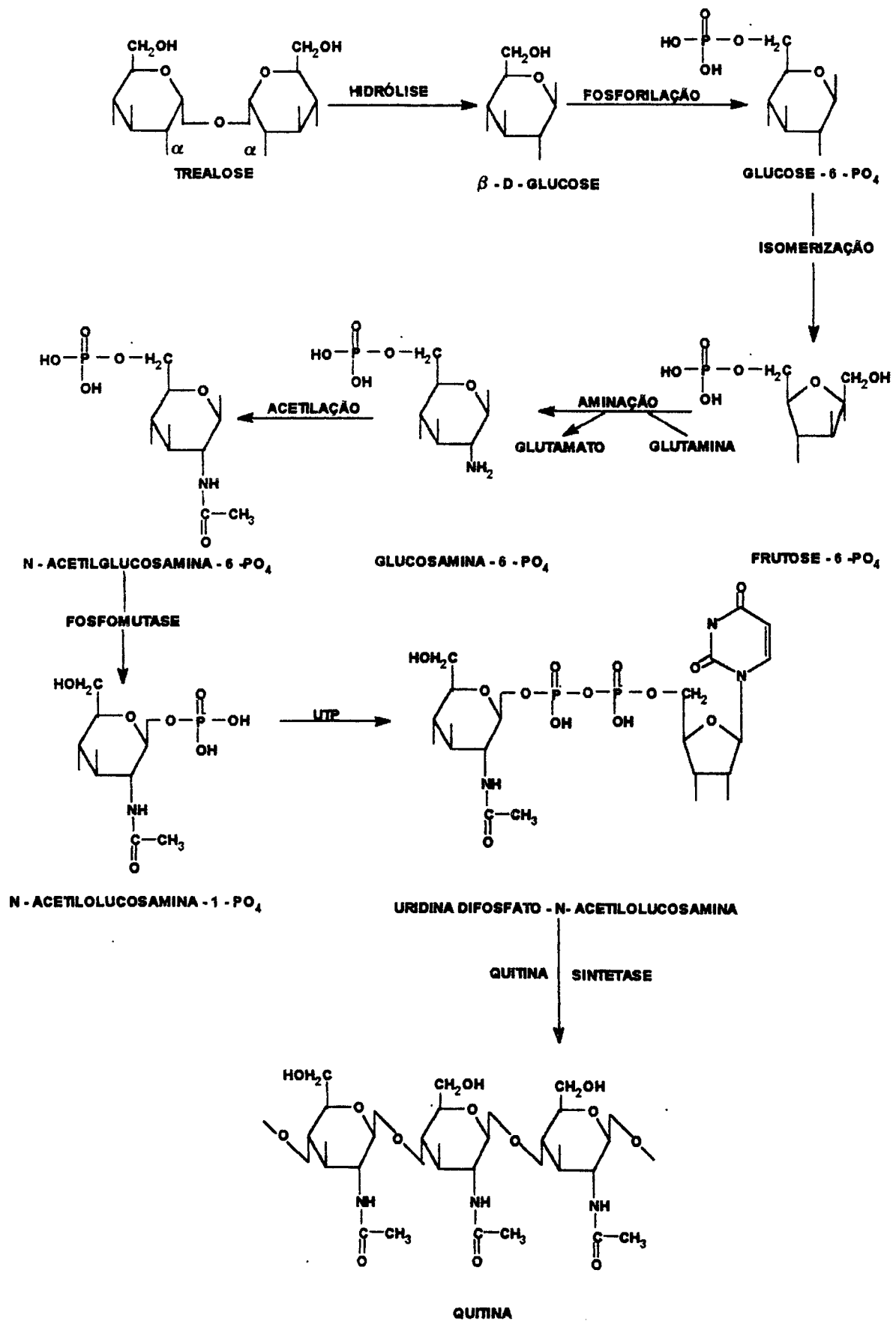


Figura 2. Biossíntese da quitina<sup>(12)</sup>.



### 2.3. Quitosana

Quitosana,  $\beta(1\rightarrow4)$ -2-amino-2-desoxi-D-glicopirranose, obtida pela desacetilação da quitina, constitui seu principal derivado. Esta hidrólise, geralmente, é conduzida com hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio em temperaturas elevadas sob condições heterogêneas. Por outro lado, a hidrólise alcalina pode degradar a cadeia principal do polissacarídeo em alguma extensão; isto pode ser minimizado controlando a hidrólise sob atmosfera de nitrogênio<sup>(1-2)</sup>. A figura 3 apresenta a estrutura da quitosana.

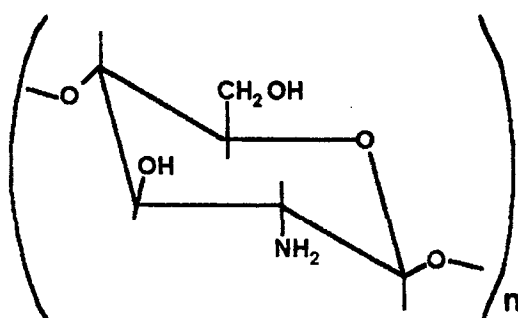


Figura 3. Estrutura da quitosana.

Quitosana é insolúvel em água, mas se dissolve em ácidos orgânicos, tais como ácido acético e fórmico, ácidos minerais, produzindo uma solução viscosa. Os grupos aminos do polímero estão completamente protonados em  $\text{pH} \sim 3$ , e a cadeia polimérica está carregada positivamente, ocasionando a sua dissolução. Surfactantes aniônicos e polímeros aniônicos (polieletrólitos) neutralizam a carga da quitosana precipitando o polímero<sup>(2)</sup>. O valor do  $\text{pKa}$  situa entre 5,0 e 6,7 e depende da dimensão da cadeia do polímero.

Quitosana possui um peso molecular na ordem de  $1,5 \times 10^5$  Daltons, grau de polimerização de 600 - 1800 e uma extensão de 60 - 80% de desacetilação, sendo que uma solução 1% em ácido acético fornece uma viscosidade de 250 - 2500 Cps<sup>(2)</sup>.

A presença de grupos aminos na cadeia polimérica permite ao polímero atuar como polieletrólitos, confere propriedades quelantes, e é o ponto de partida para inúmeras modificações químicas. O nitrogênio e o oxigênio podem ser acilados para obter derivados formila, acetila e benzoíla. Podem também ser esterificados com ácido monocloroacético, para dar carboximetilquitosana ou pode reagir com glutaraldeído e epicloridrina para formar um material insolúvel (cross-linked)<sup>(1-2,7,14)</sup>.

## 2.4. Grau de Desacetilação da Quitosana

Foram desenvolvidos vários métodos para avaliar o conteúdo de grupos aminos livres na quitosana. Broussignac<sup>(15)</sup> desenvolveu o método potenciométrico em que o polímero é dissolvido em um excesso de HCl 0,3 M e diluído num grande volume com água destilada para permitir uma boa dispersão do precipitado formado após titulação com NaOH. A curva de titulação apresenta dois pontos de inflexão, e a diferença entre os volumes corresponde à quantidade de NaOH necessária para protonar os grupos aminos. Hayes e Davies<sup>(16)</sup> titularam soluções de cloridratos de quitosana solúveis em água com NaOH, usando como indicador fenolftaleína, ou potenciométricamente para determinar o ponto final. Em ambos os métodos os resultados foram idênticos. A vantagem do método é que os grupos aminos são protonados diretamente, sem a necessidade de neutralizar inicialmente o excesso de ácido. Moore e Roberts<sup>(17)</sup> reagiram os grupos aminos livres do polímero com salicilaldeído na proporção 3:1, isto é, 3 moles de aldeído por mol de NH<sub>2</sub>. A quantidade de salicilaldeído consumido foi determinado por análise espectroscópica da solução inicial e final, determinando assim o conteúdo dos grupos aminos. Domszy, e Roberts<sup>(18)</sup>, propuseram a técnica de espectroscopia de infravermelho para determinação do grau de N-acetilação da quitosana. O método envolve o uso banda amida I em 1655 cm<sup>-1</sup> como medida do conteúdo do grupo N-acetila e a banda hidroxil em 3450 cm<sup>-1</sup> como uma banda de padrão interno. Foi demonstrado que uma quitosana completamente N-acetilada apresentava uma razão entre as bandas A<sub>1655</sub>/A<sub>3450</sub> igual a 1,33. Supõe-se que o valor desta razão é zero para a quitosana completamente desacetilada, e que a relação entre os conteúdos de grupos N-acetila e a absorvância da banda amida I era linear. Portanto, a porcentagem de grupos aminos acetilado é dado pela equação;

$$\% \text{NH}_2 = [(1 - A_{1655} / A_{3450}) \times (1 / 1,33)] \times 100 \quad (1)$$

Uma das possíveis objeções do uso da banda em 3450 cm<sup>-1</sup> é que um erro pode surgir na intensidade desta banda, devido ao efeito da água adsorvida. Amostras de quitosana dessecadas durante 18 horas a 105 °C e estocadas em sílica gel eram comparadas com amostras secas ao ar e apresentavam os mesmos resultados. Foi observado que o conteúdo de água adsorvida causa um aumento na absorção da banda em 3450 cm<sup>-1</sup> e simultaneamente altera a banda em 1655 cm<sup>-1</sup>, portanto este efeito é anulado. Neste estudo, testaram-se os métodos de Broussignac<sup>(15)</sup> e de Domzy e Roberts<sup>(18)</sup> para analisar o conteúdo de grupos aminos na quitosana.

## 2.5. Quitosana com Ligação Cruzada, "Cross-Linked " (QTCL)

A quitosana possui propriedades muito distintas da quitina; por exemplo, é solúvel em ácidos diluídos. Esta propriedade é indesejável quando se faz estudos de adsorção em meio ácido. Se o polímero for tratado com um reagente que contenha dois ou mais grupos funcionais reativos, as moléculas podem ser estabilizadas por ligações intermoleculares ou ligações cruzadas (cross-linked). Glutaraldeído pode ser usado para inibir a solubilização através da formação da base de Schiff com os grupos aminos livres da unidade glucosamina do polímero<sup>(1-2,7,14)</sup>. A figura 5 ilustra a estrutura do "cross-linked".

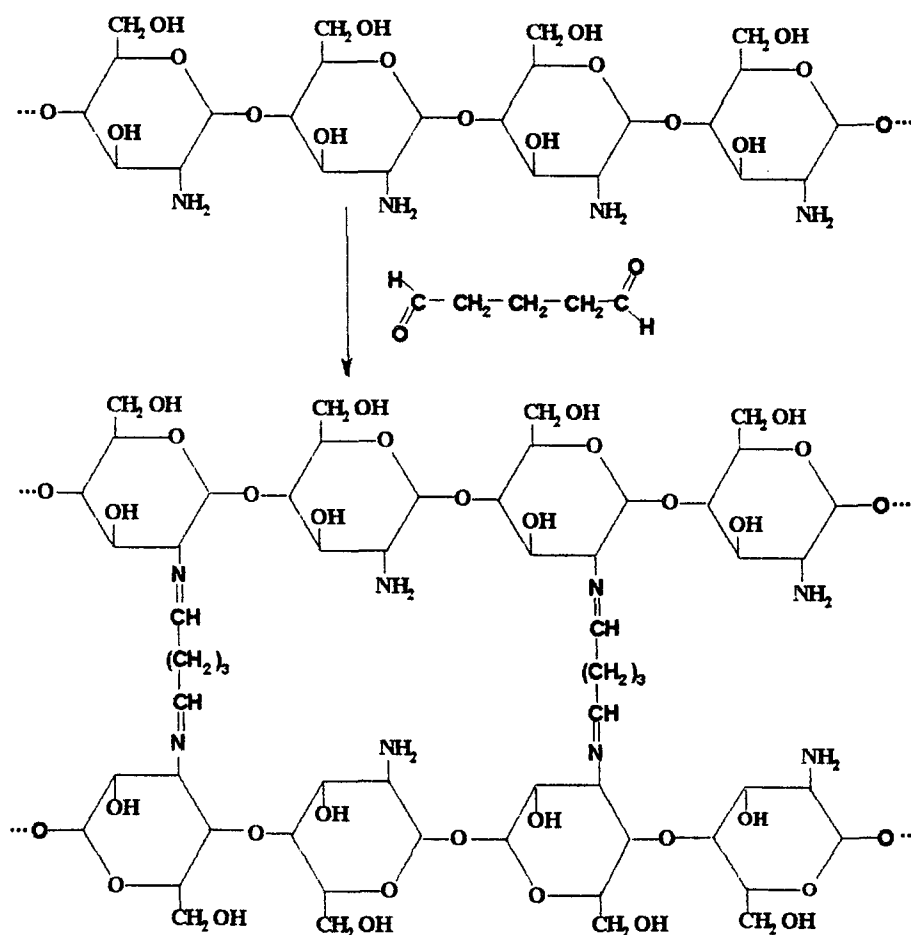


Figura 4. Estrutura do "cross-linked" da quitosana com glutaraldeído.

## 2.6. Funcionalização da Quitosana

A modificação da superfície de polímeros via ligação química com grupos orgânicos funcionais tem sido extensivamente utilizada por muitos pesquisadores, e em diferentes campos de trabalho. Dentre as principais aplicações, destaca-se seu uso como fase estacionária em cromatografia<sup>(19-23)</sup>, como catalisadores suportados<sup>(24)</sup>, em pré-concentração de íons metálicos<sup>(3-6)</sup>, imobilização de enzimas<sup>(25)</sup>, nas modificações de superfícies de eletrodos<sup>(26-27)</sup> e de papel kraft isolante<sup>(28)</sup>, preparação de ionômeros de vidro<sup>(29)</sup> e em outras aplicações.

A introdução de certos grupos funcionais na matriz polimérica da quitosana poderá propiciar uma maior interação com um grande número de íons metálicos, e conseqüentemente aumentar a sua capacidade de adsorção. Este polímero oferece ótimas possibilidades de funcionalização através dos grupos aminos livres. A reação entre quitosana e aldeídos ou cetonas fornece as correspondentes aldiminas e cetiminas (reação de Schiff), na qual pode ser hidrogenado para um produto menos susceptível à hidrólise<sup>(30-33)</sup>.

Matrizes poliméricas, com grupos quelantes imobilizados e sua subsequente utilização na separação de traços de metais de soluções aquosas e orgânicas, têm sido largamente usadas em química analítica<sup>(15-18,34-49)</sup>. Dimetilglioxima<sup>(34)</sup>, alquilaminas, diaminas, xantatos, ditiocarbamatos<sup>(35-38)</sup>, ácido propilenodiaminotetracético<sup>(39)</sup>, agentes quelantes tipo ferroína<sup>(40)</sup>, ditizona<sup>(41-42)</sup> e 8-hidroxiquinoleína<sup>(43-55)</sup> têm sido imobilizados em vários substratos.

Neste trabalho a quitosana será funcionalizada com ácido cetoglutarico, 3,4-dihidroxibenzaldeído e 8-hidroxiquinoleína a fim de estudar a capacidade de adsorção de diversos íons metálicos.

## 2.7. Resinas Quelantes

Resinas quelantes são trocadores de íons, na qual vários agentes quelantes têm sido incorporados. Exemplos são dimetilglioxima, ácido iminodiacético, 8-hidroxiquinoleína etc., que são imobilizados em várias matrizes de polímeros; estas substâncias combinam com os íons metálicos por dois processos analíticos: troca de íon e reações de complexação. A combinação destes dois processos em um único sistema é uma inovação na qual se amplia o conhecimento sobre trocadores de íons e suas aplicações<sup>(50,52)</sup>

Trocadores de íons quelantes distinguem-se dos trocadores normais por três propriedades:

(1) **alta seletividade:** a afinidade de um íon em particular por certo trocador de íon quelante depende principalmente do grupo quelante e não do tamanho do íon, sua carga, ou outras propriedades físicas que determinam a ordem de preferência no caso de um trocador normal.

(2) **força de ligação:** nos trocadores comuns, a ligação é eletrostática, com uma força de 2-3 kcal/mol, enquanto que nas resinas quelantes a energia de ligação é da ordem de 15-25 kcal/mol.

(3) **cinética:** enquanto que nos trocadores normais o processo de troca é mais rápido e controlado somente por difusão, a qual depende da mobilidade e concentração do íon, nos trocadores quelantes o processo é mais lento e também controlado pelo mecanismo de difusão ou por uma reação química de segunda ordem<sup>(50,52)</sup>.

As propriedades das resinas quelantes de atuar como um agente complexante sólido em um sistema de duas fases sólido-líquido, ampliam as pesquisas sobre o mecanismo de reações de complexação, além disso elas contribuem nos processos de separação e pré-concentração analítica<sup>(50-52)</sup>.

Adsorventes quelantes são largamente usados para pré-concentrar micro-elementos em águas naturais. Sua capacidade permanece altamente seletiva na adsorção de elementos em soluções contendo concentrações relativamente altas de sais de metais alcalinos e alcalinos terrosos. Numerosas publicações, incluindo "reviews", descrevem diferentes técnicas de pré-concentração destes elementos em águas naturais com adsorventes quelantes. Uma das mais usadas são as resinas comerciais Chelex-100, Dowex A-1 e Wofatit MC50, que têm sido empregadas para pré-concentrar Cd, Zn, Pb, Fe, Mn, Co, Cr e Ni<sup>(50-52)</sup>.

Estas resinas, ilustradas na figura 5, possuem o ácido iminodiacético como grupo quelante, imobilizado em uma matriz polimérica do copolímero estireno divinilbenzeno<sup>(50-52)</sup>.

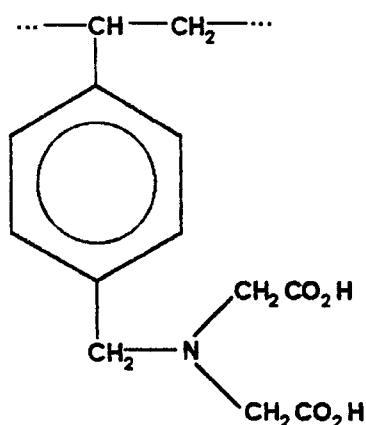


Figura 5. Estrutura da Chelex -100.

Resinas quelantes incorporando 8-hidroxiquinoleína, apresentada na figura 6, formam uma importante classe de trocadores iônicos seletivos. Parrish<sup>(53)</sup> sintetizou uma resina oxima usando uma matriz de poliestireno na qual o grupo quelante está ligado através do grupo azo, formando a resina poliestireno-(4-azo-5)-8-hidroxiquinoleína. A resina adsorve fortemente cobre, níquel, cobalto em pH 2-3<sup>(54)</sup>.

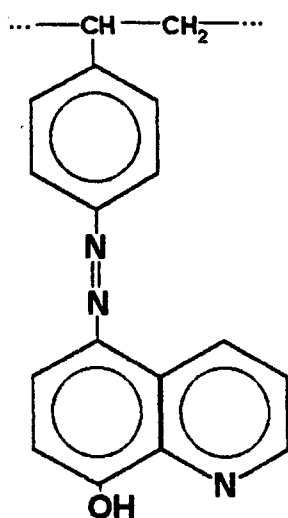


Figura 6. Estrutura do poliestireno-(4-azo-5)-8-hidroxiquinoleína.

Outras matrizes poliméricas incorporando o grupo quelante 8-hidroxiquinoleína são relacionadas. A resina comercial Spheron Oxine-1000 consiste de uma matriz do copolímero metacrilato de hidroxietila e acrilato de etilenodimetila, ilustrada na figura 7, sendo o grupo funcional também ligado à matriz via grupo azo<sup>(3)</sup>. Esta resina difere da resina quelante contendo grupos ácidos iminodiacéticos, pois não possui propriedades de trocadores catiônicos de ácidos carboxílicos fracos. A

capacidade de troca desta resina para a maioria dos metais pesados é em torno de 0,2 - 0,3 mmoles  $g^{-1}$  em pH 5. Spheron Oxine é utilizada para separação dos íons  $Mn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  e  $UO_2^{2+}$ (55).

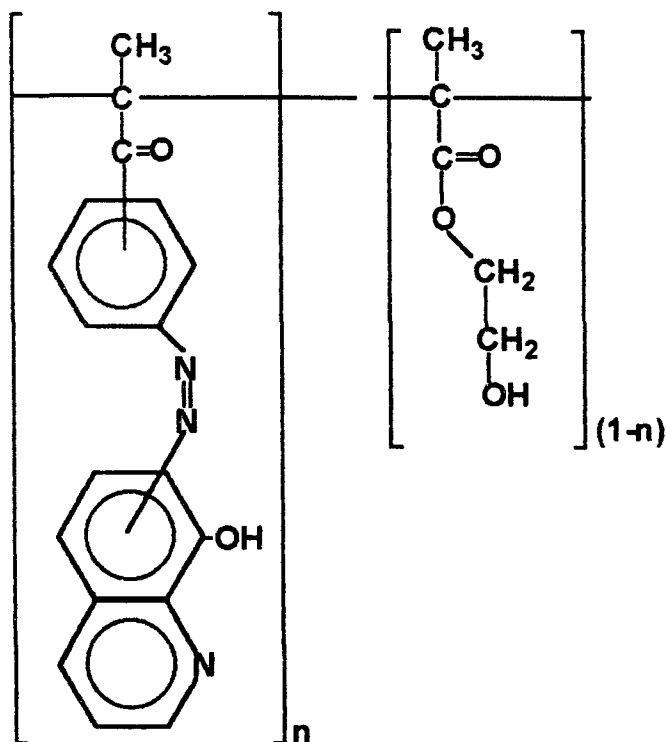


Figura 7. Estrutura do Spheron Oxine 1000.

Hill(47), incorporou o grupo quelante 8-hidroxiquinoleína em sílica gel para quelação cromatográfica de traços de alguns metais. Warshawsky e Kahana(56) imobilizaram um derivado do catecol em poliestireno através da reação de Friedel-Crafts. A figura 8 ilustra esta resina.

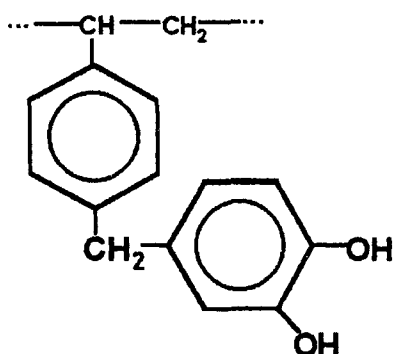


Figura 8. Estrutura da resina de poliestireno com derivado do catecol.

As propriedades complexantes e de seletividade das resinas são determinadas pela natureza dos grupos ativos contidos no adsorvente. A introdução de certos grupos complexantes na matriz polimérica confere a ela habilidade de interagir com elementos via ligação por coordenação; isto é demonstrado com a ajuda de métodos potenciométricos, IV, UV, EPR e outros. Em muitos casos é demonstrado que, durante a adsorção dos íons metálicos, a interação resulta na formação de anéis quelatos<sup>(50,52)</sup>.

## 2.8. Propriedades Químicas e Aspectos Toxicológicos dos Íons Metálicos

As reações de hidrólise são comuns na maioria dos cátions, pois grande parte dos metais formam ligações fortes com o oxigênio, e o ligante OH<sup>-</sup> esta sempre presente na água em concentrações na faixa (1 - 10<sup>-14</sup> M) como resultado da dissociação da água. A reação de formação do produto de hidrólise solúvel, considerando o OH<sup>-</sup>, o único ligante, pode ser representado pela reação:



### Cobre

Íons cúpricos apresentam configuração d<sup>9</sup>, têm estabilização do campo ligante em seus complexos, e geralmente o efeito Jahn Teller é observado. O íon hidratado, Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup>, tem estrutura octaédrica, com fraca absorção no visível. Duas das moléculas de água ocupam a posição trans e são favorecidas para serem removidas em relação às outras quatro, que são coplanares. Tais estruturas geralmente conduzem a uma estabilidade reduzida para quinta e sexta ligação. Ligantes que formam fortes ligações coordenadas com o íon Cu<sup>2+</sup>, formam complexos de número de coordenação 4 e 6 como [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> e [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup><sup>(57)</sup>.

O Cu<sup>2+</sup> em concentrações ~10<sup>-3</sup> M começa a hidrolisar em pH >4. O principal produto de hidrólise tem sido estabelecido como Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>2+</sup> por estudos de Berecki-Bidermann<sup>(58)</sup>, Ohtaki<sup>(59)</sup> e Kakihana et al<sup>(60)</sup>.

O cobre, assim como o ferro, participa de um número muito grande de processos biológicos. Este elemento, quando ingerido, se associa à albumina, para depois se depositar sobre os tecidos do fígado e do cérebro, ocasionando uma anomalia, denominada de doença de Wilson<sup>(61)</sup>.



## Zinco e Cádmio

Elementos considerados pós-transição, seus íons na forma  $2+$ , têm configuração  $3d^{10}$  e  $4d^{10}$  respectivamente. O zinco apresenta normalmente geometria tetraédrica, devido a impedimentos estéricos, e geometria octaédrica, porém alguns compostos apresentam geometria bipirâmide trigonal e pirâmide quadrada. A maioria de seus complexos possuem número de coordenação 4 com geometria tetraédrica.

Zinco(II) hidrolisa em meio ácido em pequena extensão produzindo as espécies  $ZnOH^+$  e  $Zn_2OH^{3+}$ , antes de iniciar sua precipitação<sup>(57)</sup>. Diferente do cádmio, que é tóxico para o ser humano, mesmo a nível de traços, o zinco é um elemento essencial, cuja deficiência causa problemas fisiológicos como hipogonadismo e nanismo, além de alterações no metabolismo de substratos. É componente de um grande número de enzimas hidrolíticas e desidrogenase, encontra-se ligado a uma variedade de proteínas, incluindo a insulina. O zinco encontra-se associado ao mercúrio e cádmio que são metais altamente tóxicos. Estes metais, com características moles, apresentam grande afinidade por ligantes que contêm enxofre. O organismo se defende por meio de mecanismos homeostáticos, acumulando-os nos cabelos e eliminando-os após a queda; ou então é removido pela proteína metalotioneína, que apresenta alto teor de grupos SH, e sua síntese é induzida no fígado e rins por íons como o Cd, Zn, Cu e Hg<sup>(61)</sup>.

O cádmio possui menos tendência a hidrolisar do que os íons  $Zn^{2+}$ . A hidrólise torna-se significativa em  $pH > 7$  em soluções concentradas onde espécies polinucleares são formadas em pequenas quantidades, antes da precipitação do hidróxido de cádmio<sup>(57)</sup>.

Biederman e Ciavatta<sup>(62)</sup> observaram que uma pequena extensão de hidrólise de cádmio pode ocorrer em soluções ( $> 0,1 M$ ) antes do hidróxido de cádmio precipitar. O produto desta hidrólise são as espécies  $CdOH^+$ ,  $Cd_2OH^{3+}$  e  $Cd_4(OH)_4^{4+}$ .

O cádmio é um elemento altamente tóxico. Sua natureza tóxica foi responsável pelo envenenamento crônico ocorrido há 50 anos no Japão, numa população que se alimentava de cereais contaminados. Este elemento inibe as enzimas fosfatase alcalinas, desidrogenase alcoólica, anidrase carbônica, dipeptidase, aldolases, catalases etc. O acúmulo deste metal é observado no fígado e principalmente nos rins, produzindo nefrite. A ingestão prolongada, associada a disfunção renal, conduz à excreção de proteínas, glucose e fosfato. Nos casos ocorridos no Japão, as vítimas experimentam dores intensas causadas pela degeneração óssea<sup>(61)</sup>.

## Níquel

O estado de oxidação  $2+$  é o mais importante em meio aquoso. O ion  $Ni^{2+}$  tem estrutura eletrônica  $3d^8$  e a geometria quadrado planar, com número de coordenação 4, é a forma mais comum para os compostos de níquel. Geometria tetraédrica e octaédrica, são outras formas de estruturas e são menos comum.

A hidrólise do níquel(II) com formação de espécies mononucleares foi estudada por Perrin<sup>(63)</sup>, Bolzan et al<sup>(64)</sup> e por Shankar e Souza<sup>(65)</sup>. Pequenas quantidades de espécies polinucleares  $Ni_4(OH)_4^{4+}$  formam em concentrações de Ni(II) acima de 0,1 M antes da precipitação do  $Ni(OH)_2$  ocorrer<sup>(57)</sup>.

O níquel, apesar de se encontrar em vegetais e legumes, na forma da única enzima contendo níquel, a urease, e de existir em pequenas quantidades no organismo, suas funções biológica e toxicológica são desconhecidas<sup>(61)</sup>.

## Chumbo

Íons  $Pb^{2+}$  possuem configuração  $6s^2$ . Espécies polinucleares de  $Pb_2OH^{3+}$ ,  $Pb_3(OH)_4^{2+}$ ,  $Pb_4(OH)_4^{4+}$  e  $Pb_6(OH)_8^{4+}$  formam-se a partir da hidrólise do ion  $Pb^{2+}$ . Das quatro espécies a mais caracterizada é a  $Pb_4(OH)_4^{4+}$ <sup>(57)</sup>.

O chumbo é um poluente ambiental bastante sério. A contaminação pode originar da atmosfera, por meio de resíduos da combustão da gasolina, contendo aditivos alquilados, ou dos alimentos e bebidas. O acúmulo deste metal ocorre nos ossos, onde se concentra 90% do total existente no corpo humano. A excreção é feita por via urinária e pelas fezes. Um dos primeiros sintomas do envenenamento por chumbo é a anemia, pois inibe a enzima ferroquelatase, que catalisa a incorporação do ferro(II) no anel protoporfirínico. As enzimas acetilcolina esterase, fosfatase ácida, fosfatase alcalina, ATPase, anidrase carbônica e glutamato desidrogenase também são inibidas pelo chumbo. As disfunções renais decorrentes conduzem à síntese de Falconi, em que se observa a perda de aminoácidos, fosfato e açúcares na urina<sup>(61)</sup>.

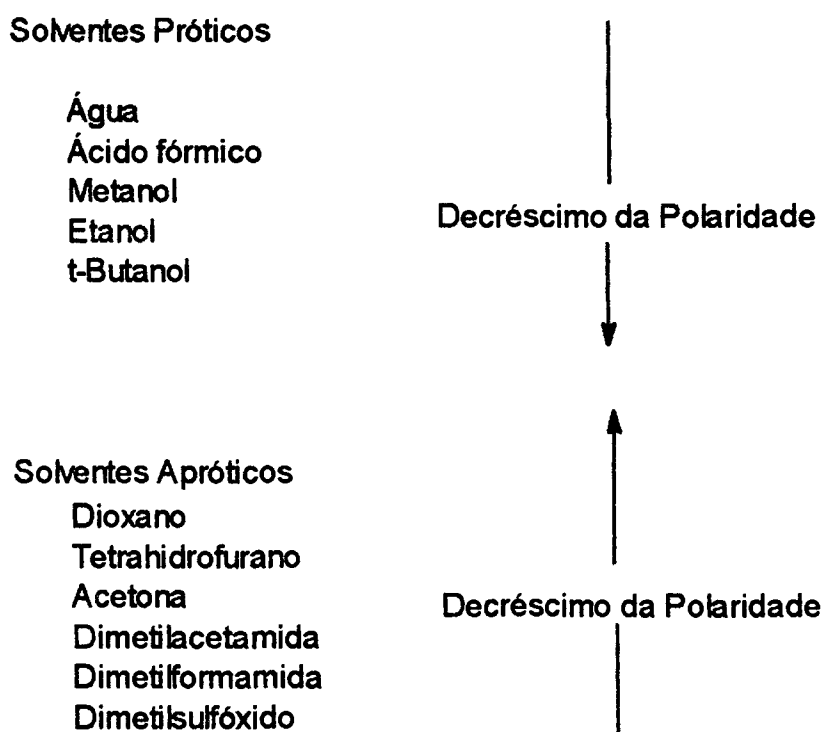
## 2.9. Interações de Solventes Polares com a Superfície dos Polímeros

Os solventes são geralmente classificados em duas categorias, próticos e apróticos. Alguns solventes próticos são água, metanol, etanol, amônia, formamida, ácido acético e outros. Solventes próticos são doadores de ligação de hidrogênio e ligam-se com átomos eletronegativos, tais como oxigênio e nitrogênio. As ligações de hidrogênio ocorrem entre estes solventes e moléculas, que são aceptores de hidrogênio.

A maioria dos solventes apróticos são doadores fracos de hidrogênio e são considerados ácidos fracos. Frequentemente atuam como bases fortes. Solventes apróticos contêm hidrogênio ligado a carbono, são geralmente de natureza dipolar e são conhecidos como solventes dipolares apróticos. Alguns solventes dipolares apróticos são acetona, dimetilacetamida (DMA), dimetilsulfóxido (DMSO), tetrahidrofurano (THF), dioxano, nitrobenzeno, nitrometano, acetonitrilo e outros<sup>(66-69)</sup>.

Uma classificação de polaridade é ilustrada na tabela I e foi construída com base nos estudos de Agami<sup>(69)</sup>. Ela apresenta o dimetilsulfóxido e a água como sendo os mais polares dos solventes apróticos e próticos, respectivamente.

Tabela I. Tendência da polaridade de alguns solventes próticos e apróticos.



É difícil fazer uma predição correta sobre a interação do solvente com a superfície adsorvente. Os autores concordam que existem alguns fatores responsáveis por estas interações. Estes seriam as ligações de hidrogênio e polaridade do solvente. Gushiken<sup>(70-72)</sup> e colaboradores têm observado que quanto maior a polaridade do solvente, maior a sua interação na superfície de sílica funcionalizada.

## 2.10. Processo de Adsorção

O processo de adsorção é um campo importante para fenômenos tais como catálise heterogênea, análise cromatográfica, clarificação e despoluição de vários efluentes<sup>(7-11,73-77)</sup>.

O conhecimento do equilíbrio de adsorção constitui o primeiro passo para investigar as possibilidades do uso de um adsorvente em um determinado processo de separação. As isotermas experimentais são úteis para descrever a capacidade de adsorção, facilitar a avaliação deste processo numa aplicação determinada e para a seleção tanto do adsorvente mais adequado como das quantidades requeridas. Além disso, as isotermas desempenham um papel importante na construção de modelos para análise e descrição dos sistemas de adsorção, permitindo uma melhor avaliação teórica e interpretações termodinâmicas, tal como calor de adsorção<sup>(75)</sup>.

A isoterma de Langmuir foi o primeiro modelo proposto para o processo de adsorção, e foi introduzido cerca de 80 anos atrás. É a isoterma mais amplamente utilizada. O sucesso desta isoterma reflete na sua habilidade de ajustar uma grande variedade de dados de adsorção. Esta equação pode ser transformada na sua forma linear e assim seus dois parâmetros ajustáveis são facilmente estimados graficamente por meio da regressão linear<sup>(74-75)</sup>.

O processo de adsorção pode ser expresso por vários parâmetros, entre os quais destacam-se<sup>(78)</sup>:

a)  $n_2^S$ , que representa teor de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente. Geralmente é expresso em unidades  $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\text{mmoles} \cdot \text{g}^{-1}$  ou  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ .

b)  $C_2$ , que representa a concentração do soluto na solução quando se estabelece o equilíbrio de adsorção. É expresso em  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{mmoles} \cdot \text{L}^{-1}$  ou  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

c)  $\alpha$  representa o teor de soluto adsorvido por unidade de superfície do adsorvente. É expresso em  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$  ou  $\text{mmoles} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

d)  $\theta$ , representa a fração da superfície ocupada.

A adsorção pode ser caracterizada pela:

- dependência de  $n_2^S$  com a temperatura (T):  $n_2^S = f(T)$

- dependência de  $C_2$  com a temperatura (T):  $C_2 = f(T)$
- dependência de  $n_2^S$  com a concentração:  $n_2^S = f(C_2)$ .

Os gráficos que descrevem estas funções, a uma dada temperatura, denominam-se isotermas. As análises das isotermas fornecem importantes informações, quando se estudam os processos de adsorção. A figura 9 apresenta exemplos de isotermas de adsorção.

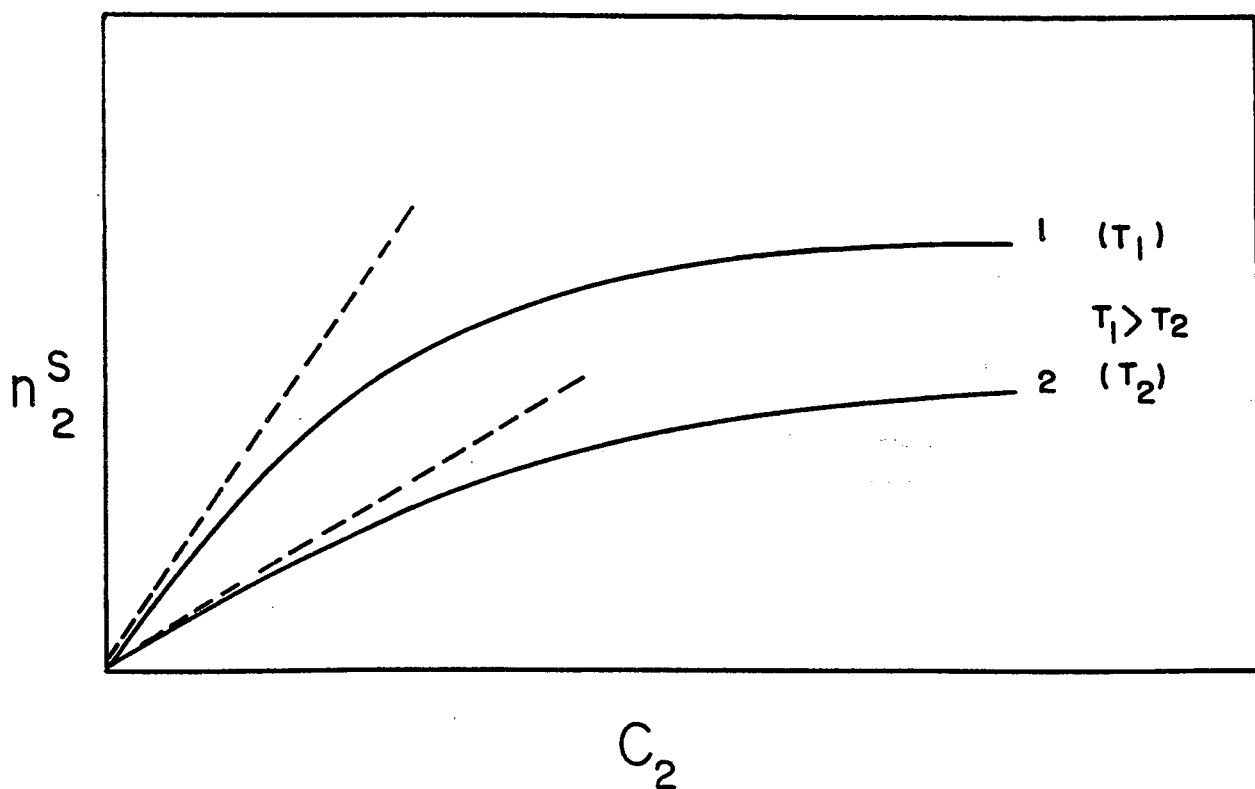


Figura 9. Isoterma de adsorção.

A parte inicial da isoterma quase reta indica que, nessa região, a adsorção é praticamente proporcional às concentrações de equilíbrio. Nestas condições, existem consideráveis sítios na superfície do adsorvente que permanecem ainda livres. A parte da isoterma quase horizontal corresponde aos valores mais elevados de concentração. Nesta situação, a superfície do material adsorvente se encontra completamente saturada com o agente adsorptivo. Se uma monocamada se formar na superfície adsorvente, a quantidade de substância adsorvida não dependerá mais da concentração da solução. A parte central da isoterma é correspondente aos diferentes graus de adsorção na superfície do adsorvente<sup>(78)</sup>.

A adsorção na interface sólido-solução é, em geral, similar àquela que ocorre na interface sólido-gás. Entretanto, no primeiro caso o fenômeno é mais complexo devido à presença do terceiro componente, isto é, do meio (solvente) cujas moléculas podem também ser adsorvidas na superfície da matriz adsorvente. Dessa maneira, elas competem com as moléculas do soluto.

Em solução o processo de adsorção pode ser representado pelo equilíbrio<sup>(78)</sup>:



A constante de equilíbrio para este processo é:

$$K = \frac{N_2^S a_1}{N_1^S a_2} \quad (3)$$

onde  $a_1$  e  $a_2$  são as atividades do solvente e soluto na solução, e  $N_1^S$  e  $N_2^S$  são as concentrações na superfície em termos de frações molares. Em solução diluída,  $a_1$  é constante, e então:

$$b = \frac{K}{a_1} \quad (4)$$

Tem-se ainda que  $N_1^S + N_2^S = 1$ ; desta forma a equação (3) pode ser escrita:

$$N_2^S = \frac{b a_2}{1 + b a_2} \quad (5)$$

Como  $n_2^S = N_2^S \cdot n^S$ , onde  $n^S$  expressa o número de moles de sítios de adsorção por grama de material adsorvente e  $n_2^S$ , o número de moles de soluto adsorvido por grama de adsorvente. Então, a equação ( 5 ) passa a ser escrita:

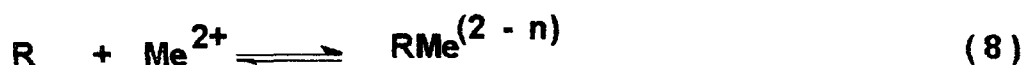
$$n_2^S = \frac{n^S \cdot b \cdot a_2}{1 + b \cdot a_2} \quad (6)$$

Como a solução é considerada diluída, a atividade  $a_2$  pode ser substituída pela concentração  $C_2$  e portanto a equação ( 6 ) torna-se:

$$n_2^S = \frac{n^S \cdot b \cdot C_2}{1 + b \cdot C_2} \quad (7)$$

Desta maneira, a equação ( 7 ) é conhecida como a equação de Langmuir.

Através deste modelo de isoterma , apresentaremos um similar que permite acompanhar o processo de adsorção do ion metálico da solução para a superfície da Quitina e seus derivados. Consideremos o seguinte equilíbrio de adsorção para o nosso sistema:



A constante de equilíbrio da reação acima pode ser definida em meio aquoso para um dado pH, omitindo as cargas, e interpretando em termos da equação de Langmuir:

$$K^S = \frac{\{RMe\}}{\{R\}[Me^{2+}]} \quad (9)$$

A equação ( 9 ) pode ser colocada na forma da equação de Langmuir:

$$\{RMe\} = \frac{C_m K^S [Me^{2+}]}{1 + K^S [Me^{2+}]} \quad (10)$$

Onde  $\{ RMe \}$  é igual a  $n_2^S$ , e corresponde à quantidade de íon metálico adsorvido na superfície do adsorvente e  $C_m$  é igual a  $n^S$ , que é a capacidade máxima de adsorção.

Os parâmetros da isoterma de Langmuir são normalmente estimados transformando a equação (10) na sua forma linear. Ela pode ser linearizada de diversas formas, sendo que cada uma delas fornecerá diferentes estimativas dos parâmetros, dependendo de que forma linearizada foi ajustada. Isto ocorre porque cada transformação altera a distribuição de erros original, para melhor ou para pior. A escolha da melhor transformação tem sido extensivamente discutida em literatura bioquímica, onde equações análogas à isoterma de Langmuir são importantes para descrever o comportamento cinético de fármacos e enzimas<sup>(79)</sup>. A melhor transformação não é necessariamente aquela que fornece o melhor coeficiente de correlação, e sim a distribuição de erros mais próxima da distribuição de erros verdadeiro. Esta transformação pode variar, entretanto, de uma série de dados para outra.

As duas formas mais comuns de regressão linear empregadas no processo de adsorção são regressão linear recíproca e a duplamente recíproca.

Transformando a equação (10) para forma linear recíproca, obtém-se:

$$\frac{[Me^{2+}]}{\{RMe\}} = \frac{1}{K^S C_m} + \frac{[Me^{2+}]}{C_m} \quad (11)$$

Construindo o gráfico de  $[Me^{2+}] / \{RMe\}$  versus  $[Me^{2+}]$  obtém-se uma reta com coeficiente angular  $1 / C_m$  e interseção  $1 / K^S C_m$ . Os parâmetros  $K^S$  e  $C_m$  podem ser avaliados e então relacionados com as intensidades de adsorção e com a capacidade máxima dos adsorventes.

Transformando a equação (10) para forma linear duplamente recíproca, obtemos:

$$\frac{1}{\{RMe\}} = \frac{1}{C_m} + \left( \frac{1}{K^S C_m} \right) \left( \frac{1}{[Me^{2+}]} \right) \quad (12)$$

Fazendo o gráfico de  $1 / \{RMe\}$  versus  $1 / [Me^{2+}]$  obtém-se uma reta com coeficiente angular  $1 / K^S C_m$  e intercepto  $1 / C_m$ .

Dowd e Riggs<sup>(80)</sup> são favoráveis ao coeficiente de distribuição  $[Me^{2+}] / \{RMe\}$  versus  $[Me^{2+}]$ , pois o gráfico de  $1 / \{RMe\}$  versus  $1 / [Me^{2+}]$  tendem a desvios exagerados nos ajustes das equações.



Colqhaur<sup>(81)</sup>, depois de comparar os resultados das transformações lineares com os obtidos por transformações não lineares, concluiu que o último é o melhor método, pois proporciona estimativas dos parâmetros sem desvios ou tendências e com variância mínima dos resultados e uma distribuição normal dos erros.

## 2.11. Fração da Superfície Ocupada

Se for possível caracterizar e quantificar os grupos funcionais responsáveis pelos sítios ativos nos adsorventes, pode-se avaliar a fração da superfície ocupada ( $\theta$ ). Considerando o número de moles de ligante  $N$  ligados ao polímero e  $m$  a massa da fase sólida, o grau de funcionalização pode ser representado pela equação<sup>(82)</sup>:

$$N_0 = \frac{N}{m} \quad (13)$$

A quantidade de metal adsorvido no polímero por unidade de massa  $m$  pode ser definido pela equação:

$$\{RMe\} = \frac{\Sigma \{RMe\}}{m} \quad (14)$$

onde  $\Sigma \{RMe\}$  é a somatória do número de moles do complexo distribuído na superfície do adsorvente. Dividindo a equação (14) pela (13), obtemos a expressão:

$$\theta = \frac{\{RMe\}}{N_0} = \frac{\Sigma \{RMe\}}{N} \quad (15)$$

onde  $\theta$  é a fração da superfície ocupada pelos íons metálicos.

Quando somente os grupos organofuncionais são os sítios ativos, os valores de  $\theta$  estarão compreendidos entre 0 e 1. Entretanto, quando a adsorção ocorre em sítios diferentes, o valor de  $\theta$  poderá ser maior que 1.

## 2.12. Coeficiente de Distribuição ( D )

De acordo com a definição, o coeficiente de distribuição (D), é representado pela equação:

$$D = [Me^{2+}]_{ads.} / [Me^{2+}]_{sol.} \quad (16)$$

A medida do coeficiente de distribuição oferece um método sistemático de seleção das condições de eluição do íon metálico. Para separar dois íons, as condições de eluição serão selecionadas, de tal maneira que um dos íons terá um alto coeficiente de distribuição e assim será fortemente retido pelo adsorvente, enquanto o outro íon terá um coeficiente baixo, portanto este íon será eluído com um pequeno volume de eluente<sup>(83)</sup>.

## 2.13. Outros Modelos de Isotermas de Adsorção

O modelo de isoterma de adsorção de Langmuir foi proposto há muito tempo. Têm-se desenvolvido vários modelos de isotermas para descrever o funcionamento das isotermas de adsorção, e qualquer modelo em particular pode ajustar os dados experimentais, mas nenhum modelo é de aplicação universal. Os principais modelos são: Langmuir ( L ), Freundlich ( F ), Redlich-Peterson ( RP ), Langmuir-Freundlich ( LF ), Dubinin-Radushkevich ( DR ), Toth ( T ) e Langmuir Múltiplos ( LM )<sup>(74-75)</sup>.

A seguir são apresentadas na tabela II as características dos modelos de isotermas de adsorção,

Tabela II. Equações das isotermas.

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

onde  $q$  é a quantidade de soluto adsorvido ( mol / g),  $C$  é a concentração de equilíbrio,  $M$  é a capacidade máxima de adsorção,  $K$  é um parâmetro de afinidade e  $\beta$  é um parâmetro empírico que varia com o grau de heterogenidade da superfície do adsorvente.

Neste trabalho serão empregados alguns destes modelos de isotermas para interpretar os resultados de adsorção. As estimativas dos parâmetros de adsorção serão feitas pelo método de regressão não linear. A escolha do modelo de isoterma, bem como o ajuste dos dados para determinação dos parâmetros, será feita em função da equação que melhor reproduzir os dados experimentais.

## 2.14. Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)

Quando um material sofre mudanças no seu estado físico, tais como fusão ou transição de uma forma cristalina para outra, ou quando reage quimicamente, uma quantidade de calor é liberada ou absorvida. Muitos desses processos poderão ser iniciados simplesmente com a elevação da temperatura do material.

Calorimetria de varredura diferencial (DSC) é empregada para determinar a entalpia destes processos, através da medida do fluxo de calor diferencial requerido para manter a amostra e um material de referência inerte à mesma temperatura. Essa temperatura é geralmente programada para varrer uma faixa de temperatura, aumentando linearmente a uma velocidade pré-determinada.

O DSC é empregado para medir condutividade térmica, emissividade térmica, ponto de fusão, entalpias de vaporização e sublimação, mudanças de fases, caracterização de materiais poliméricos, caracterização de complexos etc<sup>(84-86)</sup>.

## CAPÍTULO III - PARTE EXPERIMENTAL

### 3.1. Solventes e Reagentes Empregados

Os solventes etanol absoluto e acetona (P. A. Merck) sem necessidade de tratamento, foram mantidos em contato com peneiras moleculares de 4 Å, previamente ativada, a 250 °C por 5 horas.

Os sais de cobre, cádmio, chumbo, níquel e zinco na forma de nitratos (P. A. Merck) foram secos a vácuo sob aquecimento durante três horas, para os experimentos de adsorção em etanol e acetona.

As soluções tampão tris-hidroximetilaminometano 0,100 M pH 7,0 e tampão acetato pH 6,0 foram empregados nos estudos de adsorção.

Soluções titrisol 0,0100 M de EDTA (Merck) foram utilizados nas titulações complexométricas para determinações dos íons metálicos<sup>(87)</sup>.

### 3.2. Cinética de Adsorção

O tempo requerido para o sistema sólido solução atingir as condições de equilíbrio foram determinadas colocando de 40 a 50 mL de solução contendo cerca de  $10^{-3}$  M do íon metálico em vários frascos com 100 mg dos polímeros. Com intervalos de tempo diferentes, o sobrenadante de cada frasco foi separado e o metal determinado. A quantidade do íon metálico adsorvido no polímero foi calculado empregando a seguinte equação:

$$\{ RMe \} = ( N_i - N_s ) / m \quad ( 17 )$$

onde  $N_i$  é o número de milimoles inicial do íon metálico,  $N_s$  é o número de milimoles do íon metálico no sobrenadante, depois do intervalo de tempo pré-determinado e  $m$  é a massa do polímero em gramas.

### 3.3. Isotermas de Adsorção

Para a obtenção das isotermas foram preparadas soluções estoques em torno de 5,0 mM dos íons metálicos. Frascos termostatizados a  $25,0 \pm 0,5$  °C, contendo de 40 - 50 mL de solução dos íons, concentrações no intervalo de 0,5 - 5,0 mM foram agitados durante 60 minutos contendo 100 mg dos polímeros. Para os sistemas em que foram utilizados etanoi e acetona, após o equilíbrio de adsorção o sobrenadante de cada frasco foi separado, o solvente evaporado e água destilada foi adicionada para dissolução dos sais. O sobrenadante de cada frasco foi analisado conforme procedimento anterior.

### 3.4. Equipamentos

O conteúdo de grupos aminos livres na quitosana foi determinado por titulação potenciométrica, método de Broussignac<sup>(15)</sup> e por medidas de espectroscopia de infravermelho, empregando o método de Domszy e Roberts<sup>(18)</sup>. Amostras foram preparadas na forma de filmes ou em pastilhas de KBr. Os filmes foram preparados, colocando soluções de quitosana 5% numa placa de teflon. Depois da secagem, os filmes foram imersos em solução de metanol / amônia para converter os grupos aminos protonados em grupos aminos livres, lavados com água para remover os sais e seco à temperatura ambiente.

Os espectros de infravermelho das amostras dos polímeros na forma de pastilhas de KBr e filmes foram obtidos na região de 400 - 4000  $\text{cm}^{-1}$  em espectrofotômetros Perkin Elmer modelo 781, Perkin Elmer IV/FT Bomem-MB e Perkin Elmer IV/FT modelo 1600 (pertencente à UNICAMP).

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear com Rotação em ângulo Mágico, MAS/RNM  $^{13}\text{C}$  foram tirados no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) com um espectrômetro BRUKER AC 300 P.

As amostras de quitina, quitosana e quitosanas funcionaiizadas, foram submetidas à análise elementar para determinação dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio nos polímeros e também para avaliação do conteúdo dos grupos organofuncionais imobilizados na superfície do adsorvente. Essas micro análises foram efetuadas com um aparelho Perkin Elmer modelo 2400.

As áreas específicas dos adsorventes foram determinadas empregando-se o método BET<sup>(88)</sup> utilizando o aparelho Microsorb Micromeritics modelo Flowsorb II 2300.

O nitrogênio foi empregado para adsorção e estas medidas foram efetuadas no Instituto de Química da UNICAMP.

Os experimentos de DSC foram realizados num aparelho Shimadzu modelo DSC-50 em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 30 mL/min. A quantidade de amostra foi de 2,0 - 4,0 mg e a velocidade de aquecimento foi de 10 °C min<sup>-1</sup>

A concentração dos metais em soluções foram determinadas por titulações complexométricas com EDTA<sup>(87)</sup> 0,0100 M, adicionado por meio de uma micro bureta (gibson), usando-se tampão e indicador apropriado para cada determinação.

### **3.5. Extração da Quitina**

A quitina foi preparada pelo método de Hackman<sup>(13)</sup> com algumas modificações<sup>(89)</sup>. O polímero foi extraído de exoesqueleto de camarão com NaOH 1 M durante 24 horas a temperatura ambiente. Este processo foi repetido com álcali por três vezes. O material foi lavado com água até a reação neutra e seco a 100 °C em estufa, então foi feita a desmineralização com ácido clorídrico 2 M por 24 horas a temperatura ambiente. Após a lavagem novamente com água os pigmentos foram oxidados com solução de hipoclorito à 1% (p/v). O material foi pulverizado em moinho, obtendo-se partículas de 0,15 mm com peneira de 100 Mesh (0,15 mm).

### **3.6. Síntese da Quitosana**

A quitosana foi sintetizada pelo método de Rigby<sup>(90)</sup> com algumas modificações, através da hidrólise alcalina com NaOH 50% a 100 °C por 3 horas. O processo foi repetido por três vezes, e então o material foi lavado com água até reação neutra. O polímero foi purificado dissolvendo em ácido acético 5% (v/v), filtrado para eliminar alguma impureza insolúvel e reprecipitado com NaOH 1 M. A quitosana reprecipitada, foi filtrada novamente, lavada com água, álcool e seca a 100°C. O material foi pulverizado em moinho, obtendo-se partículas de 0,15 mm com peneira de 100 Mesh (0,15 mm).

### 3.7. Quitosana "Cross-Linked" (QTCL)

O procedimento de preparação do cross-linked foi realizado pelo método de Masri e Randell<sup>(14)</sup>. Em 30 gramas de quitosana foram adicionados 15 mL de solução aquosa de glutaraldeído 25% (p/v) e 120 mL de água. A mistura foi mantida sob agitação durante 2 horas a temperatura ambiente. A quitosana cross-linked foi então filtrada, lavada com água várias vezes e finalmente com etanol e seco a 100 °C por uma noite. O material foi pulverizado em moinho, obtendo-se partículas de 0,15 mm com peneira de 100 Mesh (0,15 mm).

### 3.8. Funcionalização da Quitosana com Ácido Cetoglutárico

Segundo método descrito na literatura<sup>(30-33)</sup>, quitosana (10,0 g) foi dissolvida em 400 mL de ácido acético 5% (v/v) à temperatura ambiente, a solução viscosa foi diluída com mais 400 mL de metanol e foi acrescentado 14,05 g de ácido cetoglutárico (1,5 mol de ácido por mol de glucosamina). A mistura reacional foi deixada sob agitação por uma noite. O gel formado foi filtrado e suspenso várias vezes em metanol para eliminar o excesso dos ácidos acético e cetoglutárico. O produto foi então suspenso novamente em 400 ml de água e o pH foi ajustado acima de 7 com NaOH 1 M. A redução dos grupos iminos (N=C) foi efetuada com 5,85 g de cianoboridreto de sódio durante 48 horas. Novamente o polímero foi filtrado e purificado em soxhlet com etanol e acetona. O material foi pulverizado em moinho, obtendo-se partículas de 0,15 mm com peneira de 100 Mesh (0,15 mm). O espectro de infravermelho foi tirado condicionando o polímero em pH 1. A figura 10 mostra o esquema de reação da quitosana com ácido cetoglutárico.



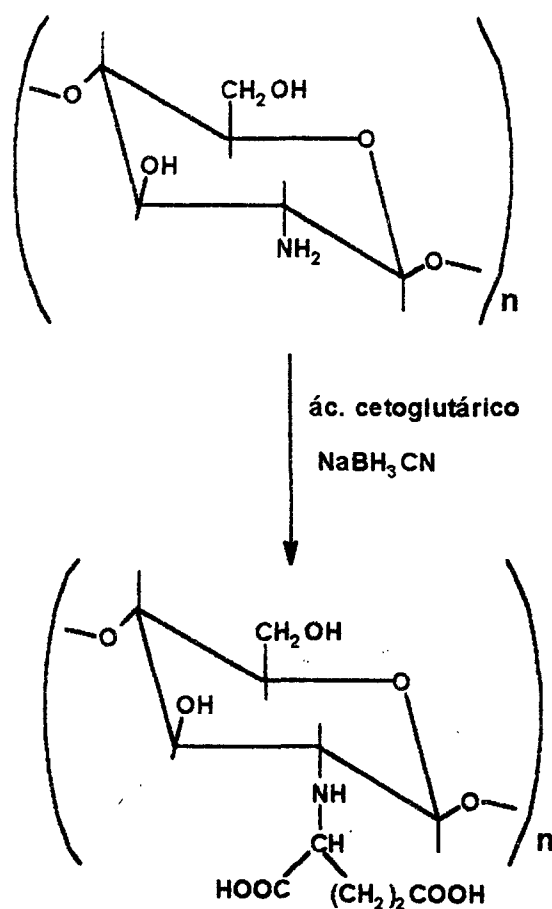


Figura 10. Esquema de reação da quitosana com ácido cetoglutárico.

### 3.9. Funcionalização da Quitosana com 3,4-Dihidroxibenzaldeído

Conforme descrito na literatura<sup>(30-33)</sup> quitosana foi suspensa em 1,5 litros de água, o pH foi controlado em torno de 5,0 e acrescentou-se 12,75 g de 3,4-dihidroxibenzaldeído dissolvido em etanol ( 1,5 mol por mol de glucosamina). Após 4 horas de agitação, o pH foi elevado acima de 7 e então 5,85 g de cianoboridreto de sódio foi adicionado para redução dos grupos iminos. A purificação do polímero foi efetuada conforme procedimento anterior<sup>(30-33)</sup>. O material foi pulverizado em moinho, obtendo-se partículas de 0,15 mm com peneira de 100 Mesh (0,15 mm). A figura 11 ilustra o produto de reação da quitosana com 3,4-dihidroxibenzaldeído.

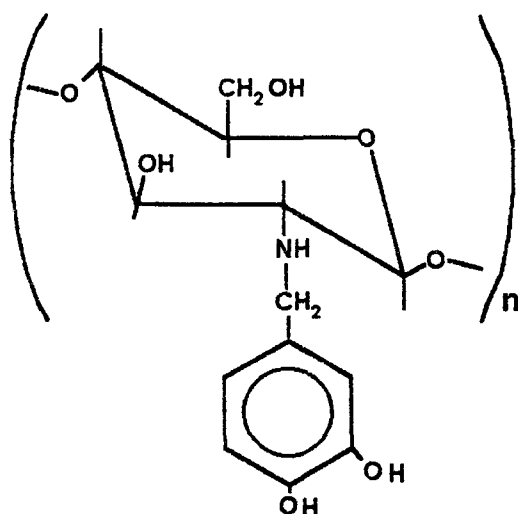


Figura 11. Quitosana modificada com 3,4-dihidroxibenzaldeído.

### 3.10. Funcionalização da Quitosana com 8-Hidroxiquinoleína

Quitosana (10 g) foi refluxada com 11,1 g de p-nitrobenzaldeído em etanol durante 24 horas. O produto foi filtrado e o excesso de aldeído foi removido pela extração em soxhlet com etanol. Os grupos iminos foram reduzidos com cianoboridreto de sódio, o produto foi filtrado e incubado com 50 mL de ditionito de sódio à 5% (p/v) para redução dos grupos  $\text{NO}_2$  à  $\text{NH}_2$  por uma noite a  $50^\circ\text{C}$ . O aminofenil derivado foi então diazotizado a  $0^\circ\text{C}$  durante 30 minutos com 25 mL de solução de  $\text{NaNO}_2$  2% (p/v) em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1% (p/v). Após a diazotização o produto ficou mais amarelado. Depois da filtração e lavagem com água fria, o produto foi misturado com 25 mL de solução etanólica de 8-hidroxiquinoleína 2% (p/v). A cor mudou imediatamente para laranja. Depois da filtração, o excesso de hidroxiquinoleína foi eliminada pela extração com etanol em soxhlet<sup>(30-33,47)</sup>. O material foi pulverizado em moinho, obtendo-se partículas de 0,15 mm com peneira de 100 Mesh (0,15 mm). A figura 12 apresenta a funcionalização da quitosana com 8-hidroxiquinoleína.

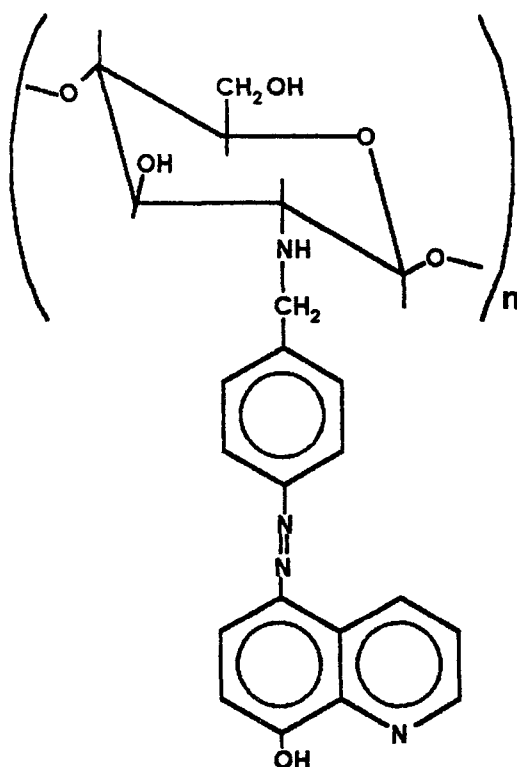


Figura 12. Estrutura da quitosana funcionalizada com 8-hidroxiquinoleína.

### 3.11. Espectroscopia Vibracional no Infravermelho

A espectroscopia de infravermelho tem sido usada para identificar vibrações características de grupos funcionais e, conseqüentemente, por comparação com compostos análogos na literatura, identificar os compostos de interesse. Esta técnica é valiosa para se obter informações sobre a estrutura dos polímeros, bem como suas modificações químicas.

Os espectros de infravermelho da quitina, quitosana, e derivados são obtidos na região entre  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ . As bandas de absorção dos polímeros entre  $3800 - 2800 \text{ cm}^{-1}$  são muito intensas devido às vibrações de estiramento OH. As absorções mais significativas ocorrem entre  $1750 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ . Bandas de absorção em  $1655$ ,  $1550$  e  $1310 \text{ cm}^{-1}$ , são características na quitina, como bandas de amida I, II e III respectivamente. Uma banda aguda em  $1379 \text{ cm}^{-1}$  tem sido atribuída à deformação assimétrica  $\text{CH}_3$ . Todas estas bandas são muito fracas nos espectros da quitosana, e uma nova banda em  $1590 \text{ cm}^{-1}$ , atribuída à deformação  $\text{NH}_2$  e predomina sobre a de  $1655 \text{ cm}^{-1}$ , enquanto a em  $1550 \text{ cm}^{-1}$  está ausente<sup>(1,17-18,91-95)</sup>.

A figura 13 ilustra o espectro no infravermelho da quitina. Amidas secundárias no estado sólido geralmente apresentam estiramento  $\text{C}=\text{O}$  (amida I) próximo de  $1640$

$\text{cm}^{-1}$ . No espectro da quitina, duas bandas fortes são observadas próximo desta frequência, uma em  $1652 \text{ cm}^{-1}$  e outra em  $1619 \text{ cm}^{-1}$ . É possível que a banda em  $1619 \text{ cm}^{-1}$  seja originada do modo vibracional, envolvendo a fórmula enólica da amida<sup>(91-92)</sup>. É interessante notar o espectro da N-acetilglucosamina, monômero da quitina (figura 14), apenas uma banda é encontrada nesta região. Uma mistura de dois modos origina a banda em  $1555 \text{ cm}^{-1}$  (amida II), o modo vibracional N-H no plano e o estiramento C-N. Próximo de  $1300 \text{ cm}^{-1}$  aparece a banda da amida III, característica das ligações CN e  $\text{CH}_2$ . A banda em  $1378 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída à deformação simétrica do  $\text{CH}_3$ . Bandas fracas em  $1257, 1230$  e  $1203 \text{ cm}^{-1}$  são também encontradas no espectro da celulose, e sua origem é desconhecida. Na região do espectro de  $1000$  à  $1100 \text{ cm}^{-1}$  originam o estiramento vibracional C-O dos álcoois primários<sup>(91-92)</sup>. As bandas de absorção na região de  $3500 \text{ cm}^{-1}$  são muito intensas e largas devido às vibrações de estiramento do grupo OH e da água, e em  $2878 \text{ cm}^{-1}$  que é atribuída ao estiramento C-H (17-18,,91-95).

A figura 15 mostra o espectro da quitosana, espectro este onde se observa o aparecimento de uma nova banda em  $1590 \text{ cm}^{-1}$ , correspondendo à deformação  $\text{NH}_2$  predominando sobre ombro em  $1650 \text{ cm}^{-1}$  e a banda em  $1555 \text{ cm}^{-1}$  se encontra ausente no espectro da quitosana. A banda em  $1378 \text{ cm}^{-1}$ , aparece bastante enfraquecida no espectro da quitina desacetilada. As bandas na região de  $1000 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ , presentes no espectro da quitina, também aparecem no espectro da quitosana<sup>(17-18,,91-95)</sup>.

O espectro de infravermelho da quitosana funcionalizada com ácido cetoglutárico é ilustrada na figura 16. O polímero foi condicionado com ácido para registrar o espectro. Praticamente todas as bandas da quitosana se repetem neste espectro, e surge uma nova banda em  $1654 \text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento C=O do ácido carboxílico.

Os espectros da quitosana funcionalizada com 3,4-hidroxibenzaldeído e 8-hidroxiquinoleína apresentaram as mesmas bandas da quitosana e não foi possível caracterizá-los por espectroscopia no infravermelho.

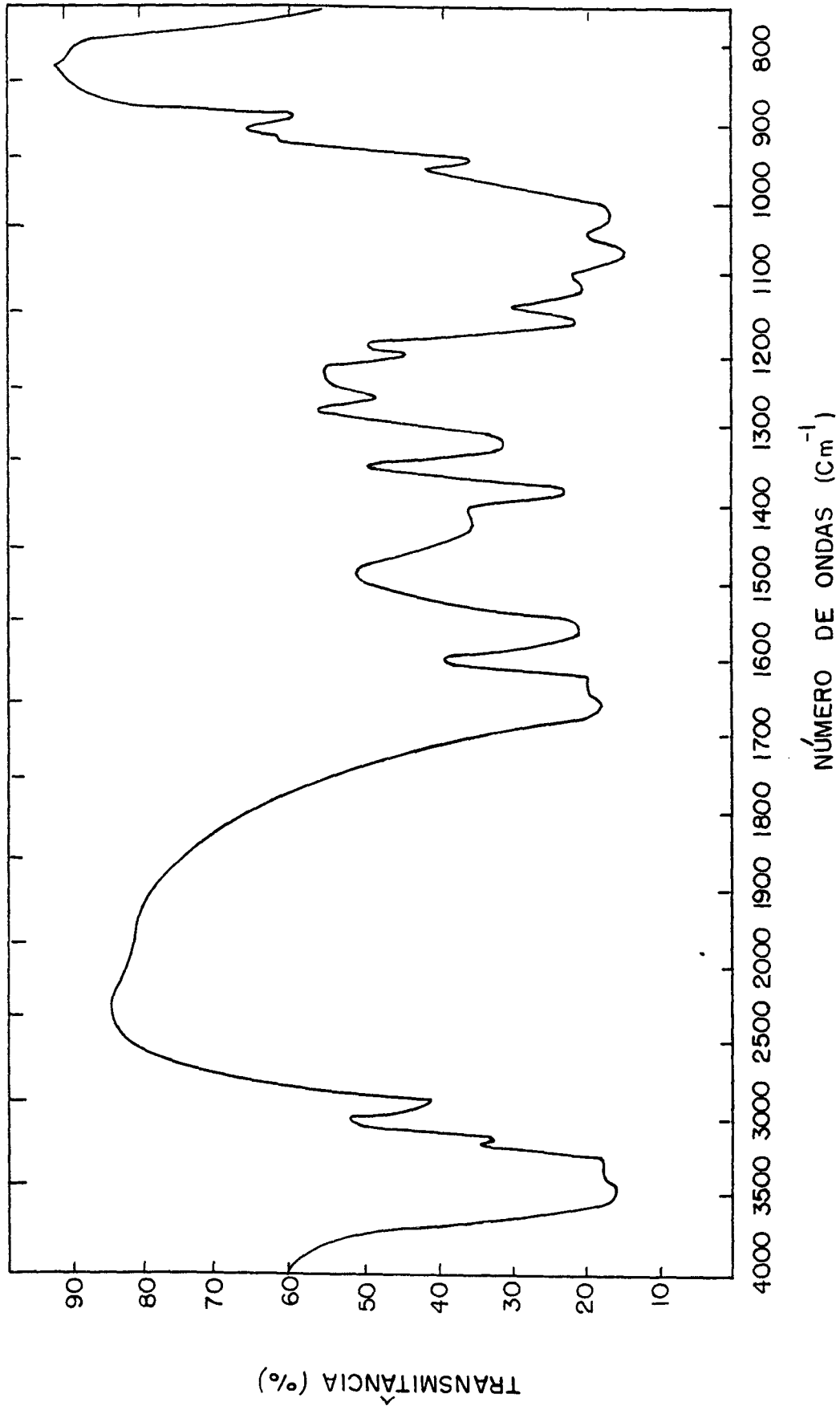


Figura 13. Espectro de IV da quitina em KBr.

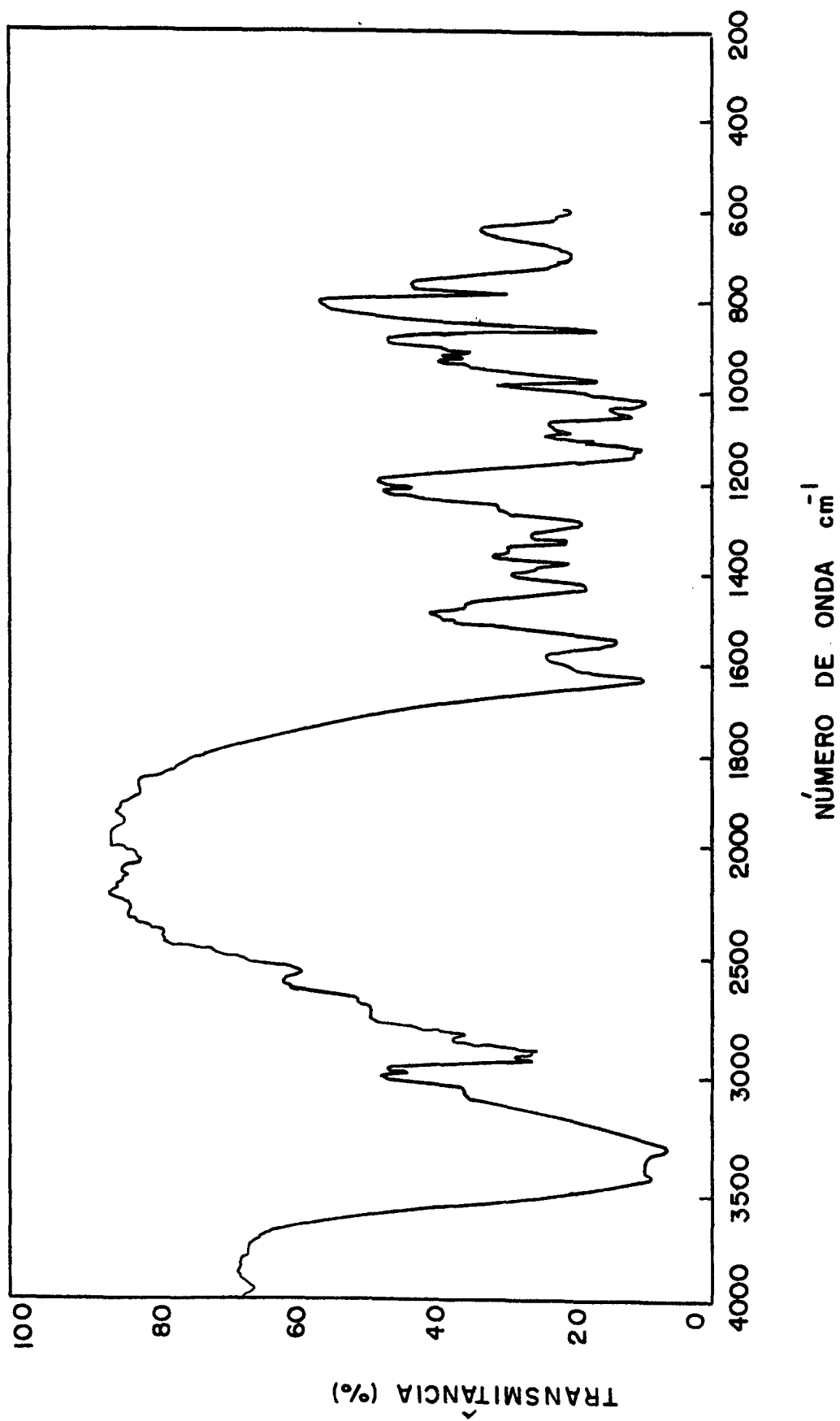


Figura 14. Espectro de IV da N-acetilglucosamina em KBr.

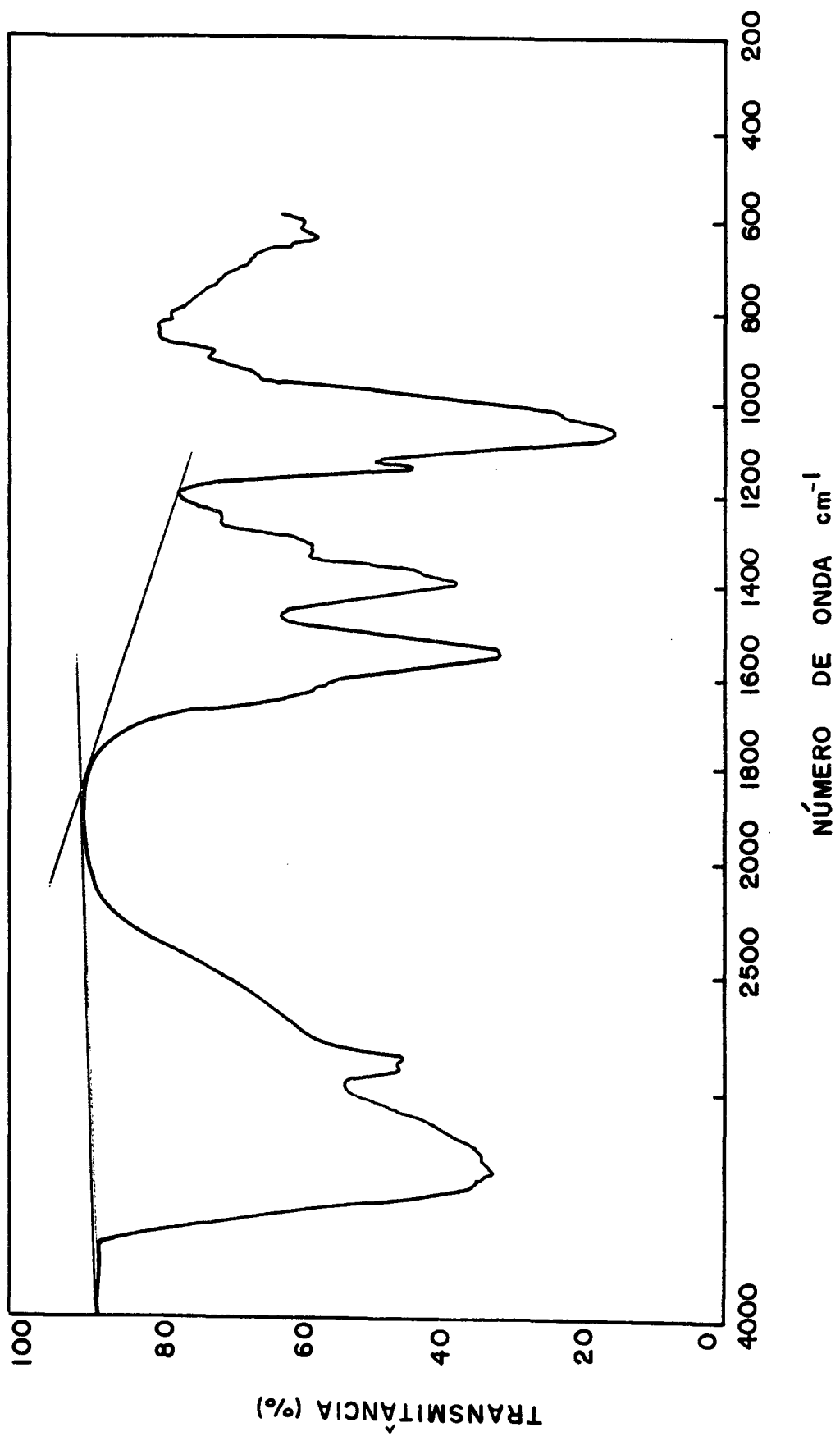


Figura 15. Espectro de IV da quitosana em filme.

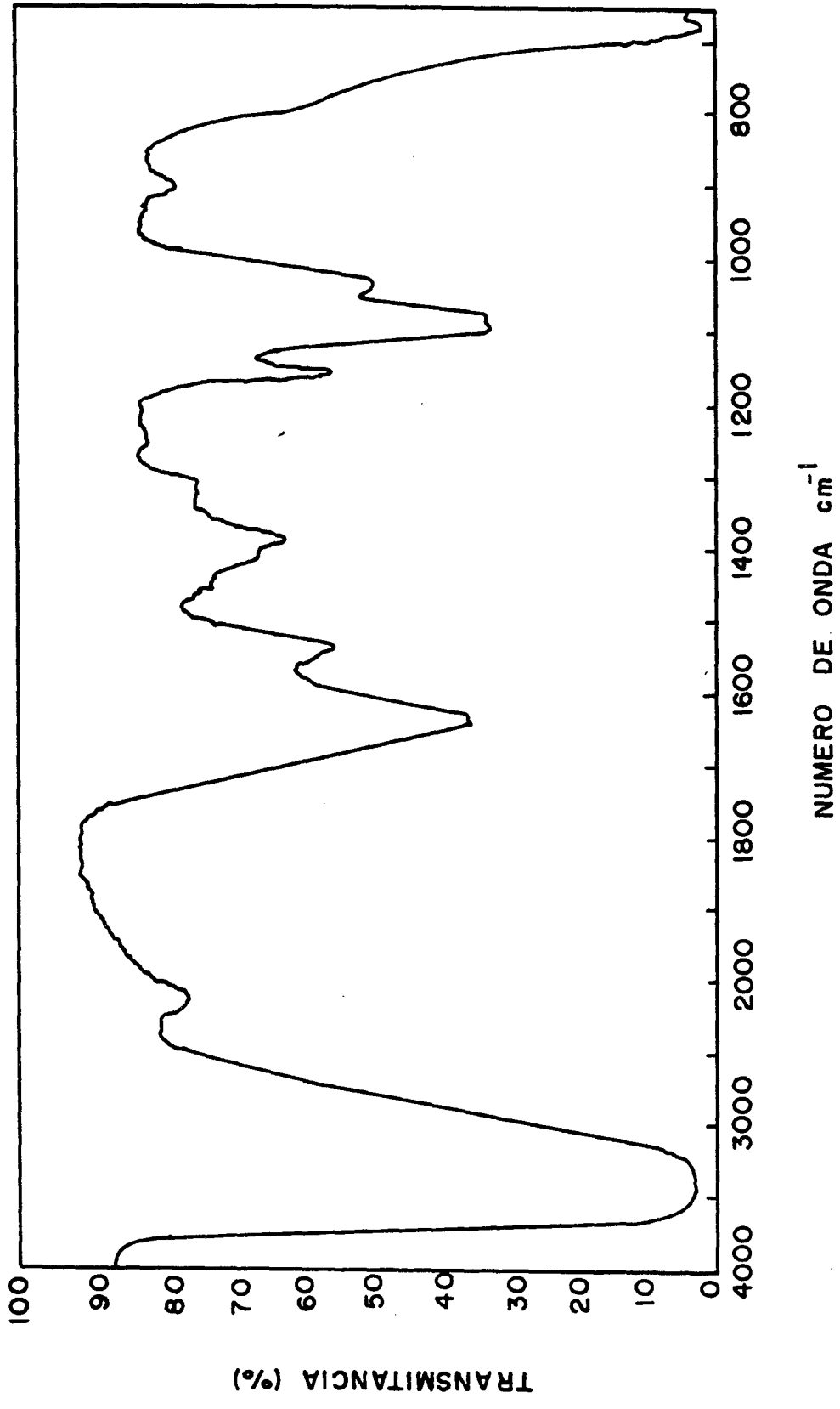


Figura 16. Espectro da quitosana funcionalizada com ácido cetoglutarico em KBr



### 3.12. Ressonância Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$ -NMR com Polarização Cruzada em Rotação em Ângulo Mágico (CP- MAS)

Espectroscopia de RMN é uma ferramenta poderosa para caracterização de espécies químicas. A maioria dos estudos de RMN tem sido conduzida em fase líquida, normalmente em solução. Pelo desenvolvimento da espectroscopia de alta resolução, muitas informações químicas surgem desta técnica.

Através do desenvolvimento instrumental tem sido possível estender estudos para amostras sólidas (cristalinas e amorfas), géis e espécies adsorvidas na superfície.

Esta poderosa ferramenta é importante para estudos de caracterização de muitas espécies químicas no estado sólido, bem como para elucidar a química de coordenação e organometálica. Existem muitas espécies em química de coordenação que são estáveis na fase sólida, mas em solução trocam rapidamente, o que impede uma observação destas espécies em solução<sup>(96)</sup>.

Muitas das vantagens da espectroscopia de  $^{13}\text{C}$ -RMN para estudos de macromoléculas em geral, são aplicadas em polissacarídeos. A grande vantagem desta técnica em relação à  $^1\text{H}$ -RMN é a grande faixa de deslocamento químico (> 200 p. p. m.) para o núcleo de  $^{13}\text{C}$ , e esta característica favorece a resolução da maioria dos sinais individuais do espectro<sup>(97)</sup>.

Espectro de  $^{13}\text{C}$  de polissacarídeos apresenta deslocamento químico de carbono anomérico (C-1), na região de 100 - 110 p. p. m e está bem separado de outros sinais. Quando comparado com carbono C-1 de monossacarídeos relacionados, o carbono anomérico está fortemente deslocado (geralmente em 7 - 10 p. p. m.) em função da formação glicosídica terminal, isto é, pela mudança da ligação O-H para O-C. Também são muito distintos os sinais devidos ao carbono primário do álcool (C-6, na região de 60 - 65 p. p. m). A ressonância do grupo carboxílico (C=O) aparece na região de 175 p. p. m. e é fortemente dependente do pH. Os dois sinais próximos de 80 p. p. m. estão relacionados ao C-4. Os carbonos secundários têm deslocamento normalmente em torno de 75 p. p. m. e seus sinais são os mais difíceis de identificar. O grupo  $\text{CH}_3$  apresenta um sinal em torno de 20 p. p. m<sup>(97-103)</sup>.

Portanto, convém salientar que a técnica de espectroscopia com  $^{13}\text{C}$ -RMN de amostras sólidas é de grande importância para caracterização da quitina, quitosana e suas modificações químicas, em função da dificuldade de solubilização destes polímeros em solução.

Os sinais das linhas de ressonância, no espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN da quitina, são mostrados na figura 17. Estes sinais são comparados com o espectro da N-acetilglucosamina, figura 18 e tabela III.

Tabela III. Dados de  $^{13}\text{C}$  RMN da quitina e da N-acetilglucosamina.

Átomos	Deslocamento químico (p. p . m)	
	Quitina	N-acetilglucosamina
C-1	104	93
C-2	55	53
C-3,5	75 e 73	71 e 70
C-4	83	74
C-6	61	60
CH <sub>3</sub>	23	24
C=O	173	175

Da mesma forma o espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN da quitosana, figura 19 é comparado com o da D-glucosamina, figura 20 e tabela IV.

Tabela IV. Dados de  $^{13}\text{C}$  RMN da quitosana e da D-glucosamina.

Átomos	Deslocamento químico (p. p . m)	
	Quitosana	D-glucosamina
C-1	105	89
C-2	57	55
C-3,5	76	69 e 72
C-4	86 e 81	73
C-6	59	60
CH <sub>3</sub>	25	-
C=O	180	-

No espectro da quitosana, aparecem ainda as linhas correspondentes ao C=O e CH<sub>3</sub>, pois o polímero não está completamente desacetilado. Observa-se um deslocamento entre as linhas dos polímeros em relação aos monômeros, sendo que os maiores deslocamentos surgem nos carbonos C-1 e C-4 em função da ligação glicosídica terminal<sup>(97-103)</sup>.

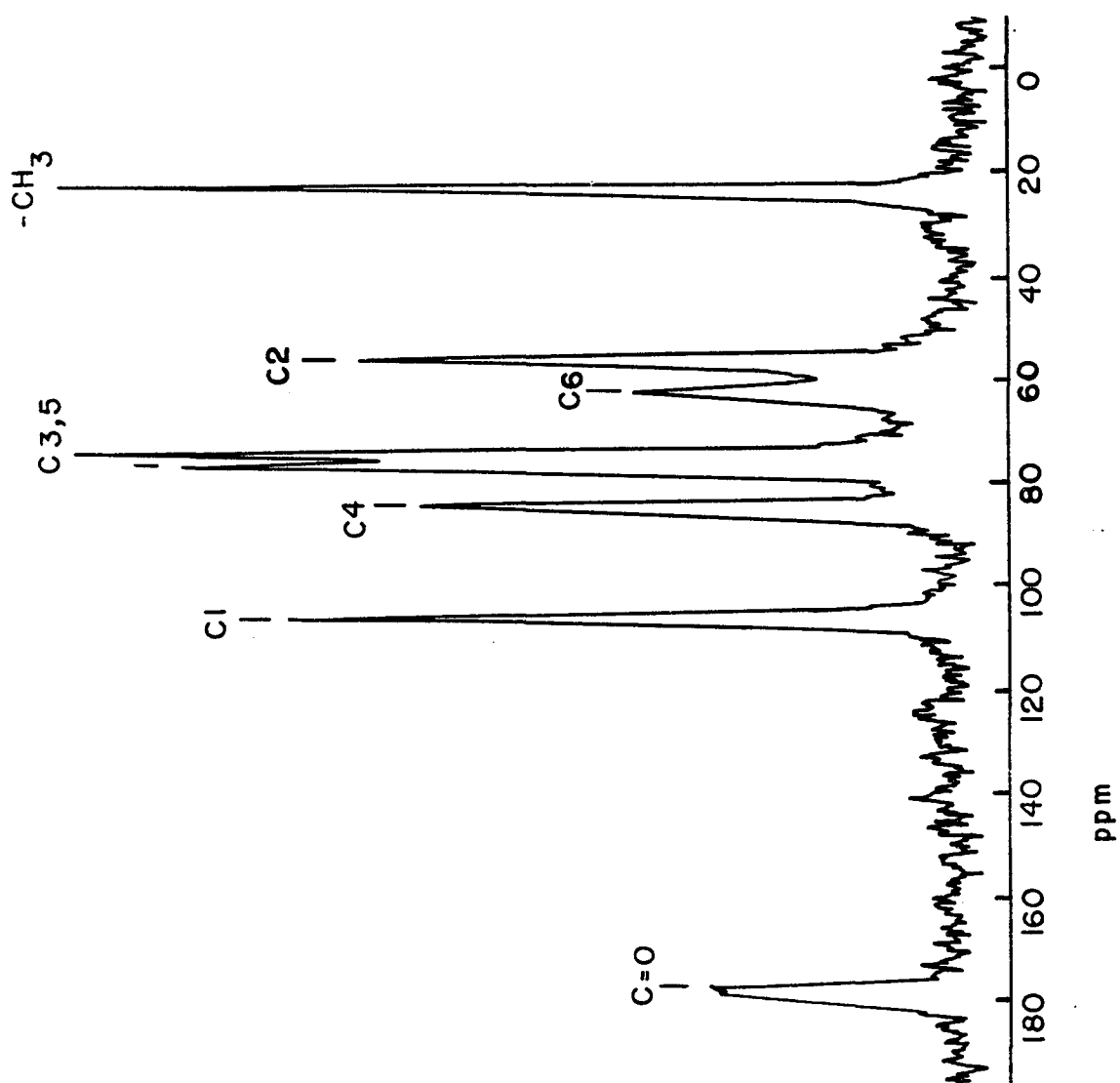


Figura 17. Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN em estado sólido da quitina.

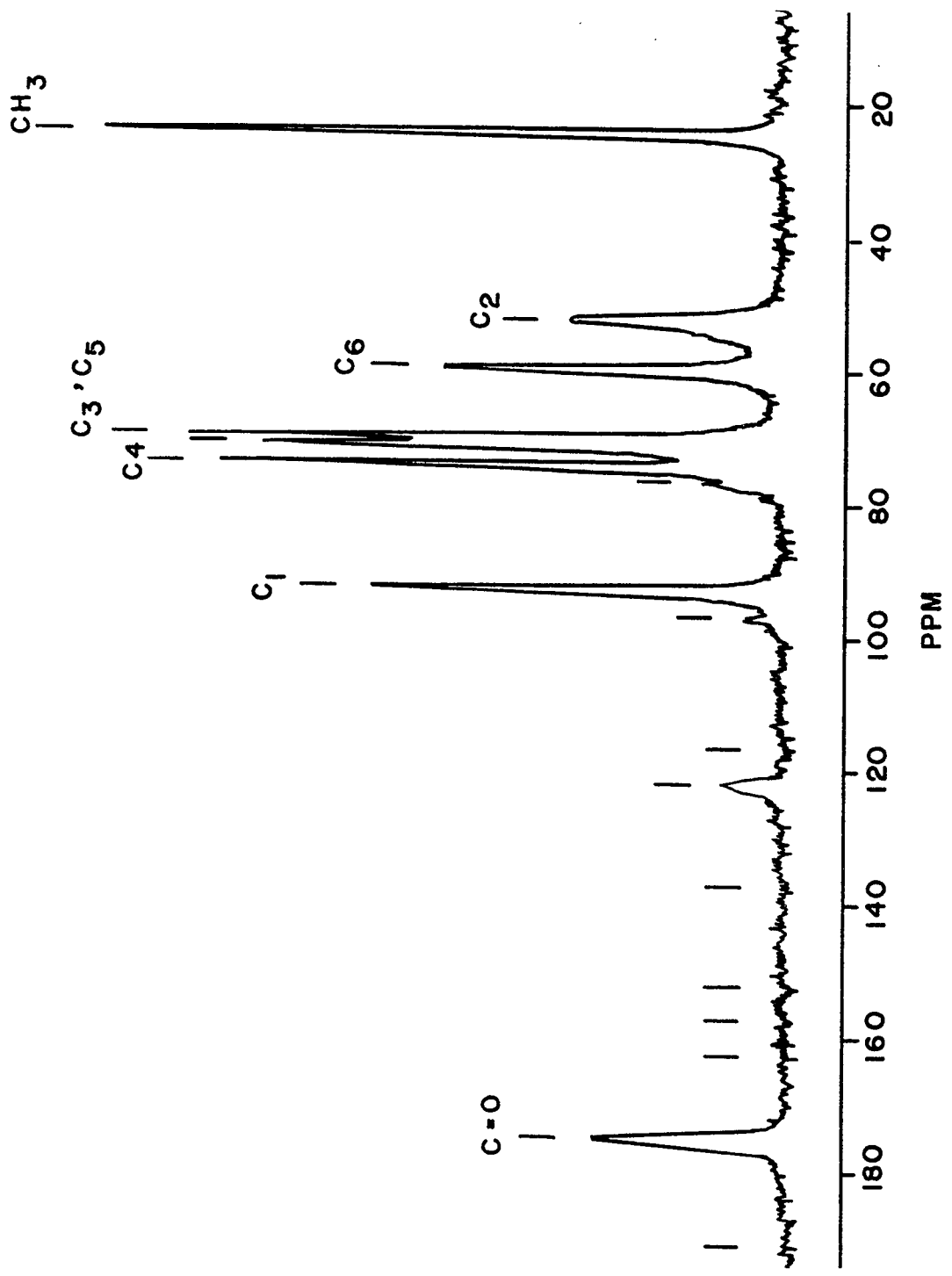


Figura 18. Espectro de <sup>13</sup>C RMN em estado sólido da N-acetilglucosamina.

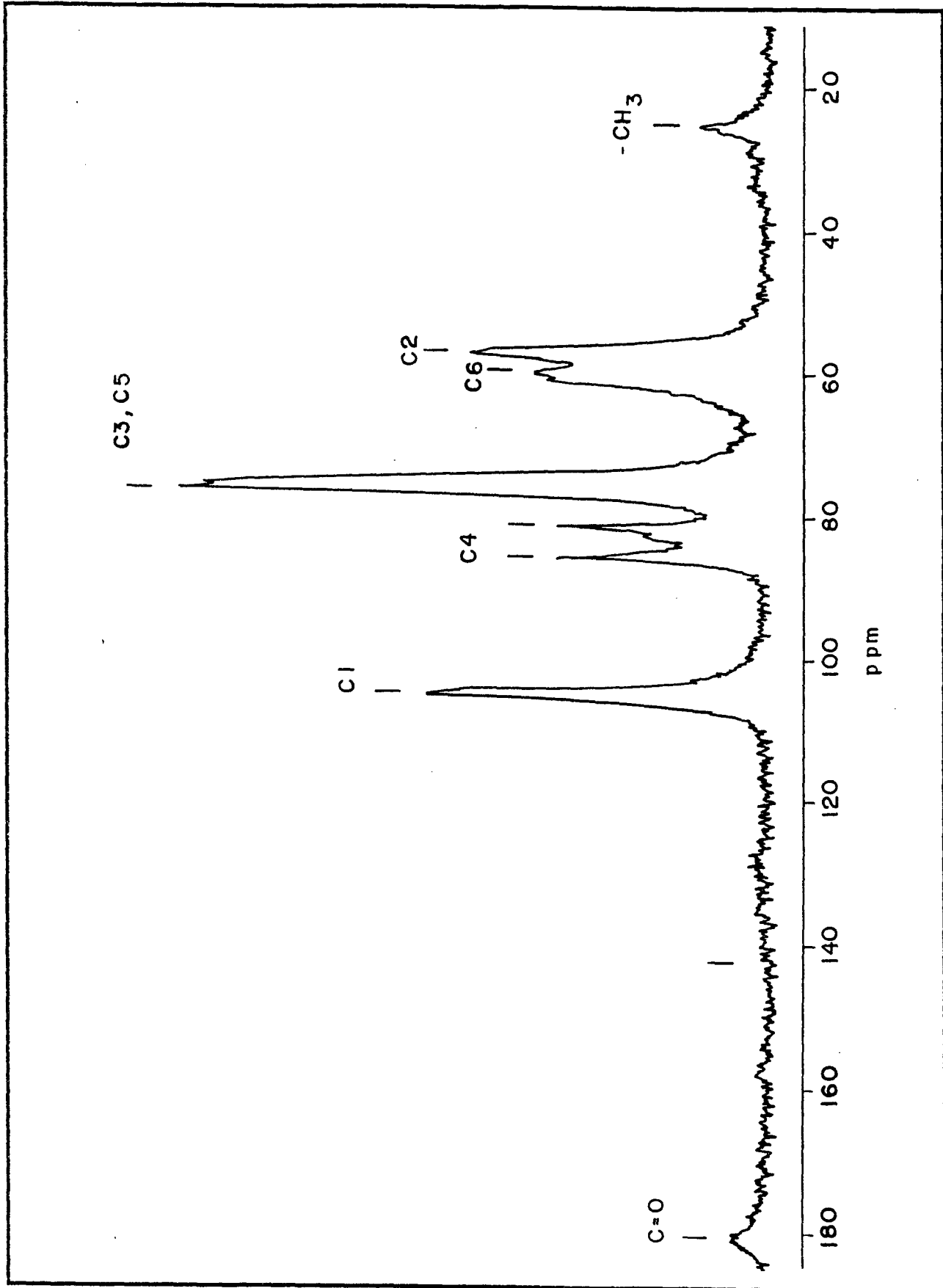


Figura 19. Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN em estado sólido da quitosana.

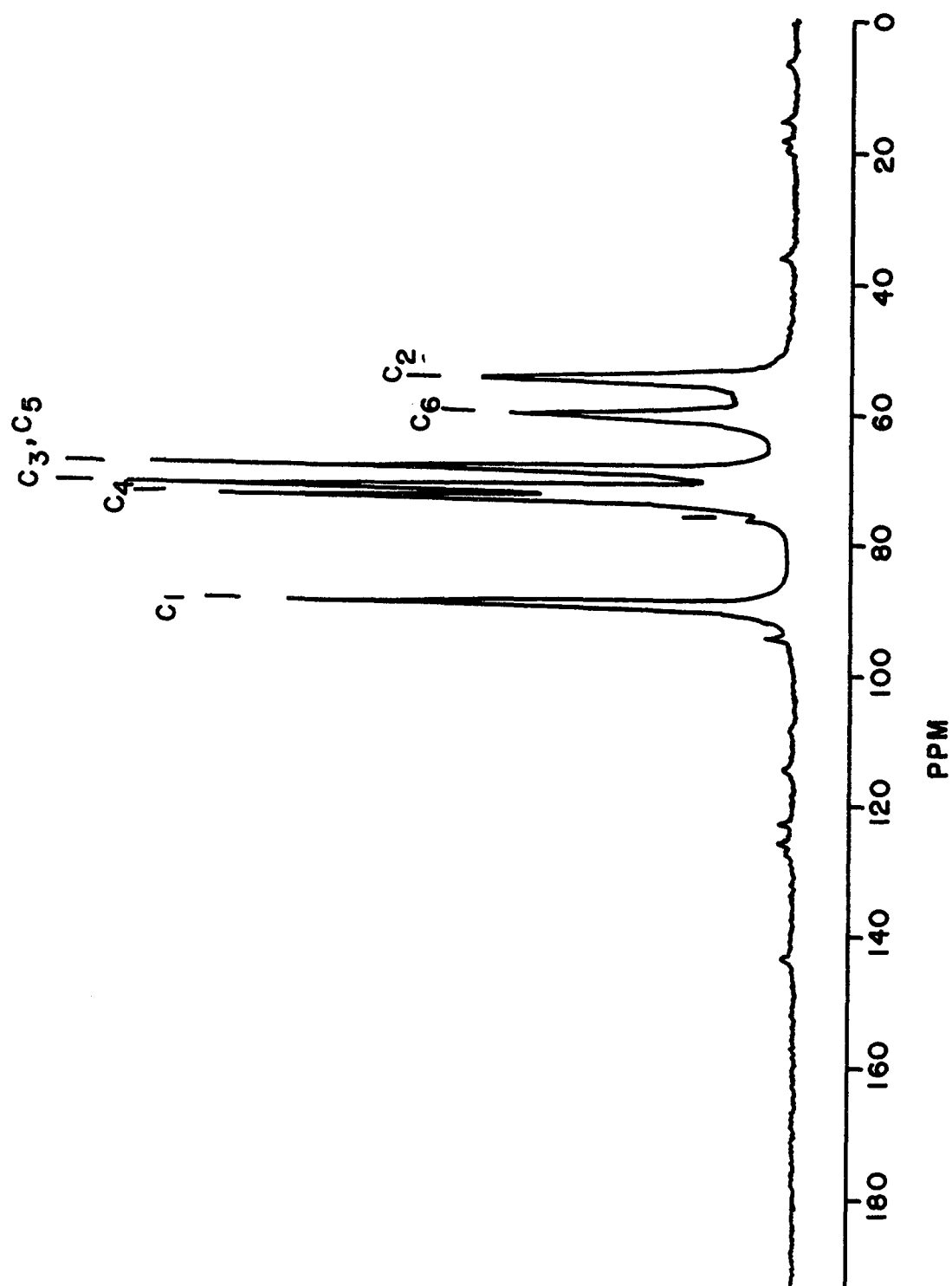


Figura 20. Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN em estado sólido da D-glucosamina.

### 3.13. Determinação do Grau de Desacetilação da Quitosana

#### 3.13.1. Método de Broussignac

Para determinação do conteúdo de grupos aminos na cadeia polimérica da quitosana, pelo método de Broussignac<sup>(15)</sup> foi pesada uma amostra de 0,1013 g e dissolvida em 4,0 mL de HCl 0,300 M (solução padrão) e foram acrescentados 400 mL de água destilada para se ter uma boa dispersão do polímero em solução. Foi efetuada então a titulação potenciométrica com solução padrão de NaOH 0,101M, acompanhando-se assim a variação de pH da solução. O gráfico de pH versus volume de NaOH é ilustrado na Figura 21.

Os valores determinados nos dois pontos de equivalência foram respectivamente 8,70 e 13,38 mL. Empregando a fórmula de Broussignac<sup>(15)</sup>:

$$\%NH_2 = 16,1( V_2 - V_1 ) \times M_b / W \quad ( 18 )$$

onde  $V_1$  e  $V_2$  correspondem aos volumes no primeiro e segundo ponto de equivalência,  $M_b$  é a molaridade da base e  $W$  é o peso do polímero empregado na titulação. O conteúdo de grupos aminos na quitosana determinado por este método foi de 75,2%.



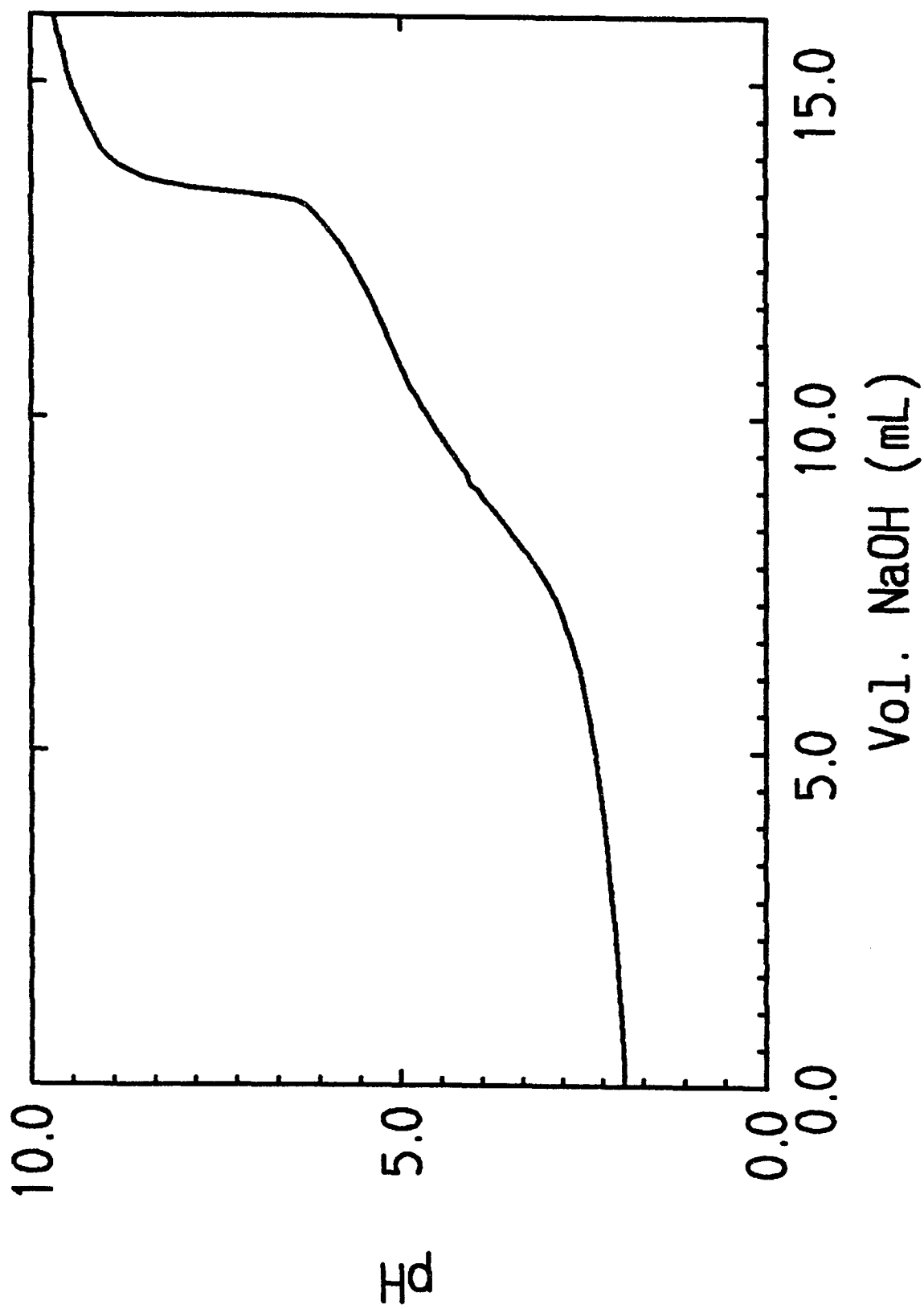


Figura 21. Titulação potenciométrica da quitosana.

### 3.13.2. Método de Domszy e Roberts

Domszy e Roberts<sup>(18)</sup>, através da técnica de espectroscopia no infravermelho, desenvolveram um método para determinação da porcentagem dos grupos aminos na quitosana, preparando filmes do polímero. Eles usaram a banda de absorção da amida I em  $1655\text{ cm}^{-1}$  e a banda em  $3450\text{ cm}^{-1}$  como um padrão interno na determinação do grau de N-acetilação. O conteúdo dos grupo aminos foram determinados empregando a equação ( 1 ) e os valores das absorvâncias correspondentes, utilizando-se o método da linha base, conforme descrito anteriormente. A figura 15 ilustra o espectro da quitosana empregado para determinação da % de  $\text{NH}_2$ , utilizando este método. O valor encontrado em nosso experimento foi de 75,9% de grupos  $\text{NH}_2$ . Neste estudo será tomado como base o valor 75,9%, pois foi comprovado por Domszy e Roberts<sup>(18)</sup>, que a titulação potenciométrica fornece resultados mais baixos do conteúdo de grupos aminos livres.

### 4.14. Grau de Desacetilação da Quitina e da Quitosana "Cross Linked"

O grau de desacetilação da quitina foi determinado por titulação ácido-base desenvolvido em nosso laboratório. O polímero foi deixado em contato com uma solução padrão de HCl 0,100 M durante um determinado tempo para a protonação dos grupos aminos. A quitina foi então filtrada e o excesso de ácido foi determinado por titulação com solução padrão de NaOH 0,100M. Pela diferença entre o número de mmoles iniciais de ácido e o número de mmoles de ácido que reagiram com o NaOH, foi determinado o número de mmoles de  $\text{NH}_2$ . A % de grupos aminos na cadeia polimérica da quitina encontrada foi de 4,8% e para o cross-linked 53,8%.

### 3.15. Área superficial Específica

Os resultados apresentados na tabela V são referentes às áreas específicas da quitina, quitosana e cross-linked da quitosana. Os polímeros mostraram uma área superficial específica muito pequena, ou seja, em torno de  $1,0 \text{ m}^2$  por grama de material. Foi observada uma diminuição da área superficial da quitina para a quitosana "cross-linked", isto é observado em função das ligações cruzadas tornarem a estrutura do polímero menos flexível.

Tabela V. Área específica dos polímeros.

Polímero	Área específica ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )
Quitina	$2,55 \pm 0,08$
Quitosana	$0,80 \pm 0,44$
Quitosana cross-linked	$0,50 \pm 0,17$

Para os outros polímeros não foram realizadas medidas de área superficial, em função do erro ser muito grande no método BET<sup>(88)</sup>, quando o polímero possui uma área superficial pequena.

### 3.16. Análise Elementar dos Polímeros

Empregando-se a micro-análise podem-se determinar os teores de C, H, N e, com estas informações, avaliar a quantidade de grupos imobilizados por unidade de massa do polímero<sup>(30-32,104)</sup>.

Segundo o método desenvolvido por Loewenschuss e Schumuckler<sup>(104)</sup> através da análise elementar e do conteúdo de nitrogênio presente na resina comercial Dowex A-1, polímero constituído de anéis de estireno divinilbenzeno, onde alguns destes anéis são substituídos pelo ácido iminodiacético, pode-se estabelecer a estrutura do polímero complexado com cobre.

Fazendo algumas considerações em relação ao polímero empregado neste estudo, foi possível estabelecer as fórmulas da quitina, quitosana e das quitosanas modificadas. A seguir serão dados como exemplo os cálculos efetuados para se chegar à fórmula provável da quitosana. A micro-análise da quitosana apresentou os seguintes resultados:

C — 41,13%  
 H — 7,32%  
 N — 7,35%  
 O — 44,20%

Considerando que a quitosana é constituída de duas espécies de anéis, pois o polímero não está completamente desacetilado: anéis N-acetilglucosamina (A) que originam a quitina e D-glucosamina (B) que formam a quitosana, então:

(a) Cálculo do número de anéis de A e B

N-acetilglucosamina,  $C_8H_{13}NO_5$   
 Anel A, peso molecular = 203,09

D-glucosamina,  $C_6H_{11}NO_4$   
 Anel B, peso molecular = 161,07

O cálculo foi feito em relação ao nitrogênio e como ele está presente nos dois anéis, e seu conteúdo 7,35% foi determinado pela análise elementar. Tomou-se como base o conteúdo de grupos aminos (75,9%), determinado em nosso laboratório. Considerando que 1 g de resina contém 5,25 mmoles de nitrogênio e deste valor 75,9% correspondem ao anel B, portanto obtemos 1,27 mmoles de anel A e 3,98 mmoles de anel B.

Um grama de resina contém 258 mg de anel A ( $1,27 \times 203,09$ ) e 641 mg de anel B ( $3,98 \times 161,07$ ).

(b) Balanceamento de carbono

O conteúdo de carbono foi de 41,13%. 1 g de resina contém 34,1 mmol de carbono, dos quais o anel A tem  $1,27 \times 8 = 10,2$  mmol de carbono e o anel B possui  $3,98 \times 6 = 23,9$  mmol de carbono.

Um grama de resina contém 123 mg de carbono no anel A ( $10,2 \times 12,01$ ) e 287 mg de carbono no anel B ( $23,9 \times 12,01$ ). Portanto um total de 410 mg de carbono, correspondendo a um cálculo teórico de 41,00%.

(c) Cálculo do conteúdo de água

Um grama de resina contém 1,27 mmol de anel A = 258 mg  
 3,98 mmol de anel B = 641 mg

---

899 mg

Resultando num conteúdo de 101 mg de água que correspondem a 5,61 mmol ou 10,10%.

**(d) Balanceamento de hidrogênio**

O conteúdo de hidrogênio encontrado foi de 7,32%. O anel **A** possui 13 átomos de hidrogênio; assim, a quantidade calculada é  $1,27 \times 13 = 16,5$  mmol de hidrogênio, e como o anel **B** contém 11 átomos, portanto  $3,98 \times 11 = 43,8$  mmol de hidrogênio.

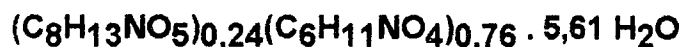
Um grama de resina contém em hidrogênio 16,5 mg no anel **A**, 43,8 mg no anel **B** e 11,2 mg referentes a água. Portanto um total de 71,5 mg de hidrogênio, correspondendo a um cálculo teórico de 7,15%.

**(e) Balanceamento de oxigênio**

O conteúdo total de oxigênio que foi de 44,20%. O anel **A** com 5 átomos de oxigênio possui  $1,27 \times 5 = 6,4$  mmol e o anel **B** com 4 átomos de oxigênio possui  $3,98 \times 4 = 15,9$  mmol; como temos mais 5,61 mmol de oxigênio relativos à água, obtemos um total de 27,9 mmol correspondendo a 446,4 mg, isto é, 44,64%.

**(f) Fórmula do polímero**

A análise elementar de carbono, hidrogênio, oxigênio, conteúdo de água e grau de desacetilação permite-nos obter a fórmula provável da quitosana:



Na tabela são apresentados os resultados das micro-análises da quitina, quitosana, cross-linked (QTCL) e das quitosanas funcionalizadas com ácido cetoglutárico (QTAC) e 3,4-dihidroxibenzaldeído (QTDH).

Tabela.VI. Análise elementar dos polímeros.

Polímero	(% )Encont.			(% ) Calc.			
	C	H	N	C	H	N	
Quitina	43,48	6,17	6,46	43,76	6,76	6,46	Quitosana
41,13	7,32	7,35	41,00	7,15	7,35		
QTCL	45,22	6,81	6,91	-	-	-	
QTAC	42,80	6,10	5,80	42,17	6,30	5,80	QTDH
44,65	6,47	6,82	44,81	6,83	6,82		

Através da análise elementar e do grau de desacetilação da quitina e quitosana foi possível obter a fórmula básica destes dois polímeros. A quitina é representada pela fórmula  $(C_8H_{13}NO_5)_{0,95}(C_6H_{11}NO_4)_{0,05} \cdot 4,06 H_2O$  e a quitosana  $(C_8H_{13}NO_5)_{0,24}(C_6H_{11}NO_4)_{0,76} \cdot 5,61 H_2O$ .

Os graus de substituição obtidos para a quitosana a partir da micro-análise foi com ácido cetoglutárico 0,53 e com 3,4-dihidroxibenzaldeído foi 0,22.

## CAPÍTULO IV- RESULTADOS

### 4.6. Adsorção dos Íons metálicos

#### 4.6.1. Adsorção dos Íons Metálicos em Soluções Aquosas pela Quitina

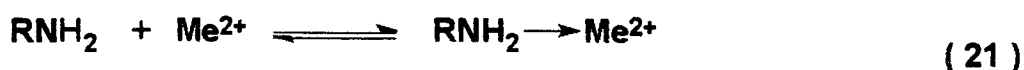
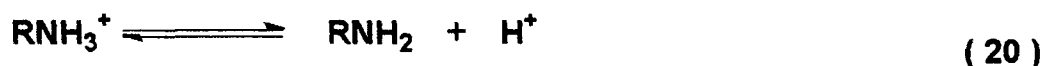
Os experimentos de adsorção dos íons Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II) foram realizados a temperatura de  $25,0 \pm 0,5$  °C.

Foram efetuados, inicialmente, estudos da influência do pH na adsorção dos íons metálicos. A figura 22 ilustra este efeito. O coeficiente de distribuição (D) dos íons na interface quitina-água é fortemente dependente do pH. Em pH abaixo de 2 praticamente não ocorre adsorção em função dos grupos  $\text{NH}_2$  tanto na quitina como na quitosana estarem protonados na forma de  $\text{NH}_3^+$ . A quantidade máxima do soluto adsorvido ocorre em pH entre 6 – 7, próximo do pKa da quitosana (pKa ~6,3) onde os grupos  $\text{NH}_2$  estão praticamente deprotonados. Acima de pH 7 não foram feitas medidas de adsorção, tendo em vista a possibilidade de precipitação dos íons.

Considerando que a quitina possui grupos funcionais OH,  $\text{NHCOCH}_3$  e  $\text{NH}_2$  e que este último provavelmente é o sítio mais importante de adsorção no polímero, e pode ser protonado em pH ácido formando  $\text{NH}_3^+$  conforme a reação:



A formação do complexo pode ser descrita por meio de dois equilíbrios:



Esses equilíbrios são responsáveis pela dependência do pH na adsorção dos íons metálicos pelo polímero.

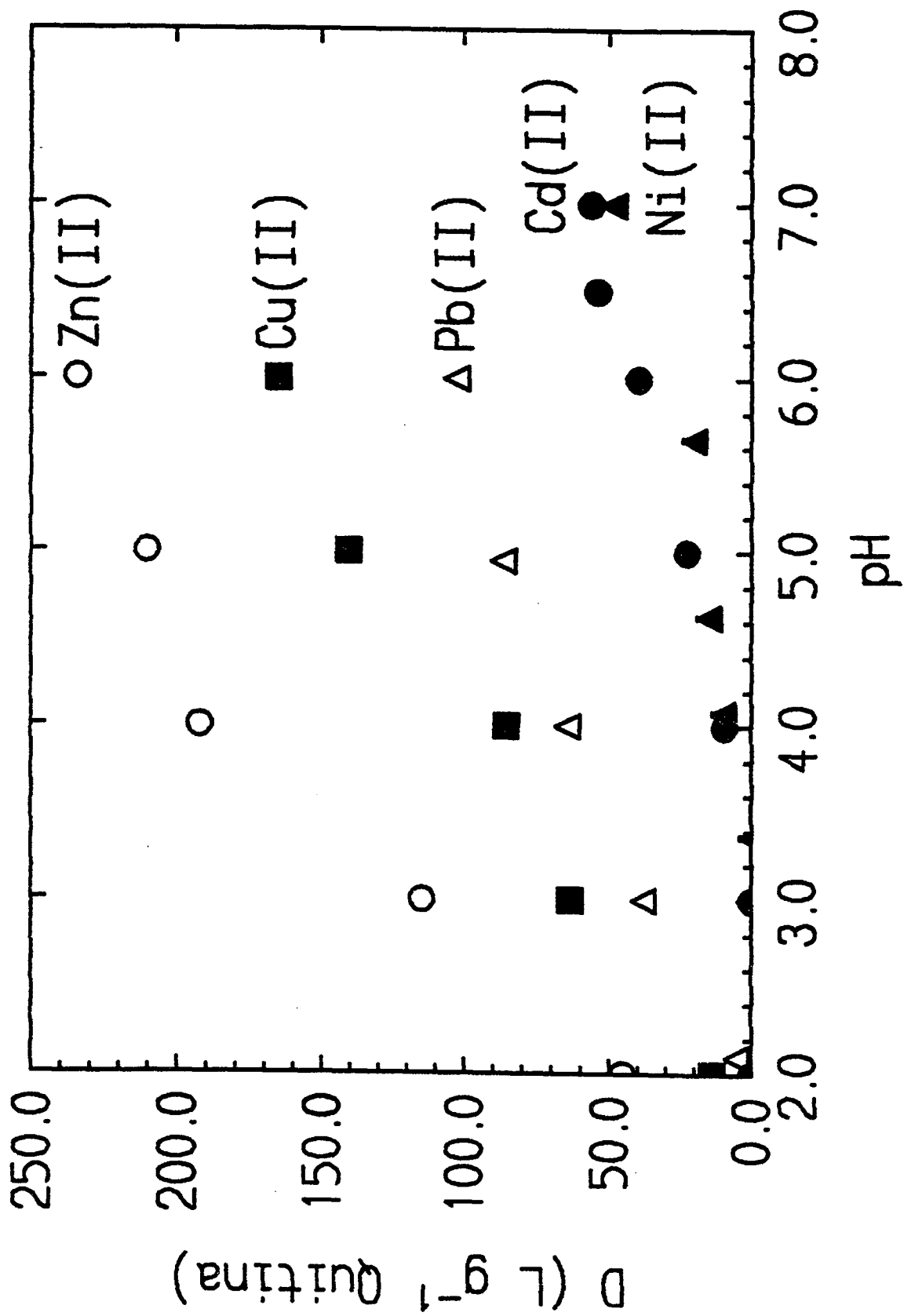


Figura 22. Efeito do pH na adsorção da quitina à  $25,0 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ , 100 mg quitina, tempo 60 minutos e concentração do ion metálico constante.



A figura 23 mostra a variação da quantidade adsorvida de cada íon metálico em função do tempo pela quitina. Uma velocidade inicial alta de adsorção dos íons foi observada nos primeiros minutos, seguida por uma aproximação das condições de equilíbrio.

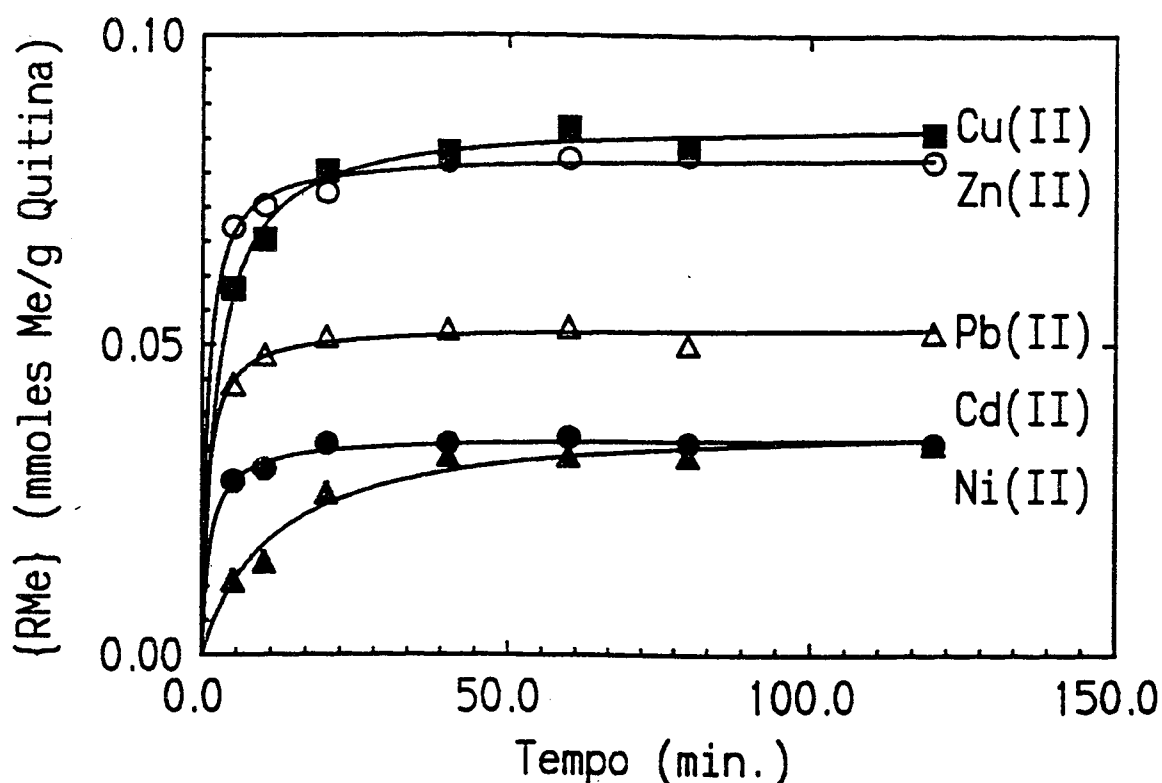


Figura 23. Cinética de adsorção dos íons metálicos pela quitina à  $25,0 \pm 0,5$  °C, 100 mg quitina, concentração dos íons metálico e pH constantes.

A partir das determinações dos íons metálicos nas soluções dos sobrenadantes nos processos de adsorção, é possível o cálculo das concentrações  $[Me^{2+}]$  dos íons nos equilíbrios e o número de mmoles de metal adsorvido por grama de quitina  $\{RMe\}$ . São apresentados os valores obtidos de adsorção nas tabelas abaixo.

Tabela VII. Adsorção de Cu(II) pela quitina a  $25,0 \pm 0,5$  °C e pH 6,0.

$[Me^{2+}]$ (mmoles/L)	$\{RMe\}$ (mmoles Me/g quitina)	$[Me^{2+}]$ (mmoles/L)	$\{RMe\}$ (mmoles Me/g quitina)
0,056	0,0208	1,66	0,146
0,224	0,0344	1,96	0,142
0,350	0,0690	2,13	0,153
0,590	0,0950	2,59	0,167
0,752	0,112	3,05	0,181
0,936	0,118	3,53	0,189
1,49	0,133		

Tabela VIII. Adsorção de Cd(II) pela quitina à  $25,0 \pm 0,5$  °C e pH 7,0.

$[Me^{2+}]$ (mmoles/L)	$\{RMe\}$ (mmoles Me/ g quitina)	$[Me^{2+}]$ (mmoles/L)	$\{RMe\}$ (mmoles Me/ g quitina)
0,268	0,0193	1,67	0,0330
0,460	0,0250	1,98	0,0320
0,660	0,0270	2,78	0,0360
0,964	0,0280	3,50	0,0350
1,16	0,0310		

Tabela IX. Adsorção de Ni(II) pela quitina à  $25,0 \pm 0,5$  °C e pH 7,0.

[Me <sup>2+</sup> ] (mmoles/L)	{RMe} (mmoles Me/ g quitina)	[Me <sup>2+</sup> ] (mmoles/L)	{RMe} (mmoles Me/ g quitina)
0,600	0,0150	2,02	0,0474
1,18	0,0320	2,38	0,0500
1,420	0,0344	3,60	0,0640
1,79	0,0390		

Tabela X. Adsorção de Pb(II) pela quitina à  $25,0 \pm 0,5$  °C e pH 6,0.

[Me <sup>2+</sup> ] (mmoles/L)	{RMe} (mmoles Me/ g quitina)	[Me <sup>2+</sup> ] (mmoles/L)	{RMe} (mmoles Me/ g quitina)
0,230	0,0298	1,04	0,0570
0,410	0,0338	1,78	0,0720
0,600	0,0380	2,26	0,0740
0,680	0,0450	3,71	0,0770
0,860	0,0528		

Tabela XI. Adsorção de Zn(II) pela quitina à  $25,0 \pm 0,5$  °C e pH 6,0.

[Me <sup>2+</sup> ] (mmoles/L)	{RMe} (mmoles Me/ g quitina)	[Me <sup>2+</sup> ] (mmoles/L)	{RMe} (mmoles Me/ g quitina)
0,272	0,0136	1,81	0,0940
0,418	0,0403	2,09	0,103
0,586	0,0560	2,28	0,107
0,865	0,0690	2,46	0,116
1,34	0,0799	2,76	0,118
1,52	0,0860	3,42	0,119

Para o ajuste dos resultados experimentais de adsorção foram utilizados os modelos de isoterma de Langmuir (L), Langmuir-Freundlich (LF) e Toth (T) que foram as que apresentaram grande flexibilidade para ajustar os dados de adsorção empregando método de ajuste não linear.

Tabela XII. Resultados dos ajustes dos valores de adsorção do Cu(II) pela quitina.

{RMe} (mmoles Me/ g quitina)		
Langmuir (L)	Langmuir-Freundlich (L-F)	Toth (T)
0,0135	0,0203	0,0164
0,0458	0,0517	0,0496
0,0641	0,0678	0,0666
0,0904	0,0906	0,0902
0,104	0,102	0,102
0,116	0,114	0,113
0,141	0,139	0,138
0,147	0,144	0,144
0,155	0,153	0,153
0,159	0,158	0,157
0,169	0,168	0,168
0,174	0,177	0,177
0,180	0,184	0,185

Tabela XIII. Resultados dos ajustes dos valores de adsorção do Cd(II) pela quitina.

{RMe} (mmoles Me/ g quitina)		
Langmuir (L)	Langmuir-Freundlich (L-F)	Toth (T)
0,0193	0,0197	0,0197
0,0242	0,0241	0,0241
0,0271	0,0268	0,0268
0,0297	0,0294	0,0293
0,0308	0,0305	0,0304
0,0326	0,0325	0,0324
0,0333	0,0333	0,0332
0,0344	0,0347	0,0347
0,0350	0,0354	0,0356

Tabela XIV. Resultados dos ajustes dos valores de adsorção do Ni(II) pela quitina.

{RMe} (mmoles Me/ g quitina)		
Langmuir (L)	Langmuir-Freundlich (L-F)	Toth (T)
0,0170	0,0157	0,0165
0,0300	0,0298	0,0298
0,0347	0,0348	0,0346
0,0412	0,0416	0,0412
0,0448	0,0454	0,0449
0,0500	0,0506	0,0502
0,0643	0,0638	0,0639

Tabela XV. Resultados dos ajustes dos valores de adsorção do Pb(II) pela quitina.

{RMe} (mmoles Me/ g quitina)		
Langmuir (L)	Langmuir-Freundlich (L-F)	Toth (T)
0,0234	0,0244	0,0196
0,0349	0,0354	0,0318
0,0437	0,0438	0,0419
0,0466	0,0466	0,0455
0,0522	0,0519	0,0522
0,0566	0,0562	0,0576
0,0680	0,0677	0,0703
0,0724	0,0722	0,0741
0,0798	0,0802	0,0774

Tabela XVI. Resultados dos ajustes dos valores de adsorção do Zn(II) pela quitina.

{RMe} (mmoles Me/ g quitina)		
Langmuir (L)	Langmuir-Freundlich (L-F)	Toth (T)
0,0276	0,0254	0,0257
0,0391	0,0377	0,0371
0,0503	0,0495	0,0486
0,0653	0,0652	0,0643
0,0839	0,0844	0,0840
0,0894	0,0900	0,0897
0,0970	0,0976	0,0975
0,103	0,104	0,103
0,107	0,107	0,107
0,110	0,110	0,110
0,114	0,114	0,115
0,123	0,122	0,122

A figura 24 mostra os desvios médios relativos de cada isoterma testada, após a análise dos dados experimentais.

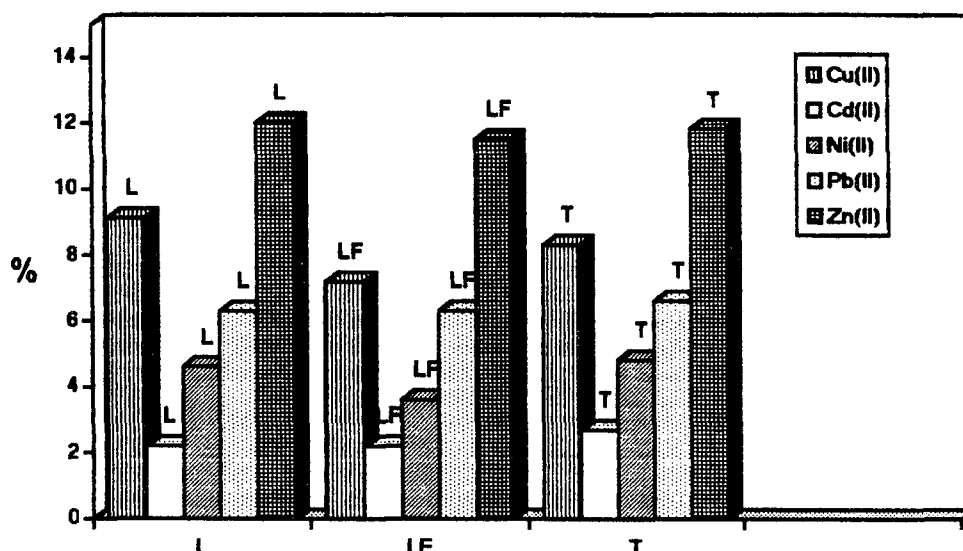


Figura 24. Resultados dos desvios médio relativos das isotermas.

Todos os modelos proporcionaram ajustes satisfatórios. Os desvios relativos médios foram calculados conforme a equação:

$$100 \times (1/n) \sum_{i=1}^n |q_i \text{ exp.} - q_i \text{ calc.}| / q_i \text{ exp.} \quad (22)$$

Os resultados dos valores dos parâmetros de adsorção foram calculados em relação à isoterma que teve o melhor ajuste, isto é, menor desvio. Para as isotermas que apresentaram o mesmo desvio médio relativo foi escolhida a que apresentou o menor desvio padrão na determinação da capacidade máxima de adsorção.

A análise dos valores dos desvios na figura 24 revelou que a maioria dos modelos de isotermas proporcionaram ajustes satisfatórios com desvios inferiores a 10% com exceção do zinco, onde os valores ficaram em torno de 12%. As equações que melhor reproduziram os dados experimentais foram a de Langmuir-Freundlich para o cobre (7,2%), níquel (3,6%) e zinco (11,5%), e a isoterma de Langmuir forneceu desvios iguais a 2,2 % e 6,3 % para o cádmio e chumbo respectivamente. Os dados experimentais com os melhores ajustes são ilustrados nas figura 25.



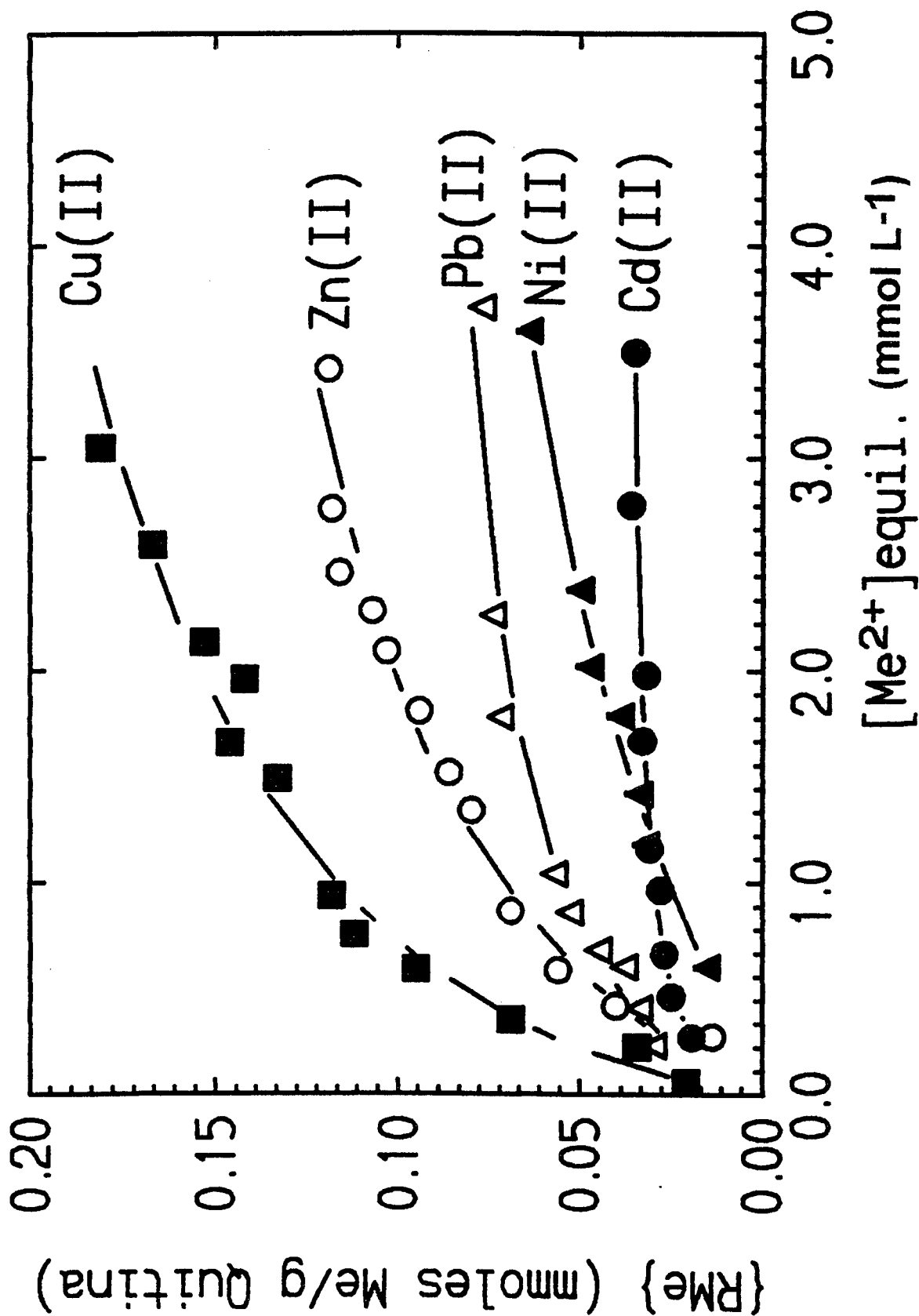


Figura 25. Isothermas de Adsorção de Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II) em soluções aquosas pela quitina à 25,0 ± 0,5 °C e pH 6,0 e 7,0.

A tabela XVII apresenta os resultados dos valores dos parâmetros de adsorção dos íons metálicos pelo método de ajuste não linear empregando os melhores modelos de isoterma.

Tabela XVII. Resultado dos valores dos parâmetros de adsorção dos íons pela quitina.

	$K^s$ L . mmoles <sup>-1</sup>	$C_m$ mmoles/g	$\beta$
cobre (L-F)	0,706±0,272	0,283±0,058	0,768±0,132
cádmio (L)	3,93±0,39	0,0376±0,0008	
níquel (L-F)	0,314±0,102	0,108±0,028	1,19±0,22
chumbo (L)	1,42±0,20	0,0950±0,0049	
zinco (L-F)	0,802±0,28	0,161±0,027	1,10±0,22

A quantidade máxima de soluto adsorvido para formação da monocamada teve a seguinte seqüência de capacidade: Cu > Zn > Ni~Pb > Cd.

#### 4.6.2. Adsorção dos Íons Metálicos em Soluções Etanólicas pela Quitina

A figura 26 ilustra o equilíbrio de adsorção dos íons metálicos pela quitina em soluções etanólicas. Não foi possível fazer o estudo de adsorção do íon chumbo(II) devido a sua baixa solubilidade em etanol. Foi observado também neste sistema um equilíbrio rápido de adsorção.

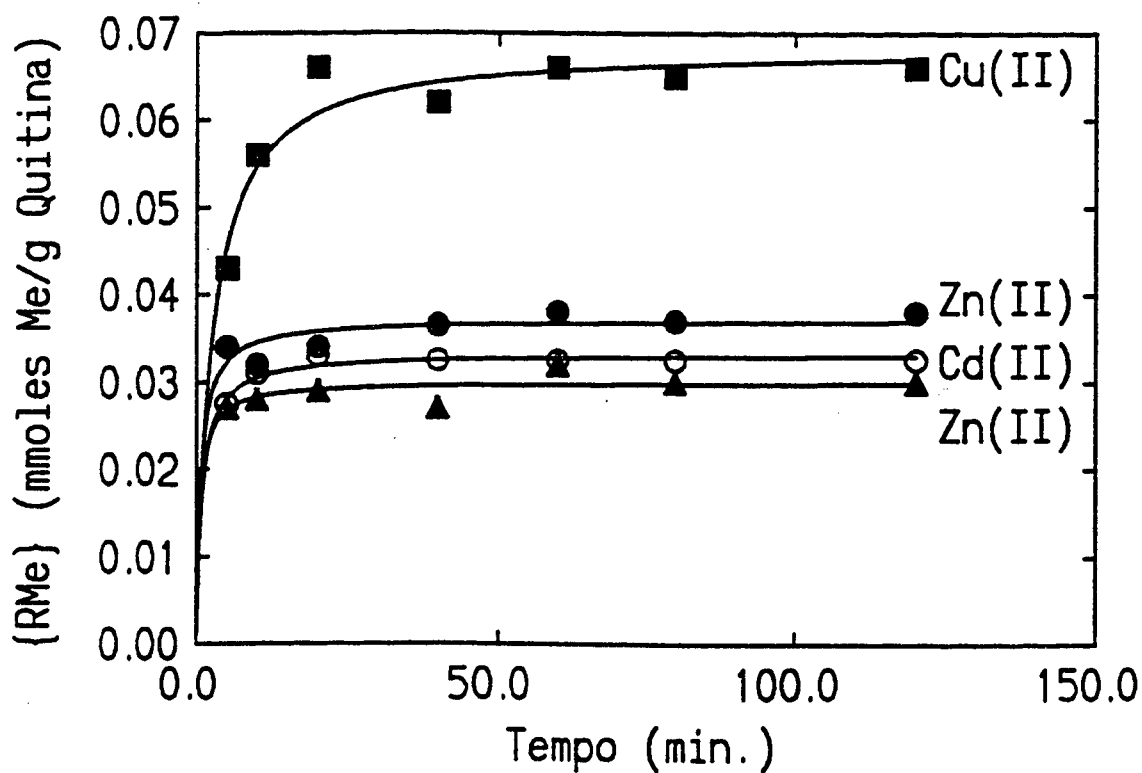


Figura 26. Cinética de adsorção dos íons metálicos pela quitina em etanol à  $25,0 \pm 0,5$  °C, 100 mg de quitina, tempo de 60 minutos, concentração os íons metálicos constantes.

Os valores dos experimentais de adsorção dos ions pela quitina em etanol são apresentados nas tabelas abaixo.

Tabela XVIII. Adsorção de Cu(II) pela quitina à  $25,0 \pm 0,5$  °C.

[Me <sup>2+</sup> ] (mmoles/L)	{RMe} (mmoles Me/ g quitina)	[Me <sup>2+</sup> ] (mmoles/L)	{RMe} (mmoles Me/ g quitina)
0,156	0,0358	1,64	0,0913
0,306	0,0405	1,78	0,0980
0,454	0,0502	1,94	0,0982
0,664	0,0640	2,17	0,102
0,821	0,0647	2,55	0,110
1,04	0,0730	2,94	0,114
1,19	0,0787	3,77	0,115

Tabela XIX. Adsorção de Cd(II) pela quitina à  $25,0 \pm 0,5$  °C.

[Me <sup>2+</sup> ] (mmoles/L)	{RMe} (mmoles Me/ g quitina)	[Me <sup>2+</sup> ] (mmoles/L)	{RMe} (mmoles Me/ g quitina)
0,480	0,00900	2,40	0,0465
0,662	0,0176	2,60	0,0466
0,937	0,0310	2,89	0,0500
1,13	0,0336	3,90	0,0530
1,42	0,0370	4,37	0,0580
1,91	0,0420	4,87	0,0600

Tabela XX. Adsorção de Ni(II) pela quitina à  $25,0 \pm 0,5$  °C.

[Me <sup>2+</sup> ] (mmoles/L)	{RMe} (mmoles Me/ g quitina)	[Me <sup>2+</sup> ] (mmoles/L)	{RMe} (mmoles Me/ g quitina)
0,344	0,0100	1,68	0,0720
0,464	0,0228	2,02	0,0820
0,664	0,0320	2,73	0,0915
1,00	0,0460	3,43	0,0970
1,34	0,0600		

Tabela XXI. Adsorção de Zn(II) pela quitina à  $25,0 \pm 0,5$  °C.

[Me <sup>2+</sup> ] (mmoles/L)	{RMe} (mmoles Me/ g quitina)	[Me <sup>2+</sup> ] (mmoles/L)	{RMe} (mmoles Me/ g quitina)
0,318	0,0205	1,32	0,0522
0,450	0,0263	1,55	0,0587
0,652	0,0330	2,04	0,0590
0,782	0,0398	2,40	0,0635
0,986	0,0455	2,75	0,0625
1,10	0,0500	3,46	0,0650

Os dados experimentais de adsorção foram ajustados conforme equações propostos anteriormente. As tabelas abaixo ilustram os ajustes não lineares das isotermas.

Tabela XXII. Resultados dos ajustes dos valores de adsorção do Cu(II) pela quitina.

{RMe} (mmoles Me/ g quitina)		
Langmuir (L)	Langmuir-Freundlich (L-F)	Toth (T)
0,0210	-	0,0249
0,0362	-	0,0398
0,0480	-	0,0505
0,0609	-	0,0620
0,0685	-	0,0687
0,0771	-	0,0765
0,0820	-	0,0810
0,0931	-	0,0918
0,0959	-	0,0945
0,0986	-	0,0975
0,102	-	0,101
0,107	-	0,107
0,111	-	0,111
0,117	-	0,120

Tabela XXIII. Resultados dos ajustes dos valores de adsorção do Cd(II) pela quitina.

{RMe} (mmoles Me/ g quitina)		
Langmuir (L)	Langmuir-Freundlich (L-F)	Toth (T)
0,0171	0,0130	0,0159
0,0218	0,0188	0,0208
0,0278	0,0264	0,0270
0,0313	0,0309	0,0308
0,0358	0,0364	0,0356
0,0417	0,0431	0,0420
0,0463	0,0478	0,0468
0,0479	0,0491	0,0484
0,0499	0,0508	0,0504
0,0554	0,0549	0,0554
0,0574	0,0562	0,0570
0,0591	0,0572	0,0584

Tabela XXIV. Resultados dos ajustes dos valores de adsorção do Ni(II) pela quitina.

{RMe} (mmoles Me/ g quitina)		
Langmuir (L)	Langmuir-Freundlich (L-F)	Toth (T)
0,0193	0,0130	-
0,0252	0,0196	-
0,0341	0,0308	-
0,0472	0,0478	-
0,0585	0,0614	-
0,0681	0,0719	-
0,0765	0,0799	-
0,0908	0,0911	-
0,102	0,0979	-



Tabela XXV. Resultados dos ajustes dos valores de adsorção do Zn(II) pela quitina.

{RMe} (mmoles Me/ g quitina)		
Langmuir (L)	Langmuir-Freundlich (L-F)	Toth (T)
0,0223	0,0188	-
0,0285	0,0265	-
0,0359	0,0357	-
0,0397	0,0403	-
0,0446	0,0460	-
0,0470	0,0485	-
0,0508	0,0524	-
0,0540	0,0554	-
0,0593	0,0598	-
0,0621	0,0619	-
0,0643	0,0634	-
0,0678	0,0655	-

A figura 27 apresenta os desvios médios relativos de cada isoterma, após a análise dos dados experimentais.

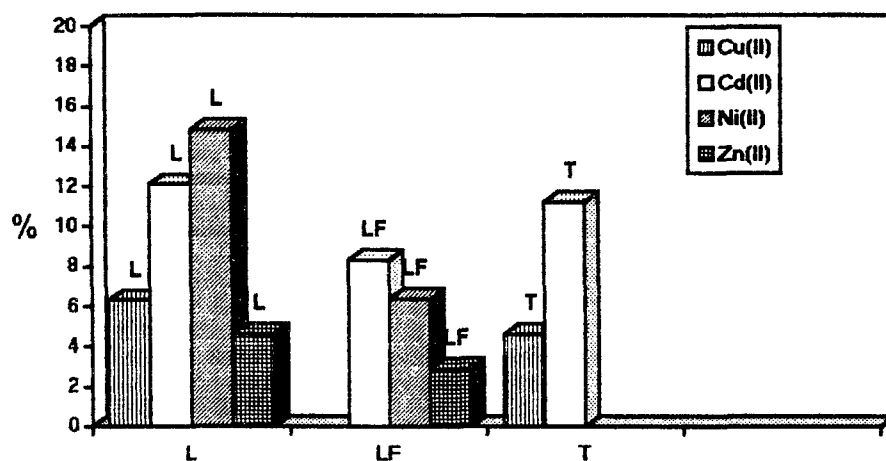


Figura 27. Resultados dos desvios médios relativos das isotermas.

Analisando os valores dos desvios na figura 27 foi constatado que a equação que melhor reproduziu os dados experimentais foi a de Langmuir-Freundlich e de Toth. Foi obtido um desvio médio relativo pela isoterma Toth de 4,6% para o cobre, e pela Langmuir-Freundlich de 8,3% para o cádmio, 6,4% para o níquel e para o zinco 2,9%

Os dados experimentais com os melhores ajustes são ilustrados na figura 28.

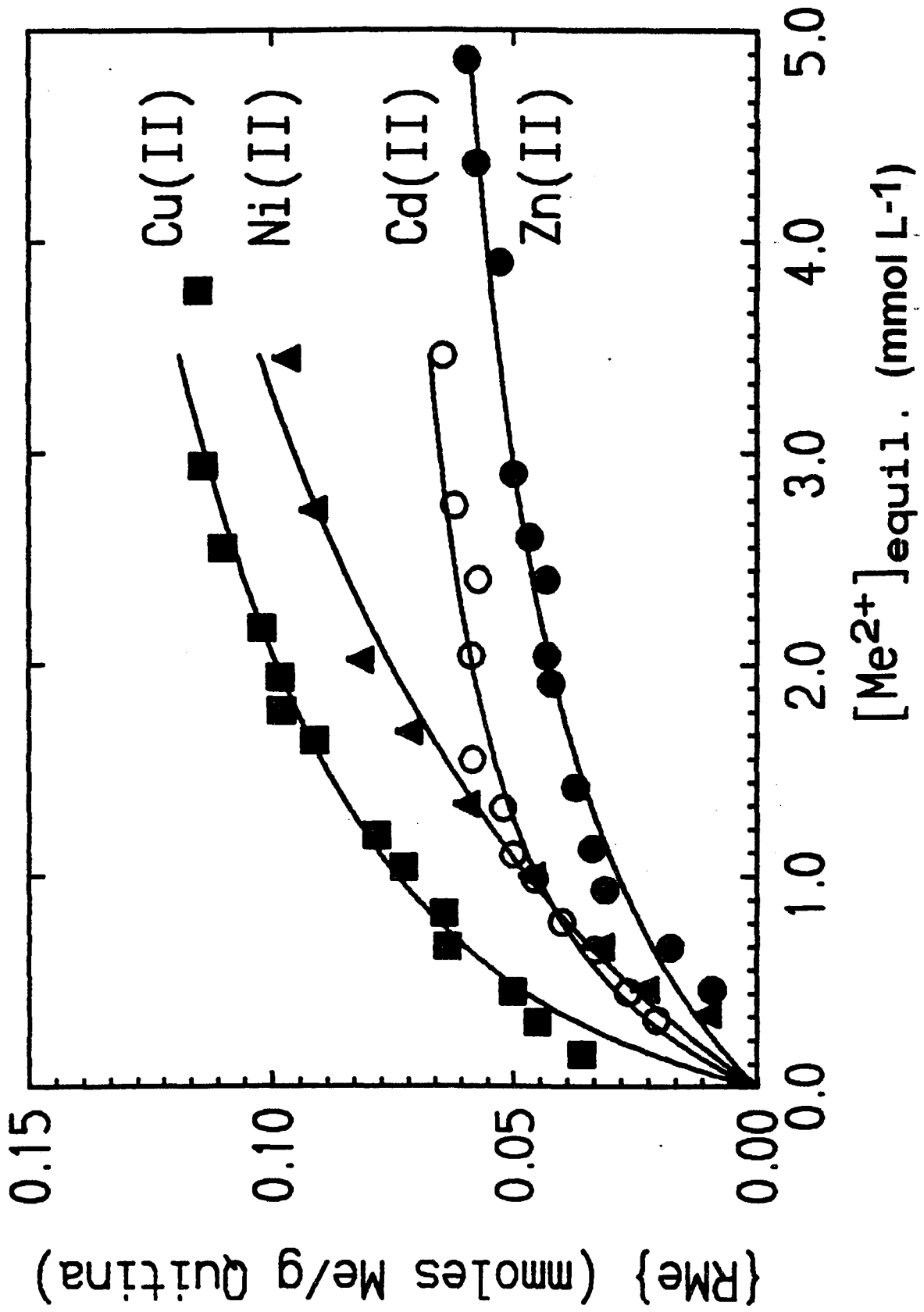


Figura 28. Isotherma de adsorção dos ions em etanol pela quitina à 25,0 ± 0,5 °C.

A tabela XXVI apresenta os resultados dos valores dos parâmetros de adsorção dos íons metálicos pelo método de ajuste não linear empregando a isoterma de Langmuir-Freundlich para cádmio, níquel e zinco e a isoterma de Toth para o cobre.

Tabela XXVI. Resultado dos valores dos parâmetros de adsorção dos íons pela quitina.

$K^s$	$C_m$ L . mmoles <sup>-1</sup>	$\beta$ mmoles/g	
cobre (T)	1,70±0,02	0,134±0,004	0,835±0,006
cádmio (L-F)	0,781±0,131	0,0638±0,0047	1,52±0,24
níquel (L-F)	0,680±0,078	0,118±0,007	1,60±0,12
zinco (L-F)	1,83±0,24	0,0716±0,0025	1,43±0,12

A seqüência dos valores de capacidade máxima de adsorção dos íons metálicos em etanol pela quitina foi Cu > Ni > Zn > Cd.

#### 4.6.3. Adsorção dos Íons Metálicos em Soluções Acetônicas pela Quitina

A figura 29 mostra a variação da quantidade dos íons adsorvido em função do tempo de adsorção. Foi observado um equilíbrio mais lento para o Cu(II) e Zn(II) neste sistema em relação ao meio aquoso e etanólico.

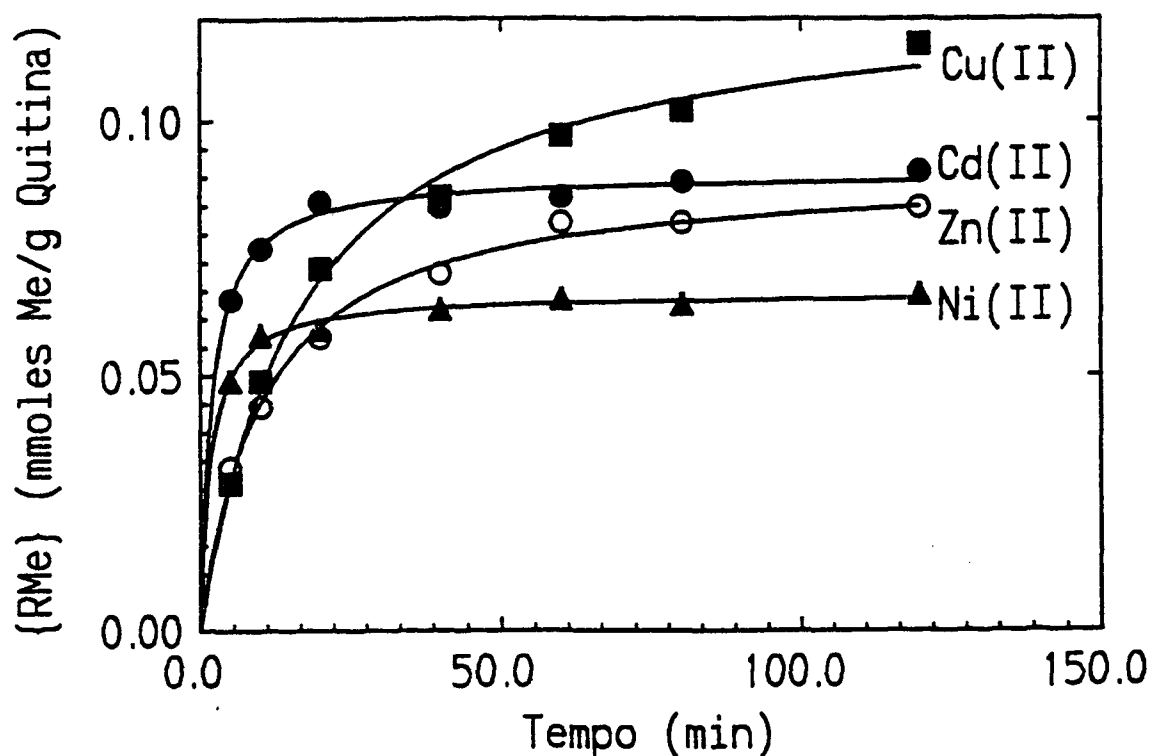


Figura 29. Cinética de adsorção dos íons metálicos pela quitina em acetona à  $25,0 \pm 0,5$  °C, 100 mg de quitina, concentração dos íons metálicos constante.

Os valores dos resultados experimentais de adsorção dos ions peia quitina em acetona são apresentados nas tabelas abaixo.

Tabela XXVII. Adsorção de Cu(II) pela quitina à  $25,0 \pm 0,5$  °C.

[Me <sup>2+</sup> ] (mmoles/L)	{RMe} (mmoles Me/ g quitina)	[Me <sup>2+</sup> ] (mmoles/L)	{RMe} (mmoles Me/ g quitina)
0,776	0,0970	2,64	0,137
1,24	0,110	3,09	0,153
1,69	0,124	3,56	0,162
2,16	0,131		

Tabela XXVIII. Adsorção de Cd(II) pela quitina à  $25,0 \pm 0,5$  °C.

[Me <sup>2+</sup> ] (mmoles/L)	{RMe} (mmoles Me/ g quitina)	[Me <sup>2+</sup> ] (mmoles/L)	{RMe} (mmoles Me/ g quitina)
0,206	0,0410	2,16	0,119
0,354	0,0630	3,09	0,136
0,542	0,0650	3,54	0,152
0,790	0,850	4,47	0,165
1,23	0,103		

Tabela XXIX. Adsorção de Ni(II) pela quitina à  $25,0 \pm 0,5$  °C.

[Me <sup>2+</sup> ] (mmoles/L)	{RMe} (mmoles Me/ g quitina)	[Me <sup>2+</sup> ] (mmoles/L)	{RMe} (mmoles Me/ g quitina)
0,149	0,0320	1,54	0,119
0,268	0,0435	1,88	0,124
0,404	0,0465	2,21	0,141
0,580	0,0650	2,54	0,150
0,888	0,0885	3,23	0,158
1,20	0,111		

Tabela XXX. Adsorção de Zn(II) pela quitina à  $25,0 \pm 0,5$  °C.

[Me <sup>2+</sup> ] (mmoles/L)	{RMe} (mmoles Me/ g quitina)	[Me <sup>2+</sup> ] (mmoles/L)	{RMe} (mmoles Me/ g quitina)
0,177	0,0305	1,71	0,136
0,296	0,0500	2,09	0,143
0,422	0,0660	2,47	0,151
0,630	0,0800	2,82	0,173
0,956	0,116	3,58	0,188

Tabela XXXI. Resultados dos ajustes dos valores de adsorção do Cu(II) pela quitina.

{RMe} (mmoles Me/ g quitina)		
Langmuir (L)	Langmuir-Freundlich (L-F)	Toth (T)
0,0897	-	-
0,112	-	-
0,126	-	-
0,136	-	-
0,144	-	-
0,150	-	-
0,154	-	-

Tabela XXXII. Resultados dos ajustes dos valores de adsorção do Cd(II) pela quitina.

{RMe} (mmoles Me/ g quitina)		
Langmuir (L)	Langmuir-Freundlich (L-F)	Toth (T)
0,0334	-	-
0,0509	-	-
0,0681	-	-
0,0851	-	-
0,106	-	-
0,130	-	-
0,143	-	-
0,148	-	-
0,154	-	-



Tabela XXXIII. Resultados dos ajustes dos valores de adsorção do Ni(II) pela quitina.

{RMe} (mmoles Me/ g quitina)		
Langmuir (L)	Langmuir-Freundlich (L-F)	Toth (T)
0,0227	-	0,0251
0,0378	-	0,0402
0,0525	-	0,0542
0,0683	-	0,0690
0,0898	-	0,0890
0,106	-	0,105
0,120	-	0,118
0,131	-	0,129
0,139	-	0,139
0,146	-	0,147
0,159	-	0,161

Tabela XXXIV. Resultados dos ajustes dos valores de adsorção do Zn(II) pela quitina.

{RMe} (mmoles Me/ g quitina)		
Langmuir (L)	Langmuir-Freundlich (L-F)	Toth (T)
0,0312	0,0354	0,0348
0,0479	0,0507	0,0504
0,0629	0,0641	0,0638
0,0831	0,0820	0,0812
0,107	0,104	0,102
0,141	0,138	0,136
0,152	0,150	0,148
0,161	0,160	0,159
0,167	0,168	0,168
0,179	0,183	0,185

A figura 30 apresenta os desvios médios relativos de cada isoterma, após a análise dos dados experimentais.

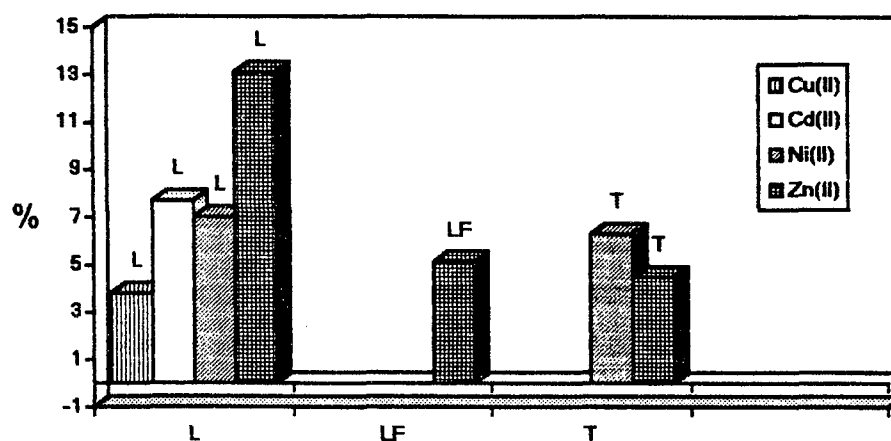


Figura 30. Resultados dos desvios médios relativos das isotermas.

Analisando os valores do gráfico ilustrado na figura 30 foi observado que a isoterma de Langmuir foi a única que ajustou todos os dados experimentais, proporcionando menor desvio para o cobre e cádmio, enquanto a de Toth, o níquel e zinco. Os dados experimentais com os melhores ajustes são ilustrados na figura 31.

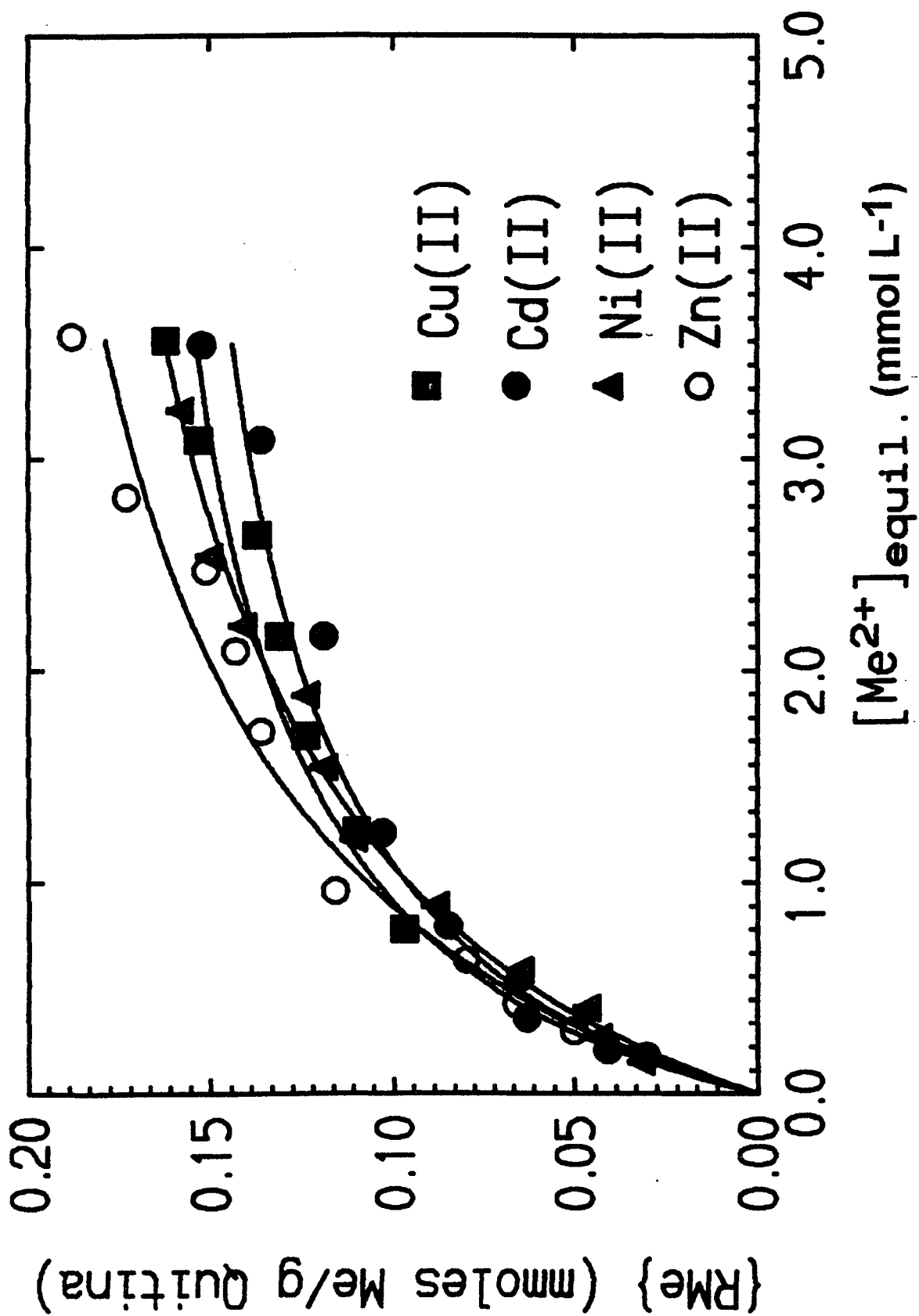


Figura 31. Isotermas de adsorção dos íons em acetona pela quitina à  $25,0 \pm 0,5$  °C.

A tabela XXXV apresenta os resultados dos valores dos parâmetros de adsorção dos íons metálicos pelo método de ajuste não linear empregando as isotermas .

Tabela.XXXV. Resultado dos valores dos parâmetros de adsorção dos íons pela quitina.

$K^s$	$C_m$ L . mmoles <sup>-1</sup>	$\beta$ mmoles/g	
cobre (L)	1,12±0,05	0,193±0,003	-
cádmio (L)	1,06±0,02	0,187±0,001	-
níquel (T)	1,01±0,31	0,208±0,014	0,835±0,145
zinco (T)	1,36±0,08	0,217±0,003	0,746±0,003

Os valores de capacidade máxima de adsorção dos íons metálicos em acetona apresentaram valores muito próximos à 0,200 mmoles de Me(II) por grama de polímero.

#### **4.6.4. Adsorção dos Íons Metálicos em Solução Aquosa pela Quitosana "Cross-Linked" (QTCL)**

O estudo de adsorção dos íons Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II) foram realizados à temperatura de  $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ . Inicialmente foram realizados experimentos em função do pH para se determinar a faixa ótima de adsorção. O coeficiente de distribuição (D) dos íons na interface QTCL-água se mostrou também dependente do pH, similar ao observado na quitina. O pH entre 6 e 7 se mostrou como a faixa ótima de adsorção.

A dependência de pH dos íons Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II) é ilustrada na figura 32.

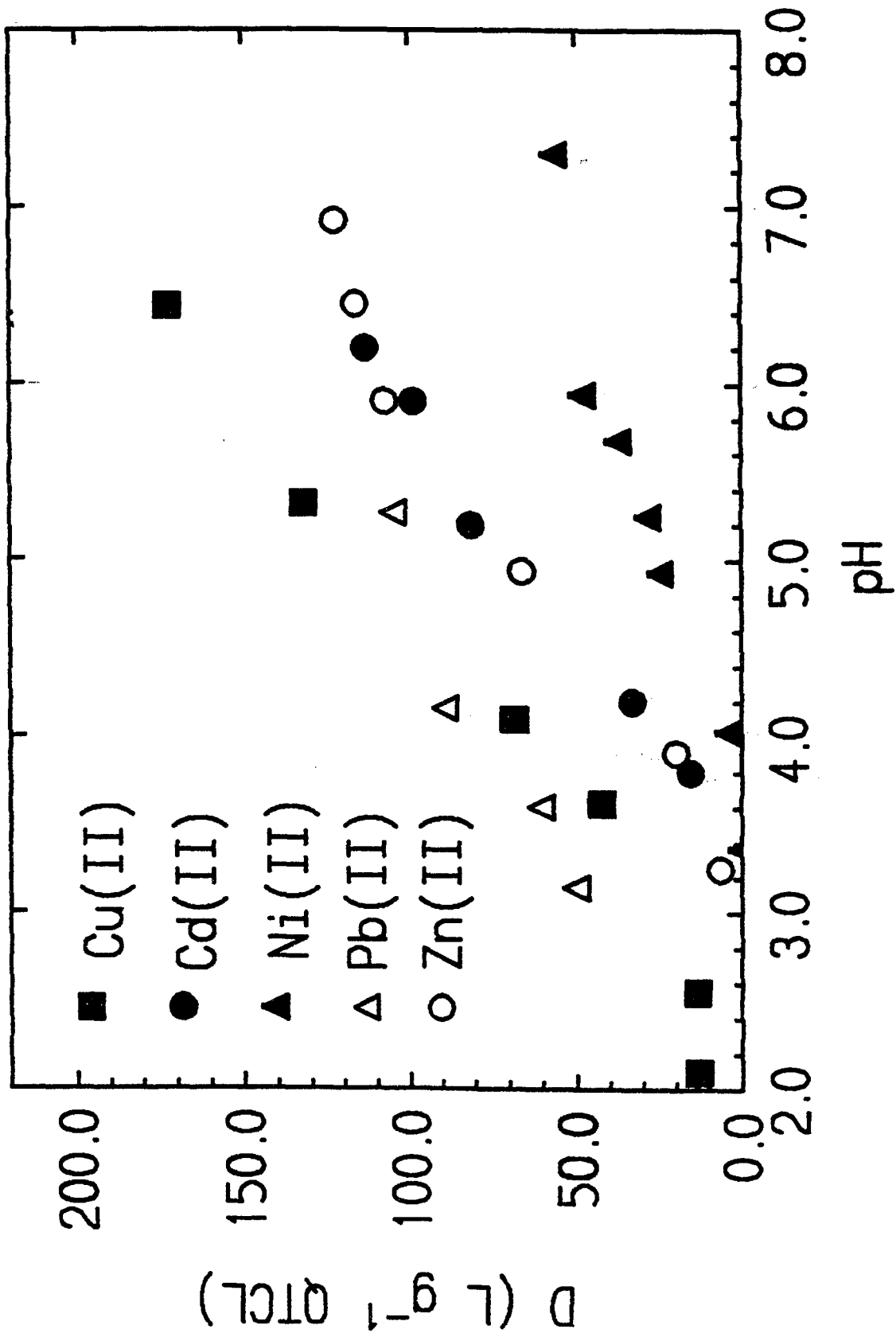


Figura 32. Efeito do pH na adsorção do QTCL à  $25,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ , 100 mg quitina, tempo de 60 minutos e concentração dos íons metálicos constante .

O efeito do tempo de contato na adsorção dos íons pela QTCL apresentou um equilíbrio em torno de 20 minutos. A figura 33 ilustra a este efeito.

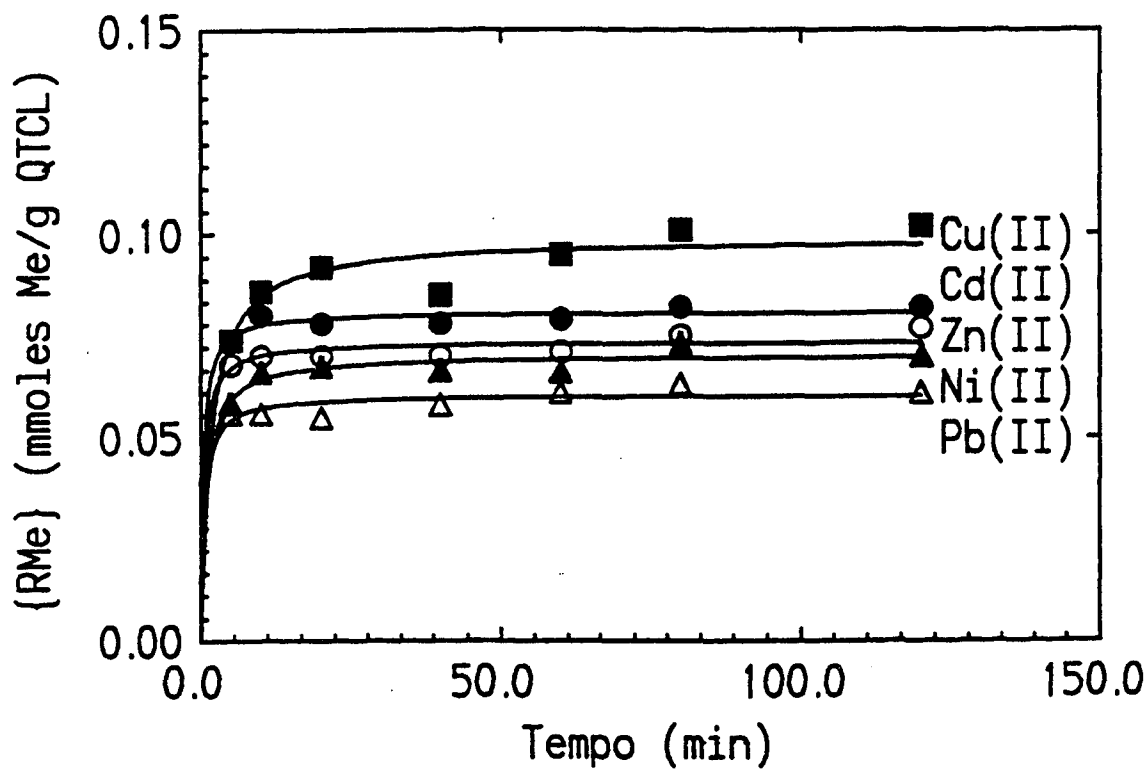


Figura 33. Cinética de adsorção dos íons pela QTCL à  $25,0 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ , 100 mg de quitina, concentração dos íons metálicos e pH constantes.



Os dados experimentais de adsorção dos íons pela QTCL são apresentados nas tabelas abaixo.

Tabela XXXVI. Adsorção de Cu(II) pela QTCL à  $25,0 \pm 0,5$  °C e pH 7,0.

[Me <sup>2+</sup> ] (mmoles/L)	{RMe} (mmoles Me/g QTCL)	[Me <sup>2+</sup> ] (mmoles/L)	{RMe} (mmoles Me/g QTCL)
0,450	0,0500	2,48	0,135
0,712	0,0810	3,02	0,139
0,910	0,0950	3,59	0,133
1,42	0,116	4,13	0,139
1,92	0,127		

Tabela XXXVII. Adsorção de Cd(II) pela QTCL à  $25,0 \pm 0,5$  °C e pH 7,0.

[Me <sup>2+</sup> ] (mmoles/L)	{RMe} (mmoles Me/g QTCL)	[Me <sup>2+</sup> ] (mmoles/L)	{RMe} (mmoles Me/g QTCL)
0,361	0,0690	2,30	0,0960
0,938	0,0790	3,29	0,101
1,33	0,0810	3,77	0,108
1,81	0,0940		

Tabela XXXVIII. Adsorção de Ni(II) pela QTCL à  $25,0 \pm 0,5$  °C e pH 7,0.

[Me <sup>2+</sup> ] (mmoles/L)	{RMe} (mmoles Me/g QTCL)	[Me <sup>2+</sup> ] (mmoles/L)	{RMe} (mmoles Me/g QTCL)
0,389	0,0505	2,31	0,0770
0,848	0,0660	2,78	0,0810
1,33	0,0680	3,27	0,0830
1,81	0,0740	3,77	0,0860

Tabela XXXIX. Adsorção de Pb(II) pelo QTCL à  $25,0 \pm 0,5$  °C e pH 7,0.

[Me <sup>2+</sup> ] (mmoles/L)	{RMe} (mmoles Me/g QTCL)	[Me <sup>2+</sup> ] (mmoles/L)	{RMe} (mmoles Me/g QTCL)
0,414	0,0410	2,28	0,0990
0,868	0,0610	2,77	0,101
1,32	0,0840	3,75	0,104
1,80	0,0910		

Tabela XL. Adsorção de Zn(II) pelo QTCL à  $25,0 \pm 0,5$  °C e pH 7,0.

[Me <sup>2+</sup> ] (mmoles/L)	{RMe} (mmoles Me/g QTCL)	[Me <sup>2+</sup> ] (mmoles/L)	{RMe} (mmoles Me/g QTCL)
0,376	0,0610	2,32	0,0840
0,854	0,0710	3,32	0,0850
1,33	0,0820	3,81	0,0850
1,83	0,0840		

Para o ajuste dos resultados experimentais de adsorção foram utilizados os modelos de isoterma propostos anteriormente.

Tabela XLI. Resultados dos ajustes dos valores de adsorção do Cu(II) pela QTCL.

{RMe} (mmoles Me/g QTCL)		
Langmuir (L)	Langmuir-Freundlich (L-F)	Toth (T)
0,0632	0,0498	-
0,0821	0,0804	-
0,0925	0,0959	-
0,110	0,117	-
0,121	0,127	-
0,130	0,132	-
0,135	0,134	-
0,140	0,136	-
0,143	0,137	-

Tabela XLII. Resultados dos ajustes dos valores de adsorção do Cd(II) pela QTCL.

{RMe} (mmoles Me/g QTCL)		
Langmuir (L)	Langmuir-Freundlich (L-F)	Toth (T)
0,0622	-	0,523
0,0841	-	0,777
0,0900	-	0,858
0,0940	-	0,921
0,0967	-	0,966
0,0998	-	0,103
0,101	-	0,104

Tabela XLIII. Resultados dos ajustes dos valores de adsorção do Ni(II) pela QTCL.

{RMe} (mmoles Me/g QTCL)		
Langmuir (L)	Langmuir-Freundlich (L-F)	Toth (T)
0,0489	-	0,0506
0,0649	-	0,0619
0,0722	-	0,0687
0,0762	-	0,0736
0,0788	-	0,0775
0,0804	-	0,0806
0,0817	-	0,0833
0,0827	-	0,0858

Tabela XLIV. Resultados dos ajustes dos valores de adsorção do Pb(II) pela QTCL.

{RMe} (mmoles Me/g QTCL)		
Langmuir (L)	Langmuir-Freundlich (L-F)	Toth (T)
0,0422	0,0397	-
0,0658	0,0674	-
0,0796	0,0821	-
0,0893	0,0912	-
0,0961	0,0970	-
0,101	0,101	-
0,108	0,106	-

Tabela XLV. Resultados dos ajustes dos valores de adsorção do Zn(II) pela QTCL.

{RMe} (mmoles Me/g QTCL)		
Langmuir (L)	Langmuir-Freundlich (L-F)	Toth (T)
0,0607	0,0606	0,0610
0,0744	0,0754	0,0769
0,0794	0,0802	0,0818
0,0821	0,0826	0,0839
0,0838	0,0840	0,0846
0,0857	0,0854	0,0849
0,0863	0,0858	0,0848

A figura 34 apresenta os desvios médios relativos de cada isoterma, após a análise dos dados experimentais

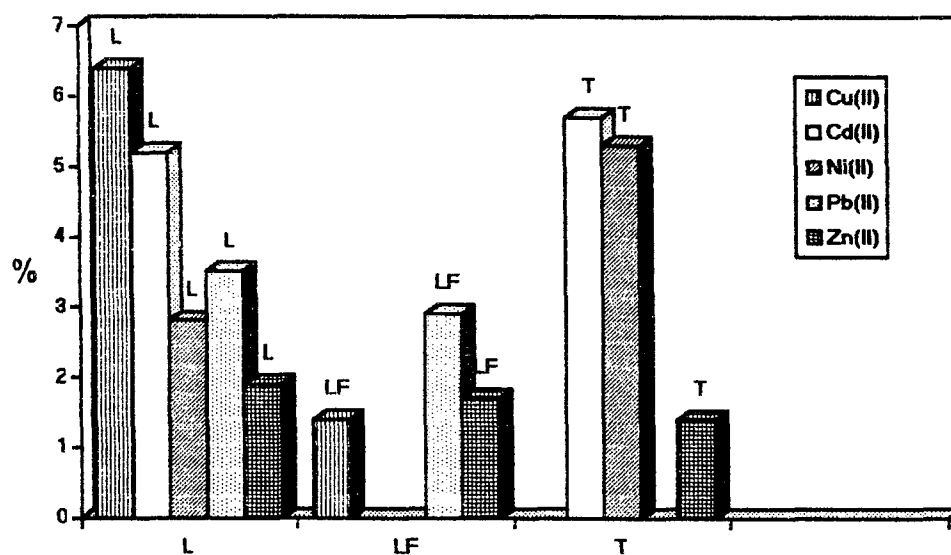


Figura 34. Resultados dos desvios médios relativos das isotermas.

Analisando os valores ilustrado na figura 34 foi observado que o níquel e o cádmio tiveram melhor ajuste dos dados experimentais pela isoterma de Langmuir, o cobre e o chumbo pela isoterma de Langmuir-Freundlich e o zinco pela isoterma de Toth.

Os resultados experimentais de adsorção com o melhor ajuste são ilustrados na figura 35.

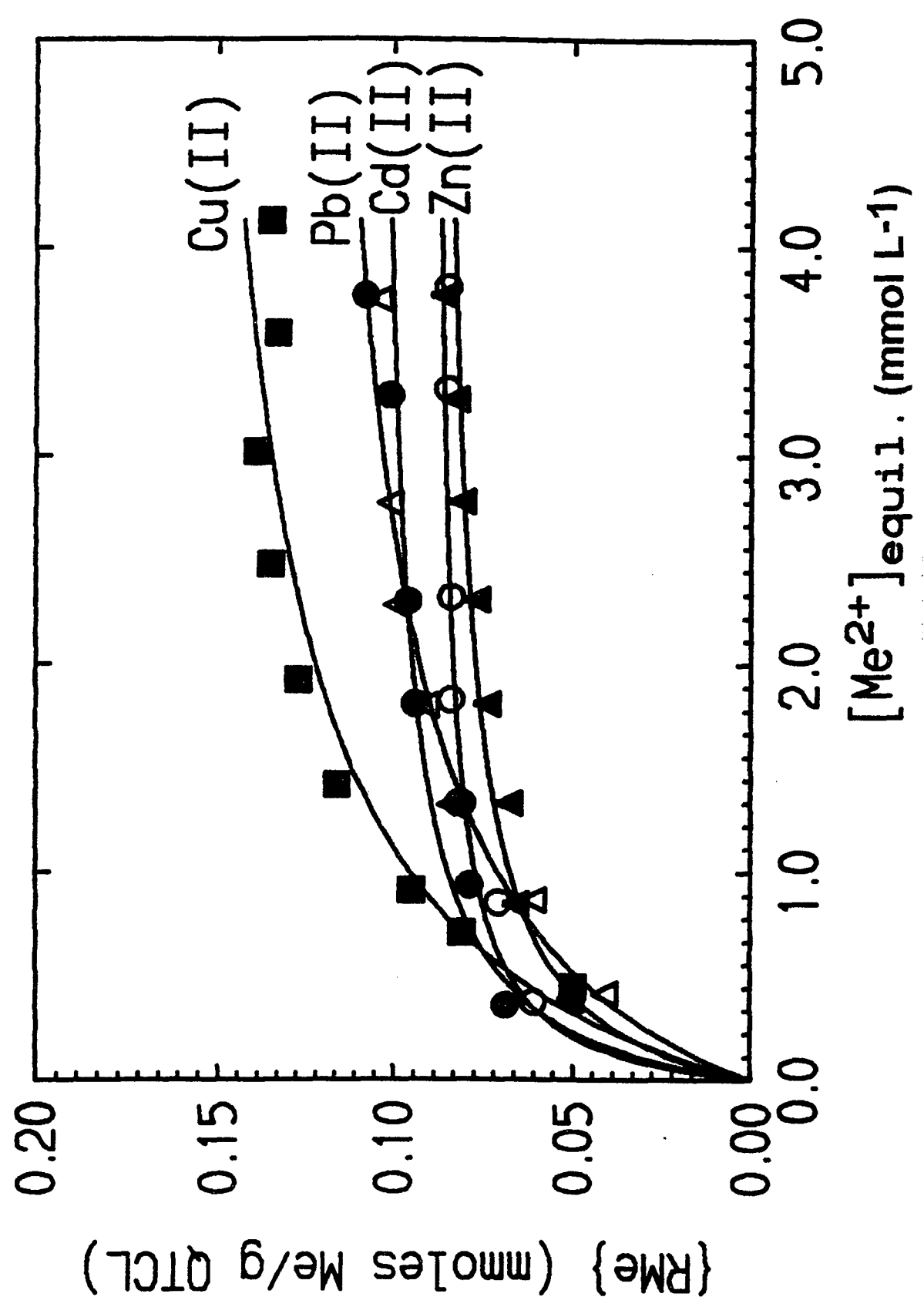


Figura 35. Isotermas de adsorção dos íons pela QTCL a 25,0 ± 0,5 °C e pH 7,0.

A tabela XLVI apresenta os resultados dos valores dos parâmetros de adsorção dos íons pelo método do ajuste não linear empregando as três isotermas.

Tabela XLVI. Resultado dos valores dos parâmetros de adsorção dos íons pela QTCL.

	$K^s$ L . mmoles <sup>-1</sup>	$C_m$ mmoles/g	$\beta$
cobre (L-F)	2,61±0,033	0,140±0,0003	1,94±0,024
cádmio (L)	3,79±1,06	0,108±0,005	
níquel (L)	3,06±0,39	0,0899±0,0021	
chumbo (L-F)	1,64±0,35	0,117±0,007	1,32±0,19
zinco (T)	4,02±0,19	0,0929±0,0005	1,08±0,01

A seqüência dos valores de capacidade máxima de adsorção dos íons metálicos pela QTCL foram Cu > Pb > Cd > Zn > Ni.



#### 4.6.5. Adsorção dos Íons Metálicos em Solução Aquosa pela Quitosana Funcionalizada com Ácido Cetoglutárico (QTAC)

Através da funcionalização da quitosana com ácido cetoglutárico foram introduzidos grupos carboxílicos na cadeia polimérica e com isto aumentou a solubilidade em meio aquoso. A insolubilização do polímero poderia ser realizada com glutaraldeído, mas este estabelece as ligações cruzadas nos grupos aminos, comprometendo assim a habilidade do adsorvente de complexar os íons metálicos. Foi então evitado realizar os experimentos em meio ácido. Como a faixa ótima de adsorção da quitina e QTCL ocorreu em pH 6–7, onde os grupos ácidos estão deprotonados no polímero, para o sistema QTAC–água foi empregada a mesma metodologia.

O tempo de contato para alcançar o equilíbrio foi em torno de 20 minutos neste sistema. A figura 36 ilustra a dependência da adsorção com o tempo.

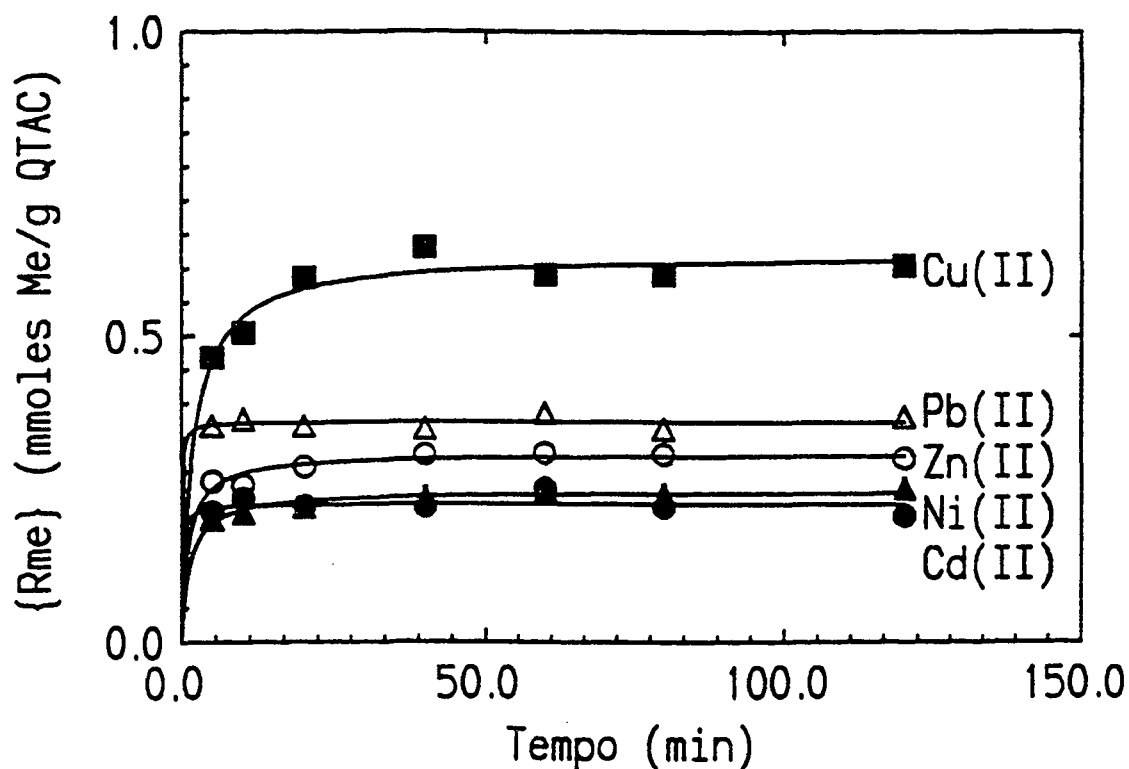


Figura 36. Cinética de adsorção dos íons pela QTAC à  $25,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ , 100 mg de quitina, concentração dos íons metálicos constante e pH = 7,0.

Os dados experimentais de adsorção dos íons pela quitosana funcionalizada com ácido cetoglutarico (QTAC) são apresentados nas tabelas abaixo.

Tabela XLVII. Adsorção de Cu(II) pela QTAC à  $25,0 \pm 0,5$  °C e pH 7,0.

[Me <sup>2+</sup> ] (mmoles/L)	{RMe} (mmoles Me/g QTAC)	[Me <sup>2+</sup> ] (mmoles/L)	{RMe} (mmoles Me/ g QTAC)
0,100	0,215	0,538	0,805
0,225	0,420	0,775	0,965
0,412	0,600	1,60	1,15

Tabela XLVIII. Adsorção de Cd(II) pela QTAC à  $25,0 \pm 0,5$  °C e pH 7,0.

[Me <sup>2+</sup> ] (mmoles/L)	{RMe} (mmoles Me/g QTAC)	[Me <sup>2+</sup> ] (mmoles/L)	{RMe} (mmoles Me/g QTAC)
0,268	0,143	1,74	0,305
0,413	0,185	2,32	0,324
0,625	0,250	3,41	0,386
1,14	0,295		

Tabela LIX. Adsorção de Ni(II) pela QTAC à  $25,0 \pm 0,5$  °C pH 7,0.

[Me <sup>2+</sup> ] (mmoles/L)	{RMe} (mmoles Me/g QTAC)	[Me <sup>2+</sup> ] (mmoles/L)	{RMe} (mmoles Me/g QTAC)
0,212	0,165	1,75	0,300
0,325	0,220	2,30	0,330
0,620	0,248	3,49	0,355
1,16	0,285		

Tabela L. Adsorção de Pb(II) pela QTAC à  $25,0 \pm 0,5$  °C e pH 7,0.

[Me <sup>2+</sup> ] (mmoles/L)	{RMe} (mmoles Me/g QTAC)	[Me <sup>2+</sup> ] (mmoles/L)	{RMe} (mmoles Me/g QTAC)
0,100	0,212	1,14	0,551
0,150	0,292	1,69	0,583
0,325	0,373	2,89	0,605
0,675	0,484		

Tabela LI. Adsorção de Zn(II) pela QTAC à  $25,0 \pm 0,5$  °C e pH 7,0.

[Me <sup>2+</sup> ] (mmoles/L)	{RMe} (mmoles Me/g QTAC)	[Me <sup>2+</sup> ] (mmoles/L)	{RMe} (mmoles Me/g QTAC)
0,212	0,163	1,23	0,501
0,470	0,308	1,82	0,515
0,565	0,368	2,93	0,563
0,798	0,425		

Para o ajuste dos resultados experimentais de adsorção foram utilizados os modelos de isoterma propostos anteriormente.

Tabela LII. Resultados dos ajustes dos valores de adsorção do Cu(II) pela QTAC.

{RMe} (mmoles Me/g QTAC)		
Langmuir (L)	Langmuir-Freundlich (L-F)	Toth (T)
0,228	0,194	0,202
0,436	0,424	0,420
0,654	0,669	0,672
0,760	0,783	0,798
0,909	0,932	0,961
1,18	1,16	1,15

Tabela LIII. Resultados dos ajustes dos valores de adsorção do Cd(II) pela QTAC.

{RMe} (mmoles Me/g QTAC)		
Langmuir (L)	Langmuir-Freundlich (L-F)	Toth (T)
0,147	0,150	0,151
0,190	0,190	0,190
0,232	0,230	0,229
0,289	0,286	0,284
0,322	0,321	0,320
0,341	0,343	0,342
0,360	0,366	0,370

Tabela LIV. Resultados dos ajustes dos valores de adsorção do Ni(II) pela QTAC.

{RMe} (mmoles Me/g QTAC)		
Langmuir (L)	Langmuir-Freundlich (L-F)	Toth (T)
0,165	0,176	0,174
0,203	0,203	0,203
0,256	0,245	0,246
0,296	0,286	0,286
0,315	0,311	0,311
0,324	0,328	0,327
0,336	0,351	0,352

Tabela LV. Resultados dos ajustes dos valores de adsorção do Pb(II) pela QTAC.

{RMe} (mmoles Me/g QTAC)		
Langmuir (L)	Langmuir-Freundlich (L-F)	Toth (T)
0,209	0,218	0,215
0,270	0,274	0,274
0,394	0,387	0,391
0,494	0,486	0,487
0,547	0,543	0,542
0,576	0,577	0,576
0,604	0,612	0,612

Tabela LVI. Resultados dos ajustes dos valores de adsorção do Zn(II) pela QTAC.

{RMe} (mmoles Me/g QTAC)		
Langmuir (L)	Langmuir-Freundlich (L-F)	Toth (T)
0,195	0,160	0,173
0,321	0,321	0,315
0,352	0,360	0,353
0,409	0,428	0,422
0,476	0,490	0,495
0,527	0,530	0,538
0,575	0,559	0,555

A figura 37 apresenta os desvios médios relativos de cada isoterma, após a análise dos dados experimentais.

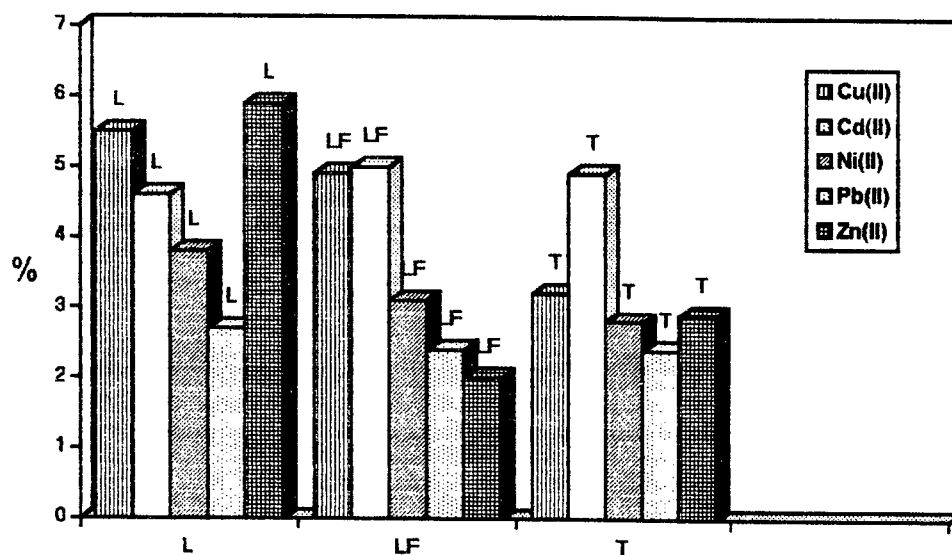


Figura 37. Resultados dos desvios médios relativos das isotermas.

Analisando os valores ilustrado na figura 37 foi observado que o cádmio teve o melhor ajuste dos dados experimentais pela isoterma de Langmuir, o zinco pela isoterma de Langmuir-Freundlich, enquanto o cobre, o níquel e o chumbo pela isoterma de Toth.

Os resultados experimentais de adsorção com o melhor ajuste são ilustrados na figura 38.

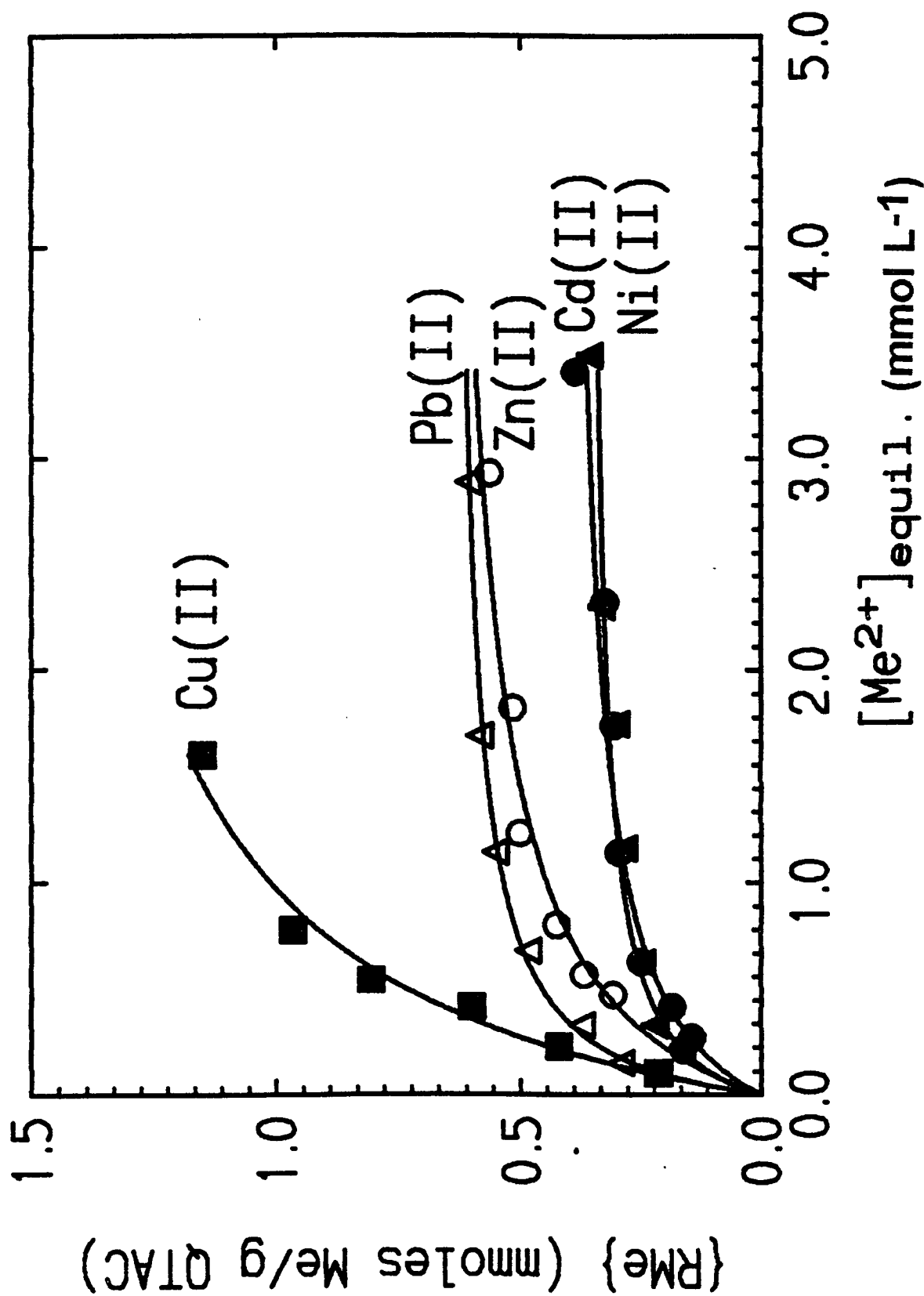


Figura 38. Isothermas de adsorção dos ions pela QTAC à 25,0 ± 0,5 °C e pH 7,0.



A tabela LVII apresenta os resultados dos valores dos parâmetros de adsorção dos íons pelo método do ajuste não linear empregando as três isothermas.

Tabela LVII. Resultado dos valores dos parâmetros de adsorção dos íons pela QTAC.

	$K^s$ L . mmoles <sup>-1</sup>	$C_m$ mmoles/g	$\beta$
cobre (T)	1,39±0,12	1,51±0,06	1,41±0,14
cádmio (L)	2,08±0,13	0,411±0,008	-
níquel (T)	7,58±0,02	0,358±0,002	0,863±0,004
chumbo (T)	5,30±0,70	0,651±0,012	0,960±0,037
zinco (L-F)	3,56±0,59	0,592±0,018	1,46±0,12

A seqüência dos valores de capacidade máxima de adsorção dos íons metálicos pela quitosana funcionalizada com ácido cetoglutárico foram Cu > Pb > Zn > Cd > Ni.

#### 4.6.6. Adsorção dos Íons Metálicos em Solução Aquosa pela Quitosana Funcionalizada com 3,4-Dihidroxibenzaldeído (QTDH)

Neste sistema não foi estudado o efeito do pH pelos mesmos motivos apresentados no item 4.6.6. O tempo de contato do polímero com os íons metálicos para atingir o equilíbrio de adsorção foi maior neste sistema, para íon Cu(II), aproximadamente 100 minutos. A figura 39 ilustra a dependência da adsorção com o tempo.

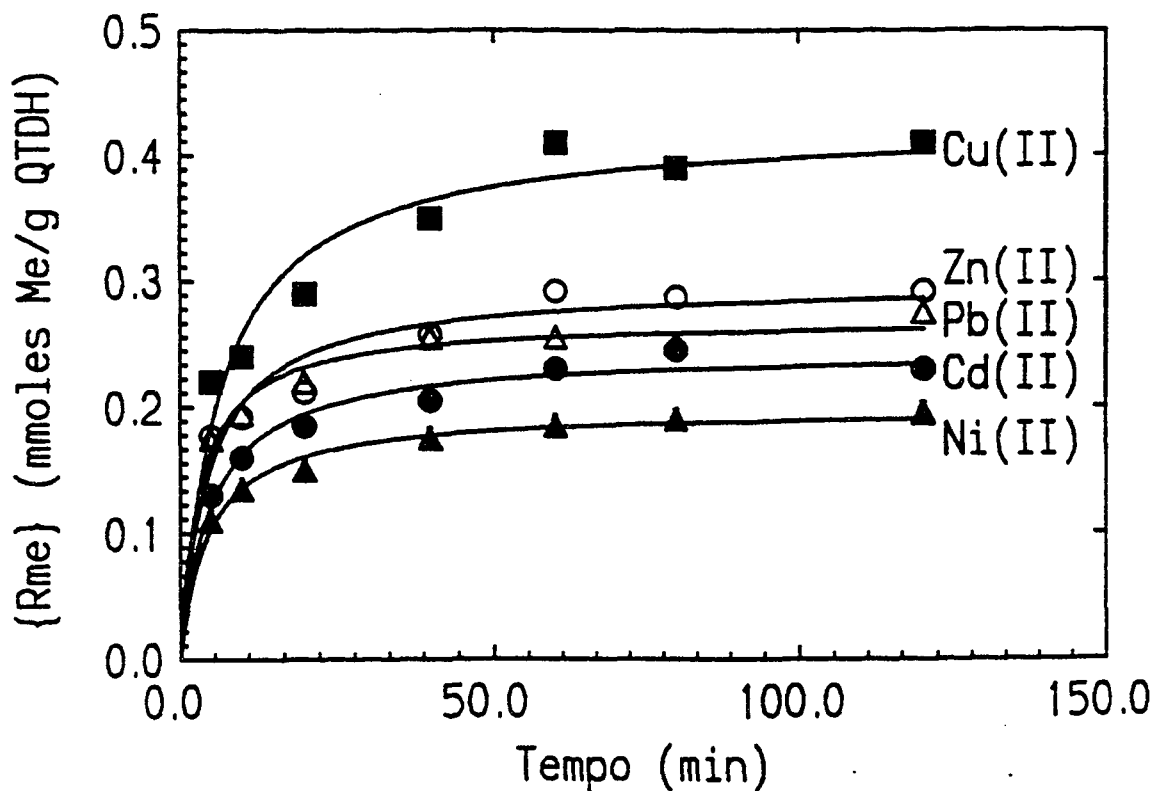


Figura 39. Cinética de adsorção dos íons QTDH à  $25,0 \pm 0,5$  °C, 100 mg de quitina, concentração dos íons metálicos constante e pH 7,0.

Os dados experimentais de adsorção dos íons pela quitosana funcionalizada com 3,4-dihidroxibenzaldeído (QTDH) são apresentados nas tabelas abaixo.

Tabela LVIII. Adsorção de Cu(II) pela QTDH à  $25,0 \pm 0,5$  °C. e pH 7,0.

[Me <sup>2+</sup> ] (mmoles/L)	{RMe} (mmoles Me/g QTDH)	[Me <sup>2+</sup> ] (mmoles/L)	{RMe} (mmoles Me/ g QTDH)
0,125	0,200	0,850	0,680
0,175	0,287	1,38	0,725
0,250	0,410	2,50	0,785
0,500	0,565		

Tabela LIX. Adsorção de Cd(II) pela QTDH à  $25,0 \pm 0,5$  °C e pH 7,0.

[Me <sup>2+</sup> ] (mmoles/L)	{RMe} (mmoles Me/g QTDH)	[Me <sup>2+</sup> ] (mmoles/L)	{RMe} (mmoles Me/g QTDH)
0,288	0,138	1,62	0,360
0,450	0,174	2,12	0,412
0,688	0,230	3,20	0,488
1,15	0,298		

Tabela LX. Adsorção de Ni(II) pela QTDH à  $25,0 \pm 0,5$  °C e pH 7,0.

[Me <sup>2+</sup> ] (mmoles/L)	{RMe} (mmoles Me/g QTDH)	[Me <sup>2+</sup> ] (mmoles/L)	{RMe} (mmoles Me/g QTDH)
0,312	0,130	1,96	0,235
0,525	0,147	2,56	0,250
0,812	0,185	3,81	0,260
1,32	0,235		

Tabela LXI. Adsorção de Pb(II) pela QTDH à  $25,0 \pm 0,5$  °C. e pH 7,0.

[Me <sup>2+</sup> ] (mmoles/L)	{RMe} (mmoles Me/g QTDH)	[Me <sup>2+</sup> ] (mmoles/L)	{RMe} (mmoles Me/g QTDH)
0,250	0,150	1,60	0,360
0,400	0,190	2,08	0,420
0,612	0,255	3,14	0,495
1,10	0,310		

Tabela LXII. Adsorção de Zn(II) pela QTDH à  $25,0 \pm 0,5$  °C. e pH 7,0.

[Me <sup>2+</sup> ] (mmoles/L)	{RMe} (mmoles Me/g QTDH)	[Me <sup>2+</sup> ] (mmoles/L)	{RMe} (mmoles Me/g QTDH)
0,225	0,161	1,40	0,444
0,325	0,221	1,92	0,485
0,525	0,292	2,95	0,577
0,938	0,378		

Para o ajuste dos resultados experimentais de adsorção foram utilizados os modelos de isoterma propostos anteriormente.

Tabela LXIII. Resultados dos ajustes dos valores de adsorção do Cu(II) pela QTDH.

{RMe} (mmoles Me/g QTDH)		
Langmuir (L)	Langmuir-Freundlich (L-F)	Toth (T)
0,246	0,209	0,227
0,311	0,290	0,296
0,390	0,388	0,381
0,544	0,573	0,560
0,653	0,677	0,676
0,733	0,736	0,745
0,804	0,776	0,776

Tabela LXIV. Resultados dos ajustes dos valores de adsorção do Cd(II) pela QTDH.

{RMe} (mmoles Me/g QTDH)		
Langmuir (L)	Langmuir-Freundlich (L-F)	Toth (T)
0,119	-	0,134
0,167	-	0,178
0,228	-	0,229
0,311	-	0,302
0,369	-	0,359
0,414	-	0,407
0,477	-	0,490

Tabela LXV. Resultados dos ajustes dos valores de adsorção do Ni(II) pela QTDH.

{RMe} (mmoles Me/g QTDH)		
Langmuir (L)	Langmuir-Freundlich (L-F)	Toth (T)
0,121	0,123	0,121
0,159	0,159	0,159
0,189	0,188	0,190
0,219	0,218	0,219
0,238	0,238	0,239
0,249	0,249	0,249
0,262	0,263	0,261

Tabela LXVI. Resultados dos ajustes dos valores de adsorção do Pb(II) pela QTDH.

{RMe} (mmoles Me/g QTDH)		
Langmuir (L)	Langmuir-Freundlich (L-F)	Toth (T)
0,130	-	0,151
0,185	-	0,192
0,244	-	0,236
0,332	-	0,311
0,387	-	0,368
0,422	-	0,413
0,470	-	0,494

Tabela LXVII. Resultados dos ajustes dos valores de adsorção do Zn(II) pela QTDH.

{RMe} (mmoles Me/g QTDH)		
Langmuir (L)	Langmuir-Freundlich (L-F)	Toth (T)
0,160	0,173	0,172
0,210	0,216	0,217
0,286	0,283	0,285
0,386	0,376	0,377
0,452	0,445	0,444
0,500	0,499	0,498
0,554	0,570	0,572

A figura 40 apresenta os desvios médios relativos de cada isoterma, após a análise dos dados experimentais.

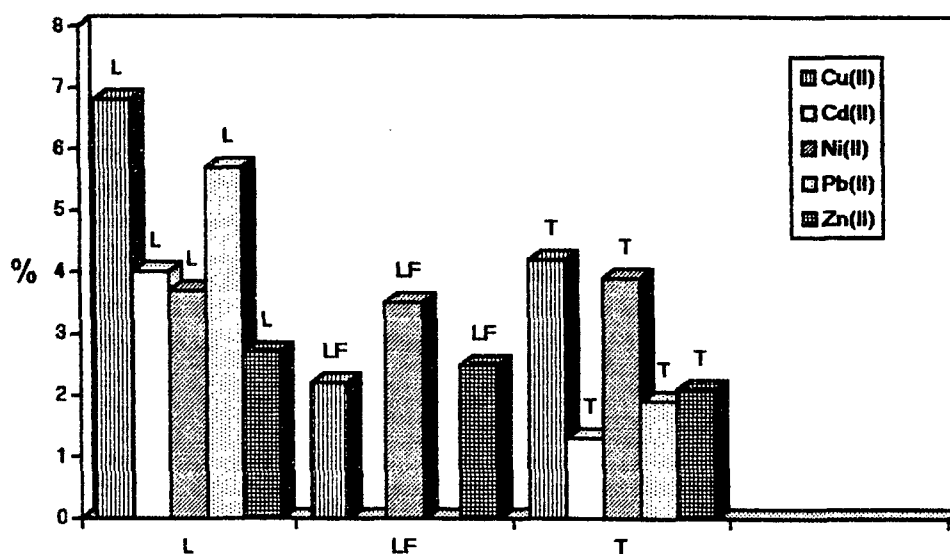


Figura 40. Resultados dos desvios médios relativos das isotermas

Analisando os valores ilustrado na figura 40 foi observado que o cobre e níquel tiveram melhor ajuste pela isoterma de Langmuir-Freundlich, enquanto o cádmio, o chumbo e o zinco pela isoterma de Toth.

Os resultados experimentais de adsorção com o melhor ajuste são ilustrados na figura 41.



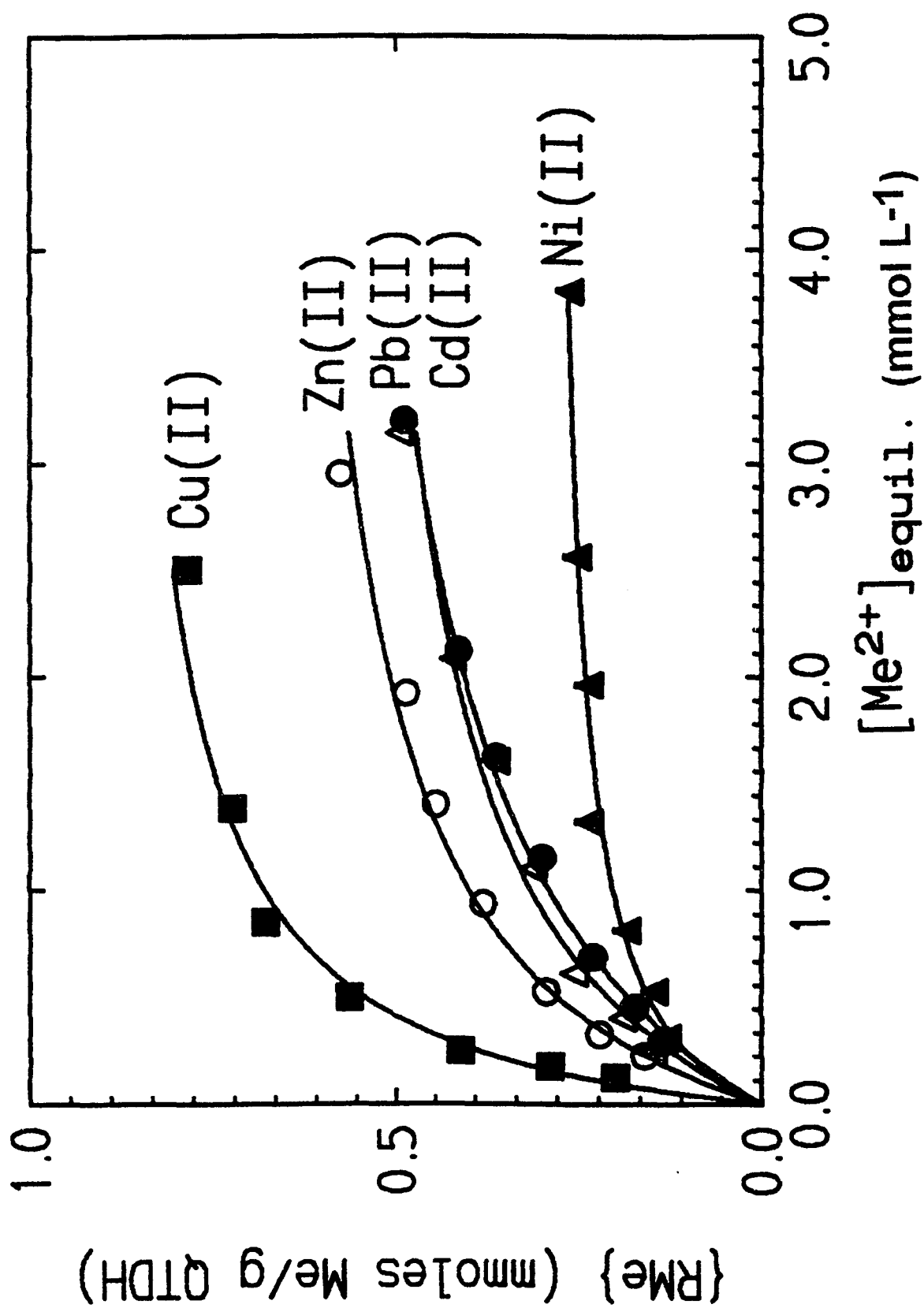


Figura 41. Isotermas de adsorção dos ions pela QTDH à  $25,0 \pm 0,5$  °C e pH 7,0.

A tabela LXVIII apresenta os resultados dos valores dos parâmetros de adsorção dos íons pelo método do ajuste não linear empregando as três isothermas.

Tabela LXVIII. Resultado dos valores dos parâmetros de adsorção dos íons pela QTDH.

	$K^s$ L . mmoles <sup>-1</sup>	$C_m$ mmoles/g	$\beta$
cobre (L-F)	6,42±1,18	0,809±0,019	1,40±0,09
cádmio (T)	1,55±0,32	0,596±0,013	0,677±0,048
níquel (L-F)	2,06±0,918	0,299±0,036	0,930±0,272
chumbo (T)	5,11±0,02	0,551±0,002	0,603±0,003
zinco (T)	1,88±0,36	0,676±0,016	0,822±0,062

A seqüência dos valores de capacidade máxima de adsorção dos íons metálicos pela quitosana funcionalizada com 3,4-dihidroxibenzaldeído foram Cu > Zn > Cd ~ Pb > Ni.

#### 4.6.7. Adsorção do Íon Cu(II) em Solução Aquosa pela Quitosana funcionalizada com 8-hidroxiquinoleína (QTHQ)

Neste sistema foram efetuados apenas isoterma de adsorção dos ions cobre a  $25,0 \pm 0,5$  °C, pH 7,0 e tempo de contato de 60 minutos.

Os dados experimentais de adsorção do ion pela QTHQ são apresentados na tabela abaixo.

Tabela LXIX. Adsorção de Cu(II) pela QTHQ à  $25,0 \pm 0,5$  °C e pH 7,0.

[Me <sup>2+</sup> ] (mmoles/L)	{RMe} (mmoles Me/g QTHQ)	[Me <sup>2+</sup> ] (mmoleses/L)	{RMe} (mmoles Me/ g QTHQ)
0,250	0,160	1,40	0,480
0,325	0,234	1,90	0,540
0,500	0,320	3,12	0,670
0,950	0,400		

Para o ajuste dos resultados experimentais de adsorção foram utilizados os modelos de isoterma propostos anteriormente.

Tabela LXX. Resultados dos ajustes dos valores de adsorção do Cu(II) pela QTHQ.

{RMe} (mmoles Me/g QTHQ)		
Langmuir (L)	Langmuir-Freundlich (L-F)	Toth (T)
0,173	0,189	0,190
0,212	0,222	0,225
0,287	0,285	0,290
0,417	0,401	0,404
0,498	0,481	0,482
0,558	0,547	0,549
0,643	0,656	0,664

Analisando os valores apresentados na tabela LXXIII foram obtidos os desvios médios relativos de 6,2% para isoterma de Langmuir, 5,4% para a de Langmuir-Freundlich e 5,1% para a de Toth. Os desvios calculados foram muito próximos, proporcionando ajustes satisfatórios para as três isotermas. A isoterma de Toth foi utilizada para ajustar os dados experimentais de adsorção, sendo ilustrada na figura 42.

Os valores dos parâmetros de adsorção dos íons pelo método do ajuste não linear empregando a isoterma de Toth foram:  $K^S = (1,81 \pm 0,84) \text{ L} \cdot \text{mmoles}^{-1}$  e  $C_m = (0,785 \pm 0,043) \text{ mmoles} \cdot \text{g}^{-1}$ .

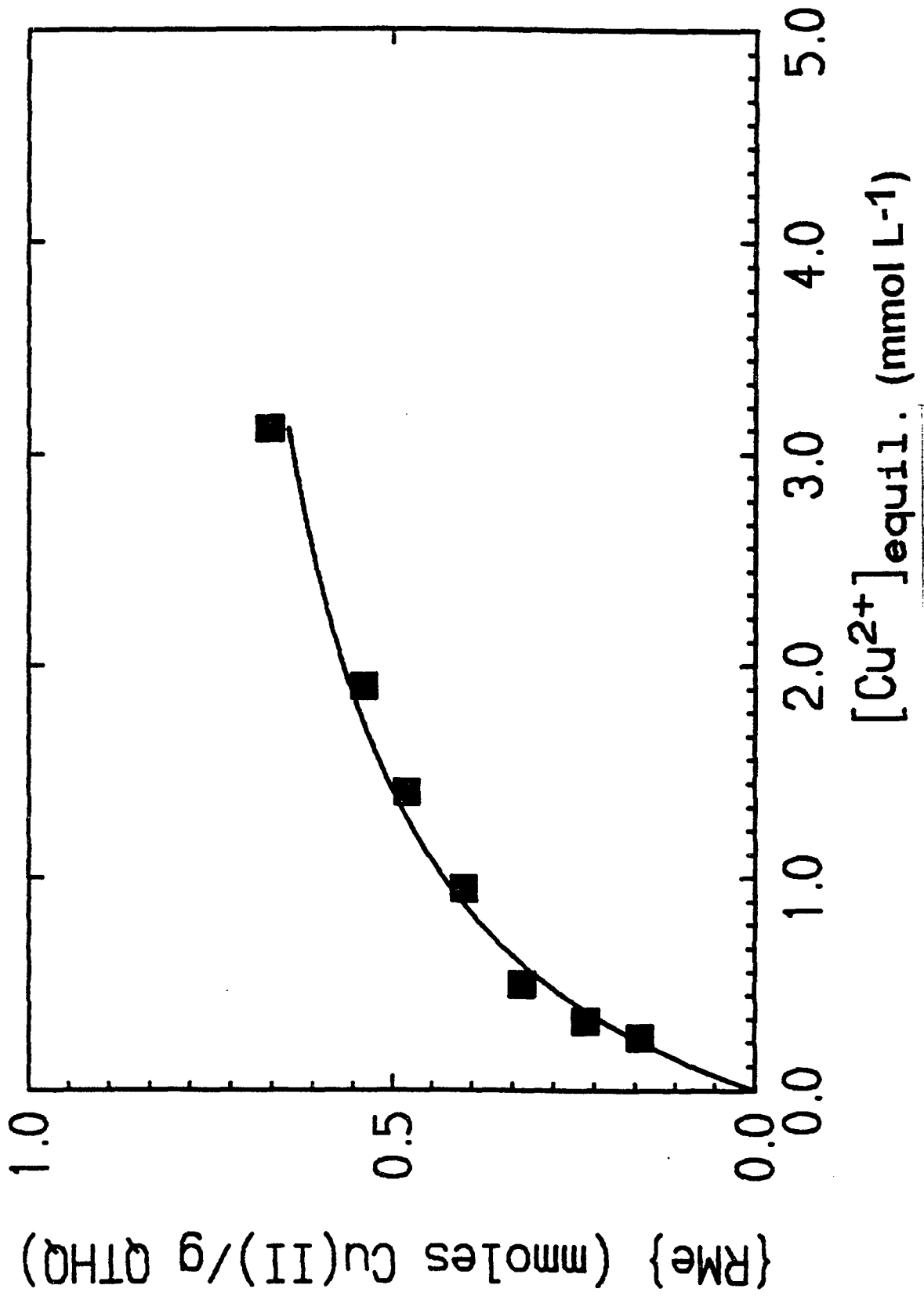


Figura 42. Isotherma de adsorção de Cu(II) pela QTHQ à 25,0 ± 0,5 °C e pH 7,0.

## CAPÍTULO V- DISCUSSÃO

### 5.1. Efeito do Solvente

A influência do solvente foi observada através dos valores das capacidades máxima de adsorção pelos íons nos diferentes sistemas. É muito difícil fazer uma predição desta interação, mas basicamente três fatores influenciam a adsorção na interface sólido-solução: interações soluto-solvente, soluto-adsorvente e solvente-adsorvente.

Avaliando os processos de adsorção nos sistemas quitina-etanol e quitina-acetona, foi observado que os valores de  $C_m$  são maiores em acetona do que em etanol. A interação de solventes polares com a superfície da quitina podem formar ligações de hidrogênio com os sítios de adsorção (grupos polares) do adsorvente e competindo assim com o soluto na adsorção. O etanol, solvente prótico com polaridade superior à acetona, tem uma interação maior com a superfície da quitina e conseqüentemente influencia na sua capacidade de adsorção. Outra consideração que deve ser feita é que o sítio provável de adsorção nos adsorventes é o grupo  $NH_2$ , considerado um sítio básico e que em termos de acidez de Lewis o etanol é muito mais ácido do que a acetona. Os íons  $Me(II)$  são classificados também como ácidos de Lewis, portanto o etanol compete com o íon metálico pelo sítio de adsorção nos adsorventes, e conseqüentemente a capacidade de adsorção neste sistema é menor do que em acetona.

### 5.2. Análise das Isotermas pelo Método do Ajuste não linear

Apesar do modelo de isoterma de Langmuir ser o mais utilizado, devido sua habilidade de ajustar os dados experimentais e sua facilidade na determinação dos parâmetros de adsorção, isto é, sua equação pode ser transformada na forma linear e assim seus dois parâmetros são facilmente estimados graficamente. Esta forma simplificada não considera que numa análise dos dados muitas vezes se revelam desvios sistemáticos da isoterma ajustada. Para a maioria das isotermas, incluindo aquelas com três ou mais parâmetros ajustáveis, não é possível estimar estes por regressão linear, e assim é necessário o uso da regressão não linear.

A transformação da equação de Langmuir na sua forma linear ignora a distribuição de erros na estimativas dos parâmetros da isoterma. Isso talvez não seja muito crítico quando os dados de adsorção estão confinados a uma faixa pequena de densidade de adsorção, mas se tornam significativos se esta faixa aumenta.

Como já foi comentado anteriormente, a isoterma de Langmuir pode ser linearizada de várias formas diferentes (tabela LXXI), e resultará em valores diferentes dos parâmetros, dependendo de que forma ela for linearizada. A melhor transformação não é necessariamente aquela que fornece o mais alto coeficiente de correlação, mas preferencialmente aquela que fornece uma distribuição normal dos erros com uma variância constante. As duas formas mais comum de linearização empregadas nos processos de adsorção foram analisadas.

Tabela LXXI. Transformação linear da isoterma de Langmuir.

<u>Transformação</u>	<u>Plote</u>	<u>Parâmetros</u>
$1/q = 1/M + (1/KM)(1/C)$	$1/q$ vs. $1/C$	$K = \text{interceção} / \text{coef. angular}$ $M = 1 / \text{interceção}$
$C/q = 1/KM + (1/M)C$	$C/q$ vs. $C$	$K = \text{coef. angular} / \text{interceção}$ $M = 1 / \text{coef. angular}$

A figura 43 e 44 ilustram as duas principais formas de linearizações da isoterma de Langmuir para o do sistema QTDH-cobre. Foi observado que tanto o coeficiente de correlação linear como o desvio padrão da curva muda conforme a linearização escolhida e isto provoca diferenças nos valores dos parâmetros de adsorção.

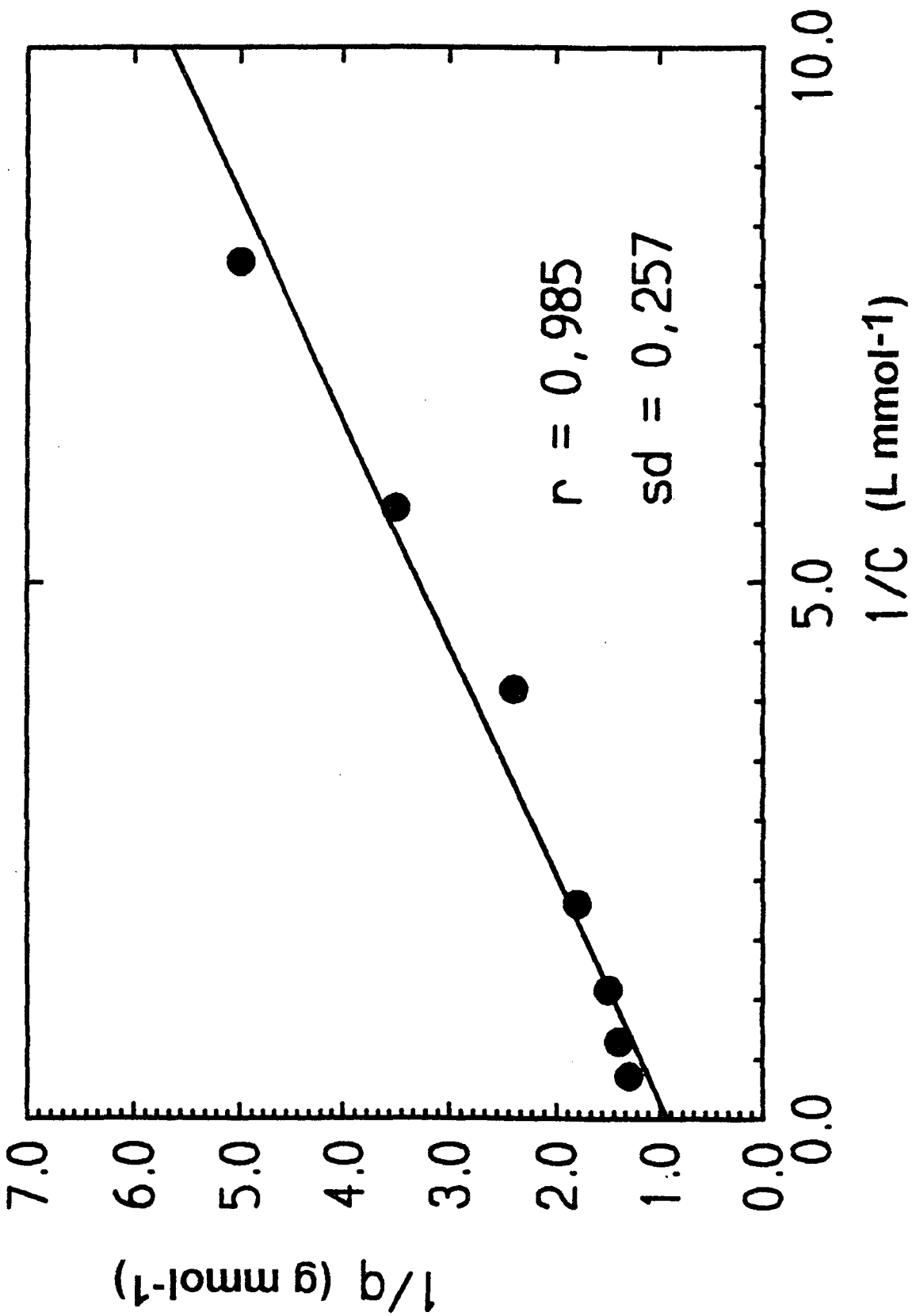


Figura 43. Plote de  $1/q$  vs.  $1/C$ , sistema Cu(II) / QTDH à  $25,0 \pm 0,5$  °C e pH 7,0.



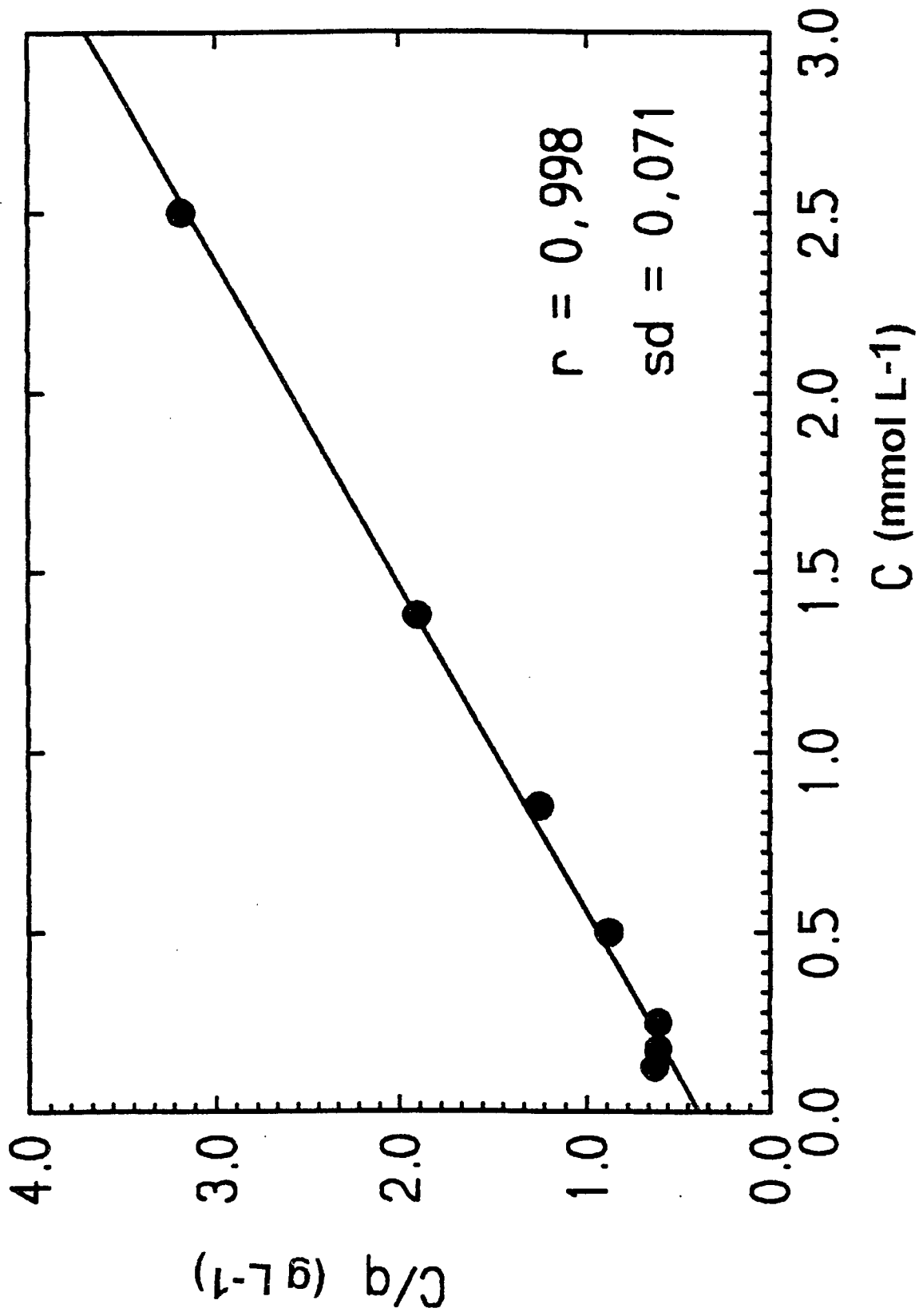


Figura 44. Plote de  $C/q$  vs.  $C$ , sistema  $\text{Cu(II)} / \text{QTDH}$  à  $25,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$  e  $\text{pH } 7,0$

Melhor do que a tentativa de corrigir as deficiências das transformações lineares, é empregar a regressão não linear, pois este método proporciona estimativas dos parâmetros sem desvios ou tendências e com uma distribuição normal dos erros e variância constante.

A figura 45 ilustra os ajustes obtidos com as equações de Langmuir (L), Langmuir-Freundlich (L-F) e Toth (T) para a adsorção de Cu(II) pela QTAC em solução aquosa. Os modelos de L e L-F forneceram ajustes razoáveis, enquanto que a isoterma de T proporcionou ajuste dos dados mais adequadamente.

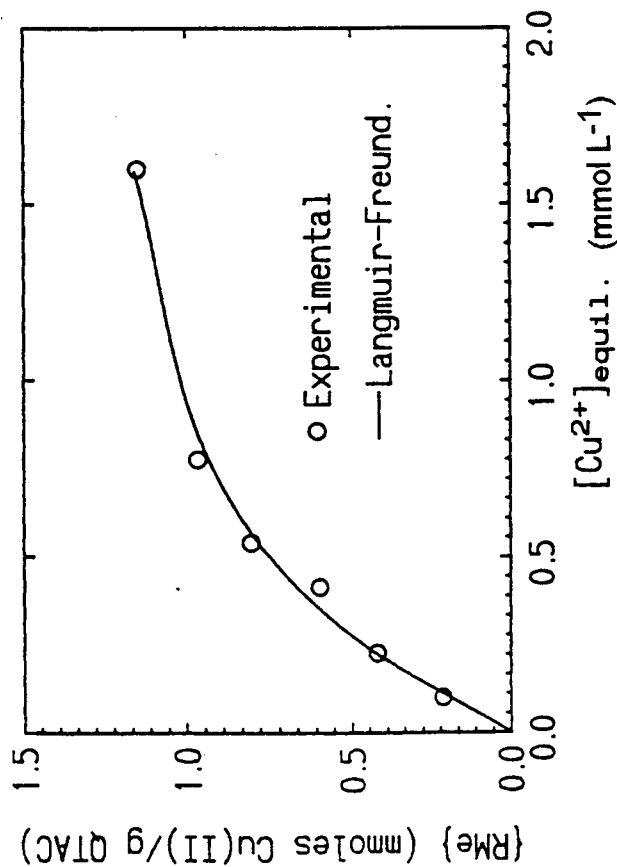
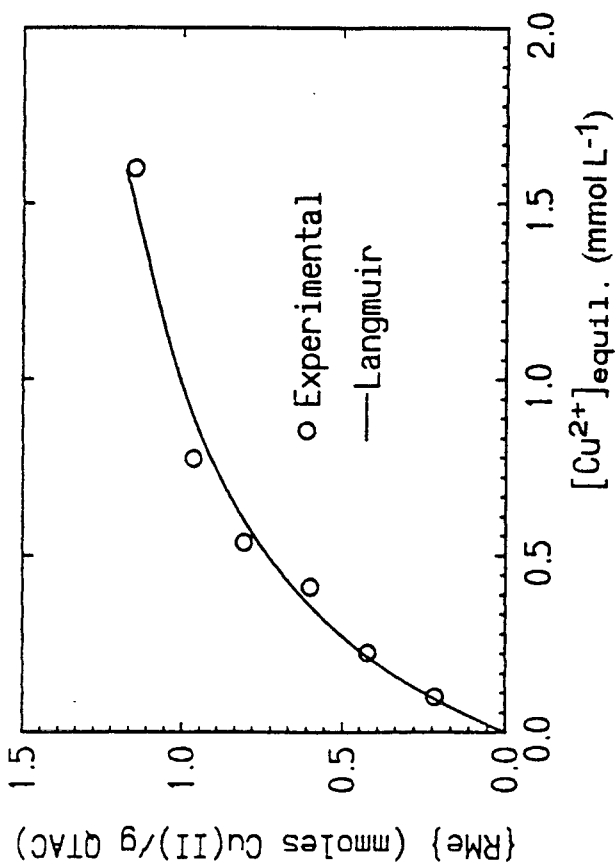
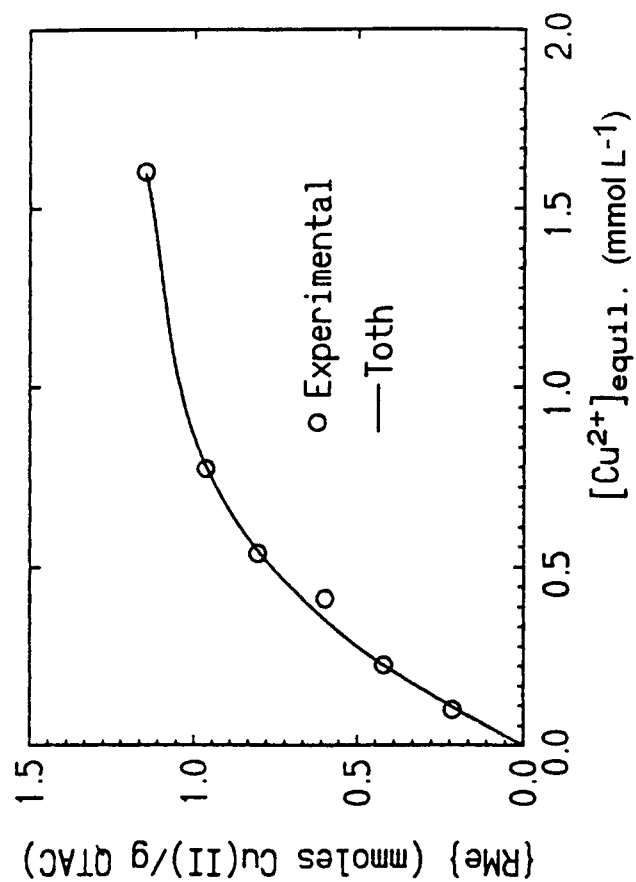


Figura 45. Ajuste dos dados de adsorção pelo método da regressão não linear, sistema Cu(II) / QTAC à 25,0 ± 0,5 °C e pH 7,0.

### 5.3. Considerações Cinéticas

Praticamente todos os sistemas estudados proporcionaram um tempo em torno de 10–20 minutos para alcançar o equilíbrio de adsorção, com exceção do sistema Cu–QTDH e Cu e Zn pela quitina em acetona, os quais foram mais lentos. O sistema Cu–QTDH apresentou equilíbrio de 60 minutos, e serão feitas algumas considerações cinéticas o qual será válido para todos os sistemas estudados.

Quitina, quitosana e derivados são considerados materiais porosos. Durante o processo de adsorção dos íons em solução pelos poros do adsorvente, existem essencialmente três estágios consecutivos envolvidos: transporte do adsorbato até a superfície externa do adsorvente, difusão do adsorbato nos poros dos adsorventes e adsorção do soluto na superfície interna do adsorvente. A etapa lenta de velocidade no processo de adsorção é que governa todo o processo. Em geral o último estágio é relativamente rápido quando comparado com os outros dois, porém a resistência externa (primeiro estágio) pode ser pequena se a agitação da solução for suficientemente alta. Portanto a etapa determinante de velocidade de adsorção é controlada pela difusão do soluto nos poros do adsorvente. Esse mecanismo tem sido postulado como etapa limite de velocidade na adsorção de outros solutos em carvão ativo<sup>(102)</sup>.

Weber e Morris<sup>(105)</sup> propuseram uma simples aproximação para a difusão de intrapartículas, onde a concentração varia quase que proporcionalmente com o tempo elevado na potência 1/2 ( $t^{1/2}$ ). A relação linear encontrada na figura 46 indica que a etapa determinante é a difusão intrapartícula. A constante de velocidade pode ser determinada a partir do coeficiente angular e o valor encontrado foi de  $(0,673 \pm 0,030)$  mmol de  $\text{Cu}^{2+} \text{ L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1/2}$ . Um equilíbrio rápido indica que estes adsorventes podem ser empregados em operações de colunas<sup>(7,77)</sup>.

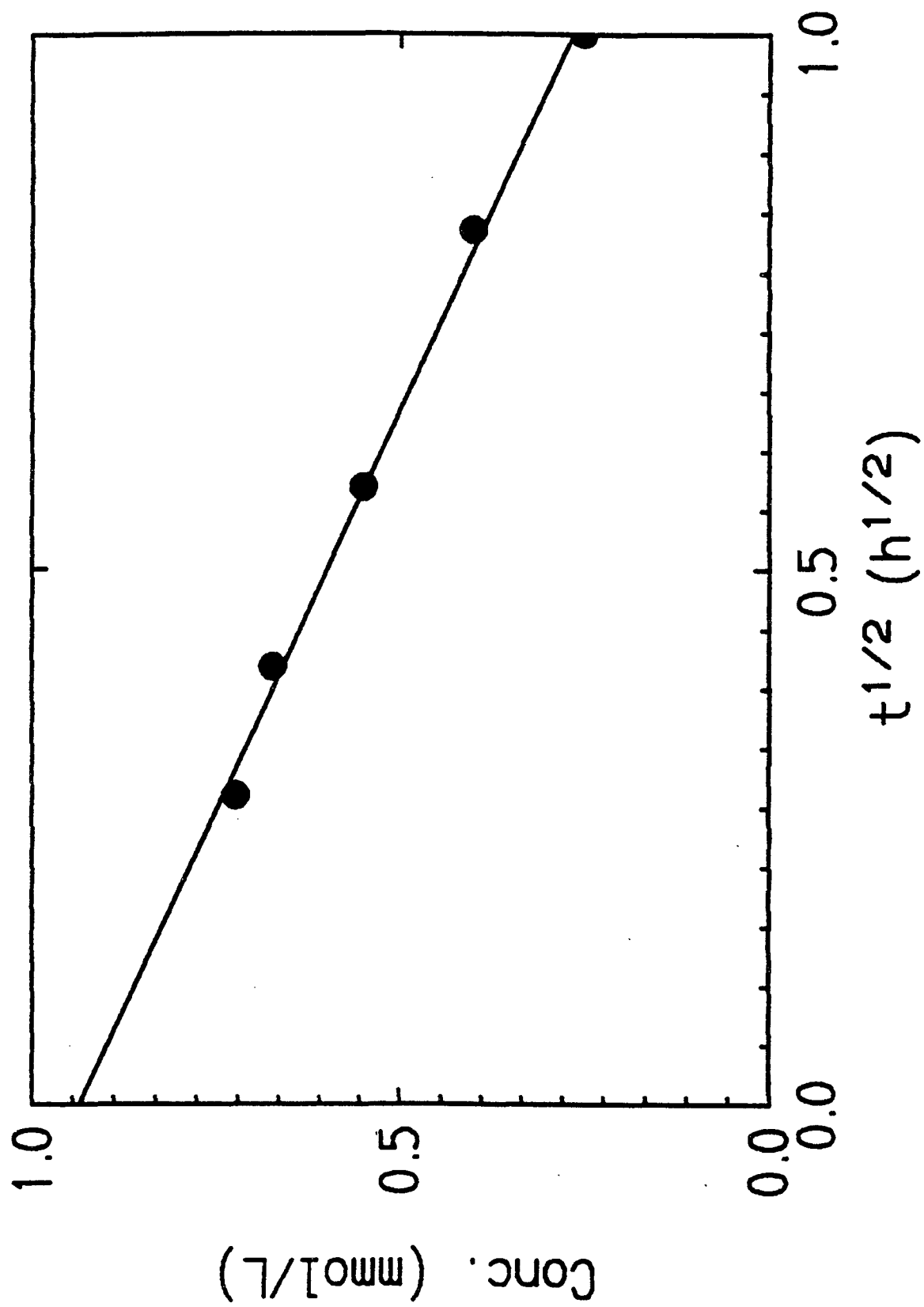


Figura 46. Velocidade adsorção Cu(II) pela QTDH plotado na escala de  $t^{1/2}$ .

#### 5.4. Capacidade Máxima de Adsorção dos Íons Metálicos pelos Polímeros

A habilidade de um polímero adsorver uma certa quantidade de íons em solução é determinada pelo conteúdo de grupos quimicamente ativos no adsorvente. O parâmetro mais importante na adsorção é sua capacidade adsortiva, que reflete a interação do metal com o adsorvente, resultando em muitos casos na formação de um complexo. Os valores de capacidade adsortiva normalmente são diferentes para cada adsorvente e devem ser equivalentes ao conteúdo de grupos quelantes.

Comparando os processos de adsorção em relação aos quatro polímeros, foi observada a seguinte seqüência na capacidade máxima de adsorção ( $C_m$ ) de cada íon metálico: para o cobre e níquel  $QTAC > QTDH > QTI > QTCL$ , para o cádmio  $QTDH > QTAC > QTCL > QTI$ , para o chumbo  $QTAC > QTDH > QTCL > QTI$  e para o zinco  $QTDH > QTAC > QTI > QTCL$ .

Analisando a seqüência obtida foi constatado que a QTAC adsorve melhor o cobre, níquel e chumbo, enquanto que a capacidade da QTDH é maior para cádmio e zinco.

Para a QTCL era esperado que sua habilidade complexante fosse maior em relação à quitina por possuir uma quantidade maior de grupos aminos na cadeia polimérica; no entanto ocorre uma inversão na capacidade de alguns metais em relação à quitina. A diminuição da afinidade do QTCL pelos íons metálicos pode ser atribuída à estrutura cross-linked que diminui a flexibilidade do esqueleto polimérico, pois este se torna uma estrutura mais rígida em relação à quitina, dificultando assim sua estrutura conformacional na formação do complexo. Outro fator que deve ser analisado, é que a quitina possui uma cadeia linear e geralmente estes polímeros possuem uma capacidade maior em função dos grupos ativos serem mais favoráveis para formar os complexos nos adsorventes durante a adsorção<sup>(50,52)</sup>.

Comparando a seqüência de capacidade dos polímeros estudados com algumas resinas comerciais foi observado que cada adsorvente possui uma seqüência própria<sup>(50,52)</sup>. Por exemplo, analisando a resina comercial Dowex A-1 em relação aos íons Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II), a seqüência nos valores de capacidade foram  $Cu > Ni > Pb > Zn$ . Para a resina obtida pela poli condensação de 8-hidroxiquinoleína e resorcinol com formaldeído sua capacidade foi  $Cu > Zn > Ni$ , para a matriz polimérica contendo poliaminas a seqüência obtida foi  $Cu > Pb > Cd > Ni > Zn$ .

Foi realizada ainda isoterma, empregando o íon  $Cu^{2+}$  com quitosana funcionalizada com 8-hidroxiquinoleína (QTHQ). Foi observado que a capacidade deste íon pela QTHQ apresentou uma boa capacidade de adsorção, aproximadamente igual a

QTDH. A tabela LXXII apresenta a capacidade máxima de adsorção (Cm) dos íons metálicos pelos adsorventes estudados neste trabalho.

Tablela LXXII. Valores de capacidade máxima de adsorção (Cm) dos íons metálicos pelos adsorventes em meio aquoso.

capacidade máxima de adsorção (Cm)					
mmol Me(II) / g polímero					
íons	QTI	QTCL	QTAC	QTDH	QTHQ
cobre	0,283	0,140	1,51	0,809	0,785
cádmio	0,0376	0,108	0,411	0,596	-
níquel	0,108	0,0899	0,358	0,299	-
chumbo	0,0950	0,117	0,651	0,551	-
zinco	0,161	0,0929	0,592	0,676	-

### 5.5. Análise dos Resultados de DSC

A decomposição térmica dos polímeros varia muito de um material para outro. Basicamente são três os produtos da degradação térmica: substâncias de dimensão molecular de monômeros ou menos, substâncias que são voláteis na temperatura de degradação mas não voláteis em temperaturas ordinárias; geralmente são fragmentos da cadeia polimérica na qual são maiores que os monômeros e finalmente resíduo não volátil que permanece insolúvel<sup>(84-85)</sup>.

As curvas de DSC dos polímeros QTCL, QTAC e QTDH mostram o comportamento térmico destes polímeros. Inicialmente o efeito endotérmico foi observado com perda de água em torno de 100 °C, seguido da decomposição térmica dos polímeros, efeito exotérmico. A quitina apresentou um comportamento diferente, dois picos endotérmicos foram observados. Provavelmente a quantidade de grupos  $\text{NHCOCH}_3$  na cadeia polimérica conferem este comportamento, ocasionando também uma temperatura mais alta de decomposição.

A tabela LXXIII apresenta os dados experimentais de decomposição térmica dos polímeros e do complexo polímero-Cu(II).

O processo de desidratação dos polímeros e dos complexos polímero-metal apresentou uma característica importante da água nestes compostos. A quantidade de calor absorvido para a liberação de água na quitosana, QTAC e QTDH foram 61,6; 58,0 e 64,0 cal/g respectivamente enquanto no complexo polímero-Cu(II) foram 66,1; 128,6 e 80,5. Penische-Covas e colaboradores<sup>(86)</sup> observaram também este mesmo efeito no complexo quitosana-Fe(III) e concluíram que o aumento no valor de  $\Delta H$  foi atribuído a água coordenada ao íon metálico, envolvendo ainda dois grupos aminos da mesma cadeia da quitosana na formação do complexo.

Após a desidratação dos polímeros, apenas um pico exotérmico foi observado para a Quitosana, QTCL, QTAC e QTDH. O comportamento térmico dos polímeros individuais difere significativamente dos complexos, isto pode ser observado na tabela LXXIII e figura 47. As curvas de DSC evidenciam uma menor estabilidade térmica para o complexo polímero-Cu(II). Entretanto para o sistema QTDH foi observado dois picos exotérmicos, um em 268,2 e outro em 300,0 °C.

A complexação de íons metálicos com ligantes imobilizados em polímeros é governado pelos micro-ambientes em torno do ligantes. Portanto a estabilidade térmica dos ligantes e dos complexos formados varia com a natureza da matriz polimérica. Complexação com o íon metálico resulta em estruturas menos estáveis e diminui a estabilidade térmica do sistema<sup>(85-86)</sup>.

Esta menor estabilidade dos complexos metálicos, quando comparada com o polímero não coordenado sugere a formação de estruturas intra e intermoleculares entre os polímeros quitosana e QTAC com o íon cobre (II). Para o sistema QTDH-Cu(II), além da estrutura intra e intermolecular, relacionadas com o pico em 268,2 °C, provavelmente esta ocorrendo a formação de um complexo 1:1 mais estável relacionado ao pico exotérmico em 300,0 °C, onde o metal está coordenado apenas a uma unidade monomérica do QTDH.



Tabela LXXIII. Resultados de decomposição térmica dos polímeros(DSC).

Polímero	$\Delta H_{\text{desidr.}}$ (cal/g)	Temp. de decomp. (°C)
quitina	-47,7	414,0
quitosana	-61,6	307,0
quitosana + Cu(II)	-66,1	280,9
QTCL	-72,9	305,0
QTAC	-58,0	302,5
QTAC + Cu(II)	-128,6	272,5
QTDH	-64,0	306,8
QTDH + Cu(II)	-80,5	268,2 e 300,0

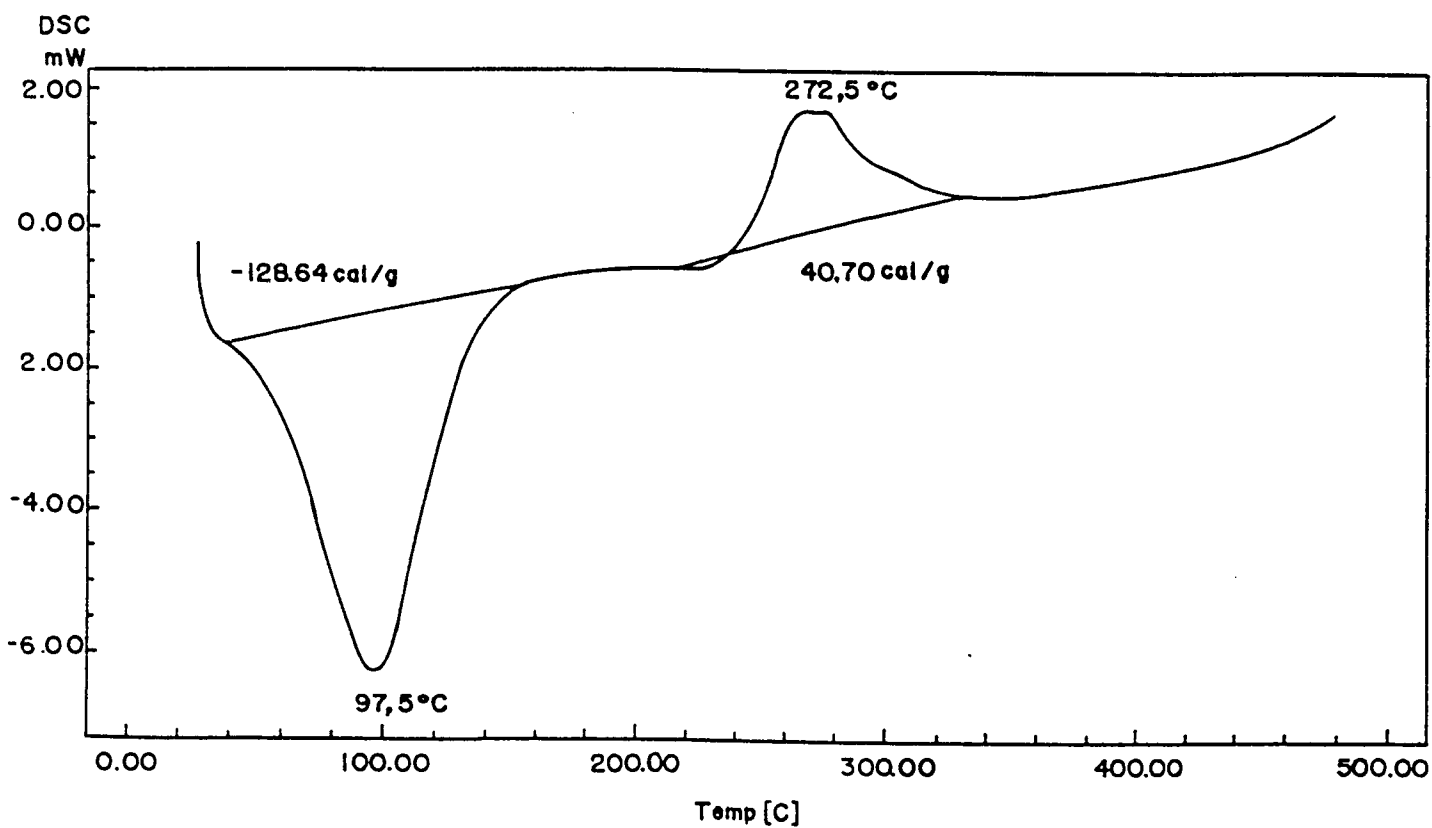
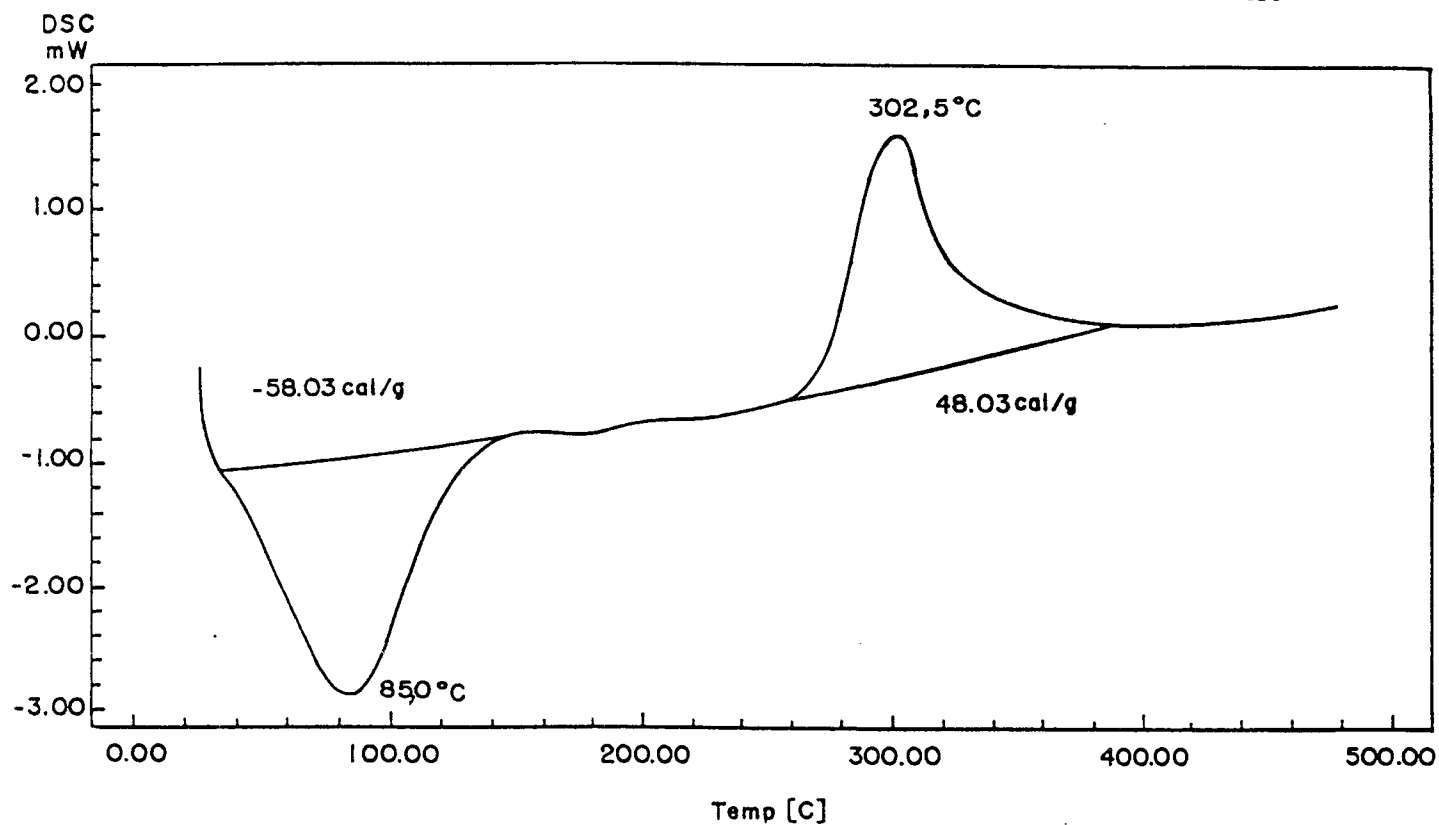


Figura 47. Curvas de decomposição térmica (DSC) da QTAC e QTAC-Cu(II)

## 5.6. Interação dos Íons Metálicos com a Superfície dos Polímeros

Estudos de complexação da quitosana por cobre têm sido estudados usando-se os métodos UV-Vis.<sup>(106)</sup> potenciométrico<sup>(107-108)</sup>, IV<sup>(109)</sup> e por EPR e CD<sup>(110)</sup>.

De acordo com Park<sup>(106)</sup>, que estudou o mecanismo de interação de  $\text{Cu}^{2+}$  com solução de quitosana e com D-glucosamina por espectroscopia UV-Vis, foi observado que a quitosana apresentou duas bandas, uma próxima de 265 nm e outra em 700 nm. Enquanto a absorvidade molar em 700 nm foi menor que  $100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , em 265 nm foi em torno de 4000. O espectro de soluções de quitosana e uma mistura contendo ambos  $\text{Cu}^{2+}$  e quitosana nas mesmas concentrações em pH 5,5 foram estudados. A diferença do espectro do complexo  $\text{Cu}^{2+}$ -quitosana, calculado a partir da absorvância da mistura e de seus componentes são analisados. A banda de absorção de complexos de  $\text{Cu}^{2+}$  envolvendo grupos aminos como ligante geralmente aparece em 265 nm, e portanto a banda em 265 nm do complexo cobre-quitosana pode ser atribuída a uma banda de transferência de carga envolvendo o grupo amino da quitosana e o íon  $\text{Cu}(\text{II})$ . Para D-glucosamina- $\text{Cu}^{2+}$  mostrou uma banda em 245 nm. A diferença no valor de  $\lambda_{\text{max}}$  foi atribuída a diferentes razões de grupos aminos na formação dos complexos, isto é 2:1 para quitosana e 1:1 para D-glucosamina.

Silva e Szpoganicz<sup>(107)</sup>, que realizaram titulações potenciométricas para a determinação das constantes de estabilidade de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  com D-glucosamina e determinaram através das espécies formadas que a estequiometria mais provável do complexo foi de 2:1 para o zinco e 1:1 e 2:1 para o níquel.

Estudos de viscosidade realizados também por Park<sup>(106)</sup> comprovaram que é possível uma complexação intramolecular e intermolecular. O estudo de viscosidade foi realizado com soluções de quitosana em várias concentrações de  $\text{Cu}^{2+}$  e em pH 5,0 e 3,5. O gráfico mostrou que a viscosidade da solução quitosana diminui ligeiramente com a adição de  $\text{Cu}^{2+}$  em pH 3,5. Entretanto em pH 5,0 inicialmente a viscosidade da solução diminui, mas aumenta com a adição de cobre. Estes resultados podem ser interpretados como uma complexação intramolecular que ocorre em concentrações menores de  $\text{Cu}^{2+}$  e uma complexação intermolecular em altas concentrações de cobre. A complexação intramolecular envolveria então dois grupos aminos de duas unidades monoméricas da mesma cadeia para um íon cobre, e a ligação intermolecular dois grupos aminos de unidades monoméricas de cadeias diferentes para a complexação do íon metálico. A figura 48 ilustra as estruturas prováveis do complexo quitosana- $\text{Cu}(\text{II})$ .

Pispisa<sup>(110)</sup> e colaboradores estudaram complexos de cobre imobilizados na quitosana e na quitosana substituída com 2-propanodióico por Ressonância

Paramagnética Nuclear (EPR) e Dicroísmo Circular (CD) para elucidar as estruturas de coordenação deste íon com os polímeros mencionados acima. Espectros de EPR apresentaram para todas amostras estudadas valores de  $g_{\parallel} > g_{\perp} > 2,04$  na qual sugerem uma geometria octaédrica distorcida tetragonalmente, piramidal de base quadrada ou geometria quadrado planar. Por outro lado os valores de  $A_{\parallel}$  (constante de acoplamento hiperfino) do Cu(II) estão na faixa de  $(176-192)10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  maiores do que nos complexos bis(amino)Cu(II), sugerindo uma extensão maior da configuração octaédrica distorcida.

O espectro EPR do Cu(II) com a quitosana substituída com 2-propanodióico em pH 8-10 apresentou dois sítios de coordenação, sendo os grupos aminos não substituídos da quitosana também um sítio efetivo de coordenação. Em pH  $\sim 4$ , os grupos aminos primário e secundário estão protonados e nestas condições somente um sítio se coordena ao íon Cu(II), isto é, somente o grupo  $\text{COO}^-$  atua como grupo quelante.

Espectros de CD do Cu(II) com a quitosana substituída com 2-propanodióico apresentou na região UV uma banda de absorção em torno de 250-270 nm, sendo sua intensidade dependente do pH e foi atribuída a banda de transferência de carga Cu-N, que esta de acordo com os estudos de ParK<sup>(106)</sup>.

Na região visível do espectro, em pH  $\sim 4,5$  apareceu uma transição d-d em torno de 720 nm com deslocamento para comprimento de onda menores em pH  $\sim 10$  com um  $\lambda_{\text{max}}$  em 650 e um ombro em 525 nm. Isto indica coordenação pelos átomos de nitrogênio quando o pH aumenta, estando em concordância com os dados de EPR. A banda em 650 nm surge em função da coordenação do Cu(II) com os sítios de coordenação dos grupos aminos no polímero, enquanto que a banda em 525 nm pode estar associada com outro sítio de coordenação, provavelmente o grupo  $\text{COO}^-$ .

Os resultados de CD estão em concordância com os de EPR sugerindo que o Cu(II) possui simetria tetragonal. A figura 49 ilustra a provável estrutura para complexação de cobre com QTAC, sendo que as moléculas de água no ápice são omitidas.

Os estudos espectroscópicos e potenciométricos realizados <sup>(106-110)</sup> com a quitosana e quitosana funcionalizada com 2-propanodióico e o íon Cu(II) sugerem a formação complexo polímero-metal, justificando a habilidade quelante dos polímeros estudados neste trabalho, quitosana e QTAC com os íons metálicos, principalmente o íon Cu(II).

Esta habilidade quelante foi comprovada pela análise das capacidades máximas de adsorção e pela análise térmica (DSC), onde foi observado que o aumento da capacidade de adsorção do QTAC (1,51 mmoles/g) em relação ao QTDH (0,809 mmoles/g). Aumenta também o valor de  $\Delta H$  de desidratação do complexo polímero-metal, QTAC (128,64 cal/g) e QTDH (80,47 cal/g), confirmando a habilidade quelante

destes sistemas. Este comportamento pode ser estendido para o ion  $\text{Ni(II)}$  que provavelmente apresenta a mesma geometria do ion  $\text{Cu(II)}$ . Os demais ions metálicos este comportamento não foi observado, sugerindo uma outra geometria, possivelmente tetraédrica.

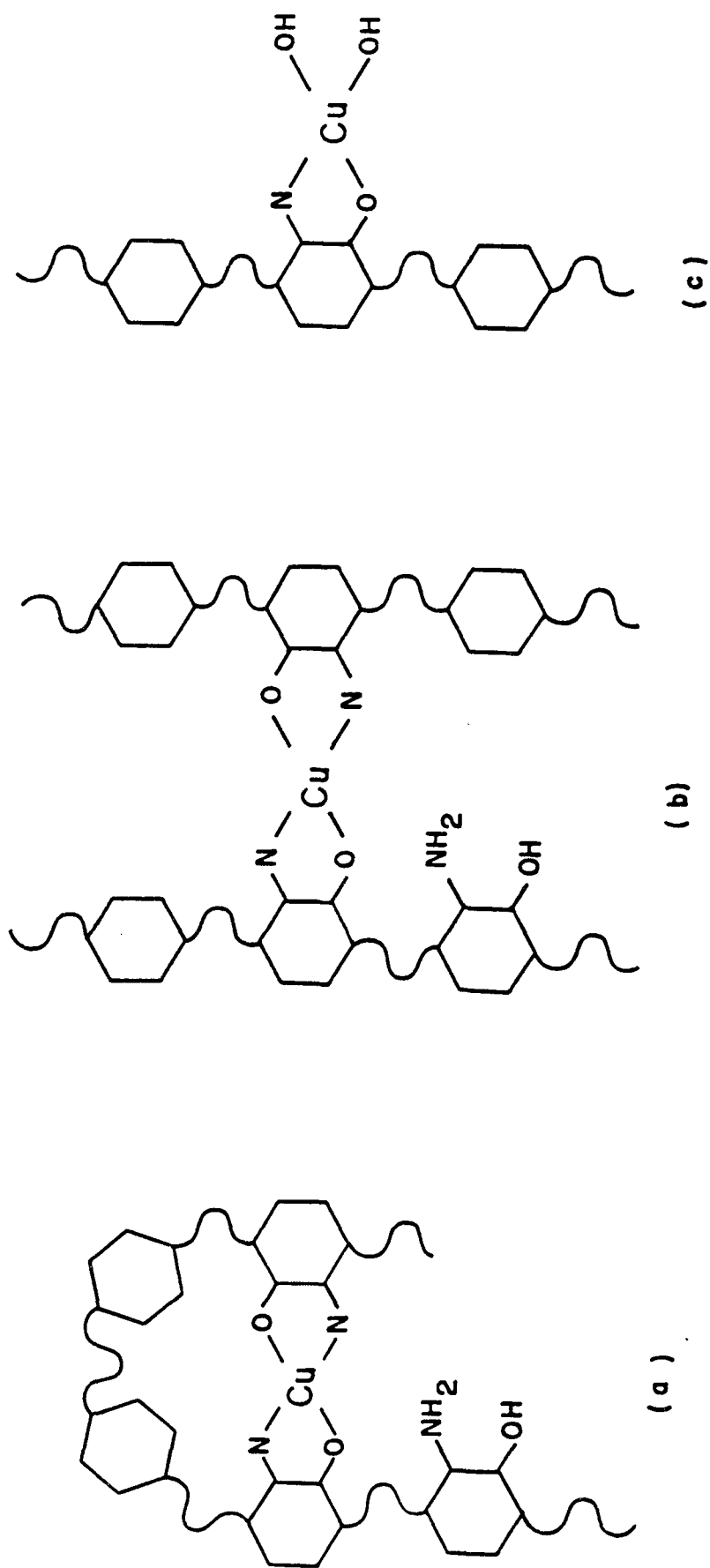


Figura 48. Quelação dos íons  $\text{Cu(II)}$  pela quitosana. (a) Intramolecular, 2:1 (b) Intermolecular, 2:1 e (c) complexo 1:1

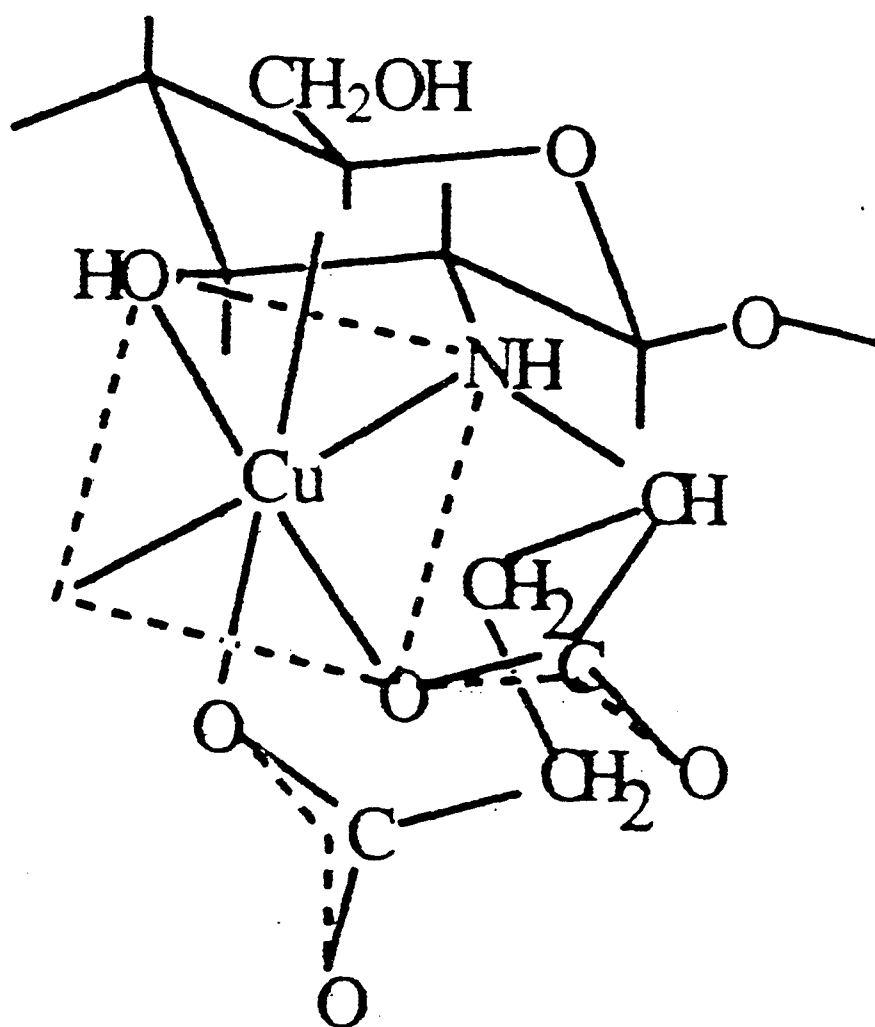


Figura 49. Estrutura provável do complexo QTAC-Cu(II)

## CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES

Em nosso trabalho a quitina e derivados foram empregados para estudos de adsorção dos íons metálicos Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II) com o objetivo de utilizá-los em futuros trabalhos como suporte cromatográfico e também para remoção de íons metálicos de águas contaminadas.

No estudo de adsorção chegamos às seguintes conclusões: nenhum modelo de isoterma é de aplicação universal; o método do ajuste não linear é o mais adequado para os ajustes dos dados experimentais de adsorção, pois proporciona uma distribuição normal de erros. Analisando as isotermas estudadas, verificou-se que todos os três modelos isto é, a isoterma de Langmuir, Langmuir-Freundlich e de Tóth forneceram ajustes razoáveis dos dados de adsorção. A capacidade máxima de adsorção ( $C_m$ ) em meio aquoso mostrou que ela foi maior na seguinte ordem QTAC > QTDH > QTCL > QTI para os íons Cu(II), Ni(II) e Pb(II) e QTDH > QTAC > QTI > QTCL para os íons Zn(II) e Cd(II).

As interações do solvente com a superfície da quitina têm influência na capacidade de adsorção, os valores de  $C_m$  foram maiores em acetona do que em etanol, sugerindo que a interação deste último é maior em função de ser um solvente prótico, podendo formar ligações de hidrogênio com os sítios ativos do polímero.

As interações dos íons Cu(II) com os grupos aminos e hidroxilas da quitosana podem formar complexos intra e intermolecular 2:1 (unidade monomérica:metal), e também complexos com estequiometria 1:1 (unidade monomérica:metal). Este comportamento pode ser estendido para os outros íons metálicos e polímeros estudados.

O conhecimento do equilíbrio de adsorção, capacidade de adsorção, seletividade dos metais, oferece a possibilidade do uso destes polímeros como adsorventes de íons nos processos de separação, pré-concentração e remoção para purificação de águas contaminadas;

Finalmente, comparando a capacidade dos polímeros QTAC e QTDH com a capacidade da resina comercial Chelex -100 para o íon cobre (1,45 mmol/g) foi observado que QTAC ~ Chelex -100 > QTDH.



**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. MUZZARELLI, R.A.A. Chitin. 1. ed., Oxoford, England, Pergamon Press Ltd, 1978.
2. MATHUR, N. K. e Narang, C. K. Chitin and chitosan, versatile polysaccharides from marine animals. J. of Chem. Educ., v. 67, p. 938-942, 1990.
3. STURGEON, R. E. ; Berman, S. S.; Willie, S. N. e Desaulniers, A. H. Preconcentration of trace elements from seawater with silica-immobilized 8-hydroxyquinoline. Anal. Chem., v. 53, p. 2337-2344, 1981.
4. HOEK, P. J. e Reedijk, Coordination of transition-metal by chelating cation-exchange resins; Co(II), Ni(II), and Cu(II) coordinated by the iminodiacetate group in Chelex-100. J. Inorg. Chem., v. 41, p. 401- 404, 1979.
5. WILLIE, S. N.; STURGEON, R. E. ; Berman, S. S. Comparison of 8-quinolinol-bonded polymer supports for the preconcentration of trace metals from sea water. Anal. Chem. Acta., v. 149, p. 59-66, 1983.
6. LUNDGREN, Joel L. e Schilt, A. A. Analytical studies and applications of ferroin Type chromogens immobilized by adsorption on a styrene-divinilbenzene copolymer. Anal. Chem. , v. 49. n. 7, p. 974-980, 1977.
7. YANG, T. C. e Zall, R. R. Absorption of metals by natural polymers generated from seafood Processing wastes. Ind. Eng. Chem. Res. Div., v. 23, p. 168-172, 1984.
8. MUZZARELLI, R. A. A. e Rocchetti, R. Trace metal removal from aqueous solutions, Ed. by R. Thompson-Boxax Holden Ltda - The Royal Soc. of Chem. p. 44-57, 1986.
9. LOPES DE ALBA, P.L.; Pacheco, M.A.; Urbina, B.; Alvarado, Y. C. Quitosana polimero natural acomplexante de iones. Bol. Soc. Chil. Qui., v. 32, n. 2, 81-87, 1987.
10. GONZALEZ-DAVILA, M.; Santana-Casiano, J. Millero, F.J. The Adsorption of Cd(II) and Pb(II) to chitin in seawater. J. of Coll. and Int. Sci., v.137, p. 103-110, 1990.
11. NAKAMURA, S.; Amano, M.; Saegusa, Y. e Sato, T. Preparation of aminoalkyl celluloses and their adsorption and desorption of heavy Metal ions. J. of Applied Polym. Sci., v. 45, p. 265-271, 1992.
12. RETNAKARAN A. Chitin in nature and technology. Ed. by R. A. Muzzarelli, C. Jeuniaux e G. W. Gooday, Plenum Press, New York, p. 147-161, 1985.
13. HACKMAN, R. H. Studies on chitin. Aust. J. Biol. Sci., p.168-178, 1953.

14. MASRI, M. S. e Randeli, V. G. Proceedings of the first International conference on chitin/ chitosan, Mit Sea Grant; 277, 1978 apud YANG, T. C. e Zall, R. R. Absorption of metals by natural polymers generated from seafood Processing wastes. Ind. Eng. Chem. Res. Div., v. 23, p. 168-172,1984.
15. BROUSSIGNAC, J. Un haut polymère naturel peu connu dans l'industrie le chitosane, Chim. Ind. Gén. Chim., v. 99, n. 9, 1241-1247,1970.
16. HAYES, E. R. e Davies, D. H. "Proceedings of the first international conference on chitin/chitosan", ed. by R. A. Muzzarelli and E. R. Pariser, MIT Sea Grant Report 78-7,406,1978 apud DOMSZY, J. G. e Roberts, A. F. Evaluation of infrared spectroscopic technique for analysing chitosan. Makromol. Chem., v. 186, p.1671-1677, 1985.
17. MOORE, G. K.; Roberts, G. A. F. Determination of the degree of N-acetylation of chitosan. Int.J. Biol. Macromol., v. 2, p. 115-116,1980.
18. DOMSZY, J. G. e Roberts, A. F. Evaluation of infrared spectroscopic technique for analysing chitosan. Makromol. Chem., v. 186, p.1671-1677, 1985.
19. LEPRI, L. ; Desideri, P. G. e Tanturli, G. Chromatographic behavior of inorganic ions on chitosan thin layers and columns. J. of Chromatogr., v. 147, p. 375-381, 1978.
20. CARUNCHIO, V. ;Girelli, A. M. e Messina, A. Chitosan-coated silica gel as support in hight-perfomance liquid chromatography. Chromat., v. 23, n. 10, 731-735, 1987.
21. LOCKE, D. C., Schmermund, J. T. e Banner, B. Bonded stationary phases for chromatography. Anal.Chem. , v. 44, p. 90-92, 1972.
22. KIKLAND, J. J. e Destefans, J. J. Controlled surface porosity supports with chemically-bonded organic stationary phases for gas and liquid chromatography J. Chromatogr. Sci., v. 8, n. 6, p. 309-314, 1970.
23. LOCKE, D. C. Chemically bonded stationary phases for liquid chromatography. J. Chromatogr. Sci., v. 11, n. 3, 120-128, 1973.
24. BAILEY, D. C. e Langer, S. H. Immobilized transition carbonyls and related catalysts. Chem. Rev., v. 81, p. 109-148, 1981.
25. MOSBACH, K. Enzymes bound to artificial matrixes. Sci. Am., v. 224, n. 3, 26-33,1971.
26. LEIGH, G. J. e Picket, C. J. Electrochemical behavior of organitrile dinitrogen complex of molybdenum and tungsten and anchoring of a dinitrogen complex to a an electrode surface. J. Chem. Soc. Dalton Trans., v. 1797-1800, 1977.

27. RODRIGUES, C. A.; Fávere, V. T. Stadler, E. e Laranjeira, M. C. M. Pre-concentration of anions on poly(N-acetyl-D-glucosamine) derivative-modified carbon paste electrode. J. Braz. Chem. Soc., v. 4, n.1, p.14-16, 1993.
28. OTHMER, k. Enciclopédia of chemical-technology, 3ed. J. Wiley, New York, v. 16, p. 768-825, 1978.
29. KERBY, R. E. e Knobloch, L. Strength characteristics of glass-ionomer cements. Coper. Dens., v. 17, p. 170-174, 1992.
30. TONG, P.; Baba, Y.; Adachi, Y. e Kawazu, K. Adsorption of metal ions a new chelating ion-exchange resin chemically derived from chitosan. Chem. Lett., p. 1529-1532, 1991.
31. HIRANO, S.; Matsuda, N.; Miura, O. e Iwaki, H. Some N-aryllidenechitosan gels. Carbohyd. Res., v.71, p. 339-343,1979.
32. HIRANO, S.; Matsuda, N.; Miura, O. e Tanaka, T. N-Methylenchitosan gels, and some of their properties as media for gel chromatography. Carbohyd. Res., v.71, p. 334-348,1979.
33. KURITA, K. Chitin in nature and technology, ed. by R. A. Muzzarelli, C. Jeuniaux e G. W. Gooday, Plenum Press New York , p. 287-293,1985.
34. LEE, D. W.; Halman, M. Selective separation of nickel(II) by dimethylglyoxime-treated polyurethane foam. Anal. Chem., v. 48, p. 2214-2218, 1976.
35. MAEDA, H. e Egwa, H. Studies of selective adsorption resins. XXV. Preparation of macroreticular chelating resins containing aminomethylphosphonic acid groups from methyl methacrylate/ divinylbenzene copolymer beads and their adsorption capacity. J. of Appl. Polym. Sci., v. 33, 1275-1281,1987.
36. LEYDEN, D. E.; Luttrell, G. H.; Nonidez, W. K.; Werho, D. B. Preconcentration of certain anions using reagents immobilized. Anal. Chem. , v.48, p. 67-70, 1976.
37. LEYDEN, D. E.; Luttrell, G. H. Preconcentration of trace metals using chelating groups immobilized via silylation. Anal. Chem., v. 47, p. 1612-1617, 1975.
38. HERCULES, D. M.; Cox, L. E.; Onisick, S.; Nichols, G. D.; Carver, J. C. Anal Chem., v. 45, p. 1973-1975, , 1973. apud STURGEON, R. E. ; Berman, S. S.; Willie,S. N. e Desaulniers, A. H. Preconcentration of trace elements from seawater with silica-immobilized 8-hydroxyquinoline. Anal. Chem., v. 53, p. 2337-2344,1981.
39. MOYERS, E. M.; Fritz, J. S. Preparation and analytical applications of a propylene diaminetetracetic acid resin. Anal. Chem., v. 49, p. 418-423, 1977.

40. LUNDGREN, J. L.; Schilt, A. A. Analytical studies and applications of ferriin type chromogens immobilized by adsorption on a styrene-divinylbenzene copolymer. Anal. Chem., v. 49, n. 7, p. 974-980, 1977.
41. BAUMAN, A. J.; Weetail, H. H.; Weliky, N. Coupled ligand chromatography applications to trace element collection and chracterization, Anal Chem., v. 39, p. 932-934, 1980.
42. GROTE, M. e Kettrup, A. Ion-exchange resins containing S-bonded dithizone and dehydrodithizone as functional groups. Anal. Chim. Acta, v. 201, 95-107, 1987.
43. ISSHIKI, K. ;suji, F. e Kuwamoto, T. Preconcentration of trace metals from seawater with 7-dodeceny-8-quinolinol impregnated macroporous resin. Anal. Chem., v. 59, p. 2491-24-95, 1987.
44. VERNON, F.; Eccles, H. Chelating ion-exchangers containing 8-hydroxyquinoline as functional group. Anal. Chim. Acta, v. 63, n. 2, 403-414, 1973.
45. SLOVAK, Z.; Slovakova, S.; Smrz, M. Analytical properties of hydrophylic glycol methacrylate polymers with chemically bound-hydroxyquinoline. Anal. Chim. Acta, v. 75, n. 1, p. 127-138, 1975.
46. BUANO, J. A.; Karin, R. W.; Fasching, j. L. Rapid precipitation of trace metals from hight saline matrices by poly-5-vinyl-8-hidroxyquinoline Anal Chem., v. 47, n. 12, 1926-1930,1975.
47. HILL, J. M. Silica gel as an Insoluble carrier for the Preparation of Selective Chromatographic Adsorbents. The Preparation of 8-Hydroxyquinoline Substituted Silica Gel for the Chelation Chromatography of some Trace Metals. J. Chromatogr., v. 76, p. 455-458, 1973.
48. RISNER, C. H. e JEROZEK, J. R. The chromatographic interaction and separation of metal ions 8-quinolinol stationary phases in several aqueuos eluents. Anal. Chim Acta., v. 186, p. 233-245, 1986.
49. MOORHEAD, E. D.; Davis, P. H. Glass-immobilized 8-hydroxyquinoline for separation of trace metals from base electrolytes used for anodic stripping analysis. Anal. Chem., v. 46, p.1879-1880, 1974.
50. MYASOEDOVA, G. V. e Savvin, S. B. Chelanting Sorbents in Analytical Chemistry, CRC Crit. Rev. in Anal. Chem., v.17, p.1-63, 1986.
51. SCHMUCKLER, G. Chelating Resins-Their Analytical Properties and Applications. Talanta, v.12, p. 281-291, 1965.ol.
52. SAHNI, K. S. e Reeduk, J. Coordination Chemistry of Chelating Resins and ion Exchangers. Coord. Chem. Rev., v. 59, p. 1-139, 1984.

53. PARRISH, J.R., Chelanting resins from 8- hydroxyquinoline. Anal. Chem., v. 86, p. 1890-, 1982.
54. HOEK, P. J. e Reedijk, Coordination of Transition-Metal by Chelating Cation-Exchange Resins; Co(II), Ni(II), Zn(II) and Cu(II) Coordinated by the 8-Quinolinol group in Spheron Oxine 1000. J. Inorg. Chem., v. 42, p. 1759-1765, 1980
55. SLOVAK, Z. e Toman, J. Use of hydrophylic glycolmethacrylate gels with bound 8-hydroxyquinolina in trace analysis. Fres. Z. Anal Chem., v. 278, p. 115-, 1976.
56. WARSHAWSKY, A. e Kahana, N., Temperature-regulated release of alkali metal salts from novel polymeric crown ether complexes. J Am. Chem. Soc., v. 104, p. 2663-2664, 1982.
57. BAES Jr., C. F. e Mesmer, R. E., The Hydrolysis of cations. Ed. John Wiley & Sons, New York, 1976.
58. BERECKI-BIEDERMANN, C. ; Biedermann, G. e Sillén, L. G., Report to Analytical Section, IUPAC, julho, 1953 apud BAES Jr., C. F. e Mesmer, R. E., The Hydrolysis of cations. Ed. John Wiley & Sons, New York, 1976.
59. OHTAKI, H. Ionic equilibria in mixed solvents. III. Hydrolysis of copper (II) ion in a 0,2 mole fraction dioxane water mixture. Inorg. Chem. v.7, n. 6, p. 1205-1208, 1968.
60. KAKIHANA, H. ; Amaya, M. e Maeda, M. The hydrolysis of copper (II) ion in heavy water. Bull Chem. Soc. Japan , v. 43, p. 3155-3158, 1970.
61. TOMA, H. E., Química Bioinorgânica. Secretaria dos Estados Americanos, São Paulo, SP, Brasil, 1984.
62. BIEDERMANN, G. e Ciavatta, L. , Acta Chem. Scand., v. 16, p.221, 1962 apud BAES Jr., C. F. e Mesmer, R. E. The Hydrolysis of cations. Ed. John Wiley & Sons, New York, 1976.
63. PERRIN, D. D. The hydrolysis of metal ions. Part IV. Nickel (II). J. Chem. Soc., p. 3644-3648, 1964.
64. BOLZAN, J. A. et al Anal. Asoc. Quim. Argent. , v. 52, p. 183, 1964. apud BAES Jr., C. F. e Mesmer, R. E. The Hydrolysis of cations. Ed. John Wiley & Sons, New York, 1976.
65. SHANKAR, J. e De Souza, B. C. Aust. J. Chem., v.16, p. 119, 1963. apud BAES Jr., C. F. e Mesmer, R. E. The Hydrolysis of cations. Ed. John Wiley & Sons, New York, 1976.
66. PARKER, A. J. , The effects of solvation on the properties of anions in, dipolar aprotic solvents. Quart. Rev., v. 16, p.163 , 1962.

67. TCHOUBAR, B. , Quelques aspects du role de solvents en chimie organique. Bull. Soc. Chim. France, p. 2069, 1964.
68. PARKER, A. J. Protic-aprotic solvent effects on rates of bimolecular reactions. Chem. Rev. , v. 69, p. 1 (1969)
69. AGAMI, C. Le Dymethylsulfoxide en chimie organique. Bull. Soc. Chim. France, p.1021, 1965
70. GUSHIKEM, Y. e Moreira, J. C. Adsorption of  $MX_2$  (M = Mn, Ni, Cu, Zn, e Cd: X = Cl, Br and I) and  $FeCl_3$  by modified silica surface with imidazolypropyl group. J. of Coll. Int. Sci., v. 107, n. 1, 70-74, 1985.
71. KUBOTA, L.; Moreira, J. C. Gushiken, Y. Adsorption of metal ions from ethanol on a iminosalicylic-modified silica gel. Analyst, v. 114, p. 1385-1388, 1989.
72. COSTA, C. M. M. e Pesco, C. Adsorção de Ni(II), Cu(II), Zn(II) e Cd(II) sobre a superfície de sílica gel modificada com grupo N-acil, N'-benzoiltiouréia em soluções etanólicas. Quimica nova, v. 16. n.1,p. 18-21, 1993.
73. POTGIETER, J. H., Adsorption of methylene blue on activated carbon. J. Chem. Educ., v. 68, n. 4, p. 349-350, 1991.
74. KINNIBURGH, D. G. General purpose adsorption isotherms. Environ. Sci. Technol. v. 20, p. 895-904, 1986.
75. DELGADO Garcia, R. A.; Cotoruelo Minguez e Rodriguez, J. J. Estudio del equilibrio de adsorcion de tensioactivos anionicos mediante resinas poliméricas amberlite XAD. Anal. Quim., v. 88, p. 479-485, 1992.
76. MUZZARELLI, R. A. A.; Weckx, M.; Filippini, O. e Sigon, F. Removal of trace metal ions from industrial waters, nuclear effluents and drinking water, with the aid of cross-linked N-carboxymethyl chitosan. Carbohyd. Polym. v. 11, p. 293-306, 1989.
77. PENINICHE-COVAS, C.; Alvarez, L. W. e Argülles-Monal, W. The adsorption of mercuric ions by chitosan. J. of App. Polym. Sci., v. 46, p. 1147- 1150, 1992.
78. ADAMSON, A. W., Physical Chemistry of Surfaces, 3 ed., John Wiley & Sons, New York, 1976.
79. WILKINSON, G. N. Statistical estimations in enzyme kinetic. Biochem J., v. 80, p. 324-332, 1961.
80. DOWD, J. E.; Riggs, D. S. A comparison of estimates of Michaelis-Menten kinetic constants from various linear transformations. J. Biolog. Chem. v. 240, p. 863-869, 1965.
81. COLQUHOUN, D. J. R. Stat. Soc. Ser. C , v. 18, p. 130-140, 1969 apud KINNIBURGH, D. G. General purpose adsorption isotherms. Environ. Sci. Technol. v. 20, p. 895-904, 1986.

82. GUSHIKEN, Y., Alguns fatores que influenciam a adsorção de uma espécie química pela sílica organofuncionalizada. Química Nova, v. 14, n. 3, p 175-178, 1991.
83. STRELOW, F. W. E. Comparative distribution coefficients for some elements with a macroporous cation exchange resin in HNO<sub>3</sub> and HCl. Solv. Ext. and Ion exch., v. 6, n. 2, p. 323-334, 1988.
84. BRANDRUP, J. e Immergut, E. H., Polymer Handbook. 2. ed. , John Wiley & sons, New York, 1975.
85. MCNAUGHTON, J. C., Differential scanning calorimetry, Reprinted from IRS; Physical chemistry series 2, v. 10, 1975.
86. NIETO, J. M.; Peniche-Covas, C. e Del Bosque, J. Preparation and characterization of a chitosan-Fe(III) complex. Carbohyd. Polym., v. 18, p. 221-224, 1992.
87. SCHWARZENBACH, G. e Flaschka, H., Complexometric Titrations, 5 ed., Ed. Methuen & LTD, 1968.
88. BRUNAUER, S. Emmet, P. H. e Teller, E. J. Amer. Chem. Soc., 60, 309 - , 1938 .
89. BAGGIO, O.C.; Stadler, E. e Laranjeira, M.C.M. Extração e preparação de quitina e quitosana. Estudos de reações de copolimerização de enxerto. Rev. Quim. Ind., v. 57, n. 672, p. 9-12, 1989..
90. RIGBY, G. W. Chemical Products and Process of Preparing the Same. U. S. 2, 072, p. 771, 1936. Apud MUZZARELLI, R. A. Chitin. Oxford, Pergamon Press, 1977.
91. SANNAN, T.; Kurita, K.; Ogura, K. e Iwakura, Y. Studies on chitin: 7. I. r. spectroscopic determination of degree of deacetylation. Polymer, v. 19, p. 458-459. 1978.
92. MIYA, M.; Iwamoto, R.; Yoshikawa, S. e Mima, S. I. r. spectroscopic determination of CONH content in highly deacylated chitosan. Int. J. Biol. Macromol., v. 2, 323-324, 1980.
93. KURITA, K.; Koyama, Y.; Inoue, S. e Nishimura, S. I. ((Diethylamino)ethyl)chitins: preparation and properties of novel aminated chitin derivatives. Macromol., v. 23. n.11, p. 2865-2869, 1990
94. PEARSON, F. G. ; Marchessault, R. H. e Liang, C. Y. Infrared spectra of crystalline polysaccharides. V. Chitin. J. Polym. Sci., v. 43, p. 101-116, 1960.
95. LIANG, C. Y. e Marchessault, R. H. Infrared of crystalline polysaccharides. I. Hydrogen bond in native celluloses. J. Polym. Sci. v. 37, p. 385-395, 1959.

96. IAMASSAKI, A. Solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy of metal coordination complexes and organometallics. Coord. Chem. Rev. v. 109, p. 107-123, 1991.
97. PERLIN, A. S.; e Hamer, G. K. Characterization of carbohydrate polymers by carbon-13 NMR spectroscopy. Carbon-13 NMR in Polym. Sci. - ACS Sympos., p. 123-145, 1979.
98. HIRANO, S.; Sakaguchi, T. e Kuramitsu, K., N-alanyl and some N-(N'-aryl) glycol derivatives of chitosan. Carbohydr. Polym., v. 19, p. 135-138, 1992.
99. LARM, O.; Larsson, K.; Scholander, E.; Meyer, B. e Thiem, J. Analysis of bromine-oxidised dextran by  $^{13}\text{C}$ -N. M. R. spectroscopy. Carbohydr. Res., v. 91, p. 13-20, 1981.
100. HIMMLSBACH, D. S.; Barton, F. E. e Akin, D. E., Comparison of responses of  $^{13}\text{C}$  NMR and NIR diffuse reflectance spectroscopies to change in particle size and order in cellulose. Appl. Spect., v. 40, n.7, p.1054-1058, 1986.
101. EARL, L. W. e Vander Hart, D. L.,  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of cellulose polymorphs. J. of the Amer. Chem. Soc., v.102, n.9, p.3249-3252, 1980.
102. HIRAI, A.; Horii, F. e Kitamaru, R., CP/MAS  $^{13}\text{C}$  NMR study of never-dried cotton fibers. J. of Polym. Sci.: Part C: Polym. Letters, v. 28, p. 357-361, 1990.
103. MUZZARELLI, R. A. A. e Tanfani, F. The N-permethylation of chitosan and the preparation of N-trimethyl chitosan iodide. Carbohydr. Polym. v. 5, p. 297-307, 1985.
104. LOEWENSCHUSS H. e Schumuckler, G. Chelating properties of the chelating ion exchanger Dowex A-1. Talanta, v. 11, p.1399-1408, 1964.
105. WEBER, W. J. e Morris, J. C. J. San. Eng. Div. Proc. ASCE, v. 89, p. 31, 1963 apud YANG, T. C. e Zall, R. R. Absorption of metals by natural polymers generated from seafood Processing wastes. Ind. Eng. Chem. Res. Div., v. 23, p. 168-172, 1984.
106. PARK, J. W. e Park, M. Mechanism of metal Ion Binding to Chitosan in Solution. Cooperative Inter- and Intramolecular Chelations. Bull. of Korean Chem. Soc., v. 5 n. 3, p. 108-112, 1983.
107. SILVA, M. R. Determinação das Constantes de Formação de alguns Complexos de Ligantes e metais Biologicamente Ativos. Florianópolis, 1987. Dissertação (mestrado em ciências) - Universidade Federal de Santa Catarina.
108. DOMARD, A., pH and c. d. measurements on a fully Deacetylated chitosan: application to  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -polymer interactions. Int. J. Biol. Macromol., 1987, v. 9, p. 98-103, 1987.



109. NISHI, N.; Nishimura, M. Y.; Hasegawa, O. e Tokura, S., Highly phosphorylated derivatives of chitin, partially deacetylated chitin and chitosan as new functional polymers: metal binding property of the insolubilized materials. Int. Biol. Macromol., v. 9, p. 109-114, 1987.
110. CHIESSI, E.; Paradossi, G.; Venanzi, M. e Pipisa, B. Copper complexes immobilized to chitosan. J. of Inorg. Biochem., v. 46, p. 109-118, 1992.