

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA,

**REMOÇÃO SELETIVA DE NÍQUEL (II) EM CÁPSULAS DE  
QUITOSANA / ÁLCOOL POLIVINÍLICO ADSORVIDAS  
COM O AGENTE QUELANTE DIMETILGLIOXIMA**

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA  
CATARINA PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM QUÍMICA

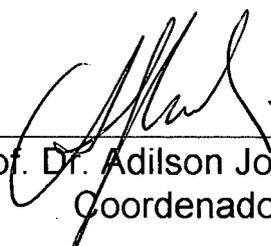
**SIMONE FIORI**

FLORIANÓPOLIS  
SANTA CATARINA-BRASIL  
NOVEMBRO / 1996

REMOÇÃO SELETIVA DE NÍQUEL (II) EM CÁPSULAS DE  
QUITOSANA/ÁLCOOL POLIVINÍLICO ADSORVIDAS COM O AGENTE  
QUELANTE DIMETILGLIOXIMA.

**SIMONE FIORI**

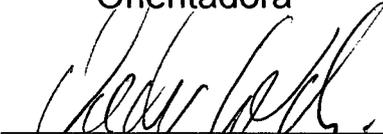
Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do grau de "Mestre em Química", especialidade em Físico-Química, e aprovada em sua forma final pelo orientador e demais membros da banca examinadora.

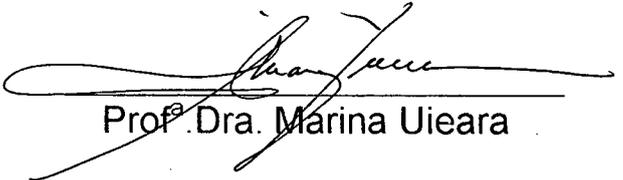
  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Adilson José Curtius  
Coordenador

  
\_\_\_\_\_  
Prof.ª Dra. Marilene Klug  
Orientadora

**BANCA EXAMINADORA:**

  
\_\_\_\_\_  
Prof.ª Dra. Marilene Klug  
Orientadora

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Valdir Soldi

  
\_\_\_\_\_  
Prof.ª Dra. Marina Uieara

**AOS MEUS PAIS E AO  
MEU FILHO RODRIGO**

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus por mais uma etapa concluída da minha caminhada.

À minha família pelo apoio, dedicação e compreensão e aos meus amigos pela força dedicada a mim e ao meu filho Rodrigo.

À professora Marilene Klug por sua orientação, amizade, compreensão e apoio.

Aos professores do grupo QUITTECH: Mauro Laranjeira, Valfredo, Maria de Nazaré, à secretária do grupo Carla e aos colegas de trabalho.

Aos colegas e aos funcionários do curso de Pós-Graduação, em especial à Graça, Jadir, Marcilene e Jucélia.

A Banca Examinadora, pela sua dedicação à correção deste trabalho e sugestões para melhorar e complementar o mesmo.

À UFSC, CAPES, FNMA e UEM.

## ÍNDICE GERAL

Abreviaturas	iv
Índice de Estruturas e Figuras	v
Abstract	vii
Resumo	1

### I - Introdução Teórica

	Introdução geral	2
1.1)	Quitina	6
1.2)	Quitosana	8
1.3)	Grau de desacetilação da QTS	10
1.4)	Propriedades e Toxicologia do Níquel	11
1.5)	Dimetilgloxima	12
1.6)	Álcool Polivinílico	14
1.6.1)	Estrutura e Cristalinidade	15
1.6.2)	Propriedades Físicas	15
1.6.3)	Propriedades Químicas	16
1.6.4)	Aplicação, Toxicologia e Economia	16
1.7)	Cápsulas	16
1.8)	Microcápsulas	18
1.9)	Estudo da adsorção	20

	<b>II - Objetivos</b>	<b>24</b>
--	-----------------------	-----------

### **III - Parte Experimental**

3.1)	Reagentes	25
3.2)	Materiais e Equipamentos	25
3.3)	Síntese da QTS	26
3.4)	Grau de Desacetilação da QTS	26
3.5)	Preparação das Soluções	29
3.5.1)	Blenda Polimérica	29
3.5.2)	Solução Coagulante	29
3.5.3)	Solução Formalizante	29
3.6)	Preparação das cápsulas	30
3.7)	Adsorção da DMG	32
3.7.1)	Dessorção da DMG	32
3.8)	Cinética de adsorção	33
3.9)	Isotermas de adsorção	33
3.10)	Determinação do Ni(II)	33
3.12)	Espectroscopia de infravermelho	34
3.12)	Análise de DSC e TGA	35
3.13)	Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura	36

### **IV - Resultados e Discussão**

4.1)	Espectros de IV	37
4.1.1)	Espectro da QTS	37
4.1.2)	Espectro do PVA	38
4.1.3)	Espectro da blenda	39
4.2)	Análise de DSC/TGA	40
4.3)	Estudo da Adsorção	44

4.3.1)	Cinética de Adsorção	44
4.3.2)	Isotermas de adsorção	45
4.3.3)	Dessorção da DMG	48
4.4)	Determinação do Ni(II)	49
4.5)	Análise de MEV	51
4.5.1)	Estrutura porosa das cápsulas	51
4.5.2)	Tamanho dos poros externos	52
4.5.3)	Diâmetro das Cápsulas	53
4.5.4)	Adsorção da DMG sobre a superfície das cápsulas	54
4.5.5)	Formação do complexo Ni(DMG) <sub>2</sub>	55

**V. - CONCLUSÃO** 60

**VI. - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS** 61

## ÍNDICE DE ABREVIATURAS

DMG	Dimetilglioxima
PVA	Álcool polivinílico
QTI	Quitina
QTS	Quitosana
Ni	Níquel
Ni(DMG) <sub>2</sub>	Complexo dimetilglioximato de níquel
IV	Espectroscopia de infravermelho
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
AA	Espectroscopia de absorção atômica
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
TGA	Análise termogravimétrica

## ÍNDICE DE ESTRUTURAS E FIGURAS

Estrutura 1	Unidade monomérica constituinte da QTI	7
Estrutura 2	Unidade monomérica constituinte da QTS	8
Estrutura 3	Estrutura da DMG	13
Estrutura 4	Estrutura do complexo Ni(DMG) <sub>2</sub>	13
Estrutura 5	Estrutura do PVA	14
Figura 1	Isoterma de Adsorção	21
Figura 2	Titulação potenciométrica da QTS	28
Figura 3	Derivada da titulação potenciométrica	28
Figura 4	Fluxograma de preparação das cápsulas	31
Figura 5	Termograma característico de um DSC	40
Figura 6	Espectro de IV da QTS	37
Figura 7	Espectro de IV do PVA	38
Figura 8	Espectro de IV da blenda polimérica	39
Figura 9	DSC das amostras QTS, PVA, blenda e cápsulas	40
Figura 10	Análise TGA da QTS	41
Figura 11	Análise TGA do PVA	42
Figura 12	TGA da blenda polimérica	42
Figura 13	TGA e DrTGA das cápsulas após a formalização	43
Figura 14	Cinética de adsorção da DMG	45
Figura 15	Isotermas de adsorção	46
Figura 16	Linearização das isotermas	47
Figura 17	Entalpia de adsorção ( $\Delta H$ )	48
Figura 18	Dessorção da DMG em solução etanólica	49

Figura 19	Concentração de Ni retida pelas cápsulas na presença e ausência de DMG	50
Figura 20	Micrografia de uma cápsula seccionada ao meio, ampliação de 50 vezes	52
Figura 21	Micrografia da parede externa da cápsula para estimar o diâmetro médio dos poros, ampliação de 15.590 vezes	53
Figura 22	Micrografia da cápsula inteira, ampliação de 60 vezes	54
Figura 23	Micrografia da cápsula com a DMG adsorvida na superfície, ampliação de 1.600 vezes	55
Figura 24	Micrografia da cápsula com o complexo $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ na superfície, ampliação de 900 vezes	56
Figura 25	Micrografia do complexo $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ livre, ampliação de 900 vezes	57
Figura 26	Espectro do complexo $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ na superfície da cápsula	58
Figura 27	Espectro do complexo $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ livre	58
Figura 28	Micrografia da seção transversal da cápsula com o complexo $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ , ampliação de 250 vezes	59

## ABSTRACT

The knowledge about adsorption equilibrium may be the first stage to investigate the possibilities of using some adsorbent in a specific process of separation.

The separation and pre-concentration are important aspects to be considered in quantification process of metal traces in sea water.

This technique, has been extensively utilized in extraction process of ions using columns. The chelating agents adsorbed on chitosan-polyvinyl alcohol-capsules (QTS/PVA) can be easily desorbed through elution process of the metal from columns, therefore, the beads could be reused.

In this work, the capsules were prepared from QTS/PVA blend by saline coacervation and then by formalization.

The results obtained, such as, morphology, capsules mean diameter, porous mean diameter of the QTS/PVA beads were described by using scanning electronic microscopy. We also studied the adsorption of dimethylglyoxime ligand on the surface of the capsules, as well, the formation of nickel dimethylglyoxime complex at pH 9. The determination of nickel was carried out by atomic absorption spectrometry.

The metal ion adsorption process on QTS/PVA capsules is reversible, making adsorbent regeneration and metal recovery at low pH feasible.

The removal of the ion nickel (II) by capsules adsorbed with the ligand dimethylglyoxime is more effective than the metal removal by unloaded capsules.

## RESUMO:

O conhecimento do equilíbrio de adsorção representa o primeiro passo para investigar as possibilidades de uso de um adsorvente em um determinado processo de separação. A separação e pré-concentração são aspectos importantes considerados no processo de determinação de traços de metais em água do mar. Esta técnica, tem sido extensivamente utilizada, em processos de extração de íons em colunas. Os agentes quelantes adsorvidos sobre as cápsulas de quitosana-álcool polivinílico (QTS/PVA) apresentam a vantagem de poderem ser facilmente desorvidos quando da eluição do metal da coluna, favorecendo o processo de reutilização das cápsulas.

Neste trabalho as cápsulas foram preparadas a partir de uma blenda de QTS/PVA por coacervação salina seguida de uma formalização.

Descrevemos os resultados obtidos do estudo sobre a morfologia, diâmetro médio das cápsulas e diâmetro médio dos poros das cápsulas de QTS/PVA por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e também mostramos a adsorção do ligante dimetilglioxima (DMG) na superfície das cápsulas bem como a formação do complexo dimetilglioximato de níquel  $[\text{Ni}(\text{DMG})_2]$  a pH 9. A quantificação do Ni(II) foi realizada por espectrometria de absorção atômica.

A desorção do complexo sobre as cápsulas é reversível a baixos pHs, tornando possível a recuperação do metal e conseqüentemente a reutilização do adsorvente.

A remoção do íon metálico níquel (II) pelas cápsulas de QTS/PVA com DMG adsorvido é muito mais eficiente do que a remoção do metal pelas cápsulas sem ligante.

# I - INTRODUÇÃO

Biomassas são fontes renováveis de energia e tem despertado grande interesse de cientistas e tecnólogos. Celulose é o polissacarídeo mais abundante produzido pela fotossíntese das plantas. A quitina (QTI) é a segunda fonte de biomassa, a qual é produzida por uma variedade de animais marinhos, insetos e fungos.<sup>(1,2)</sup> Podemos considerar o mar como a fonte principal de QTI, sendo assim os animais marinhos têm grande vantagem em relação aos vegetais, pois a produção natural de QTI não requer grandes espaços físicos como a celulose.<sup>(3-5)</sup>

Biopolímeros isolados de organismos marinhos são uma nova classe de adsorventes de baixo custo e benignos ao meio ambiente que exibem uma alta especificidade em relação aos íons metálicos.<sup>(3)</sup> Apresentam ainda a vantagem de possuírem diferentes grupos funcionais tais como hidroxilas e aminas, nos quais outras espécies químicas podem ser ligadas aumentando assim a capacidade máxima de adsorção e a sua eficiência na remoção de íons de metais tóxicos.<sup>(1,6-10)</sup>

A remoção eficiente de íons de metais tóxicos é uma área importante e amplamente estudada. Um grande número de tecnologias tem sido desenvolvidas através dos tempos para a remoção destes íons da água. Dentre as tecnologias desenvolvidas podem ser citadas: filtração, precipitação química, troca-iônica, adsorção e eletrodeposição.<sup>(11)</sup>

Metais pesados são tóxicos a baixas concentrações e não são biodegradáveis, portanto devem ser removidos fisicamente da água contaminada.<sup>(3)</sup>

Os biopolímeros quitina (QTI) e quitosana (QTS) têm atraído muita atenção nos últimos anos devido suas propriedades.<sup>(6,7,12)</sup> Uma das

propriedades mais importantes da QTI e QTS é a habilidade de ambos formarem quelatos com íons de metais pesados.<sup>(6,7,9)</sup>

A QTI e QTS podem ser aplicadas em tratamento de águas e efluentes, processamento do papel, materiais dentários, cicatrizantes, encapsulação de enzimas, membranas para hemodiálise, indústria têxtil, indústria de alimentos, indústria de cosméticos, fotografias, cromatografia, eletrodos modificados, filmes fotossensíveis e outros.<sup>(1,3,7,9,12-14)</sup>

Muitos estudos estão sendo feitos sobre a separação de íons metálicos de soluções utilizando resinas quelantes. Estas são resinas convencionais possuindo grupos funcionais ligados a uma matriz orgânica. Estas podem formar quelatos com íons metálicos e deste modo são potencialmente mais seletivas que as resinas trocadoras.

Apesar da alta seletividade destes quelantes de troca-iônica, a aplicação destas resinas no campo da química analítica é limitada pela dificuldade na sua preparação, tempo necessário para o procedimento e o alto custo envolvido no processo. Na última década o desenvolvimento de novas resinas funcionais com propriedades quelantes, preparadas pela simples imobilização de reagentes orgânicos complexantes por troca-iônica e/ou adsorção sobre as resinas convencionais, tem adquirido grande importância. As resinas imobilizadas com ligante ou “resinas modificadas”, podem reagir com uma grande variedade de íons metálicos pela formação do complexo entre o agente complexante e o íon metálico. A estabilidade do complexo resultante difere e depende das condições experimentais.

A literatura<sup>(3,11)</sup> apresenta atualmente um aumento no número de trabalhos sobre pré-concentração e separação de traços metálicos pela utilização de resinas quelantes.

O uso destas resinas modificadas com o objetivo de pré-concentração de traços metálicos como fase estacionária em cromatografia, sistema de injeção por fluxo, entre outros, apresentam numerosas vantagens:

- 1º) a parte ativa, normalmente o ligante complexante, é facilmente variado e deste modo a mesma resina pode ser usada para diferentes fins analíticos;
- 2º) pela utilização de resina apropriada, com um ligante complexante seletivo e em condições experimentais ótimas, é possível obter a seletividade desejada com respeito a certos íons metálicos ou grupos de íons metálicos;
- 3º) o agente complexante pode ser retirado da resina e a mesma ser recuperada;
- 4º) condições de trabalho mais flexíveis são permitidas;
- 5º) boa estabilidade;
- 6º) alta capacidade para íons metálicos.

Estes substratos são caracterizados por cápsulas (pérolas esféricas) com grandes poros, da ordem de vários angstroms, que garantem o sucesso da deposição de reagentes quelantes solúveis em água.<sup>(11)</sup> Muitas vezes é vantagem se utilizar substratos macroporosos ao invés de resinas microporosas, por exemplo para adsorção de agentes complexantes aromáticos de grande tamanho, porque o uso de trocadores iônicos macroreticulares evita a exclusão parcial de moléculas grandes pelo efeito peneira que ocorre se trocadores microporosos forem utilizados.

Desta forma resinas aniônicas ou não iônicas macroporosas, tais como Amberlite A-26 e Amberlite XAD respectivamente tem se tornado uma ferramenta valiosa para a preparação de uma grande variedade de resinas adsorvidas com quelantes.<sup>(11)</sup> Amberlite A-26 é um copolímero macroporoso de estireno e divinilbenzeno de estrutura similar também para a XAD-2 que contém a mais grupos trimetilamônia. XAD-4 e XAD-7 são respectivamente, exemplos representativos de adsorventes estireno e poliacrilato com grande área superficial (725 e 450 m<sup>2</sup>/g) apropriados para reagentes orgânicos imobilizados.

Investigações recentes sobre a quelação de resinas revestidas com ligantes para aplicação em cromatografia líquida de alta pressão (HPLC)

foram desenvolvidas por Challenger<sup>(15)</sup> e colaboradores, Jones e colaboradores<sup>(16)</sup> de acordo com estudos anteriores de Jones e Schwedt.<sup>(17)</sup> Os autores observaram que resinas de partículas de tamanhos pequenos revestidas com corantes, empacotadas em colunas de aço inoxidável se comportam como colunas muito eficientes para a separação seletiva de grupos de íons metálicos.

Os reagentes retidos ou adsorvidos sobre o substrato apresentam uma alta seletividade para reagirem com as espécies de interesse e propriedades de troca iônica com a resina e/ou adsorção física. Alguns tipos de reagentes tem sido carregados ou imobilizados sobre uma matriz polimérica na preparação de resinas quelantes de alta seletividade. No entanto, compostos orgânicos não aromáticos, tais como dimetilgioxima (DMG), ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), etilenodiglicol, éter dibutílico, também tem sido usados por alguns autores devido a forte propriedade complexante com íons metálicos.<sup>(11)</sup> A maioria dos principais reagentes orgânicos possuem características comuns. A molécula de tais ligantes possui um ou mais grupos funcionais tais como: —OH, —COH, NH<sub>2</sub>, C=O, —SO<sub>3</sub>, =NH, —NO, ou átomos doadores O—, N—, O e S. Alguns destes grupos são capazes de formar ligações ou interagirem com a matriz orgânica da resina, considerando que outros grupos podem estar envolvidos nas ligações químicas iônicas ou eletrostáticas que são típicas dos complexos de metais de transição com ligantes quelados. Os casos mais comuns são os de ligantes que possuem dois ou mais grupos doadores.<sup>(11)</sup> Estes ligantes, geralmente chamados de ligantes quelados, tem uma estrutura de anel quelante ao invés de uma estrutura linear e podem compartilhar mais de um par de elétrons com um só íon metálico pela coordenação de dois ou mais sítios ao redor do íon metálico central.

Estudos para determinar o mecanismo de adsorção ou de ligantes quelados sobre o substrato e a fixação do íon metálico sobre a resina são considerados extremamente importantes.

Estudos recentes mostram aplicações de resinas modificadas na determinação de ânions inorgânicos em eletroquímica, técnicas de fibras ópticas, bioquímica, análises clínicas e em indústrias químico-farmacêuticas.

A adsorção de ligantes tais como DMG e EDTA em cápsulas apresenta portanto a vantagem de tornar a remoção dos metais muito mais seletiva.<sup>(8,11)</sup>

O sistema da cápsula com o agente quelante adsorvido é promissor para determinação analítica de diferentes metais em efluentes líquidos industriais e águas residuais contaminadas com metais pesados.<sup>(3,11)</sup>

Neste trabalho utilizamos cápsulas de QTS/PVA por possuírem maior resistência mecânica em relação à QTS em pó<sup>(5)</sup>, sendo deste modo mais eficiente para a retenção de metais a qual possui sua eficiência e seletividade aumentada após a adsorção do agente quelante DMG.

## 1.1) QUITINA

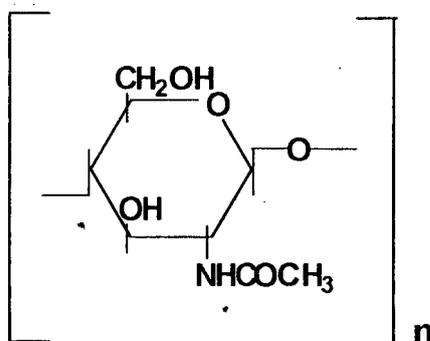
Quitina é um polímero natural extraído de exoesqueletos marinhos com cerca de 25% em peso de quitina seca. A segunda maior fonte de biomassa de polissacarídeo, QTI, é produzida por uma variedade de animais marinhos, insetos e fungos. Estima-se que mais de um milhão de toneladas deste material é produzido anualmente, principalmente por animais marinhos, visto que estes animais possuem uma vida curta, e terem enorme capacidade de reprodução.<sup>(18)</sup> A QTI é um dos polímeros naturais mais abundantes e é interessante encontrar novas aplicações para este material.<sup>(8)</sup> QTI, (1→4)-2-acetamido-2-desoxi-β-D-glicose, é obtida industrialmente de cascas de crustáceos como: camarão, siri, caranguejos, leveduras e parede celular de

fungos.<sup>(1,2,12,13)</sup> Nos países menos desenvolvidos, esses resíduos não são aproveitados, acarretando problemas de poluição.

A QTI é o segundo biopolímero, mais comum na natureza; na estrutura 1 é mostrada a unidade monomérica constituinte da QTI, muito semelhante à celulose, pois os grupos hidroxilas referentes ao carbono dois são substituídos por resíduos acetâmido. A QTI nativa possui em torno de 10% de grupos aminos livres. As cascas de crustáceos contém cerca de 15-25% de QTI, 25-40% de proteínas e 40-45% de carbonato de cálcio.<sup>(1,2)</sup> Neste trabalho a QTI foi isolada a partir das casca de camarão, matéria prima de baixo custo é abundante na região.

Devido a sua natureza ela é menos atacada pelos reagentes químicos que a celulose, ou seja, é mais estável quimicamente. Este polímero é um sólido cristalino ou amorfo, insolúvel em água, solvente orgânicos, ácidos diluídos e álcalis. Pode ser dissolvida em ácidos minerais concentrados com simultânea degradação do polímero.<sup>(1,2)</sup>

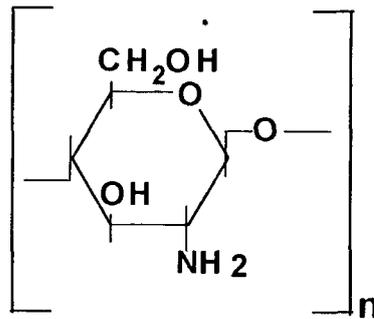
A configuração  $\beta$  das ligações glicosídicas também permitem uma estrutura de cadeia aproximadamente linear com fortes ligações de hidrogênio.<sup>(1,2)</sup>



**Estrutura 1:** Unidade monomérica constituinte da QTI

## 1.2) QUITOSANA

Quitosana é um biopolímero derivado da QTI, constituído de unidades 2-amino-2-desoxi-D-glicose, é obtida pela desacetilação da QTI. Esta hidrólise é realizada em presença de hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio em uma temperatura aproximada de 100 °C.<sup>(1,2,6,12,13)</sup> A estrutura 2 mostra a unidade monomérica constituinte da QTS.



**Estrutura 2:** Unidade monomérica constituinte da QTS

A QTS é insolúvel em água, mas é solúvel em soluções ácidas diluídas, tais como ácido acético e ácido fórmico, ácidos minerais, produzindo uma solução viscosa. Possui habilidade para formar complexos com íons de metais de transição devido a presença de grupos amino da unidade 2-amino-2-desoxi-D-glicose.<sup>(1,2,9)</sup> e possui grupos amino reativos, os quais são provenientes da hidrólise básica da QTI.

A QTS apresenta características importantes, tais como, hidrofiliabilidade, biocompatibilidade, biodegradabilidade, propriedades antibactericidas, e afinidade por proteínas.<sup>(7,12,13)</sup>

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

Os grupos aminos na cadeia polimérica servem como sítios de quelação para íons metálicos e permite que o polímero atue como polieletrólito e é o ponto de partida para muitas 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 epícloridrina para formar um material insolúvel reticulado.<sup>(1,2,19,20)</sup>

A QTS é bioinerte e abundantemente disponível; trocadores de íons ou adsorventes feitos de QTS possuem também potencial de separação em processos alimentares e farmacêuticos, drogas medicinais e agricultura, tratamento de águas residuais e outras aplicações industriais.<sup>(7,12,13)</sup> Devido às suas propriedades quelantes, o biopolímero QTS se liga seletivamente a todos os íons de metais de transição do grupo III a baixas concentrações e tem sido amplamente utilizada em química analítica, como por exemplo, em cromatografia.<sup>(9)</sup> Solução de QTS pode ser usada como agente floculante no tratamento de águas, sendo bastante eficiente e forma muito menos lodo que o tratamento convencional feito com sulfato de alumínio, com a vantagem de ser biodegradável.<sup>(12)</sup>

QTS é usualmente obtida na forma de flocos ou de pó, ambos não porosos e solúveis em meio ácido. A pequena área interna do material limita o acesso ao interior dos sítios de adsorção e diminui a capacidade máxima de adsorção bem como a velocidade de adsorção. A solubilidade da QTS em ácido limita o seu uso para recuperação de íons metálicos de águas residuais em baixos pHs. Além disso, a QTS na forma de flocos ou pó não se comporta idealmente para empacotar colunas, por apresentar propriedades de intumescimento e retração.<sup>(3)</sup>

A transformação da QTS em flocos ou pó em cápsulas porosas pode superar muitas destas limitações. Esta transformação melhora a resistência química, aumenta a força mecânica e a resistência á abrasão tornando o

adsorvente adequado para o uso em colunas cromatográficas.<sup>(3)</sup> Para aplicações em adsorção de íons metálicos a grande área superficial interna da cápsula porosa pode ajudar na capacidade de ligação do metal e também aumentar a velocidade de transporte do íon metálico para dentro das partículas. A adsorção de ligantes em cápsulas apresenta a vantagem de tornar a remoção dos metais muito mais seletiva.<sup>(3,11)</sup>

### 1.3) GRAU DE DESACETILAÇÃO DA QUITOSANA

A literatura descreve vários métodos para avaliar o conteúdo de grupos aminos livres na QTS. Broussignac<sup>(21)</sup> desenvolveu o método potenciométrico em que o polímero é dissolvido em um excesso de HCl 0,3M e diluído num grande volume de água destilada para permitir uma boa dispersão do precipitado formado após ter sido efetuada a titulação com hidróxido de sódio. A curva de titulação apresenta dois pontos de inflexão sendo que o primeiro é a neutralização do HCl utilizado na dissolução do polímero e o segundo a deprotonação dos grupos amino, e a diferença entre os volumes corresponde à quantidade de hidróxido de sódio necessária para deprotonar os grupos aminos. Hayes e Davies<sup>(22)</sup> titularam soluções de cloridratos de QTS solúveis em água com hidróxido de sódio, utilizando solução indicador de fenolftaleína, ou potenciométricamente para se determinar o ponto final da titulação. Moore e Roberts<sup>(10)</sup> reagiram os grupos aminos livres do polímero com salicilaldeído na proporção 3:1, isto é, 3 mols 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>(23)</sup>, propuseram a técnica de espectroscopia de infravermelho para determinação do grau de N-acetilação da QTS. O método consiste na medida da intensidade da banda amida I em 1655 cm<sup>-1</sup> como medida do conteúdo do grupo N-acetil e a banda hidroxila em 3450 cm<sup>-1</sup>,

como uma banda de padrão interno. Foi demonstrado que uma QTS completamente N-acetilada apresentava uma razão entre as bandas  $A_{1655} / A_{3450}$  igual a 1,33. Supõe-se que o valor desta razão é zero para a QTS completamente desacetilada, e que a relação entre os conteúdos de grupos N-acetil e a absorvância da banda amida I era linear. Portanto, a percentagem de grupos aminos acetilados 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  $3450 \text{ cm}^{-1}$  é que um erro pode surgir na intensidade desta banda, devido ao efeito da água adsorvida. Amostras de QTS dessecadas durante 18 horas a  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  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  $3450 \text{ cm}^{-1}$  e simultaneamente altera a banda em  $1650 \text{ cm}^{-1}$ , logo este efeito é compensado.

#### 1.4) PROPRIEDADES E TOXICOLOGIA DO NÍQUEL

Metal branco acizentado, massa atômica 58,71, densidade  $8,68 \text{ g/cm}^3$ . Encontrado em depósitos naturais combinado com ferro ou cobre, como contaminante da atmosfera urbana, possivelmente proveniente da combustão de fósseis e em alimentos industrializados (gelatina e fermento). Níquel não é um constituinte normal da água. Aparece em quantidade relativamente grande em vegetais, legumes e cereais.

O estado de oxidação (II) é o mais importante em meio aquoso. O íon  $\text{Ni}^{2+}$  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.

É usado na indústria eletrônica, na fabricação de ligas metálicas, moedas, aço inoxidável, baterias e alimentos processados.

Os sais inorgânicos e o níquel metálico podem ser ingeridos acidentalmente em líquidos alimentares, por exemplo, saladas contendo vinagre em recipientes niquelados. Por sua rápida absorção o níquel metálico, lesa os pulmões e o cérebro. Também penetra por via cutânea.

Objetos contendo níquel em contato com a pele são responsáveis por dermatites e sensibilização, particularmente eczemas. Relatam-se inclusive crises asmáticas e eosinofilia pulmonar.<sup>(24-27)</sup>

Nos locais de niquelagem os operários adquirem uma espécie de dermatite conhecida como “sarna do níquel”, podendo a erupção se generalizar (varia com a sensibilização individual).

Níquel-carbonil é o mais tóxico dos compostos de níquel. Foi relatado que cigarros de fumo possuem quantidades significativas de níquel-carbonil.

Admite-se possível efeito carcinogênico, com aparecimento de tumores pulmonares e nasais, após exposição crônica ao níquel-carbonil, ao pó de níquel e ao níquel do pó de asbestos.

Considera-se como normal a excreção urinária de 2,3 µg/100mL.<sup>(24-27)</sup>

## **1.5) DIMETILGLIOXIMA**

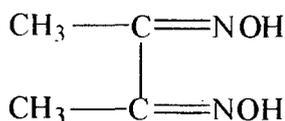
Este reagente foi descoberto por L. Tshugaëff e aplicado por Brunck para a determinação de níquel em aço. Ele dá um precipitado vermelho brilhante de  $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2$  com soluções de sais de níquel; a precipitação é feita usualmente em solução amoniacal ou numa solução tamponada contendo

acetato de amônio e ácido acético. Um ligeiro excesso não tem ação alguma sobre o precipitado, mas um grande excesso deve ser evitado pelas seguintes razões: (a) pode ocorrer precipitação da DMG devido à sua baixa solubilidade em água (ela é usada em solução etanólica), e (b) a solubilidade do precipitado pode ser aumentada nas misturas de água e etanol.

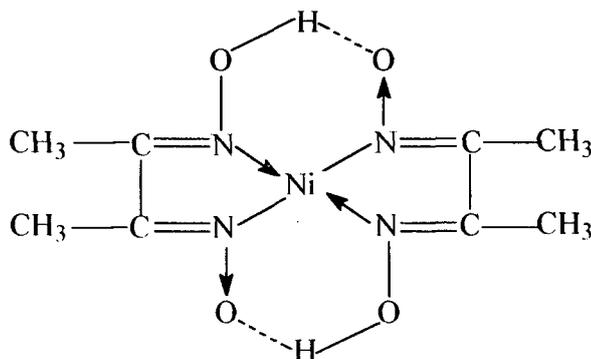
A DMG é apenas ligeiramente solúvel em água ( $0,40 \text{ g/dm}^3$ ); por isto, é empregada como solução etanólica a 1% (p/V).

DMG é um agente quelante de ampla aplicação na área de Química Analítica. O processo de quelação em fase sólida apresenta um desafio para a pesquisa básica e aplicada com relação a novos métodos analíticos.<sup>(28)</sup>

A estrutura 3 mostra a DMG e a estrutura 4 representa o complexo  $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ .



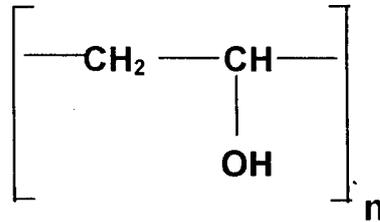
**Estrutura 3:** Estrutura da DMG



**Estrutura 4:** Estrutura do complexo  $\text{Ni}(\text{DMG})_2$

## 1.6) ÁLCOOL POLIVINÍLICO (PVA):

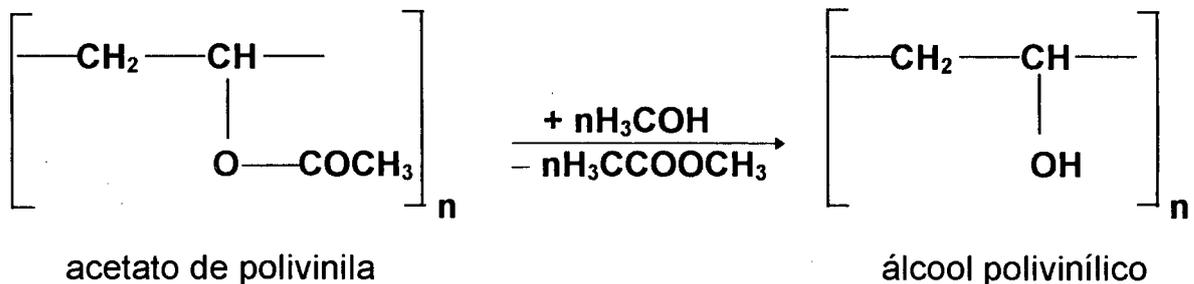
A estrutura 5 representa o PVA.



**Estrutura 5:** Estrutura do PVA

Foi preparado pela primeira vez em 1924 por W.O. Herrmann e W. Hachnel pela saponificação de éster polivinílico com quantidade estequiométrica de NaOH.<sup>(29)</sup>

Em 1932 W.O. Herrmann, W. Hachnel e H. Berg descobriram que o PVA podia ser preparado a partir de éster polivinílico com álcool absoluto na presença de álcali como catalisador. O princípio de trans-esterificação é utilizado até hoje pelos produtores de PVA.



A reação de trans-esterificação do acetato de polivinila produz o PVA e o acetato de metila, de acordo com as condições de preparação podem ser obtidos produtos com diferentes quantidades de grupos acetil.

### **1.6.1) Estrutura e Cristalinidade**

PVA contém em maior proporção unidades 1,3-glicol. O teor de unidades 1,2-glicol, em PVA obtido pela hidrólise do acetato de polivinila está entre 1-2%.

O teor de unidades 1,2 glicólicas influencia as propriedades do PVA tais como o grau de intumescimento de filmes em água.

PVA é um polímero cristalino e o grau de cristalinidade depende da estrutura e da maneira como foi a sua preparação.

### **1.6.2) Propriedades Físicas**

O PVA se apresenta na forma de pó ou grãos brancos a amarelados.

Os parâmetros que mais influenciam nas propriedades do PVA são os graus de polimerização e hidrólise. Os produtos mais amplamente disponíveis no mercado são enquadrados em duas categorias : a) os que possuem um grau de hidrólise de 98% e; b) os que possuem um grau de hidrólise de 87-89%. Nos dois produtos o grau de polimerização é de 500-2500.

O ponto de fusão e a temperatura de transição vítrea dependem do teor de grupos acetil da sua distribuição bem como do teor de água presente no PVA.

Para o PVA totalmente hidrolisado atribui-se um ponto de fusão de 228°C e uma temperatura de transição vítrea de 85°C. A viscosidade de soluções aquosas depende do grau de polimerização e hidrólise do PVA assim como da concentração e temperatura.

### **1.6.3) Propriedades Químicas**

O PVA é um poliglicol com grupos hidroxilas secundários e como tal apresenta reações químicas características, cuja, principal aplicação é a produção de ésteres, éteres e acetais. Dos produtos da reação do PVA e aldeídos os polibutirais apresentam grande importância como matéria prima para a produção de vidros de segurança.

### **1.6.4) Aplicação, Toxicologia e Economia**

O PVA pode ser utilizado como colóide de proteção, polimerização por emulsão e polimerização por suspensão.

Como colóide de proteção é usado na produção de polivinilacetato.

A solução aquosa pode ser utilizada como cola ou em combinação como dispersante de materiais sintéticos, indústria têxtil e indústria de papel.

Com respeito às propriedades tóxicas, foram realizados testes dermatológicos e por vias respiratórias com animais (dose letal-LD<sub>50</sub>) alimentados durante 90 dias (ratos), o teste Patch conforme prescrição da FDA (aplicações dermatológicas), não foram encontradas influências negativas.

A maior produção de PVA é do Japão (1976/250.000 toneladas); USA (1978/80.000 toneladas); Europa Ocidental (1978/50.000 toneladas). No Japão, uma grande parte da produção é utilizada na fabricação de fibras.<sup>(29)</sup>

## **1.7) CÁPSULAS**

As cápsulas são corpos pequenos obtidos por moldagem, por regra geral, elásticos, que servem para a ingestão de medicamentos dosificados. A

cápsula protege o medicamento contra as influências externas, facilita a aplicação e devido a sua boa solubilidade e digestão no organismo, libera rapidamente o medicamento contido. Classificam-se em dois tipos: cápsulas secas e cápsulas gelatinosas, sendo a última de maior importância. As microcápsulas e as nanocápsulas constituem produtos intermediários na fabricação de medicamentos.

A composição do material de cápsulas são diversos. É aconselhável a adição de um agente conservador para o material das cápsulas gelatinosas. Apresentam algumas vantagens frente às outras formas de cápsulas. As cápsulas gelatinosas são inodoras e insípidas, e podem ser ingeridas facilmente, devido sua superfície escorregadia, e umedecida com a saliva facilita a sua degluição. Graças à sua capacidade de intumescimento e solubilidade, os medicamentos contidos são liberados facilmente no estômago. A administração de cápsulas é muito adequada quando se trata de medicamentos que possuem sabor ou odor ruim. Com os modernos procedimentos pode-se fabricar cápsulas mais facilmente e mais rapidamente e com maior exatidão as quantidades necessárias para a elaboração de medicamentos tanto sólidos como líquidos.

Mediante vapores de formaldeído, ou nebulizando as cápsulas com uma solução etanólica de formaldeído, ou com solução de celulose-acetofalato, se fabricam formas mais resistentes. As soluções aquosas não são utilizadas para o preparo de cápsulas, pois dissolvem a gelatina. Tampouco se pode encapsular álcoois, como por exemplo etanol, que é facilmente permeável às paredes das cápsulas.

Os procedimentos utilizados para a preparação das cápsulas são: submersão, gotejamento, estampagem e procedimento Scherer.<sup>(30)</sup>

## 1.8) Microcápsulas

O conceito básico de microencapsulação é entendido como a envoltura (uma capa) de gotas líquidas ou partículas sólidas, finamente dispersas. Para a preparação de microcápsulas podem ser empregados: gelatina, polímeros naturais, polímeros sintéticos ou outros materiais, para conseguir microcápsulas de 1-5000  $\mu\text{m}$  de diâmetro. O tamanho das microcápsulas depende do procedimento aplicado. A espessura da parede da microcápsula pode ser controlada e representa cerca de 2-3% da massa total da microcápsula. De acordo com os requisitos exigidos, em cada caso, esta parede pode ser impermeável, semipermeável ou permeável.<sup>(30)</sup>

As microcápsulas podem ser preparadas por coacervação salina. A coacervação representa um fenômeno de descarga, em que as partículas não são desidratadas totalmente. No entanto no estado sol as partículas desidratadas apresentam carga elétrica e a perdem na coacervação. Por este procedimento as partículas se aproximam muito uma das outras e, em certas circunstâncias, uma partícula perde sua camada de solvatação.

O procedimento empregado para a formação da microcápsula é decisivo quanto a uniformidade do tamanho e espessura da parede da cápsula.

No processo da coacervação são importantes os parâmetros: temperatura, concentração, pH, adição de eletrólitos, viscosidade e a tensão superficial.

A possibilidade de se recobrir por coacervação, ou por outros procedimentos, partículas sólidas e mais recentemente também gotículas de líquidos, tem dado um impulso á tecnologia farmacêutica.

Trabalhando com um tipo de material adequado para a encapsulação e selecionando a espessura da parede e a sua maciez, pode-se controlar a

liberação do medicamento dentro de uma ampla margem. Outra possibilidade do seu emprego são relativos à estabilização dos medicamentos.<sup>(30)</sup>

### **1.8.1) Procedimento para a microencapsulação:**

A substância que deve ser recoberta se distribui em um líquido de dispersão que contém em forma solubilizada o material polimérico ou colóide destinado ao recobrimento. Levando este conjunto a um valor de pH adequado, ao diminuirmos a solubilidade do polímero e do colóide, se forma um complexo menos solúvel. Isto também pode ser obtido por adição de eletrólitos (precipitação por intermédio de um sal). Geralmente, o decréscimo da temperatura reforça estes fenômenos. Durante todo o processo se evita a aglomeração de partículas individuais mediante agitação constante. Termina-se o processo com a fase da consolidação da membrana formada. Esta fase pode ser conseguida por gelificação ou também por coagulação química. Depois mediante filtração, se separam as microcápsulas que, por último, são secas.

Como exemplo de coacervação com adição de eletrólitos pode-se citar a separação de fases de ânions celulose-acetofalato solvatados em solução aquosa, por adição sucessiva de fosfato ácido de sódio e sulfato de sódio, processo no qual o polímero se deposita como gel brando em uma capa limitante de partículas do medicamento. Elevando-se a concentração iônica novamente, se reforça e endurece a cobertura formada. O curso da reação pode ser representado por um diagrama de fases que facilita a otimização técnica do procedimento. Para se aumentar a resistência das cápsulas de gelatina se recorre as vezes ao seu endurecimento com formaldeído, glioxal, metilglioxal, 2,3 pentadiona ou 3,4 hexadiona.<sup>(30)</sup>

## 1.9) ESTUDO DE ADSORÇÃO

A utilização de polímeros em muitos processos industriais é a razão para o interesse de muitas pesquisas no estudo dos fenômenos das interfaces solução (polímero-sólido).

Adsorção é a acumulação e concentração seletiva de moléculas contidas num gás ou líquido sobre superfícies sólidas. O material sobre cuja superfície ocorre a adsorção chama-se adsorvente, a substância adsorvida é o adsorvato. Quando se mistura um sólido finamente dividido a uma solução diluída de um corante, observamos que a intensidade da coloração decresce pronunciadamente. Expondo um sólido finamente dividido a um gás a baixa pressão, esta pressão decresce. Nestas situações o corante ou o gás são adsorvidos sobre a superfície do sólido. A intensidade do efeito depende da temperatura, da natureza da substância adsorvida (o adsorvato), da natureza e estado de agregação do adsorvente (o sólido finamente dividido) e da concentração do corante ou da pressão do gás.<sup>(31)</sup>

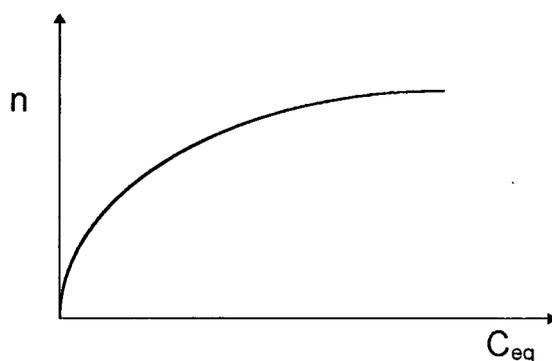
A formação de uma camada adsorvida numa superfície não é um processo instantâneo, mas é geralmente governada pela velocidade de difusão da substância tensoativa através da solução, em direção a interface.

O mecanismo de adsorção depende de parâmetros tais como : estrutura, composição química, propriedades físico-químicas e natureza do adsorvente e adsorvato.

Se entre o adsorvato e a superfície do adsorvente atuarem apenas forças de Van der Waals, a adsorção é denominada física ou de Van der Waals. As moléculas encontram-se fracamente ligadas á superfície e os calores de adsorção são baixos, inferiores a 10 Kcal/moi, e comparam-se ao calor de vaporização do adsorvato. O aumento da temperatura produz uma diminuição notável na quantidade adsorvida.<sup>(31,35)</sup>

Quando as moléculas adsorvidas reagem quimicamente com a superfície, o fenômeno é denominado de adsorção química. Como na adsorção química ligações são rompidas e formadas, o calor de adsorção é da mesma ordem dos calores de reação química, superiores a 25 Kcal/mol. A adsorção química não prossegue além da formação de uma única camada sobre a superfície do adsorvente.<sup>(31,35)</sup>

Os processos de adsorção mais frequentemente utilizados, consistem na medida da razão entre a concentração do soluto na fase sólida e a concentração de equilíbrio na fase aquosa. Estas medidas são feitas à temperatura constante e os resultados são graficados pelas chamadas isotermas de adsorção.



**Figura 1 : Isoterma de adsorção**

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.

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.

Adsorventes sólidos normalmente são partículas granulares porosas usadas em leitos fixos ou em leitos fluidizados. Os poros interiores muitas vezes com diâmetros de  $0,01\mu\text{m}$  ou menos e com um volume total aproximado de 50% da partícula total, fornecem uma superfície inferior totalizando  $10^2 - 10^4 \text{ m}^2/\text{g}$ .

A adsorção tem-se mostrado um método economicamente viável possuindo ampla aplicabilidade em processos de :

- a) descoloramento, secagem ou separação das frações de petróleo (solventes, óleos, lubrificantes, ceras);
- b) remoção da cor, odor e sabor de abastecimentos de água municipal;
- c) descoloramento de óleos vegetais e animais;
- d) descoloramento de xaropes;
- e) clarificação de bebidas e produtos farmacêuticos;
- f) separação de gases raros (criptônio e xenônio);
- g) recuperação de vitaminas e outros produtos de misturas fermentadas;
- h) purificação de efluentes no controle de poluição da água (incluindo troca-iônica).

As isotermas de Langmuir e Freundlich que foram introduzidas há aproximadamente 80 anos atrás, são as mais utilizadas até hoje para descrever os fenômenos de adsorção.<sup>(32-35)</sup>

O sucesso dos modelos propostos por Freundlich e Langmuir se deve à habilidade da adaptação de vários dados de adsorção e também refletem a

simplicidade das equações das isotermas e a facilidade com que os parâmetros ajustáveis podem ser determinados.

A escolha da melhor transformação é feita através do melhor ajuste dos dados experimentais, isto é, melhor coeficiente de correlação linear ( $r$ ) e desvio padrão ( $\sigma$ ). Por esta razão, uma isoterma de adsorção do tipo de Langmuir, que prevê uma única camada, é mais adequada para a interpretação dos dados.<sup>(31)</sup>

Os dados de adsorção podem ser interpretados usando diversas relações que descrevem a distribuição do soluto entre o sólido e a fase líquida.<sup>(32-35)</sup>

Estes modelos sugerem uma adsorção em monocamada com interação entre as moléculas no caso do modelo de Freundlich.

Equação de Langmuir:

$$n = \frac{KC_{eq} M}{[1 + KC_{eq}]}$$

onde  $n$  é a quantidade adsorvida,  $C_{eq}$  é a de equilíbrio da solução,  $M$  é a adsorção máxima e  $K$  é a constante de equilíbrio.

Equação de Freundlich:

$$q = k C_{eq}^{1/n}$$

onde  $k$  e  $n$  são constantes de Freundlich.

## **II - OBJETIVOS :**

### **OBJETIVO GERAL**

Este trabalho tem por objetivo preparar cápsulas de QTS/PVA para estudar a adsorção de DMG, visando aumentar a capacidade de retenção do metal Ni(II) pelas cápsulas bem como sua seletividade, além da reutilização do adsorvente.

### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Estudar a influência do tempo de contato das cápsulas com a solução de Ni(II) previamente adsorvidas com DMG, para formar o complexo Ni(DMG)<sub>2</sub>.

Determinar a capacidade máxima de adsorção das cápsulas e o teor de níquel retido pelas mesmas através de espectrometria de absorção atômica .

Estimar o diâmetro médio das cápsulas, o diâmetro médio dos poros e estudar a morfologia das cápsulas, através de microscopia eletrônica de varredura.

Preparar um novo adsorvente(cápsulas) de baixo custo e que possa ser reutilizado na remoção específica de diferentes metais através da adsorção de ligantes.

Preparar um adsorvente, cápsulas de QTS/PVA, para ser utilizado na pré-concentração de metais com aplicação em Química Analítica.

### **III - PARTE EXPERIMENTAL :**

#### **3.1) Reagentes :**

Todos os reagentes utilizados eram de grau analítico. Etanol absoluto (Merck); Ácido Clorídrico (Merck); Hidróxido de Sódio (Synth e comercial); Dimetilglioxima (Merck); Nitrato de Níquel (Merck); Ácido Nítrico (Vetec); Ácido Acético (Synth); Quitina (Kito Química Fina Ltda); Álcool Polivinílico (Vetec); Sulfato de Sódio (Synth); Formaldeído 36-38% (Synth); Ácido Sulfúrico (Carlo Erba).

#### **3.2) Materiais e Equipamentos :**

Após a purificação da QTS a mesma foi triturada em um moinho de bolas (MLW KM1) e para determinar o grau de desacetilação utilizou-se um pH-metro (TPH-2- TESTA). As análises de infravermelho das amostras foram realizadas em um FT Perkin Elmer 16PC, as análises de DSC e TGA em um analisador termogravimétrico (TGA-50-SHIMADZU) e em um calorímetro diferencial de varredura (DSC-50-SHIMADZU), respectivamente.

Para preparar as cápsulas foram utilizados agitadores magnéticos (Micro Química MQAMA301), agulhas 40 x 10, banho termostático (Micro Química MQBTZ99-20).

Para a realização do estudo da cinética de adsorção e das isotermas de adsorção, mediu-se a massa de cápsulas em uma balança analítica (Shangping FA1604).

Para a determinação da quantidade de níquel foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica (HITACHI Z8230, dotado de corretor Zeeman).

Para as análises da morfologia, diâmetro médio das cápsulas e do diâmetro médio dos poros utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura - MEV(PHILIPSEXL-30).

### **3.3) Síntese da Quitosana :**

A quitosana foi sintetizada baseado no método de Fujita<sup>(1)</sup> com algumas modificações, a partir da quitina fornecida pela empresa Kito Química Fina Ltda. Realizou-se a hidrólise alcalina da quitina com NaOH comercial 50% em refluxo a 110,0 °C durante 3 horas. O processo foi repetido por três vezes, e então o material foi lavado com água até pH neutro. A seguir o polímero foi purificado dissolvendo-o em ácido acético 3%, filtrado para eliminar impurezas insolúveis e reprecipitado com solução de hidróxido de sódio 1M. A quitosana reprecipitada, foi novamente filtrada, lavada com água até neutralização e seca em estufa a 60,0 °C. A seguir a quitosana foi moída em moinho de bolas e peneirada.

### **3.4) Grau de Desacetilação da Quitosana :**

A determinação de grupos aminos livres na quitosana (grau de desacetilação da quitosana) foi feita utilizando método da titulação potenciométrica proposta por Broussignac.<sup>(21)</sup>

0,2004g de uma amostra previamente purificada e seca de QTS em pó, foi dissolvida em 20,0 mL de HCl 0,300M. A seguir, a mistura foi diluída em

água destilada até completar um volume de 200,0 mL, sob agitação e então foi feita a sua titulação com NaOH 0,101M.

A titulação foi levada até o volume final de 100,0 mL do titulante, os correspondentes valores de pH foram anotados e graficados versus o volume de NaOH gastos na titulação.

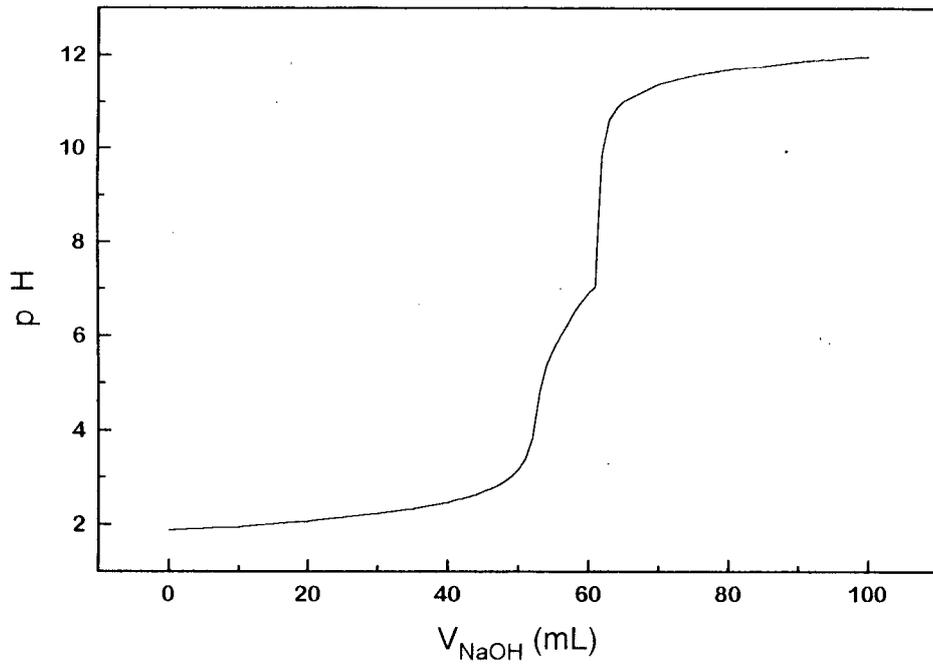
A figura 2 mostra a curva obtida para a titulação potenciométrica da quitosana e a figura 3 é a derivada da curva da titulação potenciométrica, através da qual obteve-se os valores para o cálculo da %NH<sub>2</sub>.

Os valores determinados nos dois pontos de equivalência foram respectivamente 62,29 e 52,76 mL. Empregando esses valores na equação de Broussignac :

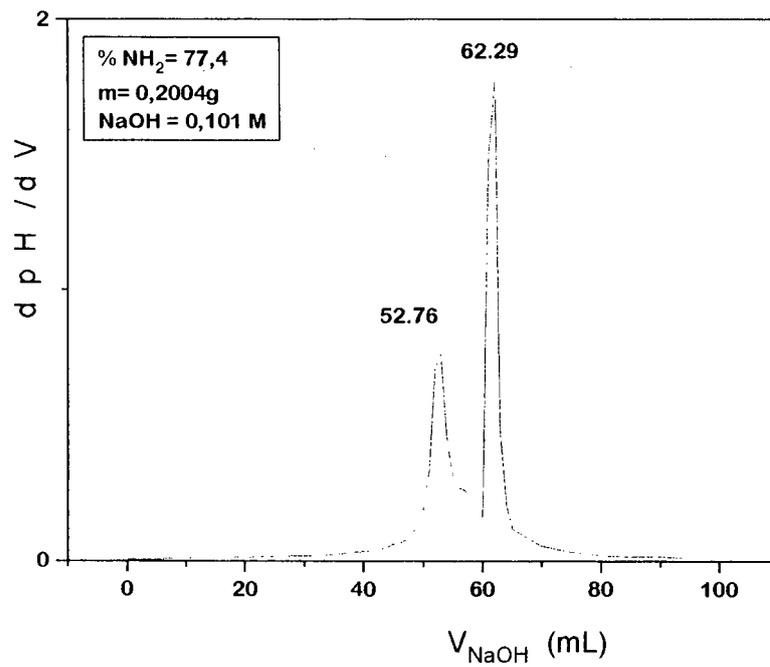
$$\% \text{NH}_2 = 16,1( V_2 - V_1 ) \times M_b / W$$

onde  $V_1$  e  $V_2$  correspondem aos volumes obtidos no primeiro e segundo ponto de equivalência;  $M_b$  é a molaridade da base e  $W$  é a massa de polímero empregada na titulação. O fator 16,1 está relacionado com a massa molecular do monômero da quitosana.

A quantidade de grupos aminos livres na quitosana determinada por este método foi de 77,4 %.



**Figura 2:** Titulação potenciométrica da QTS



**Figura 3:** Derivada da titulação potenciométrica

### **3.5) PREPARO DAS SOLUÇÕES :**

#### **3.5.1) Blenda Polimérica :**

Uma blenda é preparada por um ou mais polímeros dissolvidos, cujas propriedades são complementares, obtendo-se desta forma uma mistura com as características desejadas. O comportamento da blenda depende das proporções em que se misturam os polímeros.

Foi escolhido o PVA para constituir juntamente com a QTS a blenda polimérica deste trabalho porque a mistura de ambos nos proporcionou uma boa viscosidade para a formação da cápsula sendo que a blenda obtida apresenta uma compatibilidade entre os polímeros.

A blenda foi obtida pela mistura mais adequada de QTS/PVA onde dissolveu-se 0,7500 g de QTS em 50,0 mL de ácido acético 3%, sob aquecimento e agitação constante. Separadamente dissolveu-se 6,8 g de PVA em 50,0 mL de água destilada, sob agitação constante.

A seguir misturou-se as soluções de QTS e PVA, obtendo-se a blenda polimérica.<sup>(36)</sup>

#### **3.5.2) Solução Coagulante :**

A solução coagulante foi preparada pela dissolução de 200,0 g de sulfato de sódio em água, sob aquecimento. Completou-se o volume final para um litro em balão volumétrico.

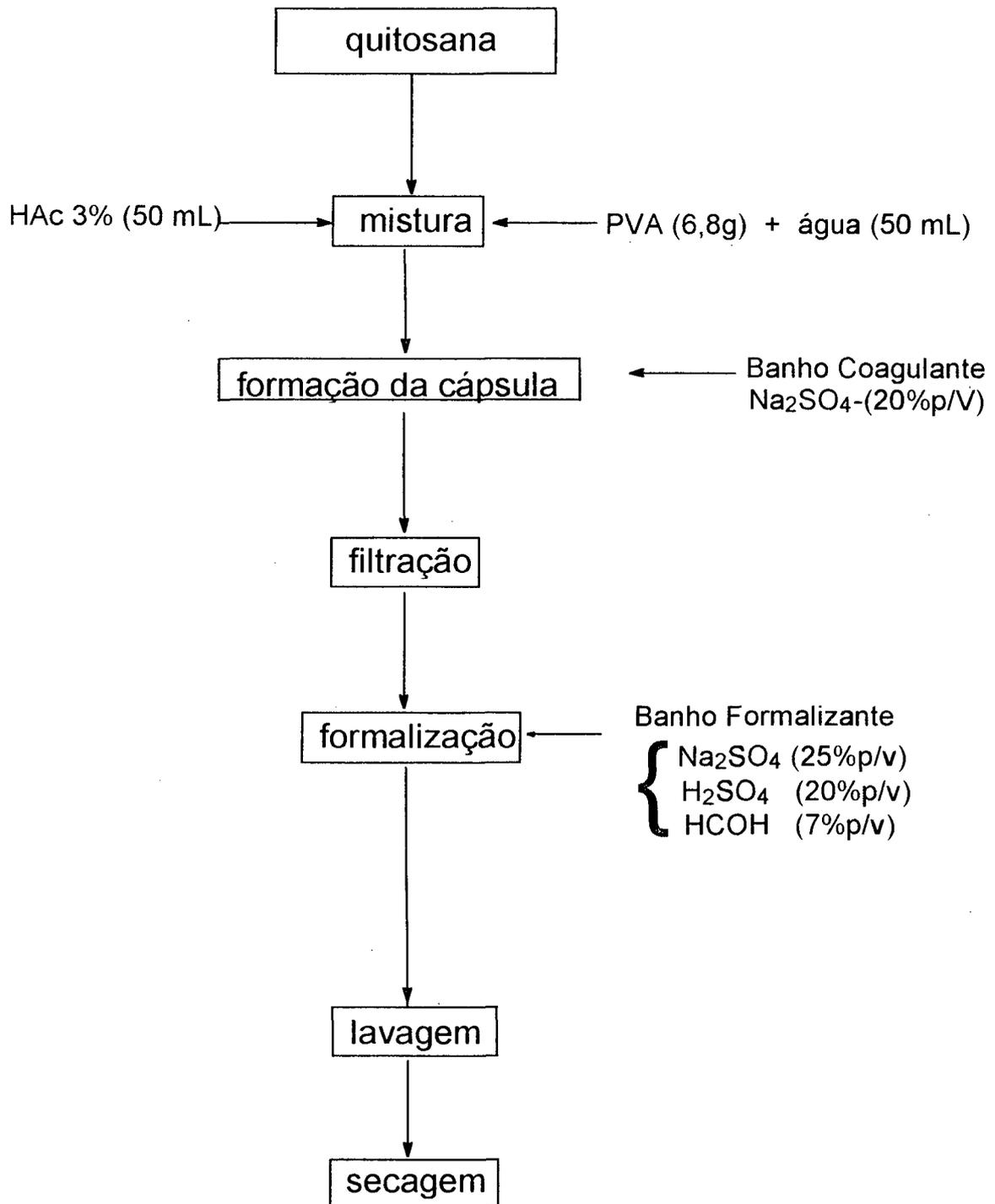
#### **3.5.3) Solução Formalizante :**

A solução formalizante foi preparada a partir da dissolução de 125,0 g de sulfato de sódio em aproximadamente 300 mL de água destilada. A seguir

esta solução foi transferida para um balão volumétrico de 500,0 mL e foram adicionados 35,0 mL de formaldeído e 100,0 mL de ácido sulfúrico concentrado. Completou-se o volume para 500,0 mL em balão volumétrico.

### **3.6) Preparação das Cápsulas :**

As cápsulas foram preparadas conforme fluxograma apresentado na figura 4. Foi empregado o método da coacervação salina, que consiste na adição da blenda polimérica à solução coagulante a temperatura de  $50,0 \pm 0,5$  °C, sob agitação constante e mantido em tais condições durante trinta minutos.<sup>(36)</sup> A seguir as cápsulas foram transferidas para a solução formalizante sob agitação constante durante 30 minutos e temperatura de  $60,0 \pm 0,5$  °C. Posteriormente as cápsulas foram retiradas da solução formalizante e lavadas com água destilada até a neutralização e secas a temperatura ambiente.



**Figura 4:** Fluxograma de preparação das cápsulas

### **3.7) Adsorção da DMG :**

A adsorção foi realizada colocando as cápsulas em contato com uma solução etanólica de DMG ( $5,0 \times 10^{-2}$  M), na temperatura de  $26,0 \pm 0,5$  °C, sob agitação em um sistema de batelada. O tempo de contato, entre as cápsulas e solução de DMG, para adsorção, variaram até vinte e quatro horas.

A seguir as cápsulas adsorvidas com DMG foram colocadas em contato com uma solução de Ni(II) cuja concentração era de  $100,0 \mu\text{g/mL}$  a temperatura ambiente com agitação constante (sistema de batelada) durante noventa minutos. A quantidade de Ni(II) retido pelas cápsulas foi determinada por espectrometria de absorção atômica, cuja análise foi feita a partir da solução obtida após a digestão das cápsulas contendo o complexo  $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ .

#### **3.7.1) Dessorção da DMG:**

A dessorção foi realizada colocando as cápsulas adsorvidas anteriormente com DMG em contato com etanol, na temperatura ambiente, sob agitação em um sistema de batelada. O tempo de contato, entre as cápsulas e o etanol, para o estudo da dessorção variou de trinta minutos até quatro horas.

Depois da dessorção do ligante as cápsulas foram colocadas em contato com uma solução de Ni(II), cuja concentração era de  $100 \mu\text{g/mL}$  para a formação do complexo  $\text{Ni}(\text{DMG})_2$  e a quantidade de níquel foi determinada por espectrometria de absorção atômica.

### **3.8) Cinética de Adsorção :**

O tempo necessário para o sistema sólido atingir as condições de equilíbrio foram determinadas pelo processo de batelada, colocando-se 30 mg de cápsulas em contato com 25,0mL de solução etanólica de DMG  $5,0 \times 10^{-2}M$  em vários tubos em um banho termostaticado a  $26,0 \pm 0,5$  °C. Em intervalos de tempo diferentes os tubos foram retirados do banho e as cápsulas foram lavadas com água e etanol. A seguir as cápsulas foram complexadas com o metal Ni(II) em pH igual a 9. A quantidade de DMG adsorvida foi determinada por espectrometria de absorção atômica em função da quantidade de níquel que estava retido nas cápsulas.

### **3.9) Isotermas de Adsorção :**

Para se obter as isotermas de adsorção foram preparadas soluções etanólicas de DMG de concentração 0,010M e 0,100M. Frascos contendo 25,0 mL de solução foram termostaticados à temperatura desejada (13, 26, 36, 47 e 55 °C) e a seguir foram adicionadas 30 mg de cápsulas com agitação por três horas. Após o equilíbrio de adsorção as cápsulas foram retiradas dos tubos, lavadas e complexadas com o metal. As mesmas foram analisadas por espectrometria de absorção atômica.

### **3.10) Determinação do Ni(II) :**

As cápsulas (30 mg) anteriormente adsorvidas com o ligante, foram colocadas em contato com uma solução de níquel (100 µg/mL), sob agitação

constante e a temperatura ambiente durante noventa minutos em pH 9, para que o complexo  $\text{Ni(DMG)}_2$  fosse formado. A seguir as cápsulas foram retiradas dos tubos, lavadas com água, digeridas com  $\text{HNO}_3$  4M e aquecidas até evaporação total do solvente. O precipitado obtido foi dissolvido em água destilada, transferido para balões volumétricos de 25,0 mL e analisados por espectrometria de absorção atômica.

### **3.11) Espectroscopia de Infravermelho :**

A região do infravermelho do espectro eletromagnético é a região onde está localizada maior parte da energia das vibrações moleculares. As vibrações de átomos ou de grupos funcionais de um dado composto têm frequência característica, permitindo assim, atribuir à substância, mediante espectroscopia de infravermelho combinado com outras técnicas, a classe correspondente dos compostos. Devido a riqueza em bandas de absorção de boa resolução, o método é apropriado para fornecer as informações importantes sobre a estrutura da molécula.

A espectroscopia no IV tem sido muito utilizada para a identificação da ocorrência ou não de interações fracas (dipolares e pontes de hidrogênio) entre os componentes poliméricos.<sup>(37,38)</sup> Deslocamentos de bandas de absorção de certos grupos funcionais  $\text{—OH}$  (  $3200\text{--}3600\text{cm}^{-1}$  ),  $\text{=NH}$  (  $3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$  ), grupos carbonílicos (  $1640\text{--}1870\text{cm}^{-1}$  ) entre outros.

Com o objetivo de se obter filmes de espessuras mais delgadas, 100 mg de QTS, previamente purificada, foram dissolvidas em 100,0 mL de uma solução de ácido acético 1%(v/v), sob agitação constante e aquecimento moderado. A solução obtida foi colocada em uma chapa retangular e então levada à estufa a  $60,0\text{ }^\circ\text{C}$  durante vinte e quatro horas para evaporação total do solvente.

Filmes da blenda polimérica e do álcool polivinílico também foram preparados seguindo o mesmo procedimento que o utilizado na QTS, para a obtenção dos espectros de IV.

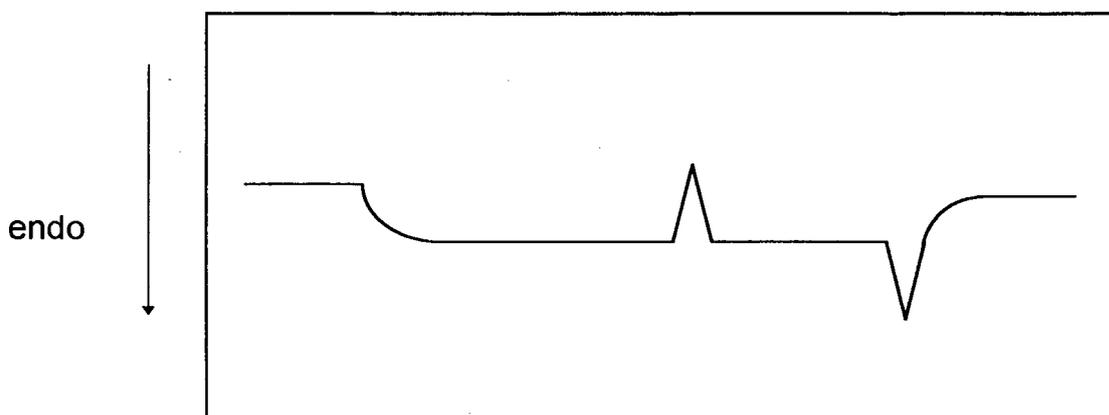
### 3.12) Análises de DSC e TGA:

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 está envolvido no processo.

A técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) é empregada para determinar a entalpia deste processo. O processo consiste no aquecimento simultâneo de uma referência (R) e de uma amostra (A) sendo que a temperatura tem um aumento linear em função do tempo.

É muito utilizada no estudo de blendas poliméricas, podendo fornecer informações com relação à miscibilidade entre os componentes poliméricos.

Uma variação da temperatura gera uma diferença de potencial que é captada por dois termopares conectados, na amostra e na referência. Esta variação de temperatura ( $\Delta T$ ) é compensada por um fluxo de calor que é registrada em um termograma. A figura 5 mostra um comportamento típico de um termograma de DSC, onde temos a ocorrência de fenômenos exotérmico e endotérmico.



**Figura 5:** Termograma característico de um DSC.

É empregado para medir condutividade térmica, emissividade térmica, ponto de fusão, entalpias de vaporização e sublimação, mudanças de fases, caracterização de complexos.<sup>(39-41)</sup>

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica para medida das mudanças na massa de uma amostra em função da temperatura e tempo. Na prática os itens que podem ser medidos incluem: evaporação, sublimação, decomposição, oxidação, redução, adsorção e dessorção de gases.

Foram feitas análises de DSC e TGA das amostra de QTS (pó), PVA (grãos), blenda polimérica (filme), e das cápsulas após a formalização.

### **3.13) Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):**

A microscopia eletrônica de varredura tem como principal aplicação a observação da superfície da amostra. É uma técnica muito utilizada no estudo de morfologia de polímeros.<sup>(42,43)</sup> Apresenta algumas vantagens em relação à microscopia óptica, como maior resolução, maior profundidade de campo, o que permite a observação da amostra em três dimensões.<sup>(44)</sup>

As amostras para análise de microscopia eletrônica de varredura foram colocadas em um suporte para amostra e a seguir transportadas para um metalizador modelo P-S2 Diode Sputtering System fabricado pela ISI (International Scientific Instruments) onde foram recobertas com uma fina camada de ouro.

## IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1) Espectros no Infravermelho (IV):

Esta técnica foi empregada neste trabalho para caracterizar os polímeros QTS, PVA e a blenda polimérica obtida pela mistura dos dois polímeros. (14,23,34,45-46)

#### 4.1.1) Espectro da QTS:

A figura 6 mostra o espectro da QTS, onde se observa o aparecimento de uma banda em  $1558\text{ cm}^{-1}$  que correspondente à deformação  $\text{—NH}_2$ . A banda em  $1410\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao  $\text{—CH}_2$  enfraquecida no espectro da QTS e as bandas na região de  $3500\text{ cm}^{-1}$  são devido às vibrações de estiramento do grupo  $\text{—OH}$  e da água. A banda em  $2884\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento  $\text{C—H}$ .

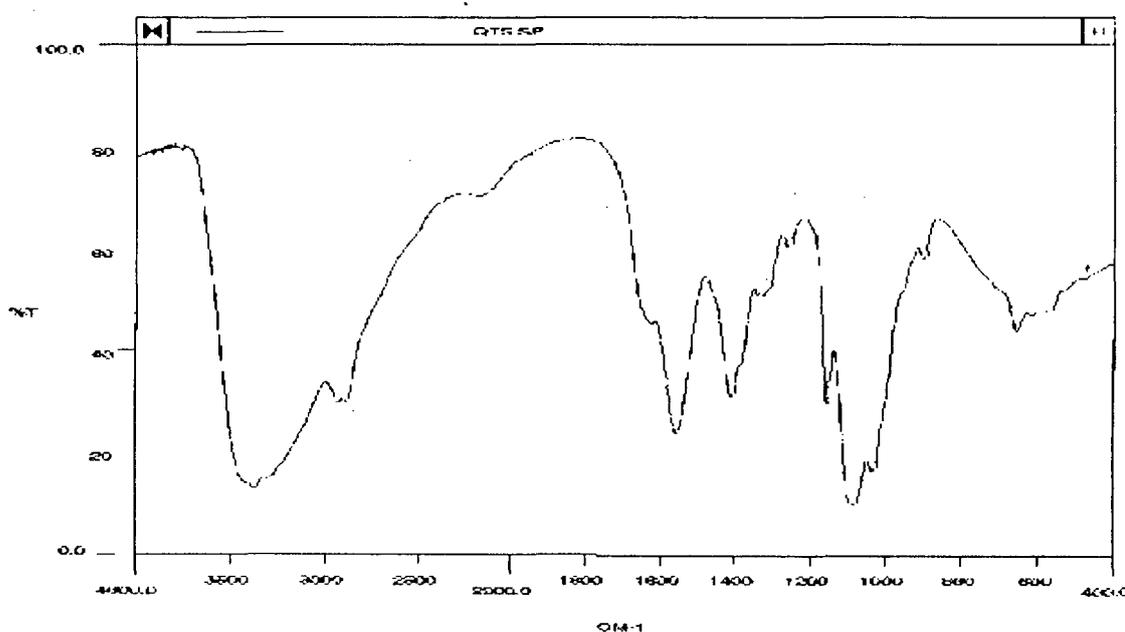


Figura 6: Espectro de infravermelho da QTS

#### 4.1.2) Espectro do PVA :

A figura 7 mostra o espectro do PVA, onde se observa o aparecimento de bandas na região de  $3500\text{ cm}^{-1}$  devido às vibrações de estiramento do grupo OH do álcool e da água. A banda em  $2940\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento C—H e a banda em  $1734\text{ cm}^{-1}$  se refere ao estiramento vibracional C=O.

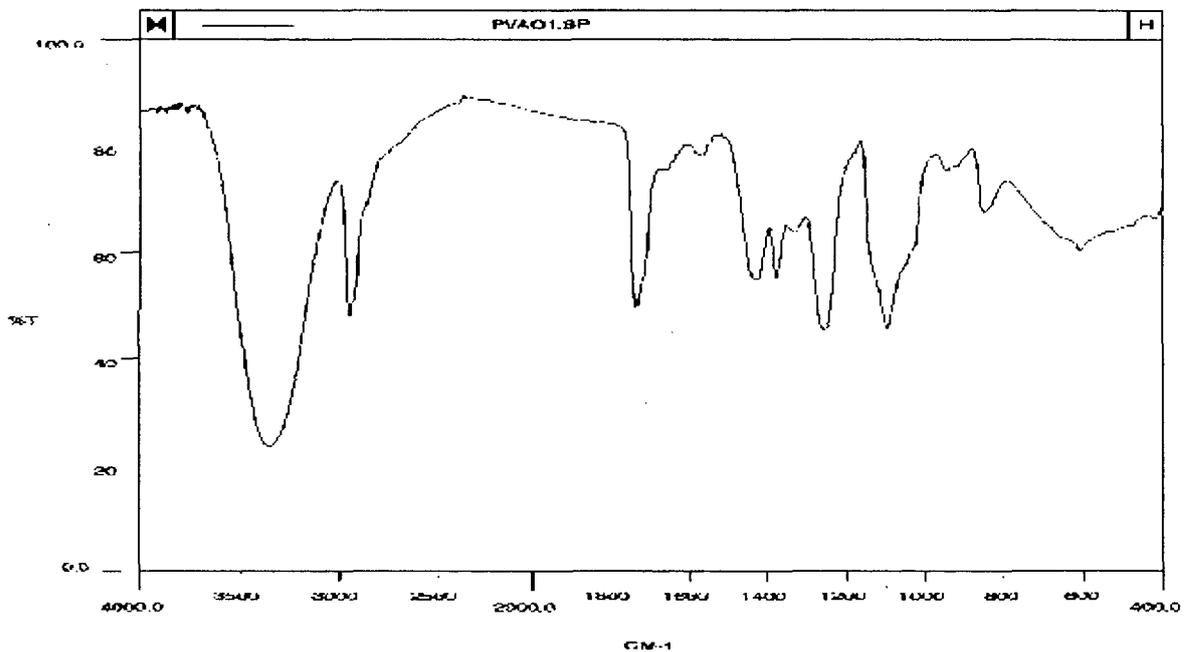
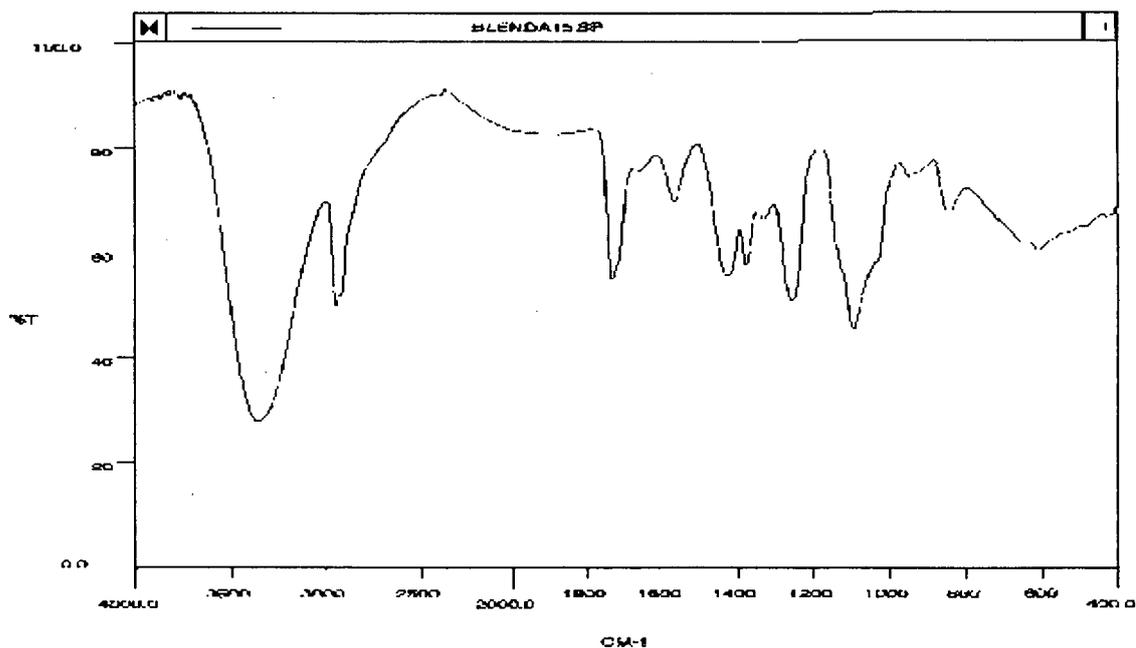


Figura 7: Espectro de infravermelho do PVA

### 4.1.3) Espectro da Blenda :

A figura 8 mostra o espectro da blenda polimérica utilizada na preparação das cápsulas. A banda referente ao estiramento  $C=O$  do grupo acetato da parte não hidrolisada do PVA aparece em  $1726\text{ cm}^{-1}$ . A banda em  $1566\text{ cm}^{-1}$  é devida à interação entre os grupos aminos ( $-NH_2$ ) da QTS e os grupos hidroxila ( $-OH$ ) do PVA. Na região de  $3500\text{ cm}^{-1}$  existe uma banda referente à vibração de estiramento do grupo OH do álcool e da água, em  $2940\text{ cm}^{-1}$  uma banda que se refere ao estiramento  $C-H$ .

Não se pode tirar conclusões sobre a interação entre os polímeros através da análise dos espectros de IV porque a proporção de PVA é muito maior que a de QTS na composição da blenda polimérica e isto pode mascarar as bandas.



**Figura 8:** Espectro de infravermelho da blenda polimérica

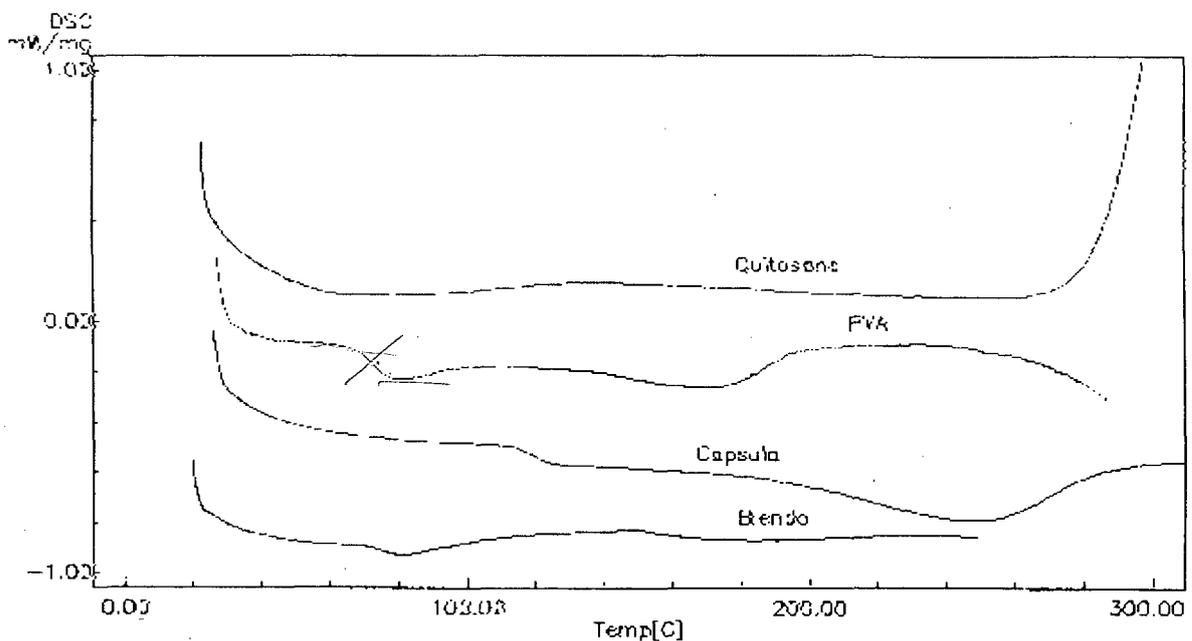
## 4.2) Análise de DSC/TGA:

Estas análises foram feitas com o objetivo de se caracterizar os polímeros e procurar avaliar se havia alguma interação entre os polímeros após a preparação da blenda polimérica e das cápsulas de QTS/PVA.<sup>(47)</sup>

As análises foram efetuadas sob atmosfera de nitrogênio, com velocidade de fluxo de 25,00 mL/min. e velocidade de aquecimento de 10,0 °C/min.

As interações entre os polímeros são forças intermoleculares, que podem ser: pontes de hidrogênio, forças de London, forças de Van der Waals.

A figura 9 representa o DSC dos polímeros QTS, PVA, blenda e cápsulas respectivamente.



**Figura 9:** DSC das amostras QTS, PVA, Blenda e Cápsulas

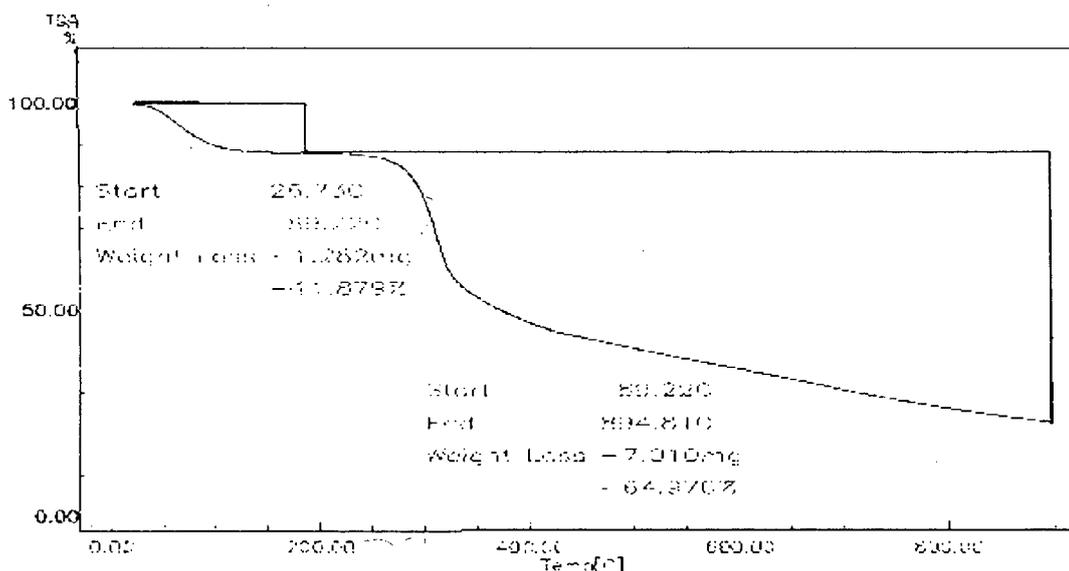
Pelo DSC apresentado na figura 9 referente à segunda corrida, podemos observar que a QTS não apresenta Tg. O PVA apresenta uma Tg em 70,7 °C. A blenda formada pela mistura dos polímeros QTS/PVA apresenta uma Tg em 75,8 °C onde temos um pequeno deslocamento de

temperatura quando comparado com a Tg do PVA, isto se deve a uma compatibilidade entre os polímeros mas não miscibilidade. A cápsula (blenda formalizada) apresentou uma Tg em 118,8 °C o que caracteriza que um novo material foi formado no processo de formalização, devido à Tg ser uma temperatura bem diferente à obtida para o PVA.

As análises termogravimétricas feitas com a QTS, PVA, filme da blenda polimérica e cápsulas nos proporciona a perda de água e de massa, porque fizemos apenas a primeira corrida.

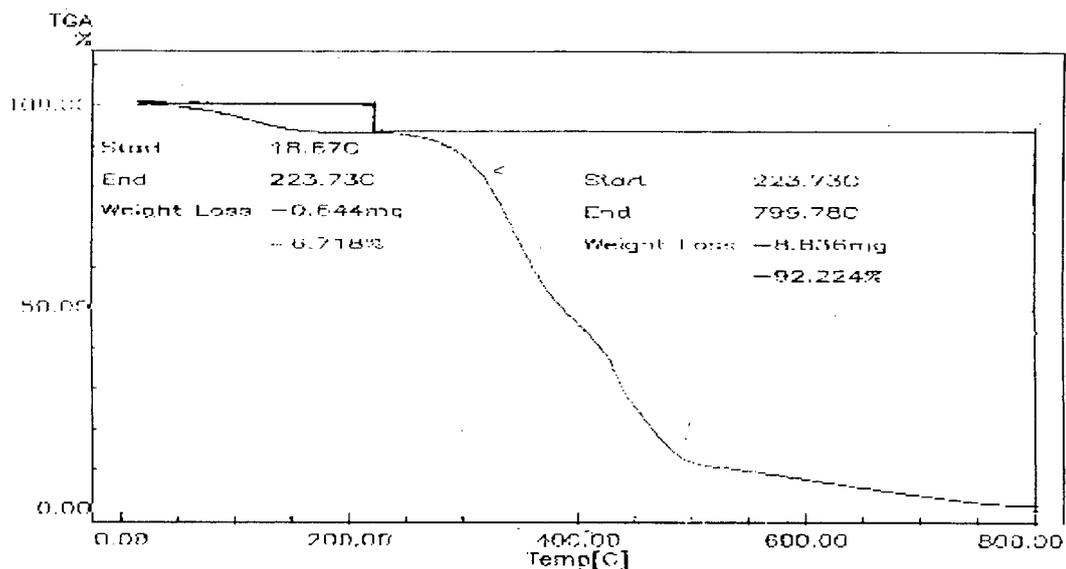
Para a QTS em pó tem-se a perda de massa que iniciou em 189,2 °C e no final da análise em 800 °C a perda de massa correspondia a 64,97%, A massa restante se deve à formação de carvão.

A perda de massa até 189,2 °C refere-se à evaporação da água de hidratação, isto pode ser observado na figura 10, que está representada abaixo.



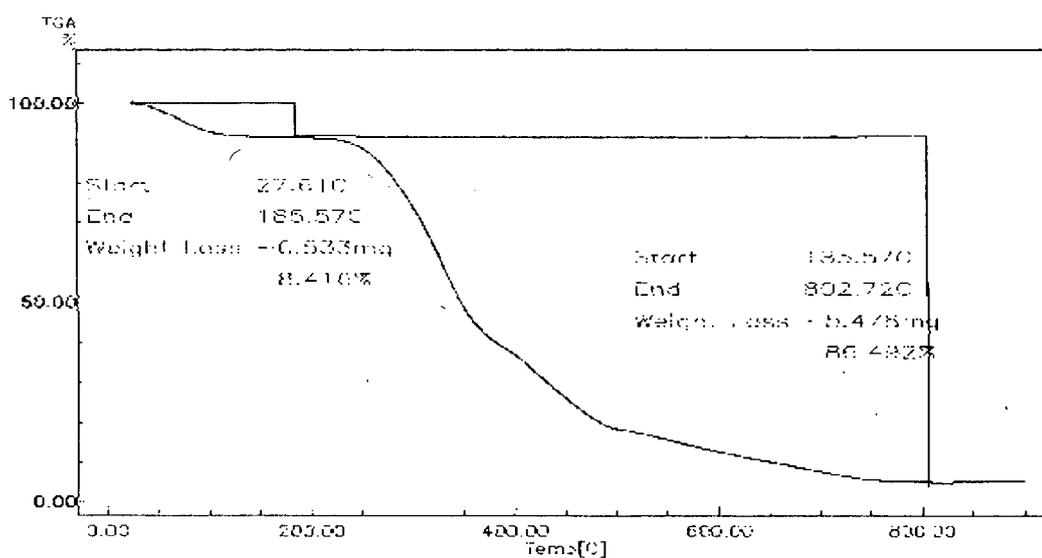
**Figura 10: Análise TGA da QTS**

Na figura 11 está representado o TGA do PVA. O primeiro pico, que corresponde a uma perda de massa de 6,7% refere-se à evaporação da água e a perda total de massa foi de 92,23%.



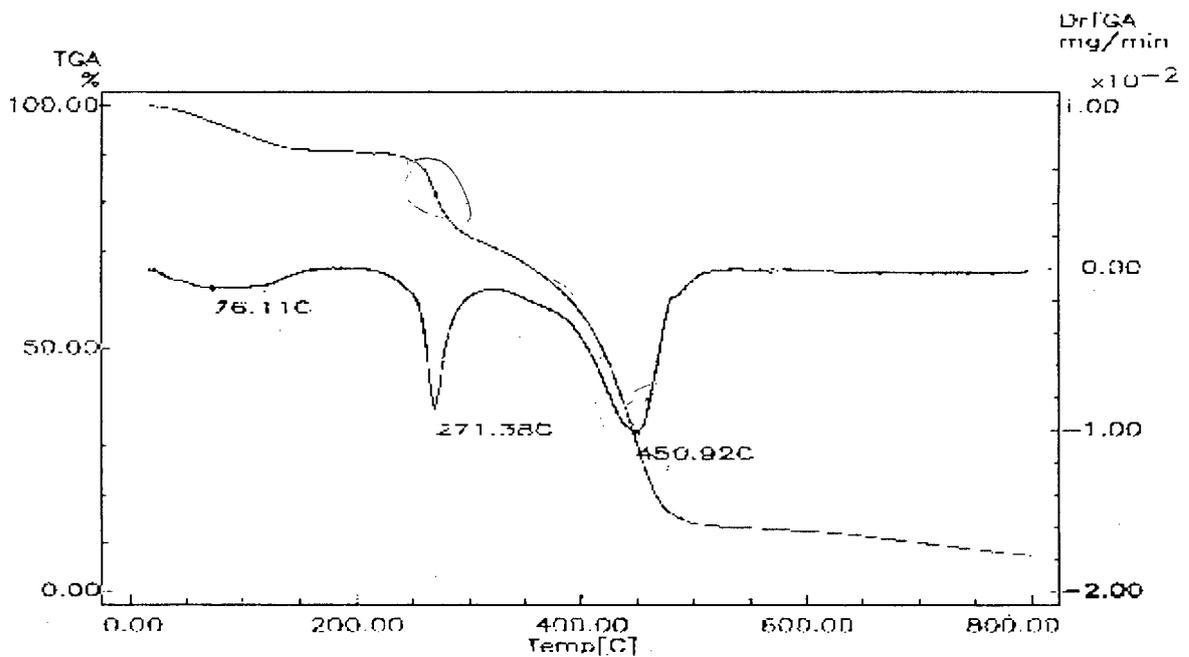
**Figura 11: Análise TGA do PVA**

Analisando o filme da blenda polimérica temos que a perda de massa foi de 86,49% para um intervalo de temperatura de 185,6 °C - 800 °C, representado pela figura 12.



**Figura 12: TGA da blenda polimérica**

Na figura 13 temos o TGA e a sua derivada (DrTGA) para as cápsulas onde os valores dos picos de perda de massa foram melhor definidos pela sua derivada. As cápsulas apresentaram um pico de decomposição em 271 °C e um segundo pico de decomposição em 450 °C. Estes picos não estão presentes no TGA do polímeros de partida. Podemos então concluir que nas cápsulas temos um novo material, que se decompõe em temperatura mais baixa do que os polímeros QTS e PVA.



**Figura 13:** TGA e DrTGA das cápsulas após a formalização

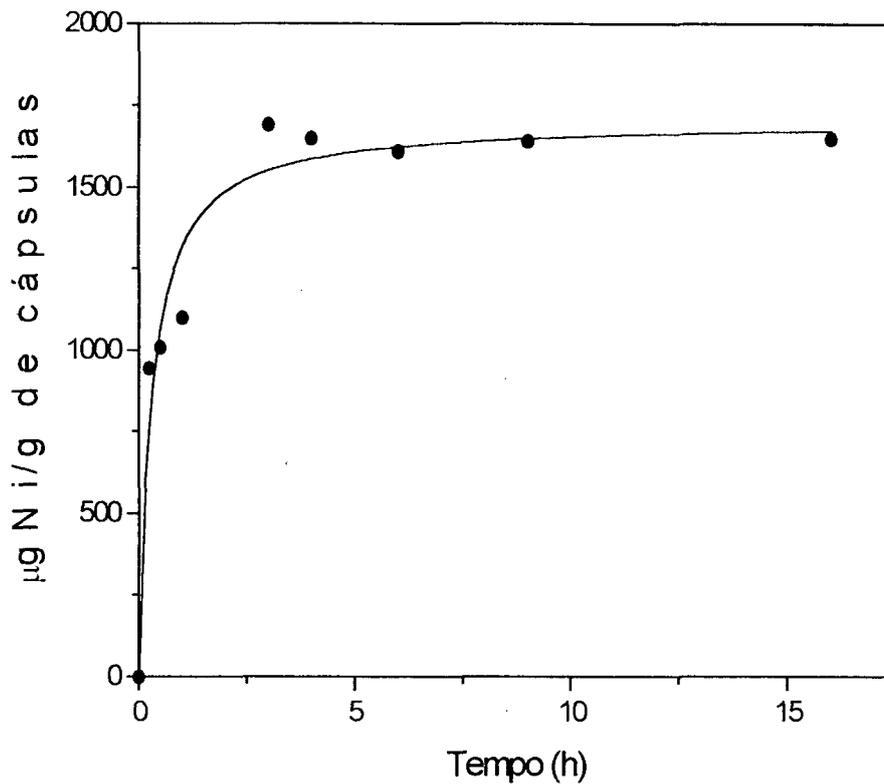
### **4.3) Estudo da Adsorção:**

#### **4.3.1) Cinética de Adsorção:**

A quantidade de DMG adsorvida foi determinada indiretamente, através da quantidade de Ni (II) complexado com o ligante. Como a estequiometria do complexo  $\text{Ni}(\text{DMG})_2$  é bem conhecida, é possível determinar a quantidade de ligante que foi adsorvida a partir da quantidade de metal presente na amostra.

As análises foram feitas por espectrometria de absorção atômica (AA), onde os átomos do estado fundamental são capazes de absorver a energia radiante dos seus comprimentos de onda de ressonância específicos, que é, em geral, o comprimento de onda da radiação que os átomos emitiriam se fossem do estado fundamental a um estado excitado. Portanto, se a luz correspondente ao comprimento de onda de ressonância for passada através de uma chama que contenha os átomos em questão, uma parte da luz será absorvida e a extensão da absorção será proporcional ao número de átomos no estado fundamental presentes na chama, este é o princípio fundamental da AA.<sup>(28)</sup>

A figura 14 representa a cinética da adsorção da DMG na superfície da cápsula em função do tempo. É observada uma velocidade inicial rápida de adsorção nos primeiros minutos, seguida por um gradual equilíbrio. O tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção é de aproximadamente três horas.



**Figura14:** Cinética de adsorção da DMG

#### 4.3.2) Isotermas de Adsorção:

Para o ajuste dos dados experimentais de adsorção do nosso trabalho utilizou-se o modelo de isotermas de Langmuir, que apresenta grande flexibilidade para ajustar os dados de adsorção e para a linearização da isotermas utilizou-se a equação:

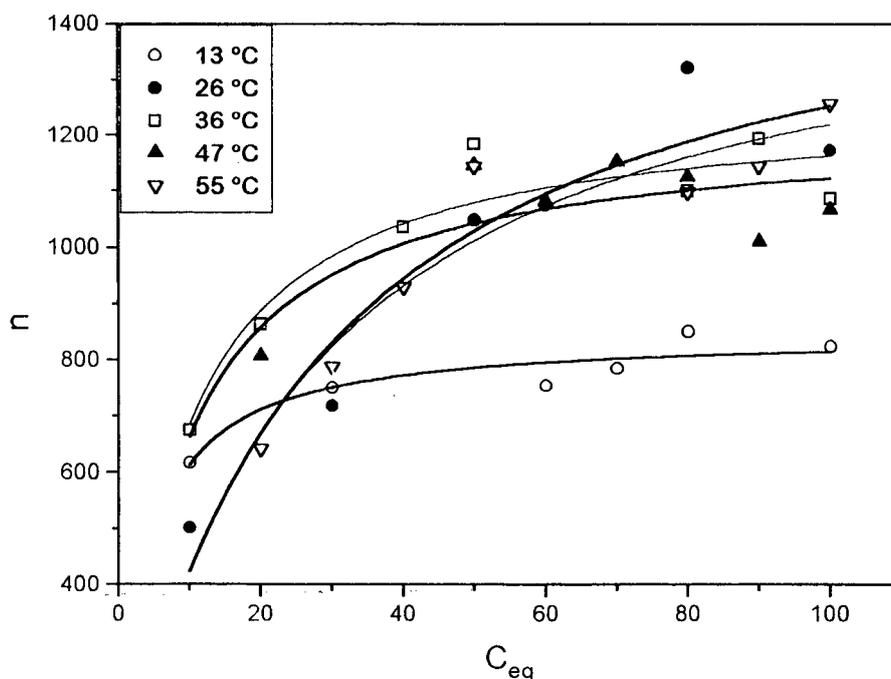
$$C_{eq}/n = 1/ K_L M + (1/M)C_{eq} .$$

Construindo-se o gráfico de  $C_{eq}/n$  versus  $C_{eq}$  temos que  $1/K_L M$  é o coeficiente linear e  $1/M$  é o coeficiente angular. A partir da linearização das isotermas determinou-se o calor envolvido na adsorção  $\Delta H$ , por intermédio da equação:

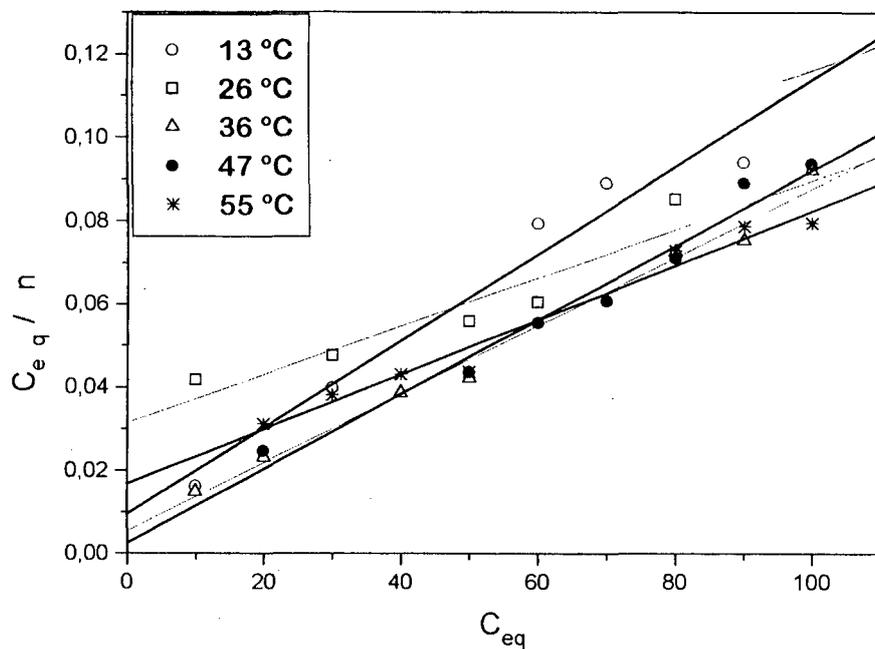
$$\ln K_L = \ln A - \Delta H/RT .$$

Contruindo-se o gráfico de  $\ln K_L$  versus  $1/T$  tem-se o coeficiente angular que fornece o valor de  $\Delta H$ .

A figura 15 mostra as isotermas de adsorção para a DMG, em diferentes temperaturas, onde é possível observar a influência da temperatura no processo de adsorção e a figura 16 é a representação das isoterma linearizadas.

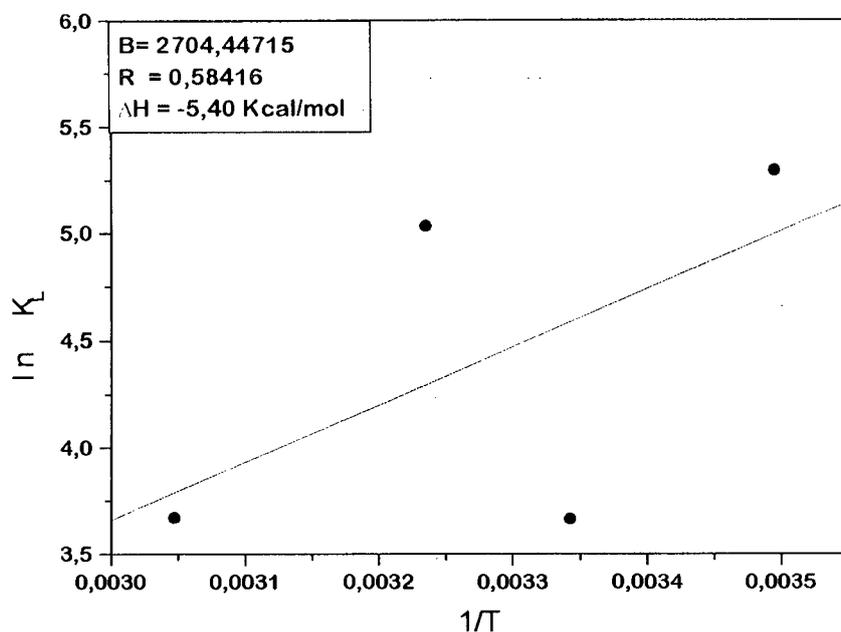


**Figura 15: Isotermas de Adsorção**



**Figura 16:** Linearização das isotermas

A figura 17 representa o gráfico de  $\ln K_L$  versus  $1/T$  que foi utilizado para calcular a entalpia de adsorção ( $\Delta H$ ) envolvida no processo. O valor encontrado foi de  $-5,40$  Kcal/mol e deste modo temos que o processo é uma adsorção física.



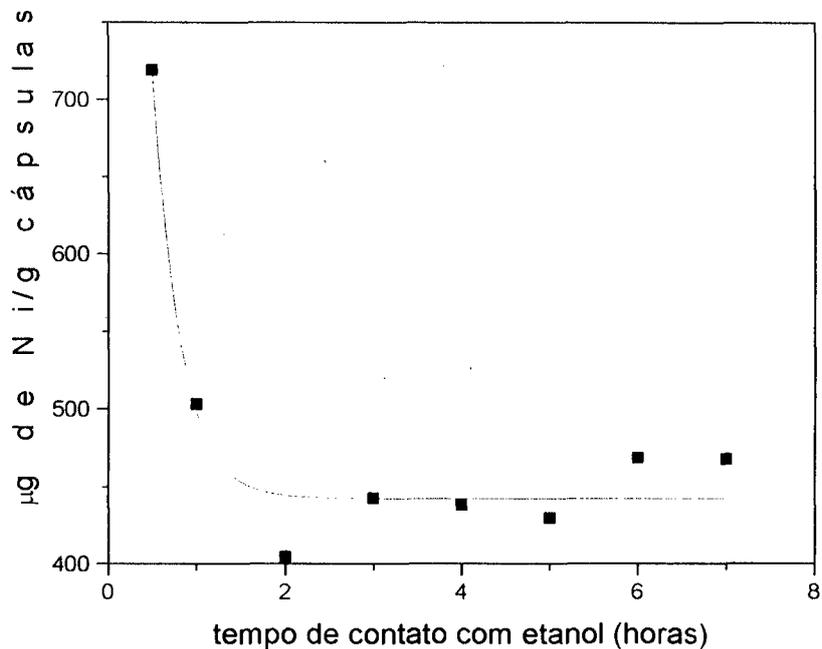
**Figura 17:** Entalpia de Adsorção ( $\Delta H$ )

#### 4.3.3) Dessorção da dimetilgloxima:

Para avaliarmos a reutilização das cápsulas após a complexação com o mesmo ligante ou com outro ligante realizamos o estudo da dessorção da DMG.

As cápsulas anteriormente adsorvidas foram colocadas em contato com etanol variando-se o tempo de contato sob agitação constante a temperatura ambiente. Depois as cápsulas foram complexadas com Ni (II) e a quantidade de metal foi determinada por AA. A figura 18 representa a dessorção da DMG

e observamos que a mesma ocorre rapidamente. Após três horas de contato toda a DMG tinha sido desorvida. A quantidade de Ni(II) adsorvida pelas cápsulas após este tempo é igual àquela adsorvida pelas cápsulas na ausência de ligante.



**Figura 18:** Dessorção da DMG em solução etanólica

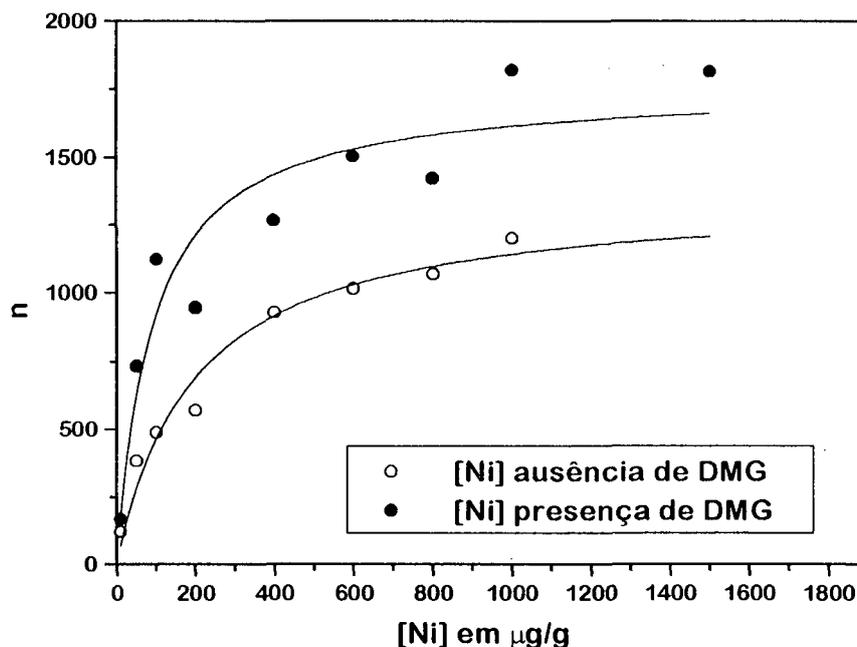
Pode-se observar que a desorção da DMG é bem fácil e em um tempo relativamente curto, o que nos proporciona a reutilização das cápsulas.

#### **4.4) Determinação do Níquel (II):**

A concentração do íon metálico Ni(II) complexado com a DMG em pH 9 nas cápsulas foi determinado pelo método da AA.

Para podermos determinar a quantidade de Ni(II) retido como função da adsorção do ligante, realizamos ensaios com cápsulas sem ligante adsorvido.

O valor obtido foi de aproximadamente 430  $\mu\text{gNi/g}$  de cápsulas, que foi considerado como branco das amostras, este foi descontado dos demais resultados e observamos a eficiência de retenção do metal com a presença do ligante. A figura 19 nos mostra a quantidade de níquel retida nas cápsulas na presença e ausência de DMG.



**Figura 19:** Concentração de Ni retida pelas cápsulas na presença e ausência de DMG.

De acordo com a figura acima podemos observar que a retenção do metal nas cápsulas é mais eficiente quando na presença de DMG. Através desta figura tem-se que as cápsulas adsorvidas com DMG proporciona uma retenção de Ni(II) de no mínimo 50% mais efetiva.

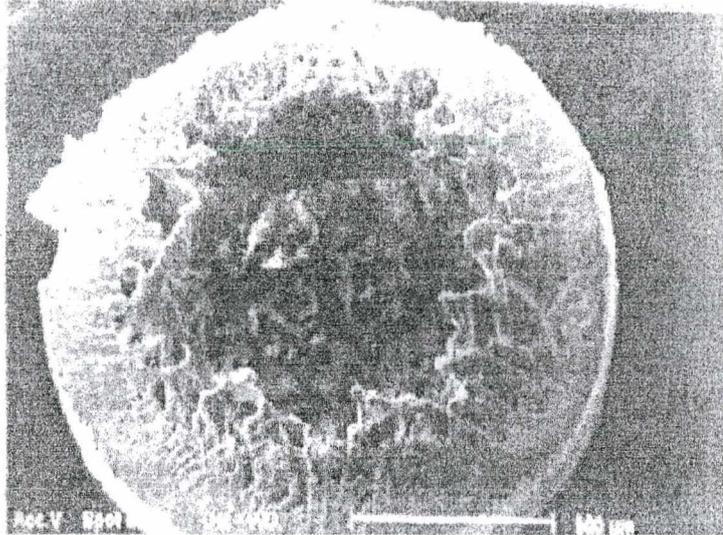
#### **4.5) Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) :**

A MEV resulta em micrografias com resoluções em três dimensões, o que permite estudar melhor a ocorrência ou não de miscibilidade entre os componentes bem como o comportamento da morfologia resultante.

A MEV neste trabalho a nível microscópico forneceu dados, pelos quais foi possível demonstrar a adsorção do ligante (DMG) na superfície da cápsula bem como a formação do complexo  $\text{Ni}(\text{DMG})_2$  sobre as cápsulas de QTS/PVA.

##### **4.5.1) Estrutura porosa das cápsulas:**

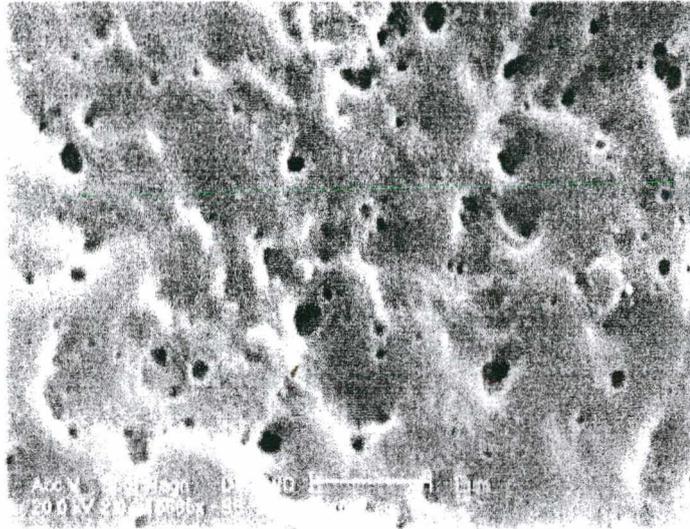
As cápsulas após serem preparadas gotejando-se a blenda 7,5% de polímero QTS/PVA no banho coagulante, formalizadas e secas foram analisadas por MEV para observar o diâmetro dos poros na parede externa das cápsulas, sua uniformidade, a espessura da parede e o diâmetro externo das cápsulas. Para se determinar estes fatores quarenta cápsulas foram analisadas e o resultado obtido é o valor médio das medidas. A figura 20 mostra uma cápsula seccionada transversalmente onde é possível observar que seu interior é um espaço vazio e por intermédio da mesma determinarmos a espessura da parede. Desta forma as cápsulas podem ser utilizadas não só para o estudo de adsorção como também para o processo de encapsulação. Foi determinado que o valor médio da espessura da parede é de  $350 \mu\text{m}$  para um tempo de formalização de trinta minutos. O diâmetro interno médio da cápsula (o espaço vazio) é de  $690 \mu\text{m}$ .



**Figura 20:** Micrografia de uma cápsula seccionada ao meio, ampliação de 50 vezes

#### **4.5.2) Tamanho dos poros externos:**

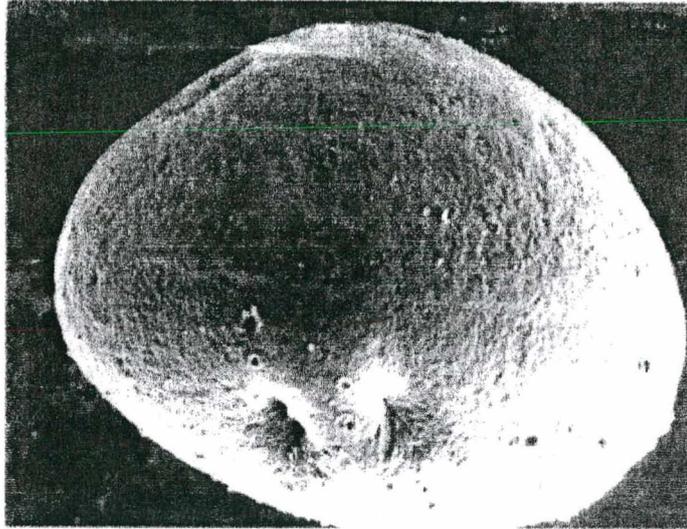
A figura 21 mostra a parede da cápsula onde podemos observar que os poros são relativamente uniformes. O diâmetro médio dos mesmos foi estimado em 204 nm. Observa-se que existem alguns macroporos na parede da cápsula, sendo que o diâmetro médio destes está situado na faixa de 10,0 a 15,0 microns.



**Figura 21:** Micrografia da parede da cápsula para estimar o diâmetro médio dos poros, ampliação de 15.590 vezes.

#### **4.5.3) Diâmetro das Cápsulas:**

A figura 22 mostra uma cápsula inteira. Observamos que a maioria das cápsulas apresenta um diâmetro externo médio de 1,80 mm, no entanto algumas cápsulas são menores sendo seu diâmetro de 1,30 mm e outras são maiores apresentando um diâmetro de 2,00 mm.



**Figura 22:** Micrografia da cápsula inteira, ampliação de 60 vezes

#### **4.5.4) Adsorção da DMG sobre a superfície das cápsulas:**

A adsorção do agente quelante DMG sobre a superfície das cápsulas, foi feita por um processo de batelada utilizando uma solução etanólica da DMG e de concentração  $5 \times 10^{-2}$  M a temperatura de  $26 \pm 0,5$  °C.

Foram utilizados tubos com tampa, onde 30 mg de cápsulas foram colocadas em contato com 25,0 mL da solução de agente quelante. A seguir os tubos foram colocados em um banho termostaticado sob agitação constante, durante vinte e quatro horas.

Após este tempo as cápsulas foram retiradas dos tubos, lavadas com água e a seguir com uma solução de água/etanol para retirar o excesso de

ligante que não estava adsorvido nas paredes e secas a temperatura ambiente.

A figura 23 mostra uma cápsula com a DMG adsorvida na superfície.



**Figura23:** Micrografia da cápsula com a DMG adsorvida na superfície, ampliação de 1600 vezes

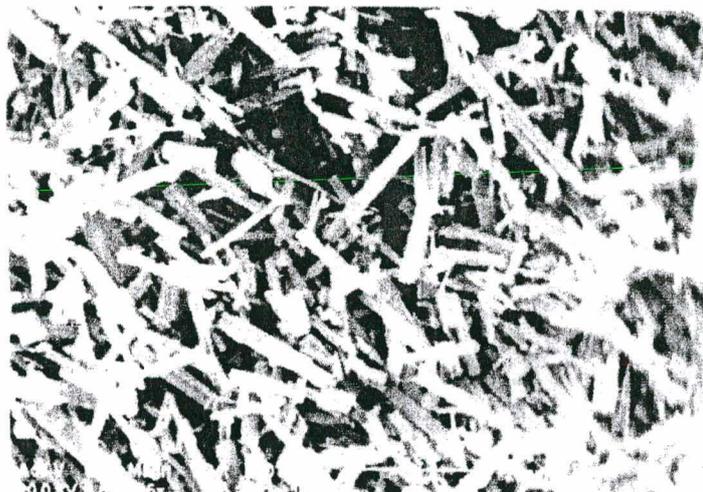
#### **4.5.5) Formação do Complexo Ni(DMG)<sub>2</sub>:**

A figura 24 mostra uma cápsula adsorvida com DMG e complexada com o íon metálico Ni(II), neste caso podemos observar os cristais em forma de agulhas do complexo Ni(DMG)<sub>2</sub> na superfície da cápsula.



**Figura 24:** Micrografia da cápsula com o complexo  $\text{Ni}(\text{DMG})_2$  na superfície, ampliação de 900 vezes

A figura 25 mostra o complexo  $\text{Ni}(\text{DMG})_2$  livre preparado no laboratório por métodos analíticos convencionais, para comparação com o obtido na superfície da cápsula. Observamos que os cristais obtidos na superfície da cápsula possuem a mesma estrutura que os cristais obtidos pelo método analítico convencional realizado no laboratório.



**Figura 25:** Micrografia do complexo  $\text{Ni}(\text{DMG})_2$  livre, ampliação de 900 vezes

Para compararmos a composição do complexo  $\text{Ni}(\text{DMG})_2$  presente na superfície da cápsula com o obtido pelo método analítico convencional, fizemos uma caracterização pela técnica de MEV; conforme espectros mostrados nas figuras 26 e 27.

A figura 26 representa o espectro do complexo adsorvido na cápsula e a figura 27 o espectro do complexo obtido pelo método convencional. Comparando os dois espectros podemos constatar que temos a mesma composição.

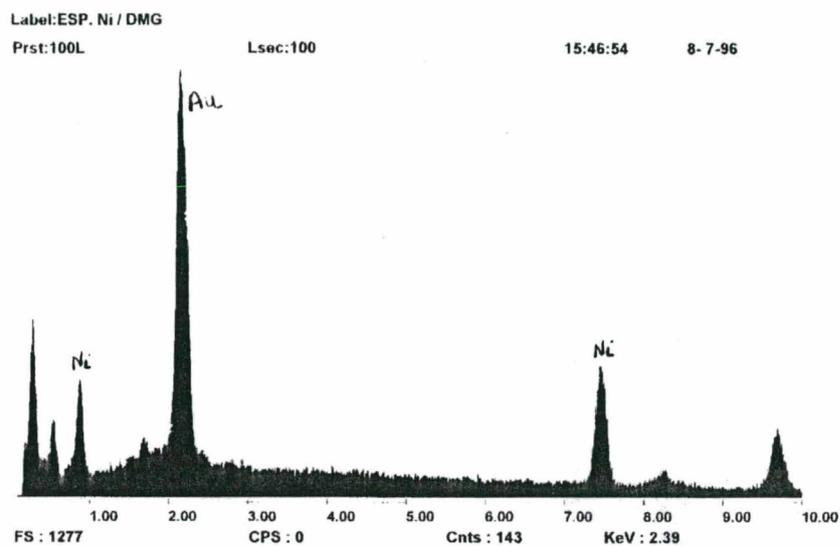


Figura 26: Espectro do complexo  $\text{Ni}(\text{DMG})_2$  na superfície da cápsula

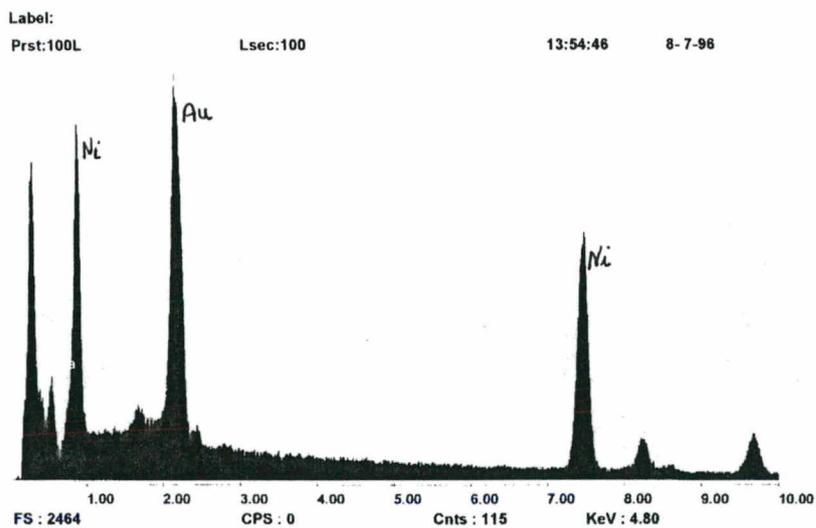
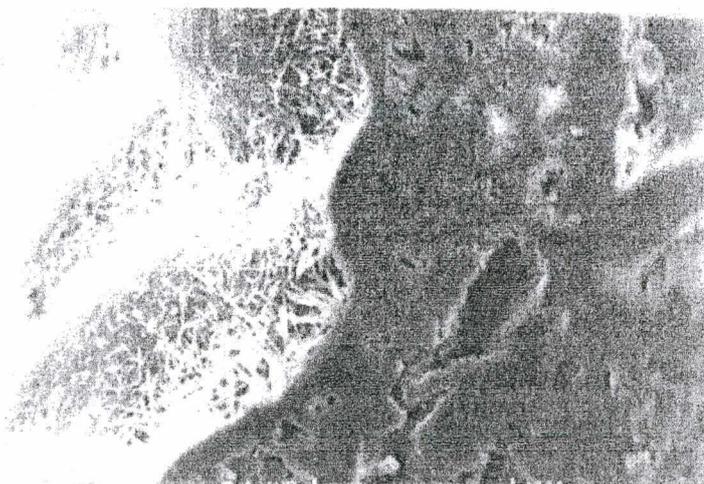


Figura 27: Espectro do complexo  $\text{Ni}(\text{DMG})_2$  livre

A figura 28 mostra a seção transversal da cápsula com o complexo  $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ ,

Com o auxílio do MEV fez-se uma varredura pela paredes internas da cápsula e observamos que no interior das cápsulas não estava presente o complexo  $\text{Ni}(\text{DMG})_2$  e também não havia níquel adsorvido pela quitosana, concluindo desta forma que a adsorção ocorre apenas na superfície da cápsula.

Este fato também foi observado por Maruca e colaboradores em 1982 quando realizaram estudos de adsorção do  $\text{Cr}(\text{III})$  com quitosana em flocos onde o metal adsorve preferencialmente na superfície externa do polímero.<sup>(48)</sup> Isto deve ocorrer provavelmente devido ao fato de que os “clusters” de metal adsorvidos bloqueiam os poros próximos da superfície, desta maneira os íons do metal não conseguem difundir para o interior das cápsulas.



**Figura 28:** Micrografia da seção transversal da cápsula com o complexo  $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ , ampliação de 250 vezes

## V - CONCLUSÃO

Observamos que é viável e efetiva a adsorção do agente quelante DMG aumentando a seletividade da cápsula para o metal Ni(II). Em testes qualitativos é possível reutilizar as cápsulas adsorvidas com DMG, tendo em vista que a reação de formação do complexo é rápida e a dessorção ocorre facilmente. O valor obtido para a retenção do metal Ni(II) nas cápsulas após a adsorção da DMG é 50% maior do que sem a presença do agente quelante, confirmado pela técnica da absorção atômica.

Através da MEV, concluímos que o complexo formado na superfície das cápsulas possui a mesma composição que o complexo preparado no laboratório seguindo os métodos convencionais, e que o mesmo se forma apenas na superfície das cápsulas; neste caso o metal é adsorvido somente na camada exterior da cápsula.

## VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) MUZZARELLI, R.A.A. Chitin, 1. ed., Oxford, England, Pergamon Press Ltd, p.97, 1977.
- 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) RORRER, G. L. and Hsien, T.-Y. Synthesis of Porous-Magnetic Chitosan Beads for Removal of Cadmium Ions from Waste Water. American Chem. Society , Ind. Eng. Chem. Res., vol. 32, p.2170-2178, 1993.
- 4) RANDALL, J.M., Randall, V.G., McDonald, G.M., Young, R.N. and Masri, M.S. Removal of Trace Quantities of Nickel from Solution. Journal of Applied Polymer Science, vol.23, 727-732, 1979.
- 5) RORRER, G.L.; Way, J.D.. Use of Chitosan Beads to Remove Heavy Metals from Wast Water. In: Proceedings of Waste Stream Utilization and Minimization. Battelle PNL report PNL-SA-19337, 1991.
- 6) QIN, Yimin. The Chelating Properties of Chitosan Fibers. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 49, p. 727-731, 1993.
- 7) EAST, G. C. and Qin, Y. Wet Spinning of Chitosan and the Acetylation of Chitosan Fibers. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 50, p.1773-1779, 1993.

- 8) DUNG, Pham le, Milas, M.I, Rinaudo, M. & Desbrières, J. Water Soluble derivatives obtained by controlled chemical modifications of chitosan. Carbohydrate Polymers, Vol. 24, p.209-214, 1994.
- 9) TONG, P., Baba, Y., Adachi, Y. and Kawazu, K.. Adsorption of Metal Ions on a New Chelating Ion-Exchange Resin Chemically Derived from Chitosan. Chemistry Letters, p. 1529-1532, 1991.
- 10) MUZZARELLI, R.A.A. & SIPOS, L. Chitosan for the collection from seawater of naturally occurring zinc, cadmium, lead and copper. Talanta, 18, p. 853-858, 1977.
- 11) TORRE\*, M. and Marina, M. L. The State of the Art of Ligand-Loaded Complexing Resins. Characteristic and Applications. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 24( 5 & 6), p. 327-361, 1994.
- 12) KAWAMURA, Y., Mitsuhashi, M. and Tanibe, H. Adsorption of Metal Ions on Polyaminated Highly Porous Chitosan Chelating Resin. American Chemical Society, IND. ENG. CHEM. RES., Sakai 593, Japan, v. 32, nº 2, p. 386-391, 1993.
- 13) INOUE, K., Yoshizuka, K. and Baba, Y.. Adsorption of Metal Ions on Chitosan and Chemically Modified Chitosan and Their Application to Hydrometallurgy. Biotechnology and Bioactive Polymers, Edited by C. Gebelein and C. Carraher, Plenum Press, New York, p. 35-41, 1994.
- 14) FURLAN, L. Dissertação de Mestrado, Departamento de Química, UFSC, 1993.

- 15) CHALLENGER, O. J.; Hill, S.J.; Jones, P.; Barnett, N.W., Anal. Proc. v. 29, p. 91-93, 1992.
- 16) JONES, P.; Challenger, O. J.; Hill, S.J.; Barnett, N.W. Analyst., v. 117, p. 1447-1450, 1992.
- 17) JONES, P.; Schwedt, G.J. Chromatogr., v. 482(2), p. 325-334, 1989.
- 18) CÁRDENAS, G., Retamai, J. and Tagles, L.H. Thermogravimetric Studies of Chitin Derivatives I. Intern. J. Polymeric Mater., v. 21, p. 137-138, 1993.
- 19) 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.
- 20) MASRI, M. S. e Randall, 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.
- 21) BROUSSIGNAC, J. Un haut polymère naturel peu connu dans l'industrie le chitosane, Chim. Id. Gén. Chim., v. 99, p. 1241-1247, 1970.

- 22) 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, p. 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.
- 23) DOMSZY, J. G. E Roberts, A. F. Evaluation of infrared spectroscopic technique for analysing chitosan. Makromol. Chem., v. 186, p.1671-1677, 1985.
- 24) SCHAVARTSMAN, S.; "Intoxicações agudas"; Sarvier, 3ª ed., São Paulo, v. 3, p. 265, 1985.
- 25) DILERMANDO, B. F.; "Toxicologia Humana", 1ª ed., Livraria Itaipu editora Ltda - LITEL, Curitiba-Pr., p. 203, 1983.
- 26) CASARETT and Doull's; "Toxicology the Basic Science of Poisons", 2ª ed., New York, London, Macmillan Publishing Co., Inc., p. 452, 1980.
- 27) TOMA, H. E., Química Bioinorgânica. Secretaria dos Estados Americanos, São Paulo, SP, Brasil, 1984.
- 28) VOGEL, "Química Inorgânica Quantitativa", Editora Guanabara Dois, 4ª edição, Rio de Janeiro, p. 312-313/602-611, 1981.
- 29) Enciclopédia Ullmann, v. 19, p. 374-378
- 30) VOIGT, R. and Manfred, B. Tratado de Tecnologia Farmacêutica - Editorial Acribia Zaragoza - Espanha, p. 259-269, 1982

- 31) GUIBAL, E. et.al. Enhancement of Metal Ion Sorption Performance of Chitosan: Effect of the Structure on the Diffusion Properties. Langmuir, v. 11, p. 591-598, 1995.
- 32) KINNIBURGH, D. G. General Purpose Adsorption Isotherms, Environ. Sci. Technol., v. 20, nº 9, p. 895-903, 1986.
- 33) KIRK-OTHMER, Encyclopedia of Chemical Technology, 5ª ed., v.1, p. 531-545, 1978.
- 34) FÁVERE, V.T. Adsorção de íons Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II) pelo biopolímero quitina, quitosana e quitosanas modificadas, Tese de Doutorado, UFSC, Florianópolis, 1994.
- 35) ATKINS, P. W. Physical Chemistry, Oxford University Press. 5ª ed., p. 985-995, 1993.
- 36) MIGUEZ, Maria José B., Tese de doutorado, Departamento de Química, UFSC, (em desenvolvimento).
- 37) CESTEROS, L. C.; Rego, J. M.; Vazquez e Katine, I. Polymer Comm., v. 31, p. 152-155, 1990.
- 38) CESTEROS, L. C., Isasi, J. R. e Katine, I. Macromolecules, v. 26, p. 7256-7262, 1993.
- 39) BRANDRUP, J. e Immergut, E. H., Polymer Handbook. 2ed., John Wiley & Sons, New York, 1975.

- 40) MCNAUGHTON, J. C., Differential scanning calorimetry, Reprinted from IRS; Physical Chemistry series 2, v. 10, 1975.
- 41) 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.
- 42) GATTIGLIA, E., Turturro, A., Lamantia, F. P. & Valenza, A. Blends of polyamide 6 and bisphenol-A polycarbonate. Effects of interchange reactions on morphology and mechanical properties. J. Appl. Polym. Sci., V. 46, p. 1887-1897, 1992.
- 43) QUILLIN, D. T., Caulfield, D. F. & Koutsky, J. A. Crystallinity in the polypropylene/cellulose system. I. Nucleation and crystalline morphology. J. Appl. Polym. Sci., v. 50, p. 1187-1194, 1993.
- 44) SAWYER, L. e Grubb, D. T.; Polymer Microscopy, New York, Chapman and Hall, 1987.
- 45) MOORE, G. K., Roberts, G. A. F. Determination of Degree of N-acetylation of Chitosan, Int. J. Biol. Macromol., V.2, p. 115-116, 1980.
- 46) SANAN, T. et.al. Studies on Chitin: 7.I.R. Spectroscopic Determination of Degree of Deacetylation, Polymer, v. 19, p. 458-459, 1978.
- 47) BROWN, M. E. Introduction to Thermal Analyses Techniques and Applications Published by Chapman and Hall Ltda., p. 19, 1988.

48) MARUCA, R.; Suder, B.J.; Wighthman, J.P. Interaction of Heavy Metals with Chitin and Chitosan. III Chromium. J. Appl. Polym. Sci., v. 27, p. 4827-4837, 1982.