

**AFFONSO CELSO GONÇALVES JUNIOR**

**ESTUDOS DE EQUILÍBRIO E SELETIVIDADE DE UM  
TROCADOR ANIÔNICO A BASE DE QUITOSANA E SUA  
APLICABILIDADE PARA EXTRAÇÃO DE FÓSFORO  
DISPONÍVEL EM SOLOS.**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em  
Química da Universidade Federal de Santa  
Catarina (UFSC/SC), como requisito parcial à  
obtenção do Título de Doutor em Química.

*Área de Concentração: Química Analítica*

*Orientador: Prof. Dr. Valfredo Tadeu de Fávère*

**FLORIANÓPOLIS - SC  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA – UFSC  
2003**

*Ao meu pai e eterno amigo **Affonso Celso Gonçalves**  
pelo exemplo de honestidade e justiça perante todos.*

***(in memoriam)***

\* 31-10-1929 † 26-01-2000

**DEDICO**

Meu caminho é cada manhã  
Não procure saber onde estou  
Meu destino não é de ninguém  
E eu não deixo meus passos no chão

Se você não entende, não vê  
Se não me vê, não entende  
Não procure saber onde estou  
Se o meu jeito te surpreende

Se o meu corpo virasse sol  
Se minha mente virasse sol  
Mas só chove...  
Chove...

Se um dia eu pudesse ver  
Meu passado inteiro  
E fizesse parar de chover  
Nos primeiros erros....

Meu corpo viraria sol  
Minha mente viraria sol  
Mas só chove...  
Chove...

## AGRADECIMENTOS

---

Ao Prof. Dr. Valfredo Tadeu de Fávère pela orientação segura, dedicação, amizade, respeito e principalmente pela confiança depositada neste orientado e neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Mauro C. M. Laranjeira pela amizade e pelas contribuições no decorrer deste trabalho.

À minha mãe e eterna amiga Lêda Silva Gonçalves pela coragem e apoio mesmo perante a perda do seu eterno companheiro.

À minha esposa e fiel companheira, Rosmarina Feiten Gonçalves (minha querida Mina), pelo apoio dado na etapa final.

À todos os colegas do *Grupo de Pesquisa em Quitinas e Aplicações Tecnológicas* (QUITECH) da UFSC-SC.

Aos meus queridos alunos e eternos orientados do *Grupo de Estudos em Solos e Meio Ambiente* (GESOMA) da UNIOESTE-PR.

Ao Diretor do Centro de Ciências Agrárias da UNIOESTE-PR Prof. Dr. Eduardo Bernardi Luchese pela sua amizade e grande contribuição científica.

À Universidade Estadual do Oeste do Paraná pela oportunidade para continuação e finalização deste trabalho.

À Universidade Federal de Santa Catarina, em especial ao Curso de Pós-Graduação em Química pela oportunidade.

Aos inúmeros colaboradores anônimos, que de uma forma ou de outra auxiliaram com gestos ou palavras para realização deste trabalho.

## SUMÁRIO

---

Lista de Figuras	xii
Lista de Tabelas	xiv
Lista de Símbolos, Siglas e Abreviaturas	xvi
Resumo	xviii
Abstract	xix
1- Introdução	01
1.1.- Relevância do Trabalho	01
2- Revisão da Literatura	03
2.1.- Bipolímeros Quitina e Quitosana	03
2.1.1.- Quitina	03
2.1.2.- Quitosana	05
2.1.3.-Aplicações da Quitina e Quitosana	07
2.1.3.1.- <i>Tratamento de água e efluentes líquidos industriais</i>	07
2.1.3.2.- <i>Agricultura</i>	08
2.1.4.- Dados comparativos entre a Quitina e Quitosana	08
2.1.5.- Caracterização da Quitosana	09
2.1.5.1.- <i>Espectroscopia vibracional no infravermelho</i>	09
2.1.5.2.- <i>Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono 13 (RMN <sup>13</sup>C)</i>	10
2.1.5.3.- <i>Grau de desacetilação da Quitosana (% GD)</i>	12
2.1.6.- Reticulação da Quitosana	15
2.2.- Troca Iônica	16
2.2.1.- Trocadores iônicos	17
2.2.2.- Processos de troca	19
2.2.2.1.- <i>Método estático</i>	19
2.2.2.2.- <i>Método dinâmico</i>	20

2.2.3.- Equilíbrio de troca iônica e coeficiente de seletividade	20
2.2.4.- Capacidade de troca do trocador iônico ( $q_m$ )	24
2.2.5.- Coeficiente de distribuição ( $K_d$ )	24
2.2.6.- Curvas de neutralização do trocador	25
2.3.- Adsorção	26
2.3.1.- Processo de adsorção	27
2.3.2.- Cinética de adsorção	31
2.4.- Fósforo em Solos e Plantas	31
2.4.1.- Formas de fósforo no solo e disponibilidade	31
2.4.2.- Extração de fósforo nos solos	34
2.4.3.- Fósforo na planta	37
3- Objetivos	38
3.1.- Objetivo Geral	38
3.2.- Objetivos Específicos	38
4- Material e Métodos	39
4.1.- Materiais	39
4.2.- Métodos	39
4.2.1.- Extração da quitina	39
4.2.2.- Obtenção da quitosana a partir da quitina	40
4.2.3.- Caracterização da quitosana	41
4.2.3.1.- <i>Análise elementar (C,H,N)</i>	41
4.2.3.2.- <i>Espectroscopia no infravermelho (IV)</i>	42
4.2.3.3.- <i>Espectroscopia de RMN <math>^{13}C</math></i>	42
4.2.3.4.- <i>Grau de desacetilação (%GD)</i>	42
4.2.4.- Preparação das microesferas de quitosana	42
4.2.5.- Reticulação das microesferas de quitosana	43
4.2.6.- Caracterização das microesferas de quitosana reticuladas	44
4.2.6.1.- <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	44
4.2.6.2.- <i>Análise por porosimetria de mercúrio</i>	44
4.2.7.- Conversão do trocador	45

4.2.8.- Determinação da capacidade teórica do trocador aniônico	45
4.2.9.- Dependência da adsorção de íons nas microesferas de quitosana em função do pH	45
4.2.10.- Isotermas de troca	46
4.2.11.- Constante de seletividade	47
4.2.12.- Coleta dos solos	47
4.2.13.- Preparo das amostras de solos	48
4.2.14.- Análises granulométricas, classificação e análises químicas nos solos	48
4.2.14.1.- <i>Análise granulométrica</i>	48
4.2.14.2.- <i>Classificação dos solos</i>	49
4.2.14.3.- <i>Análise química</i>	49
4.2.15.- Conversões e pré-condicionamentos do trocador aniônico a base de quitosana para extração de fósforo disponível em solos	50
4.2.15.1.- <i>Conversão 1: <math>RNH_2 \rightarrow R-NH_3^+NO_3^-</math></i>	50
4.2.15.2.- <i>Conversão 2: <math>RNH_2 \rightarrow R-NH_3^+Cl^-</math></i>	50
4.2.15.3.- <i>Conversão 3: <math>RNH_2 \rightarrow R-NH_3^+HCO_3^-</math></i>	51
4.2.16.- Extração do fósforo disponível nos solos utilizando o trocador aniônico a base de quitosana sob diferentes formas de conversão: <i><math>R-NH_3^+NO_3^-</math>; <math>R-NH_3^+Cl^-</math> e <math>R-NH_3^+HCO_3^-</math></i>	52
4.2.16.1.- <i>Recuperação do trocador <math>R-NH_3^+NO_3^-</math></i>	53
4.2.16.2.- <i>Recuperação do trocador <math>R-NH_3^+Cl^-</math></i>	54
4.2.16.3.- <i>Recuperação do trocador <math>R-NH_3^+HCO_3^-</math></i>	54
4.2.17.- Extração do fósforo disponível nos solos utilizando uma resina de troca aniônica comercial (Resina Amberlite IRA 400)	55
4.2.17.1.- <i>Processo de extração</i>	55
4.2.17.2.- <i>Determinação do fósforo</i>	57
4.2.17.3.- <i>Recuperação da resina</i>	57



4.2.18.- Extração do fósforo disponível nos solos utilizando o trocador aniônico a base de quitosana na forma $R-NH_3^+HCO_3^-$	58
4.2.18.1.- Processo de extração	58
4.2.18.2.- Determinação do fósforo	58
4.2.18.3.- Recuperação da resina	59
4.2.19.- Análise estatística	59
5- Resultados de Discussões	60
5.1.- Caracterização da quitosana	60
5.1.1.- Análise elementar (C,H,N)	60
5.1.2.- Espectroscopia no infravermelho (IV)	62
5.1.3.- Espectroscopia de RMN $^{13}C$	63
5.1.4.- Grau de Desacetilação (% GD)	64
5.2.- Caracterização das microesferas de quitosana reticuladas	65
5.2.1.-Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	65
5.2.2- Análise por porosimetria de mercúrio	67
5.3.- Estudos de adsorção das microesferas de quitosana	67
5.3.1.- Determinação da capacidade teórica do trocador aniônico	67
5.3.2.- Dependência do pH na adsorção	68
5.3.3.- Isotermas de adsorção dos ânions: cloreto, brometo, iodeto e fosfato	70
5.3.4.- Fração da superfície ocupada ( $\theta$ )	75
5.3.5.- Recuperação e reutilização das microesferas de quitosana	77
5.3.6.- Estimativa dos coeficientes dos íons pelo trocador aniônico a base de quitosana	78
5.4.- Estudos de extração de fósforo utilizando um trocador aniônico a base de quitosana na forma de microesferas	82

5.4.1.- Extração do fósforo disponível nos solos utilizando o trocador aniônico a base de quitosana sob diferentes formas de conversão: $R-NH_3^+NO_3^-$ , $R-NH_3^+Cl^-$ e $R-NH_3^+HCO_3^-$	83
5.4.2.- Comparação da capacidade de extração de fósforo disponível nos solos utilizando o trocador aniônico a base de quitosana na forma $R-NH_3^+HCO_3^-$ e uma resina de troca aniônica comercial (Resina Amberlite IRA 400)	86
6- Conclusões e Perspectivas	90
7- Referências Bibliográficas	92

## LISTA DE FIGURAS

---

Figura 1. Estrutura da Quitina (a) e Celulose (b)	04
Figura 2. Estrutura da Quitosana	05
Figura 3. Espectro no infravermelho da Quitina (A) e Quitosana (B)	10
Figura 4. Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$ da Quitina (a) e da Quitosana 100% desacetilada (b)	12
Figura 5. Curva de titulação condutométrica para uma amostra de quitosana	14
Figura 6. Processo de reticulação da quitosana com glutaraldeído	16
Figura 7. Estrutura de uma resina de troca iônica sintética contendo grupos sulfônicos	17
Figura 8. Determinação do coeficiente de seletividade do íon $\text{I}^-$ em relação ao íon $\text{NO}_3^-$ no sistema $=\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}_3^-$	22
Figura 9. Curvas de titulação de trocadores catiônicos: A) trocador catiônico fracamente ácido com grupo funcional $-\text{OH}$ ; B) trocador catiônico fortemente ácido com grupo funcional $-\text{SO}_3\text{H}$ ; C) trocador catiônico moderadamente ácido com grupo funcional $-\text{PO}(\text{OH})_2$ ; D) trocador catiônico fracamente ácido com grupo funcional $-\text{COOH}$	26
Figura 10. Tipos de isotermas	28
Figura 11. Isotherma de adsorção de Langmuir	29
Figura 12. Correlação entre o pH da solução e as concentrações relativas de três formas solúveis de fosfato. Na faixa comum de pH dos solos, predominam os íons $\text{H}_2\text{PO}_4^-$	33
Figura 13. Fluxograma da extração da Quitina	40
Figura 14. Fluxograma da síntese da Quitosana e seus tratamentos posteriores	41
Figura 15. Preparação das microesferas de quitosana	43
Figura 16. Espectro de infravermelho de quitosana em KBr	62

Figura 17. Espectro de ressonância magnética nuclear de $^{13}\text{C}$ de quitosana	63
Figura 18. Condutância versus volume da base titulante	65
Figura 19. Fotomicrografias de MEV da morfologia da microesfera de quitosana com aumento de 2000X (a) e 6000X (b)	66
Figura 20. Fotomicrografia de MEV da morfologia da microesfera de quitosana com aumento de 50X	66
Figura 21. Distribuição do tamanho dos poros da microesfera de quitosana reticulada	67
Figura 22. Curva de neutralização do trocador aniônico a base de quitosana	68
Figura 23. Efeito do pH na adsorção dos íons cloreto, brometo, iodeto e fosfato em microesferas de quitosana. Temperatura $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , tempo de contato 3 h, massa de QTS 100 mg e velocidade de agitação 150 rpm	69
Figura 24. Isotermas de adsorção de íons $\text{Y}^-$ : (a) cloreto; (b) brometo; (c) iodeto e (d) fosfato. Temperatura $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , tempo de contato 3 h, massa de QTS 100 mg e velocidade de agitação 150 rpm	73
Figura 25. Isoterma de adsorção de íons fosfato com microesferas de quitosana recuperadas. Temperatura $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , tempo de contato 3 h, massa de QTS 100 mg e velocidade de agitação 150 rpm	78
Figura 26. Curva experimental para a determinação da constante de seletividade para íons fosfato	82

## LISTA DE TABELAS

---

Tabela 1. Parâmetros da Quitina e Quitosana	08
Tabela 2. Coeficientes de seletividade para os trocadores Dowex 1 e Dowex 2	23
Tabela 3. Capacidade de troca de alguns trocadores comerciais	24
Tabela 4. Análise granulométrica dos solos	48
Tabela 5. Classificação dos solos segundo o sistema brasileiro de classificação de solos	49
Tabela 6. Análise química dos solos: macronutrientes	49
Tabela 7. Análise química dos solos: micronutrientes	50
Tabela 8. Análise elementar (C, H, N e O) para a quitosana	61
Tabela 9. Adsorção do íon cloreto em amostras de microesferas de quitosana a 25 °C	71
Tabela 10. Adsorção do íon brometo em amostras de microesferas de quitosana a 25 °C	71
Tabela 11. Adsorção do íon iodeto em amostras de microesferas de quitosana a 25 °C	72
Tabela 12. Adsorção do íon fosfato em amostras de microesferas de quitosana a 25 °C	72
Tabela 13. Regressão linear recíproca	74
Tabela 14. Regressão linear duplamente recíproca	74
Tabela 15. Parâmetros de adsorção estimados pela regressão não linear	75
Tabela 16. Valores de $\theta_{\gamma}^{-}$	76
Tabela 17. Adsorção do íon fosfato em amostras de microesferas de quitosana recuperadas	77
Tabela 18. Concentração de $\text{Cl}^{-}$ e $\text{NO}_3^{-}$ no equilíbrio e fração molar de $\text{Cl}^{-}$ nas diferentes soluções iniciais	79
Tabela 19. Concentração de $\text{Br}^{-}$ e $\text{NO}_3^{-}$ no equilíbrio e fração molar de $\text{Br}^{-}$ nas diferentes soluções iniciais	80

Tabela 20. Concentração de $I^-$ e $NO_3^-$ no equilíbrio e fração molar de $I^-$ nas diferentes soluções iniciais	80
Tabela 21. Concentração de $H_2PO_4^-$ e $NO_3^-$ no equilíbrio e fração molar de $H_2PO_4^-$ nas diferentes soluções iniciais	80
Tabela 22. Coeficientes de seletividade da reação de troca iônica de $RNH_3^+NO_3^-$ e $Y^-$	81
Tabela 23. Teor médio de fósforo disponível ( $\mu g\ g^{-1}$ ) extraído dos solos nas diferentes formas de pré-condicionamento do trocador aniônico a base de quitosana (média de 5 extrações por solo)	84
Tabela 24. Teor médio de fósforo ( $\mu g\ g^{-1}$ ) extraído dos solos com os diferentes extratores (média de 5 extrações por solo)	88

## LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

---

QTS	Quitosana
GP	Grau de polimerização
% $\overline{GD}$	Grau de desacetilação médio (%)
RMN $^{13}C$	Ressonância magnética nuclear de carbono 13
IV	Espectroscopia de infravermelho
ppm	Partes por milhão
mS	Condutância (mS)
K	Constante de equilíbrio de troca ou coeficiente de seletividade
$K_{ads}$	Constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir
$\theta$	Fração da superfície ocupada
$\infty$	Infinito
m/v	massa/volume
$q_m$	Capacidade de um trocador ( $mg\ g^{-1}$ ) ou ( $mmol\ g^{-1}$ )
$K_d$	Coeficiente de distribuição
mmol	milimol
$C_o$	Concentração inicial da solução ( $mmol\ L^{-1}$ )
$C_{eq}$	Concentração de equilíbrio ( $mmol\ L^{-1}$ )
$C_f$	Concentração final da solução ( $mmol\ L^{-1}$ )
q	Quantidade de íon adsorvido ( $mmol\ g^{-1}$ )
h	Horas
g	Gramas
$mol\ L^{-1}$	Unidade de concentração em quantidade de matéria
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
p	Pressão
rpm	Rotações por minuto
$\lambda$	Comprimento de onda (nm)

TFSE	Terra fina seca em estufa
TFSA	Terra fina seca ao ar
M.O.	Matéria Orgânica
pH CaCl <sub>2</sub>	Acidez ativa do solo (pH em cloreto de cálcio)
H+Al	Acidez potencial do solo (hidrogênio + alumínio)
Al <sup>3+</sup>	Acidez trocável do solo (alumínio trocável)
SB	Soma de bases do solo (K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> )
CTC	Capacidade de troca catiônica do solo
Al %	Saturação de alumínio
V%	Saturação de bases
Mehlich	Extrator ácido para fósforo e potássio
KCl	Extrator para alumínio, cálcio e magnésio (cloreto de potássio)
SMP	Solução tampão para extração de H+Al



## RESUMO

---

A quitosana foi sintetizada a partir do biopolímero quitina extraído da casca de crustáceos (camarão). O material foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho (IV), ressonância magnética nuclear (RMN  $^{13}\text{C}$ ), análise elementar (C, H, N) e grau de desacetilação (%GD). A partir da quitosana purificada foram preparadas microesferas do polímero pelo método de inversão de fases e foram reticuladas visando aumentar sua resistência em meio ácido. As microesferas foram caracterizadas pelo tamanho médio de partículas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e porosimetria de mercúrio. As microesferas foram inicialmente convertidas para a forma de um trocador aniônico fracamente básico ( $\text{RNH}_3^+\text{NO}_3^-$ ). Os estudos de troca iônica foram conduzidos empregando os íons cloreto, brometo, iodeto e fosfato. Primeiramente foi estudada a dependência do processo de troca em função do pH, os resultados revelaram que em pH 3,0 ocorreu a melhor adsorção dos íons. Isto pode ser atribuído à máxima protonação dos grupos amino. A partir da definição de tempo de contato e faixa ótima de pH foram obtidas isotermas de troca. Os dados experimentais obtidos no estudo de adsorção dos ânions pelas microesferas de quitosana foram interpretados empregando modelo matemático de Langmuir. A capacidade máxima de troca estimada foi em torno de 1 mmol de ânion por grama de microesferas. A afinidade dos íons estudados pelo trocador aniônico foi determinada a partir da estimativa do coeficiente de seletividade pelo trocador. Após obtenção dos resultados dos estudos de troca, o trocador aniônico foi convertido em três diferentes formas:  $\text{R-NH}_3^+\text{NO}_3^-$ ,  $\text{R-NH}_3^+\text{Cl}^-$  e  $\text{R-NH}_3^+\text{HCO}_3^-$  com o objetivo de ser empregado na extração de fósforo disponível em solos ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) e posteriormente ser comparado ao método da resina de troca iônica comercial (amberlite IRA 400). Neste experimento foram utilizados quatro diferentes solos com relação à fertilidade e textura (granulometria): Latossolo Vermelho eutrófico, Organossolo Mésico, Argissolo Vermelho-Amarelo eutrófico e Organossolo Mésico.

## ABSTRACT

---

The chitosan was synthesized from the chitin biopolymer extracted from the crustaceous shells (shrimp). The material was characterized by infrared spectroscopy (IR), carbon-13 nuclear magnetic resonance (NMR  $^{13}\text{C}$ ), elemental analysis (C,H,N) and deacetylation degree (DD). From the synthesized chitosan, polymeric microspheres were prepared by the phase inversion method and they were crosslinked aiming for increasing their resistance into an acid medium. The microspheres were characterized by the medium size of the particle by scanning electron microscopy (SEM) and mercury porosimetry. The microspheres were first converted to a study anionic exchanger weakly basic ( $\text{RNH}_3^+\text{NO}_3^-$ ); ionic exchange was managed using the chloride, bromide, iodide and phosphate ions. First of all the exchange into the pH function dependence process was studied; the results revealed that on pH 3.0 the best ion absorption occurred. It can be attributed to the maximum protonation of the amino group. From contact time definition and the pH great level were achieved by exchange isotherms. The experimental data achieved on the anion absorption study by the chitosan microspheres were elucidated using the mathematical model of Langmuir. The maximum capacity of exchange considered was 1 mmol of anion per a microsphere gram. The ions attractive force studied for the anionic exchanger was determinate from the coefficient estimative of the selectiveness by the exchanger. After gaining the results of the exchange studies, the anionic exchanger was converged on three different ways:  $\text{RNH}_3^+\text{NO}_3^-$ ,  $\text{RNH}_3^+\text{Cl}^-$  and  $\text{RNH}_3^+\text{HCO}_3^-$  with the aim of being used on the extraction of disposable phosphorus in the soil ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) and afterwards be compared to the resin method of the commercial ionic exchange (amberlite IRA 400). On this experiment it was used four different kinds of soil related to the fertility and texture: Latossolo Vermelho eutrófico, Organossolo México, Argissolo Vermelho-Amarelo eutrófico and Organossolo México.

# 1. INTRODUÇÃO

---

## 1.1.- RELEVÂNCIA DO TRABALHO

Biomassas são fontes renováveis de energia e tem despertado grande interesse de cientistas. A celulose é o polissacarídeo mais abundante de todas as biomassas. Quitina é a segunda principal fonte de biomassas, é produzida por uma grande variedade de animais marinhos, insetos e fungos (Muzarelli, 1978; Mathur, 1990). A maior parte da produção de quitina é proveniente de exoesqueletos de animais marinhos (Fávere, 1994).

É importante salientar que a obtenção de quitina, a partir de subprodutos da industrialização de vários crustáceos, é pouco 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 indispensável (Fávere, 1994).

Nos Estados Unidos, Japão e Índia há muitos anos se produz em grande escala comercial polieletrólitos derivados da quitosana, cuja proveniência é da quitina e esta extraída das cascas de camarão (Muzarelli, 1978; Mathur, 1990). No Brasil, vários estudos já estão sendo desenvolvidos na tentativa de aproveitamento racional da casca de camarão, oriundas da indústria pesqueira. Estes resíduos são lançados no mar, enterrados ou expostos no meio ambiente, gerando danos à natureza (Miguez, 1997).

O interesse no aproveitamento das cascas de camarão pode ser justificado pela presença de pigmentos, sais de cálcio, proteínas e principalmente pela presença do polímero natural, quitina (Mathur, 1990; Gracén, 1996).

A transformação da quitina em quitosana é um processo extremamente importante, pois este biopolímero pode ser utilizado como um adsorvente na forma

de flocos, pó ou microesferas. A protonação dos grupos amino torna este material adequado para o uso como trocador iônico (Rorrer, 1993).

Trocadores de íons são substâncias sólidas que possuem carga elétrica em sua estrutura, que é compensada por íons de carga contrária, adsorvidos na superfície, os chamados íons trocáveis (Raij, 1987).

A troca iônica teve um papel importante na identificação e isolamento de elementos transurânicos e de muitos produtos de fissão. A separação de plutônio, como complexo aniônico na forma de nitrato, do urânio e dos produtos de fissão foi realizada em escala piloto em Chalk River, Canadá. A utilização dos processos de troca iônica na fabricação de fármacos onde estas substâncias são eficientemente purificadas, tem sido bastante utilizados (Marhol, 1982).

Trocadores iônicos também tem sido extensivamente empregados em química analítica com propósitos de separar e pré-concentrar elementos traços em diversos tipos de amostras, para posterior determinação analítica (Sturgeon, 1981).

A superioridade do método da resina trocadora de íons para extração de fósforo em solos é reconhecida na literatura mundial. O fundamento teórico é adequado e existe ampla comprovação experimental de sua maior eficiência em comparação com outros procedimentos (Raij, 1987).

A avaliação do “fósforo disponível” de um solo tem sido feita com o uso de soluções extratoras com características diversas. Inúmeras pesquisas tem sido feitas em buscas de métodos adequados para avaliar o “P-disponível” em solos. A eficiência de métodos de extração de fósforo é avaliada através de correlações com as plantas (Raij, 1987).

Geralmente as resinas de troca iônica utilizadas em laboratórios de análise de solos são importadas (Amberlite), o que aumenta o custo da análise. É de extrema importância que existam pesquisas visando desenvolver uma resina mais acessível e com capacidade igual ou superior às existentes no mercado. A fabricação de uma resina a base de um biopolímero natural, como a quitosana, poderia ser uma alternativa para minimização dos custos nas análises de solos.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

---

### 2.1. BIOPOLÍMEROS QUITINA E QUITOSANA

Uma grande variedade de materiais tem sido empregada como adsorventes e trocadores iônicos, tais como: resinas sintéticas de poliestireno copolimerizado com divinilbenzeno funcionalizadas (Marhol, 1982), sílica gel funcionalizada (Gushikem, 1991), celulose tratada com epícloridrina e uma amina (Nakamura, 1992; Laslo, 1995) e mais recentemente quitina e quitosana (Kim, 1997; Fávere, 1998; Maghami, 1988; Yoshida, 1997).

#### 2.1.1. Quitina

A quitina é um biopolímero encontrado em invertebrados marinhos, insetos, artrópodes, fungos e leveduras (Muzzarelli, 1978; Gracén, 1996).

Quitina, palavra grega que significa revestimento protetor é extraída das carapaças de crustáceos tais como camarão, siri, caranguejo, lagosta e outros (Kawamura, 1993; Muzzarelli, 1978; Mathur, 1990), sendo a segunda maior fonte de biomassa de polissacarídeos. Estima-se que mais de um bilhão de toneladas de quitina são produzidas anualmente, principalmente por animais marinhos, devido ao seu tempo de vida curto e enorme capacidade de regeneração (Mathur, 1990; Gracén, 1996).

A carapaça dos crustáceos contém 15-20 % de quitina, 25-40 % de proteínas e 40-45 % de carbonato de cálcio, podendo ser encontrados ainda pigmentos (carotenóides), lipídeos e fosfatos de cálcio (Longuinotti, 1996; Gracén, 1996). Este biopolímero consiste predominantemente de unidades repetidas  $\beta(1\rightarrow4)$ -2-acetamido-2-desoxi-D-glicopiranosose, muito semelhante à estrutura polimérica da celulose com a diferença que o grupo hidroxila (OH) do C<sub>2</sub> de cada unidade glicosídica na celulose é substituído pelo grupo acetamida (NHCOCH<sub>3</sub>) na quitina (Muzzarelli, 1978; Gracén, 1996). A Figura 1 ilustra a estrutura dos dois

biopolímeros. As unidades glicosídicas que formam a quitina são unidas por ligações  $\beta(1\rightarrow4)$  formando uma cadeia polimérica linear com grau de polimerização em torno de 2000 a 4000 (Mckay, 1996).

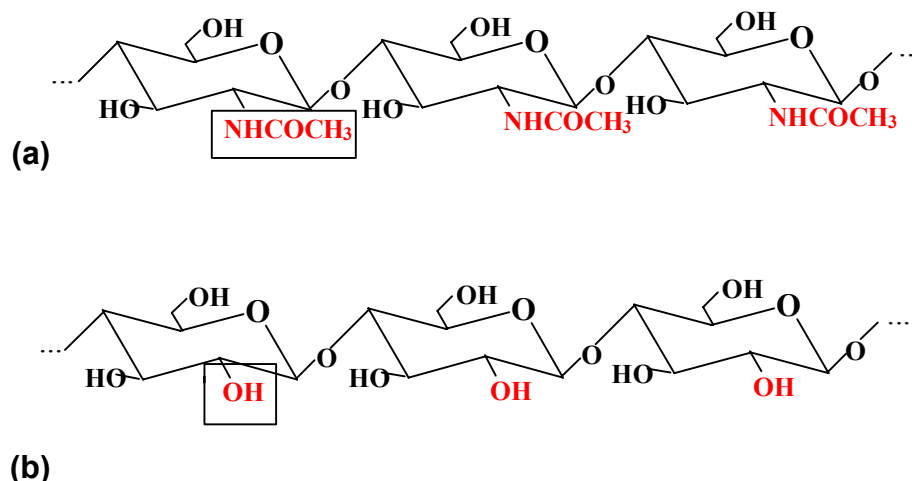


Figura 1. Estrutura da Quitina (a) e Celulose (b)

A cela unitária da quitina contém duas cadeias com ligações de hidrogênio intra e intermolecular e com a conformação “bent” similar a celulose (Fávere, 1994; Muzzarelli, 1978; Mathur, 1990).

As cadeias de quitina se agrupam formando uma rede de fibrilas altamente cristalinas imersas numa matriz amorfa de polissacarídeos ou de proteínas (Gracén, 1996). Podem se apresentar em diferentes formas ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ), sendo que a forma  $\alpha$  dá sustentação estrutural às plantas e animais pela sua alta estabilidade, devido a disposição equatorial da união dos substituintes  $\beta$  ( $1\rightarrow4$ ) do anel piranosídico, além disso, se apresenta-se em maior frequência na natureza, podendo ser convertida nas formas  $\beta$  e  $\gamma$  durante o processo de separação (Muzzarelli, 1978; Gracén, 1996). Entretanto, a configuração  $\beta$  das ligações glicosídicas também permite uma estrutura linear com fortes ligações intercadeias de hidrogênio (Muzzarelli, 1978; Mathur, 1990).

A quitina é praticamente insolúvel em água, ácidos diluídos, álcalis concentrados e na maioria dos solventes orgânicos, com exceção da N,N-dimetilacetamida em 5 % de cloreto de lítio, ácido metanolsulfônico, hexafluorisopropanol e de uma mistura de 1,2-dicloroetano e ácido tricloroacético

(35:65). Também é solúvel em ácidos minerais concentrados, com simultânea degradação do polímero a sacarídeos de baixa massa molecular (Mathur, 1990; Gracén, 1996; Hackman, 1953).

### 2.1.2. Quitosana

A quitosana é obtida a partir da reação de desacetilação parcial da quitina em soluções alcalinas concentradas (Fávere, 1994; Furlan, 1997; Muzzarelli, 1978; Fiori, 1996). Entretanto, a hidrólise alcalina pode degradar a cadeia macromolecular em alguma extensão. Para diminuir o ataque pode-se incorporar ao banho produtos como tiofenol ou borohidreto de sódio (Gracén, 1996) ou realizar a desacetilação em atmosfera de nitrogênio. Além disso, outra maneira de evitar a degradação do polímero recomenda aplicar tratamento alcalino a menor temperatura possível (Muzzarelli, 1978; Gracén, 1996).

A quitosana é um copolímero constituído de unidades de  $\beta(1\rightarrow4)$ -2-amino-2-desoxi-D-glicopirranose e  $\beta(1\rightarrow4)$ -2-acetamido-2-desoxi-D-glicopirranose, ilustrada na Figura 2. A maioria dos grupamentos acetamido (-NHCOCH<sub>3</sub>) na quitina durante a reação de hidrólise alcalina são transformados em grupos amino (NH<sub>2</sub>) ao longo da cadeia polimérica (Muzzarelli, 1978; Gracén, 1996; Roberts, 1992).

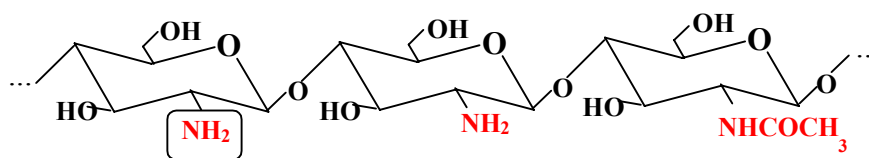


Figura 2. Estrutura da Quitosana

A quitosana é insolúvel em água, porém solúvel em soluções ácidas diluídas tais como ácido acético, ácido fórmico, ácidos minerais, bem como em alguns solventes orgânicos, produzindo uma solução viscosa (Fávere, 1994; Kawamura, 1993; Muzzarelli, 1978; Rorrer, 1993).

A quitosana apresenta características importantes, tais como biocompatibilidade, hidrofiliidade, biodegradabilidade, propriedades

antibactericidas e bioatividade (Kawamura, 1993; Gracén, 1996; Rorrer, 1993); além disso, a sua utilização não traz toxicidade ao corpo humano (Mathur, 1990; Gracén, 1996).

Em pH ~ 3, os grupos amino estão completamente protonados no polímero, isto é, a cadeia polimérica está carregada positivamente, ocasionando sua dissolução. Quando em presença de contra-íons polivalentes, como exemplo, sulfato e fosfato, haverá uma interação iônica entre as cargas opostas, resultando num aumento de viscosidade da solução. Caso, aumente a concentração do contra-íon polivalente pode ocorrer precipitação (Mathur, 1990). O valor do pKa está na faixa de 6,3-7,0 e dependendo da dimensão da cadeia polimérica (Fávere, 1994).

A presença de grupos amino na cadeia polimérica permite que o polímero atue como polieletrólito catiônico e abaixo de pH 6,5 apresenta uma alta densidade de carga positiva que se adere facilmente nas superfícies negativamente carregadas. Pode formar complexos com íons metálicos e os grupos amino quando protonados interagem por ligação iônica com corantes aniônicos (Kimura, 2001). O nitrogênio dos grupos amino e o oxigênio dos grupamentos hidroxila podem ser acilados para obter derivados formila, acetila e benzoila. A esterificação com ácido monocloroacético forma a carboximetilquitosana e pode formar bases de Schiff com aldeídos e cetonas. Reagindo-se a quitosana com glutaraldeído ou epicloridrina, ocorre a formação de um material insolúvel reticulado (Fávere, 1994; Muzzarelli, 1978; Mathur, 1990; Yang, 1984; Masri, 1984).

Os fatores que podem afetar a conformação da quitosana são pH, força iônica, a concentração do polímero e o seu volume hidrodinâmico. Em altas concentrações as moléculas da quitosana estão bem próximas e os contra-íons não abandonam o domínio molecular, assim a carga efetiva aumenta, devido à alta repulsão e a estrutura do polímero torna-se mais estendida; em baixas concentrações os contra-íons se difundem para longe do domínio molecular (Longhinotti, 1996). O efeito polieletrólito está associado ao aumento da força iônica do meio e pela diminuição da carga efetiva do polímero, favorecendo uma



estrutura mais enovelada e de menor volume hidrodinâmico. Outro fator que provoca este efeito é o pH, pois quanto mais alto, os grupos  $\text{-NH}_3^+$  se deprotonam e rapidamente diminui a carga efetiva, prevalecendo às forças intramoleculares de ligação de hidrogênio, conseqüentemente provocando enovelamento da estrutura. Portanto, a quitosana em solução pode assumir diversas conformações. A adição de uréia pode favorecer as conformações mais distendidas pela inibição das ligações hidrogênio (Muzzarelli, 1986).

### 2.1.3. Aplicações da Quitina e Quitosana

Passada uma década e meia dos trabalhos científicos iniciados por Muzzarelli (1986), a quitina e a quitosana têm sido produzidas comercialmente e utilizadas em inúmeras aplicações (Mathur, 1990). Devido suas características e disponibilidades podem ser potencialmente usadas em diversas áreas tecnológicas, tais como: tratamento de água e efluentes, agricultura, fotografia, cosméticos, pele artificial, alimentos, oftalmologia, manufatura de papel, liberação controlada de fármacos e biotecnologia (Spinelli, 2001).

#### 2.1.3.1. *Tratamento de água e efluentes líquidos industriais*

A presença de um grupo amino em quase todas as unidades anidridoglicosídica da quitosana, proporciona uma grande capacidade para coagular substâncias coloidais, tais como materiais protéicos. Seu emprego permite aumentar a ação dos coagulantes inorgânicos convencionais (alumém), permitindo diminuir a proporção destes habitualmente necessários. A quitosana pode ser utilizada por sua excelente capacidade de complexação ligando-se a todos os íons de metais de transição a baixas concentrações (Fávere, 1994; Muzzarelli, 1978; Mathur, 1990; Rorrer, 1993; Fiori, 1996; Miguez, 1997).

A quitina e a quitosana podem ser usadas para eliminação do odor de cloro da água, portanto na filtração da água potável. A quitosana pode ser utilizada como agente floculante em tratamento de águas com mais eficiência, formando

menos lodo que o tratamento convencional com sulfato de alumínio e ainda possuindo a vantagem de ser biodegradável (Kawamura, 1993; Spinelli, 2001).

### 2.1.3.2. Agricultura

A quitosana tem sido utilizada para recobrimento de grãos de trigo e como regulador de crescimento da planta de arroz, soja e cebola com rendimento superior a 20-40 % e às vezes duplicando estes valores (Gracén, 1996).

A quitosana também tem sido utilizada como indutor de resistência em plantas para controle de doenças causadas por fungos (Ghaouth, 1994).

### 2.1.4. Dados comparativos entre a Quitina e Quitosana

A transformação da quitina em quitosana modifica substancialmente suas propriedades, de modo que a quitosana pode ser definida como uma poliamina linear de alta massa molar com grupos amino e hidroxilas reativas e, é facilmente solúvel, em soluções aquosas, na maioria dos ácidos orgânicos e inorgânicos (pH < 6,5). Também é mais reativa que a quitina em função do grande percentual de grupos amino (Gracén, 1996). A Tabela 1 contém algumas características da quitina e quitosana (Mathur, 1990; Gracén, 1996).

Tabela 1. Parâmetros da Quitina e Quitosana

PARÂMETRO	QUITINA	QUITOSANA
Composição Idealizada	$C_8H_{13}O_5N$	$C_6H_{11}O_4N$
Massa Molar*	1 .10 <sup>6</sup> (Natural) 1 - 5 .10 <sup>5</sup> (Comercial)	---
Grau de Polimerização* (G.P.)	600 – 1800	600 – 1800
Grau de Desacetilação (% G. D.)	10	60 – 80
Conteúdo de Nitrogênio (%)	6 – 7	7 - 8,4
Conteúdo de Umidade (%)	2 – 10	2 – 10

\* A massa molar e o grau de polimerização são variáveis e depende da fonte e da metodologia utilizada para sua obtenção.

## 2.1.5. Caracterização da Quitina e Quitosana

### 2.1.5.1. Espectroscopia vibracional no infravermelho

A espectroscopia no infravermelho tem sido utilizada para identificação dos compostos químicos. Na região do espectro eletromagnético correspondente ao infravermelho tem o comprimento de onda entre 2,5 a 15  $\mu$  (4000 a 667  $\text{cm}^{-1}$ ) (Silverstein, 1994; Allinger et al., 1976). É a região onde está localizada a maior parte da energia das vibrações moleculares. As vibrações de átomos ou de grupos funcionais de um dado composto tem frequência característica, e através da análise detalhada das bandas vibracionais de absorção, consultas das tabelas e compilações espectrais das literaturas publicadas, pode-se obter informações necessárias para a identificação de estruturas e, conseqüentemente determinar a estrutura da molécula de interesse (Fiori, 1996; Cesteros, 1990; Cesteros, 1993).

Esta técnica é muito importante para obter informações estruturais dos polímeros, bem como suas modificações (Silverstein, 1994; Allinger et al., 1976). Também tem sido empregada para a identificação da ocorrência ou não de interações fracas (dipolares e ligações de hidrogênio) entre os componentes poliméricos de interesse (Fiori, 1996; Cesteros, 1990; Cesteros, 1993).

O espectro no infravermelho da quitosana é avaliado na região espectral entre 4000 - 667  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas de absorção entre 3800 - 2800  $\text{cm}^{-1}$  são muito intensas e largas, devido as vibrações de estiramento OH e da água. Em  $\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída a vibração de estiramento C-H de compostos hidrocarbonetos alifáticos. Uma banda em 1379  $\text{cm}^{-1}$  e 1590-1650  $\text{cm}^{-1}$  têm sido atribuída à deformação assimétrica  $\text{CH}_3$ , e às vibrações de deformação de intensidade média N-H de amina primária, respectivamente. A região do espectro infravermelho entre 1000 à 1100  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento C-O de álcool primário (Fávere, 1994; Domszy, 1985; Moore, 1980). A Figura 3 ilustra os espectros no infravermelho da quitina e quitosana.

A espectroscopia no infravermelho, pela riqueza em bandas de absorção, na maioria das vezes de boa resolução, é um método apropriado para obter as

informações necessárias para o reconhecimento e a identificação das estruturas moleculares em estudo.

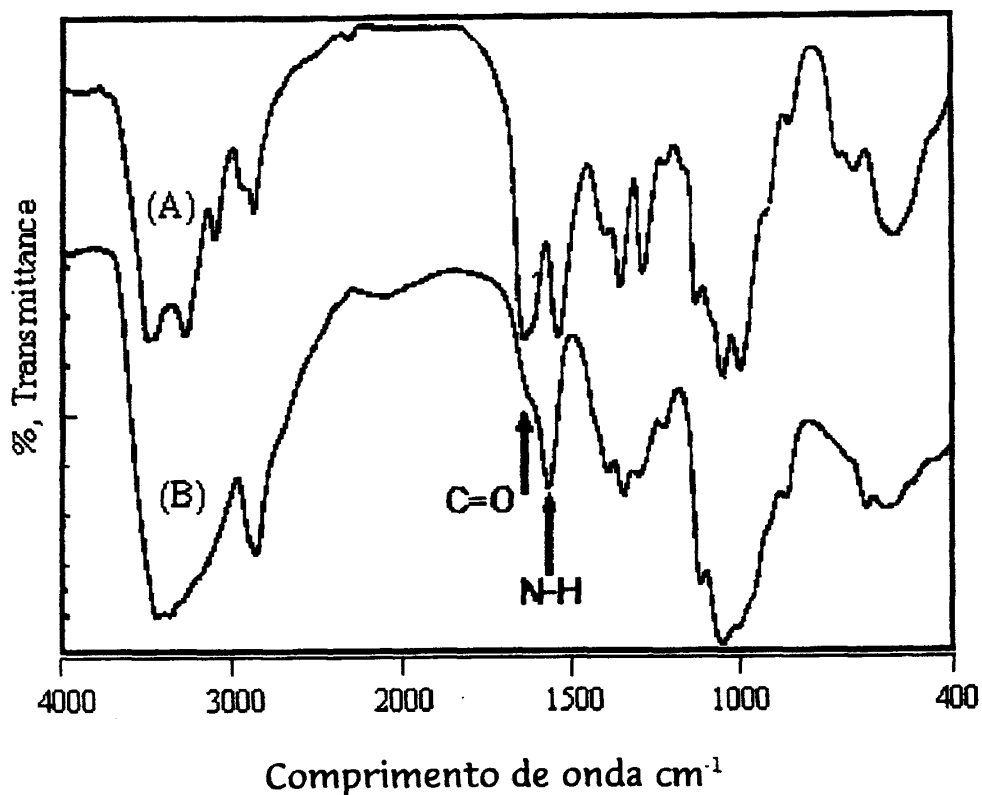


Figura 3. Espectro no infravermelho da Quitina (A) e Quitosana (B)

#### 2.1.5.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono 13 (RMN <sup>13</sup>C)

A espectroscopia de RMN é basicamente uma outra forma de espectroscopia de absorção, semelhante à espectroscopia de infravermelho ou de ultravioleta.

Sob condições apropriadas em um campo magnético, uma amostra pode absorver radiação eletromagnética na região de radiofrequência em uma frequência governada pelas características estruturais da amostra. A absorção é função de determinados núcleos da molécula. Um espectro de RMN é um registro

gráfico das frequências dos picos de absorção contra suas intensidades (Silverstein, 1994).

O núcleo  $^{13}\text{C}$  magneticamente ativo possui o número de spin ( $I$ ) igual a  $\frac{1}{2}$  semelhante ao  $^1\text{H}$ . Contudo a abundância isotópica de  $^{13}\text{C}$  é de somente 1,1 % na natureza. Devido a pouca disponibilidade de  $^{13}\text{C}$ , exigia-se uma grande quantidade de amostra e um tempo proibitivo (grande) era necessário para a obtenção do espectro. Atualmente, equipamentos com alta resolução, acrescentaram muitas inovações e vantagens na sua utilização. Uma delas é o emprego de instrumentação com a transformada de Fourier (TF). Nesta técnica, um pulso de radiofrequência curto e potente (da ordem de alguns microssegundos) excita todos os núcleos  $^{13}\text{C}$  simultaneamente, resultando em ondas senoidais cada uma com suas características, estes dados são digitalizados automaticamente e guardados em um computador, e uma série de pulsos repetidos, com aquisição de sinal e acumulação dos pulsos, constrói o sinal. A transformação de Fourier pelo computador converte a informação assim obtida em um espectro convencional de RMN  $^{13}\text{C}$ .

A espectrometria de RMN  $^{13}\text{C}$  é uma ferramenta valiosa para caracterização e identificação de compostos químicos. Tem sido utilizada em amostra no estado sólido e em fase líquida (solução) (Silverstein, 1994).

Os deslocamentos químicos observados no espectro de  $^{13}\text{C}$  vão até cerca de 240 ppm, uma faixa 20 vezes maior, aproximadamente, do que a faixa observada em espectros de  $^1\text{H}$  (cerca de 12 ppm), esta característica fornece a resolução da maioria dos sinais individuais do espectro (Fávere, 1994; Silverstein, 1994).

O espectro  $^{13}\text{C}$  de polissacarídeos apresenta deslocamento químico de carbono anomérico ( $\text{C}_1$ ) na região de 95-110 ppm e está bem separado de outros sinais. O sinal do  $\text{C}_6$  é distinto do carbono primário do álcool se encontrar na região de 60-65 ppm. Os dois sinais próximos de 80 ppm estão relacionados ao  $\text{C}_4$ . Os carbonos secundários  $\text{C}_3$  e  $\text{C}_5$  têm deslocamentos normalmente em torno de 75 ppm, com sinais difíceis de identificar. O sinal do  $\text{C}_2$  aparece a cerca de 56 a 57 ppm. No espectro da quitosana aparecem ainda os sinais correspondentes

ao C=O em 180 ppm e CH<sub>3</sub> em 20 ppm, devido ao polímero não estar completamente desacetilado (Fávere, 1994; Himmelbach, 1986; Perlin, 1979) A Figura 4 ilustra os espectros típicos de ressonância magnética nuclear de <sup>13</sup>C da quitina e quitosana.

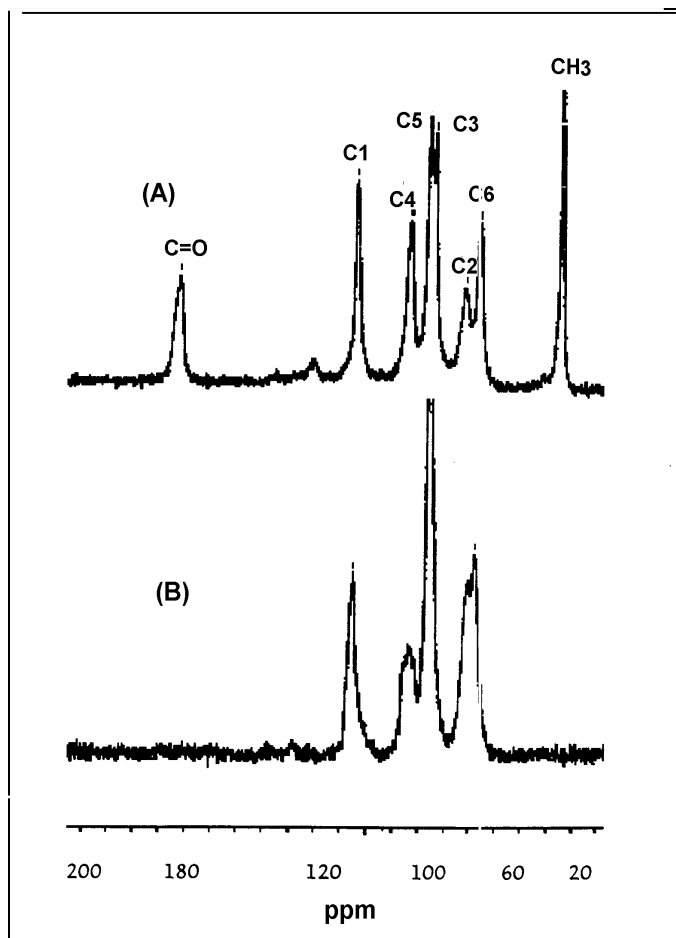


Figura 4. Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>13</sup>C da Quitina (a) e da Quitosana 100% desacetilada (b)

### 2.1.5.3. Grau de desacetilação da quitosana (% GD)

Uma das mais importantes propriedades para caracterização da quitosana é o grau de desacetilação (% GD), o qual permite determinar se o biopolímero é quitina ou quitosana; arbitrariamente, o grau de desacetilação  $\geq 40$  define um material polimérico como quitosana (Tan, 1995).

A determinação exata do grau de desacetilação da quitosana é essencial quando se estuda a relação estrutura/propriedades e um possível uso industrial (Raymond, 1993).

Os métodos mais aplicados para a determinação do conteúdo de grupos amino da quitosana têm sido a espectroscopia no infravermelho e ressonância magnética nuclear de C-13 (Raymond, 1993; Hiral, 1991); titulações potenciométricas (Fávere, 1994; Furlan, 1997; Miguez, 1997; Ke, 1990), condutométricas (Raymond, 1993) e coloidal; espectroscopia no UV-Vis; determinação enzimática e medida de dicroísmo circular (Domard, 1987). A escolha do método parece ser arbitrária e frequentemente não correlaciona bem com os outros (Aiba, 1986). Um método padrão usado para determinar o GD da quitosana que satisfaça o fabricante e o usuário é essencial, se a mais larga exploração está sendo feita. Além disso, deve ser simples, rápido, seguro, ter custo efetivo e ainda tolerar a presença de impurezas (Tan, 1995).

A titulação condutométrica é uma ferramenta analítica reconhecida para quantificação de grupos funcionais ácido. Numerosas aplicações tem sido feitas, tais como medidas do número de grupos de ácido carboxílicos e sulfônicos em polpa de madeira, quantificação limite dos ácidos fracos e fortes no látex e caracterização da heparina (Raymond, 1993).

A condutância é uma função do somatório das condutâncias individuais de cada tipo de íons presente na solução. Como o íon hidrogênio e hidroxila são bons condutores, observa-se no monitor do condutivímetro a mudança da condutância devido esses íons serem função do volume do titulante adicionado. A condutância produzida por quaisquer íons é proporcional a sua concentração (à temperatura constante), mas a condutância de uma determinada solução não varia linearmente com adição de reagente, devido ao efeito da diluição da água que está sendo adicionada junto com o reagente (Ewing, 1993). A condutividade depende da temperatura, sendo que seu valor aumenta em aproximadamente 2 % por aumento de grau de temperatura, de modo que em trabalhos de precisão, deve-se imergir em um banho à temperatura constante (Ewing, 1993).

Um gráfico da condutância em função do volume do titulante será representado e os pontos de equivalência serão determinados para calcular o teor de grupos amino. A Figura 5 ilustra a titulação condutométrica de uma amostra de quitosana, sendo que o primeiro ponto de equivalência corresponde à neutralização do excesso de ácido empregado para dissolução do polímero e o segundo ponto de equivalência equivale a neutralização da quitosana protonada.

A diferença entre os dois pontos de equivalência corresponderá o volume de base requerido para neutralizar os grupos amino. A porcentagem de grupos amino, isto é, o grau de desacetilação, pode ser calculada usando a Equação 1:

$$\%GD = \frac{M(V_2 - V_1) 161}{W} \times 100 \quad (1)$$

onde M é a concentração da solução de NaOH em mol/L,  $V_1$  e  $V_2$  são os volumes de NaOH em mL empregado para neutralizar o excesso de ácido clorídrico e a quitosana protonada, 161 é a massa molar da unidade monomérica do polímero e W é a massa de amostra (em mg) utilizada para a titulação.

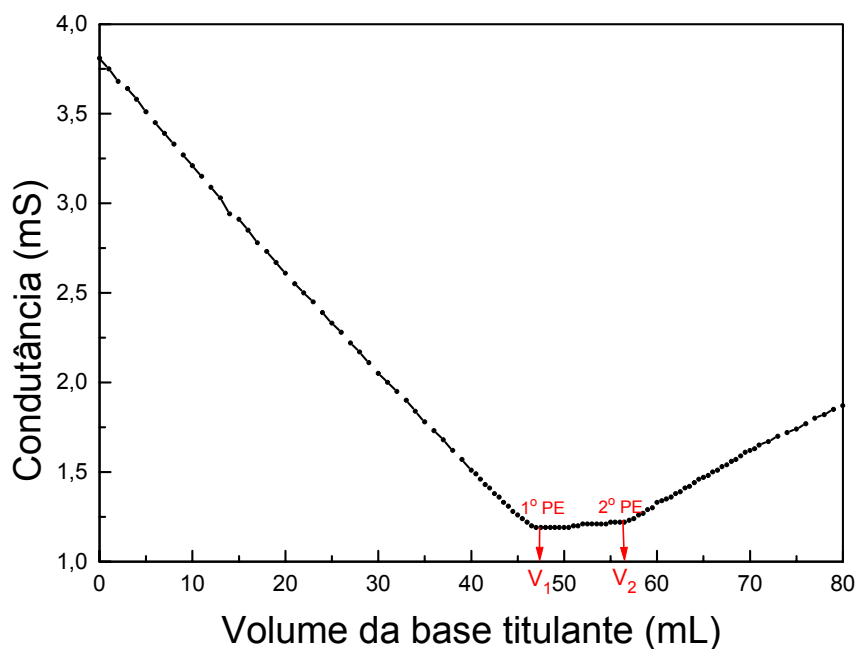


Figura 5. Curva de titulação condutométrica para uma amostra de quitosana.



### 2.1.6. Reticulação da Quitosana

A quitosana, quando tratada com um reagente com dois ou mais grupos funcionais reativos (grupos aldeídos) poderá formar ligações intermoleculares ou cruzadas ou reticuladas (cross-linked) entre os grupos amino do polímero e os grupos aldeídos do reagente (Fávere, 1994).

As ligações covalentes entre os grupos amino e os grupos aldeídos terminais do agente reticulante são irreversíveis e resistentes a valores de pH extremos. Assim, o agente reticulante bifuncional glutaraldeído (1,5-pentanodiol) pode ser usado para inibir a solubilização através da formação da base de Schiff com os grupos amino livres da unidade glucosamina do polímero (Yang, 1984; Masri, 1984).

A quitosana, obtida normalmente na forma de flocos ou pó, é solúvel em meio ácido, o que dificulta o seu uso como adsorvente em pH baixo. Este polímero, na forma de microesferas reticuladas com glutaraldeído ou epicloridrina, supera esta limitação e pode ser empregado como adsorvente em meio ácido (Rorrer, 1993).

A qualidade da reticulação deve ser avaliada quanto às variáveis concentração, tempo de contato, temperatura e pH (Beppu, 1999).

A transformação da quitosana em flocos ou pó em microesferas de quitosana reticulada lhes confere características que melhoram a resistência a degradação química e biológica, aumentam a força mecânica e a resistência à abrasão, tornando-a adequada para o emprego em colunas cromatográficas (Rorrer, 1993).

A Figura 6 ilustra a reação entre a quitosana e glutaraldeído com a obtenção da quitosana reticulada.

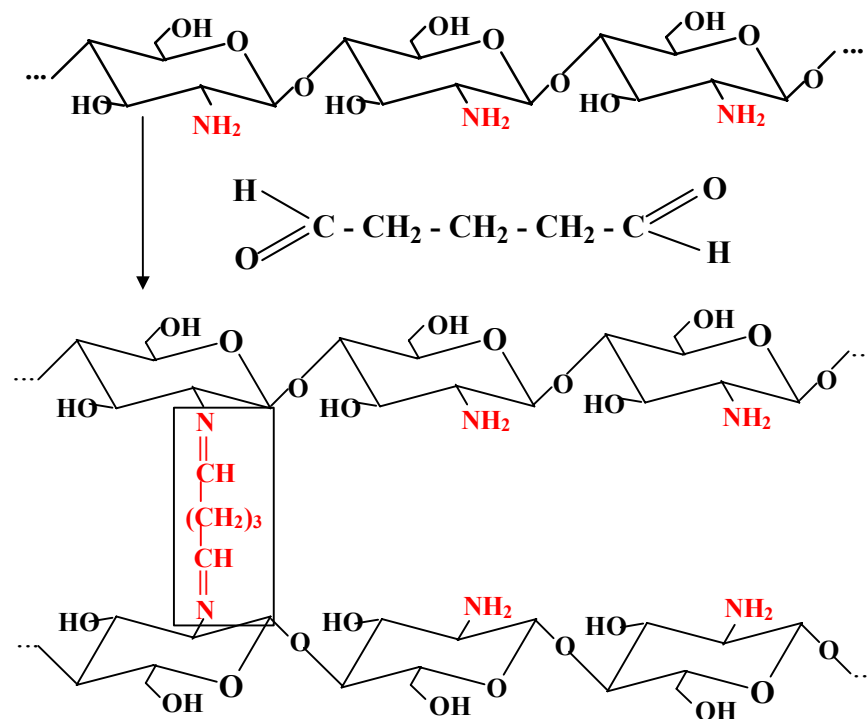


Figura 6. Processo de reticulação da quitosana com glutaraldeído

## 2.2. TROCA IÔNICA

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

As resinas catiônicas contém, em geral grupos sulfônicos, carboxílicos, fosfóricos, fosfínicos, etc, ligados a matriz polimérica e as resinas aniônicas são constituídas de grupos amônio quaternário ou outros grupos amino.

A Figura 7 ilustra a estrutura de uma resina de troca catiônica contendo grupos sulfônicos.

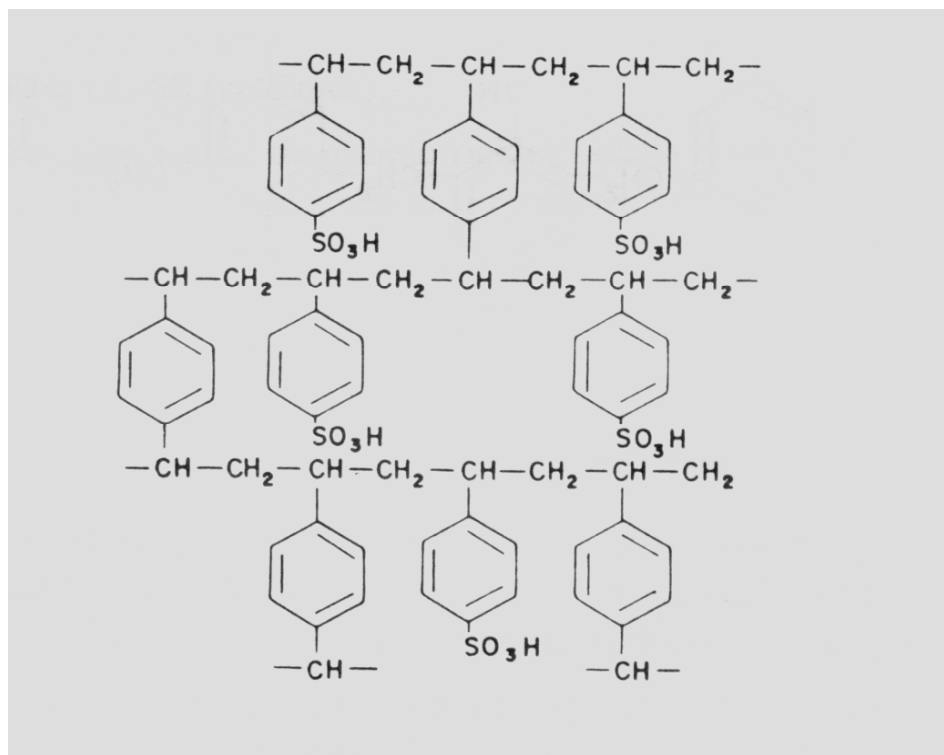


Figura 7. Estrutura de uma resina de troca iônica sintética contendo grupos sulfônicos.

### 2.2.1. Trocadores Iônicos

Trocadores iônicos, de natureza orgânica ou inorgânica são constituídos de uma matriz e um grupo iônico trocável. De acordo com as características do grupo trocável, os trocadores iônicos podem ser classificados em trocadores aniônicos, quando estão presentes os seguintes grupos funcionais  $-\text{R}_3\text{N}^+\text{OH}^-$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $=\text{NH}$ ,  $\equiv\text{N}$ , etc., ou trocadores catiônicos, quando os grupos funcionais são  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $\text{PO}(\text{OH})_2$ , etc.

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

Trocadores contendo grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$  (fortemente ácido) podem ser transformados nos sais correspondentes. O grau de ionização destes grupos corresponde aos de ácidos minerais fortes. A capacidade de troca iônica da resina não depende do pH da solução, portanto ela pode ser empregada em soluções alcalinas, neutras ou ácidas.

Resinas contendo grupo funcional  $-\text{COOH}$  são classificadas como trocadores fracamente ácidos. O grau de ionização corresponde ao do ácido acético e a capacidade de troca depende fortemente do pH da solução. O pH efetivo situa na faixa de 6-14.

Trocadores contendo os grupos funcionais  $-\text{N}^+\text{R}_3\text{Cl}^-$  (grupo fortemente básico) tem seu grau de ionização correspondente aos hidróxidos alcalinos e estes trocadores operam na faixa de pH 1-13.

Resinas contendo grupos  $-\text{NH}_2$  (fracamente básico) tem seu grau de ionização análogo ao da amônia. A capacidade da resina depende fortemente do pH da solução ( $\text{pH} < 6,0$ ).

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

Mais recentemente, trocadores iônicos com base na celulose têm sido sintetizados a partir da funcionalização dos grupos  $-\text{OH}$  deste polímero natural. As propriedades da celulose funcionalizada são similares às de outros trocadores, no entanto estes trocadores se apresentam finamente divididos (forma de pó) em relação a outros trocadores (forma de microesferas), o que dificulta estudos de troca iônica em processos dinâmicos (coluna).

A preparação de aminoalquil celulose e sua capacidade de adsorção e dessorção de íons metálicos foram estudadas por Nakamura et al (1992); a adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  e suas misturas foi investigada em detalhes. A adsorção foi afetada significativamente pelo pH da solução. Em soluções fortemente ácidas não ocorrem a adsorção, entretanto em soluções fracamente ácidas os íons são adsorvidos rapidamente e a adsorção aumenta

com a elevação do pH. A adsorção dos metais obedece à ordem:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ . Este comportamento segue a série de Irving-Williams. Os íons foram facilmente desorvidos com solução de HCl 0,1 mol/L.

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

Sílica gel funcionalizada com grupos organofuncionais tem sido preparadas por vários pesquisadores e empregadas para adsorver íons metálicos, pré-concentração e separações analíticas (Sturgeon, 1981).

A funcionalização da sílica gel com íon piridínico foi realizada por Gushikem et al (1991), com o objetivo de obter um trocador aniônico inorgânico. Estudos de equilíbrio de troca e seletividade dos íons  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$  e  $\text{IO}_4^-$  mostraram que a ordem de afinidade segue a sequência:  $\text{ClO}_4^- > \text{SCN}^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{BrO}_3^- > \text{IO}_3^-$ .

Outro importante polímero natural que tem sido empregado na remoção de íons metálicos em solução é a quitina e seu principal derivado desacetilado, a quitosana. As propriedades da quitina e da quitosana tem sido estudadas em detalhes por vários pesquisadores (Yang, 1984). A presença de um percentual elevado de grupos amino livres conferem a quitosana as características de um trocador fracamente básico. Entretanto, praticamente não tem sido relatado na literatura estudo deste material como trocador aniônico na forma de microesferas.

## 2.2.2. Processos de Troca

### 2.2.2.1. Método estático

Neste método, o trocador iônico é colocado em contato com uma solução, sob agitação. A reação de troca ocorre até o sistema atingir o equilíbrio entre o trocador e os íons da solução. Após ter sido alcançado o equilíbrio de troca, o

trocador é separado da solução por filtração ou centrifugação. Ambas as fases podem ser analisadas para determinar o conteúdo de troca.

#### 2.2.2.2. Método dinâmico

A resina é empacotada num tubo vertical. A solução junto com a resina forma uma mistura homogênea na coluna. Soluções atravessam o leito da coluna num fluxo constante. O método da coluna é capaz de trocar quantitativamente com a solução, como também separar misturas iônicas com eficiência.

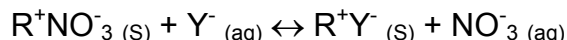
A troca seletiva pode ser empregada para separação de íons. Esta troca seletiva é baseada na escolha das condições adequadas para um elemento ou um pequeno grupo de elementos presentes na mistura, a ser separada. As condições de troca são escolhidas para os elementos de interesse que são retidos, isto é, os elementos indesejáveis devem ser convertidos numa forma não trocável. A maneira mais comum é converter os elementos interferentes numa forma estável não trocável pela adição de agentes complexantes. Para separar quantitativamente uma mistura de dois elementos pelo método de adsorção seletiva, o coeficiente de distribuição ( $K_d$ ) dos elementos retidos devem ser:  $K_{d1} > 100-300$ ;  $K_{d2} < 3-10$  e  $K_{d1}/K_{d2} \geq 10-30$ .

Para converter a troca seletiva em uma eluição seletiva, um dos íons retidos é desorvido do trocador iônico sobre condições tais que os outros íons ligados ao trocador não movem ao longo do leito do trocador. Processos de separação empregando o método de eluição seletiva são baseados nas diferenças das constantes de seletividade dos vários íons a serem separados.

#### 2.2.3. Equilíbrio de Troca Iônica e Coeficiente de Seletividade

Quando uma solução contendo apenas uma substância dissociada, e não contendo agentes complexantes ou outras substâncias que interferem no processo, é colocada em contato com um trocador iônico, o equilíbrio entre o íon

trocador e os íons em solução ocorre após um determinado tempo. A reação de troca de um trocador aniônico pode ser representada:



A posição de equilíbrio não depende somente das quantidades relativas de  $R^+NO_3^-$  e  $Y^-$ , mas depende da natureza química dos íons  $NO_3^-$  e  $Y^-$ . A resina apresenta um grau de preferência por um íon em relação ao outro; este fenômeno é chamado de seletividade (ou afinidade) no processo de troca (Marhol, 1982).

Empregando a equação termodinâmica da lei da ação das massas para a reação de troca, a constante de equilíbrio de troca é determinada pela Equação 2:

$$K_{Y^-}^{NO_3^-} = \frac{a_{R^+Y^-} \cdot a_{NO_3^-}}{a_{Y^-} \cdot a_{R^+NO_3^-}} \quad (2)$$

Para o cálculo de constante de equilíbrio de troca é necessário conhecer as atividades dos componentes individuais em ambas as fases. Entretanto é muito difícil obter experimentalmente os valores de  $a_{R^+NO_3^-}$  e  $a_{R^+Y^-}$ .

Para soluções diluídas as atividades são aproximadamente iguais a concentrações em mol L<sup>-1</sup> dos componentes na fase aquosa. A equação anterior pode ser reescrita, Equação 3:

$$K_{Y^-}^{NO_3^-} = \frac{\{R^+Y^-\} [NO_3^-]}{[Y^-] \{R^+NO_3^-\}} \quad (3)$$

$K_{Y^-}^{NO_3^-}$  é a constante de equilíbrio de troca ou também coeficiente de seletividade e pode ser considerado como uma medida da afinidade relativa de vários íons para um dado trocador iônico, onde  $\{R^+Y^-\}$  e  $\{R^+NO_3^-\}$  representa a concentração de  $NO_3^-$  e  $Y^-$  na fase sólida.

A Figura 8 ilustra um exemplo de determinação do coeficiente de seletividade (Gushikem, 1991).

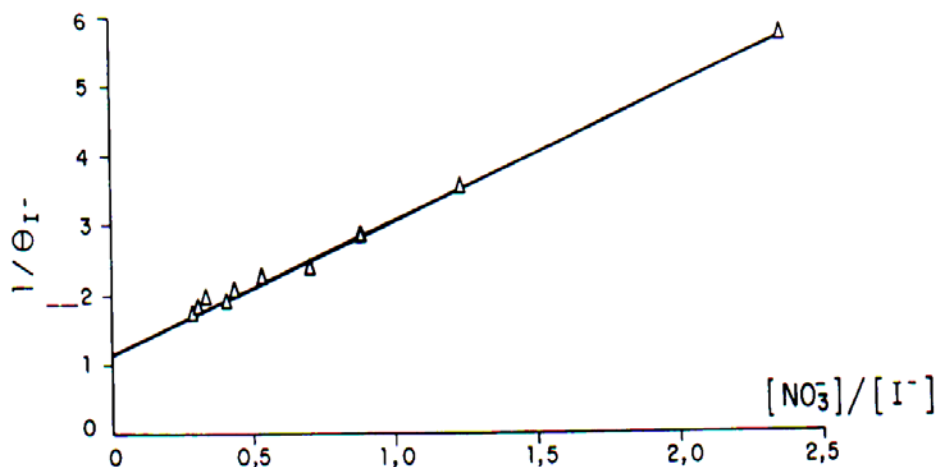


Figura 8. Determinação do coeficiente de seletividade do íon  $I^-$  em relação ao íon  $NO_3^-$  no sistema  $=Si(CH_2)_3N^+C_5H_5NO_3^-$

Quando somente os grupos  $-NH_3^+$  são sítios ativos, os valores de  $\theta$  estão compreendidos entre 0 e 1. Entretanto se as espécies aniônicas forem adsorvidas por sítios diferentes os valores de  $\theta$  poderão ser superiores a 1.

A partir dos coeficientes de seletividade é possível prever a separação de íons em solução.

A seletividade de vários íons para um mesmo trocador, em solução diluída ( $< 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) aumenta com a carga iônica do íon investigado. Íons polivalentes são ligados mais efetivamente ao trocador quando comparados com os íons monovalentes nas mesmas condições. Para íons de mesma carga, a seletividade é inversamente proporcional ao raio hidratado (Marhol, 1982).

A Tabela 2 apresenta os coeficientes de seletividade  $K_{X^-}^{Cl^-}$  de trocadores fortemente básicos Dowex 1 e Dowex 2 para diversos íons.

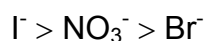
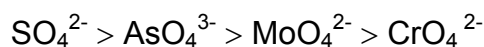
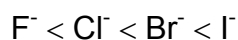


Tabela 2. Coeficientes de seletividade para os trocadores  
Dowex 1 e Dowex 2.

Ânion	Dowex 1	Dowex 2
Cl <sup>-</sup>	1,00	1,00
Br <sup>-</sup>	2,80	2,30
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3,80	3,30
OH <sup>-</sup>	0,09	0,65
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-----	32,0
I <sup>-</sup>	8,70	7,30
CN <sup>-</sup>	1,60	1,30
SCN <sup>-</sup>	-----	18,5

Estudos têm mostrado que a seletividade de cátions para uma série de trocadores é similar a série liotrófica. A afinidade de ânions é governada pela mesma regra, entretanto ela aumenta com polarizabilidade do ânion.

A seguinte série de afinidade geral tem sido encontrada para vários íons empregando um trocador aniônico fortemente básico:



Basicamente, a seletividade de um trocador: (i) aumenta com o grau de reticulação; (ii) íons com um menor raio iônico efetivo hidratado são preferencialmente adsorvidos; (iii) diminui com o aumento da temperatura em consequência da diminuição da camada de hidratação iônica, conduzindo a diminuição da diferença entre o raio iônico efetivo hidratado dos íons.

Do ponto de vista analítico, o controle da seletividade é de grande importância para escolha de um agente adequado para separar facilmente uma mistura de íons.

#### 2.2.4. Capacidade de Troca do Trocador Iônico ( $q_m$ )

A capacidade de troca de um trocador ( $q_m$ ) é uma característica própria de cada trocador e, é expresso em mmol de íon trocado por grama de resina. A capacidade em volume ( $q_v$ ) é expressa em mmol/cm<sup>3</sup> de leito da resina úmida (Marhol, 1982).

Trocadores catiônicos são convertidos para a forma Na<sup>+</sup> com solução de NaOH 3 % m/v e então para a forma H<sup>+</sup> com solução de HCl 5 % m/v. Trocadores aniônicos são convertidos para forma OH<sup>-</sup> com solução de NaOH 2 % m/v e então para a forma Cl<sup>-</sup> com solução de HCl 3 % m/v.

A Tabela 3 apresenta a capacidade de alguns trocadores comerciais.

Tabela 3. Capacidade de troca de alguns trocadores comerciais.

Trocador	Grupo Funcional	Capacidade de Troca	
		mmol H <sup>+</sup> g <sup>-1</sup> seca	mmol H <sup>+</sup> cm <sup>-3</sup> úmida
Dowex 30	-CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H	4,0	1,0
Dowex 50	-SO <sub>3</sub> H	5,0	1,7
Duolite C-63	-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	6,6	3,1
Dowex 1	tipo 1	3,5	0,4
Dowex 2	tipo 2	3,7	1,2
Amberlite IR-120	-SO <sub>3</sub> H	5,0	1,9
Amberlite IRA-400	tipo 2	3,7	1,2

#### 2.2.5. Coeficiente de Distribuição (Kd)

O equilíbrio de troca de um íon pode ser expresso em termos de coeficiente de distribuição. Este coeficiente é definido pela razão da concentração de equilíbrio de um mesmo íon na fase do trocador e na fase da solução (Equação 4).

$$Kd = \frac{\text{quantidade de íon no trocador por grama de trocador}}{\text{quantidade de íon em solução por mL de solução}} \quad (4)$$

O coeficiente de distribuição está relacionado à unidade de massa (1 g) de trocador e a unidade de volume (1 mL) de solução.

Em determinadas condições o coeficiente de distribuição (Kd) pode ser relacionado com o coeficiente de seletividade pela Equação 5:

$$Kd = K_{Y^-}^{NO_3^-} \cdot \frac{[R^+ NO_3^-]}{[NO_3^-]} \quad (5)$$

Um aumento na concentração do íon  $NO_3^-$  em solução permite a regeneração do trocador.

O coeficiente de distribuição é um parâmetro importante porque fornece informações sobre a proporção do íon trocado e também com relação a eluição e separação dos íons do trocador. Valores de  $Kd > 10^3$  teremos a completa troca do contra íon do trocador pelo íon da solução e valores de  $Kd < 10^{-2}$  são favoráveis para o processo de eluição do íon do trocador (Marhol, 1982).

#### 2.2.6. Curvas de Neutralização do Trocador

A curva de neutralização de um trocador aniônico é uma característica importante, pois o caráter do grupo de troca pode ser estimado da curva de neutralização.

A forma da curva obtida mostra a dependência da capacidade de troca em função do pH da solução externa. A capacidade de trocadores fortemente ácidos e básicos é independente do pH. Os grupos trocadores são capazes de trocar íons em toda faixa de pH, enquanto trocadores fracamente ácidos ou básicos somente atuam numa faixa de pH.

A Figura 9 ilustra curvas de titulação de trocadores catiônicos (Marhol, 1982).

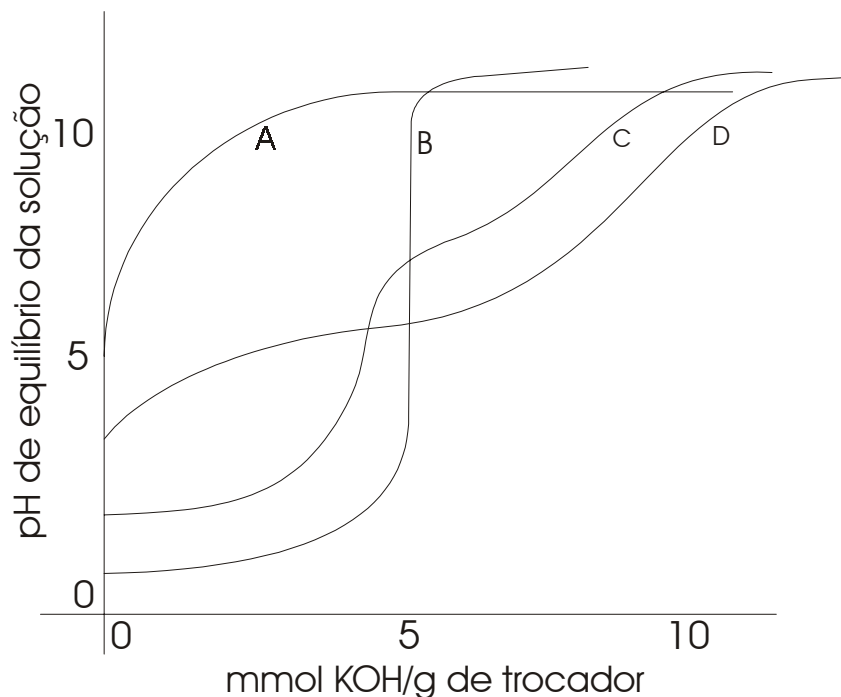


Figura 9. Curvas de titulação de trocadores catiônicos: A) trocador catiônico fracamente ácido com grupo funcional  $-OH$ ; B) trocador catiônico fortemente ácido com grupo funcional  $-SO_3H$ ; C) trocador catiônico moderadamente ácido com grupo funcional  $-PO(OH)_2$ ; D) trocador catiônico fracamente ácido com grupo funcional  $-COOH$ .

### 2.3. ADSORÇÃO

A adsorção envolve o contato de uma fase líquida com uma fase rígida e permanente, na forma de grãos, que tem a propriedade de reter seletivamente uma ou mais espécies contidas na fase líquida. A retenção de solutos na fase líquida tem como objetivo a separação ou a purificação. As condições de dessorção também devem ser favoráveis para reutilização do adsorvente.

Os adsorventes são substâncias naturais ou sintéticas com estrutura microcristalina, cuja superfície interna dos poros é acessível a uma combinação seletiva entre sólido e soluto. Em geral, as forças atrativas são mais fracas e menos específicas do que as de uma ligação química (Marhol, 1982).

### 2.3.1. Processo de Adsorção

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

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

Se a substância, a qual está para ser distribuída é retida na superfície por processo químico (ligação iônica ou covalente) é denominado de adsorção química e o processo reversível requer alta energia (Zollinger, 1991; McKay, 1996). Por outro lado, se a substância permanece na superfície, mas não reage (atrações de van der Waals) tem-se uma adsorção física e o processo é reversível com baixo valor de adsorção (Zollinger, 1991; McKay, 1996). Um exemplo é a adsorção de gases por carvão ativo, onde atuam somente forças de van der Waals (Zollinger, 1991). Na adsorção química é esperada a formação de monocamada, enquanto na adsorção física é encontrada a formação de multicamada. Entretanto, num sistema adsortivo geralmente as propriedades de ambos aparecem. Muitos processos adsortivos de separação dependem da adsorção física (Mckay, 1996).

A relação entre as concentrações da substância que é distribuída, entre as duas fases, isto é, a razão entre a concentração do adsorvato na fase sólida e a concentração de equilíbrio na fase aquosa, numa temperatura constante, é denominada de isoterma de adsorção ou de equilíbrio (Barros, 2000; McKay, 1996).

Uma isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional a concentração do fluido. Isotermas côncavas são desfavoráveis, pois altas concentrações de adsorvato na fase líquida são necessárias para baixas concentrações de adsorvato no sólido (Barros, 2000). Isotermas convexas são as mais favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto.

Algumas formas mais comuns de isothermas são apresentadas na Figura 10.

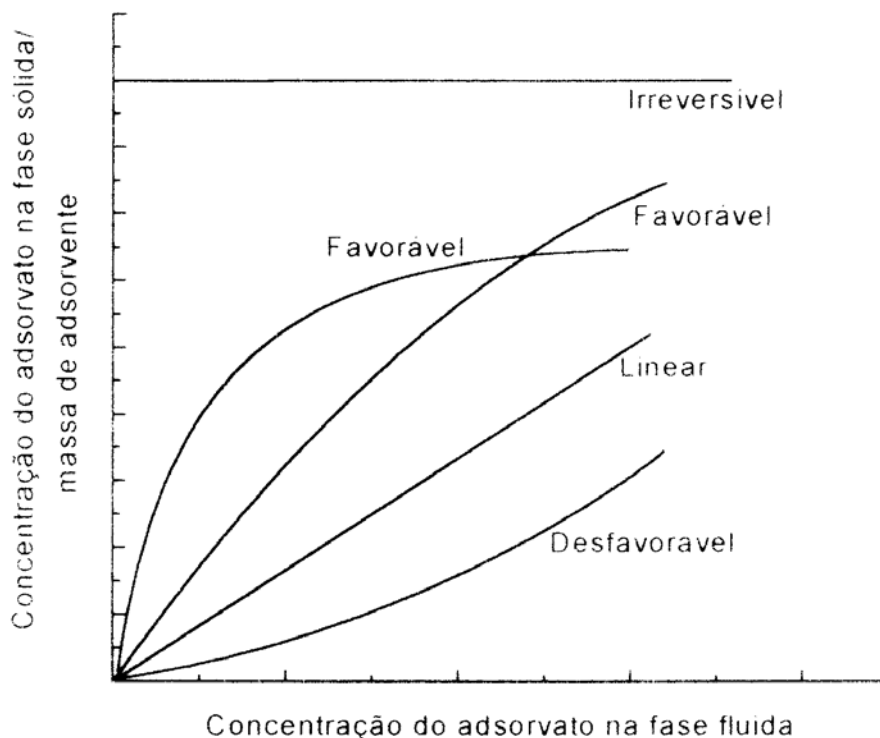


Figura 10. Tipos de isothermas

O caso limite das isothermas favoráveis se configura como irreversíveis, na qual a quantidade adsorvida é independente da concentração. Na literatura existem relatos de vários modelos de isothermas convexas para ajustar os dados de adsorção em solução aquosa (Barros, 2000), no entanto as isothermas de Langmuir e Freundlich são as mais empregadas.

A isoterma de Langmuir é o modelo mais conhecido e empregado para determinar os parâmetros de adsorção. Esta isoterma considera a superfície do adsorvente como homogênea com sítios idênticos de energia. A equação de Langmuir (Kim, 1997; Yoshida, 1993; Mckay, 1982) é representada pela Equação 6:

$$q = \frac{q_m K_{ads} C_{eq}}{1 + K_{ads} C_{eq}} \quad (6)$$

onde,  $q$  é a quantidade adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_m$  é a quantidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $K_{\text{ads}}$  é a constante de equilíbrio de adsorção e  $C_{\text{eq}}$  é a concentração de equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ). Quando  $K_{\text{ads}} C_{\text{eq}} \gg 1$  a isoterma é muito favorável e se  $K_{\text{ads}} C_{\text{eq}} < 1$  esta é quase linear (Barros, 2000).

Os parâmetros de adsorção podem ser determinados transformando a equação de Langmuir para a forma linear. A isoterma pode ser linearizada pelo menos de quatro formas diferentes. Entretanto, a melhor transformação tem sido extensivamente discutida em literatura bioquímica onde equações análogas são importantes para descrever os sítios de fármacos e catálise enzimática (Wilkinson, 1961). A Equação 7 apresenta a melhor regressão linear da isoterma:

$$\frac{C_{\text{eq}}}{q} = \frac{1}{K_{\text{ads}}} + \frac{C_{\text{eq}}}{q_m} \quad (7)$$

O gráfico de  $C_{\text{eq}}/q$  versus  $C_{\text{eq}}$  permite calcular o valor de  $q_m$  e  $K_{\text{ads}}$ . A partir dos parâmetros de adsorção pode-se avaliar a capacidade máxima de adsorção do adsorvato pelo adsorvente e a constante de Langmuir (Mckay, 1982).

A figura abaixo representa uma isoterma de equilíbrio típica de Langmuir no processo de adsorção (Zollinger, 1991; Atkins, 1993).

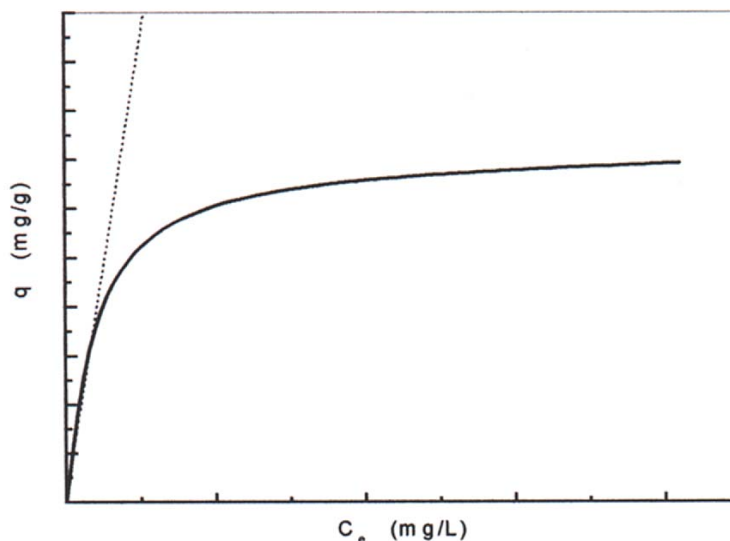


Figura 11. Isoterma de adsorção de Langmuir

Na Figura 11, a parte inicial linear da isoterma quase reta indica que nesta região a adsorção é proporcional às concentrações de equilíbrio, devido à existência considerável de sítios ainda livres na superfície do adsorvente. A parte quase horizontal da isoterma corresponde aos valores mais elevados de concentrações, indicando que nesta região a superfície do adsorvente se encontra completamente saturada com o agente adsorvivo e a quantidade de substância adsorvida não dependerá mais da concentração da solução. E na parte central da isoterma corresponde a diferentes graus de adsorção na superfície do adsorvente (Adamson, 1976).

A isoterma de Freundlich (Furlan, 1998; Mckay, 1996; Fávere, 1994) também é bastante aplicada à adsorção em solução aquosa e é dada pela Equação 8:

$$q = K_{ads}C_{eq}^m \quad (8)$$

onde  $K_{ads}$  e  $m$  são constantes para um dado sistema adsorvato/adsorvente. A isoterma de Freundlich considera que a superfície não é homogênea, possuindo sítios de energia não específicos e, portanto não existe um fator limitante estequiométrico (saturação).

A isoterma linear ou isoterma de Nerst é representada pela Equação 9:

$$q = K_{ads}C_{eq} \quad (9)$$

onde, o valor de  $K_{ads}$  representa a razão entre a concentração do adsorvato em meio aquoso e na fase sólida e, corresponde ao coeficiente de partição entre as duas fases (Gonzales, 1990; Barros, 2000).

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 determinada aplicação e para a escolha tanto do adsorvente mais adequado como das quantidades requeridas. Além disso, as isotermas desempenham um papel



importante na construção de modelos para análises e descrição dos sistemas de adsorção, permitindo uma melhor avaliação teórica e interpretações termodinâmicas (Delgado, 1992).

### 2.3.2. Cinética de Adsorção

Existem três estágios consecutivos associados com a adsorção de materiais em solução por adsorventes porosos. A primeira etapa é o transporte do adsorvato para a superfície externa do adsorvente; a segunda etapa é a difusão do adsorvato para dentro dos poros do adsorvente; e a terceira etapa é a adsorção do adsorvato na superfície interna do adsorvente. A velocidade de adsorção seria determinada em função de que a velocidade de adsorção mais lenta governa inteiramente o processo de adsorção. Em geral, a adsorção do adsorvato no interior da superfície de um adsorvente é relativamente rápida, comparada com outros dois processos; o transporte de adsorvato até a superfície do adsorvente é facilitada pela agitação da solução. Assim a etapa determinante de velocidade é a difusão do adsorvato no adsorvente. O tratamento teórico da difusão intrapartícula exibe algumas vezes relação matemática complexa. Assim, foi proposta uma aproximação simples da expressão teórica para facilitar a organização dos dados de velocidade de adsorção apresentados. A concentração de adsorção varia proporcionalmente com o tempo elevado a potência  $\frac{1}{2}$  ( $t^{1/2}$ ) em muitos tratamentos de difusão intrapartícula (Yang, 1984).

## 2.4. FÓSFORO EM SOLOS E PLANTAS

### 2.4.1. Formas de Fósforo no Solo e Disponibilidade

No solo, o fósforo encontra-se associado à matéria orgânica (forma orgânica) ou fazendo parte de compostos inorgânicos (forma inorgânica) (Scivittaro, 1994).

Os fosfatos orgânicos dos solos são acumulados sob a forma de resíduos de vegetais, de animais e de microorganismos. Estes podem ser disponibilizados em maior ou menor intensidade em função de sua forma encontrada nos compostos orgânicos (fosfolipídeos, ácidos nucleicos, nucleotídeos e açúcares fosfatados).

As formas inorgânicas de fósforo derivam-se quase que exclusivamente de reações do ácido fosfórico com constituintes minerais do solo (Henwall, 1957 e Fassbender, 1968). As reações mais importantes ocorrem com o cálcio, ferro e alumínio (Jorge, 1972). Os fosfatos inorgânicos incluem também a fração do fósforo ocluso, que é constituída, principalmente por fosfatos de ferro e de alumínio cujas superfícies foram recobertas por óxidos de ferro, precipitados, resultantes da hidrólise de fosfatos e de outros sais de ferro durante a intemperização química (Chang & Jackson, 1957).

A maior parte do fósforo do solo está presente na fase sólida, que compreende as formas “P-lábil” e “P-não lábil”, com apenas uma pequena quantidade dissolvida na água do solo (“P-solução”). A relação entre as formas de fósforo do solo pode ser representada pelo esquema:



A concentração do P em solução normalmente é muito baixa, salvo solos bem manejados (corrigidos e com elevado teor de matéria orgânica). À medida que há a absorção do elemento pelo vegetal, há reposição do P-solução pela fração “P-lábil”. Esta fração (“P-lábil”) representa o P adsorvido e em equilíbrio com o P-solução e constitui o “fator quantidade”.

Na solução do solo, o fósforo está presente como íons ortofosfato ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ou  $\text{HPO}_4^{2-}$ ). O fósforo presente na solução do solo representa o índice de disponibilidade denominado “fator intensidade”. A abundância dessas formas iônicas depende em grande parte do pH do solo, sendo que sob condições de pH próximo a neutralidade a concentração dos dois ânions é aproximadamente igual. A medida que o pH é aumentado, a concentração de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  diminui e sob valores

de pH inferiores a 7,0 a concentração deste ânion aumenta (Scivittaro, 1994; Novais, 1999). Em condições alcalinas,  $\text{HPO}_4^{2-}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  são as formas dominantes, sendo que em pH 10,0 a forma  $\text{PO}_4^{3-}$  é a predominante (Malavolta, 1997).

A assimilabilidade do fósforo é determinada, em grau razoável, pela forma iônica deste elemento. Por outro lado a forma iônica é determinada pelo pH da solução em que o íon é encontrado. Assim, em soluções muito ácidas, apenas os íons  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  estão presentes. Se o pH for aumentado, dominarão, de início, os íons  $\text{HPO}_4^{2-}$  e a seguir os íons  $\text{PO}_4^{3-}$ . Via de regra, o íon  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  é considerado, de certo modo, mais assimilável pelos vegetais, sendo que esta forma estará predominante em classes de pH entre 4,0 a 6,0. Estes níveis de pH também são os naturalmente predominantes na maioria dos solos brasileiros (Brady, 1989).

A Figura 12 mostra a correlação do pH e as concentrações relativas das formas solúveis de fosfato.

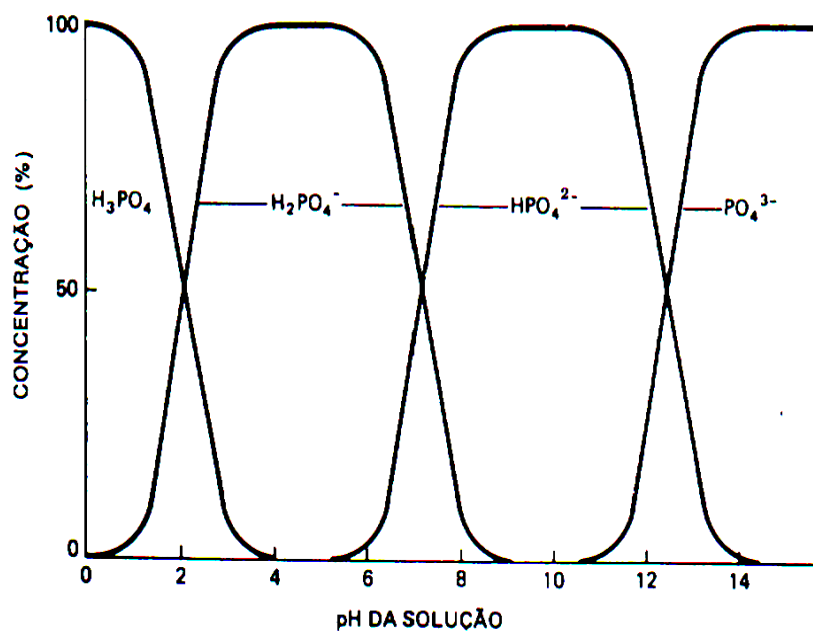


Figura 12. Correlação entre o pH da solução e as concentrações relativas de três formas solúveis de fosfato. Na faixa comum de pH dos solos, predominam os íons  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .

Por outro lado, torna-se interessante a análise desta forma iônica do fósforo ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) para fins de avaliação da fertilidade dos solos, determinando-se os teores realmente disponíveis às plantas, pois em nossas condições de solos tropicais, é a forma que realmente interessa e é mais assimilável (Novais, 1999).

A forma lábil é representada pelo fósforo precipitado ou adsorvido aos colóides e minerais do solo, mas em equilíbrio rápido com o fósforo em solução, podendo assim ser considerada como disponível às plantas. O fósforo não lábil é responsável pela maior parte do fósforo do solo, sendo representado por compostos insolúveis que lentamente passam para a forma lábil, por essa razão, pouco contribui no fornecimento de fósforo para a cultura em período de crescimento (Scivittaro, 1994).

O fósforo é absorvido pelas plantas como íons ortofosfato da solução do solo. Este processo realiza-se em duas etapas, sendo que a primeira compreende a movimentação dos íons até a superfície das raízes, influenciada pelas condições do solo, a segunda compreende a passagem desses íons para o interior das raízes, influenciada pelas características da planta. Por ser um elemento de baixa mobilidade no solo, a movimentação dos íons fosfato da solução do solo para as raízes se dá principalmente por difusão, das regiões de maior concentração para regiões de menor concentração. O fluxo de massa e a interceptação radicular pouco interferem na absorção do fósforo.

O fósforo é um elemento que forma compostos de baixa solubilidade com elementos como o ferro, o alumínio e o cálcio que são muito abundantes em solos.

#### 2.4.2. Extração de Fósforo nos Solos

A avaliação do “fósforo disponível” de um solo tem sido feita com o uso de soluções extratoras com características diversas.

Vamos supor que queremos propor um novo método de extração do “P-disponível” de solos. Para que um extrator de “P-disponível” melhore sua correlação com a planta é necessário que se tenha uma medida entre quantidade de fósforo no solo e quantidade extraível de fósforo pelas plantas (Novais, 1999).

Na extração de fósforo deve-se utilizar um extrator que simule a ação das plantas, permitindo a avaliação do P-lábil, mas sem dissolver o P-não lábil ou resíduos de fertilizantes que não tenham se dissolvido no solo (Raij, 1987).

Inúmeras pesquisas têm sido feitas em buscas de métodos adequados para avaliar o “P-disponível” em solos. A eficiência de métodos de extração de fósforo é avaliada através de correlações com as plantas (Raij, 1987).

No caso do fósforo os estudos foram mais intensos, pelo fato deste elemento apresentar-se no solo em diversas formas e em diferentes graus de disponibilidade, o que torna importante o conhecimento das formas presentes e disponíveis às plantas, bem como o comportamento de cada uma.

Muitos métodos de extração de fósforo do solo foram desenvolvidos com objetivos diversos, assim, alguns extratores buscaram simular a solução do solo, como é o caso da água ou solução de  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ . Outros buscaram extrair diferentes formas de fósforo que supostamente seriam mais importantes em determinados tipos de solos. Dentre os métodos de extração que mais tem sido testados no Brasil, destacam-se: o método Bray I (Bray & Kurtz, 1945), que utiliza como extrator  $\text{NH}_4\text{F}$   $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$  em solução de  $\text{HCl}$   $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ ; o método de Mehlich ou Carolina do Norte (Nelson, 1953), que utiliza como extrator solução de  $\text{HCl}$   $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,0125 \text{ mol.L}^{-1}$ , sendo estes também os métodos mais utilizados nas análises de rotina brasileiras. Tais extratores e muitos outros não se revelaram totalmente satisfatórios, o que é constatado no grande número de pesquisas que foram e vêm sendo realizadas para comparar diferentes extratores (Raij & Bataglia, 1991).

Segundo Silva & Raij (1996), os extratores ácidos apresentam características de simplicidade e rapidez na determinação do P, porém apresentam baixa capacidade de extração de P em solos com textura mais argilosa e com maiores teores de óxidos de ferro e alumínio. Além do mais, extraem mais P ligado ao cálcio no solo do que o P ligado ao ferro e alumínio. Devido a esse fator os extratores ácidos acusam o P de resíduos de fosfatos naturais adicionados ao solo e que não estão disponíveis às plantas. É o caso do extrator Mehlich, que pela sua característica ácida extraí o fósforo lábil (disponível)

e também o fósforo nas formas não lábeis (não disponíveis). Desta forma teremos problemas na avaliação da fertilidade do solo com relação a interpretação do macronutriente “P”.

Todavia, existem métodos de extração de fósforo do solo que se mostram pouco afetados por resíduos de fosfatos naturais no solo e extraem fósforo ligado ao ferro e alumínio. Dentre eles destacam-se a resina trocadora de íons (Raij, 1986), o bicarbonato de sódio  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  a pH 8,5 denominado método de Olsen I (Olsen, 1954) e a solução de ácido clorídrico  $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$  com fluoreto de amônio  $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$  denominada método Bray I (Bray & Kurtz, 1945). Dentre esses extratores de P, a resina trocadora de íons é bem menos afetada pelos citados problemas que os extratores ácidos sofrem. Isto em parte devido ao efeito do tamponamento da suspensão em pH pouco acima da neutralidade e à presença de íons bicarbonato (Sibbesen, 1977).

A resina de troca iônica, por extrair apenas P-Lábil via solução, não será sensível a nenhuma forma de P no solo que não esteja em equilíbrio na solução de solo (Novais, 1999).

A superioridade do método da resina trocadora de íons para o fósforo é reconhecida na literatura mundial. O fundamento teórico é adequado e existe ampla comprovação experimental de sua maior eficiência em comparação com outros procedimentos (Raij, 1987). Apesar da superioridade da resina de troca iônica em relação aos extratores ácidos, o método é bastante oneroso e de elevado custo, não se adequando às necessidades dos laboratórios de rotina brasileiros. Após a resina, novos métodos foram e estão sendo testados, buscando maior eficiência e menores custos das análises, como é o caso do método de P-Difusão descrito por Luchese (1995), que utiliza coletores a base de óxidos de ferro e alumínio. Geralmente as resinas de troca iônica, utilizadas em laboratórios de solos são importadas (tipo Amberlite), o que aumenta o custo da análise. É de extrema importância que existam pesquisas visando desenvolver uma resina mais acessível e com capacidade igual ou superior às existentes no mercado.

### 2.4.3. Fósforo na Planta

Este mineral é classificado como um macronutriente primário e de grande importância no desenvolvimento e produção das plantas, porém os teores determinados nas plantas são baixos se comparados a outros macronutrientes. Os teores de fósforo na planta raramente ultrapassam a 0,5 % na biomassa seca (Raij, 1991).

O fósforo é absorvido pelas plantas na forma de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , sendo transportado via xilema na mesma forma que se encontra no solo, podendo ainda aparecer na seiva como fosforil colina ou ésteres de carboidrato (Novais, 1999). Em seguida é transformado em fósforo orgânico para ser utilizado posteriormente.

Internamente na planta o fósforo apresenta alta mobilidade, transferindo-se rapidamente de tecidos velhos para regiões de pleno desenvolvimento através do floema, na forma de fosforil colina (Raij, 1991).

O fósforo faz parte da estrutura macromolecular nos ácidos nucléicos (unidades de DNA e RNA) (Novais, 1999).

O fósforo está presente nos processos de transferência de energia. O seu suprimento adequado, desde o início do desenvolvimento vegetal, é importante para a formação dos primórdios das partes reprodutivas. Em sua falta a planta retarda o crescimento geral, apresentando sintomas de deficiência nutricional característicos, tais como a cor das folhas mais velhas ficam escuras e o talo da planta fica com coloração avermelhada isso devido ao aumento de antocianina (Raij, 1991).

A deficiência de fósforo gera drástica redução de produtividade, principalmente frutos e grãos.

## 3. OBJETIVOS

---

### 3.1.- OBJETIVO GERAL

O propósito deste trabalho é estudar a seletividade de um trocador aniônico a base de quitosana e avaliar sua aplicabilidade na extração de fósforo disponível em solos.

### 3.2.- OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar a quitosana sob atmosfera de nitrogênio evitando a despolimerização extensiva;
- Caracterizar a quitosana obtida através da determinação da porcentagem de grupos amino (% GD), análise elementar (C,H,N), espectroscopia no infravermelho (IV) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  (RMN de  $^{13}\text{C}$ ).
- Preparar microesferas de quitosana pelo método de inversão de fases;
- Reticular as microesferas de quitosana com glutaraldeído para aumentar sua insolubilização em meio ácido;
- Caracterizar as microesferas reticuladas de quitosana em relação ao tamanho médio por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- Estudar a dependência do processo de troca em função do pH;
- Empregar este novo trocador aniônico a base de quitosana, para investigar a capacidade de troca e a constante de seletividade de uma série de ânions: cloreto, brometo, iodeto e fosfato;
- Após a confirmação da capacidade de troca e a constante de seletividade, testar este trocador aniônico na extração do fósforo disponível em diferentes solos modificando seus grupos trocadores ( $\text{RNH}_3^+\text{NO}_3^-$ ;  $\text{RNH}_3^+\text{Cl}^-$  e  $\text{RNH}_3^+\text{HCO}_3^-$ );



- Comparar a extração de fósforo realizada com o trocador aniônico a base de quitosana com um método convencional (Resina de troca aniônica comercial tipo amberlite).

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

---

### 4.1 - MATERIAIS

A quitina foi extraída a partir da casca de camarão, espécie *Peneaus shimit* (camarão branco) nativo da região sul, fornecida pelo Mercado Público de Florianópolis.

Os solos utilizados nos experimentos foram coletados na região oeste do Estado do Paraná, nas proximidades da cidade de Marechal Cândido Rondon.

### 4.2 - MÉTODOS

#### 4.2.1. Extração da Quitina

As cascas de camarão, secas e trituradas (389,7 g) foram imersas em 3,6 L de HCl 2 mol L<sup>-1</sup> durante 5 h. O material foi então lavado com água em abundância até pH neutro, e posteriormente seco a 70°C por um período de 48 h. A massa seca foi novamente imersa em 1000 mL de HCl 2 mol L<sup>-1</sup> por 48 h, sob agitação. O material foi então novamente lavado com água em abundância até pH neutro e para eliminação das proteínas o material foi colocado em contato com 1000 mL de NaOH 1 mol L<sup>-1</sup> durante 12 h, a 80°C, sob refluxo. A operação de extração com álcali foi repetida por mais duas vezes e finalmente o material foi lavado seqüencialmente com água até pH neutro, etanol e éter etílico, e seco a 60°C por 24 h (Hackman, 1953). A Figura 13 ilustra o fluxograma da extração da quitina. A massa de quitina obtida foi de 79,80 g, o que representa aproximadamente 20 % da massa inicial de cascas de camarão.

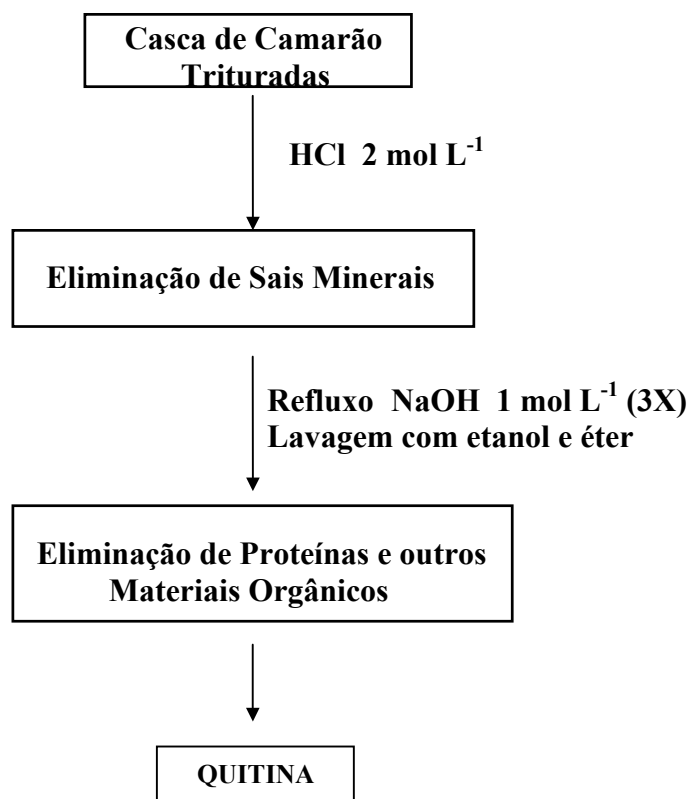


Figura 13. Fluxograma da extração da Quitina

#### 4.2.2. Obtenção da Quitosana a partir da Quitina

A quitina (79,80 g) extraída anteriormente foi submetida à reação de desacetilação pelo método de Broussignac (Broussignac, 1970). O meio reacional foi composto por uma solução contendo 526,0 g de KOH num sistema solvente etanol/etilenoglicol ( 240 mL de etanol + 240 mL de etilenoglicol). Este sistema foi refluxado por 2 h sob atmosfera de nitrogênio a 120°C. O meio reacional quase anidro foi mantido em atmosfera inerte para evitar a despolimerização da quitosana. A amostra obtida foi lavada com água destilada e posteriormente seca a 70°C por 36 h.

A massa de quitosana obtida foi de 62,95 g, o que representa aproximadamente 16 % da massa inicial de cascas de camarão.

A quitosana sintetizada foi purificada por dissolução em ácido acético 3 % (m/v) e filtração para eliminação de algum resíduo insolúvel. Após, o material obtido foi seco num Mini Spray Dryer de marca Büchi (modelo B-191), obtendo-se partículas de aproximadamente 25  $\mu\text{m}$ .

O rendimento da síntese foi o seguinte: a partir de cada 100 g de casca de camarão foram obtidos aproximadamente 20,5 % de quitina e 16,2 % de quitosana. A Figura 14 ilustra o fluxograma da síntese da quitosana e seus tratamentos posteriores.

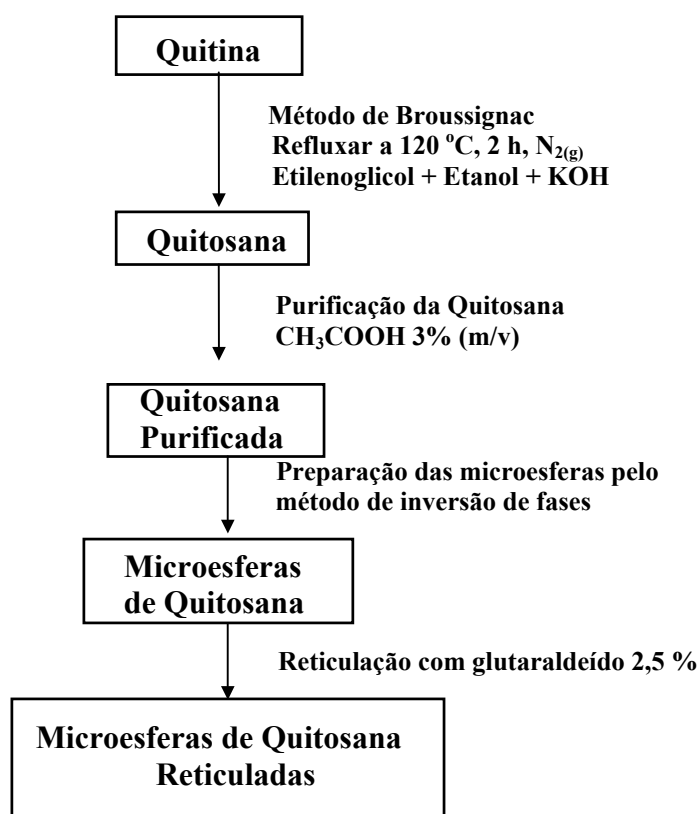


Figura 14. Fluxograma da síntese da Quitosana e seus tratamentos posteriores

#### 4.2.3. Caracterização da Quitosana

##### 4.2.3.1. Análise elementar (C,H,N)

A quitosana seca foi submetida à análise elementar (C,H,N). Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram obtidos por micro-análise a partir de uma

quantidade de amostra, utilizando um Analisador Elementar CHN Perkin Elmer – 240.

#### 4.2.3.2. Espectroscopia no infravermelho (IV)

O espectro no infravermelho foi obtido na região de 400 - 4000  $\text{cm}^{-1}$  com um espectrofotômetro Infravermelho FT Perkin Elmer - modelo 16 PC.

#### 4.2.3.3. Espectroscopia de RMN $^{13}\text{C}$

O espectro de ressonância magnética nuclear de carbono 13 foi obtido num espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  Bruker - modelo AC - 200F. Uma amostra de 100 mg do polímero foi dissolvida numa solução contendo 0,4 mL de ácido acético glacial e 2,5 mL de  $\text{D}_2\text{O}$ . A amostra foi centrifugada e uma alíquota foi utilizada para análise (Hirai, 1990).

#### 4.2.3.4. Grau de desacetilação (% GD)

O grau de desacetilação, ou a porcentagem de grupos, amino foi determinada por titulação condutométrica, (Domszy, 1985) empregando um condutivímetro Micronal - modelo B 330 e um titulador automático Schott Geräte - modelo T 80/20. Uma amostra de 200 mg de quitosana foi transferida para um béquer de 600 mL, contendo 450 mL de solução NaCl 0,001  $\text{mol L}^{-1}$  e 5,0 mL de HCl 1  $\text{mol L}^{-1}$  e, após a dissolução do polímero, a titulação foi conduzida com adição de 0,5 mL de NaOH 0,100  $\text{mol L}^{-1}$  a cada 20 segundos, sob atmosfera de nitrogênio (Raymond, 1993).

#### 4.2.4. Preparação das Microesferas de Quitosana

A quitosana (15 g) foi dissolvida em 500 mL de ácido acético 5% (m/v). A solução viscosa obtida foi gotejada com auxílio de uma bomba peristáltica (marca

Ismatec) acoplada a um banho de precipitação contendo solução de NaOH 2 mol L<sup>-1</sup> (método da inversão de fases). As microesferas gelificadas foram lavadas com água destilada até pH neutro. A Figura 15, ilustra a preparação das microesferas de quitosana (Rorrer, 1993).

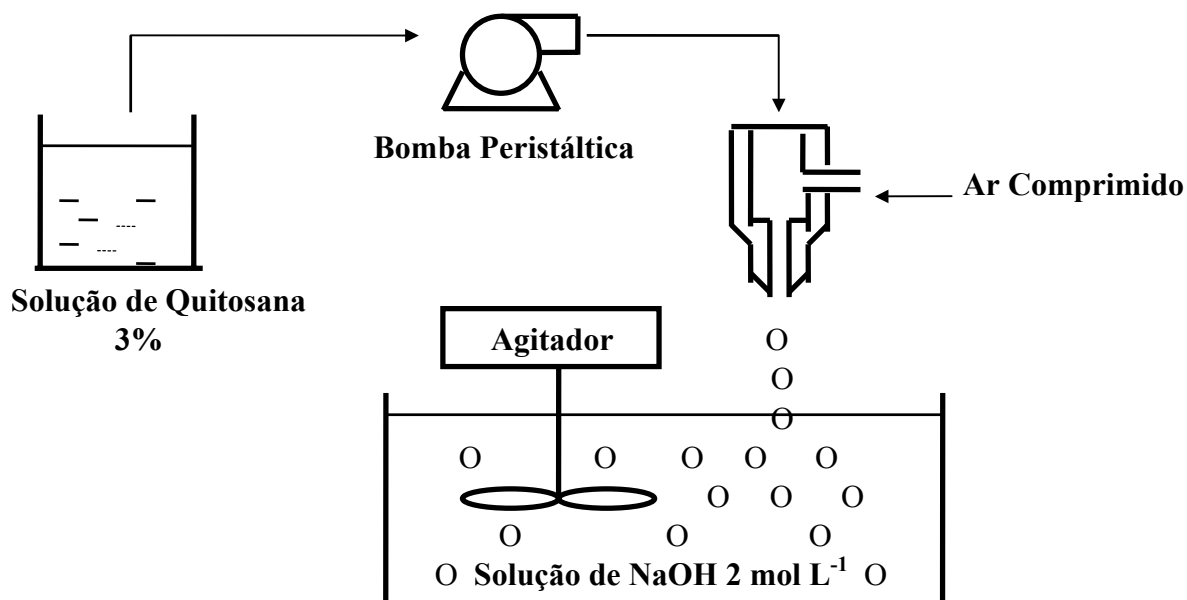


Figura 15. Preparação das microesferas de quitosana

#### 4.2.5. Reticulação das Microesferas de Quitosana

As microesferas de quitosana foram colocadas em contato com uma solução de glutaraldeído 2,5 % (m/v) utilizando a relação de 1,5 mL de solução de glutaraldeído 2,5 % (m/v) por grama de microesferas gelificadas. A mistura foi mantida, sob agitação eventual, durante 18 h à temperatura ambiente. O material foi lavado com água destilada para retirar o excesso do agente reticulante. Posteriormente, as microesferas foram secas em estufa à 45<sup>o</sup>C por aproximadamente 18 h.

#### 4.2.6. Caracterização das Microesferas de Quitosana Reticuladas

##### 4.2.6.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das superfícies externa e interna da microesfera reticulada foi analisada empregando um microscópio eletrônico de varredura (Philips - Modelo XL30). As amostras foram colocadas em estabes, recobertas com ouro, micrografadas e analisadas através de microsonda de energia dispersiva de raios X (EDX). O tamanho médio das microesferas foi determinado a partir da medição de 20 unidades de microesferas de quitosana reticuladas.

##### 4.2.6.2. Análise por porosimetria de mercúrio

A análise constituiu na medição da distribuição de poros da microesfera de quitosana reticulada (Poresizer 9320, marca Micromeritics – USA, do Laboratório de Meios Porosos e Propriedades Termofísicas dos Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC). Aproximadamente 2,0 g de microesferas foram colocadas numa câmara fechada ligada por um capilar graduado e então um determinado volume de mercúrio foi injetado sob pressão, preenchendo-a. Variando-se a pressão do sistema foi observada, através do capilar graduado, a variação do volume injetado de mercúrio. Aplicando-se a equação de Young-Laplace, a qual correlaciona a pressão e o diâmetro, pode-se determinar o tamanho médio dos poros, conforme a Equação 10:

$$D = \frac{-4\gamma \cos\theta}{P} \quad (10)$$

onde, D é o diâmetro,  $\gamma$  é a tensão superficial (N/m),  $\theta$  é o ângulo de contato superficial entre o mercúrio e o sólido e P é a pressão (Pa).

#### 4.2.7. Conversão do Trocador

As microesferas de quitosana reticuladas foram colocadas em contato com 200 mL de solução de  $\text{HNO}_3$  7% (v/v), durante um período de 3 h, sob agitação. Em seguida, as microesferas foram lavadas e filtradas. Desta forma o trocador foi convertido de  $\text{RNH}_2$  para  $\text{RNH}_3^+\text{NO}_3^-$ .

#### 4.2.8. Determinação da Capacidade Teórica do Trocador Aniônico

Amostras de 100-200 mg de microesferas de quitosana reticuladas e convertidas foram colocadas em contato com várias soluções de NaOH 0,100 mol  $\text{L}^{-1}$ . Após alcançar o equilíbrio de adsorção, aproximadamente 3 h, o pH das soluções foi medido com um pH-metro. O gráfico de pH versus volume de NaOH foi construído para determinar a quantidade em mmol de  $-\text{NH}_3^+$  por grama de trocador.

#### 4.2.9. Dependência da Adsorção de Íons nas Microesferas de Quitosana em Função do pH

Amostras de microesferas de quitosana reticuladas (100 mg) foram colocadas em contato com 50 mL de uma solução contendo uma concentração constante do ânion desejado (cloreto, brometo, iodeto e fosfato).

O pH das soluções foram ajustados com várias soluções tampão e após foram transferidas para um agitador mecânico à temperatura ambiente e agitadas durante 3 h, a 150 rpm. Após a agitação, as medidas de pH foram efetuadas e foram retiradas alíquotas para determinação dos ânions de acordo com o método mais indicado para cada um deles. A concentração dos ânions cloreto, brometo e iodeto foram determinadas por titulação e o ânion fosfato por espectroscopia UV-Visível no  $\lambda=720$  nm.

A quantidade adsorvida de cada ânion foi determinada empregando-se a Equação 11:

$$q = \frac{(C_o - C_f)}{W} V \quad (11)$$

onde  $q$  é a quantidade do ânion adsorvida ( $\text{mmol g}^{-1}$ ),  $W$  é a massa das microesferas de quitosana (g),  $C_o$  é a concentração inicial da solução ( $\text{mmol L}^{-1}$ ),  $C_f$  é a concentração do ânion em equilíbrio na solução ( $\text{mmol L}^{-1}$ ) e  $V$  é o volume (L).

#### 4.2.10. Isotermas de Troca

Em experimentos de batelada, foram colocados 100 mg do trocador em contato com volumes crescentes de uma solução estoque dos ânions a serem trocados (cloreto, brometo, iodeto e fosfato) com ajuste do pH e força iônica, até alcançar o equilíbrio de troca. A capacidade máxima do trocador ( $q$ ) foi determinada a partir das isotermas de troca (Fávere, 1994).

O pH e a força iônica foram mantidos constantes, ocorrendo somente a variação no volume das soluções (concentração) contendo os ânions em estudo.

Para obtenção das isotermas, foram preparadas soluções estoque com concentrações em torno de  $5 \text{ mmol L}^{-1}$  dos ânions cloreto, brometo, iodeto e fosfato.

Foram adicionados em frascos, diferentes volumes da solução estoque, no intervalo de 5 à 45 mL e o volume final foi aferido para 50 mL.

Amostras de microesferas de quitosana reticulada (100 mg) foram colocadas em contato com os diferentes volumes de solução contendo uma concentração variável do ânion desejado. Após o equilíbrio foram retiradas alíquotas para determinação dos ânions de acordo com o método mais indicado para cada um deles, a concentração dos ânions cloreto, brometo e iodeto foram determinadas por titulação e o ânion fosfato por espectroscopia UV-Visível com  $\lambda=720 \text{ nm}$ .

Após a obtenção das isotermas de troca para os ânions estudados: cloreto, brometo, iodeto e fosfato, as microesferas foram recuperadas com 5 volumes de solução de  $\text{HNO}_3$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  para cada volume de trocador, durante um período de



24 h sob agitação lenta. Após este período, as microesferas foram separadas da solução de  $\text{HNO}_3$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  e lavadas com água deionizada e armazenadas em água deionizada. Desta forma o trocador foi novamente convertido para  $\text{RNH}_3^+\text{NO}_3^-$ .

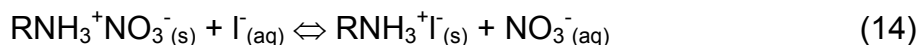
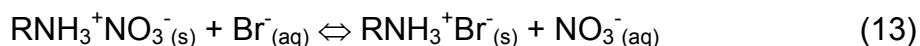
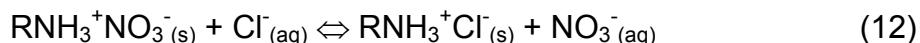
Após recuperação das microesferas, realizou-se novamente uma isoterma de troca para o ânion fosfato com a intenção de testar a capacidade de troca após utilização e recuperação do trocador aniônico.

Através destes experimentos avaliou-se a capacidade e a seletividade do trocador para cada um dos ânions estudados.

#### 4.2.11. Constante de Seletividade

Após as determinações dos ânions cloreto, brometo, iodeto e fosfato no procedimento experimental descrito anteriormente para construção das isotermas de troca, retirou-se também do sobrenadante uma alíquota para determinação das concentrações de nitrato através do método de Kjeldahl (Bremmer, 1996).

Através deste procedimento determinou-se a constante de seletividade para cada ânion estudado, pois o trocador estava na forma  $\text{RNH}_3^+\text{NO}_3^-$  e em contato com soluções contendo os ânions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  e  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , após o equilíbrio de troca, obtemos as seguintes formas descritas nas Equações 12, 13, 14 e 15:



#### 4.2.12. Coleta dos Solos

Foram coletados quatro solos distintos quanto as suas características granulométricas e químicas, sendo um deles da região de Marechal Cândido

Rondon, PR (solo 1) e os outros três provenientes da região do Vale do Rio Piquiri, PR (solos 2, 3 e 4). Os solos 2 e 4 foram coletados em áreas de pastagem e os demais em áreas destinadas a culturas anuais. As coletas foram realizadas na camada arável, 0-20 cm de profundidade.(Raij, 2001).

#### 4.2.13. Preparo das Amostras de Solos

As amostras dos quatro solos foram secas ao ambiente (terra fina seca ao ar – TFSA) e posteriormente separadas em 5 sub-amostras de cada solo, as quais foram secas em estufa com circulação forçada de ar (terra fina seca em estufa – TFSE) a 40<sup>o</sup>C por 36 h e posteriormente armazenadas em embalagens plásticas apropriadas e identificadas com numeração de 1 a 5.

#### 4.2.14. Análises Granulométricas, Classificação e Análises Químicas nos Solos

##### 4.2.14.1. Análise Granulométrica

As análises granulométricas foram realizadas no Laboratório de Física de Solos da UNIOESTE, Campus de Marechal Cândido Rondon (Tabela 4).

Tabela 4. Análise granulométrica dos solos.

Solo	Argila		Areia		Silte		Classificação Textural
	%	g kg <sup>-1</sup>	%	g kg <sup>-1</sup>	%	g kg <sup>-1</sup>	
1	71.12	711.20	10.82	108.20	10.86	108.60	Muito Argiloso
2	21.12	211.20	23.88	238.80	55.00	550.00	Média
3	14.44	144.40	80.94	809.40	4.62	46.20	Arenosa
4	24.44	244.40	50.06	500.60	25.50	255.00	Média

#### 4.2.14.2. Classificação dos Solos

A classificação seguiu os padrões do Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (Embrapa, 1999).

Tabela 5. Classificação dos solos segundo o sistema brasileiro de classificação de solos

Solo	Classe
Solo 1	Latosolo Vermelho eutrófico
Solo 2	Organossolo Mésico
Solo 3	Argissolo Vermelho-Amarelo eutrófico
Solo 4	Organossolo Mésico

#### 4.2.14.3. Análise Química

As análises químicas dos solos foram realizadas no Laboratório de Química Agrícola e Ambiental da UNIOESTE, Campus de Marechal Cândido Rondon, PR (Tabelas 6 e 7). Realizou-se uma análise completa de macro e micronutrientes para cada solo visando sua caracterização química para fins de fertilidade (Raij, 2001).

Tabela 6. Análise química dos solos: macronutrientes

Solo	P mg dm <sup>-3</sup>	M.O. g dm <sup>-3</sup>	pH CaCl <sub>2</sub> 0,01 mol L <sup>-1</sup>	H+Al	Al <sup>3+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	SB	CTC	V	Al
												cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>
Solo 1	23,30	28,81	4,88	5,76	0,10	0,64	5,50	1,95	8,09	13,85	58,41	1,22
Solo 2	20,03	63,66	4,40	16,33	0,50	0,74	9,66	1,76	12,16	28,49	42,68	3,95
Solo 3	20,56	18,76	6,50	1,89	ND	0,30	3,23	0,90	4,43	6,32	70,09	ND
Solo 4	9,09	45,57	4,99	6,21	ND	0,42	7,05	3,40	10,87	17,08	63,64	ND

P e K: Extrator Mehlich Al, Ca e Mg: KCl 1,0 mol.L<sup>-1</sup> H + Al: SMP (7,5)

ND = Não detectado pelo método.

Tabela 7. Análise química dos solos: micronutrientes.

Solo	Cu	Mn	Zn	Fe
	mg dm <sup>-3</sup>			
Solo 1	14,77	184,95	5,91	41,29
Solo 2	3,91	111,00	15,05	752,20
Solo 3	0,96	104,00	2,98	35,40
Solo 4	20,81	152,70	8,89	610,50

#### 4.2.15. Conversão e Pré-condicionamento do Trocador Aniônico a base de Quitosana para Extração de Fósforo Disponível em Solos

##### 4.2.15.1. Conversão 1: $RNH_2 \rightarrow R-NH_3^+NO_3^-$

As microesferas de quitosana reticuladas (R-NH<sub>2</sub>) foram colocadas em contato com 5 volumes de solução de HNO<sub>3</sub> 1 mol.L<sup>-1</sup> para cada volume de trocador, durante um período de 24 h sob agitação lenta. Após este período, as microesferas foram lavadas e armazenadas em água deionizada. Desta forma o trocador foi convertido para R-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Durante este processo ocorre a ativação dos sítios de troca.

##### 4.2.15.2. Conversão 2: $RNH_2 \rightarrow R-NH_3^+Cl^-$

Para este procedimento de pré-condicionamento das microesferas do trocador aniônico a base de quitosana, seguiu-se metodologia descrita por Raji & Quaggio (1987).

###### a) Pré-condicionamento

Para cada 1000 cm<sup>3</sup> de trocador adicionou-se: 10 mL de HCl 1 mol.L<sup>-1</sup> e 5 g de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>;

Os sais foram dissolvidos com o mínimo volume de água e a suspensão deixada em contato durante 3 semanas agitando-se eventualmente.

Após, em béquer realizou-se a lavagem do trocador com água deionizada, com 5 repetições. Entre uma lavagem e outra, deixou-se o trocador decantar eliminando-se o sobrenadante.

Transferiu-se o trocador para um béquer e, para cada volume adicionou-se em seqüência, cada uma das soluções abaixo relacionadas, que após 10 minutos era substituída pela solução subsequente: 5 volumes de água deionizada, 5 volumes de HCl 1 mol.L<sup>-1</sup>, 5 volumes de água deionizada, 5 volumes de NaOH 1 mol.L<sup>-1</sup>, 5 volumes de água deionizada, 5 volumes de HCl 1 mol.L<sup>-1</sup>, 10 volumes de NH<sub>4</sub>Cl 1 mol.L<sup>-1</sup>, 1 volume de água deionizada.

Após este procedimento o trocador estava pré-condicionado sendo acondicionado em frasco apropriado.

A lavagem do trocador deve ser, necessariamente de forma lenta, pois a transferência de solutos entre as microesferas e a solução ocorre lentamente por difusão (Raij & Quaggio 1987).

#### *b) Preparo para o uso*

As microesferas foram colocadas em contato com 5 volumes de solução de HCl 1 mol.L<sup>-1</sup> para cada volume de trocador, durante um período de 24 h sob agitação lenta. Após este período foram lavadas com água deionizada e armazenadas em água deionizada. Desta forma o trocador foi convertido para RNH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>. Durante este processo ocorre a ativação dos sítios de troca.

#### *4.2.15.3. Conversão 3: RNH<sub>2</sub> → R-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>*

Para este procedimento de pré-condicionamento das microesferas do trocador aniônico a base de quitosana, seguiu-se metodologia descrita por Raij & Quaggio (1987).

#### *a) Pré-condicionamento*

Para cada 1000 cm<sup>3</sup> de trocador adicionou-se: 10 ml de HCl 1 mol.L<sup>-1</sup> e 5 g de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>;

Os sais foram dissolvidos com o mínimo volume de água e a suspensão deixada em contato durante 3 semanas agitando-se eventualmente.

Após, em bquer realizou-se a lavagem do trocador com água deionizada, com 5 repetições. Entre uma lavagem e outra, deixou-se o trocador decantar eliminando-se o sobrenadante.

Transferiu-se o trocador para um bquer e, para cada volume adicionou-se em seqüência, cada uma das soluções abaixo relacionadas, que após 10 minutos era substituída pela solução subseqüente: 5 volumes de água deionizada, 5 volumes de HCl 1 mol.L<sup>-1</sup>, 5 volumes de água deionizada, 5 volumes de NaOH 1 mol.L<sup>-1</sup>, 5 volumes de água deionizada, 5 volumes de HCl 1 mol.L<sup>-1</sup>, 10 volumes de NH<sub>4</sub>Cl 1 mol.L<sup>-1</sup>, 1 volume de água deionizada.

Após este procedimento o trocador estava pré-condicionado sendo acondicionado em frasco apropriado.

A lavagem do trocador deve ser, necessariamente de forma lenta, pois a transferência de solutos entre as microesferas e a solução ocorre lentamente por difusão (Raij & Quaggio 1987).

*b) Preparo para o uso*

Para cada volume de microesferas preparou-se 5 volumes de NaHCO<sub>3</sub> 1 mol.L<sup>-1</sup> com pH aferido a 8,5. Colocou-se as microesferas em contato com 1/3 da solução de NaHCO<sub>3</sub> 1 mol.L<sup>-1</sup> até sair totalmente o CO<sub>2</sub> (aproximadamente 1 h).

Transferiu-se as microesferas para um tudo de percolação onde foi passado lentamente o restante da solução NaHCO<sub>3</sub> 1 mol.L<sup>-1</sup> por aproximadamente 2,5 h. Após, percolou-se lentamente 20 volumes de H<sub>2</sub>O deionizada. As microesferas foram utilizadas imediatamente para extração do fósforo disponível nos solos.

#### 4.2.16. Extração do Fósforo Disponível nos Solos utilizando o Trocador Aniônico a base de Quitosana sob diferentes formas de Conversão: ***R-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>***; ***R-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>*** e ***R-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>***

A extração e a determinação do fósforo disponível dos solos (H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>) seguiu a mesma metodologia utilizada internacionalmente para a resina de troca iônica comercial (tipo Amberlite IR 120 e IRA-400) descrita por Raij & Quaggio (1987).

A determinação do fósforo foi realizada através de técnicas de espectroscopia UV-Visível com  $\lambda=720$  nm.

Foram realizadas 5 extrações para cada um dos 4 solos, empregando-se o trocador aniônico a base de quitosana previamente convertido e pré-condicionado nas três formas:  $R-NH_3^+NO_3^-$ ;  $R-NH_3^+Cl^-$  e  $R-NH_3^+HCO_3^-$ , visando comparar a eficiência das diferentes formas de conversão do trocador na extração do fósforo disponível ( $H_2PO_4^-$ ) dos solos. Nestas extrações, juntamente com o trocador aniônico a base de quitosana, utilizou-se a mesma quantidade de uma resina de troca catiônica comercial (Resina Amberlite IR 120), visando à remoção dos cátions de maior valência da solução (principalmente o cálcio), reduzindo a força iônica do meio e favorecendo a dissolução do fosfato lábil.

Após definida a forma de conversão mais adequada para a extração de fósforo nestes solos, comparou-se a capacidade de extração deste trocador aniônico a base de quitosana com uma resina de troca aniônica comercial (Amberlite IRA 400).

#### *4.2.16.1. Recuperação do trocador $R-NH_3^+NO_3^-$*

As microesferas de quitosana reticuladas, e após terem sido utilizadas para extração de fósforo disponível nos solos, foram colocadas em béquer e lavadas 5 vezes com água deionizada e após decantadas para a eliminação das impurezas. Em seguida foram colocadas em contato com 5 volumes de solução de  $HNO_3$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  para cada volume de trocador, durante um período de 24 h sob agitação lenta. Posteriormente, as microesferas foram lavadas com água deionizada e armazenadas. Desta forma o trocador foi novamente convertido para a forma  $RNH_3^+NO_3^-$  e está pronto para uma nova utilização na extração de fósforo disponível em solos.

#### 4.2.16.2. Recuperação do trocador $R-NH_3^+Cl^-$

As microesferas de quitosana reticuladas após serem utilizadas para extração do fósforo disponível nos solos foram colocadas em béquer e lavadas 5 vezes com água deionizada e após sofreram decantação para a eliminação das impurezas. Em seguida, para cada volume de trocador adicionou-se 10 volumes de solução  $NH_4Cl$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  deixando-se em contato com o trocador por aproximadamente 10 minutos. Após este período adicionou-se 1 volume de água deionizada. Feito isto, as microesferas de quitosana foram colocadas em contato com 5 volumes de solução de  $HCl$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  para cada volume de trocador, durante um período de 24 h sob agitação lenta. Após este período, as microesferas foram lavadas com água deionizada. Em seguida foram armazenadas em água. Desta forma o trocador foi novamente convertido para a forma  $RNH_3^+Cl^-$ , e está pronto para uma nova utilização na extração de fósforo disponível em solos.

#### 4.2.16.3. Recuperação do trocador $R-NH_3^+HCO_3^-$

As microesferas de quitosana reticuladas após serem utilizadas para extração de fósforo disponível nos solos foram colocadas em béquer e lavadas 5 vezes com água deionizada e após, decantadas para a eliminação das impurezas, sais e detritos orgânicos provenientes do solo. Em seguida, em tubo adequado percolou-se 10 volumes da solução  $NH_4Cl$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  e 1 volume de água deionizada. Feito isto, as microesferas de quitosana foram transferidas para um béquer com auxílio de água deionizada onde ficaram armazenadas em água. Para uma nova utilização prepara-se, para cada volume de microesferas, 5 volumes de  $NaHCO_3$   $1 \text{ mol.L}^{-1}$  com pH aferido a 8,5. Coloca-se as microesferas em contato com 1/3 da solução de  $NaHCO_3$   $1 \text{ mol.L}^{-1}$  até sair totalmente o  $CO_2$  (aproximadamente 1 h). Transfere-se as microesferas para um tubo, onde percola-se lentamente o restante da solução  $NaHCO_3$   $1 \text{ mol.L}^{-1}$  por aproximadamente 2,5 h. Após, percola-se lentamente 20 volumes de  $H_2O$  destilada e deionizada.



Desta forma o trocador está novamente convertido para a forma  $R-NH_3^+HCO_3^-$  e pronto para uma nova utilização na extração de fósforo disponível em solos.

#### 4.2.17. Extração do Fósforo Disponível nos Solos utilizando uma Resina de Troca Aniônica Comercial (Resina Amberlite IRA 400)

As extrações de fósforo disponível nos solos estudados, utilizando a resina de troca aniônica comercial (Amberlite IRA 400), foram realizadas no Laboratório de Solos e Plantas da Fundação ABC, na cidade de Castro – PR. Foram realizadas 5 extrações para cada solo, totalizando 20 extrações.

##### 4.2.17.1. Processo de extração

O processo de extração que utiliza a resina de troca iônica comercial foi especialmente desenvolvido para extração de fósforo disponível em solos, onde em princípio sua extração pode ser feita com a utilização única da resina trocadora de ânions tipo Amberlite IRA-400. Utilizando-se a mistura em partes iguais com a resina trocadora de cátions tipo Amberlite IR-120, além de favorecer a extração do fósforo, permite-se a extração simultânea do cálcio, magnésio e do potássio (Raij & Quaggio, 1987).

Para a utilização da resina trocadora de íons, o laboratório segue a metodologia descrita por Raij & Quaggio (1987), onde primeiramente esta foi pré-condicionada da seguinte maneira: misturou-se partes iguais da Resina Amberlite IRA-400 e Amberlite IR-120, e a cada  $1000\text{ cm}^3$  desta mistura adicionou-se: 10 mL de HCl  $1\text{ mol L}^{-1}$ , 5 g de  $KH_2PO_4$ , 4 g de  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  e 2 g  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ . Os sais foram dissolvidos em água e a suspensão deixada em contato durante 3 semanas agitando-se eventualmente.

Após este período, realizou-se uma lavagem da resina com água deionizada. Entre uma lavagem e outra, deixou-se a resina decantar eliminando-se o sobrenadante.

A resina foi transferida para um tubo de percolação onde percolou-se em seqüência, para cada volume de resina, as seguintes soluções: 5 volumes de água deionizada; 5 volumes de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>; 5 volumes de água deionizada; 5 volumes de NaOH 1 mol L<sup>-1</sup>; 5 volumes de água deionizada; 5 volumes de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>; 10 volumes de NH<sub>4</sub>Cl 1 mol L<sup>-1</sup> e 1 volume de água deionizada, obtendo-se assim, a resina pré-condicionada que foi acondicionada num frasco específico e identificado.

O preparo para o uso é realizado somente na quantidade de resina necessária para o uso diário.

Retirou-se a resina do frasco de armazenamento com cuidado para evitar a segregação das resinas catiônica e aniônica. Para cada volume de resina preparou-se 5 volumes de solução de NaHCO<sub>3</sub> 1 mol L<sup>-1</sup>, com pH aferido a 8,5. A resina foi colocada em um béquer e acrescentou-se 1/3 da solução de NaHCO<sub>3</sub> 1 mol L<sup>-1</sup>. Esperou-se 1 h até cessar a saída de CO<sub>2</sub>. Transferiu-se a resina para o tubo percolador e o restante da solução NaHCO<sub>3</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> foi passada num período de aproximadamente 2,5 h. Em seguida percolou-se lentamente 20 volumes de H<sub>2</sub>O destilada e deionizada. A resina foi utilizada imediatamente para extração do fósforo disponível nos solos.

Na extração do fósforo, transferiu-se 2,5 cm<sup>3</sup> de solo para frascos plásticos de 80 ml providos de tampa. Adicionou-se 25 ml de água deionizada e uma bolinha de vidro. Fechou-se os frascos e agitou-se durante 15 minutos para desagregar o solo. Retirou-se a bolinha de vidro e adicionou-se 2,5 cm<sup>3</sup> da mistura de resinas (aniônica e catiônica), medida com cachimbo volumétrico provido de malha de poliéster. Os frascos foram novamente fechados e agitados durante 16 h em mesa agitadora com movimento circular-horizontal a uma velocidade de 220 rpm.

No dia seguinte abriu-se os frascos e transferiu-se, com um jato de água a suspensão de solo e resina para uma peneira de 0,4 mm de abertura e lavou-se a resina utilizando-se o mínimo possível de água deionizada. A resina lavada foi passada para frascos limpos onde foram adicionados exatamente 50 ml da solução de NH<sub>4</sub>Cl 0,8 mol L<sup>-1</sup> + HCl 0,2 mol L<sup>-1</sup>.

Após, deixou-se a solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$   $0,8 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{HCl}$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  contendo a resina, em repouso por aproximadamente trinta minutos para permitir a saída do gás carbônico. Em seguida os frascos foram novamente fechados e agitados por 1 h a 220 rpm. Após este período de agitação o extrato estava pronto para a determinação do fósforo conforme metodologia adequada. Caso se desejasse realizar as determinações de cálcio, magnésio e potássio, o mesmo extrato poderia ser utilizado.

#### *4.2.17.2. Determinação do fósforo*

O método mais utilizado para determinar fósforo em extratos de solos é o espectrofotométrico conhecido como azul de molibdênio, pela sua sensibilidade e estabilidade da cor. Ele se baseia no princípio de que em uma solução ácida de molibdato contendo íons ortofosfato, forma-se um complexo fosfomolibdico, que pode ser reduzido pelo ácido ascórbico a um composto de cor azul (Raij & Quaggio, 1987).

Para a determinação do fósforo utilizou-se 4 mL do extrato de  $\text{NH}_4\text{Cl}$   $0,8 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{HCl}$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  diluído em 16 mL da solução de molibdato. Após 15 minutos de repouso a determinação do fósforo foi realizada através de técnicas de espectroscopia UV-Visível com  $\lambda=720 \text{ nm}$ .

#### *4.2.17.3. Recuperação da resina*

A resina de troca iônica comercial (aniônica e catiônica), após ser utilizada para extração em solos, pode ser recuperada para ser novamente utilizada.

Recolheu-se a resina utilizada em béquer e lavou-se com água deionizada por 5 vezes descartando o sobrenadante (detritos orgânicos de solos e fragmentos de resina). Transferiu-se a resina para outro béquer com auxílio de água deionizada.

O volume a ser recuperado foi medido e transferido para um tubo de percolação. Percolou-se para cada volume de resina 10 volumes de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  e 1 volume de água deionizada.

A resina, assim tratada, foi acondicionada em frasco com a designação “resina recuperada”. Ela está pronta para ser submetida ao tratamento para uso (item 4.2.17.1).

#### 4.2.18. Extração do Fósforo Disponível nos Solos utilizando o Trocador Aniônico a base de Quitosana na forma $R\text{-NH}_3^+\text{HCO}_3^-$

##### 4.2.18.1. Processo de extração

Para a extração do fósforo disponível nos solos utilizou-se a mesma metodologia descrita no item 4.2.17.1 utilizada para a resina de troca iônica comercial tipo Amberlite descrita por Raij & Quaggio (1987).

Algumas alterações no processo foram efetuadas devido a necessidade de diminuir a quantidade de trocador. Ao invés de utilizarmos 25 mL de água e 2,5  $\text{cm}^3$  de trocador (catiônico e aniônico) utilizamos a mesma proporção, porém 2,5 vezes menor, ou seja: 10 mL de água e 0,5  $\text{cm}^3$  do trocador aniônico a base de quitosana e 0,5  $\text{cm}^3$  da resina de troca catiônica comercial (amberlite IR 120).

##### 4.2.18.2. Determinação do fósforo

Os procedimentos analíticos não foram alterados. Para a determinação do fósforo utilizou-se 1,6 mL do extrato de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,8 mol  $\text{L}^{-1}$  +  $\text{HCl}$  0,2 mol  $\text{L}^{-1}$  diluído em 6,4 mL da solução de molibdato. Após 15 minutos de repouso a determinação do fósforo foi realizada através de técnicas de espectroscopia UV-Visível com  $\lambda=720$  nm.

Foram realizadas 5 extrações para cada solo com o trocador aniônico a base de quitosana na forma  $R\text{-NH}_3^+\text{HCO}_3^-$ .

#### 4.2.18.3. Recuperação da resina

As microesferas de quitosana reticuladas após serem utilizadas para extração de fósforo disponível nos solos foram colocadas em béquer e lavadas 5 vezes com água deionizada e após, decantadas para a eliminação das impurezas, sais e detritos orgânicos provenientes do solo. Em seguida, em tubo adequado percolou-se 10 volumes da solução  $\text{NH}_4\text{Cl}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  e 1 volume de água deionizada. Feito isto, as microesferas de quitosana foram transferidas para um béquer com auxílio de água deionizada onde ficaram armazenadas em água.

Desta forma o trocador foi novamente convertido para a forma  $\text{R-NH}_3^+\text{HCO}_3^-$  e está pronto para uma nova utilização na extração de fósforo disponível em solos. Quando for utilizado, este trocador deverá ser preparado adequadamente para o uso (item 4.2.17.1).

#### 4.2.19. Análise Estatística

Os resultados obtidos nos experimentos de extração de fósforo disponível em solos pelo trocador aniônico a base de quitosana e o trocador aniônico comercial (amberlite IRA 400) foram analisados estatisticamente através de correlação linear simples.

Para a demonstração dos resultados na forma gráfica utilizou-se o editor gráfico Microcal ORIGIN 5.0, o qual também foi utilizado para a realização da correlação linear simples e a análise de variância da correlação ao nível de 5% de probabilidade de erro.

A comparação de médias fez-se empregando o pacote estatístico SAEG e a significância foi determinada através do teste Tukey a 5%.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

---

### 5.1. CARACTERIZAÇÃO DA QUITOSANA

As amostras de quitosana na forma pulverizada foram caracterizadas através de análise elementar (C,H,N), técnicas espectroscópicas (IV e RMN  $^{13}\text{C}$ ) e quanto ao grau de desacetilação.

#### 5.1.1. Análise Elementar (C,H,N)

A amostra de quitosana pulverizada e purificada foi seca em estufa e submetida à análise elementar (C,H,N) para obtenção dos teores de carbono, hidrogênio e oxigênio.

A microanálise da quitosana apresentou os seguintes teores de C, H e N: carbono 40,78 %; hidrogênio 7,18 %, nitrogênio 7,67 % e por dedução oxigênio 44,37 %.

A partir dos resultados da microanálise podemos determinar a estrutura provável do biopolímero quitosana. Segundo o método desenvolvido por Loewenschuss & Schumukler (1964), através da análise elementar e do conteúdo de nitrogênio presente na quitosana, pode-se estabelecer a fórmula molecular do polímero.

Considerando que a quitosana é um copolímero, isto é, constituída de dois monômeros, sendo um N-acetilglicosamina (anel A,  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_5$ , massa molar 203,09) e o outro D-glucosamina (anel B,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4$ , massa molar 161,07), podemos calcular o número de milimols de anel A e de anel B.

Tomando como base o teor de nitrogênio (N) de 7,67 % determinado por análise elementar e o grau de desacetilação de 93,84 % determinado por titulação condutométrica e fazendo as seguintes considerações: 1 g de polímero contém a

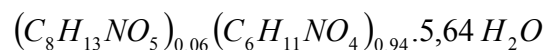
partir do teor de N e grau de desacetilação 5,83 mmol de N, sendo que 5,15 mmol correspondente ao anel B e 0,34 mmol ao anel A. Portanto 1 grama de quitosana contém 829,51 mg de anel (B) e 69,05 mg de anel A e 101,44 mg de água, isto é, 5,64 mmol. A seguir, apresentamos os cálculos teóricos para C, H e O: a) cálculo teórico do teor de carbono (C): 1 g de quitosana contém 5,15 mmol de anel B, que multiplicado por 6 átomos de C irá corresponder a 30,9 mmol de C e 0,34 mmol de anel A que multiplicado por 8 átomos de C do anel A correspondem a 2,72 mmol. Portanto, 1 g de polímero contém 32,68 mg de C no anel A e 371,11 mg de C no anel B, totalizando 403,79 mg, isto corresponde a 40,38 %. b) cálculo teórico do teor de hidrogênio (H): o anel A possui 13 átomos de H, assim, a quantidade é 0,34 mmol multiplicado por 13 resultando em 4,42 mmol de H no anel A. O anel B possui 11 átomos de H que multiplicado por 5,15 fornece o valor de 56,65 mmol de H no anel B. Portanto, 1 g de polímero possui de 4,42 mg de H no anel A e 56,65 mg de H no anel B sendo 11,27 referentes a moléculas de água, totalizando 72,34 mg ou 7,23 % de H. c) cálculo teórico do teor de oxigênio (O): o anel A possui 5 átomos de oxigênio que multiplicado por 0,34 mmol nos fornece um total de 1,7 mmol de O no anel A. O anel B possui 4 átomos de O que multiplicado por 5,15 mmol resulta em 20,6 mmol de O no anel B. As moléculas de água representam um total de 27,94 mmol de O que corresponde a 447,04 mg ou então 44,70 %.

Na tabela 8 são apresentados os resultados dos teores de C, H, N e O determinados por análise elementar e calculados teoricamente segundo o método descrito. Observou-se que os resultados são bastante concordantes e que a partir destes resultados foi possível estabelecer a fórmula molecular do biopolímero quitosana.

Tabela 8. Análise elementar (C, H, N e O) para a quitosana.

Polímero	% Determinada				% Calculada			
	C	H	N	O	C	H	N	O
QTS	40,78	7,18	7,67	44,37	40,38	7,23	7,67	44,70

A partir da análise elementar, grau de desacetilação e teor de umidade foi possível estabelecer a fórmula molecular da quitosana:



### 5.1.2. Espectroscopia no Infravermelho (IV)

A Figura 16 mostra o espectro no infravermelho da quitosana.

No espectro as bandas de absorção  $3454\text{ cm}^{-1}$  são muito intensas devido às vibrações de estiramento OH e da água, enquanto em  $2900\text{ cm}^{-1}$  corresponde à vibração de estiramento C-H. As bandas em  $1654$  e  $1590\text{ cm}^{-1}$  referem-se ao estiramento C=O da amida e as vibrações de deformação de intensidade média N-H de amina primária. A banda de  $1380\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à vibração de intensidade pequena C-H do grupo  $\text{CH}_3$  referente ao grupo acetamido ainda presente na cadeia polimérica em pequena proporção, pois a quitosana não está completamente desacetilada. A banda em  $1068\text{ cm}^{-1}$  origina do estiramento vibracional C-O de álcool primário.

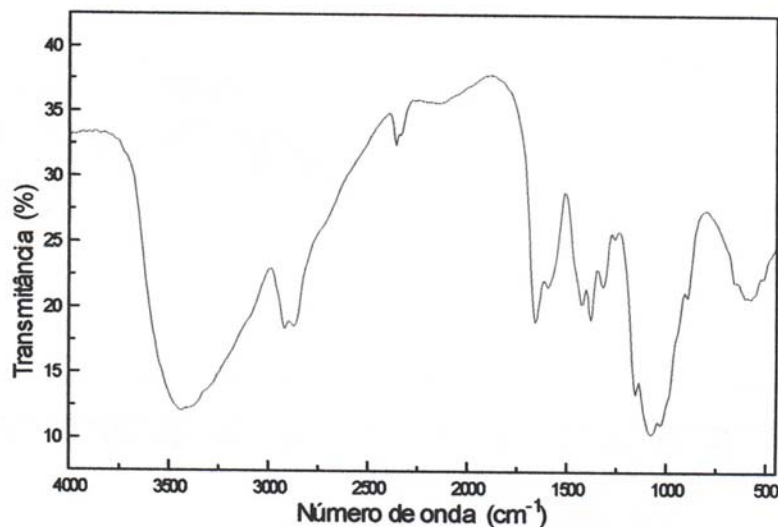


Figura 16. Espectro de infravermelho de quitosana em KBr



### 5.1.3. Espectroscopia de RMN $^{13}\text{C}$

A Figura 17 ilustra o espectro de ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  da quitosana.

O espectro apresenta o deslocamento químico do carbono anomérico  $\text{C}_1$  em 98 ppm e está bem separado dos outros sinais. Os dois sinais próximos de 80 ppm estão relacionados ao  $\text{C}_4$ . Os carbonos  $\text{C}_3$  e  $\text{C}_5$  tem deslocamento em torno de 77 ppm. O sinal em 60 ppm é distinto devido ao carbono primário do álcool e os sinais 56 a 57 ppm se referem ao  $\text{C}_2$ . Devido o polímero não ser 100 % desacetilado ainda aparecem as linhas correspondentes a  $\text{C}=\text{O}$  e  $\text{CH}_3$ , com deslocamento em torno de 177 e 21 ppm, respectivamente (Perlin, 1979).

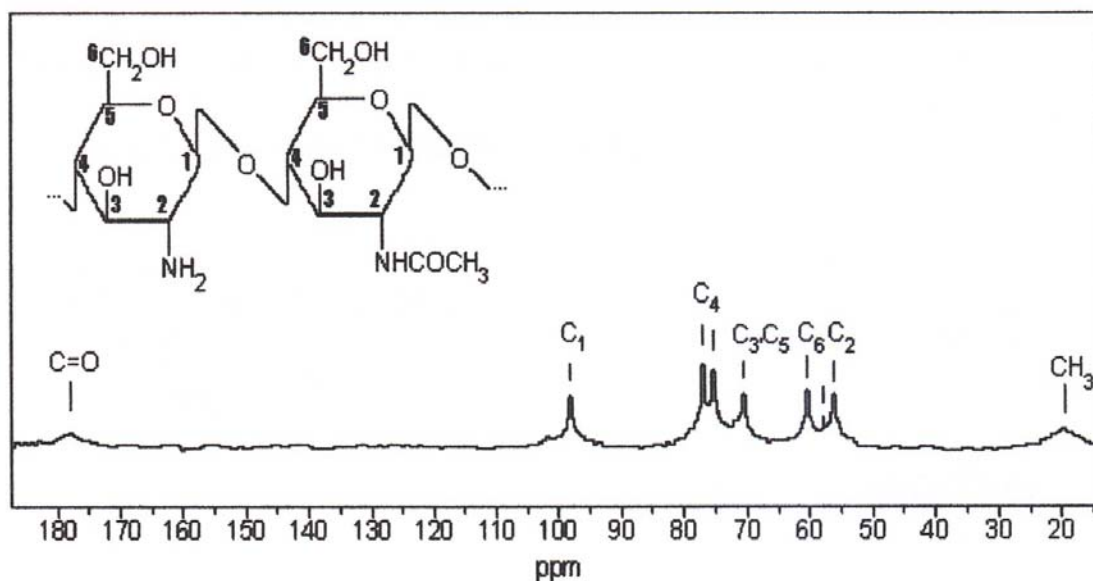


Figura 17. Espectro de ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  de quitosana

#### 5.1.4. Grau de Desacetilação (% GD)

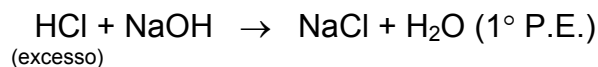
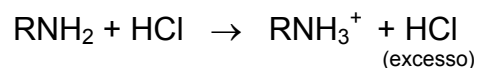
A Figura 18 ilustra a titulação condutométrica da solução de quitosana em ácido mineral forte e conduzida com base forte.

A condutância é uma função da soma da condutância de cada íon na solução. Os íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{OH}^-$  são os que mais contribuem para a condutância. A titulação condutométrica monitora a mudança na condutância desses íons em função do volume do titulante adicionado.

Os dois pontos de inflexão na curva de condutância correspondem a neutralização do excesso de ácido forte e da forma ácida do polímero.

A diferença entre os dois pontos de equivalência corresponderão o volume de base requerido para neutralizar os grupos amino.

As reações envolvidas na titulação condutométrica foram:



A porcentagem de grupos amino representa o grau de desacetilação (GD) e foi determinada usando a Equação 16:

$$\%GD = \frac{M(V_2 - V_1) 161}{W} \times 100 \quad (16)$$

onde M é a concentração da solução de NaOH em  $\text{mol L}^{-1}$ ,  $V_1$  e  $V_2$  é o volume de NaOH em mL empregado para neutralizar o excesso de ácido clorídrico e a quitosana protonada, 161 é a massa molar da unidade monomérica do polímero e W é a massa de amostra em mg tomada para titulação.

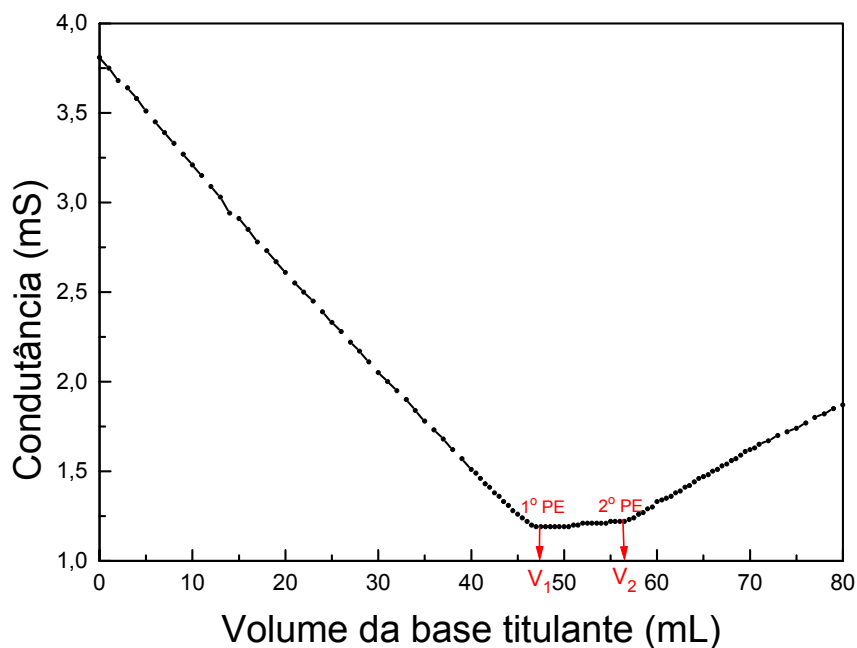


Figura 18. Condutância versus volume da base titulante.

O resultado da titulação condutométrica foi calculado segundo a Equação 16 e representa a média de três determinações: %  $\overline{GD}$  = 93,84 %.

## 5.2. CARACTERIZAÇÃO DAS MICROESFERAS DE QUITOSANA RETICULADAS

As amostras de microesferas de quitosana após reticulação foram caracterizadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e porosimetria de mercúrio.

### 5.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 19 (a) e (b) e 20 ilustram as fotomicrografias por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrando a morfologia da microesfera de quitosana reticuladas.

O diâmetro médio da microesfera de quitosana foi determinado a partir da micrografia de 20 microesferas, através dos eixos vertical e horizontal de cada microesfera, e o valor encontrado foi  $1,01 \pm 0,06$  mm.

Observou-se através da superfície externa da microesfera de quitosana que a mesma apresentou-se pouco porosa.

Para uma reação que envolva processos difusionais na microesfera a diminuição da porosidade pode influenciar na velocidade de adsorção, uma vez que limita ou mesmo dificulta a penetração do adsorvato de interesse no interior da microesfera.

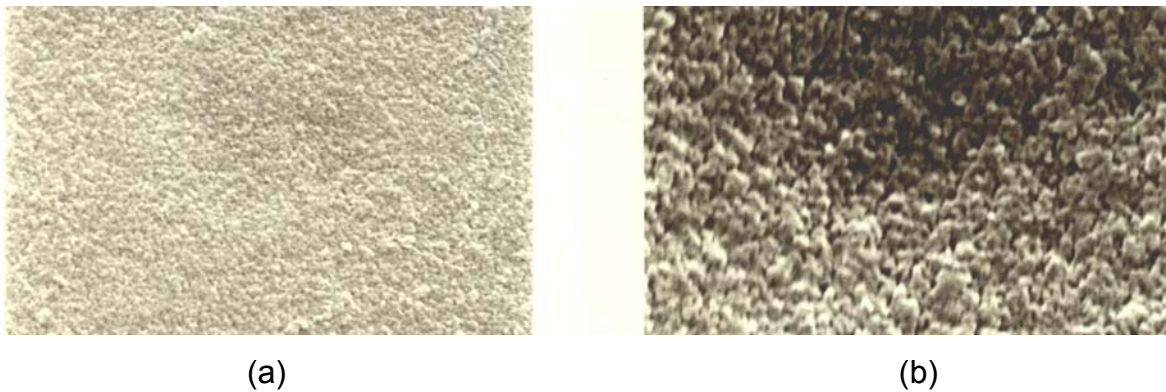


Figura 19. Fotomicrografias de MEV da morfologia da microesfera de quitosana reticulada com aumento de 2000X (a) e 6000X (b).

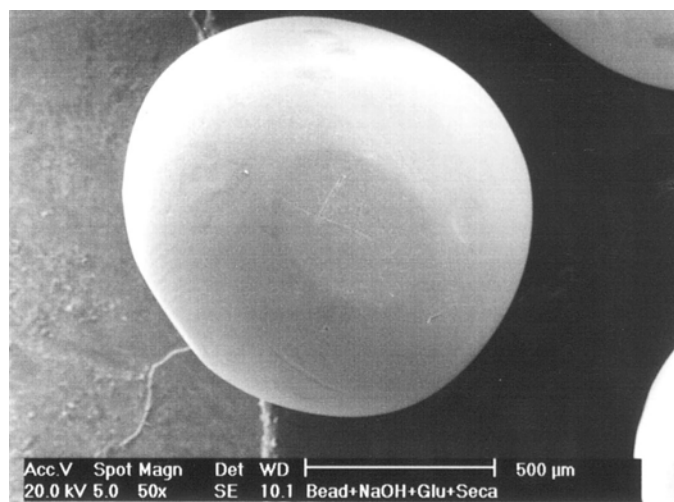


Figura 20. Fotomicrografia de MEV da morfologia da microesfera de quitosana reticulada com aumento de 50X.

### 5.2.2. Análise por Porosimetria de Mercúrio

A Figura 21 mostra a distribuição do tamanho dos poros da microesfera de quitosana reticulada.



Figura 21. Distribuição do tamanho dos poros da microesfera de quitosana reticulada.

A análise por porosimetria de mercúrio da microesfera de quitosana revelou que a maioria da distribuição do tamanho dos poros apresentou diâmetro em torno de 60 Å, confirmando os estudos de MEV.

## 5.3. ESTUDOS DE ADSORÇÃO DAS MICROESFERAS DE QUITOSANA

### 5.3.1. Determinação da Capacidade Teórica do Trocador Aniônico

As amostras de microesferas de quitosana (100 mg) reticuladas e convertidas para a forma de  $\text{RNH}_3^+\text{NO}_3^-$  foram colocadas em contato com vários volumes de uma solução de NaOH  $0,0975 \text{ mol L}^{-1}$ . Após alcançar o equilíbrio de adsorção, o pH das soluções foi determinado com um pH-metro.

A Figura 22 ilustra a curva de neutralização do trocador aniônico a base de quitosana (pH x volume de NaOH em mL).

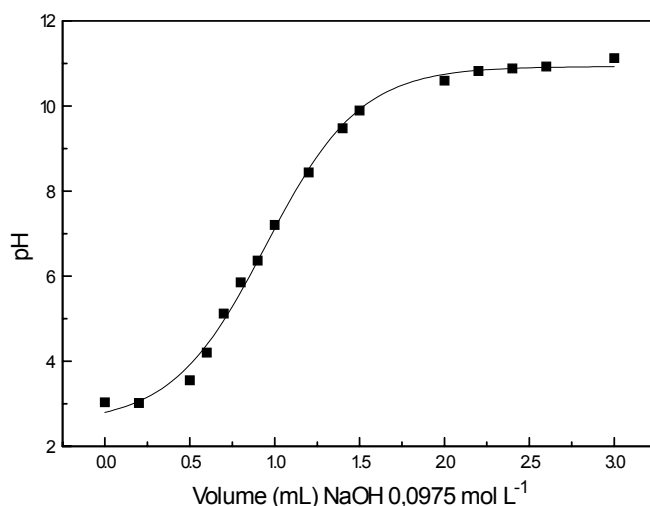


Figura 22. Curva de neutralização do trocador aniônico a base de quitosana.

A Figura 22 ilustra a curva de neutralização do trocador aniônico com NaOH. O ponto de máxima inflexão da curva corresponde ao ponto de equivalência de neutralização do trocador protonado. O ponto de inflexão foi determinado a partir da primeira derivada da curva ( $\Delta E/\Delta V$ ) e corresponde a 0,908 mmol de grupos  $-\text{NH}_3^+$  por grama de polímero. Este valor foi utilizado como referência para o estudo da capacidade máxima de adsorção dos íons no presente estudo.

### 5.3.2. Dependência do pH na Adsorção.

Amostras de microesferas de quitosana foram reticuladas visando o aumento da resistência e após foram convertidas para a forma  $\text{RNH}_3^+\text{NO}_3^-$ . Estas microesferas foram colocadas em contato separadamente com os ânions estudados ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  e  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ).

Os resultados indicaram que a adsorção dos íons iodeto e fosfato foram fortemente dependentes do pH da solução. Em pH próximo de 3,0 ocorreu a adsorção máxima dos ânions pela quitosana (Figura 23).

O pKa da quitosana reportado na literatura é em torno de 6,3-7,0 (Mathur, 1990) e em pH 3 tem sido relatado que a quitosana se encontra aproximadamente 100 % protonada ( $-\text{NH}_3^+$ ), o que justificaria a sua maior adsorção neste pH. A diminuição significativa da adsorção do fosfato em pH menor que 3 é atribuída a protonação do íon fosfato com formação de ácido fosfórico ( $\text{pK}_{a1} = 2,15$ ). O decréscimo da adsorção em pH maior que 3,0 é justificado pela desprotonação do polímero e conseqüentemente a diminuição dos grupos  $-\text{NH}_3^+$ , principal sítio de interação com os ânions. Para os íons cloreto e brometo não se observou uma diferença significativa na faixa de pH estudado. Provavelmente para estes íons além da interação iônica deve ocorrer também adsorção física entre os grupos polares da quitosana com os ânions (Figura 23).

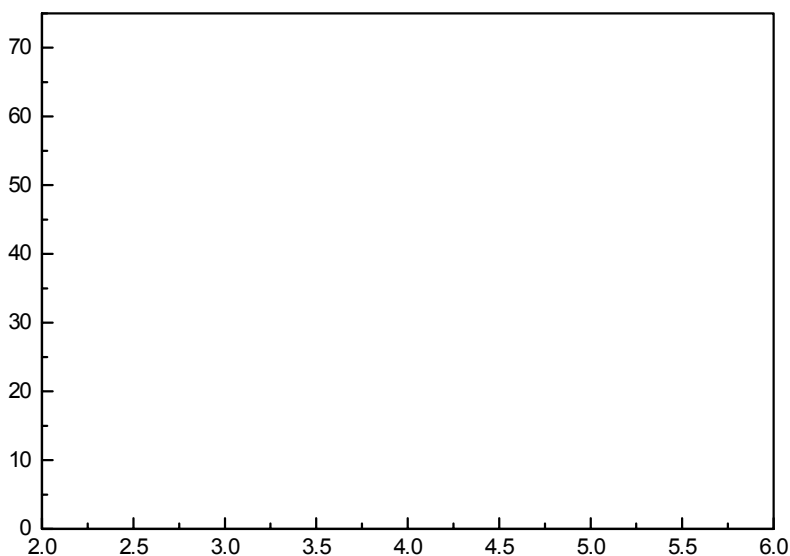


Figura 23. Efeito do pH na adsorção dos íons cloreto, brometo, iodeto e fosfato em microesferas de quitosana. Temperatura 25 °C, tempo de contato 3 h, massa de QTS 100 mg e velocidade de agitação 150 rpm.

Baseado nos resultados obtidos nos estudos da dependência da adsorção de íons pelas microesferas de quitosana em função do pH verifica-se que a faixa

de pH onde houve a maior adsorção dos íons cloreto, brometo, iodeto e fosfato (Figura 23) corresponde a 2,7-3,0. Para alcançarmos esta faixa de pH não se faz necessária a utilização de tampões.

### 5.3.3. Isotermas de Adsorção dos Ânions: cloreto, brometo, iodeto e fosfato.

Quando se estuda o processo de adsorção de espécies químicas, há a necessidade de destacar a presença do grupo funcional ligado a superfície do adsorvente que atua como sítio ativo neste processo. Os grupos responsáveis pela interação iônica com os ânions neste experimento são os grupos amino protonados ( $-\text{NH}_3^+$ ), tendo como contra íon trocável o  $\text{NO}_3^-$ . As interações da quitosana com soluções dos haletos e dihidrogenofosfato estudados neste trabalho, podem ser expressas através da Equação 17:



onde  $\text{Y}^-$  são os ânions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  e  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .

Com a definição do melhor intervalo de pH para o estudo de adsorção dos ânions foram obtidas as isotermas.

Amostras de microesferas reticuladas e convertidas para a forma  $\text{R-NH}_3^+\text{NO}_3^-$  foram colocadas em contato com concentrações crescentes de solução dos ânions. O pH e a força iônica foram mantidos constantes e após estabelecer o equilíbrio de adsorção a concentração dos ânions foi determinada no sobrenadante empregando a Equação 18:

$$q = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{m} \quad (18)$$

onde  $q$  é a quantidade do ânion adsorvida na superfície do trocador,  $C_0$  é sua concentração inicial,  $C_{eq}$  é a concentração de equilíbrio ou final,  $V$  volume de solução empregada no processo de adsorção em litros e  $m$  é a massa da quitosana em gramas.

A partir dos resultados das análises nos sobrenadantes pode-se calcular o valor de  $q$  e  $C_{eq}$ . As Tabelas 9, 10, 11 e 12 mostram os valores encontrados.



Tabela 9. Adsorção do íon cloreto em amostras de microesferas de quitosana a 25 °C.

m QTS (g)	C <sub>0</sub> (mmol L <sup>-1</sup> )	C <sub>eq</sub> (mmol L <sup>-1</sup> )	q (mg g <sup>-1</sup> )	q (mmol g <sup>-1</sup> )
0,1083	0,5	0,404	1,569	0,044
0,1036	1,0	0,595	6,940	0,196
0,1025	1,5	0,776	12,527	0,353
0,1050	2,0	1,017	16,600	0,468
0,1026	2,5	1,242	21,725	0,613
0,1075	3,0	1,578	23,469	0,662
0,1025	3,5	1,889	27,844	0,785
0,1013	4,0	2,080	33,583	0,947
0,1019	4,5	2,592	33,189	0,936

Tabela 10. Adsorção do íon brometo em amostras de microesferas de quitosana a 25 °C.

m QTS (g)	C <sub>0</sub> (mmol L <sup>-1</sup> )	C <sub>eq</sub> (mmol L <sup>-1</sup> )	q (mg g <sup>-1</sup> )	q (mmol g <sup>-1</sup> )
0,1013	1,5	1,251	9,800	0,123
0,1012	2,0	1,494	19,970	0,250
0,1008	2,5	1,597	35,800	0,448
0,1004	3,0	1,960	41,400	0,518
0,1006	3,5	2,182	52,330	0,655
0,1014	4,0	2,505	58,900	0,737
0,1015	4,5	3,030	57,830	0,724

Tabela 11. Adsorção do íon iodeto em amostras de microesferas de quitosana a 25 °C.

m QTS (g)	C <sub>0</sub> (mmol L <sup>-1</sup> )	C <sub>eq</sub> (mmol L <sup>-1</sup> )	q (mg g <sup>-1</sup> )	q (mmol g <sup>-1</sup> )
0,1006	1,5	1,070	0,214	1,070
0,1000	2,0	1,475	0,262	1,475
0,1006	2,5	1,515	0,490	1,515
0,1003	3,0	1,656	0,670	1,656
0,1008	3,5	2,000	0,744	2,000
0,1000	4,0	2,344	0,828	2,344
0,1005	4,5	2,928	0,782	2,928

Tabela 12. Adsorção do íon fosfato em amostras de microesferas de quitosana a 25 °C.

m QTS (g)	C <sub>0</sub> (mmol L <sup>-1</sup> )	C <sub>eq</sub> (mmol L <sup>-1</sup> )	q (mg g <sup>-1</sup> )	q (mmol g <sup>-1</sup> )
0,1029	0,5	0,191	14,548	0,150
0,1024	1,0	0,479	24,668	0,254
0,1010	1,5	0,804	33,436	0,345
0,1008	2,0	1,171	39,891	0,411
0,1015	2,5	1,559	44,995	0,464
0,1015	3,0	1,974	49,034	0,505
0,1004	3,5	2,389	53,685	0,553
0,1020	4,0	2,772	58,422	0,602
0,1026	4,5	3,187	62,115	0,640

A Figura 24 ilustra as curvas de concentração da fase sólida (q) versus a concentração dos ânions na fase líquida (C<sub>eq</sub>). A aplicação do modelo matemático de Langmuir é evidenciado pelo comportamento das curvas de adsorção. Este modelo considera a superfície do adsorvente sendo homogênea e com sítios idênticos de energia. Neste estudo os grupos -NH<sub>3</sub><sup>+</sup> foram os sítios de adsorção e os íons NO<sub>3</sub><sup>-</sup> conseqüentemente trocados pelos ânions da solução.

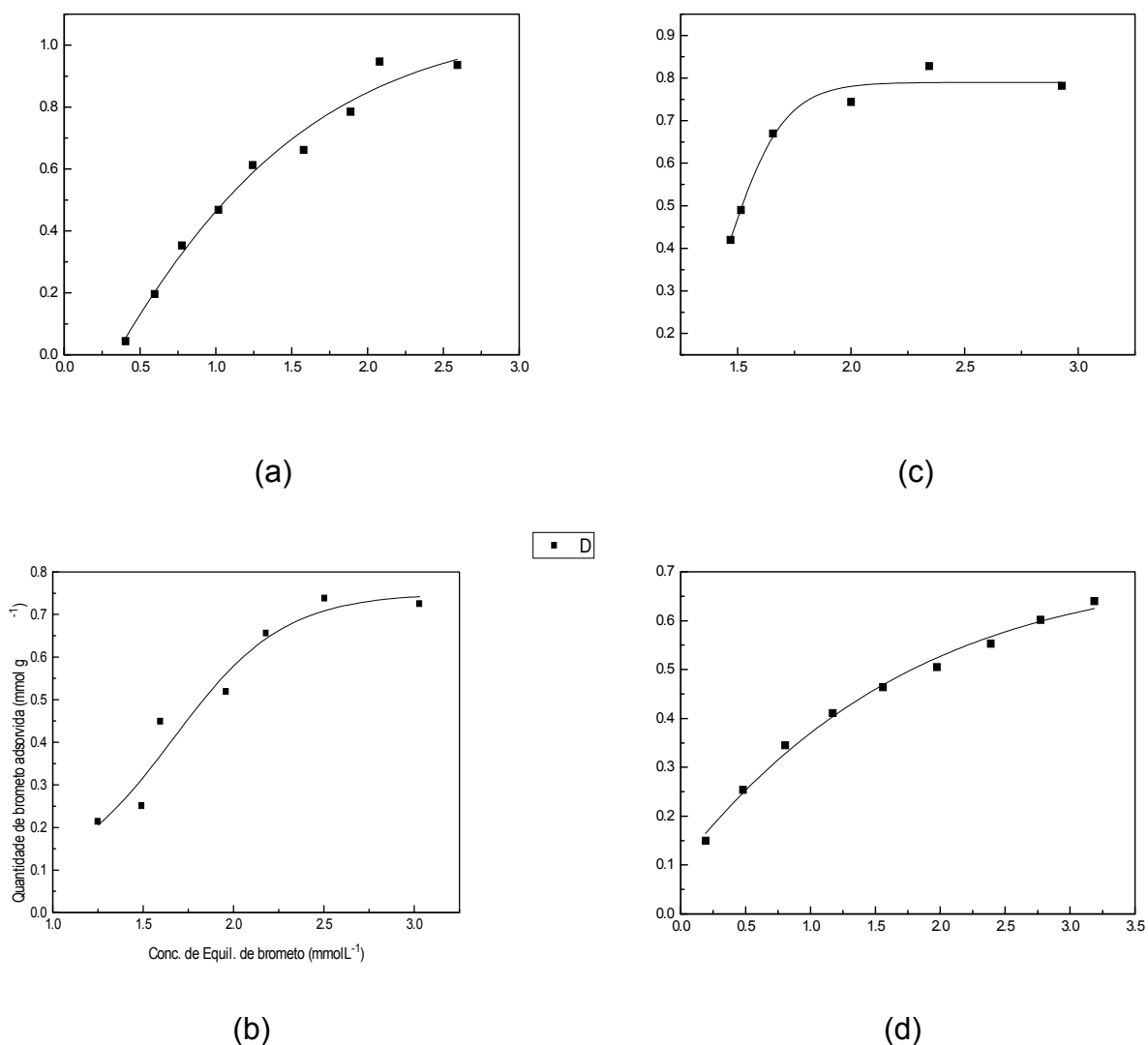


Figura 24. Isotermas de adsorção de íons Y<sup>-</sup>: (a) cloreto; (b) brometo; (c) iodeto e (d) fosfato. Temperatura 25 °C, tempo de contato 3 h, massa de QTS 100 mg e velocidade de agitação 150 rpm.

A quitosana tem sido empregada na adsorção de vários substratos em solução e a análise dos dados obtidos tem sido sempre interpretada empregando o modelo matemático de Langmuir (Adamson, 1976). Neste estudo as curvas de adsorção se aproximaram bastante do modelo proposto por Langmuir e, portanto, foram analisadas segundo este modelo. A forma mais simplificada para a determinação dos parâmetros de adsorção é colocá-la na sua forma linear.

Existem duas formas principais de linearização: a regressão linear recíproca e a regressão linear duplamente recíproca.

Transformando a Equação 6 para a forma linear duplamente recíproca, obtemos a Equação 19:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_{ads}} \frac{1}{C_{eq}} \quad (19)$$

A regressão linear fornece coeficiente angular  $1/K_{ads}q_m$  e intercepta  $1/q_m$ . A partir do coeficiente de correlação linear os parâmetros são estimados pelo método que apresente o melhor ajuste.

As Tabelas 13 e 14 mostram equações lineares obtidas juntamente com os coeficientes de correlação.

Tabela 13. Regressão linear recíproca.

Íon	Equação Y=A+BX	Coeficiente de Correlação (r)
Cloreto	Y=1,850+0,286X	0,758
Brometo	Y=2,905+0,330X	0,525
Iodeto	Y=0,724+0,989X	0,961
Fosfato	Y=1,254+1,308X	0,996

Tabela 14. Regressão linear duplamente recíproca.

Íon	Equação Y=A+BX	Coeficiente de Correlação (r)
Cloreto	Y=0,195+1,984X	0,989
Brometo	Y=0,177+3,230X	0,945
Iodeto	Y=0,388+2,139X	0,826
Fosfato	Y=1,254+1,308X	0,996

Como pode ser observado na Tabela 14, quando empregamos a regressão linear duplamente recíproca, com exceção dos íons fosfato e cloreto, para os outros íons não apresentaram um bom coeficiente de correlação. Isto mostra que os resultados de adsorção não tiveram um bom ajuste empregando a forma linear da isoterma de Langmuir. Esta transformação ignora a distribuição de erros na estimativa dos parâmetros, isto talvez não seja crítico quando os dados de

adsorção estão confinados numa pequena faixa de adsorção, mas se tornam significativos se esta faixa aumentar.

Portanto, melhor que a tentativa de corrigir a deficiência das transformações lineares, é utilizar a regressão não linear para estimativa dos parâmetros de adsorção, pois este método proporciona estimativas sem desvios ou tendências e com uma distribuição normal dos erros.

A Tabela 15 apresenta as estimativas dos parâmetros a partir da regressão não linear das isotermas.

Tabela 15. Parâmetros de adsorção estimados pela regressão não linear.

Íon	$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	$q_m$ (mmol g <sup>-1</sup> )
Cloreto	38,30	1,08
Brometo	60,41	0,76
Iodeto	100,34	0,79
Fosfato	68,94	0,85

Os resultados indicam que a quantidade máxima adsorvida para formação da monocamada na superfície das microesferas apresentou a seguinte sequência (mmol g<sup>-1</sup>): cloreto > fosfato > iodeto > brometo.

O íon cloreto é o menor íon da série estudada e devido a pequena porosidade da superfície das microesferas, este íon pôde difundir mais facilmente na superfície interna do adsorvente apresentando assim maior capacidade de adsorção.

#### 5.3.4. Fração da Superfície Ocupada ( $\theta$ )

A partir da quantificação do grupo funcional responsável pelos sítios ativos no adsorvente, pode-se avaliar a fração de superfície ocupada ( $\theta$ ) pelos ânions.

Considerando-se a reação de troca iônica descrita na Equação 17, podemos calcular a quantidade de  $Y^-$  trocado ( $q$ ) através da Equação 20:

$$q = \frac{Ni - Nf}{m} \quad (20)$$

onde  $Ni$  é a quantidade inicial de  $Y^-$  presente na solução,  $Nf$  é a quantidade do íon  $Y^-$  na solução em equilíbrio com a fase sólida e  $m$  é a massa em gramas de trocador na forma  $RNH_3^+NO_3^-$ .

A fração de superfície ocupada pelos ânions  $Y^-$  pelo deslocamento do íon  $NO_3^-$  para a solução é determinada empregando a Equação 21:

$$\theta = \frac{q_m}{N_0} \quad (21)$$

onde  $N_0$  é a quantidade de  $NO_3^-$  trocável na superfície por grama de trocador e seu valor  $0,908 \text{ mg g}^{-1}$  foi estimado a partir da curva de neutralização do trocador aniônico (Figura 23).

A Tabela 16 apresenta os valores de  $\theta$  para os íons estudados:

Tabela 16. Valores de  $\theta_{Y^-}$ .

Íon	Fração superfície ocupada $\theta_{Y^-}$
Cloreto	1,200
Brometo	0,832
Iodeto	0,871
Fosfato	0,936

Quando somente os grupos  $-NH_3^+$  são os sítios ativos, os valores de  $\theta$  estarão compreendidos entre 0 e 1. Entretanto, quando ocorre adsorção em outros sítios, o valor de  $\theta$  poderá ser maior que 1. Neste estudo, somente o íon cloreto teve um valor de  $\theta$  maior que 1, confirmando então a adsorção por outros sítios do adsorvente.

### 5.3.5. Recuperação e Reutilização das Microesferas de Quitosana

Após a realização dos experimentos de adsorção descritos anteriormente para os ânions, as microesferas foram recuperadas conforme descrito nos itens 4.3.15.1 e 4.3.16.1 e utilizadas para uma nova adsorção do íon fosfato.

As amostras de trocador a base de quitosana recuperadas foram colocadas em concentrações crescentes de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , sendo que o pH e força iônica foram mantidos constantes. Após foram transferidos para um agitador mecânico por um período de 3 h a 150 rpm. Após o equilíbrio de adsorção, a quantidade de fosfato foi determinada seguindo-se a metodologia descrita no item 4.2.10.

A Tabela 17 mostra os resultados de adsorção com as microesferas recuperadas.

Tabela 17. Adsorção do íon fosfato em amostras de microesferas de quitosana recuperadas.

m QTS (g)	$C_0$ (mmol L <sup>-1</sup> )	$C_{eq}$ (mmol L <sup>-1</sup> )	q (mg g <sup>-1</sup> )	Q (mmol g <sup>-1</sup> )
0,1002	0,5	0,178	15,609	0,161
0,1002	1,0	0,462	26,068	0,269
0,1003	1,5	0,764	35,603	0,367
0,1006	2,0	1,094	43,668	0,450
0,1001	2,5	1,445	51,109	0,527
0,1012	3,0	1,843	55,445	0,571
0,1002	3,5	2,190	63,453	0,654
0,1010	4,5	2,983	72,901	0,751

A Figura 25 mostra a isoterma de adsorção do íon fosfato pelas microesferas recuperadas.

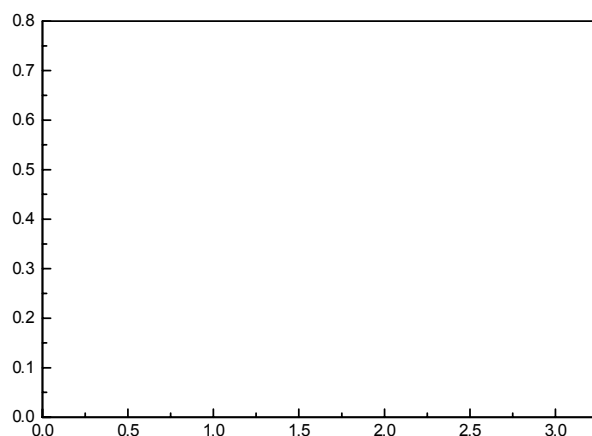


Figura 25. Isoterma de adsorção de íons fosfato com microesferas de quitosana recuperadas. Temperatura 25 °C, tempo de contato 3 h, massa de QTS 100 mg e velocidade de agitação 150 rpm.

A capacidade máxima de adsorção  $q_m$  das microesferas após sua regeneração foi de  $0,889 \text{ mmol g}^{-1}$  sendo este um valor muito próximo da capacidade de troca teórica determinada que foi de  $0,908 \text{ mmol g}^{-1}$  (Figura 22). Comparando-se a capacidade de troca após a recuperação das microesferas  $0,889 \text{ mmol g}^{-1}$  com a capacidade de troca obtida na primeira utilização  $0,85 \text{ mmol g}^{-1}$  (Tabela 15) podemos afirmar que a capacidade aumentou após o uso e recuperação do trocador.

Isto vem a confirmar a possibilidade da recuperação e reutilização das microesferas de quitosana como um trocador aniônico.

### 5.3.6. Estimativa dos Coeficientes de Seletividade dos Íons pelo Trocador Aniônico a base de Quitosana

Após efetuar todos os procedimentos para determinar a quantidade adsorvida pelo trocador, alíquotas de soluções foram utilizadas para determinação da quantidade de  $\text{NO}_3^-$  trocado com os ânions em estudo, conforme descrito no



item 4.2.11. Para quantificação do íon  $\text{NO}_3^-$  foi empregado o método de Kjeldahl (Bremner, 1996). Desta forma, através deste procedimento foi possível determinar a constante de seletividade (K) para cada um dos ânions estudados.

Um trocador iônico apresenta um grau de preferência por um íon em relação a outro, mesmo que estejam presentes em quantidades equivalentes. Esta propriedade é chamada de seletividade ou afinidade relativa de um trocador.

Considerando a Equação 17, podemos definir que o coeficiente de seletividade (K) pode ser expresso em termos de fração molar das espécies na fase sólida como explica a seguir a Equação 22:

$$K_{Y^-}^{\text{NO}_3^-} = \frac{\theta_{Y^-} [\text{NO}_3^-]}{\theta_{\text{NO}_3^-} [\text{Y}^-]} \quad (22)$$

onde  $\theta_{Y^-}$  e  $\theta_{\text{NO}_3^-}$  são as frações molares dos íons  $Y^-$  e  $\text{NO}_3^-$  na fase sólida e  $[\text{NO}_3^-]$  e  $[\text{Y}^-]$  são as concentrações em  $\text{mol L}^{-1}$  dos íons em solução.

Como  $\theta_{Y^-} + \theta_{\text{NO}_3^-} = 1$ , substituindo-se  $\theta_{\text{NO}_3^-}$  na Equação 22, obtém-se a Equação 23:

$$\frac{1}{\theta_{Y^-}} = 1 + \frac{1}{K_{Y^-}^{\text{NO}_3^-}} \cdot \frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{Y}^-]} \quad (23)$$

Esta equação permite calcular o coeficiente K a partir do gráfico  $1/\theta_{Y^-}$  versus  $[\text{NO}_3^-]/[\text{Y}^-]$ .

As Tabelas 18, 19, 20 e 21 mostram as concentrações de equilíbrios dos ânions  $Y^-$  e  $\text{NO}_3^-$ .

Tabela 18. Concentração de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{NO}_3^-$  no equilíbrio e fração molar de  $\text{Cl}^-$  nas diferentes soluções iniciais.

$C_{\text{eq}} \text{Cl}^-$ ( $\text{mmol L}^{-1}$ )	$C_{\text{eq}} \text{NO}_3^-$ ( $\text{mmol L}^{-1}$ )	$\theta \text{Cl}^-$
1,017	0,044	0,515
1,242	0,040	0,675
1,578	0,059	0,729
2,080	0,059	1,043

Tabela 19. Concentração de  $\text{Br}^-$  e  $\text{NO}_3^-$  no equilíbrio e fração molar de  $\text{Br}^-$  nas diferentes soluções iniciais.

$C_{\text{eq}} \text{Br}^-$ ( $\text{mmol L}^{-1}$ )	$C_{\text{eq}} \text{NO}_3^-$ ( $\text{mmol L}^{-1}$ )	$\theta \text{Br}^-$
1,960	0,147	0,570
2,182	0,129	0,732
2,505	0,139	0,812
3,030	0,150	0,797

Tabela 20. Concentração de  $\text{I}^-$  e  $\text{NO}_3^-$  no equilíbrio e fração molar de  $\text{I}^-$  nas diferentes soluções iniciais.

$C_{\text{eq}} \text{I}^-$ ( $\text{mmol L}^{-1}$ )	$C_{\text{eq}} \text{NO}_3^-$ ( $\text{mmol L}^{-1}$ )	$\theta \text{I}^-$
1,656	0,183	0,738
2,000	0,108	0,819
2,344	0,116	0,912
2,928	0,124	0,861

Tabela 21. Concentração de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e  $\text{NO}_3^-$  no equilíbrio e fração molar de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  nas diferentes soluções iniciais.

$C_{\text{eq}} \text{H}_2\text{PO}_4^-$ ( $\text{mmol L}^{-1}$ )	$C_{\text{eq}} \text{NO}_3^-$ ( $\text{mmol L}^{-1}$ )	$\theta \text{H}_2\text{PO}_4^-$
0,804	0,0198	0,380
1,171	0,0198	0,435
1,559	0,0198	0,511
1,974	0,0198	0,556
2,389	0,0162	0,609
2,772	0,0162	0,663

A Figura 26 ilustra o exemplo para a reação de troca iônica do fosfato. Os valores calculados de K e coeficiente de correlação linear são apresentados na Tabela 22. Foi observado que o coeficiente de correlação linear para os íons cloreto e brometo foram muito diferentes de 1 e portanto os coeficientes de seletividade não foram calculados, pois não se ajustaram a equação proposta neste estudo.

Os valores dos coeficientes lineares da equação foram de 1,00 para o iodeto e 1,21 para o fosfato, valores muito próximos do previsto pela Equação 23. Este resultado fornece o valor máximo de  $\theta_Y^-$  quando a concentração de  $Y^-$  tende ao infinito ( $\infty$ ).

O coeficiente de seletividade no presente estudo mede a seletividade do adsorvente  $\text{RNH}_3^+\text{NO}_3^-$  em relação aos ânions e permite estabelecer uma ordem de afinidade apenas para o iodeto e fosfato:  $\text{I}^- \gg \text{H}_2\text{PO}_4^-$ .

O fator de separação entre iodeto e fosfato pode ser expresso na Equação 24, comprovando a afinidade maior para o íon iodeto.

$$\alpha_{\text{I}^-, \text{H}_2\text{PO}_4^-} = \frac{K_{\text{I}^-}}{K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}} = 18,7 \quad (24)$$

Tabela 22. Coeficientes de seletividade da reação de troca iônica de  $\text{RNH}_3^+\text{NO}_3^-$  e  $Y^-$ .

Íon	Coeficiente de correlação (r)	Coeficiente de correlação linear	K
Cloreto	0,897	-0,387	-----
Brometo	0,972	0,101	-----
Iodeto	0,904	1,00	0,318
Fosfato	0,998	1,21	0,017

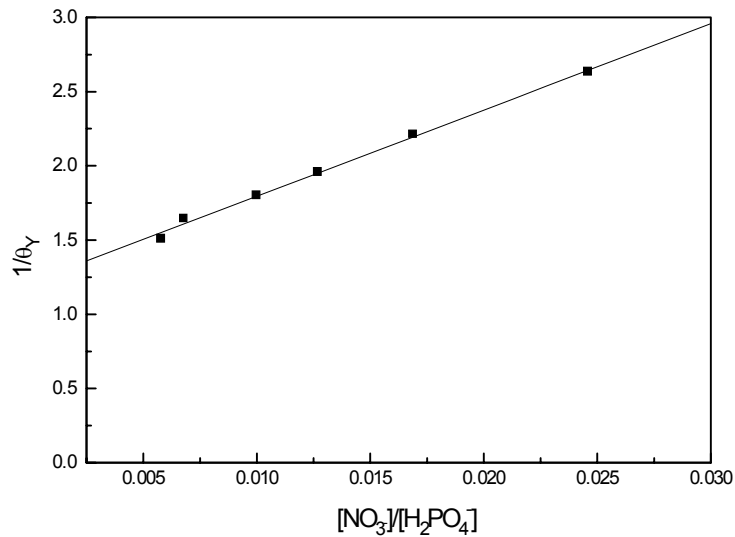


Figura 26. Curva experimental para a determinação da constante de seletividade para íons fosfato.

#### 5.4. ESTUDOS DE EXTRAÇÃO DE FÓSFORO UTILIZANDO UM TROCADOR ANIÔNICO A BASE DE QUITOSANA NA FORMA DE MICROESFERAS

O experimento empregando o trocador aniônico a base de quitosana na forma de microesferas para a extração de fósforo disponível ( $H_2PO_4^-$ ) em diferentes amostras de solos constou de duas etapas: na primeira etapa estudou-se os diferentes pré-condicionamentos do trocador aniônico a base de quitosana na extração de fósforo em solos utilizando juntamente uma resina catiônica comercial (Amberlite IR 120) para minimizar os efeitos de interferência dos cátions presentes nos solos. Esta etapa teve como objetivo a escolha da melhor forma de pré-condicionamento deste trocador para posterior comparação à metodologia clássica de extração de fósforo em solos. Numa segunda etapa realizou-se a extração do fósforo disponível ( $H_2PO_4^-$ ) dos diferentes solos estudados utilizando o trocador aniônico a base de quitosana pré-condicionado com bicarbonato de sódio ( $R-NH_3^+HCO_3^-$ ), e comparou-se à capacidade de extração com o método que

utiliza a resina de troca iônica comercial, tipo Amberlite (IRA 400 e IR 120) (Raij & Quaggio, 1986).

5.4.1. Extração do Fósforo Disponível em Solos utilizando o Trocador Aniônico a base de Quitosana sob diferentes formas de Conversão:  $R-NH_3^+NO_3^-$ ,  $R-NH_3^+Cl^-$  e  $R-NH_3^+HCO_3^-$ .

Na Tabela 23 são apresentados os resultados referentes às extrações de fósforo disponível em solos, utilizando o trocador aniônico a base de quitosana pré-condicionado de três diferentes formas:  $R-NH_3^+NO_3^-$ ,  $R-NH_3^+Cl^-$  e  $R-NH_3^+HCO_3^-$ .

Como se observa, na extração de fósforo disponível ( $H_2PO_4^-$ ) utilizando o trocador na forma  $R-NH_3^+HCO_3^-$  há uma grande influência do pH da suspensão solo/trocador devido ao efeito tampão do bicarbonato. Em todos os solos, exceto o solo 3, somente o trocador pré-condicionado com bicarbonato ( $R-NH_3^+HCO_3^-$ ) extraiu fósforo disponível ( $H_2PO_4^-$ ). Isto se deve ao fato do trocador pré-condicionado nesta forma apresentar pH da suspensão solo/trocador mais próximo à neutralidade, favorecendo a dissolução do íon fosfato. A presença do íon bicarbonato na superfície do trocador tampona o meio, favorecendo a extração do fosfato. Na suspensão solo/trocador existe a presença de várias espécies, catiônicas e aniônicas, que podem influenciar a capacidade de troca. O efeito do pH deve ser levado em consideração, porque o trocador na forma  $R-NH_3^+HCO_3^-$  apresenta pH ao final do pré-condicionamento superior a 6,0. Já as microesferas de quitosana que foram pré-condicionadas com ácidos ( $R-NH_3^+NO_3^-$ ,  $R-NH_3^+Cl^-$ ) apresentaram pH inferior a 3,0. Isto concorda com os resultados encontrados por Raij & Quaggio (1986) e Raij (1991), onde a quantidade de fosfato extraído pelo trocador aniônico comercial (resina Amberlite) decresceu conforme o pH da suspensão solo/trocador diminuiu, influenciado pelo pré-condicionamento.

A baixa capacidade de troca da quitosana pode ser atribuída a dois fatores observados: o coeficiente de seletividade do íon  $H_2PO_4^-$  se apresentou muito baixo e provavelmente outros ânions da amostra foram trocados no lugar deste íon. Isto

é comprovado nos ensaios com a quitosana condicionada na forma  $R-NH_3^+NO_3^-$ ,  $R-NH_3^+Cl^-$ . O segundo fator pode ser atribuído ao pH da solução extratora de fósforo. O pKa da quitosana é em torno de 6,3-7,0 e sua capacidade máxima como trocador tem sido observada em pH 3,0, onde os grupos amino estão completamente protonados. Em pH 6,0 a quantidade destes grupos é muito pequena e, portanto a capacidade de troca das microesferas de quitosana foi comprometida.

Uma alternativa interessante seria transformar o polímero num sal de amônio quaternário, assim sua capacidade seria independente do pH.

Tabela 23. Teor médio de fósforo disponível ( $\mu g\ g^{-1}$ ) extraído dos solos nas diferentes formas de pré-condicionamento do trocador aniônico a base de quitosana (média de 5 extrações por solo)

Solo / Tratamentos	$R-NH_3^+HCO_3^-$	$R-NH_3^+NO_3^-$	$R-NH_3^+Cl^-$
Solo 1	26,55	ND	ND
Solo 2	8,28	ND	ND
Solo 3	6,85	6,77	1,86
Solo 4	10,27	ND	ND

ND = valores não detectados pelo método utilizado

Além desses fatores, a utilização de um trocador catiônico comercial (resina amberlite IR 120) juntamente com o trocador aniônico a base de quitosana, possivelmente tenha auxiliado na extração do fósforo, pois nos casos onde não ocorreram extrações de fósforo disponível (Tabela 23) foram justamente os solos de maior capacidade de troca catiônica (CTC) (Tabela 6). Sendo assim, fica clara a relação entre a CTC e o pH dos solos e também o pH da suspensão solo/trocador na extração de fósforo.

Já o solo 3, onde houve extração de fósforo em todos os casos de pré-condicionamentos, apresentava uma característica bem distinta dos demais, seu pH em torno de 6,5 (Tabela 6), conforme a Figura 12, é considerado um bom pH para a extração de fósforo disponível ( $H_2PO_4^-$ ) em solos (Raij & Quaggio, 1986). O

aumento de pH da suspensão solo/trocador em relação aos demais solos, possibilitou que houvesse extração de fósforo. Além disso, a CTC desse solo é bem inferior à dos demais (Tabela 6), diminuindo assim, o efeito dos cátions presentes na solubilização do íon fosfato durante a extração.

Segundo Sem Tran (1985), o método do trocador aniônico pré-condicionado com bicarbonato ( $R-NH_3^+HCO_3^-$ ) é o mais consistente para a extração do fósforo disponível em solos quando comparado a outros métodos extratores. Porém o efeito do pH na extração, juntamente com o efeito do íon bicarbonato, precisam ser melhor investigados e entendidos. Certamente, a inclusão de resina de troca catiônica afeta a liberação do fósforo disponível dos solos, de uma maneira diferente que um trocador de aniônico usado isoladamente.

O melhor pré-condicionamento observado para a extração de fósforo disponível em solos utilizando um trocador à base de quitosana deve ser realizado utilizando bicarbonato de sódio ( $R-NH_3^+HCO_3^-$ ), devido seu efeito tampão na suspensão solo/trocador. Além disso, deve-se utilizar partes iguais de trocador catiônico e trocador aniônico visando minimizar possíveis complicações na extração do íon fosfato dos solos, causadas pela presença de cátions.

Outro fator que deve ser considerado é que o trocador, em uma faixa de pH mais baixo, é pouco eficaz para extrair fósforo, de forma similar ao que ocorre com os extratores ácidos. Já em uma faixa de pH mais elevado e, possivelmente, com a interferência do íon bicarbonato a extração de fósforo é maior. Segundo Rajj (1991), este aspecto pode ser a principal razão da eficiência do trocador pré-condicionado com bicarbonato de sódio em extrair fósforo do solo.

Vale lembrar que as raízes das plantas, ao respirarem, desprendem  $CO_2$ , o que resulta na formação de bicarbonato na solução do solo, o que pode nos levar a crer que o trocador pré-condicionado com bicarbonato é um método que se assemelha à extração do fósforo pelas raízes das plantas.

5.4.2. Comparação da Capacidade de Extração de Fósforo Disponível nos Solos utilizando o Trocador Aniônico a base de Quitosana na forma  $R-NH_3^+HCO_3^-$  e uma Resina de Troca Aniônica Comercial (Resina Amberlite IRA 400)

Na grande maioria dos trabalhos consultados, os autores avaliaram os extratores de fósforo através da correlação entre o fósforo absorvido pela planta (em ensaios de casa de vegetação) e o fósforo do solo, extraído pelos diferentes métodos.

Como até o momento não se tem registros do uso de um trocador a base de quitosana na extração do ânion fosfato (fósforo disponível) em solos e também de nenhuma metodologia adequada, este experimento objetivou testar a capacidade deste trocador na extração de fósforo em solos. Neste experimento não foram realizados testes com plantas, sendo assim, não teremos como correlacionar o teor de fósforo extraído dos solos pelas plantas com os teores de fósforo extraído pelos diferentes métodos. Esta etapa será desenvolvida num trabalho futuro, pois existe a necessidade de se comprovar a capacidade do método em extrair fósforo e correlacioná-lo com as plantas.

Segundo Alvarez (1985), os teores de nutrientes obtidos em análise de solos por um determinado método de extração tornam-se utilizáveis somente quando correlacionamos com as respostas das culturas ou com um método padrão. Como nosso trabalho não utilizou plantas, fez-se a correlação do método proposto com um método descrito na literatura: resina de troca iônica (tipo amberlite).

Os valores médios de extração de fósforo utilizando o trocador aniônico à base de quitosana foram correlacionados para cada solo com o método que emprega a resina de troca comercial tipo amberlite (IRA 400), obtendo-se os valores de "r" (coeficiente de correlação) em pares de solos x método.

Através do teste t de Student à probabilidade de 5% de erro foram avaliados se os valores de extração ocorreram de forma correlacionável e reprodutível. Considerou-se como referência o método do trocador a base de



quitosana e observou-se as correlações obtidas neste método em relação à resina de troca comercial.

Em seqüência tomou-se como referência o método da resina comercial amberlite visando comparar as correlações obtidas, pois são dois métodos que empregam o mesmo princípio de extração de fósforo em solos, isto é, a substituição do íon bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) ligado ao trocador no seu sítio de troca, pelo íon fosfato do solo ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ). A diferença significativa entre os trocadores iônicos utilizados é que a resina de troca comercial (tipo amberlite) é um trocador fortemente básico e o trocador a base de quitosana é fracamente básico.

Na Tabela 24, são apresentados os valores absolutos médios do teor de fósforo disponível extraídos pelos métodos empregados. Nota-se, que o trocador a base de quitosana extraiu menos fósforo do que a resina amberlite, porém isto pode ser devido à característica de cada um dos trocadores. Segundo Rajj & Quaggio (1986) os trocadores iônicos fracamente básicos apresentam elevada dependência do pH da solução no seu emprego, devendo preferencialmente ser menor que 6,0, características que o trocador a base de quitosana apresenta. Já a resina de troca comercial amberlite, é do tipo fortemente básica, e está associada a qualquer valor de pH apresentando uma estabilidade química muito alta, não sendo afetada por solventes ácidos ou básicos.

No solo, o fósforo forma diversos compostos de baixa solubilidade com elementos como ferro, alumínio e cálcio, que são muito abundantes, o que pode interferir diretamente nos resultados obtidos pelos diferentes extratores. Essas formas de fósforo também são muito influenciadas pelo pH da suspensão do solo durante a extração, e como a dependência do pH do trocador a base de quitosana é grande, este fator pode também ter interferido nos resultados (Rajj & Quaggio, 1986).

Segundo Silva & Rajj (1996), a textura e o teor de argila, além de outras características do solo como pH, soma de bases, capacidade de troca catiônica (CTC), matéria orgânica, teores de cálcio, magnésio e hidrogênio+alumínio (H+Al) influenciam bastante a extração do fósforo, e isto é confirmado com os resultados

apresentados na Tabela 23 e também quando se observa a Tabela 6 onde são apresentadas as características químicas de cada solo.

Tabela 24. Teor médio de fósforo ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) extraído dos solos com os diferentes extratores (média de 5 extrações por solo).

Solo	Trocador QTS	Amberlite
Solo 1	20,55 A	74,00 A
Solo 2	8,28 B	58,60 B
Solo 3	6,85 B	27,60 C
Solo 4	10,27 B	50,80 B

Médias seguidas de mesma letra, nas colunas, não diferem estatisticamente entre si pelo teste Tukey a 5%.

Na Tabela 24, comparando-se os teores de fósforo extraídos pelos trocadores testados, verifica-se que no solo 2 o trocador a base de quitosana, possivelmente por ser fracamente básico, sofreu influência do teor de alumínio (Tabela 6) e os solos 2 e 4 sofreram influência do alto teor de ferro presente (Tabela 7), resultando numa menor extração de fósforo em relação à resina de troca comercial (tipo amberlite). Os maiores teores de fósforo foram extraídos por ambos os métodos no solo 1. Desta forma, estes métodos, possivelmente sejam os mais adequados para a extração de fósforo em solos argilosos (Tabela 4). No solo 2, verifica-se que, o elevado teor de matéria orgânica desse solo foi um dos fatores que interferiu na extração do fósforo pelos métodos empregados. Há uma alternância no solo que apresentou teores de fósforo mais elevados em função do teor de matéria orgânica (Tabelas 6 e 24). Isto demonstra que a resina trocadora de íons comercial e o trocador a base de quitosana são influenciados pelo teor de matéria orgânica do solo, como sugere Grande et al (1986). Assim, há de se estudar mais profundamente o comportamento de cada método no tocante à extração do fósforo orgânico do solo, pois, com a crescente busca pelo sistema de plantio direto na palha, onde há uma maior influência das formas orgânicas dos elementos minerais, principalmente o fósforo, é muito importante à utilização de

um método de extração deste elemento que considere também a forma orgânica visando a obtenção de valores confiáveis dos níveis de nutrientes no solo.

Apesar da grande variabilidade nos valores de fósforo obtidos pelos diferentes métodos, não devemos desconsiderar a importância de cada um dos métodos atualmente empregados na extração de fósforo em solos. Além disso, ainda não existe um consenso no que diz respeito ao melhor método de extração e muito menos qual o melhor extrator. Conforme ampla comprovação literária e experimental, o método da resina trocadora de íons comercial (tipo amberlite) apresenta superioridade em relação aos demais métodos na extração de fósforo nos solos, sendo considerado por muitos autores como método mais adequado e correlacionável com as plantas, justamente por simular a extração do fósforo pelas plantas (Raij & Quaggio, 1986).

O coeficiente de correlação linear obtido a partir da comparação dos dados dos teores médios de fósforo extraídos através do trocador a base de QTS e Resina comercial Amberlite (Tabela 24) foi 0,8136 (significativo a 5 % pelo teste t de student), desta forma podemos afirmar que são dois métodos que se assemelham e que extraem formas semelhantes e em quantidades proporcionais de fósforo disponível (solúvel), dos solos estudados, dentro das condições em que este trabalho foi desenvolvido.

Segundo Bahia Filho et al. (1983), as correlações entre os teores de fósforo disponíveis obtidas para diferentes extratores têm sido atribuídas a extração preferencial de formas de fósforo associadas à atividade da forma preferencialmente extraída.

Uma correlação significativa pelo teste t de Student foi verificada entre o método do trocador a base de quitosana e o método da resina de troca iônica comercial, dessa forma, acredita-se que haja similaridade e/ou proporcionalidade na extração deste macronutriente em solos.

## 6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

---

Em nosso trabalho microesferas de quitosana foram condicionadas e empregadas como um trocador aniônico fracamente básico para estudos de troca iônica dos íons cloreto, brometo, iodeto e fosfato. O trocador iônico também foi empregado na avaliação de fósforo disponível em diferentes tipos de solos.

A caracterização das microesferas por MEV revelou que as superfícies externas das partículas se apresentaram pouco porosas e com um tamanho médio de  $1,01 \pm 0,06$   $\mu\text{m}$  a partir da micrografia de 20 microesferas. A análise por porosimetria de mercúrio indicou que a distribuição média do tamanho dos poros na superfície das partículas apresentou diâmetro de 60 Å.

A capacidade teórica do trocador iônico a base de quitosana determinada por titulação potenciométrica foi de 0,908 mmol  $\text{NH}_3^+$  por grama de microesfera.

A dependência dos processos de adsorção em função do pH mostrou que a faixa de pH ótimo é em torno de 2,7 a 3,0. Neste pH a quitosana se encontra 100 % protonada o que justifica sua maior capacidade de troca neste intervalo de pH.

A partir das isotermas de troca e utilizando o modelo matemático de Langmuir, as capacidades de troca foram estimadas empregando a regressão linear e não linear. Os ajustes dos dados experimentais foram mais significativos empregando a regressão não linear. A estimativa da quantidade máxima adsorvida para formação da monocamada na superfície das microesferas de quitosana obedecem a seguinte seqüência ( $\text{mmol g}^{-1}$ ): cloreto > fosfato > iodeto > brometo.

A fração de superfície ocupada pelos ânions estudados ( $\theta \sim 1$ ) confirma que o principal sítio de adsorção do trocador foi o grupo  $-\text{NH}_3^+$ .

Os testes realizados utilizando o trocador recuperado para adsorção do íon fosfato mostraram que a capacidade de troca se manteve, confirmando que este trocador pode ser reutilizado em estudos de troca iônica.

O coeficiente de seletividade do trocador ( $\text{RNH}_3^+\text{NO}_3^-$ ) permitiu o estabelecimento de uma ordem de afinidade apenas para o íon iodeto e fosfato (iodeto  $\gg$  fosfato). O fator de separação entre o iodeto e fosfato foi 18,7 vezes maior do iodeto em relação ao fosfato.

No estudo de extração de fósforo disponível em solos ficou evidente que o melhor pré-condicionamento do trocador foi na forma  $\text{RNH}_3^+\text{HCO}_3^-$ . Isto foi confirmado pela grande influência do pH no processo de adsorção do íon fosfato. A dissolução deste íon numa faixa de pH mais próxima da neutralidade favorece o processo de extração do íon na forma  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .

Quando foram comparados os métodos de extração de fósforo disponível em solos utilizando o trocador a base de quitosana e um trocador iônico comercial (amberlite IRA 400) verificou-se que houve correlação entre os dois extratores ( $r=0,8136$ ). Nos solos existe um meio com diversos compostos de baixa solubilidade como ferro, alumínio e cálcio, muitas interferências podem ocorrer. Como o trocador empregado neste estudo é fracamente básico, isto é, altamente dependente do pH, isto justifica a baixa capacidade de extração em relação ao trocador comercial.

Uma perspectiva interessante seria realizar novamente os estudos de troca comparando o extrator comercial (resina Amberlite) com o trocador a base de quitosana na forma fortemente básica, o que seria possível transformando o polímero num sal de amônio quaternário.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

ADAMSON, A. W. **Physical Chemistry of Surfaces**. 3 ed. New York: John Wiley & Sons, 1976.

AIBA, S. Studies on chitosan: 1. determination of the degree of N-acetylation of chitosan by ultraviolet spectrophotometry and gel permeation chromatography. **Int. J. Biol. Macromol.**, v. 8, p. 173-176, 1986.

ALLINGER, N. L. et al. **Química Orgânica**. 2. ed., Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., Rio de Janeiro, 1976.

ALVAREZ V., V.H. **Avaliação da fertilidade do solo (superfícies de resposta-modelos aproximativos para expressar a relação fator-resposta)**. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1985. 75 p.

ATKINS, P. W. **Physical Chemistry**, 5. ed. Oxford Press, 1993.

BAHIA FILHO, A.F.C.; BRAGA, J.M.; RIBEIRO, A.C.; NOVAIS, R.F. Sensibilidade de extratores químicos à capacidade tampão de fósforo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. Campinas, 7: 243-249, 1983.

BARROS, M. A. S. D.; ARROYO, P. A.; FILHO, L. C.; SOUSA-AGUIAR, E. F.; SILVA, E. A. Remoção de metais pesados por adsorção/troca iônica. *In*: SEMINÁRIO IBEROAMERICANO DE CATÁLISE PARA A PROTEÇÃO AMBIENTAL: catalisadores e adsorventes como ferramentas de tratamento de efluentes em sistemas aquosos e gasosos, 5. 2000, Maringá. **Resumo**. Maringá: Programa Iberoamericano de Ciência y tecnología para el desarrollo, 2000.

BEPPU, M. M.; ARRUDA, E. J.; SANTANA, C. C. Síntese e caracterização de estruturas densas e porosas de quitosana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, n. 4, p. 163-169, out./dez. 1999.

BRADY, N. C. **Natureza e propriedades dos solos**, 7ª Edição, Livraria Freitas Bastos, 1989.

BRAY, R.H. & KURTZ, L.T. Determination of total, organic and available forms of phosphorus in soils. 1945. *In*: SILVA, F.C. & RAIJ, B.van. Avaliação da disponibilidade de fósforo, por diversos extratores, em amostras de solos cultivados com cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. Campinas, 20: 83-90, 1996.

BREMNER, J. M. Nitrogen-total. *In*: SPARKS. D. L.; PAGE, A. L.; HELMKE, P. A.; LOEPPERT, R. H.; SOLTANPOUR, P. N.; TABABAI, M. A.; JOHNSTON, C. T.; SUMNER, M. E. (Eds). *Methods of soil analysis. Part 3. Chemical Methods*. Madison WI., **Soil Science Society of America**, p. 1085-1121, 1996.

BROUSSIGNAC, J. Un haut polymère naturel peu connu dans l'industrie le chitosane. **Chim. Ind. Gén. Chim.**, v. 99, n. 9, p. 1241-1247, 1970.

CESTEROS, L. C.; ISASI, J. R.; KATINE, I. **Macromolecules**, v. 26, p. 7256-7262, 1993.

CESTEROS, L. C.; REGO, J. M.; KATINE, I. **Polymer Comm.**, v. 26, p.152-155, 1990.

CHANG, K S.C. & JACKSON, M.L. Fractionation of soil phosphorus. **Soil Science**. Baltimore, 84:133-144, 1957.

DELGADO, G. R. A.; Cotoruelo Minguez e Rodriguez, J. J. Estudio Del equilibrio de adsorción de tencioactivos aniônicos mediante resinas poliméricas amberlite XAD. **Anal. Quim.** v. 88, p. 479-485, 1992.

DOMARD, A., pH and c. d. measurements on a fully Deacetylated chitosan: application to Cu II polymer interations. **Int. J. Biol. Macromol.**, 1987, v. 9, p. 98-103, 1987.

DOMSZY, J. G.; ROBERTS, A. F. Evaluation of infrared spectroscopic technique for analysing chitosan. **Makromol. Chem.**, v. 186, p. 1671-1677, 1985.

EMBRAPA, **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília, Embrapa Solos, 1999.

EWING, G. W. **Métodos instrumentais de análise química**. Tradução de Aurora Giora Albanese e Joaquim Teodoro de Souza Campos. São Paulo: Edgar Blucher, 1993.

FASSBENDER, H.W.; MULLER, L. & BALERDI, F. **Estudio del fósforo en suelos de América Central: II. Formas y su relation com las plantas**. Turrialba. San José, 18:333-347, 1968.

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

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



FIORI, S. **Remoção seletiva de níquel (II) em cápsulas de quitosana/álcool polivinílico adsorvido com agente quelante dimetilglioxima**. Florianópolis. 1996. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Santa Catarina.

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

GHAOUTH, E. A.; ARUL, J. Effect of chitosan on cucumber plants: suppression of *Pythium aphanidermatum* and induction of defense reactions. **The American Phytopathological Society**. v.84, p. 313-320, 1994.

GONZALES-DAVILA, M.; SANTANA-CASIANO, J. M.; MILLERO, F. J. The adsorption of Cd (II) and Pb (II) to chitin in sea water. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 137, n. 1, p. 102-109, June 1990.

GRACÉN, J.; GRACÉN, I. Quitina y quitosano. Nuevos materiales textiles. **Boletín Intexter**, n. 10, p. 67-71, 1996.

GRANDE, M.A.; CURI, N. & QUAGGIO, J.A. Disponibilidade de fósforo pelos extratores de Mehlich-1 e resina, em solos cultivados com arroz irrigado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** 10: 45-50, 1986.

GUSHIKEM, Y.; PEIXOTO, C. R. M.; KUBOTA, L. T.; **New Developments in Ion Exchange**, p. 607-612, 1991.

GUSHIKEM, Y.; ROSA, S. M.; Propriedades de troca iônica da sílica quimicamente modificada com íon piridínio em solução de etanol. **Química Nova**, nº 14, v. 2, p. 81-82, 1991.

HACKMAN, R. H. Studies on chitin. **Aust. J. Biol. Sci.**, v. 7, p. 168-178, 1953.

HENWALL, J.B. The fixation of phosphorus by soils. **Advances in Agronomy**. New York, 9: 95-112, 1957.

HIMMELBACH, D. S.; BARTON, F. E.; AKIN, D. E. Comparison of responses of  $^{13}\text{C}$  NMR and NIR diffuse reflectance spectroscopies to changes in particle size and order in cellulose. **Appl. Spect.**, v. 40, n. 7, p. 1054-1058, 1986.

HIRAI, A.; HORII, F.; 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.

HIRAL, A.; ODANI, H.; NAKAJIMA, A. Determination of degree of deacetylation of chitosan by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy, **Polym. Bull.**, v. 26, p. 87-94, 1991.

JORGE, J.A. Fósforo. In: Monis, A.C., coordenador. **Elementos de pedologia**. São Paulo, EDUSP, 1972. P. 191-197.

KAWAMURA, Y.; MITSUHASHI, M.; TANIBE, H. Adsorption of metal ions on polyaminated highly porous chitosan chelating resin. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 32, n. 2, p. 386-391, 1993.

KE, H.; CHEN, Q. Potentiometric titration of chitosan by linear method. **Huaxue Tongbao**, v. 10, p. 44-46, 1990.

KIM, C. Y.; CHOI, H.; CHO, H. T. Effect of deacetylation on sorption of dyes and chromium on chitin. **J. appl. Polym. Sci.** v. 63, p. 725-736, 1997.

KIMURA, I.Y. **Remoção de corantes reativos contendo grupos vinilsulfona e triazina por adsorção e coagulação/floculação com quitosana**. Florianópolis. 2001. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal de Santa Catarina.

LASLO, J. A. Electrolyte effects on hydrolyzed reactive dye binding to quaternized cellulose. **Textile Chemist and Colorist**, v. 27, n. 4, p. 25-27, apr. 1995.

LOEWENSCHUSS H. & SCHUMUCKLER, G. **Chelating properties of the chelating ion exchanger Dowex A-1**. *Talanta*, v. 11, p. 1399-1408, 1964.

LONGHINOTTI, E.; FURLAN, L.; LARANJEIRA, M. C.; FÁVERE, V. T. Adsorção de azul de metileno e croconato amarelo pelo biopolímero quitina. **Química Nova**, v. 19, n. 3, p. 221-224, 1996.

LUCHESE, E. B.; LENZI, E.; FAVERO, L. O. B.; JESUS, M. N. Avaliação da disponibilidade de fósforo nos solos através de coletores de óxido de ferro e alumínio. **18ª Reunião Brasileira de Química**. Caxambu, MG 1995, Anais. p. AB-064.

MAGHAMI, G. G.; ROBERTS, G. A. F. Studies on the adsorption of anionic dyes on chitosan. **Makromol. Chem.** v. 189, p. 2239-2243, 1988.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C. & OLIVEIRA, S.A. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. Piracicaba: POTAFÓS, 1997. 319 p.

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

MASRI, M. S.; RANDALL, V. G. Proceeding of the first international conference on chitin/chitosan, mit sea grant; 277, 1978 apud YANG, T. C. and 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.

MATHUR, N. K.; NARANG, C. K. Chitin and chitosan, versatile polysaccharides from marine animals. **J. Chem. Educ.**, v. 67, n. 11, p. 938-942, 1990.

MCKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants form wastewaters**. Florida, CRC Press, inc; 1996

MCKAY, G.; BLAIR, H. S.; GARDNER, J. R. Adsorption of dyes on chitin. I. Equilibrium studies. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 27, p. 3043-3057, 1982.

MIGUEZ, M. J. B. **Sistema de microencapsulação de urease com quitosana - PVA: reatividade e aplicações**. Florianópolis. 1997. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal de Santa Catarina.

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.

MUZZARELLI, R. A. A. **Chitin**. 1. Ed., Pergamon Press Ltd, Oxoford, England, 1978.

MUZZARELLI, R. A.; JENIAUX, C.; GOODAY, G. W. **Chitin in nature and technology**, New York: Plenum Press, 1986.

NAKAMURA, S.; AMANO, M.; SAEGUSA, Y.; 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.

NELSON, W. L.; MEHLICH, A.; WINTERS, E. The development, evaluation and use of soil tests for phosphorus availability. 1953. *In*: SILVA, F.C. & RAIJ, B.van. Disponibilidade de fósforo em solos avaliada por diferentes extratores. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. Brasília, v.34, n.2, p.267-288, fev. 1999.

NOVAIS, R. F.; SMYTH, T. J. **Fósforo em solo e planta em condições tropicais**. 1. ed., Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1999.

OLSEN, S.R.; COLE, C.V.; WATENABE, F.S.; DEAN, L.A. Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate. 1954. *In*: SILVA, F.C. & RAIJ, B.van. Disponibilidade de fósforo em solos avaliada por diferentes extratores. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. Brasília, v.34, n.2, p.267-288, fev. 1999.

PERLIN, A. S.; HAMER, G. K. Characterization of carbohydrate polymers by carbon-13 NMR spectroscopy. Carbon-13 NMR in **Polym. Sci.** ACS. Sympos., p. 123-145, 1979.

RAIJ, B. van. & BATAGLIA, O. C. Análises de laboratório. *In*: OLIVEIRA, A. J. de; GARRIDO, W. E.; et al. **Métodos de pesquisa em fertilidade do solo**. Brasília: EMBRAPA-SEA, 1991. 392 p.

RAIJ, B. van. Et al. **Análise química do solo para fins de fertilidade**. Fundação Cargil, Campinas, 1987.

RAIJ, B. van. **Fertilidade do solo e adubação**. Editora Agronômica Ceres, São Paulo, 1991. p. 181 – 203.

RAIJ, B. van; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas, Instituto Agrônomo, 2001.

RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A. & SILVA, N.M. da. Extraction of phosphorus, potassium, calcium and magnesium from soils by na ion-exchange resin

procedure. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**. New York. v.17, n.5, p. 547-566. 1986.

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

ROBERTS, G. A. F. **Chitin chemistry**. 1 ed. London: The Macmillan Press Ltd., 1992.

RORRER, G.L.; HSIEN, T. Y. Synthesis of porous-magnetic chitosan beads for removal of cadmium ions from waste water. **Am. Chem. Sci. - Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 32, p. 2170-2178, 1993.

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

SCIVITTARO, V.B.; BOARETTO, A.E. & MURAOKA, T. Dinâmica do fósforo de fertilizantes fluidos e sólidos no sistema solo-planta. *In*: VITTI, G.C. & BOARETTO, A.E. **Fertilizantes fluídos**. Piracicaba: Potafós, 1994. 343 p.

SEM TRAN, T. & GIROUX, M. Comparasion de différentes méthodes d'extraction du P assimilable em relation avec lês propriétés chimiques et physiques dès sols du Québec. **Can Journal Soil Science**. 1985, 65:35-46.

SIBBESEN, E. Simple ion-exchange resin procedure for extracting plant-available element form soil. **Plant and Soil**. The Hage, v.46, n.3, p.665-669, 1977.

SILVA, F.C. & RAIJ, B.van. Avaliação da disponibilidade de fósforo, por diversos extratores, em amostras de solos cultivados com cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. Campinas, 20: 83-90, 1996.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 5. Ed., Editora Guanabara Koogan S. A., Rio de Janeiro, 1994.

SPINELLI, V. A. **Quitosana, polieletrólito natural para o tratamento de água potável**. Florianópolis. 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Santa Catarina.

STURGEON, R. E.; BERMAN, S. S.; WILLIE, S. N. Preconcentration of trace elements from seawater with silica immobilized 8-hidroxiquinoline. **Anal. Chem. Ver.**, v. 53, p. 2337-2344, 1981.

TAN, C. S.; KHOR, E.; TAN T. K.; WONG, S. M. The degree of deacetylation of chitosan: advocating the first derivate UV-spectrophotometry method of determination. *Talanta*, v. 45, p. 713-719, 1998. Apud PETERS, M. G. Applications and environmental aspects of chitin and chitosan. **J. Mat. Sci. – PURE Appl. Chem.**, v. A32, p. 629-640, 1995.

WILKINSON, G. N. Statistical estimations in enzima kinetic. **Biochem. J.** v. 80, p. 234-332, 1961.

YANG, T. C.; ZALL, R. R. Absorption of metals by natural polymers generated from seafood processing wastes. **Ind. Eng. Chem. Res. Div.**, v. 23, p. 168-172, 1984.

YOSHIDA, H.; OKAMOTO, A.; KATAOCA, T. Adsorption of acid dye on cross-linked chitosan fibers: equilibria. **Chemical Engineering Science**, v. 48, n. 12, p. 2267-2272, 1993.

YOSHIDA, H.; TAKEMORI, T. Adsorption of direct dye on cross-linked chitosan fiber: breakthrough curve. **Wat. Sci. Tech.**, v. 35, n. 7, p. 29-39, 1997.

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