



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**IMOBILIZAÇÃO DE QUITOSANA EM SÍLICA GEL PARA O ESTUDO  
DA ADSORÇÃO DE Cr (VI) NA INTERFACE SÓLIDO-LÍQUIDO.  
EFEITO DAS CONDIÇÕES DE REAÇÃO  
E MODELO DE ADSORÇÃO**

*Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da  
Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para obtenção do  
título de Mestre em Química*

Renata da Silva Mello

Orientador: Prof. Mauro C. M. Laranjeira

Co-orientadora: Profa. Haidi D. Fiedler

**Florianópolis**

2006

**Renata da Silva Mello**

IMOBILIZAÇÃO DE QUITOSANA EM SÍLICA GEL PARA O ESTUDO  
DA ADSORÇÃO DE Cr (VI) NA INTERFACE SÓLIDO-LÍQUIDO.  
EFEITO DAS CONDIÇÕES DE REAÇÃO  
E MODELO DE ADSORÇÃO

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

Florianópolis, 23 de fevereiro de 2006.

---

Prof. Faruk José Nome Aguilera  
Coordenador do Programa

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Mauro C. M. Laranjeira  
Orientador

---

Prof. Valfredo T. Fávere

---

Prof. Luiz Fernando Probst

---

Profa. Tereza Cristina Rozzone de Souza

---

Profa. Haidi D. Fiedler  
Co-orientadora

Aos meus pais, Roberto e Maria Cecília, que estão acima de qualquer elogio que eu possa fazer, dedico esse trabalho, mesmo sabendo que não é nada perto do que já fizeram e fazem por mim. Enquanto estiverem sentindo orgulho de mim, posso dizer que um dos meus objetivos esta sendo alcançado.

## Agradecimentos

Agradeço ao professor Mauro Laranjeira pela amizade cultivada desde a graduação, ensinamentos transmitidos e pela confiança em mim depositada.

À professora Haidi, pela orientação, amizade, por acreditar em mim, muitas vezes mais do que eu mesma e por ter me acolhido em seu laboratório, sempre nos ajudando a resolver problemas como se estes fossem dela.

Ao professor Faruk Nome, pelos ensinamentos transmitidos e por desempenhar um papel imenso no desenvolvimento deste trabalho.

Aos demais professores do Departamento de Química que contribuíram para a minha formação.

À banca examinadora pela participação.

Aos funcionários da secretaria de Pós-graduação.

Agradeço à Deus por absolutamente tudo o que tenho, principalmente minha família e pelo conforto nas piores horas.

Aos meus pais, que são as pessoas que tornaram tudo isso possível, pois sempre me apoiaram em todos os sentidos e mesmo estando tão longe, continuam sempre tão perto, nunca deixando de acreditar em mim.

Aos meus avós, Pedro (*in Memoriam*) e Maria (*in Memoriam*), por todo o amor e pelo exemplo de garra e dignidade que sempre nos deram.

Aos meus irmãos, Roberto, Rodrigo e Natália pelo amor, apoio, e companheirismo em todas as horas.

Aos colegas e amigos do laboratório 210 e 203, Gizelle, Evandro, Jânio, Tiaguinho, e, em especial ao Aloísio (sem o qual este trabalho não iria ser possível) pela amizade, solidariedade, participação neste trabalho, e por tornar nosso ambiente mais do que de trabalho, um lugar agradável de se estar.

Ao Fabio, por ser tão maravilhoso sempre.

À Daniela, Deise, Cris, Giselle e Marcelo pela amizade, por agüentar meu mau-humor, e pelo apoio incondicional.

A Capes pelo suporte financeiro.

## Resumo

O presente trabalho descreve a remoção de espécies iônicas de uma solução aquosa por um material misto preparado, cujos componentes são sílica gel e quitosana (SQTS) com partículas de diâmetros  $< 0,063$  mm e área superficial determinada por BET de  $117 \text{ m}^2/\text{g}$ . As espécies selecionadas, devido a sua importância ambiental, foram as de Cr(VI). Para descrever a adsorção dessas espécies no adsorvente quitosana imobilizada em sílica foram utilizados modelos de complexação superficiais, que estendem o modelo de associação de íons da química de soluções aquosas. A análise de TGA mostrou que a temperatura de decomposição da SQTS foi de  $321,2 \text{ }^\circ\text{C}$ , que é semelhante à da quitosana.

As titulações potenciométricas da superfície da SQTS, utilizando uma aproximação de 2 sítios tituláveis, num plano equivalente, no modelo da dupla camada e os programas de ajuste FITEQL 4.0, permitiu estimar que a carga superficial é positiva para valores de  $\text{pH} < 10$  e atinge um patamar em  $\text{pH} \approx 5,5$ . Os dados ajustados utilizando o programa FITEQL 4.0 permitem calcular um valor de  $\text{pK}_a = 10,49$  para o equilíbrio de protonação da quitosana na superfície, que devido ao efeito da carga superficial aparece como um  $\text{pK}_a$  macroscópico na região de 5 - 6. Como consequência, a quitosana adsorvida em sílica gel adsorve eficientemente ânions para  $\text{pH} < 5,5$ . No caso da adsorção de espécies de Cr(VI) ou outros ânions sobre SQTS, os resultados podem ser quantitativamente justificados utilizando o Modelo da Tripla Camada. A medida que a concentração do eletrólito de fundo aumenta, a capacidade de adsorção de Cr(VI) diminui e isto ocorre provavelmente devido a competição entre cloreto e/ou acetato por Cr(VI). Este é um fenômeno típico de adsorção em camada externa, o qual é normalmente observado em colunas de troca iônica.

Conforme descrito, a afinidade do Cr(VI) pelos sítios de sílica é muito baixa (Fritzen et al., 2005) e, a quitosana é responsável pelos efeitos de adsorção observados em sistemas de titulação potenciométrica, de experimentos em batelada ou em colunas cromatográficas. A adsorção de espécies como Cr(VI) são reversíveis e adicionando cloreto, o Cr(VI) é removido da superfície.

## Abstract

The present work describes the removal of ionic species from an aqueous solution with a mixed material prepared with silica gel and chitosan (SQTS) with particle diameters of 0.063 mm or less and the superficial area determined by BET adsorption was 117 m<sup>2</sup>/g. The selected species was Cr(VI) due its environmental importance. To describe the adsorption of Cr(VI) species in the surface of chitosan-coated silica, surface complexation models have been used, and the results extend the association model of ions normally used in the chemistry of aqueous solutions. TG analysis showed that the decomposition temperature of SQTS was 321.2 °C, which is similar to chitosan.

Potentiometric titration of the SQTS surface using an approach of 2 titrable sites, in an equivalent surface, and a double layer model in the FITEQL 4.0 data treatment program, shows that the surface charge is positive for values of pH < 10 and reaches a plateau in pH 5.5.

The same data was adjusted using the FITEQL 4.0 program and allowed us to calculate a value of pK<sub>a</sub> = 10.49 for chitosan protonation equilibrium on surface. It is important to notice that, due the effect of the surface charge, it appears as if it was a macroscopic pK<sub>a</sub> in the range of 5 to 6. As consequence, efficiently adsorption of anions on chitosan-coated silica occurs in pH below 5.5.

In the case of Cr(VI) species or others anions adsorption on SQTS, the results can quantitatively be justified using the Triple Layer Model for data treatment. It should be noted that increasing the electrolyte concentration, the capacity of Cr(VI) adsorption decreases and this is probably due to the competition between chloride and/or acetate with Cr(VI). This is a typical phenomenon of outer layer adsorption, with behavior typically observed in ionic exchange columns.

As described previously, the affinity of Cr(VI) with silica is extremely low (Fritzen et al., 2005), and chitosan is responsible for the observed adsorption effect in potentiometric titration systems, batch experiments and chromatographic columns. Cr(VI) adsorption is totally reversible and adding chloride, it can be removed from the surface.

## Lista de símbolos e abreviaturas

|                         |   |
|-------------------------|---|
| CONAMA                  | Conselho Nacional do Meio Ambiente                              |
| %                       | percentual  |
| UV                      | ultravioleta  |
| $\lambda$               | Comprimento de onda   |
| QTS                     | Quitosana   |
| SQTS                    | Quitosana adsorvida na sílica                                   |
| MCS                     | Modelos de complexação superficiais                             |
| $\equiv\text{SG}^n$     | grupo superficial arbitrário com carga n                        |
| $K^+_{\text{int}}$      | Constante de estabilidade para a adsorção de próton em um sítio |
| $\Delta G_{\text{ads}}$ | Energia livre de adsorção                                       |
| R                       | Constante universal dos gases                                   |
| T                       | Temperatura   |
| F                       | Constante de Faraday  |
| $\Psi$                  | Potencial superficial   |
| K                       | Kelvin  |
| $\sigma_p$              | Densidade de carga  |
| D                       | Constante dielétrica da água                                    |
| $\epsilon_0$            | Permissividade no vácuo   |
| C                       | Concentração molar do eletrólito                                |
| Z                       | Carga iônica  |
| K                       | Parâmetro de Debye  |
| I                       | Força iônica  |
| $K^{-1}$                | Espessura da dupla camada                                       |
| IHP                     | Plano interior de Helmholtz                                     |
| OHP                     | Plano exterior de Helmholtz                                     |
| DLM                     | Modelo da dupla camada  |
| TLM                     | Modelo da tripla camada   |
| $C_1$ e $C_2$           | Densidades de capacitância                                      |
| $C_i$                   | Concentração das espécies i                                     |

|                         |  |
|-------------------------|--|
| $K_i$                   | Constante de formação para a espécie $i$                   |
| $a_{ij}$                | Coeficiente estequiométrico do conjunto $j$ na espécie $i$ |
| $X_j$                   | Concentração livre do componente $j$                       |
| $Y_j$                   | Resíduo ou erro no balanço de massa                        |
| $T_j$                   | Concentração total do componente $j$                       |
| $Z$                     | Expressão do jacobiano                                     |
| $\epsilon$              | Critério de convergência                                   |
| $M^{m+}$                | Metal com carga $m+$                                       |
| $L^{-}$                 | Ligante com carga $l^{-}$                                  |
| $C^{+}$                 | Cátion do eletrólito de fundo                              |
| $A^{-}$                 | Anion do eletrólito de fundo                               |
| $A_i$                   | Atividade de um íon $i$                                    |
| $F_i$                   | Coeficiente de atividade                                   |
| $N_s$                   | Densidade de sítios  |
| $S$                     | Área específica  |
| $EC$                    | Densidade mássica de sítios                                |
| $N$                     | Número de Avogadro   |
| $C_a$                   | Concentração de ácido adicionado                           |
| $C_b$                   | Concentração de base adicionada                            |
| $\Gamma$                | Concentração superficial                                   |
| BET                     | Isoterma de Brunauer-Emmet-Teller                          |
| $m\Omega\text{cm}^{-1}$ | Miliohm por centímetro                                     |



## Lista de Figuras

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 1.</b> Estrutura da quitina, quitosana e celulose .....   | 5  |
| <b>Figura 2.</b> Comportamento do cromo no ambiente .....   | 7  |
| <b>Figura 3.</b> Representação esquemática da interface óxido metálico e solução aquosa, descrevendo as diferentes camadas e espécies iônicas.....                                      | 10 |
| <b>Figura 4.</b> Estrutura da interface para o modelo da camada difusa (DLM) .....  | 21 |
| <b>Figura 5.</b> Estrutura da interface para o modelo da tripla camada (TLM). .....   | 22 |
| <b>Figura 6.</b> Espectro de absorção de radiação eletromagnética obtido de uma solução $5 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> de K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> . ..... | 32 |
| <b>Figura 7.</b> Curva de calibração de Cr(VI) para o método direto. ....   | 32 |
| <b>Figura 8.</b> Esquema geral da metodologia para adsorção de Cr(VI) em um dado adsorvente. ....   | 33 |
| <b>Figura 9.</b> Esquema do procedimento adotado para titulação das suspensões de sílica e SQTs. ....   | 34 |
| <b>Figura 10.</b> Esquema utilizado para adsorção em leito fixo. ....   | 36 |
| <b>Figura 11.</b> Espectro na região do infravermelho da QTS, sílica e SQTs.....  | 38 |
| <b>Figura 12.</b> Curvas termogravimétricas de TGA para a QTS e para a SQTs.....  | 39 |
| <b>Figura 13.</b> Curvas de titulação da sílica, SQTs e do branco .....   | 40 |
| <b>Figura 14.</b> Curva de titulação na forma de (Ca-Cb) vs pH.....   | 43 |
| <b>Figura 15.</b> Comportamento da superfície do sólido como função do pH. ....   | 44 |
| <b>Figura 16.</b> Carga superficial (C/m <sup>2</sup> ) em função do pH. ....   | 44 |
| <b>Figura 17.</b> Curva de titulação na forma de (Ca-Cb) vs pH.....   | 45 |
| <b>Figura 18.</b> Comportamento da superfície do sólido como função do pH. ....   | 47 |
| <b>Figura 19.</b> Carga superficial para SQTs (C/m <sup>2</sup> ) em função do pH. ....   | 47 |
| <b>Figura 20.</b> Diagrama de distribuição de espécies de Cr(VI) em função do pH ([Cr(VI)]=0,1 mol.L <sup>-1</sup> ) e força iônica igual a zero.....                                   | 50 |
| <b>Figura 21.</b> Esquema para interação de Cr(VI) com o grupo amônio da quitosana. ....  | 50 |
| <b>Figura 22.</b> Quantidade de Cr(VI) adsorvido em função da variação na concentração dos tampões utilizados, cloreto (pH=2) e acetato (pH=4).....                                     | 51 |
| <b>Figura 23.</b> Isotermas de adsorção de espécies de Cr(VI) sobre sílica. ....  | 52 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 24.</b> Isotermas de adsorção de espécies de Cr(VI) sobre SQTS variando a concentração de tampão KCl/HCl, pH=2. Os experimentos foram realizados utilizando 1,0 g de SQTS em 25,0 mL de solução. ....   | 53 |
| <b>Figura 25.</b> Isotermas de adsorção de espécies de Cr(VI) sobre SQTS variando a concentração de tampão acetato, pH=4. Os experimentos foram realizados utilizando 1,0 g de SQTS em 25,0 mL de solução. ....   | 54 |
| <b>Figura 26.</b> (a) Espectro de uma solução de Cr(VI) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e da mesma solução após passagem por colunas de sílica e SQTS. (b) Espectros das alíquotas e solução de Cr(VI) $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ passadas através da coluna de SQTS. .... | 56 |
| <b>Figura 27.</b> Variação da concentração de Cr(VI) retido na coluna de SQTS em função do tempo de eluição ou do volume de eluição. ....   | 57 |
| <b>Figura 28.</b> [Cr(VI)] adsorvido na SQTS e [Cr(VI)] livre em função do volume de eluição (mL). ....   | 58 |
| <b>Figura 29.</b> Espectro de uma solução de Cr(VI) $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e das diferentes alíquotas coletadas da coluna contendo SQTS, usando KCl $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ como eluente .....  | 58 |

## Lista de Tabelas

|   |    |
|---|----|
| <b>Tabela 1.</b> Equações que definem os modelos de 1 pK e 2 pK .....   | 13 |
| <b>Tabela 2.</b> Estequiometria do problema de equilíbrio para o modelo da dupla<br>camada (DLM) .....              | 24 |
| <b>Tabela 3.</b> Estequiometria do problema de equilíbrio para o modelo da Tripla<br>Camada .....                   | 25 |
| <b>Tabela 4.</b> Valores ajustados dos parâmetros superficiais para a sílica.....                                   | 43 |
| <b>Tabela 5.</b> Valores ajustados dos parâmetros superficiais para a SQTS.....                                     | 46 |
| <b>Tabela 6.</b> Comparação entre os parâmetros dos sistemas estudados (titulação e<br>batelada) para a sílica..... | 48 |
| <b>Tabela 7.</b> Valores ajustados dos parâmetros superficiais para a sílica.....                                   | 51 |
| <b>Tabela 8.</b> Comparação entre os parâmetros dos sistemas estudados (titulação e<br>batelada) para a SQTS. ....  | 52 |
| <b>Tabela 9.</b> Valores ajustados dos parâmetros superficiais para a SQTS.....                                     | 54 |

## Sumário

|   |     |
|---|-----|
| Resumo  | v   |
| Abstract  | vi  |
| Lista de símbolos e abreviaturas                              | vii |
| Lista de Figuras  | ix  |
| Lista de Tabelas  | xi  |
| 1 Introdução  | 1   |
| 1.1 A interface sólido-solução no meio natural                | 2   |
| 1.2 Imobilização de quitosana em sílica gel                   | 4   |
| 1.3 Biopolímero quitosana (QTS)                               | 4   |
| 1.4 Mecanismos de interação de íons metálicos com a quitosana | 6   |
| 1.5 Cromo (VI) e seu comportamento em sistemas aquosos        | 6   |
| 1.6 Processos de adsorção em solução                          | 8   |
| 1.7 Modelos de complexação superficiais                       | 11  |
| 1.7.1 Aspectos gerais dos modelos                             | 12  |
| 1.7.2 Modelo da Dupla Camada (DLM)                            | 20  |
| 1.7.3 Modelo da Tripla Camada (TLM)                           | 21  |
| 1.8 Solução numérica do problema de equilíbrio                | 22  |
| 1.8.1 Força iônica e coeficientes de atividade                | 26  |
| 2 Objetivos   | 27  |
| 2.1 Objetivos Específicos                                     | 27  |
| 3 Parte experimental  | 28  |
| 3.1 Equipamento e aparatos analíticos                         | 28  |
| 3.2 Limpeza da vidraria                                       | 29  |
| 3.3 Soluções e Reagentes                                      | 29  |
| 3.3.1 Solventes e reagentes utilizados                        | 29  |
| 3.4 Preparação do material de sílica com quitosana            | 30  |
| 3.5 Procedimentos analíticos                                  | 31  |
| 3.5.1 Determinação de Cr(VI)                                  | 31  |
| 3.5.2 Obtenção da curva de calibração do método direto        | 31  |
| 3.5.3 Adsorção do Cr (VI)                                     | 33  |

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 3.6   | Titulações Potenciométricas .....                 | 34 |
| 3.7   | Adsorção em leito fixo.....                       | 35 |
| 4     | Resultados e Discussão                            | 37 |
| 4.1   | Caracterização do material .....                  | 37 |
| 4.1.1 | Análise na região do infravermelho .....          | 37 |
| 4.1.2 | Análise térmica de TGA .....                      | 39 |
| 4.2   | Titulações potenciométricas superficiais.....     | 39 |
| 4.2.1 | Estudos com a sílica .....                        | 41 |
| 4.2.2 | Estudos com a SQTS.....                           | 45 |
| 4.3   | Estudos em bateladas .....                        | 48 |
| 4.3.1 | Adsorção de espécies de Cr(VI) sobre sílica ..... | 50 |
| 4.3.2 | Adsorção de espécies de Cr(VI) sobre SQTS.....    | 52 |
| 4.4   | Experimentos em coluna .....                      | 55 |
| 5     | Conclusões  | 59 |
|       | Referências bibliográficas                        | 60 |

## 1 Introdução

No presente trabalho estuda-se a preparação de um material híbrido cujos componentes são quitosana e um óxido semi-metálico (sílica gel) que será utilizado para: i) aumentar a compreensão dos processos de distribuição de espécies iônicas em sua superfície (Nome et al., 2001; Westrup et al., 2005); ii) estudar a termodinâmica de adsorção de espécies iônicas e criação de um modelo de distribuição dessas espécies na interface sólido/solução aquosa e iii) analisar a distribuição de espécies superficiais, quer seja na sílica gel ou no polímero, através de titulações potenciométricas, para poder formular quantitativamente o processo de adsorção e distribuição de espécies de oxianions de Cr(VI), em diferentes condições experimentais. Este tipo de estudo permite a compreensão de como a presença de filmes orgânicos em meios naturais pode afetar a biodisponibilidade de espécies químicas potencialmente tóxicas, assim como possibilitar a utilização de novos arranjos de colunas cromatográficas.

Como suporte sólido para preparação do material utiliza-se sílica gel,  $\text{SiO}_2$ , com partículas de tamanho 0,063-0,200 mm. Cabe informar que o suporte sólido tem como finalidade aumentar a superfície efetiva de contato entre as espécies e a fase estacionária e deve apresentar grande superfície específica, ser inerte, não apresentar interação química com a amostra, possuir partículas com tamanho e forma uniforme e ainda resistência mecânica. Portanto, é muito similar às substâncias usadas como suporte sólido nas colunas cromatográficas (Armstrong & Nome, 1981; Cienfuegos & Vaitsman, 2000).

Para poder acompanhar este trabalho é necessário revisar uma série de conhecimentos específicos os quais apresentam-se a seguir.

## 1.1 A interface sólido-solução no meio natural

Por muito tempo, considerou-se que a diluição de um poluente na água ou na atmosfera, inevitavelmente levaria a diluição do mesmo e estaria sujeito ao ataque microbial, fotoquímico e outros tipos de degradação e, como resultado, o nível de concentração do poluente sofreria transformação natural para níveis não tóxicos. No entanto, espécies persistentes, isto é, biodegradáveis ou não, como por exemplo, espécies iônicas metálicas e não-metálicas, mostram um comportamento em sistemas aquáticos que é altamente complexo. Isto é devido ao grande número de possíveis interações com componentes definidos como dissolvidos e/ou particulados e, somado a isto, o sistema está geralmente em condições de não-equilíbrio. Muitas espécies sofrem precipitação em meio aquoso, portanto encontram-se em elevadas concentrações nos sedimentos. Assim, os sedimentos são considerados um depósito de espécies persistentes, e estas estarão sujeitas a voltarem a forma original dissolvida de acordo com as mudanças que o meio natural está constantemente sofrendo (Salomons & Förster, 1984, Fiedler et al., 1994).

Para definir os riscos de contaminantes no meio natural, em geral utilizam-se modelos quantitativos empíricos ou matemáticos, que devem reconhecer que quase todos os processos ambientais são dinâmicos. Devido à complexidade e multiplicidade dos processos que influenciam os contaminantes no meio natural, não é possível desenvolver modelos gerais que quantitativamente descrevam todos os processos e efeitos que estão envolvidos naturalmente. Para o caso específico das espécies iônicas metálicas e não-metálicas é de interesse gerar modelos que descrevam os diferentes processos físico-químicos que estão presentes no estudo da movimentação e distribuição de metais, principalmente na interface sólido-líquido (Brown Jr, 2001; Nome et al., 2001). No meio aquático, há uma quantidade muito grande de partículas coloidais em suspensão e, dependendo das condições do meio, os fenômenos observados em superfícies adquirem maior importância para determinado sistema, principalmente na proporção que aumenta a relação entre a extensão da superfície e a quantidade

de espécies iônicas que ela pode fixar (Salomons & Förster, 1984; Brown Jr, 2001).

A composição química observada em uma água natural é o resultado de uma variedade de reações químicas e de processos físico-químicos. A classificação química das águas naturais pode ser influenciada por reações ácido-base, processos gás-solução, precipitação e dissolução de fases sólidas, reações de coordenação de íons metálicos e ligantes, reações de redução-oxidação e processos de adsorção-dessorção em interfaces. Os fenômenos interfaciais são particularmente importantes para o caso de estudos no meio ambiente porque a maioria dos processos químicos que acontecem na natureza ocorre nas interfaces (Stumm & Morgan, 1970; Manahan, 1994).

Ligantes orgânicos e inorgânicos, interações via adsorção física ou química, reações de precipitação e/ou co-precipitação, ou processos bioquímicos podem ser utilizados para o tratamento de águas ou de superfícies contaminadas com metais. Particularmente, a adsorção de metais possui um papel importante em muitos processos tecnológicos, tais como preparação de materiais cerâmicos e na indústria do couro (Manahan, 1994; Fritzen, 2002).

Com respeito aos compostos inorgânicos, estes são compostos de diversos tipos, que variará de acordo com as rochas típicas da região e o clima. Junto com estes elementos existem quantidades significativas de carbonato de cálcio e sais de outros tipos, como óxidos, sulfatos e fosfatos de magnésio, ferro, potássio, sódio, etc. Todo este conjunto denomina-se esqueleto mineral do sedimento. Já os compostos orgânicos estão representados pelos seres vivos de diversos tipos e pela matéria orgânica morta. O material orgânico, em geral está dividido em humos jovem e humos bruto, sendo formado por restos de vegetais e animais. Ainda subdivide-se em humos elaborado, que é a substância orgânica resultante da decomposição ou putrefação total do humos jovem pelas bactérias, fungos, etc; no conjunto, formam um material negro que é uma mistura de derivados nitrogenados (como amoníaco e nitratos), hidrocarbonetos, celulose, etc. Grande parte destes compostos possuem caráter ácido e se denominam ácidos húmicos, formando sais com elementos minerais e, contribuem para alterar e movimentar a



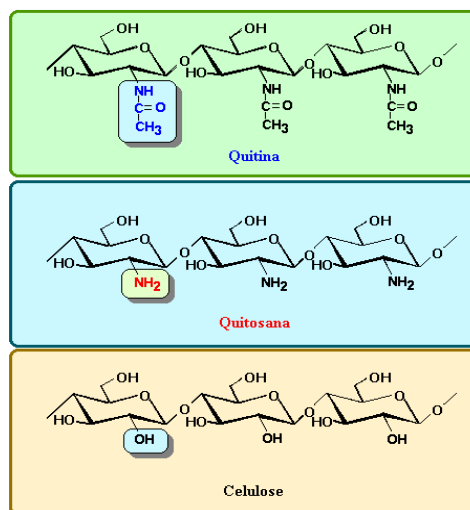
fração inorgânica, além do que já é movimentada pelas forças relacionadas com o intemperismo (Manahan, 1994, Fiedler et al., 1999).

## 1.2 Imobilização de quitosana em sílica gel

A modificação da sílica com quitosana podem ter aplicações na síntese de novos materiais utilizando compostos orgânicos e inorgânicos, que tem um papel fundamental na nanotecnologia (Landskron & Ozin, 2004). Através de processos de organofuncionalização da superfície de óxidos metálicos, como sílica e alumina, é possível inserir uma variedade de funções orgânicas que permanecem ancoradas no suporte. Este tipo de material pode facilitar a remoção de metais de soluções aquosas. Assim, várias atividades acadêmicas ou tecnológicas com o uso dos óxidos metálicos funcionalizados podem ser exploradas. A sílica funcionalizada encontra principalmente aplicações tais como fase estacionária para cromatografia ou suporte para materiais com propriedades catalíticas (Armstrong & Nome, 1981). Um exemplo importante do seu uso consiste na imobilização de moléculas que podem agir como agentes seqüestrantes para metais (Armstrong & Nome, 1981).

## 1.3 Biopolímero quitosana (QTS)

A quitosana obtida a partir da reação de desacetilação parcial da quitina em soluções alcalinas concentradas, é um copolímero constituído de unidades  $\beta(1\rightarrow4)$ -2-amino-2-desoxi-D-glicopirranose e  $\beta(1\rightarrow4)$ -2-acetamido-2-desoxi-D-glicopirranose. 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. A **Figura 1** ilustra a estrutura da quitina, quitosana e celulose (Josué, 2002).



**Figura 1.** Estrutura da quitina, quitosana e celulose (Josué, 2002).

A quitosana é insolúvel em água, porém se dissolve em soluções ácidas diluídas tais como ácido acético, ácido fórmico, ácidos minerais, bem como em outros solventes orgânicos, produzindo uma solução viscosa uma vez que soluções aquosas ácidas protonam os grupos  $\text{NH}_2$  da cadeia polimérica, produzindo um polícatión e a mútua repulsão entre cadeias do polícatión, determina a dissolução do polímero (Kimura, 1999). Os grupos amino fortemente reativos, devido a presença dos pares eletrônicos livres no átomo de nitrogênio, são os responsáveis pela ligação do cátion metálico por um mecanismo de quelação. Entretanto, os grupos amino são facilmente protonados em solução ácida. Por esta razão, a protonação destes grupos pode causar uma atração eletrostática por compostos aniônicos, por ânions metálicos ou corantes aniônicos (Spinelli, 2005). A quitosana apresenta características importantes, tais como: biocompatibilidade, hidrofílicidade, biodegradabilidade, propriedades antibactericidas e bioatividade; sua utilização não traz toxicidade ao corpo humano, sendo por isso muito utilizada em sistemas de liberação de fármacos (Liu et al., 2004). Quitosana também mostra propriedades promissoras em membranas para ultrafiltração e osmose-reversa (Liu et al., 2004; Mello et al., 2006).

As microesferas de quitosana possuem algumas desvantagens, tais como propriedades mecânicas insatisfatórias, alto grau de intumescimento e são

solúveis em condições ácidas. Vários trabalhos têm sido feitos para contornar essas desvantagens, como recobrir a superfície da sílica gel com quitosana, seguido de reticulação (Xi et al., 2004).

#### **1.4 Mecanismos de interação de íons metálicos com a quitosana**

Com relação ao mecanismo de interação na adsorção de Cr(VI) pela quitosana, aceita-se que os grupos amino sejam os principais sítios ativos para adsorção dos íons metálicos, embora os grupos hidroxila (principalmente na posição do C-3) possam contribuir para esta adsorção.

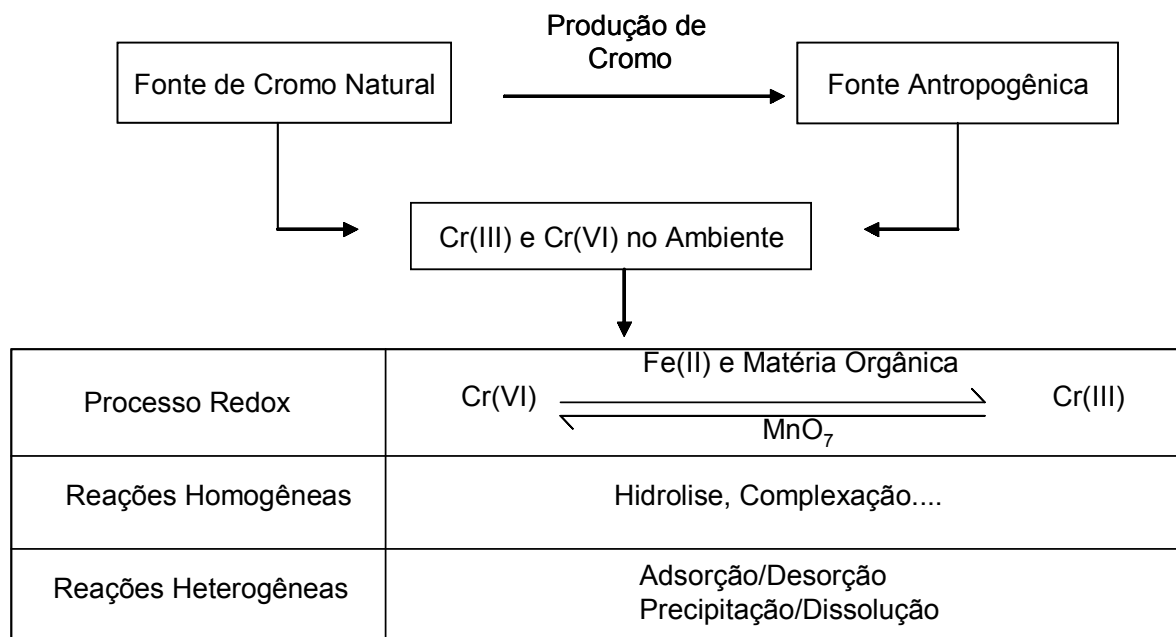
Os mecanismos podem ser quelação e troca iônica/atração eletrostática. Estas interações dependem do metal, do pH e da matriz da solução (Spinelli, 2005).

Guibal et al. (1999) descreveu a adsorção de molibdato por microesferas de quitosana reticulada utilizando sistema em batelada e em coluna. Do estudo concluiu-se que para o sistema em batelada, a capacidade de adsorção pode atingir 700 mg/g. Os efeitos da concentração do metal, velocidade de fluxo e tamanho da coluna foram investigados e devido aos mecanismos de difusão a concentração ótima variou de 50 a 100 mg L<sup>-1</sup>. Dantas Castro et al. (2001) descreveu a adsorção de cromo pela quitosana impregnada com micro-emulsão. No estudo, as isotermas apresentaram comportamento semelhante e a capacidade do adsorvente aumentou com a temperatura.

#### **1.5 Cromo (VI) e seu comportamento em sistemas aquosos**

A importância do estudo de remoção das espécies de cromo, especialmente Cr (VI), de sistemas aquáticos deve-se ao seu comportamento no ambiente (**Figura 2**). As diferentes espécies de cromo mostram solubilidades variáveis e são susceptíveis a várias reações na interface sólido-água como, por

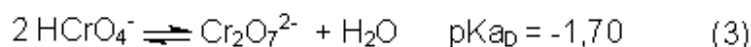
exemplo, processos redox e reações homogêneas e heterogêneas (Weckhuysen et al., 1996).



**Figura 2.** Comportamento do cromo no ambiente (Weckhuysen et al., 1996).

O cromo ocorre em ambientes naturais como Cr (VI) e Cr (III), de forma antropogênica ou proveniente de uma fonte natural. Uma pequena quantidade de Cr(III) é conhecida por ser um nutriente essencial para humanos, bem como importante para o metabolismo da glicose (Felter & Dourson, 1997). Entretanto, Cr(VI) é um conhecido carcinogênico humano, que pela inalação pode provocar dermatite alérgica, perfuração no septo nasal e bronquites. Quando ingerido, pode-cause sérias conseqüências na saúde, incluindo tumores, úlceras e alteração na cadeia do DNA (Brigatti et al., 2000). Concentrações tóxicas de Cr (VI) são encontradas em efluentes industriais e em alguns ambientes geoquímicos. Como contaminante, o Cr (VI) pode ser encontrado em sedimentos (Milacic & Stupar, 1995) e em água atmosférica (Seigneur & Constatinou, 1995).

As principais espécies de Cr (VI) presentes em soluções aquosas são os íons bicromato ( $\text{HCrO}_4^-$ ), cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) e dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), além de ácido crômico ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ), que existe em meio ácido concentrado (Fritzen, 2005). Os equilíbrios químicos que descrevem a espécie Cr (VI) em soluções são:



Baes & Mesmer (1976), considerando estas equações, indicam que as concentrações relativas das diferentes espécies de Cr (VI) dependem da concentração total de Cr (VI) e da acidez da solução. Segundo Sena et al. (2001) é possível propor algumas linhas gerais para a existência e predominância das espécies de Cr (VI). O ácido crômico só deve predominar em soluções de pH abaixo de zero;  $\text{HCrO}_4^-$  predomina na faixa de pH entre 1 e 6 e, acima de uma certa concentração deste íon (em torno de  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ), deve coexistir com  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  em valores de pH acima de 8, deve existir majoritariamente como  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

## 1.6 Processos de adsorção em solução

Muitos experimentos têm estudado a co-adsorção de metais e ânions orgânicos em materiais como argilas. Interações de íons solvatados com sólidos podem ser modelados por uma relação básica empírica de partição do soluto entre as fases mineral e aquosa. Os modelos empíricos de adsorção têm sido muito utilizados em sistemas naturais, mas esta aproximação é muito limitada em termos de prever e entender as reações e mecanismos envolvidos. Um método mais interessante de modelagem está baseado na análise dos equilíbrios químicos envolvidos. Em tais sistemas, reações superficiais adotam o formalismo de reações de associação de íons em solução como uma representação de reações de adsorção na interfase água-mineral (Delolme, 2004).

Além das interações geoquímicas e modelagem através de bateladas, vários modelos de transporte de solutos reativos tem sido desenvolvidos considerando os efeitos de difusão, dispersão, convecção, sorção, produção e decaimento, simultaneamente. O modelo de convecção dispersão é o mais utilizado para modelar o movimento de soluto através dos solos (Delolme, 2004).

A maioria destes efeitos no transporte estão relacionados com fenômenos físicos de vários tipos e têm sido discutidos detalhadamente (Choy & Reible, 1999).

Segue na continuação uma descrição dos processos físico-químicos relacionados com o fenômeno de adsorção em superfícies sólidas.

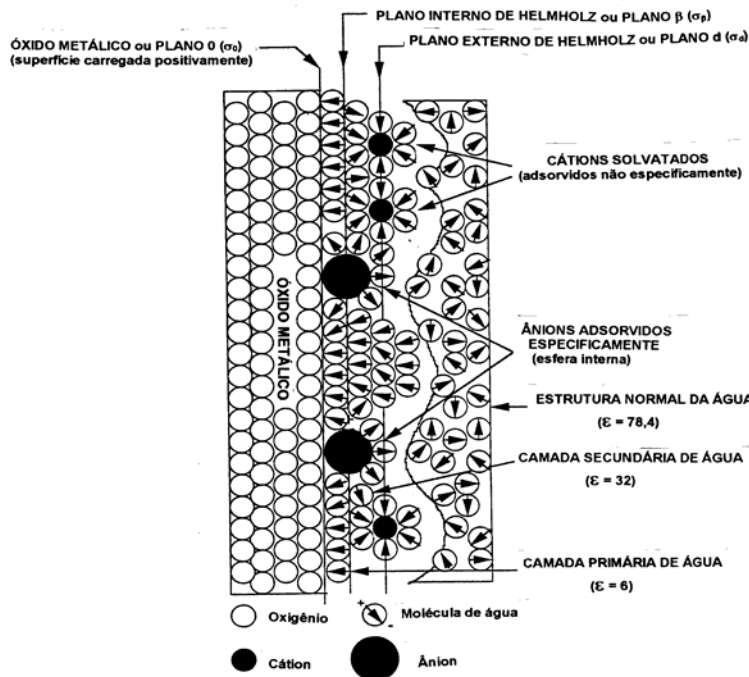
Especificamente em relação aos óxidos minerais, a grande maioria dos processos observados neste tipo de superfícies sólidas deve-se ao fato de que as mesmas adquirem uma carga superficial quando postos em contato com meio aquoso. Existem três caminhos principais pelos quais a carga superficial pode ser originada:

1. Por reações químicas na superfície, já que muitas superfícies de sólidos contêm grupos funcionais ionizáveis:  $-OH$ ;  $-COOH$ ,  $-OPO_3H_2$ . A carga das partículas depende do grau de ionização (transferência de prótons) e conseqüentemente do pH do meio. Assim, a carga na superfície da sílica hidratada depende do comportamento ácido-base dos grupos silanol ( $-Si-OH$ ) que se encontram na sua superfície;

2. Por imperfeições latentes na superfície de sólidos e/ou por “reposição isomorfa” dentro da imperfeição. Por exemplo, se em alguma formação do sólido  $SiO_2$  tetraédrico, átomos de Si são substituídos por átomos de Al, se estabelece um sítio negativamente carregado;

3. Por “adsorção iônica”. De fato, é possível atrair seletivamente cátions ou ânions dependendo do pH e do ponto isoelétrico do sólido em questão, o qual é definido como o pH no qual a carga total é nula,  $pH_{PZC}$ , que no caso da sílica este valor é 2,0. Assim, para um  $pH < pH_{PZC}$  a carga será positiva e, para um  $pH > pH_{PZC}$  a carga será negativa (Shaw, 1975; Hunter, 1981).

O aparecimento de carga elétrica é devido a um complexo balanço de processos de ionização da superfície, com adsorção e dissolução dos íons. A carga superficial influencia a distribuição no meio polar dos íons próximos a ela: os íons de carga oposta (contra-íons) são atraídos pela superfície, e os de mesmo sinal (co-íons), são repelidos. Isto faz com que surja uma dupla camada elétrica, que se constitui da superfície carregada mais o meio polar, que são os contra e co-íons (Adamson, 1990; Brown Jr, 2001; Stumm & Morgan, 1996). (**Figura 3**).



**Figura 3.** Representação esquemática da interface óxido metálico e solução aquosa, descrevendo as diferentes camadas e espécies iônicas (Adamnson, 1990; Brown Jr, 2001; Stumm & Morgan, 1996).

A adsorção é um processo físico-químico no qual uma substância é acumulada na interface de um sólido e de um líquido/gás. Ainda, é necessário considerar a capacidade intrínseca que as diferentes superfícies possuem. Por exemplo, a capacidade de troca de íons, além de estar relacionado com a natureza da superfície, depende da área superficial. A substância que se acumula na interface sólido-líquido/gás, denomina-se adsorvato, que é a substância que está sendo removida pelo adsorvente, sendo este último a fase sólida na qual a adsorção ocorre (Bosco, 1997). Os mecanismos de adsorção podem ser divididos em: (i) adsorção física, quando a atração para a superfície é devida às forças de van der Waals relativamente fracas; (ii) adsorção eletrostática, quando os íons na solução são atraídos pela superfície de carga elétrica oposta; e (iii) adsorção química quando há formação de uma ligação entre as moléculas do soluto e um ou mais átomos na superfície do sólido (Drever, 1997).

Na última década, muitos esforços estão sendo feitos para modelar a adsorção de íons metálicos na superfície dos solos. Os modelos de adsorção envolvem o equilíbrio de íons metálicos entre a solução aquosa e a fase sólida. É conhecido que o fenômeno de adsorção para um dado par de íons metálicos e a superfície sólida é função principalmente da concentração do íon metálico, da concentração de outros íons e, especialmente, do pH. (Altin et al., 1998). A equação (ou representação gráfica) que relaciona a concentração de espécies adsorvidas nos sólidos e a concentração na solução é geralmente referida como isoterma.

A adsorção tem sido modelada com base semi-empírica até agora. Apesar disso, existe esforços para fazer modelagem baseada em princípios da termodinâmica. Os modelos de Langmuir e Freundlich são usados devido ao fato de serem simples e possuírem a habilidade de descrever resultados experimentais em uma grande faixa de concentrações (Altin et al., 1998).

### **1.7 Modelos de complexação superficiais**

Uma alternativa à modelagem semi-empírica são os modelos de complexação superficiais (MCS), os quais estendem o modelo de associação de íons da química de soluções aquosas para incluir a formação de complexos químicos superficiais. Estes modelos têm sido utilizados para descrever a hidrólise e adsorção de metais na superfície dos óxidos (Westall & Hohl, 1980). Os modelos de complexação superficiais incluem a formação de complexos sobre as superfícies, tratando os grupos funcionais da superfície de forma análoga a ligantes complexantes em solução. A principal diferença entre os vários modelos está na estrutura assumida dos complexos superficiais considerados, na escolha dos vários tipos de reações superficiais, dos fatores de correção eletrostática e das leis de ação de massa. Embora todos os modelos sejam distintos com relação às suas considerações sobre estrutura interfacial, todos podem ser reduzidos a



um conjunto de equações simultâneas que podem ser resolvidos numericamente (Borretzen, 2000).

Estas equações incluem:

- Equações das leis de massas para todas as reações superficiais sob consideração;
- Balanço molar para os sítios superficiais;
- Uma equação para o cálculo da carga superficial;
- Um conjunto de equações representando as limitações impostas pelo modelo da estrutura interfacial.

Cada modelo assume uma estrutura interfacial particular, resultando da consideração de vários tipos de reações superficiais e fatores de correção das equações das leis de massas (Davis & Kent, 1990).

### **1.7.1 Aspectos gerais dos modelos**

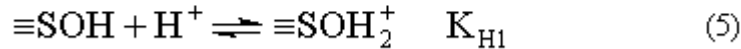
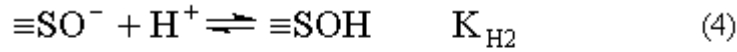
Antes da introdução dos modelos, apresentam-se três itens que são importantes no modelo final, e que dependem do comportamento ácido – base dos respectivos adsorventes:

- O mecanismo de protonação da superfície exposta em uma solução de eletrólitos;
- A estrutura da dupla camada elétrica;
- A consideração ou não da heterogeneidade superficial.

#### Mecanismo de Protonação

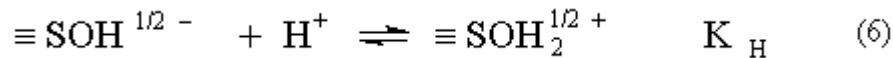
A primeira maior diferença a ser discutida é o mecanismo de protonação. Há basicamente duas opções:

A aproximação de  $2 - pK$ , a qual pode ser caracterizada pelas equações:



onde SOH é, neste caso, um grupo superficial “genérico”, o qual pode doar ou ganhar um próton. Neste mecanismo duas etapas consecutivas de desprotonação da espécie superficial  $\text{SOH}_2^+$  são consideradas. Este é o mecanismo convencional de protonação comumente encontrado em livros.

O modelo de 1 – pK que é caracterizado por uma etapa de desprotonação:



Nos casos onde o modelo 1 – pK é usado, o sistema é considerado com apenas um sítio superficial, que deve ser considerado como genérico. O formalismo de 1 – pK deve ser interpretado como uma simplificação de uma realidade muito complexa, mas com uma redução significativa dos parâmetros ajustáveis. Neste caso, a segunda desprotonação para as espécies  $\text{SOH}^{1/2-}$  (i.e, a formação das espécies  $\text{SOH}^{3/2-}$ ) não são consideradas, já que desprotonação consecutiva de uma mesma unidade funcional  $\text{OH}_2$  é normalmente separada por 10 unidades de pH.

**Tabela 1.** Equações que definem os modelos de 1 pK e 2 pK (Westall, 1987)).

| Modelo -1 pK  | Modelo - 2 pK   |
|---|---|
| $\equiv\text{SOH}^{1/2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \equiv\text{SOH}_2^{1/2+} \quad pK_{\text{H}}$  | $\equiv\text{SO}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \equiv\text{SOH} \quad pK_{\text{H}_1}$<br>$\equiv\text{SOH} + \text{H}^+ \leftrightarrow \equiv\text{SOH}_2^+ \quad pK_{\text{H}_2}$                 |
| <b>1. Espécies</b><br>$\equiv\text{SOH}^{1/2-}, \equiv\text{SOH}_2^{1/2+}$  | $\equiv\text{SO}^-, \equiv\text{SOH}, \equiv\text{SOH}_2^+$   |
| <b>2. Ação de Massa</b><br>$n_{\equiv\text{SOH}_2^{1/2+}} K_{\text{H}} = n_{\equiv\text{SOH}^{1/2-}} a_{\text{H}}(w) \exp(-F\psi / RT)$                                       | $n_{\equiv\text{SOH}_2^+} K_{\text{H}_1} = n_{\equiv\text{SOH}} a_{\text{H}}(w) \exp(-F\psi / RT)$<br>$n_{\equiv\text{SOH}} K_{\text{H}_2} = n_{\equiv\text{SO}^-} a_{\text{H}}(w) \exp(-F\psi / RT)$ |
| <b>3. Balaço de Massa</b><br>$2N_s = n_{\equiv\text{SOH}_2^{1/2+}} + n_{\equiv\text{SOH}^{1/2-}}$   | $N_s = n_{\equiv\text{SOH}_2^+} + n_{\equiv\text{SOH}} + n_{\equiv\text{SO}^-}$   |
| <b>4. Densidade superficial de troca de prótons</b><br>$N_{\text{H}} = n_{\equiv\text{SOH}_2^{1/2+}}$   | $N_{\text{H}} = 2n_{\equiv\text{SOH}_2^+} + n_{\equiv\text{SOH}}$   |
| <b>5. Densidade superficial de carga de prótons</b><br>$\sigma^{\text{H}} = \frac{e(n_{\equiv\text{SOH}_2^{1/2+}} - n_{\equiv\text{SOH}^{1/2-}})}{2} = e(N_{\text{H}} - N_s)$ | $\sigma^{\text{H}} = e(n_{\equiv\text{SOH}_2^+} - n_{\equiv\text{SO}^-}) = e(N_{\text{H}} - N_s)$   |

## Estrutura da Dupla Camada

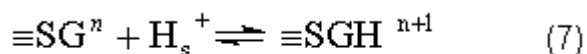
Uma segunda distinção entre os modelos de complexação superficial corresponde a estrutura postulada para a dupla camada elétrica, a qual define as relações entre carga e potencial. Isto permite o cálculo dos respectivos potenciais a partir do balanço de carga das espécies superficiais (carregadas). Tal balanço é feito para cada plano interfacial considerado. Desta forma, os efeitos eletrostáticos sobre o equilíbrio superficial podem ser levados em conta. Obviamente, isto é feito de um modo dependente do modelo. Há algumas indicações que diz respeito às condições, sob as quais os diferentes modelos são esperados serem aplicados. Altas forças iônicas tipicamente diminuem a influência da camada difusa de modo que a parte compacta da dupla camada domina. Assim, o modelo da Capacitância Constante é uma boa aproximação para altas forças iônicas.

Apenas para forças iônicas suficientemente baixas o Modelo da Camada Difusa é uma boa aproximação. Nenhum destes dois modelos leva em conta explicitamente o par iônico entre os grupos carregados da superfície e os íons do eletrólito de fundo. Isto é feito pelos modelos eletrostáticos envolvendo mais camadas. O par iônico contribuirá para a eletroneutralidade da partícula e também para a carga da camada difusa.

O modelo da camada difusa não invoca a condição de eletroneutralidade para as partículas. O comportamento específico do eletrólito observado de um adsorvente não pode ser descrito pelo modelo da camada difusa com um conjunto de parâmetros. O modelo da capacitância constante é específico do eletrólito e também específico da concentração e assim, extremamente limitado.

Combinando os mecanismos de protonação com um modelo de dupla camada na modelagem da adsorção do soluto sobre um grupo funcional superficial, pode-se gerar um formalismo para calcular a energia livre de adsorção e assim obter as constantes de estabilidade para as espécies superficiais.

Como exemplo simples, tem-se a adsorção de um próton sobre um grupo superficial arbitrário  $\equiv\text{SG}^n$ , com carga  $n$ . A interação deste grupo com um próton, próximo à superfície, denotado por  $\text{H}_s^+$ , pode ser descrita pela equação 7:



A adsorção de um próton sobre o grupo funcional da superfície é acompanhada pela transferência de uma unidade de carga do seio da solução (onde o próton tem sua concentração medida) para a interface. O primeiro passo deste processo corresponde à transferência do próton do seio da solução até próximo à superfície. Então, o grupo funcional da superfície pode reagir com o próton próximo à superfície para formar um grupo superficial protonado. Ambos, partícula e solução devem estar eletricamente neutras, então a co-adsorção de uma unidade de carga negativa é requerida tipicamente por um ânion do eletrólito de fundo. A adsorção deste ânion, não é considerada no modelo de capacitância constante, sendo o ânion apenas considerado no modelo de camada difusa, e adicionalmente surge através da formação de par iônico no modelo de Stern ou no Modelo da Tripla Camada.

Em geral, é realizada uma distinção simples entre os efeitos da contribuição química (relacionada a estrutura e/ou formação de ligação) e os efeitos eletrostáticos (relacionados ao desenvolvimento das cargas). No caso de efeitos eletrostáticos, na reação 7, a primeira protonação torna mais difícil adsorção de um segundo próton sobre o mesmo grupo superficial. Da mesma forma, a protonação inicial afeta as vizinhanças do grupo carregado, e os outros grupos superficiais vizinhos são afetados por um campo elétrico médio (i.e., efeitos de natureza específica dos íons não são considerados). Em outras palavras, cargas que estejam longe de um certo grupo funcional são consideradas como afetando de forma semelhante aquelas próximas ao grupo que está reagindo. Desta forma, a energia livre de adsorção da reação acima pode ser escrita em função de dois termos, sendo um específico e outro eletrostático:

$$\Delta G_{ads} = \Delta G_{quim} + \Delta G_{eletr} \quad (8)$$

A distinção entre a contribuição química e a contribuição eletrostática, não é simples e não há modelos satisfatórios para todos os casos. Esta distinção é feita de modos diferentes para os diferentes modelos eletrostáticos. Por exemplo, para a equação (7) o equilíbrio depende dos termos dados na equação (9):

$$K_{int}^+ = \left[ \equiv SGH^{1+n} \right] \left[ \equiv SG^n \right]^{-1} [H_s]^{-1} \quad (9)$$

onde  $K_{\text{int}}^+$  é a constante de estabilidade para a adsorção do próton em  $\equiv SG^n$ , e o equilíbrio da equação 9 é utilizado como uma contribuição química, sendo a mesma representada como  $\Delta G_{\text{quim}}$  na Eq. 8. De fato, o equilíbrio descrito na equação 9 envolve a variação de energia livre relacionada à interação de um próton já próximo a superfície com o grupo funcional.

É importante distinguir esta constante  $K_{\text{int}}^+$  da constante de estabilidade global, que é mensurável e é dada por:

$$K^+ = \left[ \equiv SGH^{1+n} \right] \left[ \equiv SG^n \right]^{-1} [H]^{-1} \quad (10)$$

Deste modo, a relação entre a concentração de próton próximo a superfície e a concentração de  $H^+$  livre, no volume da solução compõe a contribuição  $\Delta G_{\text{elctr}}$  para a reação global descrevendo a transferência de um próton da solução para a interface. Assim, comparando às equações 9 e 10, uma relação entre a concentração de prótons na solução e na interface é requerida. A relação entre  $H_s$  e  $H$  em solução é tipicamente dada por uma equação de distribuição de Boltzmann:

$$[H_s^+] = [H] \exp\left(\frac{F\Psi}{RT}\right) \quad (11)$$

Esta equação representa a energia requerida para transferir uma unidade de carga (ou um próton) da solução para próximo à superfície, e apenas energia correspondente a formação da ligação química será requerida para produzir a espécie  $\equiv SGH^{1+n}$ . Os valores de  $R$ ,  $T$ ,  $F$  e  $\Psi$  correspondem a constante universal dos gases, à temperatura absoluta (K), à constante de Faraday, e ao potencial superficial, respectivamente.

Todas as equações de leis de massa são escritas em termos de concentração, o que seria apropriado para as espécies aquosas em um meio de força iônica constante. Para prótons e grupos funcionais, ambos na superfície, a princípio, correções de atividade são necessárias. Às vezes, estas correções são

consideradas incluídas intrinsecamente junto com o fator de Boltzmann. Entretanto, a impossibilidade experimental de se determinar os coeficientes de atividade para solutos próximos a superfície e para grupos funcionais, não justifica assumir que a atividade dos mesmos não mude com o pH e força iônica.

### Relações entre as cargas e potenciais superficiais

Diferentes tipos de densidade de carga superficial contribuem para a carga total da partícula em um colóide, denotado  $\sigma_P$  (Stumm e Morgan, 1996).

$$\sigma_P = \sigma_O + \sigma_H + \sigma_{IS} + \sigma_{OS} \quad (12)$$

onde:  $\sigma_P$  = carga total superficial;

$\sigma_O$  = carga permanente estrutural (usualmente para um mineral) causada por uma substituição isomórfica (ou formação de soluções de sólidos) em minerais;

$\sigma_H$  = carga de prótons, isto é, a carga devido a ligação de prótons ou a ligação de íons  $\text{OH}^-$  (equivalente a dissociação de  $\text{H}^+$ );

$\sigma_{IS}$  = carga de complexos de esfera-interna;

$\sigma_{OS}$  = carga de complexos de esfera-externa.

A soma de  $\sigma_{IS} + \sigma_{OS}$  é chamada de densidade de carga da superfície da camada de Stern  $\sigma_S = \sigma_{IS} + \sigma_{OS}$ . A soma de  $\sigma_O$  e  $\sigma_H$  também é chamada de densidade de carga superficial intrínseca  $\sigma_{in} = \sigma_O + \sigma_H$ . Desta forma,  $\sigma_P = \sigma_{in} + \sigma_S$ . A densidade de carga superficial é usualmente expressa em  $\text{Cm}^{-2}$ .

O estado elétrico da superfície depende da distribuição espacial de cargas. A distribuição é usualmente idealizada como uma dupla camada elétrica, onde uma das camadas é visualizada como uma carga fixa (ou como uma carga superficial ligada à superfície do sólido ou da partícula) enquanto que a outra camada é distribuída difusamente na direção do líquido em contato. Assim, o balanço entre as forças eletrostáticas e térmicas é alcançado (Stumm & Morgan, 1996).

De acordo com a teoria de Gouy-Chapman, a densidade de carga superficial  $\sigma_P$  ( $\text{Cm}^{-2}$ ) está relacionada com o potencial na superfície  $\psi_0$  (volt):

$$\sigma_P = (8RTD\varepsilon_0c \times 10^3)^{1/2} \sinh(Z\psi_0F/2RT) \quad (13)$$

onde R é a constante de um mol de gás ( $8,314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), T é a temperatura absoluta, D é a constante dielétrica da água ( $D=78,5$  a  $25^\circ\text{C}$ ),  $\varepsilon_0$  a permissividade no vácuo ( $8,854 \times 10^{-12} \text{ CV}^{-1}\text{m}^{-1}$  ou  $8,854 \times 10^{-12} \text{ C}^2\text{J}^{-1}\text{m}^{-1}$ ), e c é a concentração molar do eletrólito ( $\text{mol.L}^{-1}$ ). A equação 13 é válida para eletrólitos simétricos ( $Z$ =carga iônica), sendo que em potenciais baixos, a equação 13 pode ser linearizada como:

$$\sigma_P = D\varepsilon_0\kappa\psi_0 \quad (13b)$$

onde o parâmetro de Debye,  $\kappa$  é definido por:

$$\kappa = (2 F^2 I / \varepsilon_0 D RT)^{1/2} \quad (14)$$

onde  $I$  é a força iônica ( $\text{mol.L}^{-1}$ ). A espessura da dupla camada,  $\kappa^{-1}$  (em metros), é o inverso do parâmetro de Debye.

### A Camada de Stern

O tratamento de Gouy-Chapman possui sérias limitações em valores pequenos de  $\kappa x$  (perto da superfície) quando o valor do potencial na superfície é alto. A concentração local de íons calculada com este modelo de Gouy-Chapman, perto da superfície, se torna muito grande. Isto provavelmente ocorre porque é assumido que todas as cargas são pontuais e é negligenciado o diâmetro iônico (Stumm e Morgan, 1996).

Para solucionar este problema Stern (em 1923) sugeriu que a interface fosse dividida em duas regiões: a primeira, uma camada compacta de íons adsorvidos na superfície e, a segunda, sendo a camada difusa de Gouy-Chapman. A região compacta permite incluir íons com um potencial de adsorção específico. A região compacta foi considerada como tendo uma densidade de sítios para íons

(como na isoterma de Langmuir). Grahame (em 1947) fez uma elaboração do modelo de Stern imaginando duas partes na região compacta: uma camada interna de íons especificamente adsorvidos e uma camada externa cheio de íons solvatados. Estas duas camadas são conhecidas como o Plano Interior de Helmholtz dos íons (IHP), e plano exterior de Helmholtz (OHP), respectivamente.

Um modelo simples da química e da eletrostática da interface óxido-água é obtido incluindo todas as espécies superficiais como parte de  $\sigma_P$ ; isto é a carga da partícula inclui carga estrutural, carga de prótonação, e carga de esfera interna e externa. Este modelo requer um potencial superficial,  $\psi_0 = \psi_d$ , e uma densidade de carga,  $\sigma_P = -\sigma_d$ . A parte química é a densidade de sítios superficiais e a constante da lei da ação de massas para íons especificamente ligados (Stumm e Morgan, 1996).

## Heterogeneidade

As equações 4, 5 e 6 expressam um tipo de grupo superficial genérico. Na realidade, é esperado que grupos superficiais distintos existam sobre diversas superfícies. Além disso, não se pode excluir que nem todas as unidades funcionais de grupos superficiais nominalmente idênticos tenham afinidades idênticas por algum soluto (e.g., por um próton). Isto pode, por exemplo, ser causado por defeitos próximos a superfície na estrutura de um adsorvente.

Assim, pelo menos dois aspectos da heterogeneidade são fenomenologicamente esperados, os quais podem ser relacionados a diferenças “discretas” nas propriedades (i.e, sítios superficiais diferentes) ou a propriedades “distribuídas” ou seja, um contínuo de formas de sítios superficiais idênticos com uma distribuição de afinidades.



### 1.7.2 Modelo da Dupla Camada (DLM)

Neste modelo, todos os ânions e cátions de coordenação superficial são atribuídos à mesma camada que  $H^+$  e  $OH^-$ , e os contra-íons adsorvidos não especificamente são atribuídos à camada difusa. Assim, no modelo da camada difusa, a relação entre a carga de superfície e o potencial é corrigida pela teoria da dupla camada elétrica. O número finito de sítios de superfície limita o valor da carga superficial a valores razoáveis não levando em consideração a força iônica. A superfície pode ser dividida em sítios de alta-afinidade e sítios de baixa-afinidade para melhorar o ajuste do DLM ao variar o pH.

Suposições:

- todos os complexos superficiais são de esfera interna
- nenhum complexo superficial é formado com os íons do eletrólito de fundo
- dois planos da carga representam a superfície
- as relações entre as cargas de superfície e os potenciais de superfície são:

$$\Psi_o = \Psi_d \quad (15)$$

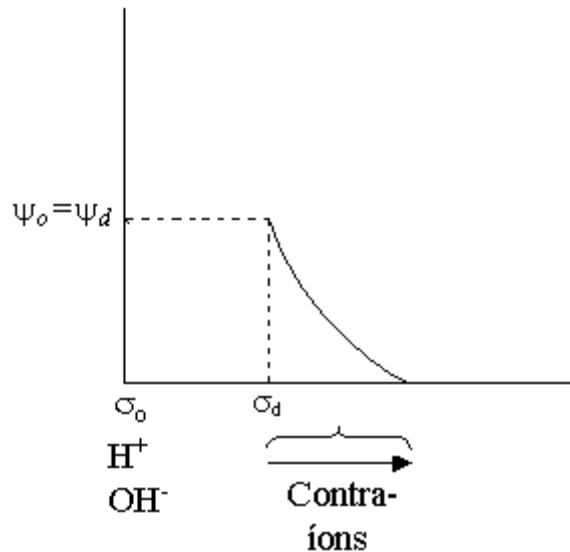
Equação de Gouy-Chapman para eletrólitos simétricos

$$\sigma_d = -\frac{Sa}{F} (8\varepsilon_0 DRTI)^{1/2} \sinh\left(\frac{\psi_d F}{2RT}\right) \quad (16)$$

ou no caso geral

$$\sigma_d = -\frac{Sa}{F} \sinh\psi_d \left\{ 2\varepsilon_0 DRT \sum_i c_i [\exp(-z_i F\psi_d / RT) - 1] \right\}^{1/2} \quad (17)$$

onde  $\varepsilon_0$  é a permissividade do vácuo,  $D$  é a constante dielétrica da água,  $I$  é a força iônica, o valor de  $\sinh\psi_d$  é +1 quando  $\psi_d > 0$  e possui o valor de  $\sinh\psi_d = -1$  quando  $\psi_d < 0$ . Na equação 17  $d$  representa o plano difuso, e  $c_i$  e  $z_i$  correspondem a concentração e a carga da espécie  $i$  em solução, respectivamente.



**Figura 4.** Estrutura da interface para o modelo da camada difusa (DLM) (Westall, 1980).

### 1.7.3 Modelo da Tripla Camada (TLM)

Neste modelo, como no anterior, a sorção específica dos íons é descrita como ocorrendo em dois planos separados (um para íons  $H^+$  e  $OH^-$  e um para outros íons especificamente sorvidos) e uma camada difusa que é posicionada saindo da interface, na direção da solução. Esta camada difusa é considerada como começando na borda de uma camada de água ligada (constante dielétrica  $D$ ), em algum ponto do segundo plano de adsorção. O modelo da tripla camada tem o mesmo número de parâmetros ajustáveis que o modelo de Stern, se os mesmos tipos das reações de superfície forem considerados e se o valor de  $C_2$  for considerado fixo em um determinado valor para todos os sistemas do óxido (normalmente  $0.2 \text{ F/m}^2$ ). A escolha de uma capacitância fixa relativamente baixa para a camada externa tem duas consequências importantes: (1) os formadores de pares são necessários para poder ter uma descrição adequada do comportamento do carregamento, e (2) estes formadores de pares devem estar colocados no plano eletrostático intermediário (plano  $\beta$ ).

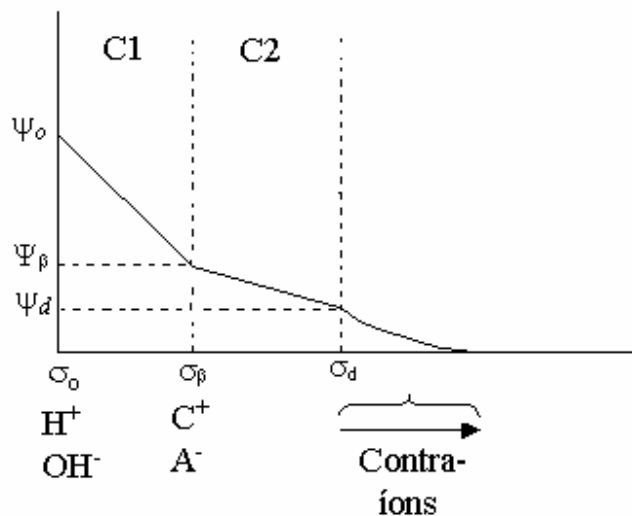
Considerações:

- íons  $H^+$  e  $OH^-$  formam complexos superficiais como esfera interna;
- reações de sorção de íons formam complexos como esfera externa e interna;
- Complexos superficiais de esfera externa são formados com íons do eletrólito de fundo;
- Três planos de carga representam a superfície;
- As relações entre cargas e potenciais são Eq. (18) ou (19):

$$\sigma_o = \frac{C_1 Sa}{F} (\Psi_o - \Psi_\beta) \quad (18)$$

$$\sigma_o = \frac{C_2 Sa}{F} (\Psi_d - \Psi_\beta) \quad (19)$$

onde  $C_1$  e  $C_2$  são as capacitâncias entre os planos correspondentes a  $\sigma_o$  e  $\sigma_\beta$  e entre  $\sigma_\beta$  e  $\sigma_d$ , respectivamente



**Figura 5.** Estrutura da interface para o modelo da tripla camada (TLM).

Adaptado de Westall, 1980.

## 1.8 Solução numérica do problema de equilíbrio

A solução matemática do problema de equilíbrio químico envolve a definição de um conjunto de espécies e um conjunto de componentes. Espécies

são todas as entidades químicas consideradas de relevância para o equilíbrio químico. Componentes são definidos de tal modo que todas as espécies possam ser formadas como um resultado de uma reação envolvendo apenas componentes e nenhum componente possa ser formado da reação de outros componentes (Westall, 1980). As leis de ação de massas descrevem a formação de cada espécie a partir dos componentes.

$$\log C_i = \log K_i + \sum_j a_{ij} \log X_j \quad (20)$$

onde  $C_i$  é a concentração das espécies  $i$ ,  $K_i$  é a constante de formação para a espécie  $i$ ,  $a_{ij}$  é o coeficiente estequiométrico do componente  $j$  na espécie  $i$ , e  $X_j$  é a concentração livre do componente  $j$ . Para cada componente há associada uma equação de balanço de massa.

$$Y_j = \sum_j a_{ij} C_i - T_j \quad (21)$$

onde  $Y_i$  é o resíduo ou erro no balanço de massa e  $T_j$  é a concentração total do componente  $j$ . Uma técnica de iteração de Newton-Raphson é usada para encontrar valores otimizados de  $X$  de modo que o erro  $Y$  seja minimizado.

$$Z \bullet \Delta X = Y \quad (22)$$

onde  $Z$  é a expressão do Jacobiano do qual os elementos são dados por

$$Z_{JK} = \frac{\partial Y_j}{\partial X_K} = \sum_i (a_{ij} a_{ik} C_i / X_K) \quad (23)$$

O procedimento de iteração é realizado até que o erro no balanço de massa seja minimizado (seja o menor possível)

$$\epsilon > \frac{|Y_j|}{\sum_i |a_{ij} C_i| + |T_j|} \quad (24)$$

onde  $\epsilon$  o critério de convergência.

Todos os modelos de complexação superficial contêm pelo menos um fator de correção da força coulombica para contabilizar o efeito da carga superficial na

complexação superficial. Estes fatores de correção coulombica estão na forma de termos de potenciais eletrostáticos,  $\exp(-F\psi_i/RT)$  onde  $\psi_i$  é o potencial superficial no  $i^{\text{th}}$  plano superficial nas expressões das constantes de complexação superficial. Os termos dos potenciais eletrostáticos são inclusos no conjunto de componentes como componentes “falsos”. O elemento d Jacobiano é modificado para

$$Z_{\psi\psi} = \frac{\partial Y_{\psi}}{\partial X_{\psi}} = \sum_i (a_{i\psi} a_{i\psi} C_i C_{\psi}) - \frac{\partial T_{\sigma}}{\partial X_{\psi}} \quad (25)$$

Uma matriz espécie – componente generalizada mostra a formação das espécies das espécies a partir dos componentes para o DLM (Tabela 2) e TLM (Tabela 3).

**Tabela 2.** Estequiometria do problema de equilíbrio para o modelo da dupla camada (DLM) (Goldberg, 1995).

| Especies                    | Componentes        |                     |          |          |       |
|-----------------------------|--------------------|---------------------|----------|----------|-------|
|                             | $\equiv\text{SOH}$ | $\exp(-F\psi_d/RT)$ | $M^{m+}$ | $L^{l-}$ | $H^+$ |
| $H^+$                       | 0                  | 0                   | 0        | 0        | 1     |
| $OH^-$                      | 0                  | 0                   | 0        | 0        | -1    |
| $\equiv\text{SOH}_2^+$      | 1                  | 1                   | 0        | 0        | 1     |
| $\equiv\text{SOH}$          | 1                  | 0                   | 0        | 0        | 0     |
| $\equiv\text{SO}^-$         | 1                  | -1                  | 0        | 0        | -1    |
| $M^{m+}$                    | 0                  | 0                   | 1        | 0        | 0     |
| $\equiv\text{SOM}^{(m-1)}$  | 1                  | $m-1$               | 1        | 0        | -1    |
| $L^{l-}$                    | 0                  | 0                   | 0        | 1        | 0     |
| $\equiv\text{SL}^{(l-1)-}$  | 1                  | $1-l$               | 0        | 1        | 1     |
| $\equiv\text{SHL}^{(l-2)-}$ | 1                  | $2-l$               | 0        | 1        | 2     |

**Tabela 3.** Estequiometria do problema de equilíbrio para o modelo da Tripla Camada (Goldberg, 1995).

| Espécies                       | Componentes            |                     |                         |          |          |       |       |       |
|--------------------------------|------------------------|---------------------|-------------------------|----------|----------|-------|-------|-------|
|                                | $\equiv\text{SO}$<br>H | $\exp(-F\psi_0/RT)$ | $\exp(-F\psi_\beta/RT)$ | $M^{m+}$ | $L^{l-}$ | $C^+$ | $A^-$ | $H^+$ |
| $H^+$                          | 0                      | 0                   | 0                       | 0        | 0        | 0     | 0     | 1     |
| $OH^-$                         | 0                      | 0                   | 0                       | 0        | 0        | 0     | 0     | -1    |
| $\equiv\text{SOH}_2^+$         | 1                      | 1                   | 0                       | 0        | 0        | 0     | 0     | 1     |
| $\equiv\text{SOH}$             | 1                      | 0                   | 0                       | 0        | 0        | 0     | 0     | 0     |
| $\equiv\text{SO}^-$            | 1                      | -1                  | 0                       | 0        | 0        | 0     | 0     | -1    |
| $M^{m+}$                       | 0                      | 0                   | 0                       | 1        | 0        | 0     | 0     | 0     |
| $\equiv\text{SOM}^{(m-1)}$     | 1                      | $m-1$               | 0                       | 1        | 0        | 0     | 0     | -1    |
| $(\equiv\text{SO})_2M^{(m-2)}$ | 2                      | $m-2$               | 0                       | 1        | 0        | 0     | 0     | -2    |
| $\equiv\text{SO}^-—M^{m+}$     | 1                      | -1                  | $M$                     | 1        | 0        | 0     | 0     | -1    |
| $\equiv\text{SO}^-—$           | 1                      | -1                  | $m-1$                   | 1        | 0        | 0     | 0     | -2    |
| $\text{MOH}^{(m-1)}$           |                        |                     |                         |          |          |       |       |       |
| $L^{l-}$                       | 0                      | 0                   | 0                       | 0        | 1        | 0     | 0     | 0     |
| $\equiv\text{SL}^{(l-1)-}$     | 1                      | $1-l$               | 0                       | 0        | 1        | 0     | 0     | 1     |
| $\equiv\text{S}_2L^{(l-2)-}$   | 2                      | $2-l$               | 0                       | 0        | 1        | 0     | 0     | 2     |
| $\equiv\text{SOH}_2^+—L^{l-}$  | 1                      | 1                   | $-l$                    | 0        | 1        | 0     | 0     | 1     |
| $\equiv\text{SOH}_2^+—$        | 1                      | 1                   | $1-l$                   | 0        | 1        | 0     | 0     | 2     |
| $\text{LH}^{(l-1)-}$           |                        |                     |                         |          |          |       |       |       |
| $C^+$                          | 0                      | 0                   | 0                       | 0        | 0        | 1     | 0     | 0     |
| $\equiv\text{SO}—C^+$          | 1                      | -1                  | 1                       | 0        | 0        | 1     | 0     | -1    |
| $A^-$                          | 0                      | 0                   | 0                       | 0        | 0        | 0     | 1     | 0     |
| $\equiv\text{SOH}_2^+—A^-$     | 1                      | 1                   | -1                      | 0        | 0        | 0     | 1     | 1     |

$\equiv\text{SOH}$  representa um grupo funcional superficial

$M^{m+}$  é um íon metálico com carga  $m+$

$L^{l-}$  é um ligante com carga  $l-$

$C^+$  é o cátion do eletrólito de fundo,  $A^-$  é o ânion do eletrólito de fundo

— indica complexos superficiais esfera-externa

### 1.8.1 Força iônica e coeficientes de atividade

Os cálculos de força iônica e coeficientes de atividades são providos pela relação de Davies. A atividade,  $A_i$ , de um íon  $i$  é relacionado à sua concentração,  $C_i$ , pelo coeficiente de atividade,  $f_i$ :

$$A_i = C_i f_i \quad (26)$$

O coeficiente de atividade pode ser calculado a partir da equação de Davies:

$$\log f_i = z_i^2 A \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - CI \right) \quad (27)$$

onde  $z_i$ , é a carga da espécie  $i$ ,  $I$  é a força iônica da solução ( $\text{mol.L}^{-1}$ ), e  $A$  e  $C$  são parâmetros semi-empíricos que dependem da temperatura e da permissividade (constante dielétrica) do solvente. No programa FITEQL esses valores para a água a 298K são  $A=0,509$  e  $C=0,3$ .

A força iônica é definida como:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 C_i \quad (28)$$

onde o somatório é feito a partir de todas as espécies em solução.

Estas equações provêm a base para relacionar coeficientes de atividades à força iônica no programa FITEQL 4.0.

## 2 Objetivos

O presente trabalho descreve a remoção de espécies iônicas de uma solução aquosa. As espécies selecionadas, devido sua importância e comportamento em sistemas aquosos, serão as de cromo (VI). Para descrever a adsorção das espécies de Cr(VI) na superfície do adsorvente quitosana imobilizada em sílica foram utilizados modelos de complexação superficiais, que estendem o modelo de associação de íons da química de soluções aquosas para incluir a formação de complexos químicos superficiais. Para realizar este trabalho foi preparado um material misto, cujos componentes são quitosana e sílica gel.

Os resultados foram utilizados para aumentar a compreensão dos processos de distribuição de espécies iônicas em superfícies sólidas, criando um modelo de distribuição dessas espécies na interface sólido/solução aquosa.

Pretende-se analisar a distribuição de espécies na superfície, através de titulações potenciométricas, na presença de KCl em diferentes concentrações. Ajustando as constantes de equilíbrio superficial intrínseco para adsorção pretende-se justificar a distribuição de espécies de oxiânions de Cr(VI), fixadas em diferentes condições.

### 2.1 Objetivos Específicos

- Preparar o adsorvente de quitosana em sílica para remoção de espécies iônicas de uma solução aquosa.
- Caracterizar o material através de infravermelho e análise termogravimétrica.
- Estudar o desempenho do material na remoção de espécies iônicas metálicas de uma solução aquosa.
- Estudar a distribuição de espécies iônicas na interface sólido/solução aquosa utilizando os programas FITEQL v 4.0 e MINTEQ-2.3.



### 3 Parte experimental

#### 3.1 Equipamento e aparatos analíticos

Um pHmetro Metrohm<sup>®</sup> modelo 713 foi utilizado para as determinações de pH. As medidas espectrofotométricas foram realizadas usando um espectrofotômetro UV/Vis Shimadzu<sup>®</sup> modelo UV-210-A. O controle de qualidade deste equipamento é realizado através da calibração com filtros padrão de calibração, marca Aminco<sup>®</sup>, modelo FA-113, para diversos comprimentos de onda. Este sistema consiste em quatro filtros da NBS (National Bureau of Standards), com vidro de densidade neutra, montados em um aparato metálico. Todas as leituras foram realizadas à temperatura ambiente (25°C) com um erro de 0,001 unidades de absorvância e erro percentual de 0,5%.

Um sistema desionizador da Milli-Q NANOpure, modelo D 4744 (Millipore<sup>®</sup>) (condutividade máxima de 18  $\mu\Omega\text{cm}^{-1}$ ) foi utilizado para obtenção da água utilizada para a preparação das soluções, reagentes e para lavagem final de todas as vidrarias utilizadas.

Um banho-maria Dubnoff da Nova Ética modelo 304 foi utilizado para termostatização e agitação das soluções em estudo.

Uma capela de fluxo laminar, marca Trox<sup>®</sup>, foi utilizada para preparar todas as soluções-padrão e reagentes utilizados neste trabalho. O ambiente controlado foi classificado como classe 100 (100 partículas por pé cúbico). Esta classificação foi realizada pelo Núcleo de Manutenção da UFSC, credenciado pelo IMETRO, com aparelho de contagem de partículas tipo: MEI-ONE 277-B calibrado pela Instrutécnica, S.P.

Para realizar a filtração das amostras foi utilizado um sistema de vácuo (Polysulfone Filter Holders da Advantec / MFS, Inc.), com membranas marca Schleicher & Schuell<sup>®</sup>, com capacidade de retenção de até 0,45  $\mu\text{m}$ . Foram utilizadas micropipetas Gilson<sup>®</sup> com capacidade de 1,0, 0,25 e 0,1 mL que possuem controle e manutenção da qualidade realizadas sistematicamente pelo

aluno responsável pelo sistema de garantia do controle de qualidade do laboratório 203 e pelo próprio fornecedor. Os balões volumétricos e pipetas volumétricas foram classe A. Foi utilizada uma centrífuga microprocessada de bancada NT 812 da Nova Técnica, além de uma estufa para esterilização e secagem Neroni, balança Shimadzu AY 220, e bomba de infusão da Insight Equipamentos LTDA, modelo BI 2000. Foi utilizado um sistema de peneiras para controle granulométrico da marca Abronzinox, com tamanhos de peneira de 250  $\mu\text{m}$ , 75  $\mu\text{m}$  e 63  $\mu\text{m}$ . Um moinho de bolas também foi utilizado para moer o material antes de ser tamisado. Também foram utilizados outros equipamentos locados na Central de Análises, como o Espectrofotômetro Perkin Elmer modelo FT-IR 16 PC (amostras preparadas com KBr na forma de pastilhas), Analisador Térmico marca Shimadzu modelo TGA-50 e BET da Quantachrome Instruments, modelo Autosorb-1C.

### **3.2 Limpeza da vidraria**

O método utilizado para limpeza das vidrarias chama-se lavagem de arraste, e consiste na lavagem da vidraria com uma forte corrente de água, deixando a água da torneira transbordar ao encher os recipientes de vidro. Enxágua-se no mínimo cinco vezes a vidraria com água da torneira e em seguida, enxágua-se com água destilada. A vidraria é imersa em ácido nítrico 40 % por 24 horas e após este tempo, enxágua-se novamente com água destilada e desionizada até retirar todo o ácido nítrico (no mínimo 04 vezes deixando transbordar).

### **3.3 Soluções e Reagentes**

#### **3.3.1 Solventes e reagentes utilizados**

A quitosana utilizada foi obtida da Purifarma, com um grau de desacetilação estimado de 99% determinado por titulação condutimétrica e o peso molecular médio foi determinado através de medidas de viscosidade como sendo 122,7 kDa. Foram utilizados também ácido clorídrico p.a (Carlo Erba), ácido acético p.a. (Nuclear), hidróxido de sódio p.a (Vetec), cloreto de sódio p.a (Vetec), ácido nítrico (Suprapur-Merck), cloreto de potássio (Vetec), dicromato de potássio p.a. (Vetec), sílicagel 60 (0,063-0,200 mm) para cromatografia em coluna (Merck).

A solução tampão estoque pH = 2 foi preparada utilizando 100 mL de KCl 0,2 mol L<sup>-1</sup>, ajustando-se o pH com HCl 0,2 mol L<sup>-1</sup> e completando o volume final para 400 mL. As soluções tampão pH = 4 foram preparadas utilizando 100 mL de ácido acético 0,01 mol L<sup>-1</sup>, ajustando-se o pH para 4 com hidróxido de sódio 1 mol L<sup>-1</sup>. Completou-se o volume para 250 mL.

A solução estoque de Cromo (VI) (2.10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup>) foi preparada pesando 0,290 g de dicromato de potássio p.a. e completando-se o volume para 100 mL com água desionizada.

### **3.4 Preparação do material de sílica com quitosana.**

Foi preparada uma solução de quitosana de 1,4% (m/v) contendo 1,5% (v/v) de ácido acético. Em seguida, foram adicionados 40 gramas de sílica gel por litro de solução de quitosana e agitou-se por 48 horas. Passado o tempo de agitação, centrifugou-se o material numa rotação de 2500 rpm por 10 minutos. Retirou-se o sobrenadante e, o sólido foi distribuído em placas de Petri e secado por 18 horas, numa temperatura de aproximadamente 60 °C. Colocou-se o material no moinho de bolas por 8 min e com um sistema de peneiras, fracionou-se a amostra de acordo com o tamanho de partícula (menor do que 63 µm, entre 63 e 75 µm, entre 75 e 250 µm e maior que 250 µm).

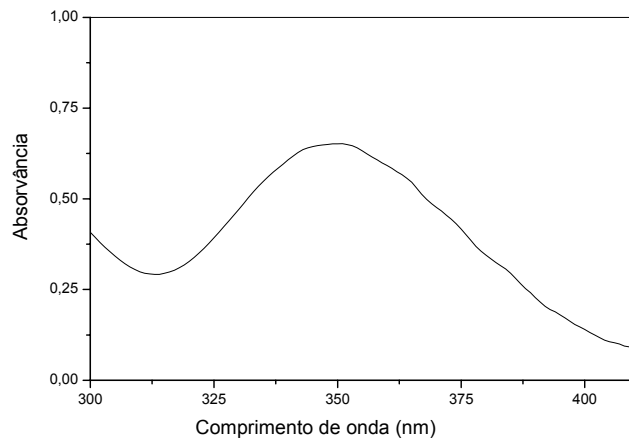
## 3.5 Procedimentos analíticos

### 3.5.1 Determinação de Cr(VI)

O Cr(VI) remanescente em solução é determinado no presente trabalho através da leitura direta em UV-visível a 351 nm. Este método, que no presente trabalho é denominado como método direto, consiste, simplesmente, na adição de uma pequena quantidade (5 mL) de ácido clorídrico (HCl) 0,1 mol.L<sup>-1</sup> em alíquotas de 5 mL das soluções de Cr(VI) antes de se fazer as leituras no espectrofotômetro.

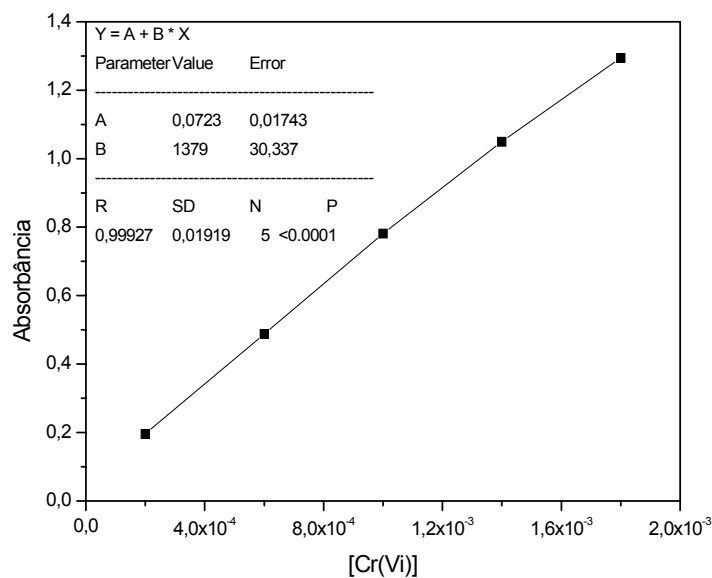
### 3.5.2 Obtenção da curva de calibração do método direto

O espectro UV-visível para as amostras de Cr(VI) é mostrado na **Figura 6**. Como pode ser observado, o comprimento de onda ( $\lambda$ ) adequado para leituras do íon bicromato (HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>) é de 351 nm. Deve-se deixar claro que este comprimento de onda será utilizado para o caso específico da análise do Cr(VI) através do método direto descrito anteriormente.



**Figura 6.** Espectro de absorção de radiação eletromagnética obtido de uma solução  $5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

**Método de determinação direta:** soluções de 25ml de dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) foram preparadas com as seguintes concentrações:  $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $1,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e  $1,6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Destas soluções foram retiradas alíquotas de 5ml e em cada uma delas foram adicionadas 5mL de HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . As leituras de absorvâncias foram feitas no espectrofotômetro Shimadzu UV 210-A, no comprimento de onda de 351 nm. A curva de calibração obtida pelo gráfico das adsorvâncias versus concentração está na **Figura 7**.

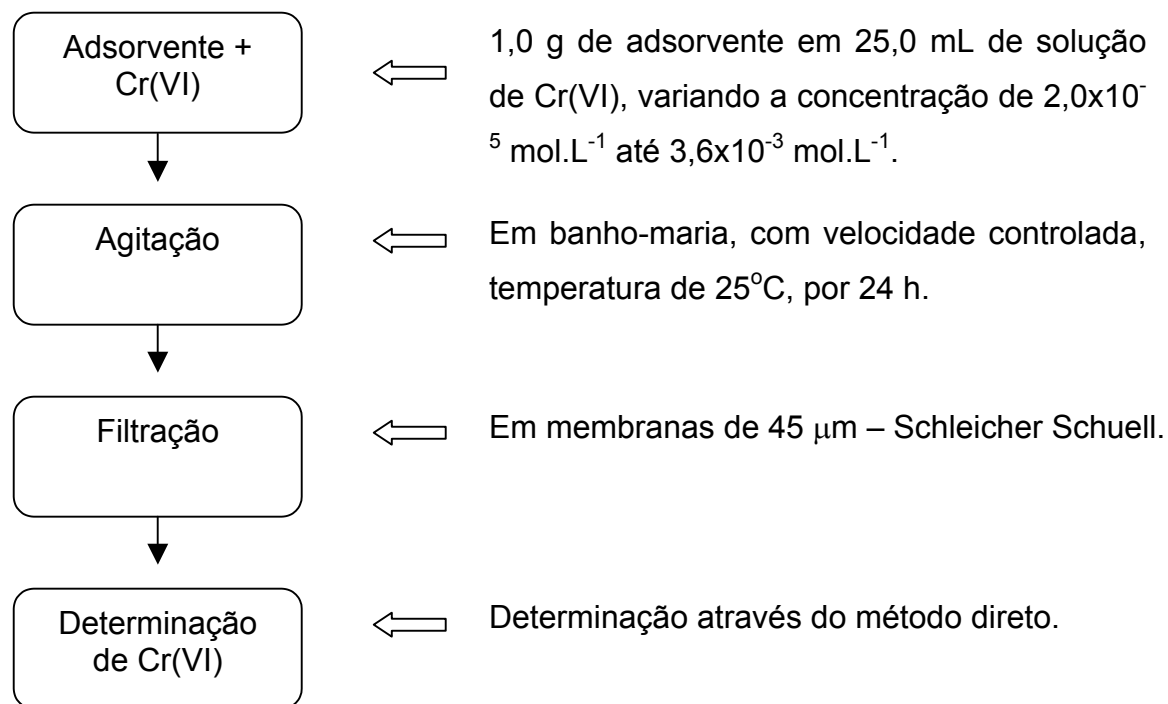


**Figura 7.** Curva de calibração de Cr(VI) para o método direto.

A curva de calibração obtida para o método direto foi utilizada para encontrar o Cr(VI) livre nos estudos de adsorção, pois trata-se de um método de análise simples e seguro.

### 3.5.3 Adsorção do Cr (VI)

A **Figura 8** mostra o procedimento para adsorção do Cr(VI) no adsorvente. A partir de uma solução estoque de dicromato de potássio  $2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  foram preparadas soluções de 25mL de solução de Cr(VI) em diferentes concentrações e colocadas em contato com os adsorventes.



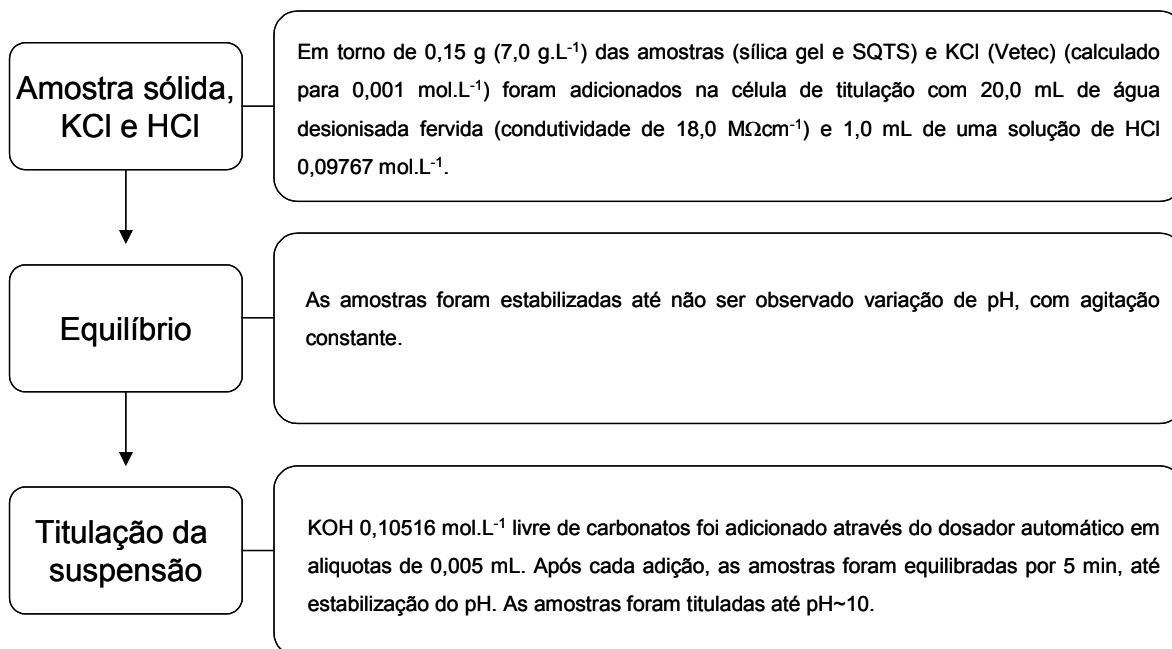
**Figura 8.** Esquema geral da metodologia para adsorção de Cr(VI) em um dado adsorvente.

Para as bateladas, utilizou-se tampões de pH 2,0 e 4,0. Após o ajuste de pH, as soluções foram levadas a um volume de 25mL e foram colocadas em um banho-maria Dubnoff a  $25^{\circ}\text{C}$  até a estabilização do pH. As soluções foram filtradas

com membranas de 0,45  $\mu\text{m}$  (Schleicher & Schuell). O Cr (VI) remanescente em solução é determinado através da leitura direta em UV-visível a 351 nm.

### 3.6 Titulações Potenciométricas

As titulações foram realizadas em um sistema de titulação automatizado, equipado com uma bureta automática (Dosimat Metrohm 765), um pHmetro Metrohm 713, ambos interfaciados a um computador através do programa Tinet 2.0. As amostras foram tituladas em uma célula com fluxo de nitrogênio constante, e com temperatura estabilizada em  $25,0 \pm 0,1$  °C. A **Figura 9** ilustra o preparo das suspensões de SiOH e SQTs para as titulações.



**Figura 9.** Esquema do procedimento adotado para titulação das suspensões de sílica e SQTs.

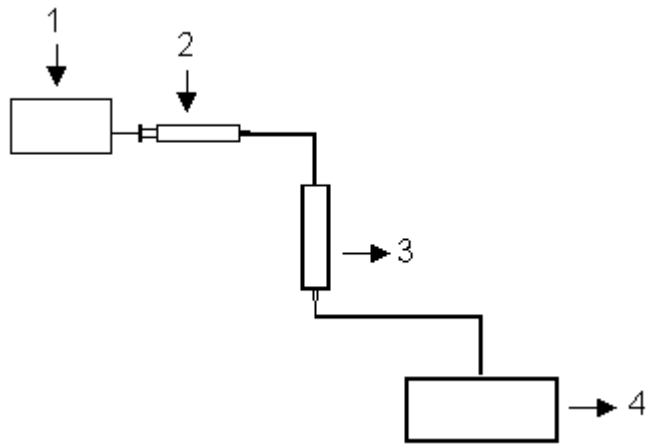
Sabendo que a quitosana é solúvel em soluções ácidas, se fez necessário a verificação de que nos pHs utilizados no estudo (pH 2,0 e 4,0), não ocorria dissolução da quitosana, ou seja, se ela não era removida do material adsorvente para a solução. Para isso, deixou-se 1,0 g do adsorvente SQTs em contato com

25,0 mL do tampão KCl/HCl (pH 2,0) agitando por 24 h a 25 °C. Depois de decorrido as 24 h, filtrou-se a suspensão e a 1,0 mL do filtrado, adicionou-se 2,0 mL de glutaraldeído. Para efeito de comparação, o mesmo procedimento descrito foi realizado para 0,1 g de quitosana. Esta quantidade foi escolhida porque, de acordo com o TGA, o adsorvente possui em torno de 10% de quitosana. Com a adição do glutaraldeído, o filtrado da quitosana se tornou amarelo enquanto que o filtrado da SQTS permaneceu incolor, indicando ausência de quitosana no filtrado.

### 3.7 Adsorção em leito fixo

Uma solução de Cr(VI)  $1,0 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> foi passada através de uma coluna preenchida com o material preparado de sílica e quitosana, e assim foi determinada a capacidade máxima de adsorção do material. Em geral, foram filtrados 100,0 mL desta solução através de uma coluna de 2,6 cm<sup>3</sup> de volume (0,5 cm de raio e 3,3 cm de altura), contendo 1,0 grama do adsorvente. A solução de cromato foi injetada com o auxílio de uma bomba de infusão modelo BI 2000, a uma taxa de 0,5 mL.min<sup>-1</sup>. As diferentes frações foram coletadas utilizando um coletor de frações Pharmacia LKB, modelo FRAC-100. Como controle, a mesma solução foi utilizada para avaliar uma coluna contendo somente sílica como material adsorvente. As medidas foram acompanhadas por espectrofotômetro UV-210A numa faixa de comprimento de 300 nm a 700 nm. A **Figura 10** mostra um esquema simplificado do sistema utilizado.





**Figura 10.** Esquema utilizado para adsorção em leito fixo: 1- Bomba de infusão; 2-seringa de 50 mL; 3- coluna com adsorvente; e 4- coletor de frações.

## 4 Resultados e Discussão

Foi preparado um material com quitosana adsorvida em sílica para remoção de íons (Cr(VI)), visando estudar a distribuição desta espécie iônica na interface sólido/solução aquosa utilizando os programas FITEQL v 4.0 e MINTEQ-2.3.

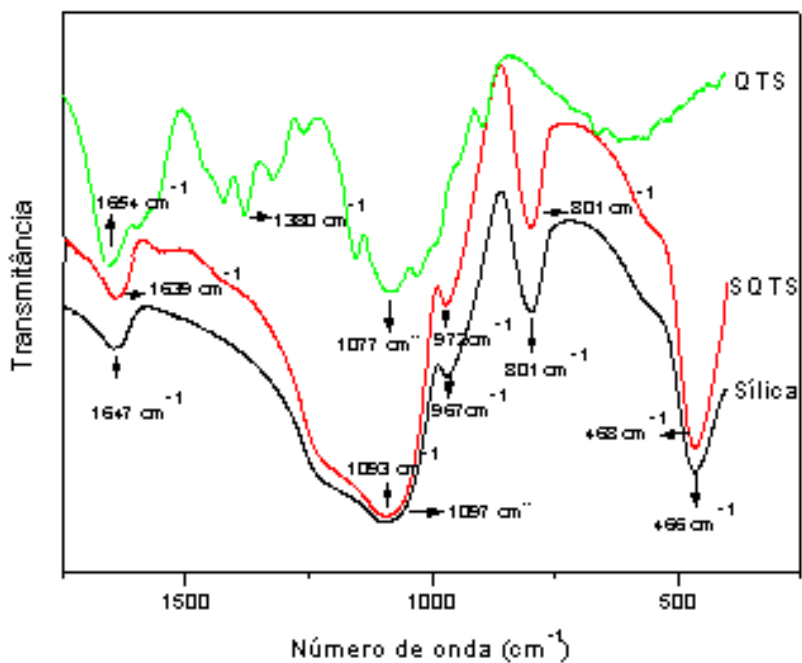
### 4.1 Caracterização do material

A sílica gel adquirida comercialmente (Merck) e o material preparado de sílica e quitosana, o qual no presente trabalho é chamado de SQTs, foram caracterizados através de análises de infravermelho (IV), análise térmica TGA, titulação potenciométrica e adsorção BET. Os diâmetros de partículas da sílica gel utilizada neste estudo, indicada para cromatografia em coluna, foram entre 0,063-0,200 mm; para o SQTs preparado os diâmetros de partículas foram menores do que 0,063 mm. A área superficial do material foi determinada através de adsorção BET e o valor obtido foi de 117 m<sup>2</sup>/g para a SQTs. A área superficial da sílica é especificada pelo fabricante como sendo 500 m<sup>2</sup>/g. A quitosana apresentou uma área superficial de 10,4 m<sup>2</sup>/g.

#### 4.1.1 Análise na região do infravermelho

Com exceção das vibrações N-H da quitosana, as bandas de absorção em comprimentos de onda são muito similares aos da sílica. Os espectros na região do IV da quitosana (QTS), da sílica e da SQTs até o comprimento de onda 1750 cm<sup>-1</sup> estão mostrados na **Figura 11**. No espectro da QTS foi observada a presença das bandas na região de 3384 cm<sup>-1</sup> correspondente ao estiramento das hidroxilas (OH) e da água; em 2878 cm<sup>-1</sup>, a banda é atribuída ao estiramento C-H (não mostrado no gráfico). A banda em 1654 cm<sup>-1</sup> corresponde à vibração de

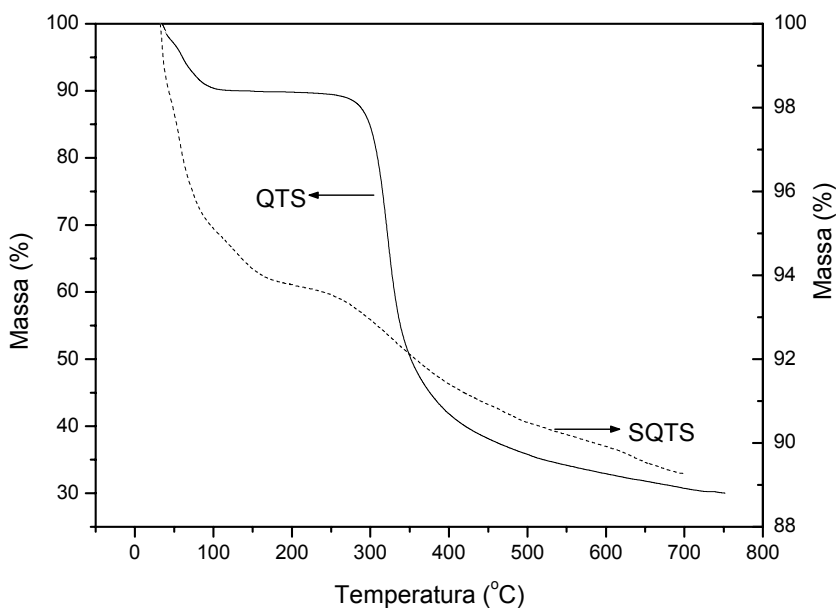
estiramento C=O da amida e em  $1590\text{ cm}^{-1}$  às deformações N-H da amina primária. A banda em  $1380\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao C-H do grupo  $\text{CH}_3$  do grupo acetamida presente, o que indica que a quitosana não é totalmente desacetilada. A banda em  $1077\text{ cm}^{-1}$  corresponde à vibração de estiramento de C-O do álcool primário. O espectro da  $\text{SiO}_2$  mostra picos em  $1097\text{ cm}^{-1}$  (estiramento vibracional assimétrico Si-O-Si),  $801\text{ cm}^{-1}$  (estiramento vibracional simétrico Si-O-Si) e em  $967\text{ cm}^{-1}$  devido ao estiramento Si-OH. O espectro referente à SQTs, revelou banda em  $1927\text{ cm}^{-1}$  relacionada com as vibrações Si-O-Si e Si-O-C e uma grande banda em  $3458\text{ cm}^{-1}$  se refere a vibração simétrica dos grupos  $\text{NH}_2$  e OH livres e as interações com ligação de hidrogênio (não mostradas no gráfico). É difícil de observar a interação entre os componentes, porém mudança na banda de absorção do grupo silanol em  $972\text{ cm}^{-1}$  nos permite assumir a formação de ligações de hidrogênio entre os grupos silanol da sílica e os grupos amida e -OH da quitosana e ligações iônicas entre os grupos amino da quitosana e os grupos silanol. Em outras referências os espectros também se mostraram parecidos, se tornando difícil a caracterização (Rashidova et al, 2004, Ayers et al, 2001, Martinez et al, 2004).



**Figura 11.** Espectro na região do infravermelho da QTS, sílica e SQTs.

#### 4.1.2 Análise térmica de TGA

A análise de TGA permite acompanhar a perda de massa da amostra enquanto se varia a temperatura. As curvas termogravimétricas são mostradas na **Figura 12** e se verifica que a temperatura de decomposição da QTS foi de 321,2 °C, correspondendo a uma perda de massa total de 70,28%, enquanto que o TGA da SQTS apresentou o pico na mesma temperatura da quitosana, porém com uma perda de massa total de 10,74%. Os valores da temperatura de decomposição representam os pontos de máxima perda de massa dos materiais e foram determinados pelas curvas da derivada do TGA (DTGA).

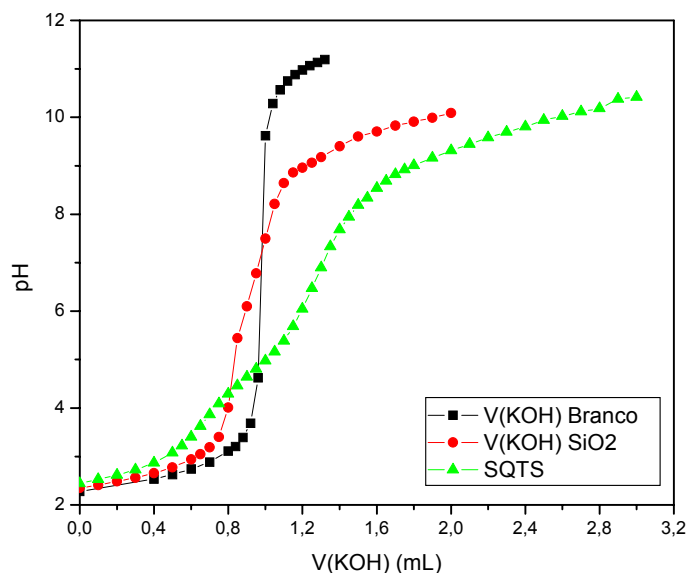


**Figura 12.** Curvas termogravimétricas de TGA para a QTS (escala a esquerda) e para a SQTS (escala a direita).

#### 4.2 Titulações potenciométricas superficiais

Titulações potenciométricas superficiais podem ser utilizadas para estudar o equilíbrio da superfície de óxidos e para confirmar a importância de  $H^+$  e  $OH^-$  no

estabelecimento da dupla camada elétrica na interface sólido/água, sendo que esses dados experimentais podem nos dar informação sobre (1) a estequiometria das reações de ionização superficiais, e (2) os valores das constantes de ionização (Davis et al, 1978). As curvas de titulação obtidas para a sílica e para a SQTs estão mostradas na **Figura 13**, assim como a titulação ácido-base (HCl-KOH) para efeito de comparação do efeito dos mesmos sobre os procedimentos titulométricos utilizados para os materiais sólidos, tão bem quanto para a confirmação de ausência de carbonatos no sistema.



**Figura 13.** Curvas de titulação da sílica (●), SQTs (▲) e do branco (■).

Através das curvas acima é possível determinar a densidade de carga superficial, que é uma função de pH e é definida por:

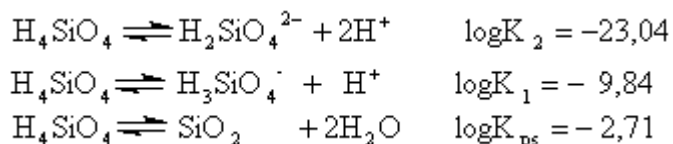
$$\sigma_o = F(\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-}) = F(Ca - Cb + [OH^-] - [H^+]) / a.s \quad (29)$$

onde **a** corresponde à concentração de sólidos em suspensão (g/L), **s** é a área superficial do sólido (m<sup>2</sup>/g), Ca e Cb são as concentrações de ácido e de base adicionados, e F é a constante de Faraday (Davis et al., 1978). Nos itens abaixo, são discutidas as curvas individualmente e o procedimento utilizado para o cálculo das constantes de ionização superficial.

#### 4.2.1 Estudos com a sílica

No intuito de descrever a superfície da sílica, utilizou-se o modelo de 2 pKa (equações 4 e 5, página 26). Devido à baixa concentração dos eletrólitos de fundo, selecionou-se o Modelo da Camada Difusa disponível no programa FITEQL V.4.0, desconsiderando a interação desses eletrólitos com a superfície e considerando apenas sua contribuição à força iônica do sistema. Considerou-se ainda a dissolução da sílica através da geração de um conjunto pseudo-experimental da concentração de espécies de Si(IV) dissolvida, a partir do perfil de pH da curva titulométrica e incorporando os equilíbrios abaixo para ácido silícico em solução, além de utilizar a equação de Davies para correções de atividade (equação 27). Nas titulações superficiais ácido-base, além da introdução dos equilíbrios é necessária a utilização de um equilíbrio adicional (fase sólida – espécies em solução). Isto é muito importante, já que em pHs básicos (>6,5) há em torno de 10% de dissolução da fase de sílica gel sólida, resultando na formação de espécies que alteram o balanço de massa dos prótons em solução, e como resultado pode levar a uma falsa estimativa da carga superficial.

Segundo o banco de dados Nist v.6, os valores das constantes para os equilíbrios a serem considerados são:



Descrevendo as curvas de titulação na forma Ca-Cb por pH, que representa a quantidade total de prótons adicionada ao sistema e a quantidade real medida pelo pHmetro, pode-se através das considerações feitas acima efetuar os ajustes numéricos de modo a se obter os valores dos parâmetros superficiais que melhor descrevem o processo de desenvolvimento de carga superficial.

Para o modelo proposto tem-se três parâmetros ajustáveis,  $\text{pKa}_1^{\text{int}}$ ,  $\text{pKa}_2^{\text{int}}$  e a quantidade de sítios superficiais (Ns). O valor do primeiro parâmetro é de grande

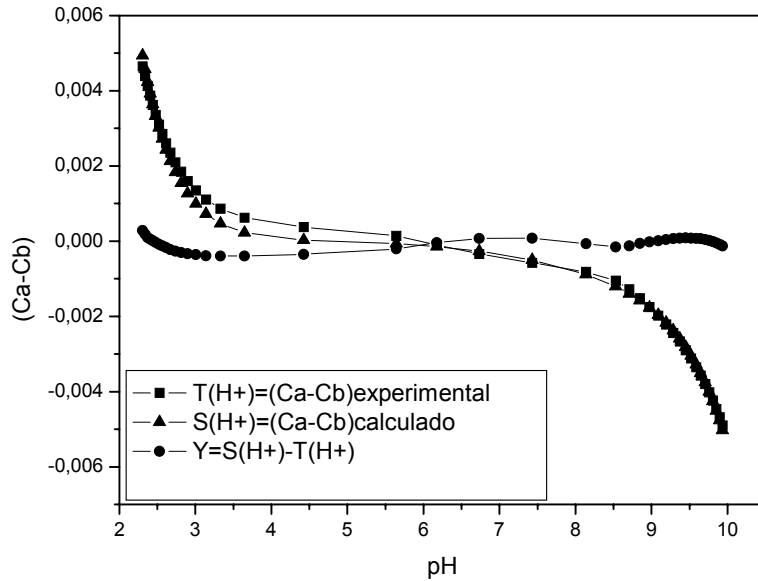
discussão na literatura, já que, através de estudos eletrocinéticos, um comportamento positivo pode ser observado na presença de certos ânions como Cl<sup>-</sup> (Kosmulski, 1998), valores entre -0,5 e -2 (Sahai, 1997) são freqüentemente encontrados, adotou-se o valor de -0,5, sendo o que melhor descrevia os dados experimentais no intervalo de pHs baixos. O valor de pKa<sub>1</sub><sup>int</sup> foi fixo de modo a possibilitar o ajuste dos demais parâmetros já que o ajuste simultâneo de todos os parâmetros não é possível devido a ausência de uma carga positiva quantificável, não fornecendo assim convergência. Tendo então o pKa<sub>1</sub><sup>int</sup> o valor de -0,5 pode-se ajustar os demais parâmetros de modo a descrever os dados experimentais em toda sua extensão (Tabela 4). A curva experimental e o ajuste estão mostrados na **Figura 14**. Os valores de N<sub>s</sub> encontrados na literatura variam de 1 a 10 sítios /nm<sup>2</sup> (Vogelsberger et al, 1999).

Utilizando a relação abaixo

$$N_s = \frac{EC N}{10^{18} s} \quad (30)$$

onde N<sub>s</sub> é a densidade de sítios (sítios/nm<sup>2</sup>), s a área específica (m<sup>2</sup>/g), EC densidade mássica de sítios (mol/g), ajustado pelo programa FITEQL 4.0, N o número de Avogadro (6,022 x10<sup>23</sup>) e 10<sup>18</sup> um fator de correção, EC= 3,742x10<sup>-4</sup> mol/g → N<sub>s</sub> = 0,44 sítios/nm<sup>2</sup>.

O parâmetro WSOS/DF (Weighted sum of squares divided by degrees of freedom) é utilizado pelo programa para definir a qualidade do ajuste e deve estar entre 0,1 e 20, segundo o manual de instruções do programa FITEQL 4.0 (Herberlin & Westall, 1999).



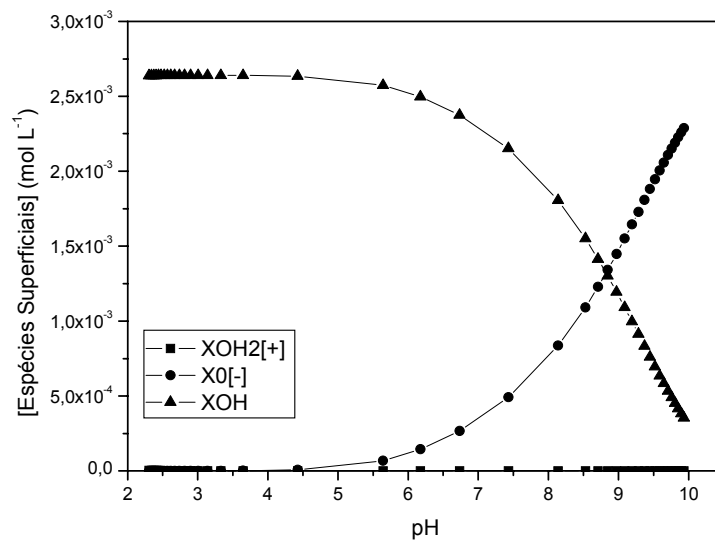
**Figura 14.** Curva de titulação na forma de (Ca-Cb) vs pH. A diferença entre os valores experimentais (■) e calculado (▲) fornece o desvio (●).

**Tabela 4.** Valores ajustados dos parâmetros superficiais para a sílica.

| $\log K_{a2}^{int}(X0[-])$ | $N_s \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$ | WSOS/DF |
|----------------------------|-----------------------------------|---------|
| -7,07                      | $2,64 \times 10^{-3}$             | 5,55    |

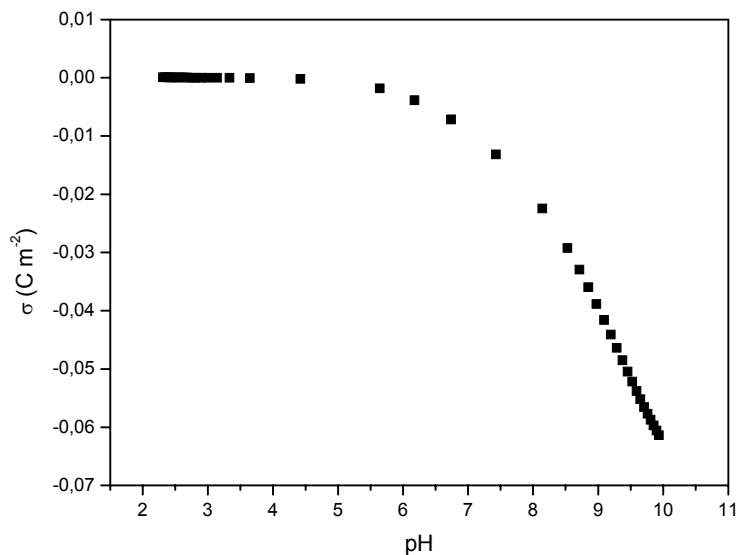
A partir dos parâmetros do ajuste pode-se obter o diagrama de distribuição de espécies que mostra a variação do comportamento da superfície como função do pH do meio nas condições estudadas e para o modelo utilizado (**Figura 15**).





**Figura 15.** Comportamento da superfície do sólido como função do pH.

Do gráfico observa-se a inexistência de carga positiva na superfície da sílica em toda faixa de pH, verificando-se que abaixo de pH 9,0 a superfície é predominantemente neutra, incluindo o pH de ambientes marinhos. Isso pode ser confirmado pela relação da carga superficial em  $C/m^2$  em função do pH que está na **Figura 16**, onde se pode notar a ausência de carga positiva em pHs ácidos.

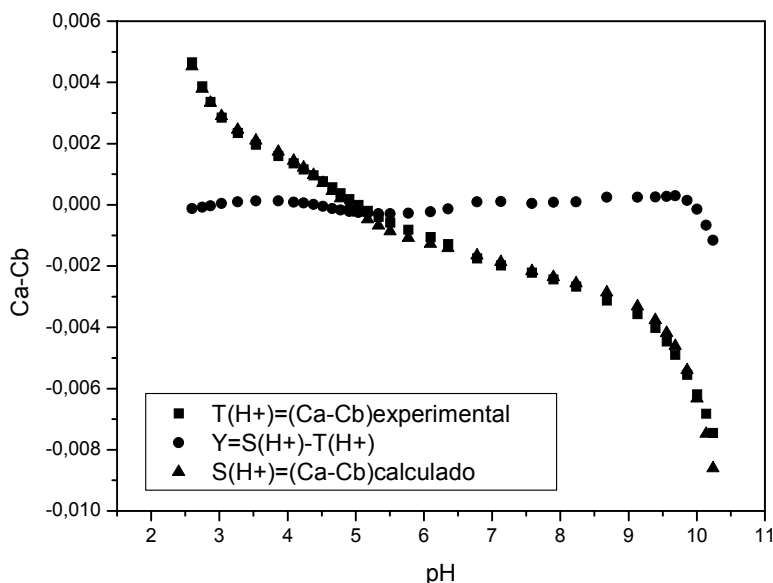


**Figura 16.** Carga superficial ( $C/m^2$ ) em função do pH.

#### 4.2.2 Estudos com a SQTs

Alguns modelos encontrados na literatura, onde se avalia a geração de carga pela superfície apenas da quitosana, apresentaram valores para a constante de protonação de 5,53 para quitosana aminada (Jeon & Höll, 2003, dados não apresentados); 6,3 (Jansson-Charrier et al, 1996), e 5,93 (Juang & Shao, 2002, dados não apresentados). Estes valores foram obtidos através de titulações potenciométricas ácido-base segundo os autores. Os modelos apresentados nestes artigos não fazem referência aos efeitos de carga superficial.

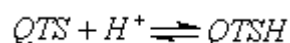
No tratamento dos dados da **Figura 17**, foi utilizado um modelo com a suposição de dois sítios, um com as propriedades originais da sílica, e outro a ser ajustado, provavelmente correspondente ao grupamento amino da quitosana. A área utilizada foi de 117 m<sup>2</sup>/g. Assim, ajustou-se o pKa do novo sítio, a concentração ótima deste sítio, e a concentração de sítios ainda originários da sílica (o suporte). Utilizou-se a equação de Davies (equação 27) para o cálculo da força iônica do sistema.



**Figura 17.** Curva de titulação na forma de  $(Ca-Cb)$  vs  $pH$ .

Um conjunto de dados pseudo-experimentais para a dissolução da sílica foi gerado a partir do perfil de pH da curva de titulação, e a contribuição das espécies em solução para a força iônica do meio também foi considerada. Assim como no caso da sílica, devido à baixa concentração de eletrólitos de fundo, os mesmos foram considerados apenas contribuindo com a força iônica do meio, e não interagindo com a superfície. O modelo utilizado foi o modelo da camada difusa.

No modelo utilizado neste trabalho, os sítios da quitosana estão localizados no mesmo plano que aqueles da sílica. Diversas combinações de equilíbrios foram testadas, assim como de balanços de massa para os componentes químicos presentes. Alguns modelos testados forneceram valores próximos a cinco para a constante intrínseca dos sítios relativos a quitosana, não fornecendo, entretanto, um ajuste adequado para pH 4 e 10, apenas uma boa concordância era obtida entre o modelo e os dados próximos aos valores de pH onde a presença do acetato controlava o processo de consumo de  $H^+$ . O acetato está presente no sistema devido ao processo de preparação do material (SQTS), já que se utiliza ácido acético para dissolução da quitosana, que provavelmente deve ficar incorporado na amostra após a secagem. A não utilização do acetato no modelo também falhava, fazendo com que a curva calculada interceptasse a curva experimental varias vezes. A concentração do acetato foi estimada pelo processo de ajuste, sendo que a derivada da curva de titulação (V de base versus o pH) nos fornece um indicativo. Os resultados do ajuste se encontram na Tabela 5.

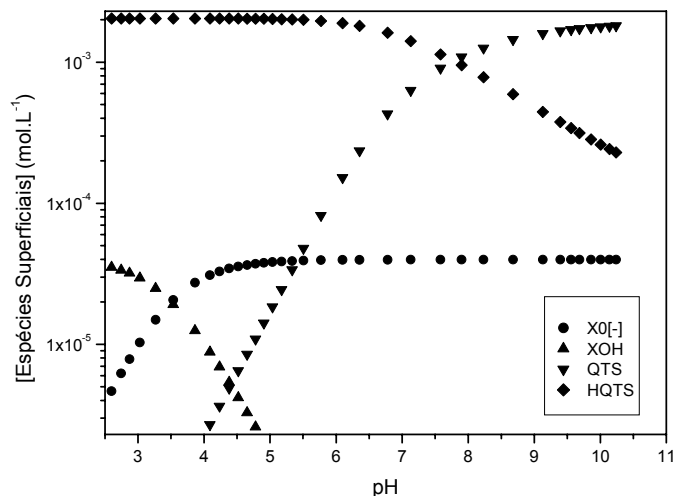


**Tabela 5.** Valores ajustados dos parâmetros superficiais para a SQTS.

| log K(HQTS) | Ns(QTS) (mol.L <sup>-1</sup> ) | Ns (XOH) (mol.L <sup>-1</sup> ) | WSOS/DF |
|-------------|--------------------------------|---------------------------------|---------|
| 10,50       | 2,04x10 <sup>-3</sup>          | 3,98x10 <sup>-5</sup>           | 3,15    |

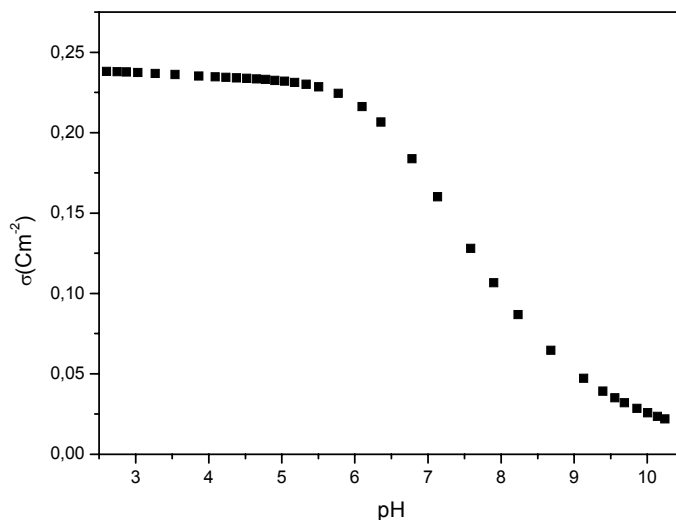
O diagrama de espécies obtido se encontra na **Figura 18** e mostra que em pH abaixo de aproximadamente 7,7 a espécie predominante é a forma protonada da quitosana e na faixa de pH 10 até pH 4, somente a quitosana protonada é

responsável pela carga superficial. A contribuição da sílica, conforme esperado, é muito baixa. Há uma diferença de 1-2 ordens de magnitude em termos de concentração de espécies carregadas na superfície.



**Figura 18.** Comportamento da superfície do sólido como função do pH.

Na **Figura 19** observa-se que a carga superficial calculada para SQTS é extremamente mais positiva do que para a sílica, o que deve favorecer a adsorção de ânions e, certamente está relacionada com a protonação da quitosana.



**Figura 19.** Carga superficial para SQTS (C/m<sup>2</sup>) em função do pH.

Verifica-se a eficiência do método experimental (titulações potenciométricas de superfícies de óxidos metálicos) combinado com a capacidade do programa FITEQL 4.0 para o ajuste numérico de dados através de modelos que contabilizem os efeitos eletrostáticos dessas superfícies, possibilitando assim a determinação de parâmetros intrínsecos aos materiais em estudo. Esses parâmetros provavelmente não poderiam ser determinados sem um formalismo adequado como procedimentos iterativos com o auxílio de métodos numéricos (p.ex. o Método de Newton-Rapson).

### 4.3 Estudos em bateladas

De acordo com os dados da Tabela 6, os parâmetros dos sistemas estudados tanto em titulação, quanto em batelada, são essencialmente idênticos. Basicamente, há apenas uma diferença de concentração de em torno de 6 vezes maior de adsorvente no caso do sistema em batelada, fato que torna os sistemas plenamente comparáveis experimentalmente. Além da concentração de sólidos (a), a concentração de sítios também deve ser corrigida (Ns e EC).

**Tabela 6.** Comparação entre os parâmetros dos sistemas estudados (titulação e batelada) para a sílica.

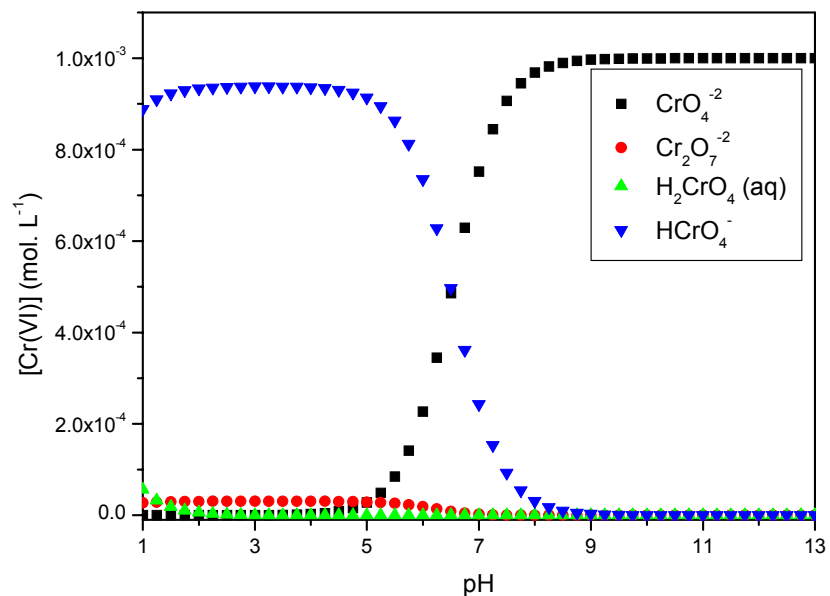
| Titulação |                       |                           |                             |                                 |                                |
|-----------|-----------------------|---------------------------|-----------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| A (g/L)   | S (m <sup>2</sup> /g) | Ns (mol.L <sup>-1</sup> ) | EC (mol.g <sup>-1</sup> )   | pK <sub>a1</sub> <sup>INT</sup> | pK <sub>a2</sub> <sup>NT</sup> |
| 7,06      | 510                   | 2,64x10 <sup>-3</sup>     | 3,74x10 <sup>-4</sup> mol/g | 0,5                             | 7,07                           |
| Batelada  |                       |                           |                             |                                 |                                |
| 40        | 510                   | 1,50x10 <sup>-2</sup>     | 3,74x10 <sup>-4</sup> mol/g | 0,5                             | 7,07                           |

Rojas et al. (2005) realizaram um estudo de adsorção de cromo em quitosana reticulada na faixa de pH entre 2 e 7 e foi observado que em pH ≤ 3,0 Cr(VI) é reduzido a Cr(III), e na faixa de pH ≥ 4,0 somente adsorção de Cr(VI) foi observada. Devido ao pKa da quitosana ser em torno de 6,20, abaixo de pH 5

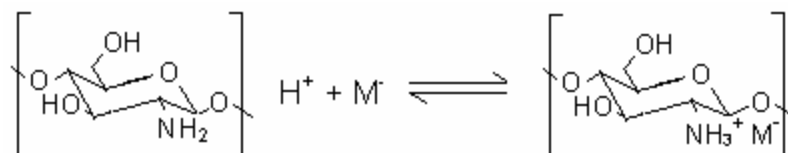
cerca de 90% dos sítios ativos estão protonados, enquanto que em pH 4 mais do que 99%, pela qual este foi o pH ótimo escolhido para realizar os estudos. Não se encontrou na literatura referências sobre a redução de quitosana não reticulada.

Estudos prévios têm demonstrado um mecanismo eletrostático, bem como mecanismo de adsorção na remoção de cromo (Rojas et al., 2005). Segundo os autores, a presença de eletrólitos como cloreto reduz significativamente a adsorção do metal e baseado no pKa da quitosana, a remoção de ânions ocorre em pH ácido e, principalmente por interação eletrostática. Constatou-se ainda que quitosana, em pHs adequados, pode eventualmente remover cátions por quelação ou ligação covalente e os resultados obtidos indicaram um pH ótimo em 4,0, consistentes com dados descritos na literatura encontrados para outras espécies aniônicas tais como molibdênio ( $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ), ouro na presença de cloreto ( $\text{AuCl}_4^-$ ) ou arsênio ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ).

As principais espécies de Cr(VI) em equilíbrio em solução os oxianions,  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ , (**Figura 20**) e interagem efetivamente com o grupo funcional amino protonado conforme esquematizado na **Figura 21**. Espécies tais como  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  se apresentam em solução somente em altas concentrações,  $[\text{Cr(VI)}] > 0,01\text{M}$ , em pH abaixo de  $\sim 6$ , e, na maior parte das situações do meio natural, são de pequena importância.



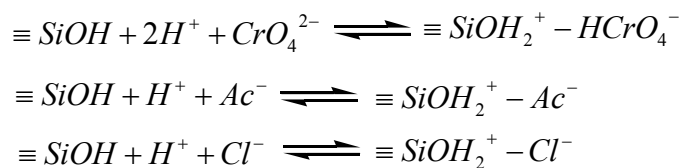
**Figura 20.** Diagrama de distribuição de espécies de Cr(VI) em função do pH ([Cr(VI)]=0,1mol.L<sup>-1</sup>) e força iônica igual a zero ((■) CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (●)Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> (▲)H<sub>2</sub>CrO<sub>4(aq)</sub> (▼)HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>).



**Figura 21.** Esquema para interação de Cr(VI) com o grupo amônio da quitosana.

#### 4.3.1 Adsorção de espécies de Cr(VI) sobre sílica

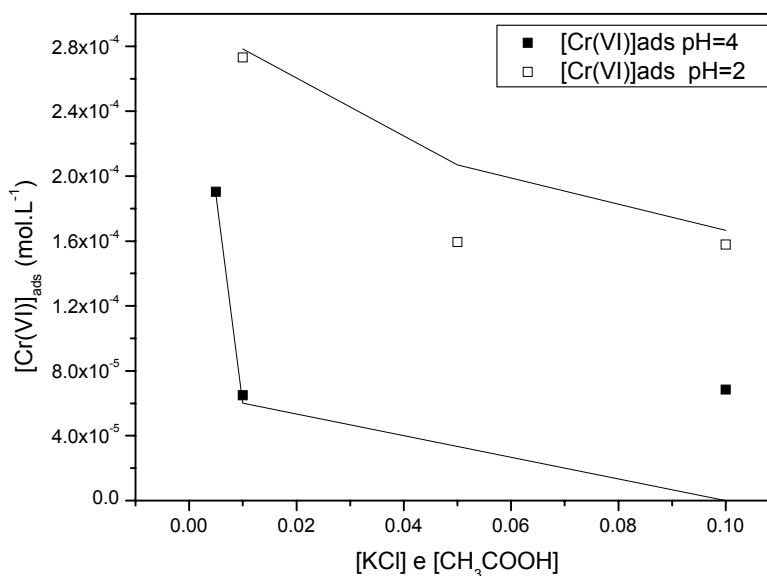
Na adsorção de espécies de Cr(VI) sobre sílica, o modelo utilizado no tratamento dos dados foi o Modelo da Tripla Camada. Os equilíbrios utilizados para a modelagem são basicamente as reações de adsorção dos diferentes ânions presentes:



A variação da concentração do tampão foi realizada e os resultados se encontram nas **Figuras 22 e 23**. Verifica-se que a medida que a concentração do eletrólito de fundo aumenta, a capacidade de adsorção de Cr(VI) diminui e isto ocorre provavelmente devido ao fato da extensão da dupla camada ser inversamente proporcional a raiz quadrada da força iônica, além da competição que ocorre entre o cloreto (pH=2) e o acetato (pH=4) com o Cr(VI). Os valores dos parâmetros superficiais para a sílica estão na Tabela 7 e, conforme visualizado nas Figuras, refletem os efeitos competitivos na superfície, onde um aumento na concentração do ânion, resulta na diminuição do Cr(VI) efetivamente adsorvido. Conforme descrito anteriormente, a afinidade do Cr(VI) pelos sítios de sílica é extremamente baixa (Fritzen et al., 2005)

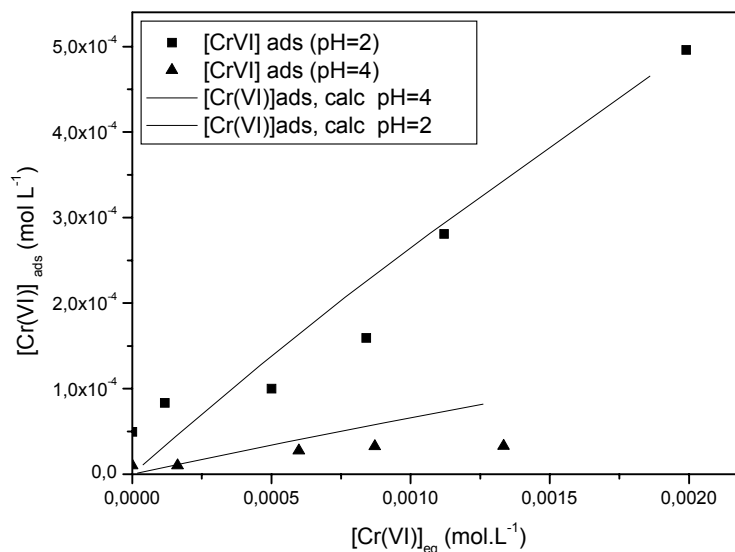
**Tabela 7.** Valores ajustados dos parâmetros superficiais para a sílica.

| pH | $C_1(\text{F/m}^2)$ | $\log K_{\text{HCrO}_4^-}^{\text{Int}}$ | $\log K_{\text{Acetato}^-}^{\text{Int}}$ | $\log K_{\text{Cl}^-}^{\text{Int}}$ | WSOS/DF |
|----|---------------------|---|--|-------------------------------------|---------|
| 2  | 2,2                 | $10,09 \pm 0,03$                        | Não presente                             | $2,70 \pm 0,13$                     | 14,66   |
| 4  | 1,6                 | $12,24 \pm 0,02$                        | $9,66 \pm 1,51$                          | Não presente                        | 20,20   |



**Figura 22.** Quantidade de Cr(VI) adsorvido em função da variação na concentração dos tampões utilizados, cloreto (pH=2) e acetato (pH=4). Os pontos indicam os valores experimentais e as linhas os valores teóricos.





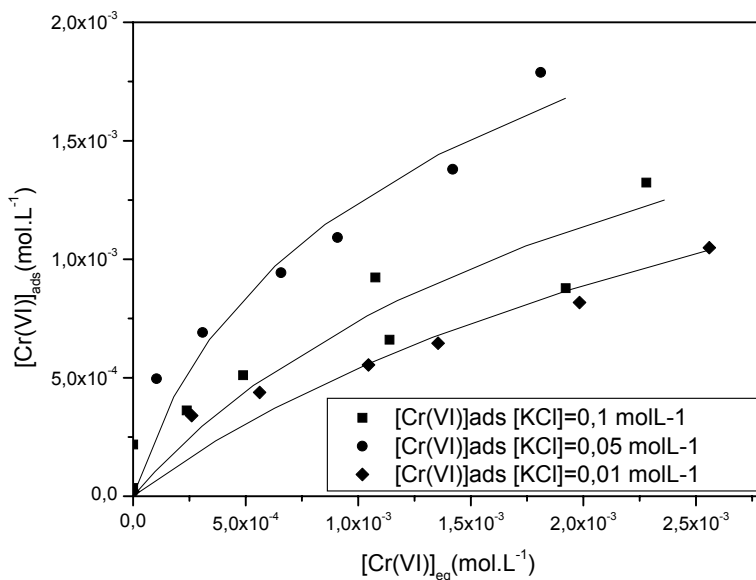
**Figura 23.** Isotermas de adsorção de espécies de Cr(VI) sobre sílica. Os pontos indicam os valores experimentais e as linhas correspondem aos valores teóricos.

#### 4.3.2 Adsorção de espécies de Cr(VI) sobre SQTS.

O estudo da adsorção de espécies de Cr(VI) sobre SQTS variando a concentração de tampão foi realizado visando observar a influência da força iônica do meio, assim como a competição dos ânions cloreto (pH=2) e acetato (pH=4). Os resultados se encontram na **Figura 24** no caso do cloreto e na **Figura 25** para o acetato. A tabela 8 mostra os parâmetros utilizados para a descrição da superfície durante o procedimento de ajuste dos dados obtidos nos experimentos de batelada comparados com aqueles obtidos a partir das titulações.

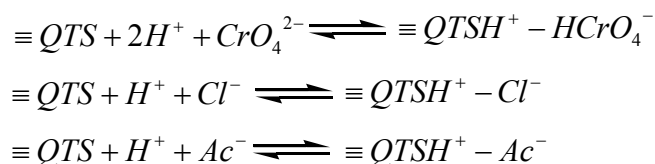
**Tabela 8.** Comparação entre os parâmetros dos sistemas estudados (titulação e batelada) para a SQTS.

| Titulação |                       |                           |                           |                                 |                                |                            |                            |        |
|-----------|-----------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------------|--------------------------------|----------------------------|----------------------------|--------|
| A (g/L)   | S (m <sup>2</sup> /g) | Ns (mol.L <sup>-1</sup> ) | EC (mol.g <sup>-1</sup> ) | pK <sub>a1</sub> <sup>INT</sup> | pK <sub>a2</sub> <sup>NT</sup> | QTS (mol.L <sup>-1</sup> ) | QTS (mol.g <sup>-1</sup> ) | pKqts1 |
| 7,06      | 117                   | 3,98x10 <sup>-5</sup>     | 5,64x10 <sup>-6</sup>     | 0,5                             | 7,07                           | 2,04x10 <sup>-3</sup>      | 2,89x10 <sup>-4</sup>      | 10,50  |
| Batelada  |                       |                           |                           |                                 |                                |                            |                            |        |
| 40        | 117                   | 2,26x10 <sup>-4</sup>     | 5,64x10 <sup>-6</sup>     | 0,5                             | 7,07                           | 0,012                      | 2,89x10 <sup>-4</sup>      | 10,50  |



**Figura 24.** Isothermas de adsorção de espécies de Cr(VI) sobre SQTS variando a concentração de tampão KCl/HCl, pH=2. Os experimentos foram realizados utilizando 1,0 g de SQTS em 25,0 mL de solução. Os pontos indicam os valores experimentais e as linhas os valores teóricos.

Verificou-se que o aumento da concentração do tampão provoca uma supressão na capacidade de adsorção das espécies de Cr(VI), estando de acordo com a equação 14, onde a extensão da dupla camada é inversamente proporcional à raiz quadrada da força iônica. A utilização de um modelo que descrevesse essa redução apenas pelo efeito do aumento da força iônica não se apresentou adequado, sendo necessário a consideração da interação dos ânions cloreto ou acetato com a superfície. Os três equilíbrios abaixo foram utilizados na descrição dos dados experimentais, utilizando os fatores eletrostáticos de correção para as espécies presentes tanto em solução quanto na superfície.

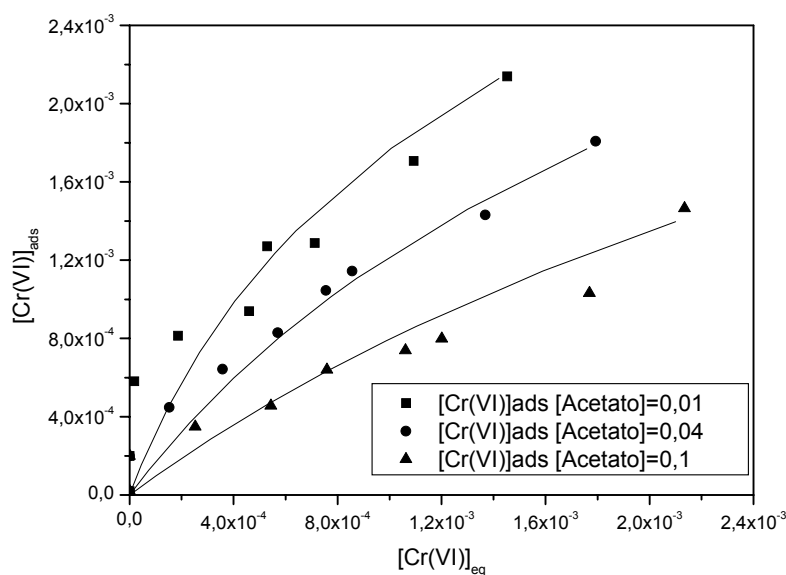


As linhas teóricas da Figura 24 foram calculadas com os parâmetros dados na Tabela 9, sendo que apenas a concentração de cloreto muda nos três experimentos apresentados. A Tabela 9 também fornece os valores de log K encontrados.

**Tabela 9.** Valores ajustados dos parâmetros superficiais para a SQTs.

| pH | $C_1(\text{F/m}^2)$ | $\log K_{\text{HCrO}_4^-}^{\text{Int}}$ | $\log K_{\text{Acetato}^-}^{\text{Int}}$ | $\log K_{\text{Cl}^-}^{\text{Int}}$ | WSOS/DF |
|----|---------------------|---|--|-------------------------------------|---------|
| 2  | 0,3                 | $14,01 \pm 0,02$                        | Não presente                             | $5,34 \pm 0,08$                     | 6,82    |
| 4  | 0,5                 | $14,56 \pm 0,01$                        | $6,94 \pm 0,03$                          | Não presente                        | 9,58    |

De forma semelhante, em pH=4 foi estudado o efeito da variação do tampão na adsorção de Cr(VI) e as isothermas obtidas se encontram na **Figura 25**.



**Figura 25.** Isothermas de adsorção de espécies de Cr(VI) sobre SQTs variando a concentração de tampão acetato, pH=4. Os experimentos foram realizados utilizando 1,0 g de SQTs em 25,0 mL de solução. Os pontos indicam os valores experimentais e as linhas os valores teóricos.

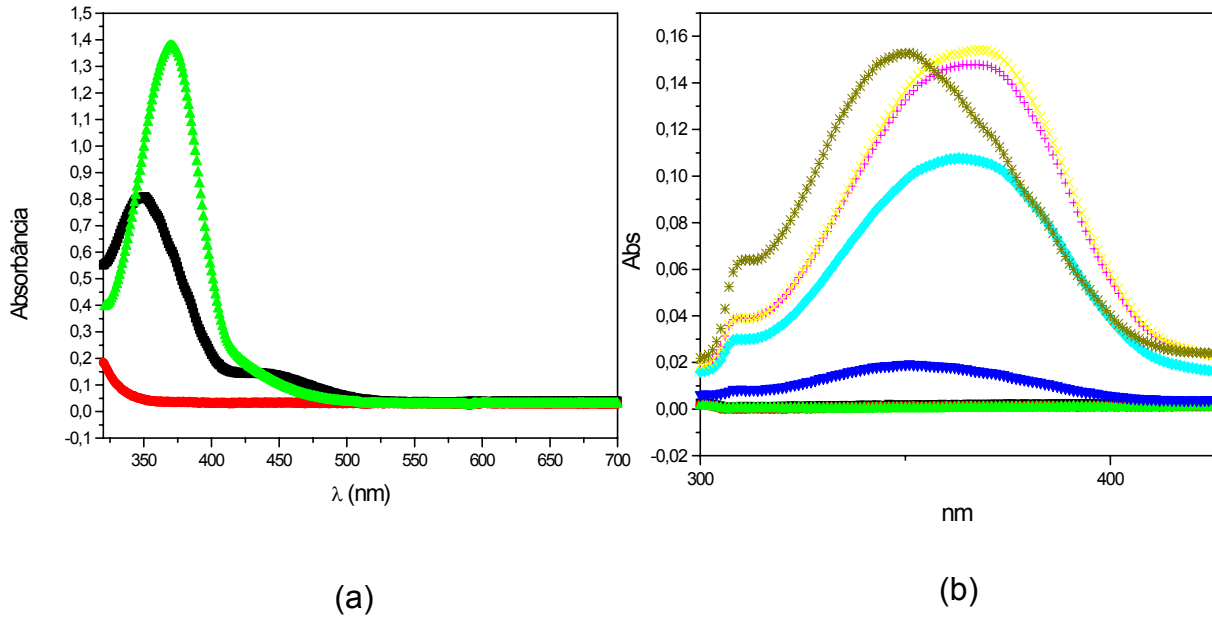
Novamente, na **Figura 25**, o aumento da concentração de ânion acetato resulta na diminuição da quantidade de Cr(VI) na superfície para uma mesma

concentração de Cr(VI) livre. As linhas contínuas da Figura 25 representam os valores teóricos calculados com o modelo e os parâmetros dados na Tabela 9, sendo que a variação nas constantes de afinidade necessária para ajustar as três curvas experimentais é muito pequena (ver Tabela 9). Os valores de  $\log K$  encontrados também estão na Tabela 9.

Ainda, é importante salientar que os valores de capacitância ( $C_1$ ) utilizados no estudo e apresentados nas Tabelas 7 e 9 se mostram coerentes com a literatura (Sverjensky, 2001) no que se refere à relação que esta capacitância tem com a extensão do plano beta, onde é permitida a adsorção dos ânions. A baixa capacitância obtida no melhor ajuste dos dados da quitosana, que provavelmente possui um raio maior do que o da sílica, é adequada uma vez que a capacitância está diretamente relacionada com o tamanho dos raios dos sítios.

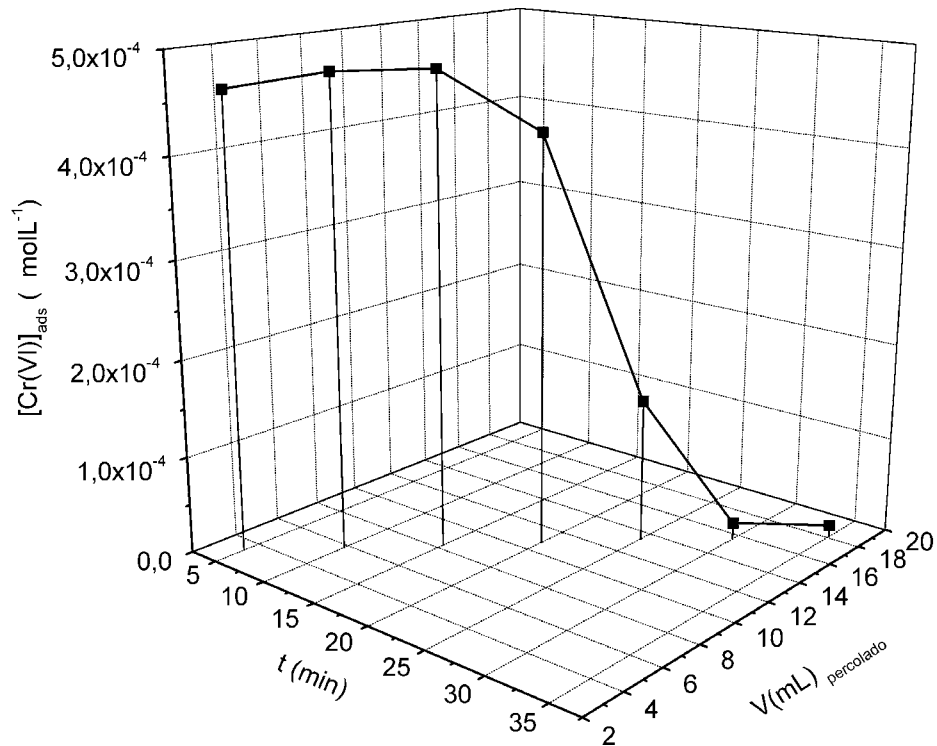
#### 4.4 Experimentos em coluna

O material preparado com quitosana adsorvida em sílica gel (SQTS) foi estudado também com experimentos realizados em colunas. Para avaliar o desempenho do material, foi utilizada uma solução de Cr(VI) com concentração de  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Num experimento típico, foram filtrados 100,0 mL desta solução através de uma coluna de  $2,6 \text{ cm}^3$  de volume (0,5 cm de raio e 3,3 cm de altura), contendo 1,0 g do adsorvente. Como controle, uma solução idêntica foi utilizada para avaliar uma coluna contendo somente a sílica como material adsorvente. As medidas foram acompanhadas espectrofotometricamente na faixa de comprimento de onda de 330 nm a 700 nm. Os resultados mostrados na **Figura 26a** ilustram que a sílica adsorve muito pouco Cr(VI), enquanto a coluna de SQTS adsorve 100% deste íon. A seqüência de espectros das diferentes frações Cr(VI) coletadas na coluna com o adsorvente SQTS, mostra que a coluna continua adsorvendo até atingir sua capacidade máxima de adsorção (**Figura 26b**). A diferença espectral no caso da sílica deve-se ao pH da solução.



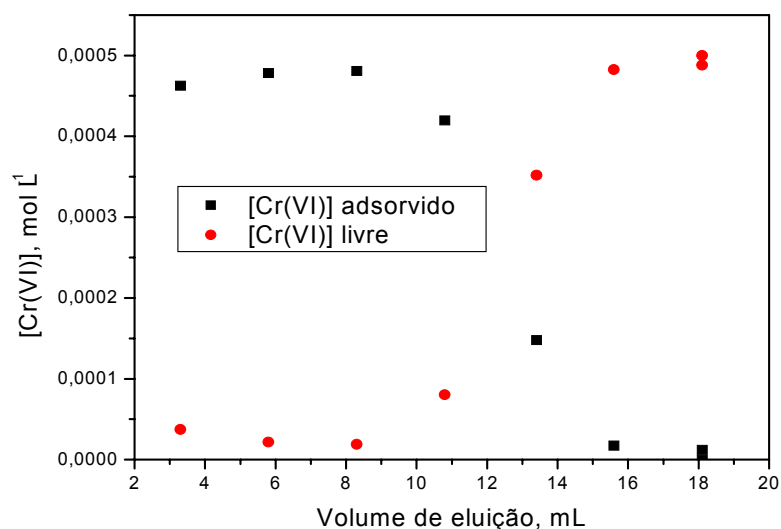
**Figura 26.** (a) Espectro de uma (▲) solução de Cr(VI)  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e da mesma solução após passagem por colunas de (■) sílica, e (●) SQTS. (b) Espectros das alíquotas 1 (■), 2 (●), 3 (▲), 4 (▼), 5 (●), 6 (+), 7 (+) e solução de Cr(VI)  $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  (\*) passadas através da coluna de SQTS.

A **Figura 27** ilustra a variação da concentração de Cr(VI) que fica retido na coluna em função do tempo de coleta ou do volume de eluição. O resultado é típico do fenômeno de saturação do adsorvente e, plenamente consistente com os dados de titulação ou aqueles obtidos em batelada.



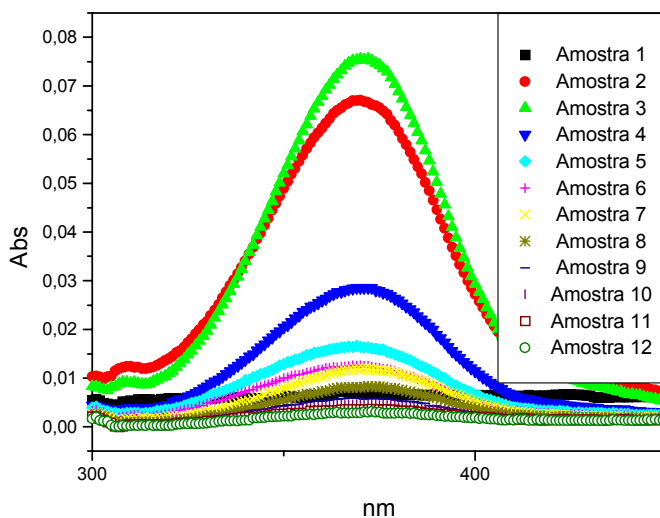
**Figura 27.** Variação da concentração de Cr(VI) retido na coluna de SQTS em função do tempo de eluição ou do volume de eluição.

Na **Figura 28**, tem-se a concentração de Cr(VI) adsorvido em SQTS (■) e a concentração de Cr(VI) livre (●) em função do volume de eluição em mililitros acompanhada por espectrofotômetro. Calculando a área da curva, tem-se a capacidade máxima da coluna, que corresponde a  $4,46 \times 10^{-6}$  mol/g de adsorvente. A velocidade de fluxo observada foi de 0,4 mL/min.



**Figura 28.** [Cr(VI)] adsorvido na SQTs (■) e [Cr(VI)] livre (●) em função do volume de eluição (mL).

O material preparado é eficaz como seqüestrante para diferentes espécies iônicas em soluções aquosas e a dessorção destas ocorre facilmente, adicionando KCl, como pode ser visualizado na **Figura 29**.



**Figura 29.** Espectro de uma (■) solução de Cr(VI)  $5,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> e das diferentes alíquotas coletadas da coluna contendo SQTs, usando KCl  $10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup> como eluente: (■) alíquota 1, (●) alíquota 2, (▲) alíquota 3, (▼) alíquota 4, (◆) alíquota 5, (+) alíquota 6, (×) alíquota 7, (\*) alíquota 8, (-) alíquota 9, (-) alíquota 10, (□) alíquota 11 e (○) alíquota 12.

## 5 Conclusões

Foi preparado um material com quitosana adsorvida em sílica (SQTS) com diâmetros de partículas menores do que 0,063 mm. A área superficial do material determinada por adsorção (BET) foi de 117 m<sup>2</sup>/g.

A análise de TGA permite acompanhar a perda de massa e a temperatura de decomposição da SQTS que foi de 321,2 °C, semelhante a da quitosana.

As titulações potenciométricas da superfície da SQTS, utilizando uma aproximação de 2 sítios tituláveis, num plano equivalente, no modelo da dupla camada e os programas de ajuste FITEQL 4.0, permitem estimar que a carga superficial é positiva para valores de pH < 10 e atinge um patamar em pH ≈ 5,5. Os mesmos dados ajustados utilizando o programa FITEQL 4.0 permitem calcular um valor de pKa = 10,49 para o equilíbrio de protonação da quitosana na superfície, que entretanto, devido ao efeito da carga superficial aparece como se fosse um pKa macroscópico na região de 5 - 6.

Como conseqüência deste fenômeno, a quitosana adsorvida em sílica gel, adsorve eficientemente ânions para valores de pH < 5,5. No caso da adsorção de espécies de Cr(VI) ou outros ânions sobre SQTS, os resultados podem ser quantitativamente justificados utilizando o Modelo da Tripla Camada para ajuste dos dados. Verifica-se que a medida que a concentração do eletrólito de fundo aumenta, a capacidade de adsorção de Cr(VI) diminui e isto ocorre provavelmente devido a competição que ocorre entre cloreto e/ou acetato por Cr(VI). Um fenômeno típico de adsorção em camada externa, com comportamento tipicamente observado em colunas de troca iônica.

Conforme descrito anteriormente, a afinidade do Cr(VI) pelos sítios de sílica é extremamente baixa (Fritzen et al., 2005), e a quitosana é responsável por todos os efeitos de adsorção observados, tanto em sistemas de titulação potenciométrica, de experimentos realizados em batelada ou em colunas cromatográficas. A adsorção de espécies como cromato são totalmente reversíveis e adicionando cloreto, todo o Cr(VI) é removido da superfície.



## Referências bibliográficas

ADAMSON, W.A. **Physical chemistry of surfaces**. 5. ed. New York: John Wiley & Sons, 1990.

ALTIN, O.; ÖZBELGE, H.O.; DOGU, T. Use of general purpose adsorption isotherms for heavy metal-clay mineral interactions. **J. Colloid Interface Sci.** v. 198, 130-140, 1998.

ARMSTRONG, D.W.; NOME, F. Partitioning Behavior Of Solutes Eluted With Micellar Mobile Phases In Liquid-Chromatography. **Analytical Chemistry**, v. 53, 1662, 1981.

AYERS, M.R.; HUNT, A.J. Synthesis and properties of chitosan-silica hybrid aerogels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v 285, p. 123-127, 2001.

BAES, C.F., MESMER, R.E. **The hydrolysis of cations**. New York: John Wiley & Sons, p. 211-218, 1976.

BORRETZEN, P.; SALBU, B. **Geochemical models for sediment-seawater interaction**, Laboratory for Analytical Chemistry, Institute for Chemistry and Biotechnology, Agricultural University of Norway, Norway, 2000.

BOSCOV, M. E. G. (1997). Contribuição ao Projeto de Sistemas de Contenção de Resíduos Perigosos Utilizando Solos Lateríticos. Tese de Doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 269p.

BRIGATTI, M.F.; FRANCHINI, G.; LUGLI, C.; MEDICI, L; POPPI, L.; TURCI, E. Interaction between aqueous chromium solutions and layers silicates. **Applied Geochemistry**, v 15, p. 1307-1316, 2000.

BROWN Jr., G. How minerals react with water. **Science**, v. 294, p.67-70, 2001.

CIENFUEGOS, F.; WATSMAN, D. **Análise Instrumental**. Rio de Janeiro: Ed. Interciência, 2000.

CHOY, B.; REIBLE D.D. **Diffusion Models of Environmental Transport**, Ed. CRC Press LLC, p.183, 1999.

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

DAVIS, J.A.; JAMES, R.O.; LECKIE, J.O. Surface Ionization and Complexation at the Oxide/ Water interface I. Computation of electrical Double Layer Properties in Simple Electrolytes, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 63, N. 3, p. 480-499. 1978.

DAVIS, J. A.; KENT, D. B.; Surface complexation modeling in aqueous geochemistry in mineral-water interface geochemistry: **Reviews in mineralogy, Miner. Soc. Am.**, Washington, DC, v. 23, p. 177-260, 1990.

DELOLME, C.; LABIT, C. H.; SPADINI, L.; GAUDET, J. P. Experimental study and modelind of the transfer of zinc in a low reactive sand column in the presence of acetate. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 70, p. 205-224, 2004.

DREVER, J. I. **The Geochemistry of Natural Waters**. Prentice Hall, Inc. U.S, 1997. 436p.

FELTER, S.P.; DOURSON, M.L. Hexavalent chromium contaminated soils: options for risk assessment and management **Regulatory Toxicity and Pharmacology**, v. 25, p. 43-59, 1997.

FIEDLER, H.D.; LÓPEZ-SÁNCHEZ, J.F.; RUBIO,R.; *et al.* Study of the stability of extractable trace metal contents in a river sediment using sequential extraction. **Analyst**, v. 119, p. 1109-1114, 1994.

FIEDLER, H.D.; RUBIO, R.; RAURET, G. CASALS, I. Acid volatile sulfide determination in sediments using elemental analyser with thermal conductivity detector. **Talanta**, v. 48, 403-407, 1999.

FRITZEN, M. B. **Adsorção de Cr (VI) na interface água-minerais sedimentários.Efeito das condições de reação e modelo de adsorção.** 2002. 50 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

FRITZEN, M. B.; SOUZA, A. J.; SILVA, T. A. G. SOUZA, I.; NOME, R. A.; FIEDLER, H. D.; NOME F. Distribution of Hexavalent Cr species between the Clay Mineral Surface-Water Interface. **Journal of Colloid and Interface Science**, no prelo, 2005.

GOLDBERG, S. Adsorption Models Incorporated into Chemical Equilibrium Models. In **Chemical Equilibrium and Reaction Models** (eds. Leoppert RH, Schwab AP, Goldberg S). Soil Science Society of America special publication, 42, 1980.

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

HERBELIN, A. L.; WESTALL, J. C. FITEQL 4.0 - A computer program for determination of chemical equilibrium constants from experimental data – versão 4.0. Department of Chemistry, Oregon State University, Corvallis, Oregon 97331, 1999.

HUNTER, J.R., **Zeta Potencial in Colloid Science: Principles and Applications**. Academic Press, 1981.

JOSUÉ, A. **Desenvolvimento de um novo sistema de microencapsulação de fármacos a partir de quitosana para uso oral**. 2002. 147 f. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

KIMURA, I.Y.; GONÇALVES Jr, A.C.; STOLBERG, J.; LARANJEIRA, M.C.M.; FÁVERE, V.T., Efeito do pH e do Tempo de Contato na Adsorção de Corantes Reativos por Microesferas de Quitosana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v 3, p. 51- 57, 1999.

KOSMULSKI, M. Positive Electrokinetic charge of silica in the presence of chlorides, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 208, 543-545, 1998.

LANDSKRON, K.; OZIN, G. A. Periodic Mesoporous Dentrilsilicas, **Science**, v. 306, n. 26, p.1529-1532, 2004.

LIU, Y. L.; SU, Y. H.; LAI, J. Y. In situ crosslinking of chitosan and formation of chitosan-silica hybrid membranes with using  $\gamma$ -glycidoxypropyltrimethoxysilane as a crosslinking agent. **Polymer**, v. 45, p. 6831-6837, 2004.

MANAHAN, S. E., **Environmental Chemistry**, 6<sup>th</sup> Ed. USA: CRC Press, 1994.

MARTÍNEZ, Y.; RETUERT, J.; YAZDANI-PEDRAM, M.; CÔLFEN, H. Hybrid ternary organic-inorganic films based on interpolymer complexes and silica. **Polymer**, v 45, p. 3257-3265, 2004.

MELLO, R.S.; BEDENDO, G.C.; NOME, F.; FIEDLER, H.D.; LARANJEIRA, M. C. M., Preparation of chitosan membranes for filtration and concentration of compounds under high pressure process, **Polymer Bulletin**, no prelo, 2006.

MILACIC, R.; STUPAR, J. Fractionation and oxidation of chromium in tannery waste and sewage sludge amended soils. **Environmental Science Technology**, v 29, p. 505-514, 1995.

NOME, R.; MARTÍNEZ, C.; NOME, F.; FIEDLER, H. D. Theoretical Framework for the Distribution of Trace Metal Among the Operationally Defined Speciation Phases of a Sediment. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v 20, p. 693-697, 2001.

RASHIDOVA, S. Sh.; SHAKAROVA, D. Sh.; RUZIMURADOV, O. N.; SATUBALDIEVA, D. T.; ZALYALIEVA, S. V.; SHPIGUN, O.A.; VARLAMOV, V. P.; KABULOV, B. D. Bionanocompositional chitosan-silica sorbent for liquid chromatography. **Journal of Chromatography B**, v. 800, p. 49-53, 2004.

ROJAS, G.; SILVA, J.; FLORES, J. A.; RODRIGUEZ, A.; LY, M; MALDONADO, H. Adsorption of chromium onto cross-linked chitosan. **Separation and Purification Technology**, v.44, p.31-36, 2005.

SAHAI, N.; SVERJENSKY, D. A. Evaluation of internally consistent parameters for the triple-layer model by the systematic analysis of oxide surface titration data. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 61, n 14, p 2801-2826, 1997.

SALOMONS, W.; FÖRSTER, U. **Metals in the Hydrocycle**. Berlin, Germany: Springer-er-Verlag, 1984.

SEIGNEUR, C.; CONSTANTINO, E. Chemical kinetic mechanism for atmospheric chromium. **Environmental Science Technology**, v 29, p. 222-231, 1995.

SENA, M.M.; COLLINS, C.H.; COLLINS, K.E. Aplicação de métodos quimiométricos na especiação de Cr (VI) em solução aquosa. **Química Nova**, v 3, p. 331-338, 2001.

SHAW, D.J. **Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies**. São Paulo: Edgard Blücher, 1975.

SPINELLI, V. A. **Preparação e caracterização do sal de amônio quartenário de quitosana. Cinética e equilíbrio de adsorção dos íons metálicos cromo (VI), molibdênio (VI) e selênio (VI)**. 2005. 138 f. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.

STUMM, W.; MORGAN, J. **Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters**. Ed. John Wiley & Sons, 1970

STUMM, W.; MORGAN, J. **Aquatic Chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters**. 3 ed., Ed. John Wiley & Sons, 1996.

SVERJENSKY, D.A. Interpretation and prediction of triple-layer model capacitances and the structure of the oxide-electrolyte-water interface. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 65, n. 21, p. 3643-3655, 2001.

VOGELSBERGER, W.; LÖBBUS, M.; SONNEFELD, J.; SEIDEL, A. The influence of ionic strength on the dissolution process of silica. **Colloids and Surfaces**, v. 159 p. 311-319, 1999.

WECKHUYSSEN, B.M.; WACHS, I.E.; SCHOONHEYDT, R.A. Surface Chemistry and Spectroscopy of Chromium in Inorganic Oxides. **Chemical Review**, v 96, p. 3327-3349, 1996.

WESTALL J.C. Chemical equilibrium including adsorption on charged surfaces. **American Chemical Society Advanced Chemistry Series**, v. 189, p. 33-44, 1980.

WESTALL, J. C. Adsorption mechanisms in aquatic surface chemistry. In **Aquatic Surface Chemistry**. (Ed W. Stumm). Wiley, New York, 3-32, 1987.

WESTALL, J.; Hohl, H. A comparison of electrostatic models for the oxide/solution interface, **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 12, p. 265-294, 1980.

WESTRUP, J. L, FRITZEN, M. B, SOUZA, A. J, BEDENDO, G. C, NOME, F, FIEDLER, H. Sorption and Desorption of Cd(II) at the Clay Particle-Water Interface and its Relevance of the Distribution of Metal Ions in Natural Systems, **Journal of the Brazilian Chemical Society, JBACS**, v. 16, n. 5, p. 982, 2005.

XI, F.; WU, J. Macroporous chitosan layer coated on non-porous silica gel as a support for metal chelate affinity chromatographic adsorbent. **Journal of Chromatography A**, v. 1057, p. 41-47, 2004.

