REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP - UEMG

Dissertação de Mestrado

UFOP

Universidade Federal de Ouro Preto

Síntese de um derivado bifuncionalizado inédito de quitosana para a remoção dos íons metálicos Cu^{2+} e CrO_4^{2-} em solução aquosa

UEMG

Autora: Ana Luísa da Silva Lage Moreira

Orientadora: Profª. Dra. Kátia Monteiro Novack

Co-Orientadores: Prof. Dr. Laurent Frédéric Gil e Prof. Dr. Leandro Vinícius Alves Gurgel

Junho de 2018

REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP - UEMG

Ana Luísa da Silva Lage Moreira

Síntese de um derivado bifuncionalizado inédito de quitosana para a remoção dos íons metálicos Cu^{2+} e CrO_4^{2-} em solução aquosa

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Processos de Fabricação
Orientadora: Profª. Dra. Kátia Monteiro Novack
Co-Orientadores: Prof. Dr. Laurent Frédéric Gil
Prof. Dr. Leandro Vinícius Alves Gurgel

Ouro Preto, junho de 2018.

M838s Moreira, Ana Luísa da Silva Lage.
Síntese de um derivado bifuncionalizado inédito de quitosana para a remoção dos íons metálicos Cu2+ e CrO42- em solução aquosa [manuscrito] / Ana Luísa da Silva Lage Moreira. - 2018.
78f.: il.: color; tabs; fotos

Orientador: Profa. Dr.a. Kátia Monteiro Novack.
Coorientador: Prof. Dr. Laurent Frédéric Gil.
Coorientador: Prof. Dr. Leandro Vinícius Alves Gurgel

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação. REDEMAT. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais.
Área de Concentração: Processos de Fabricação.

1. Quitosana. 2. Metais pesados. 3. Adsorção. I. Novack, Kátia Monteiro. II. Gil, Laurent Frédéric. III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Titulo.

CDU: 62-5

Catalogação: www.sisbin.ufop.br

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS
UFOP - UEMG

Pós-Graduação em Engenharia de Materiais

"Síntese de um Derivado Bifuncionalizado Inédito de Quitosana para a Remoção dos Íons Cu^{2+} e CrO_4^{2-} em Solução Aquosa"

Autora: Ana Luísa da Silva Lage Moreira

Dissertação defendida e aprovada, em 08 de junho de 2018, pela banca examinadora constituída pelos professores:

Profª Katia Monteiro Novack (Doutora) - Orientadora
Universidade Federal de Ouro Preto

Profª Rossimiriam Pereira de Freitas (Doutora)
Universidade Federal de Minas Gerais

Profª Aparecida Barbosa Mageste (Doutora)
Universidade Federal de Ouro Preto

Prof. Laurent Frédéric Gil (Doutor) - Coorientador
Universidade Federal de Ouro Preto

Prof. Leandro Vinicius Alves Gurgel (Doutor) - Coorientador
Universidade Federal de Ouro Preto

Dedico esse trabalho ao meu avô Cyro que me introduziu o fascínio pela química e pesquisa e ao meu irmão Gabriel, a quem desejo passar o conhecimento que adquiri.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me guiar e me conceder a cada dia um pouco mais de sabedoria.

Aos meus pais pela motivação e por acreditarem no meu sonho de fazer mestrado, que sempre me apoiaram mesmo sem entender qual era a minha dificuldade, dizendo e acreditando que eu ia conseguir! A meu irmão pelo carinho e por “simplesmente” existir!

Aos meus familiares que sempre me motivaram e me apoiaram da graduação até aqui, em especial minha avó Efigênia.

À minha orientadora Profª. Kátia e aos meus Co-Orientadores Prof. Laurent e Prof. Leandro, por ouvirem e atenderem minhas dúvidas com atenção e paciência, me motivarem e mais que tudo, acreditarem no meu trabalho.

À professora Tânia pela ajuda e dicas importantes ao longo do trabalho.

Aos colegas de laboratório que se tornaram grandes amigos e me ajudaram no decorrer desse trabalho. Como foi bom ter essa equipe ao longo desse trabalho que eu sinto que começou lá na Iniciação Científica em 2013!

À minha companheira de pesquisa, Analice, aluna de Iniciação Científica que tive o prazer de co-orientar e contar com sua ajuda ao longo dos experimentos.

As amizades que fiz ao longo do mestrado que me ajudaram com muita positividade e alegria, Ana Luiza, Bárbara e Natália.

Aos meus amigos da orgânica, Gleice, Diego e Ana Paula, pelas tantas conversas sobre reações, mecanismos e troca de experiências.

À professora Gilmare pela ajuda com a construção e interpretação do planejamento experimental realizado nesse trabalho.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS vii

LISTA DE ESQUEMAS ix

LISTA DE NOTAÇÕES x

LISTA DE APÊNDICES xi

RESUMO xii

ABSTRACT xiii

1 - INTRODUÇÃO 1

2 - OJETIVOS 3

2.1 Objetivos gerais 3

2.2 Objetivos específicos 3

3 - REVISÃO DA LITERATURA 4

3.1 Biomassa 4

3.1.1 Quitina 4

3.1.2 Quitosana 6

3.2 Poluição das águas 8

3.2.1 Metais pesados 9

3.2.1.1 Cobre 10

3.2.1.2 Cromo 11

3.2.2 Métodos de remoção de metais pesados 12

3.3 Biossorção 14

3.3.1 Adsorção 15

3.3.2 Efeito do pH 15

3.3.3 Equilíbrio de adsorção 16

3.3.3.1 Isoterma de Langmuir 17

3.3.3.2 Isoterma de Freundlich 17

3.3.4 Cinética 18

3.3.5 Parâmetros termodinâmicos 19

3.3.6 Dessorção e reutilização 20

3.4 Planejamento experimental 20

4 – METODOLOGIA 21

4.1 Materiais 21
4.1.1 Reagentes utilizados 21
4.1.2 Purificação da piridina 21
4.1.3 Síntese do dianidrido de EDTA (DEDTA) 21
4.1.4 Soluções 22
4.1.4.1 Soluções tampão 22
4.1.4.2 Solução de Cu^{2+} 50mg/L 22
4.1.4.3 Solução de Cr^{6+} 50mg/L 23
4.2 Sínteses 23
4.2.1 Síntese da base de Schiff (Q1) 23
4.2.2 Redução da base de Schiff Q1 e obtenção da amina Q2 23
4.2.3 Protonação de Q2 (Q3) 24
4.2.4 Síntese do material bifuncionalizado Q4 25
4.3 Caracterizações dos materiais sintetizados 26
4.3.1 Ganho de massa 26
4.3.2 Perda de massa 26
4.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) 27
4.3.4 Análise elementar 27
4.3.5 Ressonância magnética de ^{13}C (RMN ^{13}C) 27
4.3.6 Análise termogravimétrica (TGA) 27
4.3.7 Ponto de Carga Zero (PCZ) 27
4.3.7.1 Titulação em massa 28
4.3.7.2 Método de adição sólida 28
4.4 Adsorção 28
4.4.1 Estudo de pH 28
4.4.2 Estudo cinético 29
4.4.3 Isoterma 30
4.4.4 Reúso de adsorventes 30
5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO 32
5.1 Síntese da quitosana bifuncionalizada inédita Q4 32
5.2 Caracterização dos materiais 33
5.2.1 FTIR 33
5.2.2 Avaliação da perda de massa em Q4 37

5.2.3 Análise elementar 38
5.2.4 RMN ^{13}C 39
5.2.5 Análise termogravimétrica 40
5.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 42
5.2.7 Ponto de Carga Zero (PCZ) 43
5.3 Planejamento experimental para obtenção de Q4 44
5.4 Adsorção 48
5.4.1 Estudo de pH 48
5.4.2 Cinética 50
5.4.3 Isoterma 52
5.4.4 MEV-EDX 55
5.4.5 Dessorção 57
6 – CONCLUSÕES 60
7 – RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS 61
8 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 63
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 64
PUBLICAÇÕES RELACIONADAS COM O TRABALHO 75
APÊNDICES 76

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Estrutura do adsorvente Q4.....3
Figura 3.1 - Representação esquemática de (a) celulose; (b) quitina completamente acetilada.....5
Figura 3.2 - Quitosana completamente desacetilada.....7
Figura 5.1 - Espectro de FTIR da quitosana antes e após síntese da base de Schiff.....33
Figura 5.2 - Espectro de FTIR da síntese da base de Schiff antes (Q1) e após redução (Q2).....34
Figura 5.3 - Mudança de cor entre Q1 e Q2 após redução do grupo imina.....35
Figura 5.4 - Espectro de FTIR da base de Schiff reduzida (Q2) e após introdução de EDTA (Q4).....36
Figura 5.5 – FTIR dos materiais sintetizados para o planejamento experimental.....37
Figura 5.6 - RMN de ^{13}C em estado sólido de Q2.....39
Figura 5.7 - RMN de ^{13}C em estado sólido de Q4.....40
Figura 5.8 - Análise termogravimétrica de Q1.....41
Figura 5.9 - Análise termogravimétrica de Q2.....41
Figura 5.10 - Análise termogravimétrica de Q4.....42
Figura 5.11 - Imagens de MEV de Quitosana(a) e Q4 (b) aumento de 92x - (c)aumento de 278x (d) aumento de 1,59 kx 43
Figura 5.12 - Gráfico de ΔpH *versus* pH_i para determinação de pH_{PZC} de Q4.....44
Figura 5.13 - Diagrama de Pareto dos Efeitos Padronizados.....46
Figura 5.14 - Estudo de adsorção em função do pH para Cu^{2+} e Cr^{6} 49
Figura 5.15 - Cinética de adsorção para Cu^{2+} (a) and Cr^{6+} (b) 51
Figura 5.16 - Isoterma de adsorção para Cu^{2+} (a) and Cr^{6+} (b) 53
Figura 5.17 - Imagens de Q4.....56
Figura 5.18 - Imagens de MEV-EDX de Q4.....56
Figura 5.19 - Espectro de Infravermelho de Q4 e Q4 pós-dessorção de Cu^{2+} e Cr^{6+}.....58

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Adsorção de Cu^{2+} usando quitosanas modificadas.....11
Tabela 3.2 - Adsorção de Cr^{6+} usando quitosanas modificadas.....12
Tabela 4.1 – Parâmetros variáveis para a introdução do DEDTA.....25
Tabela 4.2 – Condições experimentais para dessorção de Cu^{2+} e Cr^{6+}.....31
Tabela 5.1 – Perda de massa relacionada ao ácido ρ-toluenossulfônico.....38
Tabela 5.2 – Análise elementar.....39
Tabela 5.3 – Respostas obtidas no planejamento experimental da síntese de Q4.....45
Tabela 5.4 – ANOVA.....47
Tabela 5.5 – Dados cinéticos da adsorção de Cu^{2+} e Cr^{6+} por Q4.....52
Tabela 5.6 – Dados de isoterma de adsorção de Cu^{2+} e Cr^{6+} por Q4.....54
Tabela 5.7 - Valores de Dessorção e Readsorção para Cu^{2+} e Cr^{6+}.....57
Tabela 7.1 – Capacidades de adsorção de Cu^{2+} e Cr^{6+} usando adsorventes diversos.....61

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 4.1 - Síntese do dianidrido de EDTA (DEDTA) 22
Esquema 4.2 – Síntese da base de Schiff Q1 23
Esquema 4.3 - Redução da base de Schiff Q1..... 24
Esquema 4.4 - Protonação de Q2 24
Esquema 4.5 – Síntese de Q4 26
Esquema 5.1 – Etapas reacionais para obtenção de Q4 a partir de quitosana.....32

LISTA DE NOTAÇÕES

C_0 – concentração inicial de adsorvato

C_e – concentração de adsorvato no equilíbrio

C_t – concentração de adsorvato no tempo t

DEDTA – dianidrido de EDTA

EDTA – ácido etilenodiamino tetra-acético

GM – ganho de massa

m – massa

m_F – massa final obtida

PM – perda de massa

Q – Quitosana

Q1 – Síntese da base de Schiff

Q2 – Redução da base de Schiff

Q3 – Quitosana reduzida protonada

Q4 – Quitosana bifuncionalizada inédita

q_e – quantidade de adsorvato por unidade de massa no equilíbrio

q_t – quantidade de adsorvato por unidade de massa de adsorvente no instante t

V – volume da solução

LISTA DE APÊNDICES

APÊNDICE A – Reagentes e respectivas massas/volumes utilizados para soluções-tampão..77

APÊNDICE B - Condições dos estudos de adsorção (pH, cinética e isoterma).....78

RESUMO

A contaminação da água tem atraído preocupação internacional nos últimos anos. Essa contaminação acontece por diferentes poluentes e nesse grupo de poluentes se encontram os metais pesados presentes em concentrações tóxicas nos sistemas aquosos. Por isso é importante procurar formas de tratar esses corpos d'água contaminados, e dentre as opções, se encontra o uso de biossorventes como a quitosana, biopolímero de fácil acesso e que pode ser modificada para aumentar sua capacidade de adsorção. Nesse projeto a quitosana foi usada na preparação de um novo material bifuncionalizado. Essas modificações foram realizadas com o intuito de produzir um material capaz de remover cátions e oxiânions de metais pesados. Para essa modificação reagiu-se a quitosana com 2-piridinacarboxialdeído de modo a obter uma função capaz de quelar cátions metálicos em valores de pH básicos e em valores de pH ácidos atrair oxiânions por atração eletrostática. Introduziu-se também funções carboxilato através de reação com dianidrido de EDTA possibilitando adsorver cátions metálicos quando o material se encontra desprotonado, gerando o adsorvente Q4. Para a reação com dianidrido de EDTA foi realizado um planejamento estatístico 2^3, com repetição do ponto central a fim de encontrar a melhor condição reacional dentre os parâmetros avaliados. As variáveis analisadas foram tempo reacional, equivalente em massa de dianidrido de EDTA e temperatura e a resposta de interesse foi massa final obtida. O material adsorvente inédito bifuncionalizado Q4 foi caracterizado por FTIR, TGA, ^{13}C RMN, análise elementar e MEV e foi também avaliado quanto à sua capacidade de adsorção em função do pH, do tempo de contato (cinética) e da concentração inicial dos metais (isoterma). As capacidades máximas de adsorção (Q_{max}) de Q4 para Cu^{2+} e Cr^{6+} foram de 2,33mmol/g e 3,66mmol/g, respectivamente. A capacidade de readsorção do adsorvente Q4 regenerado também foi avaliada (2,20 mmol/g para Cu^{2+} e 1,54 mmol/g para Cr^{6+}).

Palavras-chave: quitosana, modificações, planejamento experimental, adsorção, metais pesados

ABSTRACT

The water contamination has attracted international concern in recent years. This contamination occurs by different pollutants and in this group of pollutants are found the heavy metals present in toxic concentrations in the aqueous system. Therefore it is important to look for ways to treat these contaminated water bodies and among the options, we find the use of biosorbents such as chitosan, biopolymer easily accessible that can be modified to increase its adsorption capacity. In this work chitosan was used in the preparation of a new bifunctional material. These modifications were carried out in order to produce a material capable of removing cations and oxyanions from heavy metals. For this modification the biopolymer was reacted with 2-pyridinecarboxyaldehyde to obtain a function capable of chelating metal cations at basic pH values and acidic pH values to attract oxyanions by electrostatic attraction. Carboxylate functions were also introduced by reaction with EDTA dianhydride enabling adsorption of metal cations when the material is deprotonated, obtaining Q4 adsorbent. For the reaction with dianhydride of EDTA, statistical analysis 2^3 was performed, with repetition of the central point in order to find the best reaction condition among the evaluated parameters. The analyzed variables were reaction time, EDTA dianhydride equivalent mass and temperature and the response of interest was the final mass obtained. The adsorbent material Q4 was characterized by FTIR, TGA, ^{13}C NMR, elemental analysis and SEM and was evaluated for adsorption capacity as a function of pH, contact time (kinetics) and initial metal concentration (isotherm). The maximum adsorption capacities (Q_{max}) of Q4 for Cu^{2+} and Cr^{6+} were 2,33 mmol/g and 3,66 mmol/g, respectively. The readsorption capacity of the regenerated Q4 adsorbent was also evaluated (2,20mmol/g for Cu^{2+} and 1,54mmol/g for Cr^{6+}).

Keywords: chitosan, modifications, design of experiments, adsorption, heavy metals

1 - INTRODUÇÃO

A água é um dos recursos mais importantes para a vida e desenvolvimento dos seres humanos. Contudo, a contaminação da água tornou-se um problema ambiental crítico que tem acarretado preocupação mundial nos últimos anos, sobretudo por vários poluentes que estão entrando em sistemas aquáticos oriundos do rápido crescimento da população mundial, urbanização não planejada, industrialização e uso excessivo de produtos químicos (Zhang, Zeng and Cheng, 2016). Essa liberação de produtos químicos inclui metais pesados que são encontrados em concentrações consideradas tóxicas em sistemas aquosos (Tewari, Vasudevan and Guha, 2005).

O meio ambiente - terrestre e aquático - e a civilização humana estão expostos atualmente aos maiores níveis de metais pesados dentro da história registrada. Entre as fontes de exposição, têm-se as práticas culturais modernas (por exemplo, uso de fertilizantes, inseticidas, fungicidas, herbicidas), atividades antropomórficas, como exploração de petróleo, descarte de efluentes industriais, lodo de esgoto, etc (Asaduzzaman *et al.*, 2017).

O descarte de metais pesados no ambiente natural, independente da fonte, pode estar relacionado a diversas consequências ambientais, uma vez que são persistentes e não biodegradáveis. Ao entrar no corpo através da ingestão, inalação ou contato dérmico, os metais pesados acumulam-se em vários órgãos constituindo um risco para a saúde humana (Asaduzzaman *et al.*, 2017).

Nos últimos anos houve um interesse crescente no desenvolvimento de novos métodos envolvendo polímeros quelantes para a separação de íons metálicos em água (Sobahi, Makki and Abdelaal, 2013). A crescente demanda pela recuperação de íons metálicos de efluentes industriais levou muitos grupos de pesquisa a explorar o uso de resíduos de biomateriais para captação de metais (Guibal, 2004).

A utilização de biossorventes para o tratamento de efluentes contaminados com íons de metais pesados é interessante porque eles são ecologicamente corretos e de baixo custo. A quitosana, alvo desse estudo, é um bioadsorvente de polissacarídeo derivado de resíduos de camarão e caranguejo (F. Mi, Wu and Lin, 2015) e é encontrada na parede celular de alguns fungos (De Gisi *et al.*, 2016).

A quitosana é obtida pela desacetilação alcalina da quitina em escala industrial (Guibal, 2004). É um polímero pseudonatural e é amplamente utilizado em aplicações como soluções, géis ou filmes e fibras. Suas propriedades em solução dependem do seu grau médio de acetilação (DA), peso molecular e distribuição dos grupos acetil ao longo da cadeia principal (Sobahi, Abdelaal and Makki, 2014). Devido à sua fraca solubilidade em água e propriedades mecânicas, tem suas aplicações limitadas em algum grau (Liu *et al.*, 2013).

A quitosana é um excelente biossorvente para a remoção de íons metálicos de águas residuais devido à sua não toxicidade, polifuncionalidade, biodegradabilidade e biocompatibilidade, sendo um dos biossorventes mais frequentemente relatados. Sua capacidade de adsorção pode ser melhorada por modificações químicas tais como adição de grupos funcionais e reticulação (Hua *et al.*, 2017).

Na literatura recente há trabalhos relatando a modificação de quitosana com o intuito de melhorar a capacidade de adsorção para remoção de metais pesados, entretanto, poucos propõem a síntese de um adsorvente bifuncionalizado. Além disso, este trabalho conta com o uso de métodos estatísticos envolvidos na síntese do adsorvente a fim de se conhecer melhor esse processo e obter melhores resultados em termos de quantidade de adsorvente produzido.

2 - OJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Este trabalho tem como objetivo modificar o biopolímero quitosana a fim de produzir um adsorvente bifuncionalizado inédito e utilizar esse biomaterial para remoção dos cátions Cu^{2+} e oxiânions de Cr^{6+}.

2.2 Objetivos específicos

I) Sintetizar o adsorvente bifuncionalizado inédito Q4 a partir de quitosana, usando planejamento experimental para a última etapa de introdução do dianidrido de EDTA e caracterizá-lo;

II) Realizar estudos de adsorção em solução aquosa em função do pH, do tempo de contato e da concentração do cátion Cu^{2+} e oxiânion de Cr^{6+}.

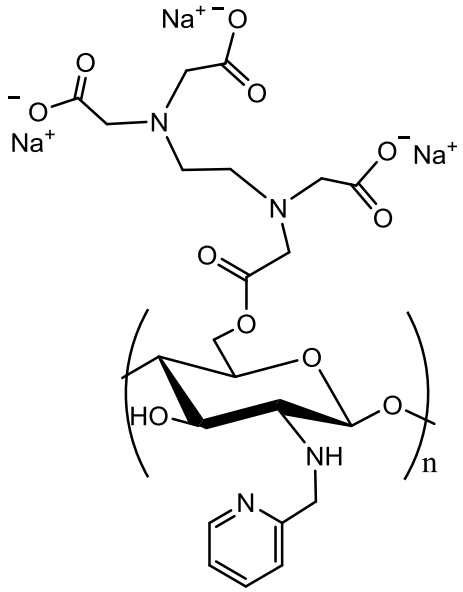


Figura 2.1 – Estrutura do adsorvente Q4

3 - REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Biomassa

É chamado de biomassa todo o material orgânico no planeta advindo da atividade de conservação da vida dos organismos. Esta concepção inclui culturas agrícolas, madeira, plantas aquáticas, florestas, animais e vegetais remanescentes e culturas microbianas. Lipídeos, proteínas e carboidratos são os componentes majoritários da biomassa seca, sendo esses componentes dependentes do tipo de organismo, da parte do corpo e das condições de cultivo (Voloshin *et al.*, 2016).

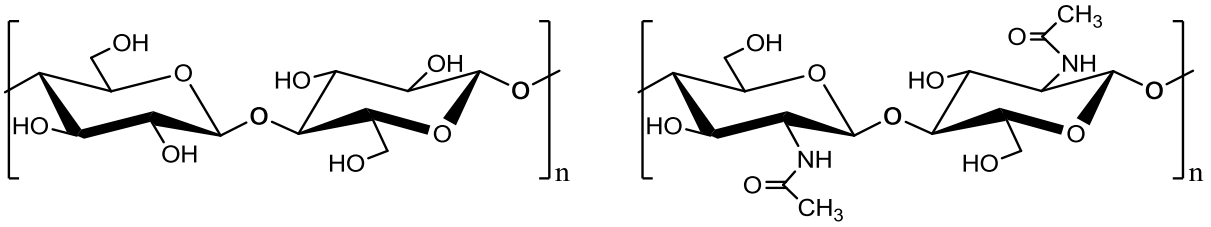
Os materiais biológicos vivos e mortos (metabolicamente inativos) têm sido procurados para remover íons metálicos, uma vez que inúmeros grupos funcionais presentes na sua parede celular apresentam forças de atração com os íons metálicos, possibilitando uma elevada eficiência para a sua remoção. O uso de materiais não-vivos apresenta várias vantagens – dispensam crescimento e estão disponíveis como subprodutos ou resíduos. Biomassa de fungos, algas, bactérias, ervas daninhas do mar, algumas plantas mais elevadas, foram utilizados em estudos de remoção de metais (Farooq *et al.*, 2010).

Nos últimos anos, tem crescido a procura de materiais biológicos mais baratos para o tratamento de águas residuais (Obuseng, Nareetsile and Kwaambwa, 2012). Um material biológico interessante é a quitina, um polímero composto de unidades de acetilglicosamina e um dos mais expressivos nas paredes das células fúngicas. As principais fontes comerciais de quitina são cascas de camarão e caranguejo, embora possam ser usadas outras fontes como biomassa fúngica, cutícula de inseto ou lula (Guibal, 2004).

3.1.1 Quitina

A quitina é o segundo polissacarídeo mais abundante na natureza, seguido da celulose (Shaikh and Deshpande, 1990; Yang *et al.*, 2000; Peniche, Argüelles-Monal and Goycoolea, 2008; Sikorski, Hori and Wada, 2009; Kumari and Rath, 2014). Celulose e quitina são produzidos em maiores quantidades entre os inúmeros polissacarídeos, estimadas em cerca de 10^{11} toneladas por ano, e são os compostos orgânicos mais abundantes na Terra (Kurita, 2006; Prabu and Natarajan, 2012). São polissacarídeos altamente cristalinos (Kumar, 2000) e apresentam grande semelhança estrutural como é mostrado na Figura 3.1, a diferença

existente está no grupo hidroxila de carbono C2 presente na celulose que é substituído pelo grupo acetamida na quitina (Kurita, 1998; Kumar, 2000; Peniche, Argüelles-Monal and Goycoolea, 2008).



(a) (b)

Figura 3.1 - Representação esquemática de (a) celulose; (b) quitina completamente acetilada

A quitina é um polissacarídeo linear de unidades de N-acetil-d-glicosamina e d-glicosamina ligadas pela ligação glicosídica β (1→4) (Gardner and Blackwell, 1975). É altamente hidrofóbica e insolúvel em água e na maior parte dos solventes orgânicos, apresentando grau de acetilação tipicamente 0,90. Ela forma arranjos microfibrilares em organismos vivos, onde essas fibrilas têm diâmetros de 2,5 a 2,8nm e são normalmente incorporadas numa matriz de proteína. Nas cutículas de crustáceos há microfibrilas de quitina com diâmetros próximos a 25nm (Kumar, 2000).

A quitina é o principal biopolímero estrutural em carapaças de crustáceos e cutícula de insetos (Wu *et al.*, 2004). A partir da desacetilação da quitina, obtém-se a quitosana (Dong *et al.*, 2001). Atualmente, quitina e quitosana são produzidas a partir de organismos terrestres como insetos, crustáceos e cogumelos (Se-Kwon Kim, 2011). Os biopolímeros quitinosos fúngicos, tem em sua composição principalmente quitina e quitosana. Quitina e quitosana são classificadas como heteropolímeros, enquanto a celulose é classificada como homopolímero (Rathke and Hudson, 1994).

Quitina e quitosana apresentam elevada porcentagem de nitrogênio (N), atrelando a elas valor comercial (Rathke and Hudson, 1994; Kumar, 2000; Prabu and Natarajan, 2012), apresentando 6-7% e 7-9,5% de N, respectivamente. Para obtenção da quitosana são removidos 60-80% dos grupos acetil (Khoushab and Yamabhai, 2010). Possuem propriedades únicas que incluem características estruturais ópticas e capacidade de formas películas e

quelar íons metálicos, degradando-se antes de fundir, o que é típico de polissacarídeos com ligações de hidrogênios extensivas (Kumar, 2000).

3.1.2 Quitosana

A quitosana é um polímero linear de elevado peso molecular derivado da quitina por um processo de desacetilação (Madhavan and Nair, 1962). É o derivado mais importante da quitina (Salehi, Daraei and Arabi Shamsabadi, 2016) e foi identificada e observada primeiramente em cogumelos pelo professor francês Henri Braconnot em 1811. Mais pesquisas sobre quitina e quitosana foram conduzidas com sucesso por muitos cientistas até o século XX. Lassaigne demonstrou em 1843 a presença de nitrogênio em quitina, Darmon e Rudall descobriram a estrutura da quitosana em 1950 e após 140 anos da observação inicial de Braconnot, foi publicado o primeiro livro com confirmações feitas por diversos pesquisadores sobre a descoberta de biomateriais de quitosana (Periayah, Halim and Saad, 2016).

A quitosana é produzida comercialmente por desacetilação de quitina a partir de cascas de crustáceos (Wu *et al.*, 2004). É um importante recurso renovável disponível no reino vegetal e animal (Peniche, Argüelles-Monal and Goycoolea, 2008) e recebe aplicações agrícolas, industriais e médicas (Zhang *et al.*, 2006). A especificidade de quitosana é fortemente reconhecida em cosméticos e aplicações farmacêuticas e biomédicas que incluem administração de fármacos via oral, nasal, transdérmica e parentérica (Sobahi, Makki and Abdelaal, 2013).

A estrutura completamente desacetilada está representada pela Figura 3.2, no entanto é praticamente impossível desacetilar totalmente a quitina (Rathke and Hudson, 1994; Kumar, 2000; Peniche, Argüelles-Monal and Goycoolea, 2008), sendo conhecida como quitosana um conjunto de quitinas diferentes (Peniche, Argüelles-Monal and Goycoolea, 2008). O número de resíduos de glicosamina na cadeia polissacarídica linear de quitosana pode ser superior a 60% dependendo da fonte e das condições de preparação (S.E. and Thinakaran, 2017).

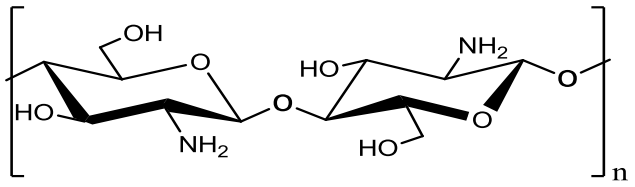


Figura 3.2 - Quitosana completamente desacetilada

As características da quitosana são influenciadas principalmente pelo seu peso molecular (PM) e grau de desacetilação (DD), sendo estes parâmetros passíveis de controle durante a preparação (Se-Kwon Kim, 2011). As unidades acetiladas e desacetiladas em quitosanas estão sempre na conformação do anel $^{4}C_{1}$, ou seja, ligações glicosídicas diequatoriais completas. Esta geometria diequatorial da ligação glicosídica delimita a rotação em polímeros ligados, resultando na rigidez da estrutura e elevada viscosidade intrínseca em solução (Se-Kwon Kim, 2011). A quitosana é o derivado N-desacetilado da quitina, em que esta é N-desacetilada de tal forma que se torna solúvel nos ácidos aquosos diluídos acético e fórmico (Kumar, 2000).

A quitosana é insolúvel em valores de pH neutros e alcalinos. Em pH<6,2 possui cargas positivas, podendo se ligar a moléculas carregadas negativamente através de interações eletrostáticas (Se-Kwon Kim, 2011). É solúvel em meio aquoso em pequenas quantidades de ácidos como ácido acético e ácido clorídrico, enquanto que em regiões neutras ou de pH elevado, precipita (Zhang *et al.*, 2006). Portanto, a solubilidade da quitosana é um fator preocupante na sua utilização em aplicações em meio aquático abaixo de pH 6,5 (Salehi, Daraei and Arabi Shamsabadi, 2016).

As ligações de hidrogênio entre cadeias extensas resultam numa estrutura altamente cristalina, o que fica evidente pela fraca solubilidade de quitosana em condições fisiológicas e em solventes orgânicos. Quitosanas altamente acetiladas (>85%) são solúveis até pH 6,5, já quitosanas com baixo grau de desacetilação (<40%) são solúveis até pH 9 (Se-Kwon Kim, 2011). Tem sido relatadas modificações de quitosanas resultando em maior solubilidade em solventes orgânicos (Kumar, 2000).

A quitosana com seus grupos amino e hidroxila torna-se um potencial adsorvente para macromoléculas, corantes e metais pesados (Salehi, Daraei and Arabi Shamsabadi, 2016). Entretanto, apresenta algumas características que restringem a sua aplicação, como baixa

estabilidade ácida, baixa estabilidade térmica e resistência mecânica inadequada. Desta forma, modificações físicas e/ou químicas têm sido realizadas para aumentar ainda mais as suas propriedades de adsorção para íons metálicos (Zhang, Zeng and Cheng, 2016). A quitosana pode ser facilmente modificada por processos químicos ou físicos para preparar derivados. Estes processos podem ser utilizados para controlar a reatividade do polímero, alterando a seletividade para biossorção, melhorando afinidade do biossorventes com metais, alterando a gama de pH para sorção óptima ou melhorando a cinética de biossorção, controlando as propriedades de difusão, por exemplo (Guibal, 2004).

A quitosana e os seus derivados foram utilizados para preparar adsorventes em diferentes formas, tais como flocos, pós, esferas, membranas e folhas (Salehi, Daraei and Arabi Shamsabadi, 2016). Os pares de elétrons livres dos átomos de O e N são responsáveis pelo papel adsortivo da quitosana que pode ser carregada positivamente, originando adsorção física e/ou química sobre a quitosana (Salehi, Daraei and Arabi Shamsabadi, 2016). Sabe-se que a quitosana possui uma boa capacidade de complexação com metais pesados através de interações específicas dos grupos $-NH_2$. A quelação depende do estado físico da quitosana (pó, gel, fibra, película), e para maiores graus de desacetilação obtém-se melhor quelação (Sobahi, Abdelaal and Makki, 2014).

3.2 Poluição das águas

A poluição da água é um dos maiores problemas ambientais (Aljeboree, Alshirifi and Alkaim, 2017; Uddin, 2017). Existe uma preocupação pública com a qualidade da água e quanto aos possíveis efeitos a longo prazo relacionados à exposição crônica a substâncias em baixas concentrações presentes na água potável (Wyatt *et al.*, 1998).

A poluição da água causada pela descarga de esgoto ainda é um problema sério em muitos países em desenvolvimento devido ao alto custo operacional das instalações de tratamento de esgoto, além da falta de uma gestão e aplicação eficaz (Wu *et al.*, 2016).

Atualmente, têm-se reunido investigações na remoção de vários poluentes que incluem metais pesados, corantes, nitratos e fosfatos, resíduos biodegradáveis, produtos químicos perigosos e tóxicos, poluentes radioativos e produtos farmacêuticos. Quantidades traço desses contaminantes resultarão em grandes volumes de água contaminada, o que representa uma

ameaça à saúde humana e de outros organismos vivos, justificando a importância do tratamento de águas residuais (Zhang, Zeng and Cheng, 2016).

A poluição dos ecossistemas aquáticos causada por metais pesados advindas de atividade antrópica é de grande importância ecológica (Mountouris, Voutsas and Tassios, 2002). Os metais pesados são motivo de preocupação especial entre os vários poluentes devido à sua toxicidade, persistência e biodisponibilidade (Wu *et al.*, 2016).

3.2.1 Metais pesados

São considerados metais pesados elementos com pesos atômicos entre 63,5 e 200,6 e uma gravidade específica superior a 5,0 (Srivastava and Majumder, 2008). Alguns metais pesados são essenciais, mas podem ser prejudiciais ao organismo em nível excessivo (Kavcar, Sofuoglu and Sofuoglu, 2009; Alves *et al.*, 2014; Saha *et al.*, 2017; Uddin, 2017), caso do cobre, cromo e manganês. Também há metais pesados sem nenhum benefício conhecido para a saúde humana, e altamente tóxicos em baixas concentrações, como arsênio, cádmio, mercúrio e chumbo (Saha *et al.*, 2017).

Os metais pesados apresentam efeitos letais em todas as formas de vida (Farooq *et al.*, 2010). São poluentes ambientais prioritários e estão se tornando um dos mais sérios problemas ambientais (Fu and Wang, 2011), devido à sua abundância e toxicidade (Uddin, 2017), ainda que em baixas concentrações (Gupta and Ali, 2004), e capacidade de bioacumulação e à natureza da persistência (Saha *et al.*, 2017).

A toxicidade tem sido relacionada à acumulação de metais devido ao metabolismo ativo de células vivas, efeitos do metal sobre as atividades metabólicas da célula microbiana e consequências da acumulação na cadeia alimentar. Segundo Volesky 1987 entende-se por bioacumulação a absorção ou concentração ativa de metal pelas células microbianas vivas.

Metais pesados entram na cadeia alimentar através da eliminação de resíduos em canais de água. Devido à não-biodegradabilidade, acumulam-se, tendo suas quantidades aumentadas ao longo da cadeia alimentar. Dessa forma, os seus efeitos tóxicos são mais expressivos em animais de níveis tróficos superiores (Farooq *et al.*, 2010).

O rápido desenvolvimento de indústrias tem aumentado a quantidade de águas residuais contendo metais pesados (Apiratikul and Pavasant, 2008; Fu and Wang, 2011) que

são descarregadas no ambiente direta ou indiretamente, especialmente em países em desenvolvimento. São indústrias relacionadas a instalações de revestimento de metais, indústrias de fertilizantes, operações de mineração, baterias, indústrias de papel e pesticidas, etc (Fu and Wang, 2011), sendo a indústria de galvanoplastia uma das mais perigosas entre as que usam produtos químicos de modo intensivo (Agustiono *et al.*, 2006). Esses íons metálicos não se degradam em produtos finais inofensivos (Jusoh, Su and Noor, 2007) e em meio aquático tem sido conhecidos por causarem vários problemas de saúde para seres humanos e animais (Uddin, 2017).

Metais pesados apresentam elevada solubilidade nos ambientes aquáticos e podem ser absorvidos pelos organismos vivos. Grandes concentrações de metais pesados podem se acumular no corpo humano, uma vez que entram na cadeia alimentar (Agustiono *et al.*, 2006).

Hoje tem-se discutido o termo *metais pesados*, uma vez que quando o usamos, associamos a compostos altamente tóxicos e porque a lista desses metais não está claramente definida (Pourret and Bollinger, 2018). Apesar da discussão do termo ser importante e necessária, nesse trabalho o foco se dá na remoção dos metais Cu^{2+} e Cr^{6+} sem entrar no mérito da melhor forma de denominá-los.

3.2.1.1 Cobre

O cobre é encontrado naturalmente em diferentes compostos e na forma elementar. A forma mais tóxica do cobre é a bivalente (Ali *et al.*, 2016). O cobre é um nutriente essencial para os seres humanos e outras formas de vida, e para determinados organismos é bioestático/biocida. É um dos contaminantes de metais pesados mais difundidos do ambiente e mais tóxicos para os organismos vivos (Özer, Özer and Özer, 2004). O limite estabelecido para Cu^{2+} em água potável é de 1,5mg/L segundo a Organização Mundial de Saúde (Liu *et al.*, 2016).

O cobre é usado na fabricação de equipamentos elétricos e diferentes ligas metálicas. É liberado no ambiente principalmente através de processos agrícolas, mineração, eliminação de resíduos sólidos, processos de soldagem e galvanoplastia, suprimentos de encanamento (tubos, torneiras, braçadeiras e várias formas de tubulação), materiais de fiação elétrica e plantas de tratamento de esgoto. Os recursos hídricos contaminados com excesso de cobre

podem ser prejudiciais e causar gosto metálico na boca, diarreia, dor abdominal, taquicardia, vômito, úlcera, retardo mental e dano hepático (Ali *et al.*, 2016).

O desenvolvimento de processos utilizando biomassa para a remoção de íons Cu^{2+} em águas residuais tem ganhado destaque (Liu *et al.*, 2016).

A Tabela 3.1 apresenta as capacidades de adsorção de Cu^{2+} usando quitosanas modificadas. Q_e representa a capacidade de adsorção dos materiais adsorventes.

Tabela 3.1 - Adsorção de Cu^{2+} usando quitosanas modificadas

Material	Q_e (mg/g)	pH ótimo	Referência
Quitosana modificada com ácido oxálico	227,27	5,0	(F. L. Mi, Wu and Lin, 2015)
Biomassa de algas incorporada na matriz de quitosana	67,30	5,46	(Sargin, Arslan and Kaya, 2016)
Quitosana reticulada com glutaraldeído (quitosana-GLA) e epicloridrina (quitosana-ECH)	171,57	5,0	(Rabelo *et al.*, 2012)
Crosslinked-quitosana reticulada	122,00	5,0	(Sutirman *et al.*, 2018)
Derivado de quitosana bifuncionalizada	71,49	4,5	(Almeida *et al.*, 2016)

3.2.1.2 Cromo

O cromo é um dos poluentes mais tóxicos dentre todos os metais pesados e causa um grave problema ambiental. Cr^{3+} é um oligoelemento essencial para o ser humano, e pode ter um papel no metabolismo da glicose. Já Cr^{6+} é tóxico, mutagênico e carcinogênico (Hua *et al.*, 2017). Em seres humanos, Cr^{6+} provoca diarreia grave, úlceras, irritação da pele, disfunção renal e, provavelmente carcinoma pulmonar (Tewari, Vasudevan and Guha, 2005).

Cr^{6+} é considerado 100 vezes mais tóxico do que Cr^{3+}, devido a sua alta solubilidade em água, mobilidade e facilidade de redução. A Organização Mundial de Saúde (OMS)

estabeleceu o nível máximo de 0,05mg/L de Cr total em água potável considerando sua natureza tóxica e carcinogênica (Hua *et al.*, 2017).

As fontes antropogênicas de cromo são indústrias de galvanoplastia, acabamento de metais, indústrias químicas, dentre outras (Tewari, Vasudevan and Guha, 2005). Antes da descarga para o ambiente, é decisivo remover Cr^{6+} de efluentes poluídos cumprindo a norma de emissão, ademais, a recuperação de Cr^{6+} tem também um efeito positivo no desenvolvimento industrial (Sun *et al.*, 2016). Os compostos de íons Cr^{3+} são amplamente utilizados em indústrias de fabricação de couro, preservação da madeira, tingimento têxtil, refinaria de petróleo e acabamento de metais (Chen *et al.*, 2013).

A Tabela 3.2 apresenta as capacidades de adsorção de Cr^{6+} usando quitosanas modificadas encontradas na literatura.

Tabela 3.2 - Adsorção de Cr^{6+} usando quitosanas modificadas

Material	Qe (mg/g)	pH ótimo	Referência
Quitosana reticulada	215,00	4,0	(Rojas *et al.*, 2005)
Microesferas de quitosana magnética	233,10	2,5	(Sun *et al.*, 2016)
Compósitos de quitosana magnética e óxido de grafeno-líquido iônico	145,35	3-4	(Li *et al.*, 2014)
Microesferas de quitosanas quaternizadas	39,10	5,0	(Hua *et al.*, 2017)
Derivado de quitosana bifuncionalizada	99,31	2,0	(Almeida *et al.*, 2016)
Quitosana enxertada com n-butilacrilato	17,15	3,5-4,0	(Santhana Krishna Kumar *et al.*, 2014)

3.2.2 Métodos de remoção de metais pesados

Existem vários tratamentos que podem ser empregados na remoção de metais pesados de águas residuais contaminadas (Gupta and Ali, 2004; Agustiono *et al.*, 2006), com suas vantagens e limitações inerentes (Fu and Wang, 2011).

Industrialmente, a precipitação química é o processo mais utilizado para remover metais pesados de águas residuais (Ku and Jung, 2001; Agustiono *et al.*, 2006), sendo um método relativamente simples e barato de operar, onde os produtos químicos reagem com íons de metais pesados para formar precipitados insolúveis que podem ser separados da água por sedimentação ou filtração. Esse método é normalmente adaptado para tratar águas residuais com altas concentrações de metais pesados e pode produzir grande quantidade de lodo a ser tratado (Fu and Wang, 2011).

Os processos de troca iônica também têm sido utilizados no tratamento de águas residuais industriais devido à alta capacidade de tratamento, alta eficiência de remoção e cinética rápida (Kang *et al.*, 2004). As resinas de troca iônica necessitam ser regeneradas por reagentes químicos quando esgotadas, sendo que essa regeneração pode causar uma poluição secundária grave. Além disso, apresenta custo relativamente alto quando se trata uma grande quantidade de águas residuais contendo metais pesados em baixa concentração (Fu and Wang, 2011).

Tecnologias de filtração por membrana (ultrafiltração, osmose reversa, nanofiltração e eletrodiálise) com diferentes tipos de membranas apresentam alta eficiência, fácil operação e economia de espaço. No entanto essas tecnologias apresentam limitações de alto custo, complexidade do processo, baixo fluxo de permeado e incrustação de membrana (Fu and Wang, 2011).

Outro método empregado para tratamento de águas residuais contendo metais pesados é a coagulação e floculação seguida de sedimentação e filtração (Fu and Wang, 2011), porém o foco principal da coagulação reside em coloides hidrofóbicos e partículas em suspensão sendo quase impraticável remover da água as substâncias solúveis de maneira eficaz diretamente pelo uso do coagulante (Chang and Wang, 2007).

A flotação tem sido empregada para separar o metal pesado de uma fase líquida. No processo de flotação de íons ocorre uma transmissão das espécies de metal iônico em águas residuais hidrofóbicas usando-se surfactantes. Em seguida há remoção destas espécies hidrofóbicas introduzindo-se bolhas de ar no processo(Polat and Erdogan, 2007).

Também há métodos eletroquímicos que envolvem o revestimento de íons metálicos sobre uma superfície de cátodo, o que permite a recuperação de metais no estado de metal

elementar. Essas tecnologias não têm sido amplamente aplicadas uma vez que envolvem grandes investimentos de capital e fornecimento de eletricidade (Fu and Wang, 2011).

A adsorção é um método eficaz para o tratamento de águas residuais de metais pesados uma vez que oferece flexibilidade na operação. Além disso, em vários casos os adsorventes podem ser regenerados por um processo de dessorção adequado (Fu and Wang, 2011). A adsorção é superior a outras técnicas de reutilização da água quanto ao custo inicial, facilidade de operação (Meshko *et al.*, 2001), disponibilidade, rentabilidade e eficiência (Uddin, 2017) e tornou-se uma das técnicas de tratamento alternativas para águas residuais com presença de metais pesados (Agustiono *et al.*, 2006) mesmo em baixas concentrações (Uddin, 2017).

O carvão ativado granular é o adsorvente mais popular (Meshko *et al.*, 2001; Gupta and Ali, 2004; Fu and Wang, 2011; Salehi, Daraei and Arabi Shamsabadi, 2016). Adsorventes de nanotubos de carbono são relativamente novos e tem apresentado grande potencial para remoção de íons de metais pesados como chumbo (Wang *et al.*, 2007).

A procura de novos adsorventes de baixo custo e facilmente disponíveis para remover íons de metais pesados é relevante. Com essa finalidade, têm sido estudados resíduos agrícolas, subprodutos e resíduos industriais e substâncias naturais (Fu and Wang, 2011).

3.3 Biossorção

A biossorção é a remoção de materiais (íons metálicos, compostos, etc.) por biomassa (materiais de origem biológica) não-viva e inativa. Essa remoção ocorre devido a "forças de atração elevadas" presentes entre os dois (Farooq *et al.*, 2010).

Os biossorventes típicos podem ser derivados de materiais quitinosos, biomassa microbiana e biomassa de algas (Apiratikul and Pavasant, 2008). Diferentes formas de material vegetal, barato e não-vivo, têm sido amplamente investigados como biossorventes potenciais para metais pesados como cascas de batata, ovo e café e cascas de sementes (Fu and Wang, 2011). Materiais agrícolas se destacam por ser ampla e facilmente produzidos. Culturas alimentares em todo mundo (por exemplo, cana-de-açúcar, arroz, milho, trigo, etc.) estão disponíveis para apreciação em biossorção (Farooq *et al.*, 2010).

Quitosanas modificadas geralmente adsorvem metais pesados através de diferentes interações incluindo atração eletrostática, ligação química (quelação e complexação), troca iônica e força de Van der Waals. Íons de metais pesados presentes na forma de oxiânions em solução podem se ligar aos grupos funcionais protonados (amina, hidroxila, carboxila, etc.) por atração eletrostática (Zhang, Zeng and Cheng, 2016).

Um adsorvente adequado para remoção de íons de metais pesados deve apresentar propriedades como alta capacidade de adsorção, grande área superficial, tamanho e volume de poros adequados, estabilidade mecânica, fácil acessibilidade, facilidade de regeneração, compatibilidade, procedimentos simples de processamento e alta seletividade (Zhang, Zeng and Cheng, 2016).

3.3.1 Adsorção

A adsorção é um processo de transferência de massa onde ocorre acumulação de substâncias na interface de duas fases, tais como, interface líquido-líquido, gás-sólido, gás-líquido ou líquido-sólido (De Gisi *et al.*, 2016).

A substância adsorvida é denominada adsorvato e o material adsorvente é denominado adsorvente. As propriedades de ambos são bastante específicas e dependem dos seus constituintes. Quando a interação entre a superfície sólida e as moléculas adsorvidas tem uma natureza física, o processo é chamado fisiossorção. As interações de atração são forças de van der Waals e o processo é reversível. Sob outra perspectiva, se as forças de atração entre as moléculas adsorvidas e a superfície sólida são relacionadas à ligação química, o processo de adsorção é chamado quimiossorção. Contrariamente à fisiossorção, a quimiossorção ocorre apenas em monocamada e as substâncias adsorvidas tem dificuldades para serem removidas umas vez que estão mais fortemente envolvidas com o adsorvente. A adsorção física é acompanhada por uma diminuição da energia livre e entropia do sistema de adsorção (De Gisi *et al.*, 2016).

3.3.2 Efeito do pH

O pH da solução é uma das variáveis significativas que afeta o grau de ionização, a especiação do metal, e as características superficiais dos adsorventes de quitosana modificada.

Para a maior parte dos cátions de metais pesados removidos por quitosanas modificadas, os valores de pH ótimos foram 5,0, 5,5 ou 6,0. Sob menores valores de pH, vários grupos funcionais são protonados, resultando em superfície carregada positivamente, ocorrendo repulsão eletrostática entre íons metálicos catiônicos e superfície. Também pode haver competição de H^+ e H_3O^+ presentes na solução aquosa e íons de metais catiônicos para os locais de adsorção disponíveis em quitosanas modificadas, o que resulta numa adsorção mais baixa a pH de solução baixo (Zhang, Zeng and Cheng, 2016).

3.3.3 Equilíbrio de adsorção

Num sistema sólido-líquido, a adsorção resulta na remoção de solutos da solução e estes acumulam-se na interface. O soluto que permanece na solução atinge um equilíbrio dinâmico com o adsorvido na fase sólida. A quantidade de adsorvato que pode ser adsorvida por um adsorvente em função da temperatura e da concentração do adsorvato, e também em função do processo, à temperatura constante, pode ser descrita por uma isoterma de adsorção de acordo com a Equação 3.1:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)\,.V}{m} \qquad (3.1)$$

Sendo q_e (mg/g) a quantidade de adsorvato no equilíbrio por unidade de massa, C_0 e C_e (mg/L) a concentração inicial e concentração de adsorvato no equilíbrio, respectivamente, V(L) volume da solução, e m(g) a massa de adsorvente. Várias isotermas de adsorção são relatadas na literatura (De Gisi *et al.*, 2016). O equilíbrio de adsorção foi bem definido com vários modelos isotérmicos que o relacionam à quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente (Q_e) e à concentração de soluto na fase solvente (C_e) (Ghosal and Gupta, 2017).

A informação do equilíbrio de adsorção é um dos fatores imprescindíveis para uma análise adequada de sistemas adsorventes-adsorvatos. Os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich têm sido populares e amplamente utilizados para descrever a adsorção de equilíbrio de íons de metais pesados usando quitosanas modificadas (Zhang, Zeng and Cheng, 2016).

3.3.3.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de isoterma de adsorção de Langmuir foi desenvolvido para a adsorção de gás em um adsorvente sólido. Os pressupostos do modelo isotérmico são cobertura de superfície monocamada, sítios de superfície idênticos e equivalentes com energia de ativação de sorção igual para cada molécula resultando em adsorção homogênea, e sem transmigração ou interação entre as espécies adsorvidas no plano da superfície. A expressão matemática da isoterma de Langmuir é descrita pela Equação 3.2:

$$q_e = \frac{Q_{max} b C_e}{1 + b C_e} \tag{3.2}$$

onde:

q_e: quantidade de adsorvente adsorvido por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio (mol/g);

C_e: concentração do soluto em equilíbrio (mol/L);

Q_{max} e b: constantes de Langmuir; Q_{max} é representado como a capacidade máxima de adsorção monocamada e b está relacionado com a energia de ligação ou parâmetro de afinidade do sistema de adsorção.

C_e geralmente é representado em mg/L e q_e em mg/g para a adsorção do soluto a partir da solução aquosa num meio sólido. Sendo assim, q_{max} e b são definidas com as unidades de mg/g e L mg, respectivamente (Ghosal and Gupta, 2017).

A equação 3.2 pode ser reformulada na forma da seguinte equação linear:

$$\frac{1}{Q_e} = \left(\frac{1}{b\, Q_{max}}\right) \cdot \frac{1}{C_e} \cdot \frac{1}{Q_{max}} \tag{3.3}$$

3.3.3.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de isoterma de Freundlich considera um processo multi-camada em que a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa adsorvente aumenta gradualmente. A isoterma de Freundlich, originalmente desenvolvida como um modelo empírico pode ser escrita da seguinte forma:

$$q_e = K_F . C_e^{1/n} \quad (3.4)$$

onde:

K_F: constante de Freundlich ($L^{1/n}$ $mg^{(1-1/n)}/g$)

A isoterma de Freundlich também recebe a forma de uma equação linear:

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F \quad (3.5)$$

(Chung *et al.*, 2015).

3.3.4 Cinética

A cinética é de extrema importância na remoção de íons de metais pesados porque ajuda a entender o mecanismo de adsorção e suas etapas limitantes da taxa de adsorção. O tempo de contato do adsorvente-adsorvato afeta grandemente a eficiência do processo de adsorção e reflete diretamente a eficiência econômica do processo, sendo um fator de influência de suma importância (Zhang, Zeng and Cheng, 2016).

A grande maioria dos estudos cinéticos é realizada em experimentos em batelada usando equações de regressão linear/não linear para determinar o modelo cinético mais adequado (Zhang, Zeng and Cheng, 2016). Modelos cinéticos têm sido propostos para entender o mecanismo e aumentar a eficiência do processo de adsorção (S.E. and Thinakaran, 2017). Os modelos cinéticos mais utilizados para quitosanas modificadas são (1) o modelo cinético de pseudo-primeira ordem (PFO), (2) o modelo cinético de pseudo-segunda ordem (PSO) e o (3) modelo de difusão intra-partícula. Estes modelos fornecem informações importantes que controlam o processo de adsorção (Modrzejewska *et al.*, 2016; Zhang, Zeng and Cheng, 2016).

A forma linear da equação de pseudo-primeira ordem (Lagergren, 1898) é dada por:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2{,}303}\right) t \quad (3.6)$$

A forma linear da equação de pseudo-segunda ordem (Ho and McKay, 1998) é dada por:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_2 {q_e}^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) * t \quad (3.7)$$

onde:

q_e e q_t: as quantidades de adsorvato no adsorvente em equilíbrio e em vários tempos t (mg g);

K_1: constante de velocidade de equilíbrio da cinética de pseudo primeira ordem (min^{-1});

t: tempo de contato (min);

K_2: constante de velocidade de equilíbrio da cinética da pseudo-segunda ordem (g/mg/ min) (S.E. and Thinakaran, 2017).

3.3.5 Parâmetros termodinâmicos

A energia livre de Gibbs é um parâmetro termodinâmico e pode ser calculado com a seguinte equação:

$$\Delta G = -RT ln\, K_a \quad (3.8)$$

onde K_a é a constante de equilíbrio termodinâmico, R é a constante do gás (8,314J/(molK)) e T é a temperatura absoluta (K) (Aljeboree, Alshirifi and Alkaim, 2017). Essa contante, K_a, pode ser calculada a partir da constante de Langmuir, b, através da equação:

$$x = \frac{b}{\gamma e}\left(\frac{1mol}{L}\right) \quad (3.9)$$

γ_e representa o coeficiente de atividade no equilíbrio à 25ºC. Esse coeficiente é afetado pela concentração da solução de metal e decresce com o aumento da força iônica. Por esse motivo, é necessário fazer uma correção da lei de Debye-Hückel, estendendo-a para calcular corretamente a energia livre de Gibbs, como segue:

$$\log \gamma_e = \frac{-0{,}509z^2 \sqrt{I_e}}{1 + \alpha \sqrt{I_e}/305} \quad (3.10)$$

onde z é carga do íon metálico, I_e(mol/L) é força iônica no equilíbrio e α é o tamanho do íon hidratado (pm)(Teodoro *et al.*, 2016).

3.3.6 Dessorção e reutilização

A regeneração de adsorventes oferece diversas vantagens como reutilização de materiais, recuperação de poluente, redução do custo de processo, redução de resíduos secundários e identificação do mecanismo de adsorção. Soluções de NaOH, $NaNO_3$, H_2SO_4, EDTA e DPTA tem sido utilizados para o processo de dessorção de quitosanas modificadas (Zhang, Zeng and Cheng, 2016).

3.4 Planejamento experimental

Em um sistema, a resposta almejada pode ser influenciada por alguns fatores. Para que isso seja avaliado pode-se realizar um estudo de triagem, onde é possível estabelecer quais as variáveis (e interações entre variáveis) são significativas para as respostas de interesse (Teófilo and Ferreira, 2006).

O uso de planejamentos fatoriais completos permite calcular o efeito (influência) das variáveis estudadas, viabilizando o entendimento do comportamento do sistema. Nesse tipo de planejamento, a combinação de variáveis é explorada em dois níveis, sendo indicadas pelos sinais de (+) para o nível mais alto e (-) para o nível mais baixo. O nível médio, comumente chamado de ponto central também é incluído para avaliar os erros existentes (Teófilo and Ferreira, 2006).

Este trabalho visa utilizar métodos estatísticos para a investigação da influência de parâmetros do processo para síntese de um adsorvente inédito a partir de quitosana.

4 – METODOLOGIA

4.1 Materiais

4.1.1 Reagentes utilizados

Acetato de sódio (99,0 – 100,5%), ácido acético glacial (99,5%), ácido clorídrico (37% p/p), ácido etilenodiamino tetra-acético (99%), ácido p-toluenossulfônico (98,5%), ácidomonocloroacético (99,0%), álcool etílico (95,82%), anidrido acético (97,0%), bicarbonato de sódio (99,7-100,3%), borohidreto de sódio (98,0%), cloroacetato de sódio (98,0%), dicromato de potássio (100%), éter etílico (98,0%), fosfato de sódio dibásico (99,0%), fosfato de sódio monobásico (99,0%), N,N-dimetilformamida (99,8%), piridina (99,96%), 2-piridinacarboxaldeído (99%), quitosana de médio peso molecular (75-85% desacetilada), sulfato de cobre (98,0-102,0%).

4.1.2 Purificação da piridina

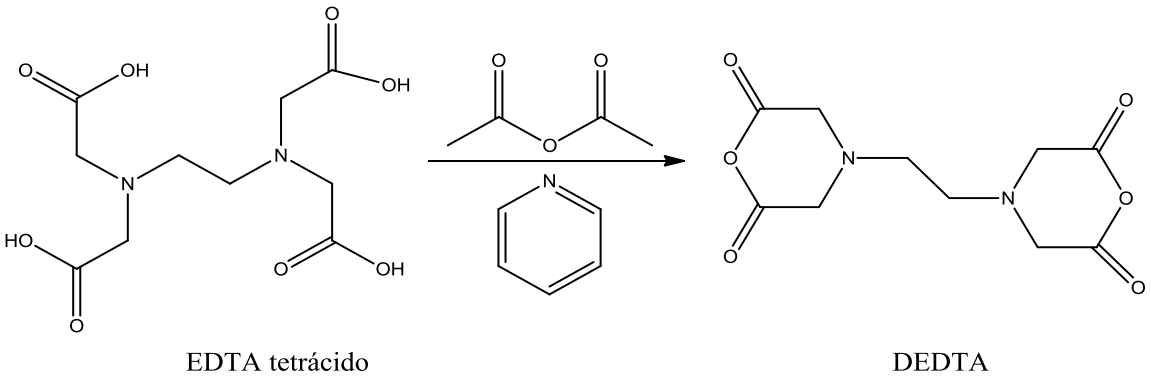
Em um balão de fundo redondo de 2000mL adicionaram-se aproximadamente 1500mL de piridina e 50g de hidróxido de sódio e deixou-se sob refluxo por 12horas. Após este período a piridina foi destilada e armazenada em balões de fundo chato contendo hidróxido de sódio.

4.1.3 Síntese do dianidrido de EDTA (DEDTA)

Em um béquer de 500mL adicionaram-se 10g de EDTA dissódico e 150mL de água deionizada, misturando-se até a completa solubilização. Em seguida adicionou-se aproximadamente 6mL de HCl concentrado, sob agitação, até a precipitação do EDTA tetrácido formado. O sólido formado foi filtrado em filtro de placa sinterizada nº3 e lavado em seguida com etanol 95% e éter dietílico.

Em um balão de 100mL adicionou-se 8g de EDTA tetrácido, 10mL de anídrico acético e 15mL de piridina previamente destilada. A mistura ficou sob agitação por 24horas à 65ºC e agitação constante. Após esse tempo reacional, o produto formado foi filtrado em filtro de placa sinterizada nº3 e lavado em seguida com anidrido acético e álcool etílico. O produto foi

seco sob vácuo por 1hora e armazenado em dessecador. O Esquema 4.1 ilustra a obtenção do dianidrido de EDTA.



Esquema 4.1 - Síntese do dianidrido de EDTA (DEDTA)

4.1.4 Soluções

4.1.4.1 Soluções tampão

Foram preparadas soluções tampão de ácido acético/ acetato de sódio, ácido cloroacético/cloroacetato de sódio, fosfato de sódio monobásico/ fosfato de sódio dibásico. A força iônica usada em todas elas foi de 0,05mol/L. As respectivas massas e volumes usados de cada reagente (ácidos, bases e sais) estão apresentadas no Apêndice A.

4.1.4.2 Solução de Cu^{2+} 50mg/L

Em um béquer de 100mL pesou-se 0,1965g de sulfato de cobre pentahidratado ($CuSO_4.5H_2O$), dissolveu-se em tampão pH=5,5 e transferiu-se para um balão volumétrico de 1000mL completando-se o volume.

Foram preparadas soluções com diferentes concentrações e diferentes valores de pH para os estudos de adsorção.

4.1.4.3 Solução de Cr^{6+} 50mg/L

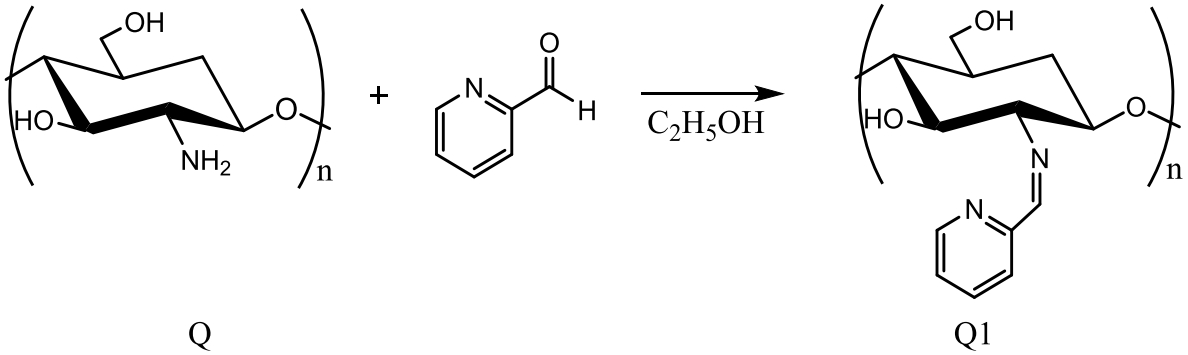
Em um béquer de 100mL pesou-se 0,2829 de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), dissolveu-se em tampão pH=2,0 e transferiu-se para um balão volumétrico de 1000mL completando-se o volume. Foram preparadas soluções com diferentes concentrações e diferentes valores de pH para os estudos de adsorção.

4.2 Sínteses

4.2.1 Síntese da base de Schiff (Q1)

Em um balão de fundo redondo de 500mL, pesaram-se 15,0g de quitosana (Q) e adicionaram-se 15,0mL de 2-piridinacarboxialdeído e em seguida 375mL de álcool etílico absoluto. Deixou-se reagir por 18 horas, numa faixa de temperatura entre 82 e 84ºgraus. Ao final da reação, o material Q1 foi filtrado em filtro de placa sinterizada nº3 e lavado com álcool etílico 95%. Em seguida o material foi seco em estufa à 80ºC por 1hora e deixado resfriar sob vácuo.

O Esquema 4.2 ilustra a obtenção da base de Schiff (Q1).

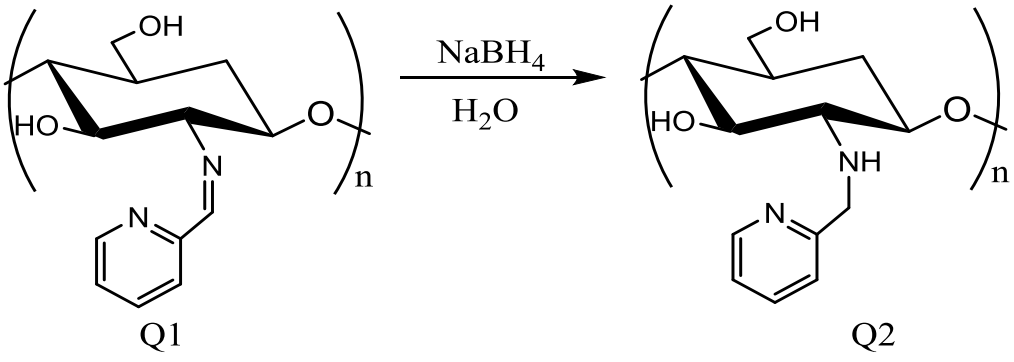


Esquema 4.2 – Síntese da base de Schiff Q1

4.2.2 Redução da base de Schiff Q1 e obtenção da amina Q2

Em um balão de fundo redondo de 500mL, pesaram-se 17g de Q1 e adicionaram-se 212mL de água destilada. A mistura ficou sob agitação por 2 horas à temperatura ambiente. Em seguida adicionaram-se ao balão 10,2g de borohidreto de sódio e deixou-se reagir por 24 horas. Ao final da reação, o material foi filtrado em filtro de placa sinterizada nº3 e lavado em

seguida com água destilada, álcool etílico 95% e éter dietílico. Em seguida o material foi seco em estufa à 80ºC por 1hora e deixado resfriar sob vácuo. O Esquema 4.3 ilustra a redução de Q1.

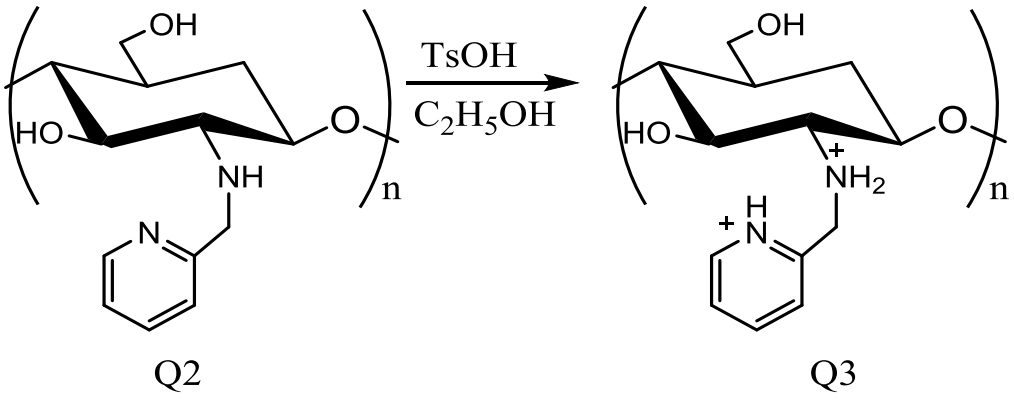


Esquema 4.3 - Redução da base de Schiff Q1

4.2.3 Protonação de Q2 (Q3)

Em um balão de fundo redondo de 1000mL, pesaram-se 16,0g de Q2 e 22,4g de ácido p-toluenossulfônico e adicionaram-se 640mL de álcool etílico. Deixou-se reagir por 1 hora, sob agitação (600rpm), à temperatura ambiente. Ao final da reação, o material Q3 foi filtrado em filtro de placa sinterizada nº3 e lavado com álcool etílico 95% e éter etílico. Em seguida o material Q3 foi seco em estufa à 80ºC por 1hora e deixado resfriar sob vácuo.

O Esquema 4.4 ilustra a protonação do grupo amina de Q2 para obtenção de Q3.



Esquema 4.4 - Protonação de Q2

4.2.4 Síntese do material bifuncionalizado Q4

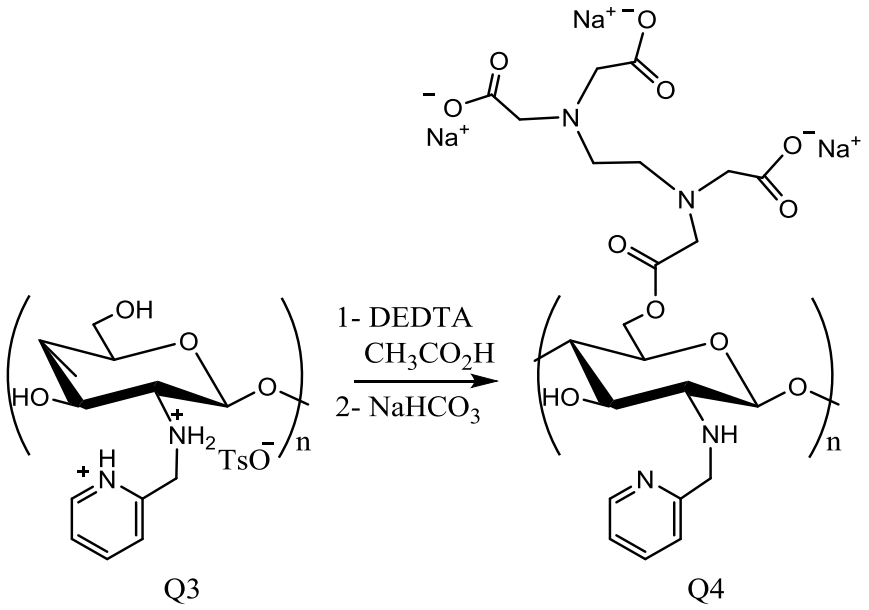
Para a síntese do material Q4 a partir de Q3 foi realizado planejamento experimental 2^3, com repetição do ponto central em triplicata gerando uma matriz com 11 experimentos. Para cada experimento foram utilizadas condições definidas de temperatura, tempo de reação e equivalente em massa de DEDTA. Os experimentos foram realizados de forma aleatória. Para todas as reações foram utilizados 1g de Q3 e 40mL de ácido acético glacial como solvente. A Tabela 4.1 apresenta os 11 experimentos com suas respectivas condições de síntese.

Tabela 4.1 – Parâmetros variáveis para a introdução do DEDTA

PARÂMETROS VARIÁVEIS			
Nº do experimento	**T(ºC)**	**t(h)**	**Equivalente em massa de DEDTA(g)**
11 (c)	50	12	1,5
6	75	23	0,25
2	75	1	0,25
8	75	23	2,75
4	75	1	2,75
9 (c)	50	12	1,5
10 (c)	50	12	1,5
3	25	1	2,75
1	25	1	0,25
7	25	23	2,75
5	25	23	0,25

Após os respectivos tempos reacionais avaliados no planejamento experimental, os materiais sintetizados foram lavados em filtro de placa sinterizada nº3 com solução saturada de bicarbonato de sódio, dimetilformamida, água destilada, etanol 99% e éter etílico.

O parâmetro resposta de interesse foi massa final obtida para os materiais sintetizados. O Esquema 4.4 ilustra a última etapa reacional para a produção do adsorvente Q4.



Esquema 4.5 – Síntese de Q4

4.3 Caracterizações dos materiais sintetizados

4.3.1 Ganho de massa

Para cálculo do ganho de massa (GM) dos materiais sintetizados foi utilizado o método gravimétrico, determinando-se a massa do material seco antes e depois das sínteses, de acordo com a equação 4.1:

$$GM = \frac{(m_F - m_I)}{m_I} * 100 \quad (4.1)$$

onde m_F é a massa final de material modificado e m_I é a massa inicial de material.

4.3.2 Perda de massa

Para cálculo da perda de massa (PM) dos materiais sintetizados foi utilizado o método gravimétrico, determinando-se a massa do material seco antes e depois das sínteses, de acordo com a equação 4.1:

$$PM = \frac{|m_I - m_F|}{m_I} * 100 \quad (4.2)$$

onde m_F é a massa final de material modificado e m_I é a massa inicial de material.

4.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho foram registrados no espectrômetro ABB Bomen MB 3000 FTIR cujo detector é do tipo sulfato de triglicina (DTGS), no Laboratório de Infravermelho (DEQUI/ICEB/UFOP). As amostras foram secas e prensadas em prensa hidráulica (Pike, modelo 181-1110) na forma de pastilha de KBr com 6 toneladas de pressão durante aproximadamente 1 minuto. A proporção de KBr/amostra foi de 150:7mg. As análises foram feitas na faixa de números de ondas entre 4000 e 500cm^{-1}, com resolução de 4cm^{-1} e 32 varreduras por amostra.

4.3.4 Análise elementar

As amostras foram analisadas num equipamento CHN Perkin Elmer Series II no Laboratório de Análise Elementar (Departamento de Química/UFMG). As análises foram realizadas em duplicata.

4.3.5 Ressonância magnética de ^{13}C (RMN ^{13}C)

Os espectros de RMN de ^{13}C no estado sólido de Q2 e Q4 foram obtidos em espectrômetro Varian VNMRS 500 MHz, na Central Analítica do Instituto de Química da UFRGS, à uma frequência de 125,7 MHz com acumulação de 12000 varrimentos.

4.3.6 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada em equipamento SDT 2960 Simultaneous DTA-TGA/TA Instruments no Laboratório de Análises Térmicas (DEQUI/ICEB/UFOP), a 10°/min em atm oxidante.

4.3.7 Ponto de Carga Zero (PCZ)

Foram adotadas duas metodologias para determinação do PCZ: Método por Titulação em Massa e Método de Adição de Sólidos.

4.3.7.1 Titulação em massa

Uma forma de determinar o PCZ é usando o método por titulação em massa proposto por Noh e Schwarz (Noh and Schwarz, 1990). Esse método pode estimar o valor de pH onde a carga superficial é neutra para sólidos anfotéricos, incluindo carbonos ativados e óxidos inorgânicos.

Para isso, prepararam-se três soluções aquosas de $NaNO_3$ 0,01 mol/ L com os valores de pH 3,6 e 9. Para chegar a esses valores, foram utilizadas soluções aquosas de 0,1 mol/L de HNO_3 e 0,1mol/L de NaOH. Quatro alíquotas de 20,0 mL foram retiradas das diferentes soluções de pH e transferidas para frascos Erlenmeyer de 125 mL. Determinadas quantidades de Q4 foram então adicionadas aos frascos de Erlenmeyer com valores de pH 3, 6 e 9. Os valores de pH de equilíbrio foram medidos após 24h de agitação, à 25ºC e 150 rpm, usando um medidor de pH (Hanna Instruments, model HI 223) para obtenção do valor de PCZ.

4.3.7.2 Método de adição sólida

O pH do ponto de carga zero do adsorvente Q4 também foi determinado pelo método de adição sólida (Ferreira *et al.*, 2017). Amostras de 20,0mg de Q4 foram transferidas para frascos de Erlenmeyer de 125mL contendo 20mL de solução aquosa de NaCl (0,1mol/L). Essas soluções foram ajustadas para obtenção de valores diferentes de pH de 1 a 11 por adição de soluções aquosas de 0,01mol/L de HCl e 0,01mol/L de NaOH. Os frascos foram agitados à 150 rpm em uma incubadora shaker (modelo Nova 181 Ética, model 109/2) à 25°C por 24h para atingir o equilíbrio termodinâmico. Após esse tempo, o pH final de cada suspensão foi medido utilizando um pHmetro (Hanna Instruments, model HI 223) e foi gerado um gráfico ΔpH (pH inicial – pH final) contra pH_i.

4.4 Adsorção

4.4.1 Estudo de pH

Amostras de 20,0 mg de Q4 foram pesadas em frascos Erlenmeyer de 250 mL e foram adicionados 100,0 mL de solução de íon metálico tamponado em cada pH (50 mg/L para Cu^{2+} e Cr^{6+}). Os frascos foram termostatizados à 25ºC em uma incubadora de agitação (modelo Nova 181 Ética, model 109/2) e agitados à 150 rpm durante 15 h.

A faixa de pH estudada para adsorção foi de 2,0 a 5,5 para Cu^{2+} e de 2,0 a 8,0 para Cr^{6+}. Foram utilizadas as soluções tampão de concentração 0,1 mol/L de $ClCH_2COOH/ClCH_2COONa$ (de pH 2,0 a 3,5), 0,1mol/L de CH_3COOH/CH_3COONa (de pH 4,0 a 5,5) e 0,1 mol/ L de NaH_2PO_4/ NaH$_2$PO4 (de pH 6,0 a 8,0). Essas soluções tampão e valores de pH foram escolhidos considerando a solubilidade de íons metálicos em cada solução tampão. Os experimentos de adsorção foram realizadas em duplicata. Os valores de pH para cada íon encontram-se no Apêndice B.

Após a obtenção do equilíbrio termodinâmico, as suspensões foram filtradas por filtração simples (papel de filtro JP-41) e a concentração de íons metálicos foi determinada por espectroscopia de absorção atômica de chama (FAAS) (Hitachi, modelo Z-8200) (λCu = 324,8 mm , λCr = 357,9 mm). A quantidade de cada íon de metal adsorvido em Q4 no equilíbrio foi calculada utilizando a Equação (4.3):

$$q/(mg/g) = \frac{(C_i - C_e)\,V}{m_{Q4}} \qquad (4.3)$$

onde C_i and C_e (mg/L) são a concentração inicial e concentração no equilíbrio de íon metálico, V(L) é o volume de solução de íon metálico e m é a massa de Q4.

4.4.2 Estudo cinético

Amostras de 20,0 mg de Q4 foram pesadas em frascos Erlenmeyer de 250mL e foram adicionados 100,0mL de solução de íons metálicos tamponados em pH 2,0 para Cr^{6+} e 5,5 para Cu^{2+} (50 mg/L para Cu^{2+} e Cr^{6+}). Os frascos foram termostatizados à 25ºC em uma incubadora de agitação (modelo Nova 181 Ética, model 109/2) e agitados à 150 rpm durante 15 h.

O intervalo de tempo estudado foi de 10 a 900 minutos. Os experimentos de adsorção foram realizados em duplicata. Após cada tempo pré-determinado, as suspensões foram filtradas por filtração simples (papel de filtro JP-41) e a concentração de íons metálicos foi determinada por espectroscopia de absorção atômica de chama (FAAS) (Hitachi, modelo Z-8200) (λCu = 324,8 mm, λCr = 357,9 mm). Os tempos de contato para cada íon encontram-se no Apêndice B.

A quantidade de cada íon metálico adsorvido em Q4 nos tempos avaliados foi calculada utilizando a Equação (4.4):

$$q_t/(mg/g) = \frac{(C_i - C_t)\,V}{m_{Q4}} \quad (4.4)$$

onde C_i and C_t (mg/L) são a concentração inicial e concentração no tempo de íon metálico, V(L) é o volume de solução de íon metálico e m é a massa de Q4.

4.4.3 Isoterma

Amostras de 20,0 mg de Q4 foram pesadas em frascos Erlenmeyer de 250mL e foram adicionados a cada balão 100,0mL de soluções de íons metálicos tamponados com concentrações variando de 3,86 a 190,37mg/L para Cu^{2+} e de 24,35 a 608,69mg/L para Cr^{6+}. Os tempos de equilíbrio de adsorção e os valores de pH foram determinados nos estudos de pH e cinética: pH 5,5 para Cu^{2+} e 2,0 para Cr^{6+}) e tempo (240 para Cu^{2+} e 360min para Cr^{6+}). Os frascos foram termostatizados à 25ºC em uma incubadora de agitação (modelo Nova 181 Ética, model 109/2). Depois de atingido o equilíbrio, as suspensões foram separadas por filtração simples (papel de filtro JP-41) e a concentração de íons metálicos foi determinada por FAAS. A capacidade de adsorção de equilíbrio foi calculada utilizando a Eq. 4.5.

$$q_e/(mg/g) = \frac{(C_i - C_e)\,V}{m_{Q4}} \quad (4.5)$$

onde C_i and C_e (mg/L) são a concentração inicial e concentração no equilíbrio de íon metálico, V(L) é o volume de solução de íon metálico e m é a massa de Q4.

As concentrações iniciais utilizadas para cada estudo se encontram no Apêndice B.

4.4.4 Reúso de adsorventes

Antes de realizar o processo de dessorção, é necessário carregar o material Q4 com as soluções dos metais estudados. Para isso, os procedimentos foram realizados de forma similar aos estudos de adsorção. O tempo de equilíbrio usado foi determinado no estudo cinético e a concentração de adsorvato do patamar isotérmico determinado no estudo isotérmico.

A tabela 4.2 apresenta as condições dos experimentos de dessorção para cada metal estudado:

Tabela 4.2 – Condições experimentais para dessorção de Cu^{2+} e Cr^{6+}.

	Cu^{2+}	Cr^{6+}
Tempo	5min	20min
Agente de dessorção	HNO_3 1mol/L	HNO_3 0,5mol/L

Após o carregamento, o adsorvente Q4 carregado foi filtrado e lavado com água deionizada para retirada do excesso de metais não adsorvidos. Q4 carregado com Cu^{2+} foi seco em estufa à 80°C durante 2h. Já Q4 carregado com Cr^{6+} foi imediatamente transferido para solução de Cr^{6+} para o processo de re-adsorção. Após Q4 carregado com Cu^{2+} estar seco, este foi pesado para o processo de re-adsorção.

Para os experimentos de re-adsorção, seguiu-se os mesmos procedimentos utilizados para carregamentos do material.

A equação 4.6 indica como é calculada a eficiência de dessorção (E_{des}):

$$E_{des}(\%) = \frac{C_f * V_{ag}}{Q_{ad} * m_{adc}} * 100 \quad (4.6)$$

onde C_f é a concentração final do processo de dessorção (mg/g), V_{ag} (L) é o volume de solução de agente de dessorção, Q_{ad} (mg/g) é a capacidade de adsorção e m_{adc} (g) é a massa de adsorvente carregada com adsorvato.

A capacidade de re-adsorção ($Q_{re\text{-}ad}$) e eficiência de re-adsorção ($E_{re\text{-}ad}$) são calculadas a partir das equações 4.7 e 4.8 respectivamente, como segue:

$$Q_{Re\text{-}ad}(mg/g) = \frac{(C_i - C_e)\, V}{m_{Q4}} \quad (4.7)$$

onde C_i e C_e (mg/L) são a concentração inicial e concentração no equilíbrio de íon metálico, V(L) é o volume de solução de íon metálico e m(g) é a massa de Q4.

$$E_{Re\text{-}ad}(\%) = \frac{Q_{Read}}{Q_{ad}} * 100 \quad (4.8)$$

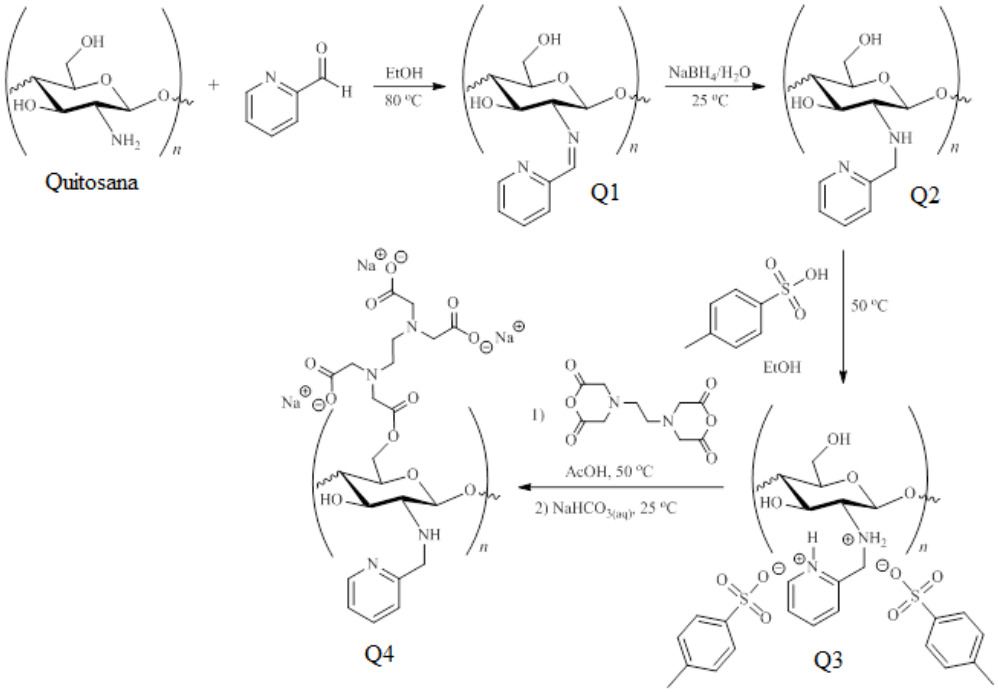
onde Q_{read} é capacidade de re-adsorção e Q_{ad} é a capacidade de adsorção.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese da quitosana bifuncionalizada inédita Q4

O material Q4 foi sintetizado a partir de quitosana com o intuito de produzir um material bifuncionalizado capaz de adsorver cátions metálicos e oxiânions em solução aquosa. O Esquema 5.1 ilustra as etapas reacionais. Na primeira etapa, reagiu-se quitosana com 2-piridinacarboxialdeído obtendo-se um ganho de massa (GM) de 22,60%. Em seguida reagiu-se com borohidreto de sódio para redução do grupo imina, possibilitando adsorção de Cu^{2+} quando os nitrogênios estão com os pares de elétrons livres e adsorção do oxiânion de Cr^{6+} quando os nitrogênios se encontram protonados.

Na próxima etapa, Q2 foi tratado com ácido *p*-toluenossulfônico com a finalidade de protonar o nitrogênio do grupo amino, "protegendo-o", para que apenas os oxigênios dos grupos hidroxila tivessem função nucleofílica posteriormente. Desse modo, na próxima reação, foi possível esterificar o material com dianidrido de EDTA tornando o material bifuncionalizado (Q4) e aumentando os sítios de adsorção com as funções carboxilato e aminas. As funções carboxilato podem adsorver Cu^{2+} por atração eletrostática e os grupos aminos do EDTA podem adsorver Cu^{2+} por complexação. Para essa reação foi realizado um planejamento experimental 2^3 com diferentes possibilidades de produzir o adsorvente Q4.



(Fonte: Autoria própria)

Esquema 5.1 – Etapas reacionais para obtenção de Q4 a partir de quitosana

5.2 Caracterização dos materiais

5.2.1 FTIR

A técnica de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) é um recurso importante para identificar grupos funcionais (Gupta and Gogate, 2016). Os espectros na região do infravermelho da quitosana bruta (Q) e após síntese da base de Schiff (Q1) sugerem que a modificação com 2-piridinacarboxialdeído foi realizada com sucesso (Figura 5.1).

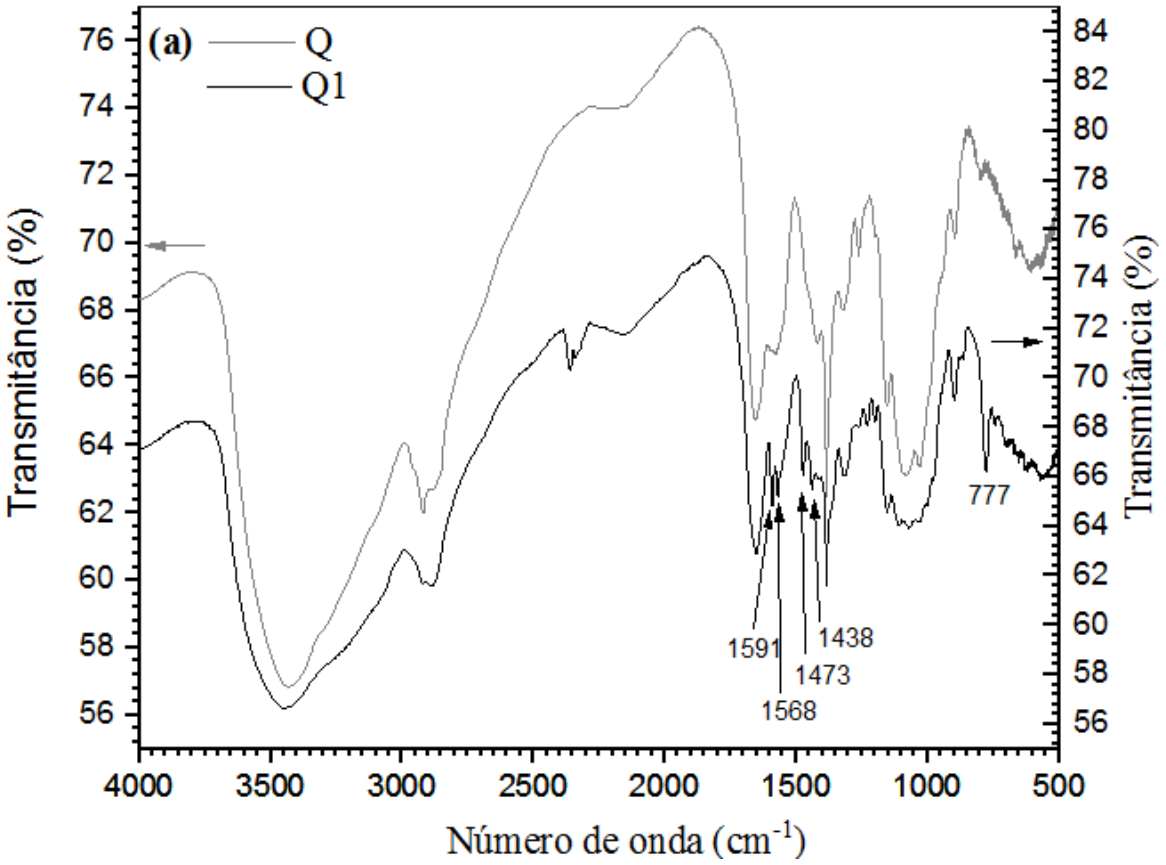


Figura 5.1 - Espectro de FTIR da quitosana antes e após síntese da base de Schiff

O aparecimento de bandas em Q1 em 1591 e 1568cm^{-1} são atribuídas às deformações axiais do anel piridínico C=C e em 1473 e 1438 cm^{-1} às deformações axiais do anel piridínico C=N. A banda em 777 cm^{-1} corresponde à deformação angular do anel de piridina para fora do plano CH.

Os espectros FTIR de quitosana modificada com 2-piridinacarboxialdeído (Q1) e quitosana modificada com 2-piridinacarboxialdeído após redução com $NaBH_4$ (Q2) estão representados pela Figura 5.2.

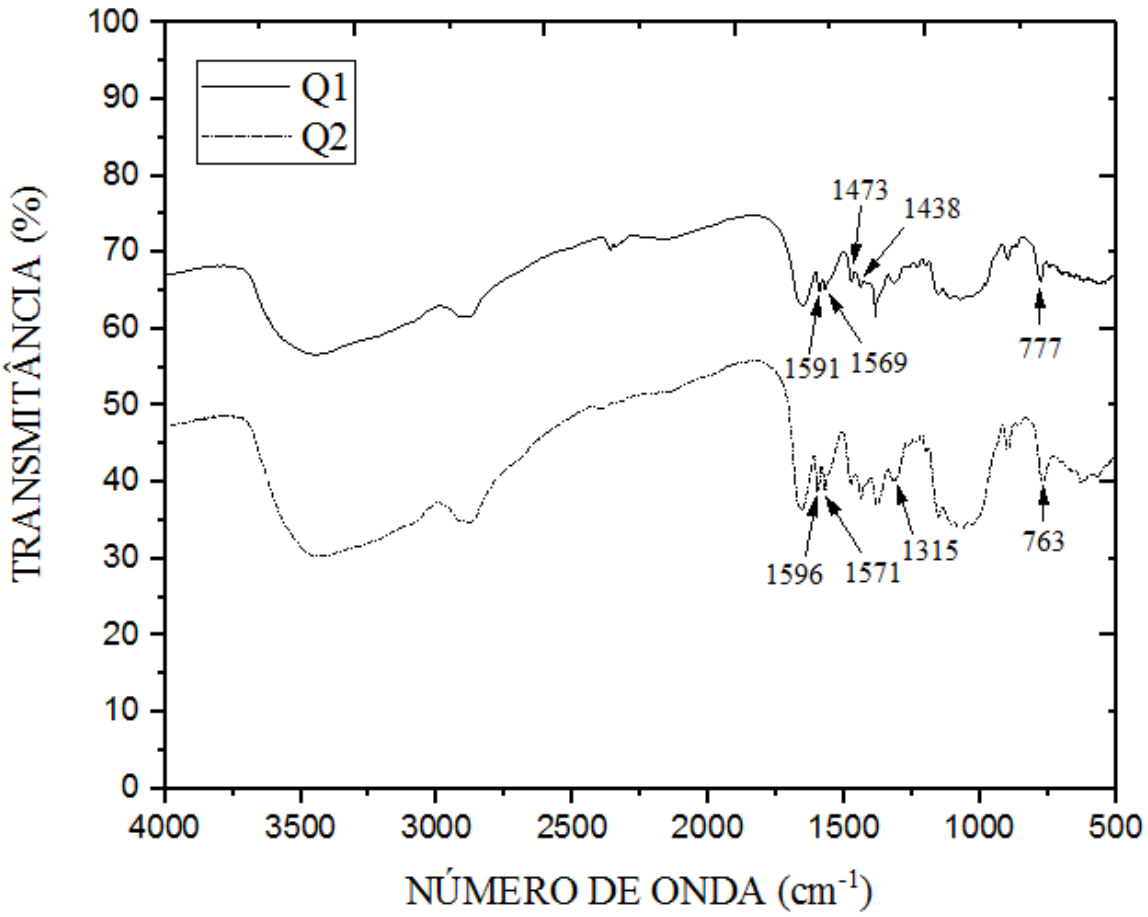


Figura 5.2 - Espectro de FTIR da síntese da base de Schiff antes (Q1) e após redução (Q2)

As principais alterações entre os dois espectros são as mudanças de bandas características: 1591 e 1569 cm^{-1} (C=C) que aparecem em 1596 e 1571 cm^{-1} e a banda em 777 cm^{-1} (CH) que aparece em 763 cm^{-1} conforme a literatura (Dhakal, Oshima and Baba, 2008).

Além das diferenças apresentadas nos espectros de FTIR, o material apresentou mudança de cor, passou de bronzeado para amarelo pálido (Figura 5.3) como sugere o artigo de referência (Dhakal, Oshima and Baba, 2008).

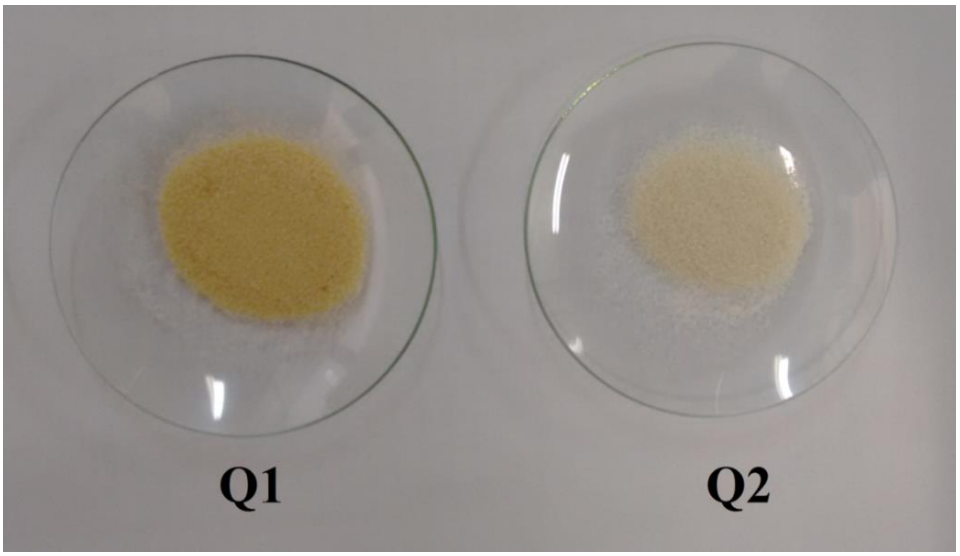


Figura 5.3 – Mudança de cor entre Q1 e Q2 após redução do grupo imina

Comparando-se os espectros de Q2 e Q4 mostrados na Figura 5.4, nota-se o aparecimento de uma banda em 1743 cm^{-1} atribuída ao estiramento de C=O em ésteres alifáticos e das bandas de 1578 e 1425 cm^{-1} relacionadas ao alongamento assimétrico e simétrico do grupo carboxilato ($R\text{-}COO^{-}Na^{+}$) indicando a introdução do dianidrido de EDTA. (Almeida *et al.*, 2016).

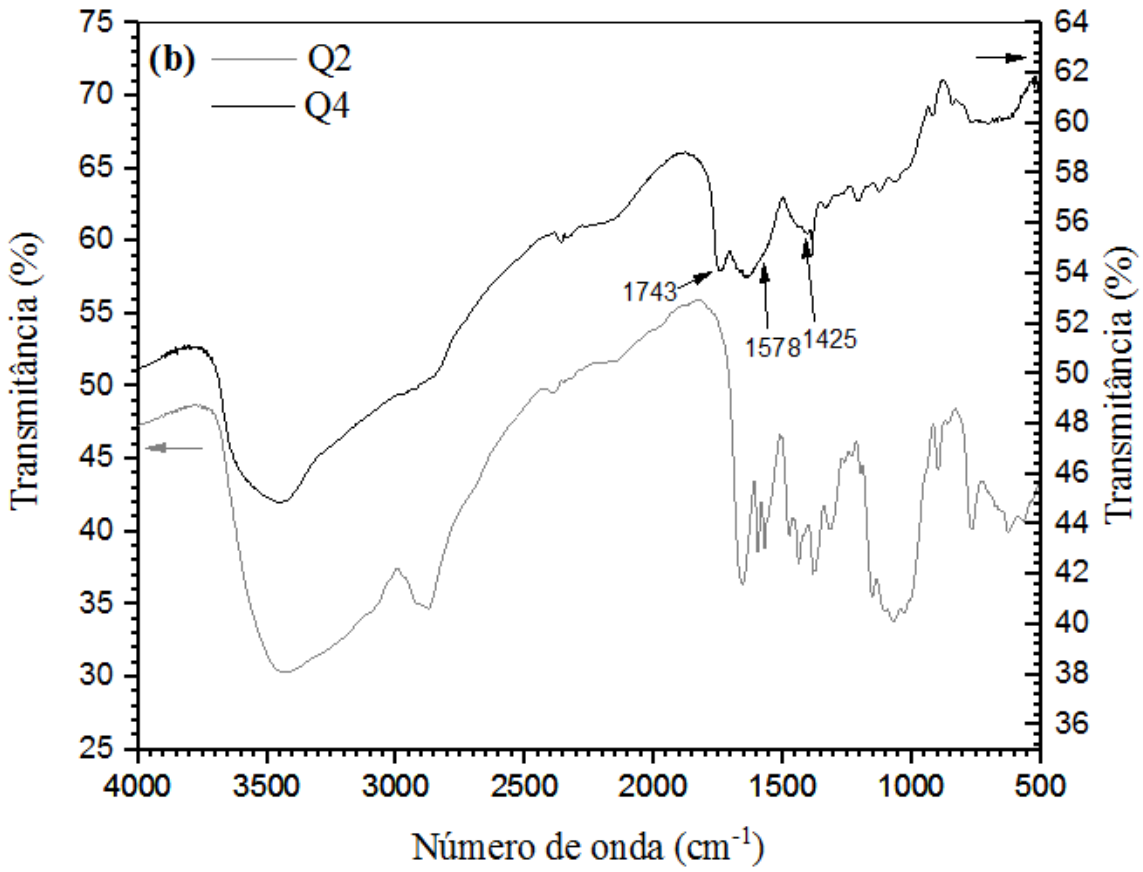


Figura 5.4 - Espectro de FTIR da base de Schiff reduzida (Q2) e após introdução de EDTA (Q4)

Para a síntese de Q4 foi realizado um planejamento experimental 2^3 com repetição do ponto central, gerando 11 experimentos. A espectroscopia na região de infravermelho para esses materiais sintetizados é mostrada na Figura 5.5. (Os espectros foram movidos verticalmente por 1= +74,43%; 2= +40,32; 3= +36,03; 4= +42,40; 5= +26,98%; 6= +26,97%; 7= +23,12%; 9= -5,48%; 10= -4,28%).

Observa-se nos espectros a banda em 1743cm^{-1} atribuída à deformação axial de C=O de éster, indicando a introdução do dianidrido de EDTA.

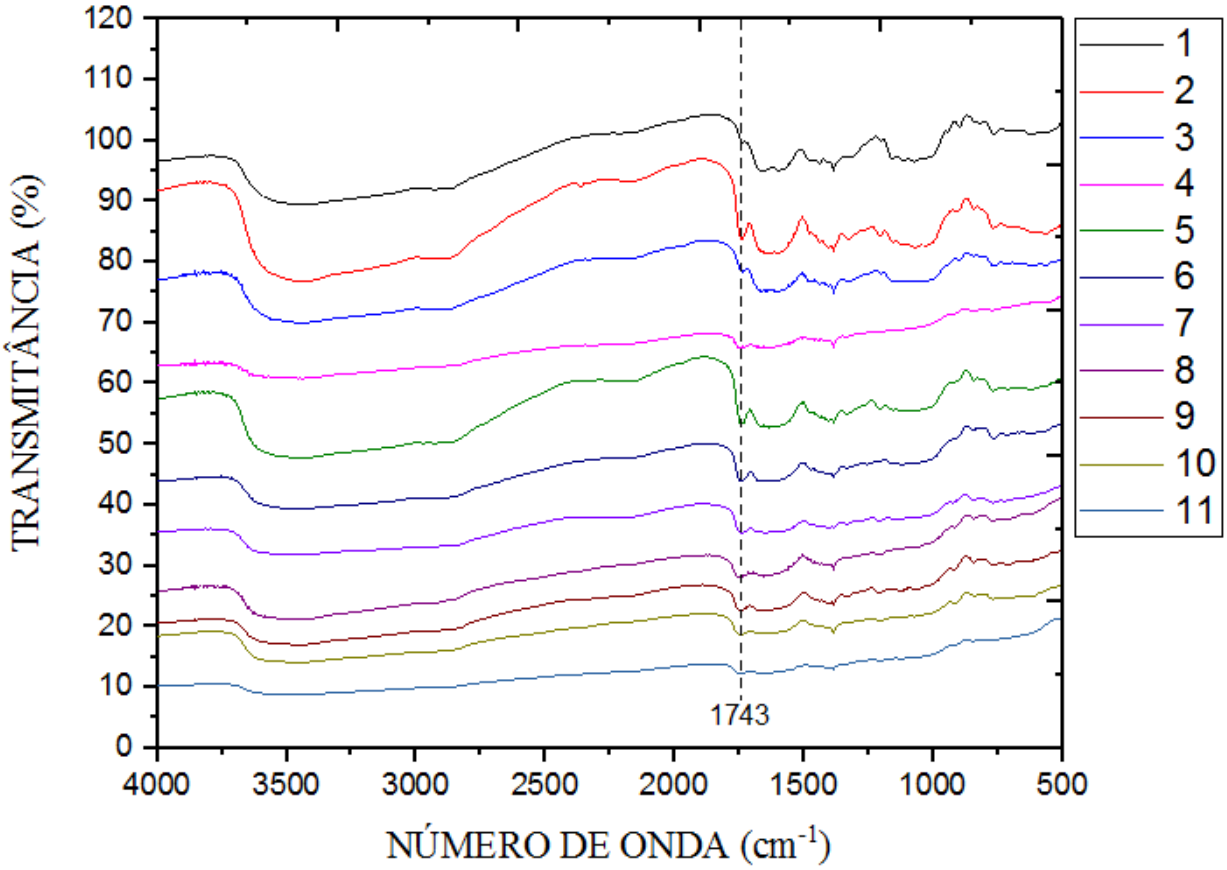


Figura 5.5 – FTIR dos materiais sintetizados para o planejamento experimental

5.2.2 Avaliação da perda de massa em Q4

O ácido utilizado para protonar Q2 gerando Q3 (Esquema 4.4) é o ácido ρ-toluenossulfônico que apresenta grande massa molar (172,2g/mol). Após a reação para obtenção de Q4, o material sintetizado é lavado com solução saturada de bicarbonato de sódio, retirando o solvente utilizado (ácido acético) e também o contra-íon do ácido ρ-toluenossulfônico.

Para avaliar a perda de massa relacionada ao ácido ρ-toluenossulfônico foi realizado um teste em duplicata colocando-se em um balão de 100mL, 1g de Q3 e 40mL de ácido acético. A mistura ficou sob agitação constante por 1hora à 50ºC. Em seguida o material foi lavado com solução saturada de bicarbonato de sódio, dimetilformamida, água destilada, etanol 99% e éter etílico.

A Tabela 5.1 apresenta os valores encontrados para o teste realizado em duplicata.

Tabela 5.1 – Perda de massa relacionada ao ácido ρ-toluenossulfônico

Teste	Perda de massa(%)
1	31,64
2	29,90
Média	30,77
Desvio padrão	0,87

A perda relacionada ao ácido ρ-toluenossulfônico é de aproximadamente 30,77%.

Karnitz *et al.* (2009) estudou a introdução do DEDTA em bagaço de cana e celulose e os materiais foram lavados em filtro de placa sinterizada com DMF, água deionizada, solução saturada de bicarbonato de sódio, água deionizada, etanol a 95% e acetona. Na introdução de DEDTA na matriz de quitosana modificada (Q3), foi estudado uma nova forma de purificação que retirasse com eficiência o contra-íon do ácido ρ-toluenossulfônico e que apresentasse maior eficiência no processo de filtração. A lavagem com solução saturada de bicarbonato de sódio, dimetilformamida, água destilada, etanol 95% e éter etílico apresentou ser uma opção melhor: o material apresentou maior homogeneidade de cor e tamanho dos grãos e menor tempo de filtração.

5.2.3 Análise elementar

Os dados de análise elementar de C, H e N para os materiais sintetizados para a quitosana sem modificação e materiais modificados estão apresentados na Tabela 5.2. Percebe-se um grande aumento de carbono e nitrogênio e diminuição de hidrogênio de Q1 em relação a Q. Isso se deve a introdução do grupo piridínico e ao ganho de massa relacionado a ela (22,60%).

A introdução de EDTA em Q4 permitiu aumentar o teor de oxigênio em Q4 em comparação a Q2, o que levou a uma diminuição nos teores de carbono e nitrogênio em Q4. Além disso, a diminuição do conteúdo desses elementos também pode ser atribuída à presença de íons de sódio em Q4 devido ao tratamento básico dessa quitosana modificada após a modificação química com DEDTA.

Tabela 5.2 – Análise elementar

Material	C(%)	H(%)	N(%)
Q	40,67	7,36	6,98
Q1	57,59	5,64	11,19
Q2	57,13	5,39	11,10
Q4	50,28	5,56	10,66

5.2.4 RMN ^{13}C

Os espectros de Q2 e Q4 são apresentados nas Figuras 5.6 e 5.7, respectivamente. A presença da porção de amino-piridina pode ser comprovada pelo aparecimento dos sinais entre 159 e 123ppm que correspondem aos carbonos com hibridização sp2 referentes a cinco unidades no anel piridínico. O sinal à 62ppm pode ser atribuído à superposição dos sinais de C-2, C-6 e C-9. A principal evidência da formação de C4 durante a análise por RMN ^{13}C é a intensificação do sinal a 59ppm, correspondente à introdução dos carbonos da fração C10, C11 e C14 do EDTA e a forte intensificação dos sinais à 178ppm devido ao carbono carbonílicos C-12 e C-13 das funções carboxilato e éster**.**

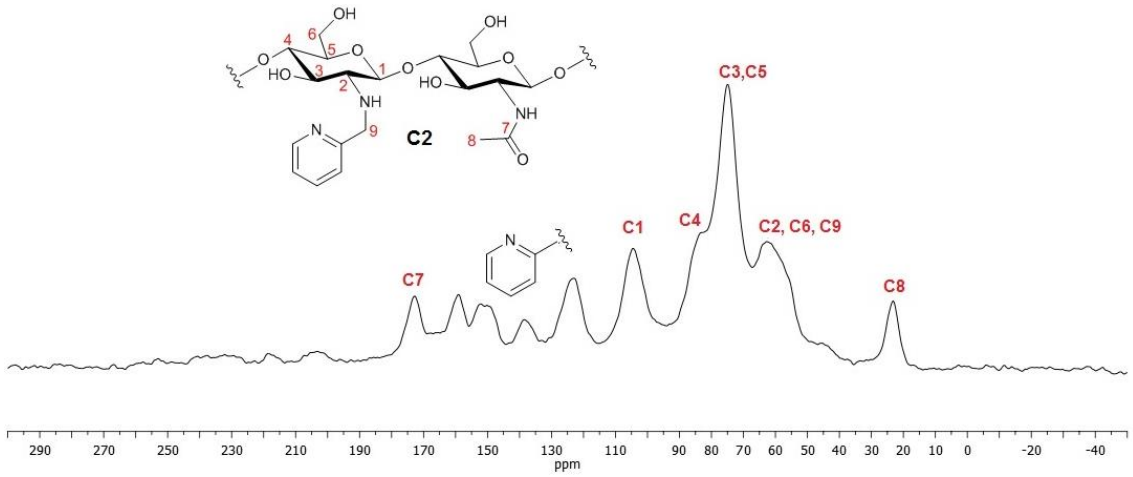


Figura 5.6 – RMN de ^{13}C em estado sólido de Q2 (frequência de 125,7 MHz)

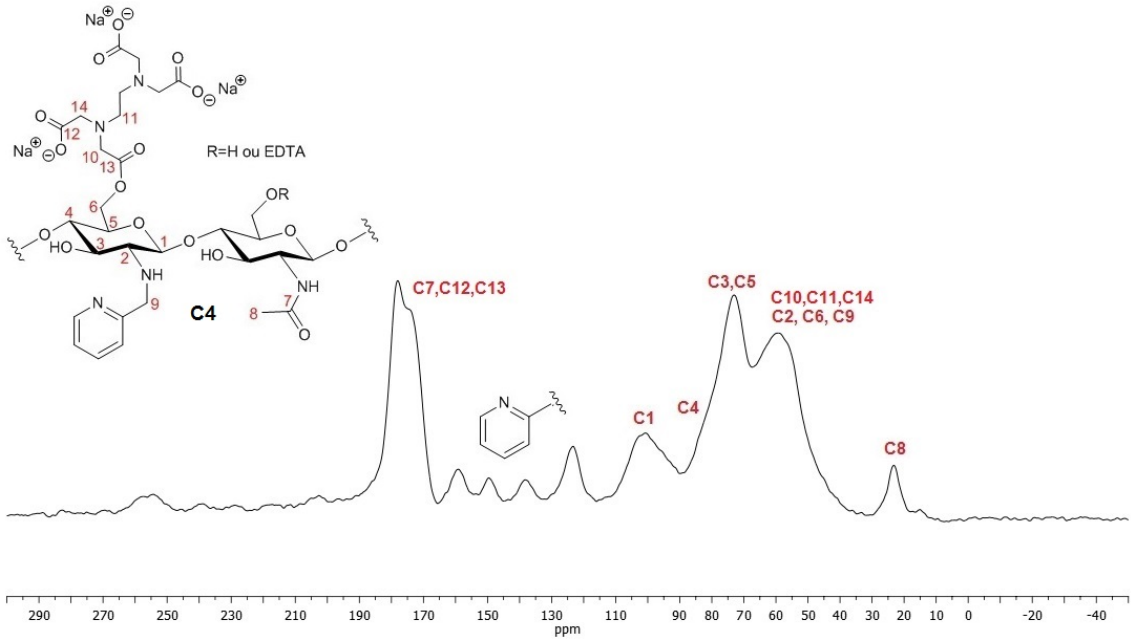


Figura 5.7 – RMN de ^{13}C em estado sólido de Q4 (frequência de 125,7 MHz)

5.2.5 Análise termogravimétrica

Para avaliar a estabilidade térmica dos materiais sintetizados foram realizadas as análises termogravimétricas de Q1, Q2 e Q4 como apresentado nas Figuras 5.8, 5,9 e 5.10 respectivamente. As curvas de TGA podem ser analisadas com auxílio da curva de DTG. Com a curva de DTG é possível identificar em quantas etapas ocorreram às decomposições térmicas.

Pode-se notar que há uma pequena perda de massa inicial em todos os materiais, 11,99, 12,70 e 14,60% para Q1, Q2 e Q4, respectivamente. Essas perdas ocorreram à temperaturas menores que 200ºC e são atribuídas à vaporização de água e substâncias voláteis contidas nas amostras.

Percebe-se dois eventos significantes em Q1 em 51,37 e 281,44ºC. Em Q2 os mesmos eventos ocorrem em temperaturas próximas, 50,36 e 281,44ºC. Já em Q4, nota-se três eventos, em 65,50, 294,55 e 388,40ºC. Enquanto Q1 e Q2 apresentam apenas uma perda de massa, Q4 apresenta quatro. Essas informações são indicações das modificações feitas na estrutura da quitosana. Os vários patamares de perda de massa em Q4 podem indicar uma diminuição da resistência térmica de Q4. O dianidrido de EDTA pode facilitar a degradação

do material (Hua *et al.*, 2016). O evento em 294ºC de Q4 pode estar relacionado à ligação éster C-O, uma vez que estas perdas não são percebidas nas análises termogravimétricas de Q1 e Q2.

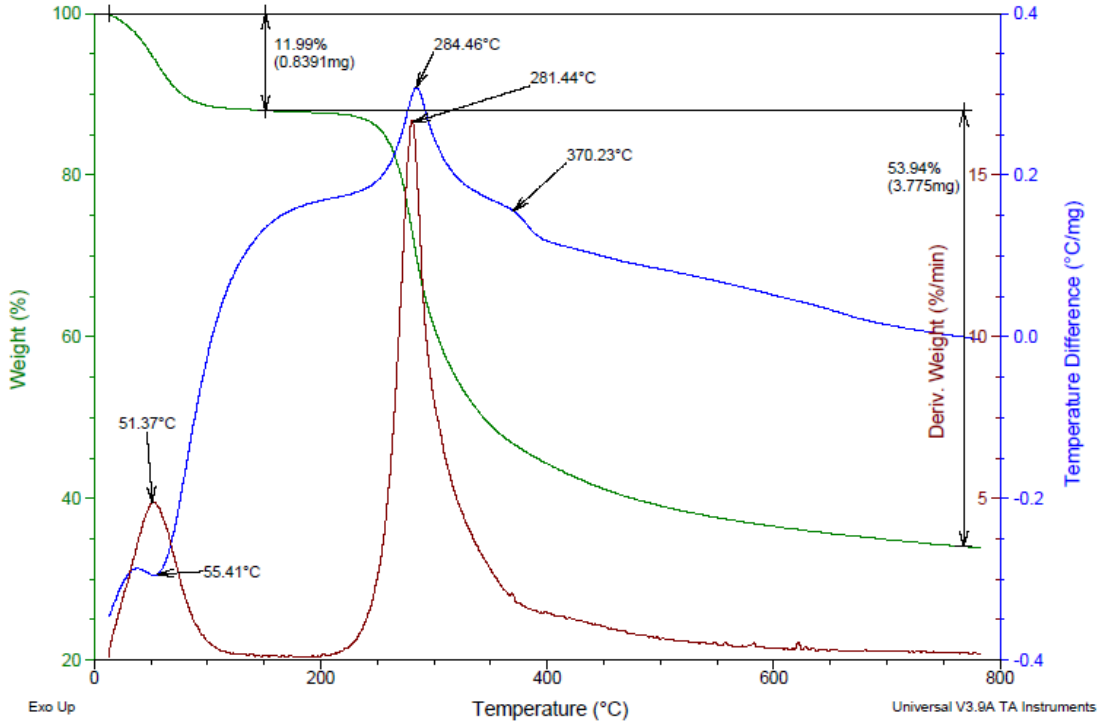


Figura 5.8 – Análise termogravimétrica de Q1

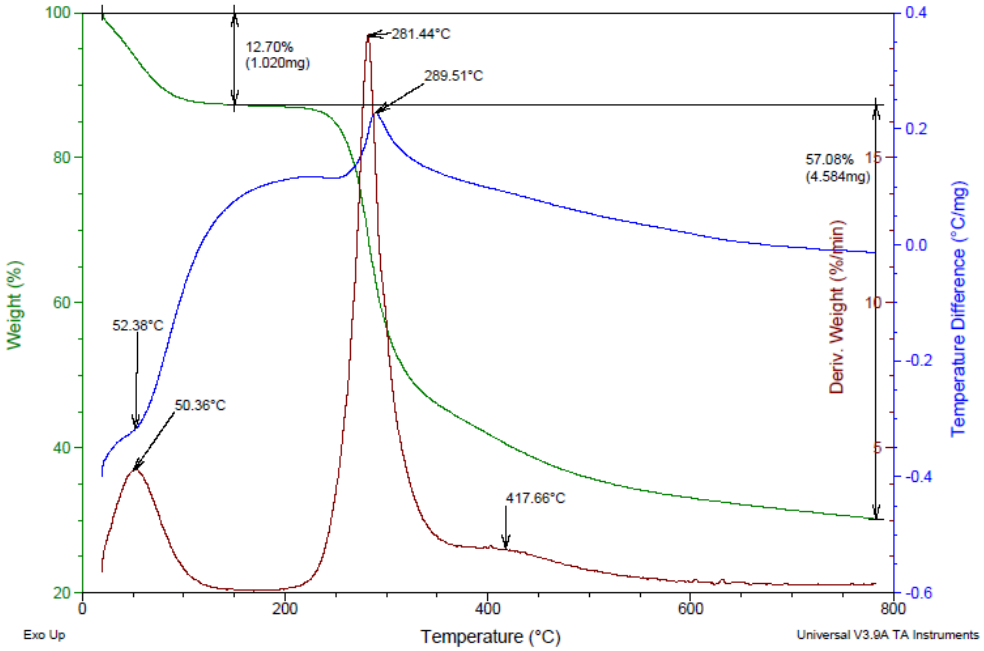


Figura 5.9 – Análise termogravimétrica de Q2

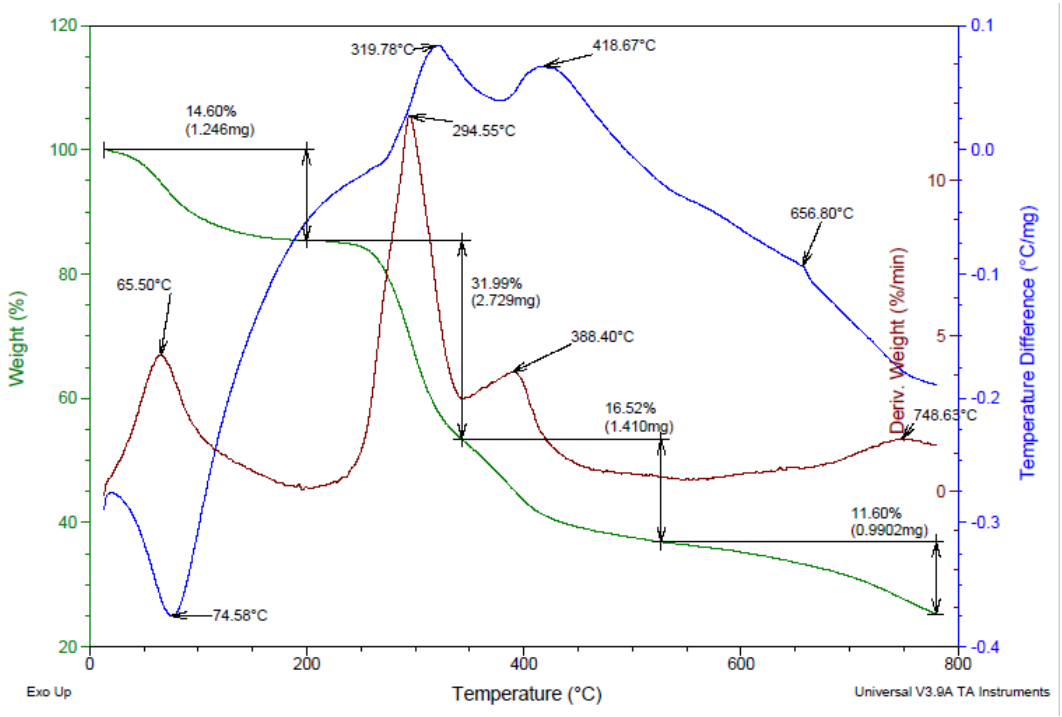
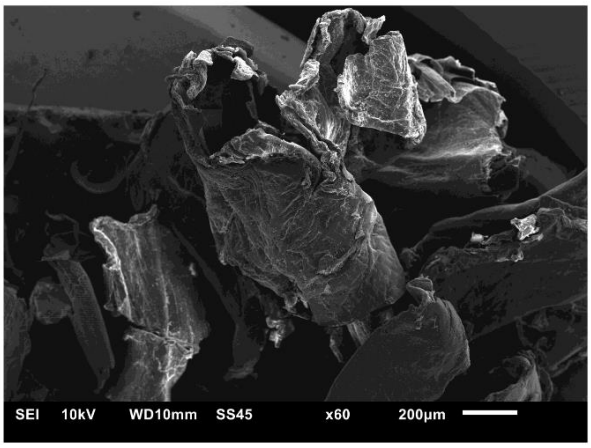


Figura 5.10 – Análise termogravimétrica de Q4

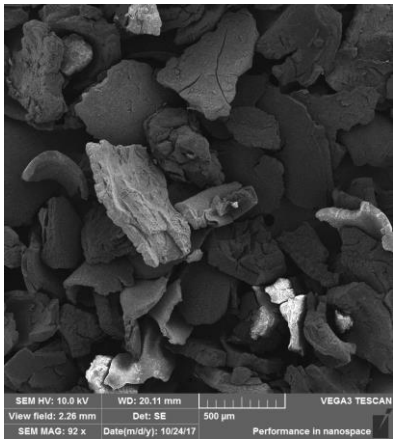
5.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

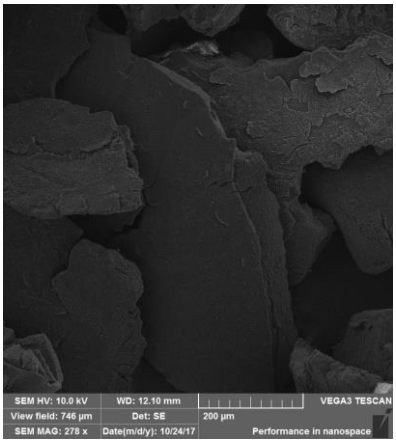
A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) tem sido uma ferramenta indispensável para caracterizar a morfologia da superfície e as propriedades físicas primordiais do adsorvente (Aljeboree, Alshirifi and Alkaim, 2017).

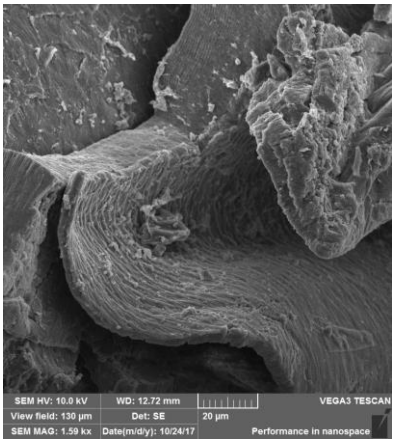
A imagem de MEV obtida para a quitosana e as imagens com diferentes níveis de ampliação de Q4 mostram as texturas das superfícies e as morfologias (Figura 5.11). A morfologia da superfície de Q4 em relação à quitosana está claramente diferente, tem em sua grande parte forma irregular e contém muitos poros, o que confirma que houve modificações estruturais no material.



(a)







(b) (c) (d)

Figura 5.11 – Imagens de MEV de Quitosana(a) e Q4 (b) aumento de 92x - (c)aumento de 278x (d) aumento de 1,59 kx

5.2.7 Ponto de Carga Zero (PCZ)

O Ponto de Carga Zero é uma importante propriedade que pode auxiliar na interpretação dos dados de adsorção frente à mudança de valores de pH.

Quando a superfície sólida inclui sítios ácidos, como grupos carboxílicos, a superfície pode assumir cargas negativas (Feng *et al.*, 2017) e os grupos amino podem assumir cargas positivas. No sistema de adsorção em estudo, as cargas superficiais de Q4 atraem íons de Cu^{2+} e Cr^{6+} para formar a dupla camada elétrica. Em determinadas condições de pH, o potencial de cargas da superfície é zero e o valor de pH correspondente é chamado de ponto isoelétrico ou ponto de carga zero (PCZ).

O valor de PCZ encontrado para Q4 foi 9,3 para o método por titulação em massa e 9,1 pelo método por adição sólida. Ambos métodos utilizados podem ser úteis na determinação do valor de PCZ. O método por adição sólida fornece também o comportamento da carga do material, ou seja, se ocorre decréscimo ou crescimento da carga superficial nas faixas de pH estudadas como pode ser notado na Figura 5.12. Em valores de pH inferiores a 9,1, Q4 tem uma carga de superfície líquida positiva, enquanto que em valores de pH superiores a 9,1, ela tem uma carga de superfície líquida negativa.

O valor do PCZ é encontrado na intersecção entre a curva ΔpH versus pH_i (pH inicial) com a abscissa (Ferreira *et al.*, 2017), sendo ΔpH a diferença dos valores de pH iniciais e finais e pH_i os valores iniciais de pH.

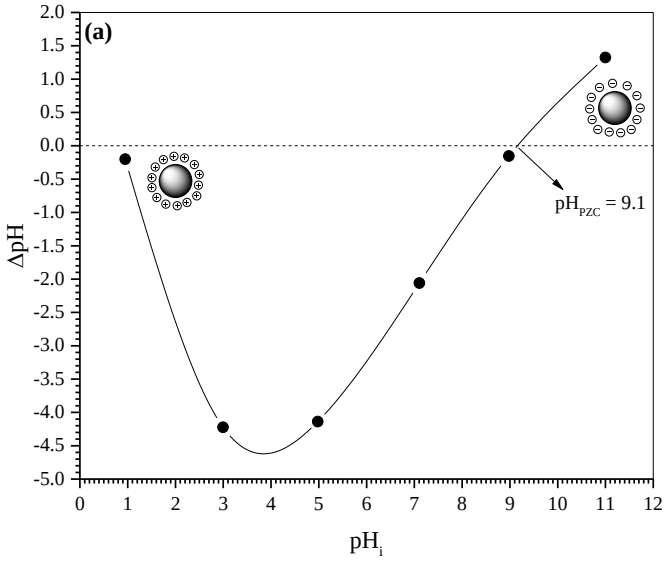


Figura 5.12 – Gráfico de ΔpH *versus* pH_i para determinação de pH_{PZC} de Q4

5.3 Planejamento experimental para obtenção de Q4

Para a obtenção de Q4 a partir de Q3 variaram-se as condições reacionais de temperatura (25; 50 e 75ºC), equivalente em massa de DEDTA (0,25; 1,50 e 2,75g) e tempo (1; 12 e 23h). A resposta de interesse do planejamento fatorial foi massa final obtida. A Tabela 5.3 apresenta os dados obtidos para os experimentos realizados com replicata no ponto central. Todos experimentos partiram de 1g de Q3. O símbolo © indica os experimentos do ponto central.

Tabela 5.3 – Respostas obtidas no planejamento experimental da síntese de Q4

	PARÂMETROS VARIÁVEIS			RESPOSTA
Número do experimento	**T (ºC)**	**Equivalente em massa de DEDTA(g)**	**Tempo (h)**	**Massa final(g)**
1	25	0,25	1	0,7882
2	75	0,25	1	0,9244
3	25	2,75	1	0,8201
4	75	2,75	1	1,3697
5	25	0,25	23	0,9383
6	75	0,25	23	0,9333
7	25	2,75	23	1,1812
8	75	2,75	23	1,3758
9 ©	50	1,5	12	1,3761
10 ©	50	1,5	12	1,3224
11 ©	50	1,5	12	1,3335

O planejamento experimental é o processo de planejar um experimento e analisar os resultados usando métodos estatísticos que levam a conclusões válidas e concretas (Ponte *et al.*, 2016).

No planejamento de qualquer experimento, o primeiro passo é decidir os fatores e as respostas de interesse (Neto, Scarminio and Bruns, 2001). Neste estudo, o interesse foi produzir maior quantidade de adsorvente Q4, portanto, a resposta de interesse foi massa final.

O estudo de triagem escolhido foi um planejamento fatorial completo 2^3, com 3 repetições do ponto central, permitindo avaliar se as variáveis escolhidas foram ou não relevantes para o processo.

Através do Diagrama de Pareto (Figura 5.13) se analiza a sensibilidade dos parâmetros estudados sobre a resposta. Esse diagrama consiste num gráfico de barras onde as frequências das ocorrências estão ordenadas da maior para a menor e as barras que cruzam a linha de referência são estatisticamente significativas.

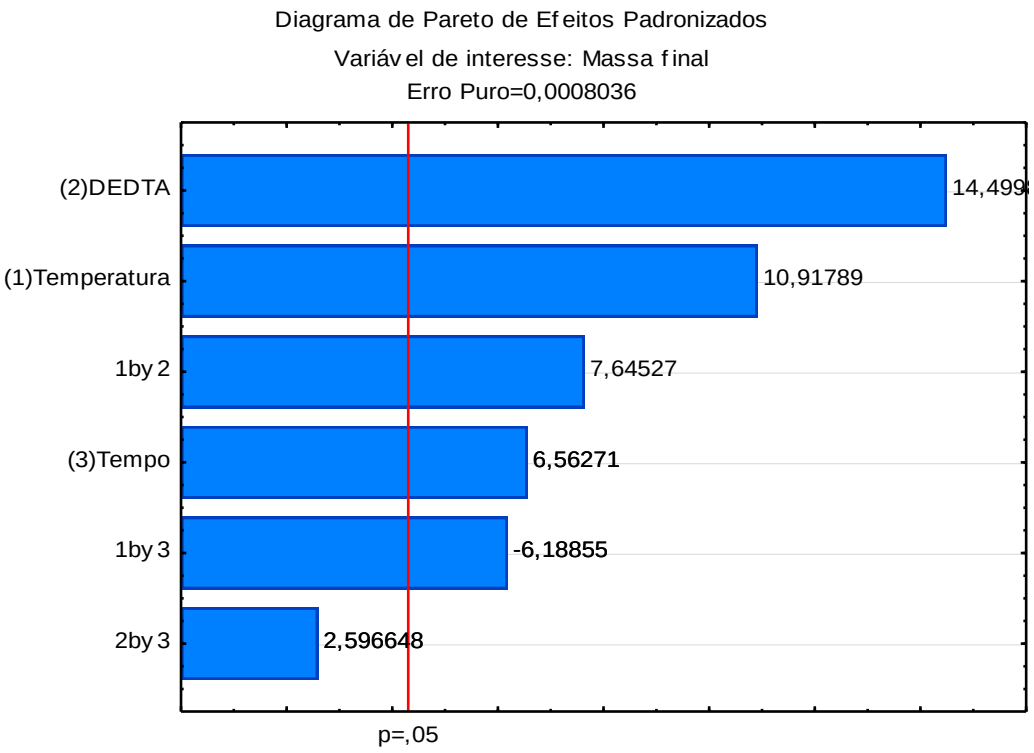


Figura 5.13 – Diagrama de Pareto dos Efeitos Padronizados

A variável Quantidade de equivalente em massa de DEDTA aparece como simplesmente "*DEDTA*" no diagrama.

O Diagrama de Pareto mostra que as três variáveis estudadas foram significativas. O erro puro é pequeno (0,0008036), o que indica que as repetições do ponto central são uma boa estimativa dos resultados encontrados.

Analisando cada um das três variáveis de maneira isolada percebe-se que deve-se usar os níveis superiores para obtenção de maiores massas. A Quantidade de massa equivalente de EDTA e Temperatura recebem maior importância sobre o sistema.

Observando os dados, percebe-se que os experimentos 1, 2, 3, 5 e 6 apresentam valores de massa final pequenos. Os experimentos 1, 3 e 5 foram realizados à temperatura do nível inferior e a temperatura é um fator positivamente relacionado para atingir valores de massa final mais altos. O experimento 7 mostra um bom valor de massa final ainda que relacionado à baixa temperatura, porém, para atingir este valor, foi necessária uma grande quantidade de EDTA e 23 horas de reação.

Os experimentos 2 e 6 foram realizados à altas temperaturas (nível superior), mas com uma pequena quantidade de EDTA. Nestes experimentos, o tempo foi de pouca relevância, com 1 ou 23 horas as massas finais obtidas tem valores próximos.

Os experimentos 4, 8 e ponto central (9, 10 e 11) possuem massa final acima de 1,30 g. Pode ser visto que a combinação de temperaturas e quantidade de EDTA dos pontos médios e superiores é boa para alcançar valores mais altos de massas finais. É interessante usar menos tempo, pois isso implica em menor custo final do processo. As condições dos experimentos 4, 8 e do ponto central são interessantes considerando que desejamos ter massas maiores de adsorvente produzidas, uma vez que a eficiência do processo de adsorção é calculada em função da quantidade de adsorvente usada. Comparando-se com o experimento 8, as condições do ponto central são mais interessantes, pois são obtidos bons valores de massas finais com menor tempo, menor quantidade de EDTA e menor temperatura. Sendo assim, as condições do ponto central foram escolhidas como a melhor para a síntese de Q4 a partir de Q3.

A Tabela 5.4 apresenta os valores encontrados pela ANOVA (Análise de Variância), onde os valores em vermelho são significativos para o sistema estudado. Estes valores corroboram com o Diagrama de Pareto analisado anteriormente. As variáveis estudadas e respectivas interações entre elas são significativas assim como representado no Diagrama de Pareto (exceto interação 2by3).

Tabela 5.4 - ANOVA

	SS	Df	MS	F	P
(1)Temperatura	0,095791	1	0,095791	119,2004	0,008285
(2)DEDTA	0,168955	1	0,168955	210,2448	0,004723
(3)Tempo	0,034611	1	0,034611	43,0692	0,022440
1by2	0,046971	1	0,046971	58,4501	0,016682
1by3	0,030777	1	0,030777	38,2982	0,025131
2by3	0,005418	1	0,005418	6,7426	0,121800
Falta de ajuste	0,205529	2	0,102764	127,8785	0,007759
Erro puro	0,001607	2	0,000804		
Total SS	0,589659	10			

Os fatores foram estudados em dois níveis, o que leva a uma ideia limitada da função que descreve a influência das variáveis sobre a resposta (Neto, Scarminio and Bruns, 2001).

Destrinchando os valores apresentados, nota-se que o valor de R^2 (0,64872) é baixo. Este parâmetro está relacionado a uma função linear. Pode-se então, inferir que a possível função que descreve o sistema estudado não é linear. Isso corrobora com o valor da falta de ajuste que é significativo. A possível função que descreve o processo pode assumir um valor quadrático, cúbico, etc. Para avaliação dessa função é necessário utilizar da Metodologia de Superfície de Resposta.

Percebe-se que as massas finais encontradas para os experimentos 1, 2, 3, 5 e 6 são menores que 1g, o que poderia sugerir perda de massa de adsorvente. Como apresentado no subtítulo 5.2.2, existe uma perda de massa relacionada ao ácido *p*-toluenossulfônico, que é de aproximadamente 30,77%. Juntamente com a mudança nos espectros apresentados na Figura 5.4 pode-se dizer que em tais experimentos houve introdução do dianidrido do EDTA, porém em menor relevância.

5.4 Adsorção

O material Q4 foi sintetizado com o intuito de remover cátions metálicos e oxiânions. Para avaliar se o material atendeu a aplicabilidade desejada foram realizados estudos de adsorção. Além de verificar que o material adsorve Cu^{2+} e Cr^{6+}, foi possível determinar as melhores condições para adsorção em função do pH, tempo e concentração dos adsorvatos estudados.

5.4.1 Estudo de pH

O pH da solução é uma das variáveis significativas durante o processo de adsorção. A estabilidade da especiação do metal e o estado da carga dos adsorventes são dependentes do pH (Zhang, Zeng and Cheng, 2016).

As cargas líquidas do adsorvente Q4 e dos íons metálicos dependem do pH da solução. Em pH 1, Cr^{6+} está na forma de $HCrO^{4-}$, enquanto na faixa de pH de 2-6, Cr^{6+} está principalmente na forma de $HCrO^{4-}$, CrO_4^{2-} e $Cr_2O_7^{2-}$, com $HCrO_4^-$ sendo a forma predominante. Já em valores de pH maiores que 7,5, o CrO_4^{2-} é a única espécie de Cr^{6+} em solução aquosa (Gurgel *et al.*, 2009). Em solução aquosa, os âninos de Cr^{6+} pode ser encontrados nos equilíbrios que seguem:

$$H_2CrO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCrO_4^- \; pK_a = 0.74$$

$$HCrO4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CrO_4^{2-} \; pK_a = 6.49$$

$$2HCrO_4^- \rightleftharpoons H_2O + Cr_2O_7^{2-}$$

A quitosana mostra baixa estabilidade ácida, o que restringe sua aplicação (Zhang, Zeng and Cheng, 2016). A quitosana é solúvel em pH 3 enquanto Q4 é insolúvel. A introdução do DEDTA tornou a quitosana insolúvel em condições ácidas.

A figura 5.14 mostra a capacidade de adsorção em função do pH para os adsorvatos estudados. A capacidade de adsorção de Q4 mostrou-se dependente do pH e a adsorção máxima para Cr^{6+} ocorreu a pH 2, onde os grupos funcionais de Q4 são protonados favorecendo a atração eletrostática de Cr^{6+}. Na faixa de pH de 2 a 4,5, a adsorção de oxianiôns de Cr^{6+} é favorecida em comparação a Cu^{2+} porque o adsorvente Q4 tem uma carga superficial líquida positiva devido à protonação dos grupos amina da piridina e do EDTA. A atração eletrostática entre o grupo amino protonado de Q4 e o ânion $HCrO_4^-$ favorece a adsorção do cromo. A capacidade de adsorção de Cr^{6+} diminui com o aumento do pH devido à desprotonação parcial das aminas terciárias da fração EDTA. Adicionalmente, em valores de pH mais altos, as cargas superficiais negativas dos carboxilatos poderiam levar à repulsão eletrostática, diminuindo a adsorção do Cr^{6+}.

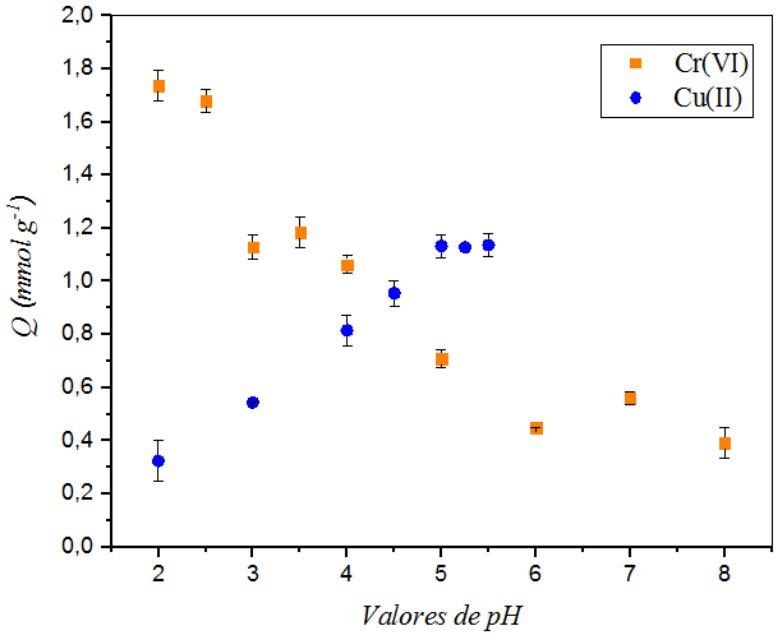


Figura 5.14 – Estudo de adsorção em função do pH para Cu^{2+} e Cr^{6+}

A capacidade de adsorção de íons Cu^{2+} de Q4 aumentou com o aumento do pH. Verificou-se que a capacidade máxima de adsorção foi obtida para íons Cu^{2+} a pH 5,5, esse comportamento sendo atribuído à interação dos íons Cu^{2+} carregados positivamente com a superfície carregada negativamente do Q4. A partir de um pH 4,5, onde a carga líquida de Q4 ainda é positiva, a adsorção de Cu^{2+} no adsorvente C4 aumentou e se tornou maior do que a adsorção de oxianiôn de Cr^{6+}. Isto sugere que os grupos carboxilatos da porção EDTA (pKa de 0,0, 1,5, 2,0 e 2,69) são desprotonados e podem adsorver Cu^{2+} por atração eletrostática. A um valor de pH mais elevado, o carboxilato e o par de elétrons livres do nitrogênio podem formar pares de íons ou complexos com íons metálicos (Karnitz, Gurgel and Gil, 2010).

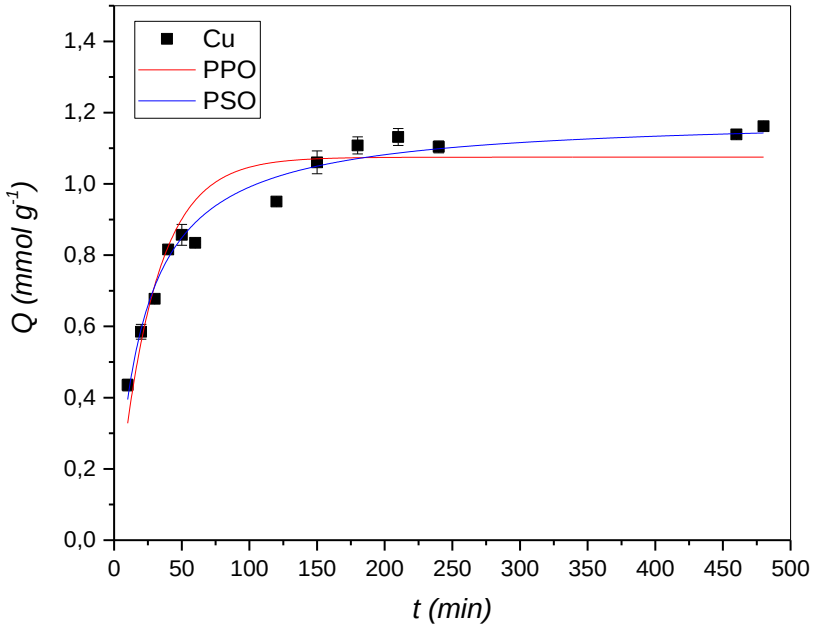
Em valores de pH superiores a 4,5, a adsorção de Cu^{2+} predomina, mas a adsorção de oxianiôns de Cr^{6+} ainda ocorre porque os grupos amina estão provavelmente parcialmente protonados. Os estudos de adsorção não podem ser realizados em valores mais altos de pH devido à precipitação de cobre na forma de $Cu(OH)_2$.

Uma das características importantes para um bom adsorvente é boa estabilidade sob as condições de aplicação, como pH (Wang and Chen, 2014). O adsorvente Q4 pode remover Cu^{2+} e oxianiões de Cr^{6+} em uma ampla faixa de pH, possibilitando o tratamento de efluentes contendo cátions e ânions de metais tóxicos. Outra característica do adsorvente Q4 é a sua insolubilidade em solução aquosa em ambos os valores de pH ácido e básico, já que a quitosana não modificada apresenta solubilidade em ácidos diluídos, como ácido fórmico, ácido acético, etc (Kumar, 2000).

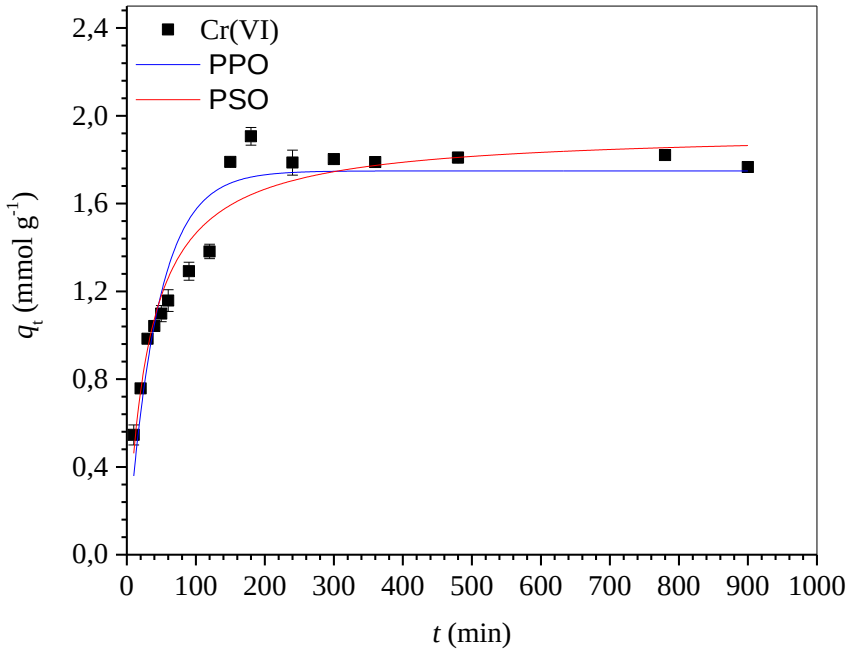
5.4.2 Cinética

Os dados experimentais monocomponentes foram modelados através de análise de regressão não-linear dos modelos cinéticos de Pseudo-primeira-ordem (PPO) e Pseudo-segunda-ordem (PSO) usando o software Microcal OriginPro®2015.

Os gráficos de q_t em função do tempo indicam o aumento da quantidade de íons adsorvida com o aumento do tempo até estabelecimento do equilíbrio termodinâmico, onde é encontrado a capacidade máxima de adsorção. O tempo de equilíbrio para a adsorção de Cu^{2+} por Q4 foi 240 min e para Cr^{6+} foi 360 min. A Figura 5.15 mostra o comportamento de adsorção dos íons estudados em função do tempo.



(a)



(b)

Figura 5.15 – Cinética de adsorção para Cu^{2+} (a) e Cr^{6+} (b)

A Tabela 5.5 apresenta os valores encontrados para a adsorção de Cu^{2+} e Cr^{6+} por Q4 usando os modelos Pseudo-Primeira-Ordem e Pseudo-Segunda-Ordem.

Tabela 5.5 – Dados cinéticos da adsorção de Cu^{2+} e Cr^{6+} por Q4

Parâmetros/Metal	Cu^{2+}	Cr^{6+}
t_e (min)	240	360
$q_{e.exp}$/(mmol/g)	1,16 ± 0,01	1,91 ± 0,04
Pseudo-primeira-ordem		
$q_{e.est}$/(mmol/g)	1,075 ± 0,03	1,75 ± 0,06
k_1/(min^{-1})	0,0364 ± 0,004	0,0230 ± 0,003
R^2	0,9192	0,9117
χ^2_{red}	0,0070	0,0175
Pseudo-segunda-ordem		
$q_{e.est}$/(mmol/g)	1,19 ± 0.02	1,93 ± 0.06
k_2/(g/mmol min)	0,0416 ± 0,004	0,0163 ± 0,002
R^2	0,9803	0,9525
χ^2_{red}	0,0017	0,0094

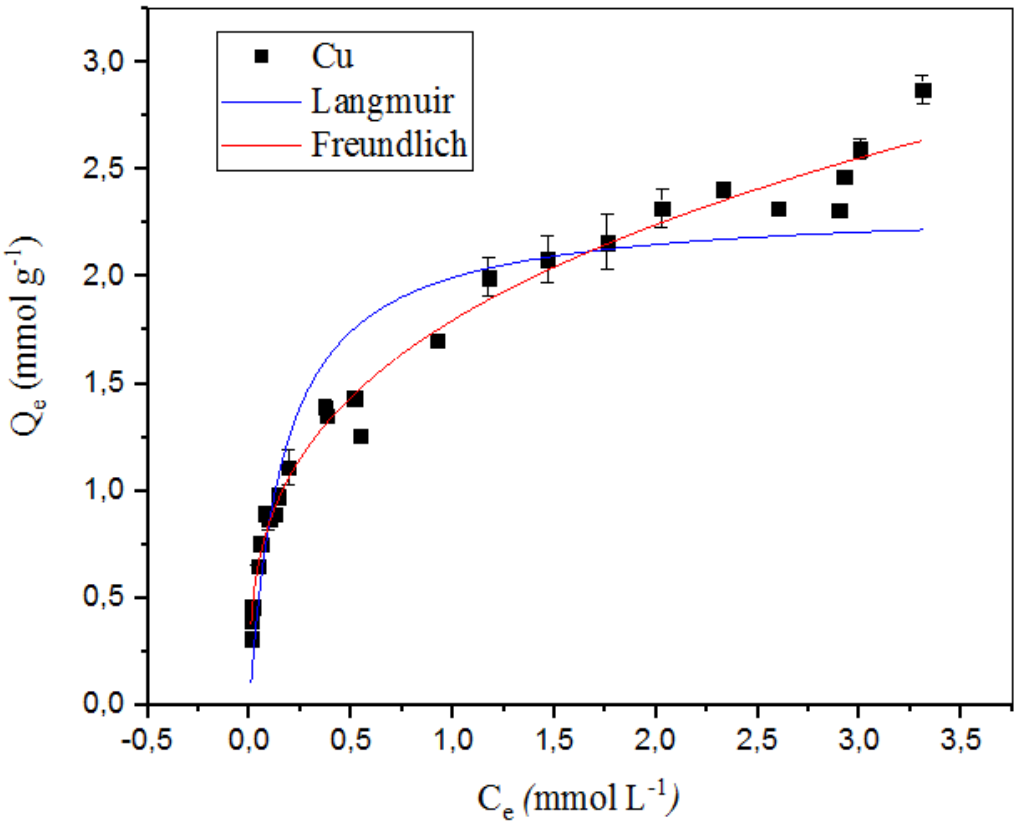
As curvas obtidas (Figura 5.15) mostram claramente que o modelo de melhor ajuste para os dados é PSO para ambos os metais. Esse ajuste pode ser observado pelos valores obtidos pelas funções R^2 e χ^2_{red}. Além disso, os valores de q_e estimados por esse modelo para ambos metais estão mais próximos dos valores de q_e obtidos experimentalmente.

O modelo PSO é adequado para descrever processos de adsorção em que a etapa de limitação de taxa é a troca iônica (Teodoro *et al.*, 2017). Isto sugere que dois íons Na^+ podem ser trocados por um íon Cu^{2+} para adsorção de Cu^{2+} no adsorvente (Gurgel *et al.*, 2009; Xavier *et al.*, 2018). A atração eletrostática pode ser a forma de interação de Cu^{2+} e oxianiôns de Cr^{6+} com o adsorvente Q4.

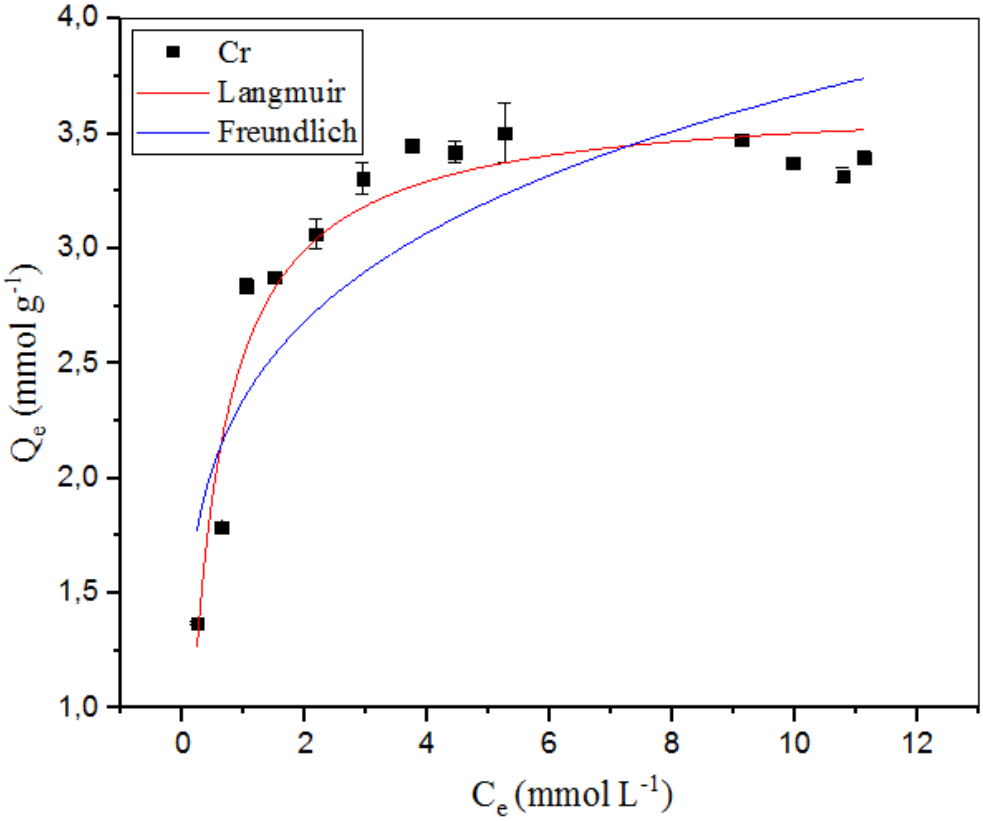
5.4.3 Isoterma

Os dados experimentais monocomponentes foram modelados através de análise de regressão não-linear dos modelos de isotermas Langmuir e Freundlich usando o software Microcal OriginPro®2015.

A Figura 5.16 apresenta a isoterma de adsorção para remoção de Cu^{2+} e oxianiôns de Cr^{6+} pelo adsorvente Q4.



(a)



(b)

Figura 5.16 – Isotermas de adsorção para Cu^{2+} (a) and Cr^{6+} (b)

A Tabela 5.6 mostra os parâmetros estimados a partir da modelagem dos dados de equilíbrio com os modelos de Langmuir e Freundlich. Como pode ser visto na Figura 5.12, ambas as isotermas de adsorção são favoráveis e são classificadas como classe L, subgrupo 2 por Giles (Giles, Smith and Huitson, 1974), com a isoterma de adsorção Cu^{2+} exibindo um comportamento de adsorção da curva C. Esta curva C é característica da penetração do soluto nos microporos da estrutura adsorvente até que sejam preenchidos (Giles, Smith and Huitson, 1974). A isoterma de adsorção de oxianiôns de Cr^{6+} é do tipo I, o que significa que a capacidade de adsorção é limitada pelo número de sítios ativos disponíveis na superfície do adsorvente, e, ainda, que superfície do adsorvente é saturada (Liu, 2015).

Considerando os valores de $Q_{max,exp}$, R^2 e χ2red, a adsorção de Cu^{2+} foi melhor descrita pelo modelo de Freundlich, enquanto a adsorção de oxiânions of Cr^{6+} foi melhor descrita pelo modelo de Langmuir (maior valor de R^2 e menor valor de χ2red). O valor de Q_{max} experimental e estimado pelo modelo de Langmuir para a adsorção de Cr^{6+} apresenta proximidade.

Tabela 5.6 – Dados de isoterma de adsorção de Cu^{2+} e Cr^{6+} por Q4

Modelo Isotérmico	Parâmetros	Cu^{2+}	Cr^{6+}
Dados Experimentais	$Q_{max.exp}$/(mmol/g)	2,60 ± 0,04	3,50 ± 0,13
	t_e/(min)	240	360
	I_e/(mol/L)	0,037	0,117
	γ_e	0,888	0,834
Langmuir	$Q_{max.est}$/(mmol/g)	2,33 ± 0,14	3,66 ± 0,10
	b/(L/mmol)	5,95 ± 1,22	2,27 ± 0,31
	R^2	0,8853	0,9494
	χ^2_{red}	0,0594	0,0136
Freundlich	K_F/[mmol/g/(L/mmol)$^{1/n}$]	1,80 ± 0,02	2,35 ± 0,14
	N	3,12 ± 0,08	5,17 ± 0,91
	R^2	0,9881	0,7947
	χ^2_{red}	0,0062	0,0551

O preenchimento lento dos microporos da estrutura adsorvente de Q4 levou a um aumento lento na quantidade adsorvida com o aumento da concentração de soluto, o que é

melhor descrito pelas suposições do modelo de Freundlich. Quanto maior o valor de *N*, mais linear é a isoterma de adsorção. O valor de *N* (3,12) para adsorção de Cu^{2+} indica que esta isoterma tende para a chamada isoterma retangular (Do, 1998). Ao contrário da adsorção de Cu^{2+}, a saturação da superfície adsorvente de Q4 ocorre com o aumento da concentração de Cr^{6+} e esta isoterma é mais semelhante à isoterma retangular. Entretanto, diferentes modelos de isoterma foram usados para descrever a adsorção de Cu^{2+} e oxianiôns de Cr^{6+} no adsorvente Q4, e claramente a superfície do adsorvente Q4 não é homogênea devido à presença de diferentes grupos funcionais de diferentes ligantes (aminopiridina e EDTA). Portanto, o modelo de Langmuir é usado apenas para descrever matematicamente a adsorção dos metais usados uma vez que seus pressupostos não podem ser aplicados a este sistema de adsorção.

O parâmetro $Q_{max,exp}$ é um dos mais importantes para esse estudo, afinal, reflete o quão o material é eficaz no seu propósito. O material apresenta valores de $Q_{max,exp}$ relevantes para ambos íons estudados (165,22mg/g para Cu^{2+} e 181,99mg/g para Cr^{6+}). Nas tabelas 3.1 e 3.2 é possível notar que existem materiais que adsorvem mais que Q4, como F. L. Mi, Wu and Lin (2015) que relatam adsorção de 227,27mg/g de Cu^{2+} usando quitosana reticulada e Sun *et al.* (2016) que consegue remover 233,10mg/g de Cr^{6+} com microesferas de quitosana magnética. Há também estudos com capacidades de adsorção inferiores como o uso de biomassa de algas incorporada na matriz de quitosana (Sargin, Arslan and Kaya, 2016) que remove apenas 67,30 mg/g de remoção de Cu^{2+} e uso de microesferas de quitosana quarternizadas (Hua *et al.*, 2017) que apresenta 39,1mg/g de capacidade de adsorção. Porém o adsorvente em questão nesse trabalho é bifuncionalizado. Com um mesmo material pode-se remover cátions e oxiânions metálicos.

5.4.4 MEV-EDX

Todos os sais sólidos utilizados são coloridos. O sulfato de cobre penta-hidratado é azul e o dicromato de potássio é laranja. Após os experimentos de adsorção, o adsorvente Q4 de cor amarelo claro assumiu a cor azul após adsorção de Cu^{2+} e marrom após a adsorção de Cr^{6+} como mostrado na Figura 5.17.

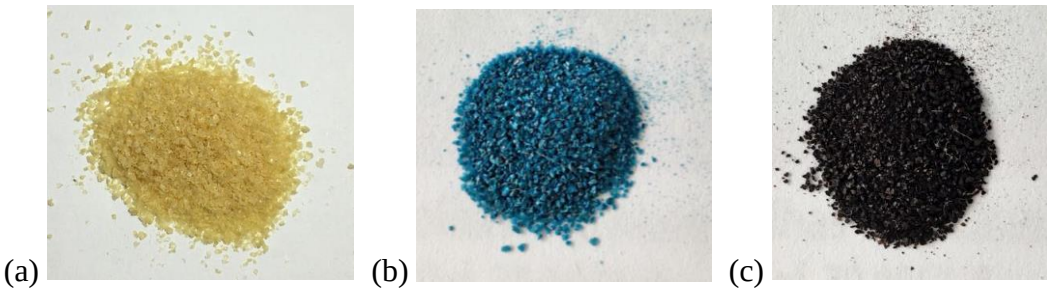
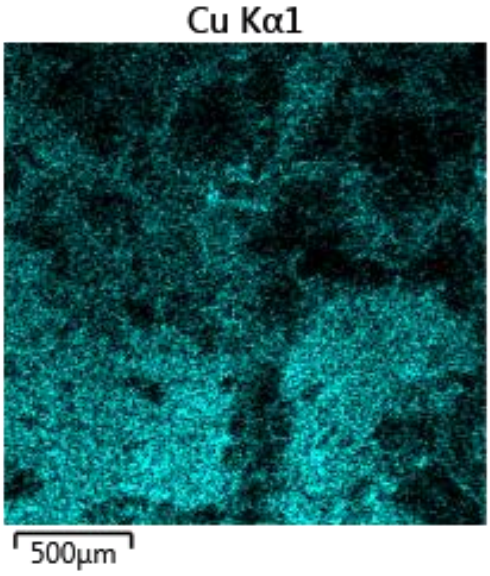


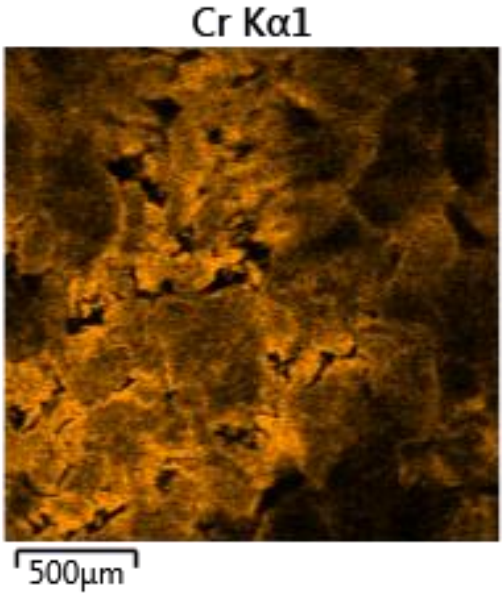
Figura 5.17 – Imagens de Q4 (a) Sem adsorvato (b) carregado com Cu^{2+} (c) carregado com Cr^{6+}

Para entender melhor o modelo de adsorção e o motivo das mudanças de cor, as amostras de Q4 após adsorção foram caracterizadas por análises de MEV-EDX antes e depois da adsorção de íons de metais pesados. A espectroscopia EDX foi usada para mapear a superfície do adsorvente Q4 para avaliar os locais de adsorção dos íons metálicos adsorvidos e sua distribuição ao longo da superfície do Q4. A Figura 5.18 apresenta a distribuição de Cu^{2+} e do oxiânion Cr^{6+} na superfície de Q4. Pode-se perceber uma distribuição não uniforme de Cu^{2+} e Cr^{6+} adsorvidos nos sítios de Q4. Algumas regiões apresentaram menor concentração de íons metálicos do que outras.



(a)

Figura 5.18 - Imagens de MEV-EDX de Q4 (a) Q4 carregado com Cu^{2+} (b) Q4 carregado com Cr^{6+}



(b)

Figura 5.18 - Imagens de MEV-EDX de Q4 (a) Q4 carregado com Cu^{2+} (b) Q4 carregado com Cr^{6+}

5.4.5 Dessorção

A Tabela 5.7 mostra os valores de E_{des} e $E_{re\text{-}ads}$ para Cu^{2+} e Cr^{6+}. Para ambos metais, a dessorção foi incompleta. O valor de E_{des} para Cu^{2+} foi maior que o valor de E_{des} para Cr^{6+}.

Tabela 5.7 - Valores de Dessorção e Readsorção para Cu^{2+} e Cr^{6+}

		Cu^{2+}	Cr^{6+}
Eficiência de dessorção	E_{des}/(%)	71,71	38,27
Capacidade de re-adsorção	$Q_{re\text{-}ads}$/(mmol/g)	2,20	1,54
Eficiência re-adsorção	$E_{re\text{-}ads/}$(%)	106,28	43,75

O EDTA é um poderoso agente complexante (Zhang *et al.*, 2011), Almeida *et al.* (2016) relatou a tendência do EDTA em formar complexos com Cu^{2+} altamente estáveis com Cu^{2+}. O estudo trata da adsorção de Cu^{2+} em quitosana N, N, N-trimetil modificada com EDTA (C2) e foi notado uma dessorção incompleta de Cu^{2+} (E_{des} = 22,4%). Esses autores também notaram a dessorção incompleta de Cr^{6+} (E_{des} = 46,9%). Conforme relatado por Kuo

e Bembenek, Cr^{6+} recentemente adsorvido no adsorvente Q4 era mais facilmente dessorvido enquanto o adsorvente de Q4 seco carregado com Cr^{6+} não era facilmente dessorvido.

Esse fenômeno é conhecido como "envelhecimento" e foi relatado anteriormente para Cr^{6+} e outros oxianiôns. Segundo Kuo e Bembenek, esse fenômeno pode ser atribuído à recristalização de oxianiôns na superfície do adsorvente. Portanto, para melhorar a dessorção de Cr^{6+} de Q4, o adsorvente deve ser imediatamente dessorvido após a saturação de sua superfície com oxianiôns de Cr^{6+}. Apesar do adsorvente Q4 não apresentar total dessorção dos íons metálicos estudados, ele pode ser reutilizado em novos ciclos de adsorção, já que seu valor de $E_{re\text{-}ads}$ foi de 106,28% para o Cu^{2+} e de 43,75% para o Cr^{6+}.

Os espectros de infravermelho de Q4 e do adsorvente pós-dessorção de Cu^{2+} e Cr^{6+} estão apresentados na Figura 5.19. (O espectro de Q4 foi movido verticalmente por = +15,57%,Q4-Cu^{2+} -14,65% e Q4-Cr^{6+} +12,29%).

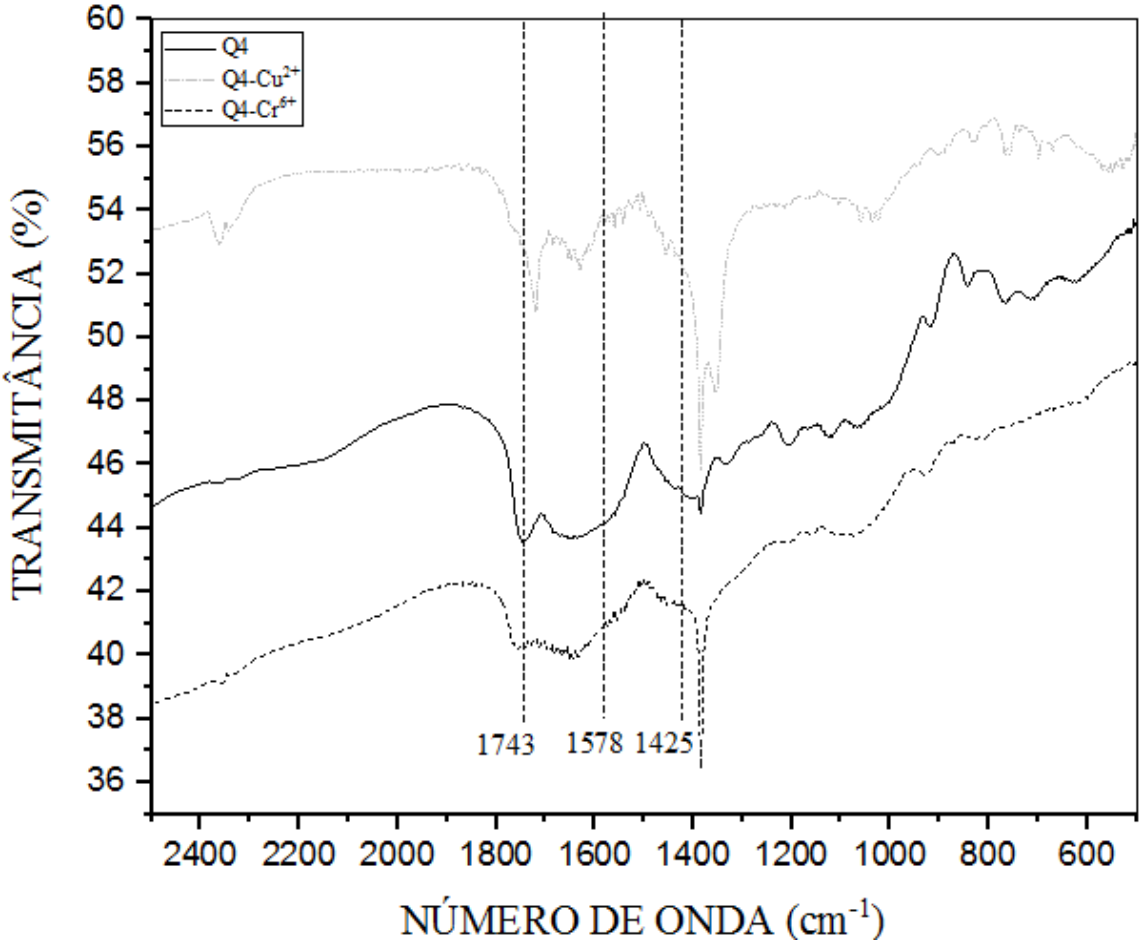


Figura 5.19 – Espectro de Infravermelho de Q4 e Q4 pós-dessorção de Cu^{2+} e Cr^{6+}

As bandas de infravermelho notadas em Q4 permanecem após dessorção de Cu^{2+} e Cr^{6+}. Isso indica que não houve hidrólise da ligação éster como indicado na banda em $1743cm^{-1}$.

6 – CONCLUSÕES

Neste estudo foi possível sintetizar um material bifuncionalizado. O conjunto das caracterizações realizadas, FTIR, análise elementar e RMN de ^{13}C demonstraram que Q4 representa as modificações realizadas a partir da quitosana bruta.

A avaliação da síntese de Q4 a partir de Q3 por meio do planejamento experimental mostrou que o material pode ser sintetizado sob diferentes condições de acordo com o interesse.

O adsorvente Q4 é eficiente para a remoção de Cu^{2+} e Cr^{6+}, como pode ser observado nas respectivas capacidades de adsorção, 148,06mg/g e 190,31mg/g. Os dados experimentais se adequaram ao modelo cinético de *pseudo-segunda-ordem* para ambos metais e quanto ao modelo isotérmico, a adsorção de Cu^{2+} foi melhor descrita por Freundlich e Cr^{6+} foi melhor descrita matematicamente por Langmuir.

O adsorvente sintetizado Q4 adsorve metais em uma ampla faixa de pH e é insolúvel mesmo em valores de pH ácidos o que não acontece com a quitosana não modificada. Isso representa uma melhoria nas propriedades químicas de Q4 em comparação com quitosana não modificada. O material bifuncionalizado é inédito e pode remover tanto espécies catiônicas quanto aniônicas. Além disso, o material pode ser reutilizado sem alterar sua estrutura química ($Q_{readCu2+}$=139,80mg/g e $Q_{readCr6+}$=80,07mg/g).

7 – RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

Esse trabalho propôs a síntese de um adsorvente que é eficiente para remoção de Cu^{2+} e Cr^{6+} e apresenta valores relevantes de remoção. Pode-se perceber isso comparando os valores de capacidade de adsorção encontrados nesse trabalho com os valores citados nas Tabelas 3.1, 3.2 (uso de quitosanas) e 7.1 (uso de adsorventes diversos).

Tabela 7.1 – Capacidades de adsorção de Cu^{2+} e Cr^{6+} usando adsorventes diversos

Material	Adsorvato	Qe (mg/g)	Referência
Palha de arroz		8,13	(Augusto *et al.*, 2009)
Casca de romã bruta		30,12	(Ben-Ali *et al.*, 2017)
Palha de trigo modificada		39,17	(Han *et al.*, 2010)
Farelo de trigo desidratado		51,50	(Özer, Özer and Özer, 2004)
Melancia tratada com hidróxido de cálcio	**Cu^{2+}**	31,25	(Gupta and Gogate, 2016)
Nanopartículas de magnetita revestidas com dodecil sulfato de sódio		24,30	(Adeli, Yamini and Faraji, 2017)
Quitosana modificada		**148,06**	**Este trabalho**
Mucor hiemalis (Microorganismos)		53,50	(Tewari, Vasudevan and Guha, 2005)
Nanopartículas de quitosana magnética		55,80	(Thinh *et al.*, 2013)
Rutina (polifenóis)	**Cr^{6+}**	26,30	(Fathy, El-Wakeel and Abd El-Latif, 2015)
Resina de rutina		41,60	(Fathy, El-Wakeel and Abd El-Latif, 2015)
Quitosana modificada		**190,31**	**Este trabalho**

Nas tabelas citadas tem-se vários estudos de remoção do cátion Cu^{2+} e oxiânion de Cr^{6+}. O adsorvente Q4 apresenta valores de capacidade de adsorção relevantes em relação a

adsorventes modificados a partir de quitosana e também em relação a adsorventes modificados a partir de outras matrizes como palha de arroz.

Vale ressaltar que além de remover com eficiência os íons metálicos estudados, o adsorvente Q4 é bifuncionalizado. Em um mesmo material, tem-se funções capaz de interagir com poluentes com carga positiva e negativa, aumentando a possibilidade de uso do material.

8 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Baseado nos resultados deste trabalho propõe-se:

- Usar a técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM) para mapear as cargas na superfície do material, o que pode ajudar a descrever os valores encontrados no pH_{PCZ};
- Estudar a remoção de outros íons metálicos;
- Estudar a remoção de corantes aniônicos e catiônicos;
- Realizar planejamento experimental de adsorção de misturas de adsorvatos variando pH, tempo e concentração de poluentes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Adeli, M., Yamini, Y. and Faraji, M. (2017) 'Removal of copper, nickel and zinc by sodium dodecyl sulphate coated magnetite nanoparticles from water and wastewater samples', *Arabian Journal of Chemistry*. King Saud University, 10, pp. S514–S521. doi: 10.1016/j.arabjc.2012.10.012.

Agustiono, T. *et al.* (2006) 'Physico – chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals', *Chemical Engineering Journal*, 118, pp. 83–98. doi: 10.1016/j.cej.2006.01.015.

Ali, R. M. *et al.* (2016) 'Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: Adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis', *Ecological Engineering*. Elsevier B.V., 91, pp. 317–332. doi: 10.1016/j.ecoleng.2016.03.015.

Aljeboree, A. M., Alshirifi, A. N. and Alkaim, A. F. (2017) 'Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon', *Arabian Journal of Chemistry*. King Saud University, 10, pp. S3381–S3393. doi: 10.1016/j.arabjc.2014.01.020.

Almeida, F. T. R. de *et al.* (2016) 'Application of a new bifunctionalized chitosan derivative with zwitterionic characteristics for the adsorption of Cu2+, Co2+, Ni2+, and oxyanions of Cr6+from aqueous solutions: Kinetic and equilibrium aspects', *Journal of Colloid and Interface Science*. Elsevier Inc., 466, pp. 297–309. doi: 10.1016/j.jcis.2015.12.037.

Alves, R. I. S. *et al.* (2014) 'Metal concentrations in surface water and sediments from Pardo River, Brazil: Human health risks', *Environmental Research*. Elsevier, 133, pp. 149–155. doi: 10.1016/j.envres.2014.05.012.

Apiratikul, R. and Pavasant, P. (2008) 'Batch and column studies of biosorption of heavy metals by Caulerpa lentillifera', *Bioresource Technology*, 99(8), pp. 2766–2777. doi: 10.1016/j.biortech.2007.06.036.

Asaduzzaman, K. *et al.* (2017) 'Heavy metals in human teeth dentine: A bio-indicator of metals exposure and environmental pollution', *Chemosphere*. Elsevier B.V., 176, pp. 221–230. doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.02.114.

Augusto, D. *et al.* (2009) ‘Use of rice straw as biosorbent for removal of Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II) ions in industrial effluents’, *Journal of Hazardous Materials*, 166, pp. 383–388. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.11.074.

Ben-Ali, S. *et al.* (2017) ‘Characterization and adsorption capacity of raw pomegranate peel biosorbent for copper removal’, *Journal of Cleaner Production*. Elsevier Ltd, 142, pp. 3809–3821. doi: 10.1016/j.jclepro.2016.10.081.

Chang, Q. and Wang, G. (2007) ‘Study on the macromolecular coagulant PEX which traps heavy metals’, *Chemical Engineering Science*, 62(17), pp. 4636–4643. doi: 10.1016/j.ces.2007.05.002.

Chen, J. H. *et al.* (2013) ‘Preparation, characterization and adsorption properties of a novel 3-aminopropyltriethoxysilane functionalized sodium alginate porous membrane adsorbent for Cr(III) ions’, *Journal of Hazardous Materials*. Elsevier B.V., 249, pp. 285–294.

Chung, H. *et al.* (2015) ‘Application of Langmuir and Freundlich isotherms to predict adsorbate removal efficiency or required amount of adsorbent’, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry, 28, pp. 241–246. doi: 10.1016/j.jiec.2015.02.021.

Dhakal, R. P., Oshima, T. and Baba, Y. (2008) ‘Reactive & Functional Polymers Planarity-recognition enhancement of N-(2-pyridylmethyl) chitosan by imprinting planar metal ions’, *Reactive and Functional Polymers*. Elsevier Ltd, 68(11), pp. 1549–1556. doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2008.08.008.

Do, D. D. (1998) *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*. London. doi: 10.1142/9781860943829.

Dong, Y. *et al.* (2001) ‘Influence of Molecular Weight on Critical Concentration of Chitosan/Formic Acid Liquid Crystalline Solution’, *Polymer Journal*, pp. 387–389. doi: 10.1295/polymj.33.387.

Farooq, U. *et al.* (2010) ‘Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents - A review of the recent literature’, *Bioresource Technology*. Elsevier Ltd, 101(14), pp. 5043–5053. doi: 10.1016/j.biortech.2010.02.030.

Fathy, N. A., El-Wakeel, S. T. and Abd El-Latif, R. R. (2015) ‘Biosorption and desorption studies on chromium(VI) by novel biosorbents of raw rutin and rutin resin’, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Elsevier B.V., 3(2), pp. 1137–1145. doi: 10.1016/j.jece.2015.04.011.

Feng, Y. *et al.* (2017) ‘Carboxylic acid functionalized sesame straw: A sustainable cost-effective bioadsorbent with superior dye adsorption capacity’, *Bioresource Technology*. Elsevier Ltd, 238(50), pp. 675–683. doi: 10.1016/j.biortech.2017.04.066.

Ferreira, G. M. D. *et al.* (2017) ‘Adsorption of red azo dyes on multi-walled carbon nanotubes and activated carbon: A thermodynamic study’, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Elsevier, 529(April), pp. 531–540. doi: 10.1016/j.colsurfa.2017.06.021.

Fu, F. and Wang, Q. (2011) ‘Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review’, *Journal of Environmental Management*. Elsevier Ltd, 92(3), pp. 407–418. doi: 10.1016/j.jenvman.2010.11.011.

Gardner, K. H. and Blackwell, J. (1975) ‘K. H. GARDNER* and’, 14, pp. 1581–1595.

Ghosal, P. S. and Gupta, A. K. (2017) ‘Determination of thermodynamic parameters from Langmuir isotherm constant-revisited’, *Journal of Molecular Liquids*. Elsevier B.V., 225, pp. 137–146. doi: 10.1016/j.molliq.2016.11.058.

Giles, C. H., Smith, D. and Huitson, A. (1974) ‘A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical’, *Journal of Colloid And Interface Science*, 47(3), pp. 755–765. doi: 10.1016/0021-9797(74)90252-5.

De Gisi, S. *et al.* (2016) ‘Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review’, *Sustainable Materials and Technologies*. Elsevier B.V., 9, pp. 10–40. doi: 10.1016/j.susmat.2016.06.002.

Guibal, E. (2004) ‘Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: A review’, *Separation and Purification Technology*, 38(1), pp. 43–74. doi: 10.1016/j.seppur.2003.10.004.

Gupta, H. and Gogate, P. R. (2016) ‘Intensified removal of copper from waste water using

activated watermelon based biosorbent in the presence of ultrasound', *Ultrasonics Sonochemistry*. Elsevier B.V., 30, pp. 113–122. doi: 10.1016/j.ultsonch.2015.11.016.

Gupta, V. K. and Ali, I. (2004) 'Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash - A sugar industry waste', *Journal of Colloid and Interface Science*, 271(2), pp. 321–328. doi: 10.1016/j.jcis.2003.11.007.

Gurgel, L. V. A. *et al.* (2009) 'Adsorption of chromium (VI) ion from aqueous solution by succinylated mercerized cellulose functionalized with quaternary ammonium groups', *Bioresource Technology*. Elsevier Ltd, 100(13), pp. 3214–3220. doi: 10.1016/j.biortech.2009.01.068.

Han, R. *et al.* (2010) 'Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and methylene blue adsorption in batch mode', *Carbohydrate Polymers*. Elsevier Ltd, 79(4), pp. 1140–1149. doi: 10.1016/j.carbpol.2009.10.054.

Hua, C. *et al.* (2017) 'Removal of chromium (VI) from aqueous solutions using quaternized chitosan microspheres', *Chinese Journal of Chemical Engineering*. Elsevier B.V., 25(2), pp. 153–158. doi: 10.1016/j.cjche.2016.08.024.

Hua, W. *et al.* (2016) 'Batch affinity adsorption of His-tagged proteins with EDTA-based chitosan', *Applied Microbiology and Biotechnology*, 100(2), pp. 879–891. doi: 10.1007/s00253-015-7137-5.

Jusoh, A., Su, L. and Noor, M. J. M. M. (2007) 'A simulation study of the removal efficiency of granular activated carbon on cadmium and lead', *Desalination*, 206, pp. 9–16. doi: 10.1016/j.desal.2006.04.048.

Kang, S. *et al.* (2004) 'Competitive adsorption characteristics of Co 2 þ , Ni 2 þ , and Cr 3 þ by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater', *Chemosphere*, 56, pp. 141–147. doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.02.004.

Karnitz, O., Gurgel, L. V. A. and Gil, L. F. (2010) 'Removal of Ca(II) and Mg(II) from aqueous single metal solutions by mercerized cellulose and mercerized sugarcane bagasse grafted with EDTA dianhydride (EDTAD)', *Carbohydrate Polymers*. Elsevier Ltd, 79(1), pp. 184–191. doi: 10.1016/j.carbpol.2009.07.048.

Kavcar, P., Sofuoglu, A. and Sofuoglu, S. C. (2009) ‘A health risk assessment for exposure to trace metals via drinking water ingestion pathway’, *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 212(2), pp. 216–227. doi: 10.1016/j.ijheh.2008.05.002.

Khoushab, F. and Yamabhai, M. (2010) ‘Chitin research revisited’, *Marine Drugs*, 8(7), pp. 1988–2012. doi: 10.3390/md8071988.

Ku, Y. and Jung, I. L. (2001) ‘Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide’, *Water Research*, 35(1), pp. 135–142. doi: 10.1016/S0043-1354(00)00098-1.

Kumar, M. (2000) ‘A review of chitin and chitosan applications’, *Reactive & Functional Polymers*, 46(1), pp. 1–27. doi: 10.1016/S1381-5148(00)00038-9.

Kumari, S. and Rath, P. K. (2014) ‘Extraction and Characterization of Chitin and Chitosan from (Labeo rohit) Fish Scales’, *Procedia Materials Science*. Elsevier B.V., 6(Icmpc), pp. 482–489. doi: 10.1016/j.mspro.2014.07.062.

Kurita, K. (1998) ‘Chemistry and application of chitin and chitosan’, *Polymer Degradation and Stability*, 59(1–3), pp. 117–120. doi: 10.1016/S0141-3910(97)00160-2.

Kurita, K. (2006) ‘Chitin and chitosan: Functional biopolymers from marine crustaceans’, *Marine Biotechnology*, 8(3), pp. 203–226. doi: 10.1007/s10126-005-0097-5.

Li, L. *et al.* (2014) ‘Preparation of magnetic ionic liquid/chitosan/graphene oxide composite and application for water treatment’, *International Journal of Biological Macromolecules*. Elsevier B.V., 66, pp. 172–178. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2014.02.031.

Liu, F. *et al.* (2016) ‘Removal of copper(II) using deacetylated konjac glucomannan conjugated soy protein isolate’, *International Journal of Biological Macromolecules*. Elsevier B.V., 86, pp. 338–344. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2016.01.092.

Liu, S. (2015) ‘Cooperative adsorption on solid surfaces’, *Journal of Colloid and Interface Science*. Elsevier Inc., 450, pp. 224–238. doi: 10.1016/j.jcis.2015.03.013.

Liu, Y. Q. *et al.* (2013) ‘Adsorption of Cr(VI) by modified chitosan from heavy-metal polluted water of Xiangjiang River, China’, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*. The Nonferrous Metals Society of China, 23(10), pp. 3095–3103.

doi: 10.1016/S1003-6326(13)62839-3.

Madhavan, P. and Nair, G. R. (1962) ‘f CHITIN’, (I 966).

Meshko, V. *et al.* (2001) ‘ADSORPTION OF BASIC DYES ON GRANULAR ACIVATED CARBON AND NATURAL ZEOLITE’, 35(14), pp. 3357–3366.

Mi, F. L., Wu, S. J. and Lin, F. M. (2015) ‘Adsorption of copper(II) ions by a chitosan-oxalate complex biosorbent’, *International Journal of Biological Macromolecules*. Elsevier B.V., 72, pp. 136–144. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2014.08.006.

Mi, F., Wu, S. and Lin, F. (2015) ‘Adsorption of copper (II) ions by a chitosan – oxalate complex biosorbent’, *International Journal of Biological Macromolecules*. Elsevier B.V., 72, pp. 136–144. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2014.08.006.

Modrzejewska, Z. *et al.* (2016) ‘Sorption of copper by chitosan hydrogel: Kinetics and equilibrium’, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 109, pp. 104–113. doi: 10.1016/j.cep.2016.08.014.

Mountouris, A., Voutsas, E. and Tassios, D. (2002) ‘Bioconcetration of heavy metals in aquatic environments: the importance of bioavailability’, *Marine Pollution Bulletin*, 44, pp. 1136–1141.

Neto, B. de B., Scarminio, I. S. and Bruns, R. E. (2001) *Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria, Zhurnal Eksperimental’noi i Teoreticheskoi Fiziki*. Available at: http://books.google.com.br/books?id=FDnT9ygeOccC&pg=PA79&lpg=PA79&dq=como+fazer+experimentos+doi+Neto+barros&source=bl&ots=EGYrSdmUGw&sig=-FFC0dBw0TLT7iIJ0-fhFjtAL6I&hl=pt-BR&sa=X&ei=TPwRVMfKNoayggTyooGADw&ved=0CGkQ6AEwCA#v=onepage&q=como fazer experiment.

Noh, J. S. and Schwarz, J. A. (1990) ‘Effect of HNO3 treatment on the surface acidity of activated carbons’, *Carbon*, 28(5), pp. 675–682.

Obuseng, V., Nareetsile, F. and Kwaambwa, H. M. (2012) ‘A study of the removal of heavy metals from aqueous solutions by Moringa oleifera seeds and amine-based ligand 1, 4-bis [N,

N-bis (2-picoyl) amino] butane', *Analytica Chimica Acta*. Elsevier B.V., 730, pp. 87–92. doi: 10.1016/j.aca.2012.01.054.

Özer, A., Özer, D. and Özer, A. (2004) 'The adsorption of copper(II) ions on to dehydrated wheat bran (DWB): Determination of the equilibrium and thermodynamic parameters', *Process Biochemistry*, 39(12), pp. 2183–2191. doi: 10.1016/j.procbio.2003.11.008.

Peniche, C., Argüelles-Monal, W. and Goycoolea, F. M. (2008) 'Chitin and Chitosan: Major Sources, Properties and Applications', *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, 1, pp. 517–542. Available at: http://www.sciencedirect.com/science/article/B8KPN-4SW8G4G-S/2/5c1361478224c654359951100da9b2b3.

Periayah, M. H., Halim, A. S. and Saad, A. Z. M. (2016) 'Chitosan : A Promising Marine Polysaccharide for Biomedical Research Chitosan : A Promising Marine Polysaccharide for Biomedical', *Pharmacognosy Review*, 10, pp. 39–42. doi: 10.4103/0973-7847.176545.

Polat, H. and Erdogan, D. (2007) 'Heavy metal removal from waste waters by ion flotation', *Journal of Hazardous Materials*, 148(1–2), pp. 267–273. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.02.013.

Ponte, M. V. *et al.* (2016) 'Optimization of the synthesis of SBA-3 mesoporous materials by experimental design', *Microporous and Mesoporous Materials*. Elsevier Ltd, 227, pp. 9–15. doi: 10.1016/j.micromeso.2016.02.030.

Pourret, O. and Bollinger, J. C. (2018) '"Heavy metal" - What to do now: To use or not to use?', *Science of the Total Environment*. Elsevier B.V., 610–611, pp. 419–420. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.08.043.

Prabu, K. and Natarajan, E. (2012) 'Bioprospecting of shells of crustaceans', *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 4(SUPPL. 4), pp. 1–3.

Rabelo, R. B. *et al.* (2012) 'Adsorption of Copper (II) and Mercury (II) Ions onto Chemically-Modified Chitosan Membranes: Equilibrium and Kinetic Properties', *Adsorption Science & Technology*, 30(1), pp. 1–21. doi: 10.1260/0263-6174.30.1.1.

Rathke, T. D. and Hudson, S. M. (1994) 'Review of Chitin and Chitosan as Fiber and Film Formers', *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 34(3), pp. 375–437.

doi: 10.1080/15321799408014163.

Rojas, G. *et al.* (2005) ‘Adsorption of chromium onto cross-linked chitosan’, *Separation Purification Technology*, 44, pp. 31–36. doi: 10.1016/j.seppur.2004.11.013.

S.E., S. and Thinakaran, N. (2017) ‘Isotherm, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption behaviour of textile dyes onto chitosan’, *Process Safety and Environmental Protection*. Institution of Chemical Engineers, 106, pp. 1–10. doi: 10.1016/j.psep.2016.11.024.

Saha, N. *et al.* (2017) ‘Industrial metal pollution in water and probabilistic assessment of human health risk’, *Journal of Environmental Management*, 185, pp. 70–78. doi: 10.1016/j.jenvman.2016.10.023.

Salehi, E., Daraei, P. and Arabi Shamsabadi, A. (2016) ‘A review on chitosan-based adsorptive membranes’, *Carbohydrate Polymers*. Elsevier Ltd., 152, pp. 419–432. doi: 10.1016/j.carbpol.2016.07.033.

Santhana Krishna Kumar, A. *et al.* (2014) ‘Microwave assisted preparation of n-butylacrylate grafted chitosan and its application for Cr(VI) adsorption’, *International Journal of Biological Macromolecules*. Elsevier B.V., 66, pp. 135–143. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2014.02.007.

Sargin, I., Arslan, G. and Kaya, M. (2016) ‘Efficiency of chitosan-algal biomass composite microbeads at heavy metal removal’, *Reactive and Functional Polymers*, 98, pp. 38–47. doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2015.11.007.

Se-Kwon Kim (2011) *Chitin, Chitosan, Oligosaccharides and Their Derivatives: Biological Activities and Applications*. doi: 10.1201/EBK1439816035.

Shaikh, S. A. and Deshpande, M. V (1990) ‘Chitinolytic enzymes : their basic and applied research contribution to’, pp. 468–475.

Sikorski, P., Hori, R. and Wada, M. (2009) ‘Revisit of alpha-chitin crystal structure using high resolution X-ray diffraction data.’, *Biomacromolecules*, 10(5), pp. 1100–1105. doi: 10.1021/bm801251e.

Sobahi, T. R. A., Abdelaal, M. Y. and Makki, M. S. I. (2014) ‘Chemical modification of Chitosan for metal ion removal’, *Arabian Journal of Chemistry*. King Saud University, 7(5),

pp. 741–746. doi: 10.1016/j.arabjc.2010.12.011.

Sobahi, T. R., Makki, M. S. I. and Abdelaal, M. Y. (2013) 'Carrier-mediated blends of Chitosan with polyvinyl chloride for different applications', *Journal of Saudi Chemical Society*, 17(2), pp. 245–250. doi: 10.1016/j.jscs.2011.03.015.

Srivastava, N. K. and Majumder, C. B. (2008) 'Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater', *Journal of Hazardous Materials*, 151(1), pp. 1–8. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.09.101.

Sun, X. *et al.* (2016) 'Particuology Chemically modified magnetic chitosan microspheres for Cr (VI) removal from acidic aqueous solution', *Particuology*. Chinese Society of Particuology, 26, pp. 79–86. doi: 10.1016/j.partic.2015.11.003.

Sutirman, Z. A. *et al.* (2018) 'New crosslinked-chitosan graft poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) for the removal of Cu(II) ions from aqueous solutions', *International Journal of Biological Macromolecules*. Elsevier B.V., 107(PartA), pp. 891–897. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2017.09.061.

Teodoro, F. S. *et al.* (2016) 'Synthesis and application of a new carboxylated cellulose derivative. Part I: Removal of Co2+, Cu2+ and Ni2+ from monocomponent spiked aqueous solution', *Journal of Colloid and Interface Science*, 483, pp. 185–200. doi: 10.1016/j.jcis.2016.08.004.

Teodoro, F. S. *et al.* (2017) 'Synthesis and application of a new carboxylated cellulose derivative. Part II: Removal of Co2+, Cu2+and Ni2+from bicomponent spiked aqueous solution', *Journal of Colloid and Interface Science*. Elsevier Inc., 487, pp. 266–280. doi: 10.1016/j.jcis.2016.10.043.

Teófilo, R. F. and Ferreira, M. M. C. (2006) 'Quimiometria II: Planilhas eletrônicas para cálculus de planejamentos experimentais, um tutorial', *Quimica Nova*, 29(2), pp. 338–350. doi: 10.1590/S0100-40422006000200026.

Tewari, N., Vasudevan, P. and Guha, B. K. (2005) 'Study on biosorption of Cr (VI) by Mucor hiemalis', *Biochemical Engineering Journal*, 23, pp. 185–192. doi: 10.1016/j.bej.2005.01.011.

Thinh, N. N. *et al.* (2013) 'Magnetic chitosan nanoparticles for removal of Cr(VI) from aqueous solution', *Materials Science and Engineering C*. Elsevier B.V., 33(3), pp. 1214–1218. doi: 10.1016/j.msec.2012.12.013.

Uddin, M. K. (2017) 'A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade', *Chemical Engineering Journal*. Elsevier B.V., 308, pp. 438–462. doi: 10.1016/j.cej.2016.09.029.

Voloshin, R. A. *et al.* (2016) 'ScienceDirect Review : Biofuel production from plant and algal biomass', *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier Ltd, 41(39), pp. 17257–17273. doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.07.084.

Wang, H. *et al.* (2007) 'Mechanism study on adsorption of acidified multiwalled carbon nanotubes to Pb(II)', *Journal of Colloid and Interface Science*, 316(2), pp. 277–283. doi: 10.1016/j.jcis.2007.07.075.

Wang, J. and Chen, C. (2014) 'Chitosan-based biosorbents: Modification and application for biosorption of heavy metals and radionuclides', *Bioresource Technology*. Elsevier Ltd, 160, pp. 129–141. doi: 10.1016/j.biortech.2013.12.110.

Wu, Q. *et al.* (2016) 'Contamination, toxicity and speciation of heavy metals in an industrialized urban river: Implications for the dispersal of heavy metals', *Marine Pollution Bulletin*. Elsevier Ltd, 104(1–2), pp. 153–161. doi: 10.1016/j.marpolbul.2016.01.043.

Wu, T. *et al.* (2004) 'Chitin and chitosan--value-added products from mushroom waste.', *Journal of agricultural and food chemistry*, 52(26), pp. 7905–7910. doi: 10.1021/jf0492565.

Wyatt, C. J. *et al.* (1998) 'Incidence of heavy metal contamination in water supplies in northern Mexico', *Environmental research*, 76(2), pp. 114–119. Available at: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/9515066.

Xavier, A. L. P. *et al.* (2018) 'Modeling adsorption of copper(II), cobalt(II) and nickel(II) metal ions from aqueous solution onto a new carboxylated sugarcane bagasse. Part II: Optimization of monocomponent fixed-bed column adsorption', *Journal of Colloid and Interface Science*, 516, pp. 431–445. doi: 10.1016/j.jcis.2018.01.068.

Yang, J. K. *et al.* (2000) 'Production and purification of protease from a Bacillus subtilis that

can deproteinize crustacean wastes', *Enzyme and Microbial Technology*, 26(5–6), pp. 406–413. doi: 10.1016/S0141-0229(99)00164-7.

Zhang, L., Zeng, Y. and Cheng, Z. (2016) 'Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review', *Journal of Molecular Liquids*. Elsevier B.V., 214, pp. 175–191. doi: 10.1016/j.molliq.2015.12.013.

Zhang, Y. *et al.* (2006) 'Preparation of half-deacetylated chitosan by forced penetration and its properties', *Carbohydrate Polymers*, 65(3), pp. 229–234. doi: 10.1016/j.carbpol.2005.08.066.

Zhang, Y. *et al.* (2011) 'Synthesis of EDTAD-modified magnetic baker's yeast biomass for Pb2+ and Cd2+ adsorption', *Desalination*. Elsevier B.V., 278(1–3), pp. 42–49. doi: 10.1016/j.desal.2011.05.003.

PUBLICAÇÕES RELACIONADAS COM O TRABALHO

A realização desse trabalho promoveu a publicação de trabalhos completos em anais de eventos:

- 14° Congresso Brasileiro de Polímeros – Águas de Lindóia – SP - 22 a 26 de Outubro de 2017 -- MODIFICAÇÃO DE QUITOSANA PARA REMOÇÃO DE CU(II) E CR(VI)
  (Ana Luísa da Silva Lage Moreira, Kátia Monteiro Novack, Laurent Frédéric Gil, Leandro Vinícius Alves Gurgel e Analice de Souza Pereira).

- Encontro de Saberes UFOP 2017 - I Mostra de Pós Graduação – Ouro Preto – MG - MODIFICAÇÃO DE QUITOSANA PARA REMOÇÃO DE CU(II) E CR(VI)
  (Ana L.S.L. Moreira[1], Kátia M. Novack[1],*, Laurent F. Gil, Leandro V. A. Gurgel, Fernanda Jorge Gonçalves)

APÊNDICES

APÊNDICE A – Reagentes e respectivas massas/volumes utilizados para soluções-tampão

Tampão	pH	Reagentes	Quantidade (massa ou volume)	
	2,00	$ClCH_2COONa$	0,7064g	
		$ClCH_2COOH$	4,1519	
	2,50	$ClCH_2COONa$	1,7697g	
$ClCH_2COONa$/ $ClCH_2COOH$		$ClCH_2COOH$	3,2892	1
	3,00	$ClCH_2COONa$	3,3773	
		ClCH2COOH	1,9850	
	3,50	$ClCH_2COONa$	4,7385	
		$ClCH_2COOH$	0,8807g	
	4,00	AcO^-	1,0073g	
		AcOH	2,4458mL	
AcO^-/AcOH	4,50	AcO^-	2,4130g	
		AcOH	1,8527mL	
	5,00	AcO^-	4,3188g	1
		AcOH	1,0486mL	
	5,25	AcO^-	5,1406g	
		AcOH	0,7019mL	
	5,50	AcO^-	5,7565g	
		AcOH	0,4420mL	
	6,20	Na_2HPO_4	0,6319g	
		NaH_2PO_4	5,4649g	
Na_2HPO_4/NaH_2PO_4	6,95	Na_2HPO_4	2,5173g	1
		NaH_2PO_4	3,8715g	
	7,95	Na_2HPO_4	6,0052g	
		NaH_2PO_4	0,9236g	

APÊNDICE B - Condições dos estudos de adsorção (pH, cinética e isoterma)

Estudo em função do pH - Relação dos valores de pH para os íons estudados, concentração inicial (Ci) e tempo de contato.

Material	Íon	Valores de pH	C_i(mg/L)	Tempo de contato (h)
Q4	Cu^{2+}	2,0; 3,0; 4,0; 4,5; 5,0; 5,25; 5,5	50	15
	$Cr_2O_7^{2-}$	2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0	50	15

Estudo Cinético – Relação dos íons estudados para cada material, tempos de contato e concentração inicial (Ci).

Material	Íon	Tempos de Contato (min)	C_i(mg/L)
Q4	Cu^{2+}	10, 20, 30, 40, 50, 60, 120, 150, 180, 210, 240, 460, 480	50
	Cr^{6+}	10, 20, 30,40, 50 ,60, 90,120, 150, 180, 240, 300, 360, 480, 780, 900	50

Isoterma - Relação dos íons estudados para cada material e valores de concentração inicial (Ci).

Material	Íon	Valores de C_i (mg/L)
Q4	Cu^{2+}	3,86
		4,83
		5,78
		9,64
		11,57
		14,49
		15,42
		17,35
		19,28
		24,16
		38,56
		38,65
		48,19
		48,31
		77,11
		96,39
		115,67
		154,22
		190,37
Q4	$Cr_2O_7^{2-}$	24,35
		48,70
		79,13
		103,48
		140,00
		182,61
		225,22
		261,72
		304,35
		505,22
		547,82
		590,43
		608,69