



UFOP

UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
AMBIENTAL



FRANCINE TATIANE REZENDE DE ALMEIDA

**ADSORÇÃO DE CATIÔNS METÁLICOS E OXIÂNIONS EM
SOLUÇÃO AQUOSA USANDO NOVOS MATERIAIS
BIFUNCIONALIZADOS A PARTIR DA CELULOSE E DA
QUITOSANA**

OURO PRETO
2014

FRANCINE TATIANE REZENDE DE ALMEIDA

**ADSORÇÃO DE CATIÔNS METÁLICOS E OXIÂNIONS EM
SOLUÇÃO AQUOSA USANDO NOVOS MATERIAIS
BIFUNCIONALIZADOS A PARTIR DA CELULOSE E DA
QUITOSANA**

Dissertação realizada sob orientação do Prof. Dr. Laurent Frédéric Gil e coorientação do Prof. Dr. Leandro Vinícius Alves Gurgel, apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para obtenção de título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Área de Concentração: Tecnologias ambientais

OURO PRETO
2014

A447A

ALMEIDA, FRANCINE TATIANE REZENDE DE.

Adsorção de cátions metálicos e aniônios em solução aquosa usando novos materiais bifuncionalizados a partir da celulose e da quitosana. [manuscrito] / Francine Tatiane Rezende de Almeida - 2014.

124f.: il., color.; graf.; tab.

Orientador: Prof. Dr. Laurent Frédéric Gil.

Coorientador: Prof. Dr. Leandro Vinícius Alves Gurgel.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Instituto de Ciências Exatas e Biológicas. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental.

Área de concentração: Tecnologias Ambientais.

1. Adsorção. 2. Cátions. 3. Celulose. 4. Quitosana. I. Gil, Laurent Frédéric. II. Gurgel, Leandro Vinícius Alves. III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Título.

CDU: 628.161.3

Catálogo: sisbin@sisbin.ufop.br



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal de Ouro Preto
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental – PROAMB



Adsorção de cátions metálicos e oxianion em solução aquosa usando biomassas bifuncionalizadas

Autora: Francine Tatiane Rezende de Almeida

Dissertação defendida e aprovada, em 29 de agosto de 2014, pela banca examinadora constituída pelos professores:

Professor Dr. Laurent Frédéric Gil - Orientador
Universidade Federal de Ouro Preto

Professor Dr. Leandro Vinícius Alves Gurgel
Universidade Federal de Ouro Preto

Professora Dr.ª. Adriana Silva França
Universidade Federal de Minas Gerais

Professora Dr.ª. Tânia Márcia Sacramento Melo
Universidade Federal de Ouro Preto

Dedico este trabalho aos meus
pais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela oportunidade de completar mais essa etapa da minha vida.

Aos meus pais, João Bosco e Maria das Graças, que nunca mediram esforços para que eu pudesse realizar esse sonho, sempre me apoiando e me incentivando em todas as minhas escolhas. E à minha irmã e amiga, que sempre esteve ao meu lado. Amo vocês!

Ao meu namorado, Gustavo, pelo companheirismo, apoio, amor e incentivo sempre.

Ao meu orientador, Laurent, pela oportunidade, formação e desenvolvimento profissional.

Ao meu coorientador, Leandro, pelo grande apoio e interesse em me ajudar, pelo estímulo e por acreditar no meu potencial.

Ao Bruno Christiano, pela ajuda fundamental. Não tenho nem palavras para agradecer o seu enorme esforço e dedicação.

À professora Tânia, que sempre se mostrou disposta a colaborar sempre no que fosse preciso.

Aos amigos do Laboratório de Química Orgânica e Ambiental, pela convivência, pelas ajudas e descontrações.

Aos alunos de iniciação científica, Ana Luisa, Megg e Carlos pela dedicação e amizade.

Aos amigos da pós-graduação, por poder dividir os meus problemas e pelos momentos de descontração.

Às meninas do “terceiro andar”, minha segunda casa, em especial à Marina Tonucci, minha amiga-irmã que sempre esteve comigo desde a graduação.

Às amigas do CAOP, por sempre estarem presentes. E aos amigos de Itabirito e Ouro Preto pelas amizades indispensáveis.

Por fim, agradeço a todas outras pessoas que contribuíram de alguma forma para mais essa conquista.

Muito obrigada! Vocês foram fundamentais!

“A mente que se abre a uma nova ideia
jamais voltará ao seu tamanho original”.

Albert Einstein

RESUMO

A poluição dos recursos hídricos principalmente por ações antropogênicas vem exigindo, cada vez mais, alternativas eficazes e de baixo custo para a adequação de determinado efluente às normas de descarte vigentes. Este trabalho descreve a síntese de dois materiais bifuncionalizados inéditos, a partir da celulose e da quitosana, para adsorção de cátions metálicos e oxiânions em solução aquosa, visando à aplicação na descontaminação de recursos hídricos e efluentes industriais. A celulose foi mercerizada, succinilada e, por fim, modificada com cloreto de colina, após a formação do anidrido interno utilizando anidrido acético para a obtenção do material bifuncionalizado CM3. Já a quitosana teve seus grupamentos amina metilados e posteriormente foi modificada com dianidrido do EDTA, formando o material Q2. Os adsorventes foram caracterizados por análise elementar (CHN), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), ressonância magnética nuclear de carbono 13 (RMN ^{13}C) e ponto de carga zero (pH_{PCZ}). As capacidades de adsorção do material CM3 em relação ao cátion Cu(II) e ao oxiânion Cr(VI) e as capacidades de adsorção do material Q2 em relação aos cátions Co(II), Cu(II) e Ni(II) e ao oxiânion Cr(VI) foram avaliadas. A cinética e a isoterma de adsorção foram estudadas para cada sistema adsorvente-adsorvato. Os dados cinéticos obtidos experimentalmente foram modelados por regressão não linear empregando o modelo cinético de pseudo-ordem n e por regressão linear e não linear empregando os modelos de pseudoprimera ordem e pseudossegunda ordem. Os dados experimentais referentes às isotermas foram modelados empregando as isotermas de Langmuir, de Freundlich e de Sips. Os resultados do modelamento mostraram que a regressão não linear foi mais adequada ao ajuste dos modelos supracitados aos dados experimentais e, também, para estimar os parâmetros de cada modelo. As capacidades de adsorção do material CM3 foram de 17,7mg/g para adsorção de Cu(II) e 61,7mg/g para adsorção de Cr(VI). As capacidades de adsorção do material Q2 foram 41,2mg/g para Co(II); 71,5mg/g para Cu(II); 42,5mg/g para Ni(II) e 98,3mg/g para Cr(VI).

ABSTRACT

The increasing pollution of water resources mainly by human activities has required effective and low costs alternatives for the specific effluent fitting to the levels demanded by the legislation. This study describes the synthesis of two new bifunctionalized materials, from cellulose and chitosan, to adsorb metallic cations and oxyanions in aqueous solution, for application in the decontamination of water bodies and effluents from industries. The cellulose was mercerized and then succinylated. Cellulose succinate was modified with acetic anhydride groups to produce internal anhydride functional groups. Finally, these anhydride groups were reacted with choline chloride to obtain CM3 material. The amine groups from chitosan at C-2 were methylated and hydroxyl groups at C-3 and C-6 were reacted with EDTA dianhydride to obtain Q2 material. The adsorbents were characterized by elemental analysis (CHN), infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR), ^{13}C nuclear magnetic resonance (^{13}C NMR) and point of zero charge (pH_{PCZ}). The adsorption capacity of CM3 material for Cu(II) in the cation form, and Cr(VI) in the oxyanion form and the adsorption capacity of Q2 material for Co(II), Cu(II) and Ni(II) the cationic form, and Cr(VI) oxyanion form were evaluated. The adsorption kinetics and isotherms were studied for each adsorbent-adsorbate system; and the experimental data was fitted by non-linear regression of the pseudo-nth-order kinetic model and by linear and non-linear regression of the pseudo-first and the pseudo-second order kinetics models. Equilibrium data were fitted by the Langmuir, Freundlich and Sips isotherm models. Results showed that the experimental data were better fitted by non-linear regression than linear one. The adsorption capacity of the CM3 material was 17.7 mg/g for Cu(II) and 61.7mg/g for Cr(VI). The adsorption capacity of the Q2 material was 41.2 mg/g for Co(II); 71.5 mg/g for Cu(II); 42.5 mg/g for Ni(II) and 98.3 mg/g for Cr(VI).

SUMÁRIO

1.	Introdução	16
2.	Objetivos	19
2.1.	Objetivo Geral.....	19
2.2.	Objetivos Específicos	19
3.	Revisão Bibliográfica	20
3.1.	Contaminação dos Recursos Hídricos.....	20
3.2.	Poluentes Inorgânicos em Água	22
3.2.1.	Cobalto	24
3.2.2.	Cobre	26
3.2.3.	Cromo.....	27
3.2.4.	Níquel	27
3.3.	Celulose	29
3.4.	Quitosana	32
3.5.	Adsorção.....	36
3.5.1.	Modelos Cinéticos:	37
3.5.1.1.	Modelo de Pseudoprimeira Ordem	38
3.5.1.2.	Modelo de Pseudossegunda Ordem.....	39
3.5.1.3.	Modelo de Pseudo Ordem n.....	39
3.5.1.4.	Modelos PPO e PSO: Comparação entre os métodos Linear e Não Linear....	40
3.5.2.	Isotermas de Adsorção.....	43
3.5.2.1.	Isoterma de Langmuir	44
3.5.2.2.	Isotermas de Freundlich	45
3.5.2.3.	Isoterma de Sips.....	46
3.5.2.4.	Parâmetros Termodinâmicos	47
3.5.2.4.1.	Fórmula Geral	47
3.5.2.4.2.	Isoterma de Langmuir	48
3.5.2.4.3.	Isoterma de Sips.....	50
3.5.2.5.	Isoterma de Langmuir e Isoterma de Freudlich: Comparação entre os métodos Linear e Não Linear	51
3.5.2.6.	Funções de Erro	54
3.5.2.6.1.	Valor Quadrático Médio (RMS)	54
3.5.2.6.2.	Coefficiente de correlação.....	54
3.5.2.6.3.	Qui-Quadrado (χ^2)	55

3.6. Adsorção de Oxiânions e Cátions Metálicos em Soluções Aquosas por Materiais Sintetizados a partir de Celulose, Materiais Lignocelulósicos ou Quitosana	55
4. Material e métodos.....	63
4.1. Materiais	63
4.1.1. Purificação de Solventes e Reagentes	63
4.1.1.1. Piridina.....	63
4.1.1.2. N,N'-dimetilformamida	63
4.1.1.3. Dimetilsulfóxido	64
4.1.1.4. Éter Etílico	64
4.1.1.5. Dicromato de Potássio	64
4.1.2. Soluções tampão para os estudos de adsorção	64
4.1.2.1. Soluções tampão ácido monocloraacético/monocloraacetato de sódio.....	64
4.1.2.2. Soluções tampão ácido acético/acetato de sódio.....	64
4.1.2.3. Soluções tampão fosfato de sódio monobásico/ fosfato de sódio dibásico .	65
4.2. Sínteses dos materiais adsorventes	65
4.2.1. Modificação química da celulose	65
4.2.1.1. Mercerização	65
4.2.1.2. Modificação da CM com anidrido succínico (succinilação)	65
4.2.1.3. Modificação da CM1 com anidrido acético (formação de anidrido de ácido carboxílico).....	66
4.2.1.4. Modificação da CM2 com Cloreto de Colina (Esterificação)	67
4.2.2. Modificação química da quitosana.....	67
4.2.2.1. Metilação da quitosana	67
4.2.2.2. Síntese do dianidrido de EDTA (EDTAD)	68
4.2.2.3. Modificação de Q1 com EDTAD: Formação da quitosana bifuncionalizada Q2	68
4.3. Caracterização dos materiais	69
4.3.1. Porcentagem de perda de massa	69
4.3.2. Porcentagem de ganho de massa	69
4.3.3. Grau de Succinilação	69
4.3.4. Análise Elementar C, H e N (CHN).....	70
4.3.5. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	70
4.3.6. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	70
4.3.7. Determinação do pH do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}).....	70
4.4. Estudos de Adsorção	71
4.4.1. Estudo em Função do pH.....	71

4.4.2.	Estudo Cinético	72
4.4.3.	Isotermas de Adsorção.....	72
5.	Resultados e discussão	73
5.1.	Caracterização dos Materiais	73
5.1.1.	Porcentagem de Perda de Massa	73
5.1.2.	Porcentagem de Ganho de Massa.....	73
5.1.3.	Grau de Succinilação	73
5.1.4.	Análise Elementar de C, H e N.....	73
5.1.5.	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	74
5.1.6.	Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	77
5.1.7.	Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}).....	79
5.2.	Adsorção.....	80
5.2.1.	Estudo de Adsorção em Função do pH	80
5.2.2.	Estudo Cinético	85
5.2.3.	Isotermas de Adsorção.....	93
5.2.3.1.	Isoterma de Adsorção de Cu(II) em CM3.....	93
5.2.3.2.	Isoterma de Adsorção de Cr(VI) em CM3.....	94
5.2.3.3.	Isoterma de Adsorção de Co(II) em Q2	95
5.2.3.4.	Isoterma de Adsorção de Cu(II) em Q2	96
5.2.3.5.	Isoterma de Adsorção de Ni(II) em Q2	97
5.2.3.6.	Isoterma de Adsorção de Cr(VI) em Q2	98
5.2.3.7.	Comparação entre as capacidade de adsorção de Cu(II) e Cr(VI) pelos materiais CM3 e Q2.....	99
5.3.	Comparação dos Resultados Obtidos com a Literatura.....	100
6.	Conclusão	102
7.	Referências	104
8.	Apêndice.....	115

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Celulose (CM3) e quitosana (Q2) modificadas quimicamente.....	17
Figura 3.1	Estrutura molecular da celulose.....	29
Figura 3.2	Esquema da desacetilação da quitina.....	32
Figura 3.3	Estruturas da quitina (a) e da quitosana (b).....	32
Figura 3.4	Estruturas químicas da celulose, quitina e quitosana	33
Figura 3.5	Estruturas da casca da soja modificada com (a) ácido cítrico e (b) ácido cítrico seguido de dimetiloldihidroxietileno uréia (DMDHEU) e cloreto de colina.	58
Figura 4.1	Succinilação da CM.....	64
Figura 4.2	Formação do anidrido de ácido carboxílico a partir de CM1.....	65
Figura 4.3	Esterificação da CM2.....	65
Figura 4.4	Metilação da Quitosana.....	66
Figura 4.5	Síntese do EDTAD.....	67
Figura 4.6	Formação da quitosana bifuncionalizada Q2.....	67
Figura 5.1	Espectros de FTIR dos materiais C e CM1.....	73
Figura 5.2	Espectros de FTIR dos materiais CM1 e CM3.....	74
Figura 5.3	Espectros de FTIR dos materiais Q e Q1.....	75
Figura 5.4	Espectros de FTIR para os materiais Q1 e Q2.....	75
Figura 5.5	Espectros de RMN ¹³ C de estado sólido para a) C e b) CM3.....	77
Figura 5.6	Espectros de RMN ¹³ C de estado sólido para a) Q e b) Q2.....	78
Figura 5.7	Gráfico do pH _{PCZ} dos materiais CM3 e Q2.....	79
Figura 5.8	Influência do pH para os materiais (a)CM3 e (b)Q2.....	80
Figura 5.9	Estudo da influência do pH do meio na adsorção de Cu(II) e Cr(VI) pelo material CM3.....	81
Figura 5.10	Estudo da influência do pH do meio na adsorção de Co(II), Cu(II), Ni(II) e Cr(VI) pelo material Q2.....	82 e 83
Figura 5.11	Estudo cinético de adsorção de Cr(VI) em Q2.....	84
Figura 5.12	Gráficos dos modelos PPO , PSO e PON não lineares obtidos pelo estudo cinético para adsorção de Cu(II) e Cr(VI) em CM3.....	85
Figura 5.13	Gráficos dos modelos cinéticos PPO , PSO e PON não lineares obtidos para adsorção de Co(II), Cu(II), Ni(II) e Cr(VI) em Q2.....	87 e 88
Figura 5.14	Gráfico dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips não lineares obtidos para adsorção de Cu(II) em CM3.....	93
Figura 5.15	Gráfico dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips não lineares obtidos para adsorção de Cr(VI) em CM3.....	94
Figura 5.16	Gráfico dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips não lineares obtidos para adsorção de Co(II) em Q2.....	95
Figura 5.17	Gráfico dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips não lineares obtidos para adsorção de Cu(II) em Q2.....	96
Figura 5.18	Gráfico dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips não lineares obtidos para adsorção de Ni(II) em Q2.....	97
Figura 5.19	Gráfico dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips não lineares obtidos para adsorção de Cr(VI) em Q2.....	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Fontes de uso dos metais em estudo.....	22
Tabela 3.2	Padrões de lançamento de efluentes para cobre, cromo e níquel.....	23
Tabela 3.3	Grau de polimerização de alguns materiais poliméricos.....	29
Tabela 3.4	Porcentagem de celulose em biomassas.....	30
Tabela 3.5	Modificações químicas da celulose, reagente utilizado e aplicações.....	31
Tabela 3.6	Diferentes fórmulas de linearização do modelo Ho e McKay (2000) de PSO.....	40
Tabela 3.7	Diferentes fórmulas de linearização do modelo de PPO	41
Tabela 3.8	Formas não lineares e lineares das Isotermas de Freundlich e Langmuir.....	51
Tabela 3.9	Materiais sintetizados a partir da celulose e suas aplicações na literatura como adsorvente de metais pesados.....	55
Tabela 3.10	Remoção de íons metálicos por materiais sintetizados a partir de materiais lignocelulósicos.....	56
Tabela 3.11	Adsorção dos íons Cu^{2+} ou CrO_4^{2-} em soluções por materiais lignocelulósicos não modificados e modificadas e resinas comerciais que possuem somente uma função.....	58
Tabela 3.12	Remoção de íons metálicos a partir da quitosana e seus derivados.....	59
Tabela 5.1	Análise elementar de C, H e N.....	73
Tabela 5.2	Parâmetros Cinéticos da Adsorção de Cu(II) e Cr(VI) em CM3.....	86
Tabela 5.3	Parâmetros Cinéticos da Adsorção de Co(II), Cu(II), Ni(II) e Cr(VI) em Q2.....	89
Tabela 5.4	Resumo para comparação dos resultados dos estudos cinéticos.....	91
Tabela 5.5	Algumas propriedades físicas e químicas dos íons Co, Cu e Ni.....	92
Tabela 5.6	Parâmetros das Isotermas de Adsorção de Cu(II) em CM3.....	93
Tabela 5.7	Parâmetros das Isotermas de Adsorção de Cr(VI) em CM3.....	94
Tabela 5.8	Parâmetros das Isotermas de Adsorção de Co(II) em Q2.....	95
Tabela 5.9	Parâmetros das Isotermas de Adsorção de Cu(II) em Q2.....	96
Tabela 5.10	Parâmetros das Isotermas de Adsorção de Ni(II) em Q2.....	97
Tabela 5.11	Parâmetros das Isotermas de Adsorção de Cr(VI) em Q2.....	98
Tabela 5.12	Resumo das isotermas de adsorção de Cu(II) e Cr(VI) por Q2 e CM3.....	98
Tabela 5.13	Materiais bifuncionalizados encontrados na literatura.....	100
Tabela 6.1	Capacidade de adsorção, modelo cinético e isoterma obtidos para cada estudo.....	101

LISTA DE APÊNDICES

Apêndice A	Massas/volumes de reagentes utilizados para as soluções tampão	114
Apêndice B	Condições usadas nos estudos de adsorção	115
Apêndice C	Gráficos de regressão linear dos modelos cinéticos de PPO e PSO	118
Apêndice D	Gráficos de regressão linear das isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips.	120

LISTA DE ABREVIACOES E SÍMBOLOS

<i>1/n</i>	Reflete a intensidade da adsorção de acordo com o modelo de Freundlich
<i>AA</i>	Anidrido Acético
<i>AC</i>	cido Cítrico
<i>AS</i>	Anidrido Succínico
<i>b</i>	Constante de Langmuir e de Sips (L/mg)
<i>b_F</i>	Parmetro de Freundlich equivalente a 1/n
<i>C_e</i>	Concentração da fase líquida
<i>C</i>	Celulose sem modificação
<i>CC</i>	Cloreto de Colina
<i>CM</i>	Celulose Mercerizada
<i>CM1</i>	} Celuloses mercerizadas quimicamente modificadas
<i>CM2</i>	
<i>CM3</i>	
<i>DHDEU</i>	Dimetilol dihidroxietileno de ureia
<i>DMF</i>	N,N' – dimetilformamida
<i>DMSO</i>	Dimetilsulfxido
<i>EDTA</i>	cido Etilenodiamino Tetractico
<i>EDTAD</i>	Dianidrido de EDTA
<i>EtOH</i>	Etanol
<i>K</i>	Constante termodinmica de equilíbrio (adimensional)
<i>K₁</i>	Constante da taxa de adsorção do modelo de Pseudoprimeira ordem (min ⁻¹)
<i>K₂</i>	Constante da taxa de adsorção do modelo de Pseudosseguada ordem (min.g/mg)
<i>K_a</i>	Constante de adsorção
<i>K_F</i>	Constante de Freundlich (adimensional)
<i>K_L</i>	Constante de Langmuir (mL/g)
<i>M</i>	Molaridade (mol/L)
<i>MeOH</i>	Metanol
<i>N</i>	Constante empírica de Freundlich e Sips
<i>PON</i>	Modelo Cinético de Pseudo ordem n
<i>PPO</i>	Modelo Cinético de Pseudoprimeira ordem
<i>PSO</i>	Modelo Cinético de Pseudosseguada ordem
<i>Q</i>	Quitosana
<i>Q1</i>	} Quitosanas após modificações químicas
<i>Q2</i>	
<i>q_e</i>	Quantidade de adsorvato na fase sólida no equilíbrio (mg/g)
<i>Q_{máx}</i>	Quantidade adsorvida no equilíbrio dos modelos de Langmuir e Sips (mg/g)
<i>q_t</i>	Quantidade de adsorvato na fase sólida em um tempo t (mg/g)

R_L	Fator de separação de Langmuir
rpm	Rotações por minuto
t	Tempo (min)

Subescrito

$calc$	Calculado
exp	Experimental

1. INTRODUÇÃO

O intenso desenvolvimento das atividades humanas em geral, e em particular as de caráter industrial, trouxe como consequência sérios problemas ambientais, que incluem modificações na composição química da atmosfera, da hidrosfera e a poluição dos solos. A poluição da água é um dos mais graves problemas ambientais enfrentados pela sociedade moderna (BAIRD, 2002).

A água é imprescindível à vida. Em relação à massa total da hidrosfera, a quantidade de água continental é relativamente pequena. Somente 3% dessa massa corresponde à água doce e somente 0,8 % dessa quantidade correspondem à água superficial. Daí advém a importância da preservação desta água necessária para a vida e o desenvolvimento da nossa sociedade. Sua contaminação resulta em graves problemas de desequilíbrio ecológico, saúde, etc (KELTER *et al.*, 1997).

Os metais pesados constituem um sério problema ambiental. A poluição relacionada com a contaminação de águas e solo por tais metais é uma das formas de poluição do meio ambiente que mais tem despertado preocupação e interesse dos órgãos ambientais e governamentais em todo o mundo. Isso ocorre porque a poluição pode provocar efeitos adversos graves sobre o ecossistema, pois esses metais persistem no meio, por não serem degradáveis, além de apresentarem alta toxicidade para os organismos vivos (SHENG *et al.*, 2004). A contaminação das águas e dos solos pelos metais pesados dá-se através de dejetos industriais, descartes de produtos manufaturados, atividades de mineração, entre outras. Dentre os principais metais pesados contaminantes podemos destacar o chumbo, o mercúrio, o cádmio, o cobre, o cobalto, o níquel, o arsênio e o cromo que, dependendo da concentração, da forma como estão presentes no meio e da exposição; são altamente tóxicos aos seres humanos e outros animais.

A poluição causada pelo ânion cromato (WITTBRODT; PALMER, 1996) nas águas superficiais e subterrâneas tem sido um problema grave nos locais onde tais águas são utilizadas para consumo humano. Ao contrário de muitos metais pesados, esse elemento tóxico ocorre frequentemente como oxiânion tetraédrico na hidrosfera (BAES JÚNIOR, 1976).

A remoção dos oxiânions tóxicos tem conseguido êxito por técnicas de co-precipitação (ROUNDHILL; KOCH, 2002), osmometria reversa (HARPER; KINGHAN, 1992) e flotação de coloides (DE CARLO; THOMAS, 1985). Estes métodos geralmente necessitam de

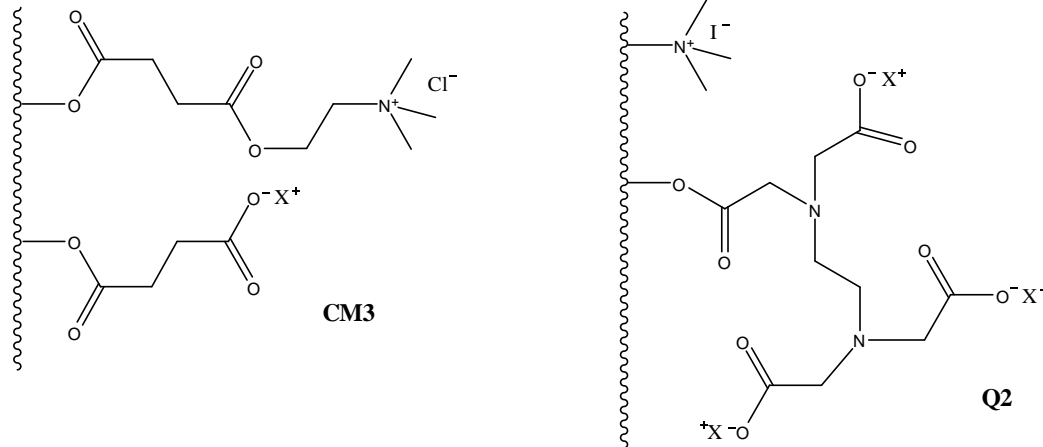
instalações complexas e de grande porte, vários equipamentos e reagentes usados em uma série de tratamentos. A adsorção é uma técnica simples e fácil, que é adaptável ao uso para suprimentos de água. A técnica de adsorção tem removido poluentes como cátions de metais pesados usando carvão ativado (BACCAR *et al.*, 2009), polímeros (O'CONNELL; BIRKINSHAW; O'DWYER, 2008), zeólitas (PITCHER; SLADE; WARD, 2004) e argilas (CELIS; HERMOSIN; CORNEJO, 2000). Por outro lado, a remoção de oxianions tetraédricos tóxicos é muito mais difícil do que os cátions de metais pesados, porque ânions com estrutura similar, como nitrato, sulfato e fosfato, frequentemente coexistem na natureza em altas concentrações. Embora a remoção por adsorção dos oxianions em solução usando adsorventes convencionais, como carvão ativado, zeólitas, óxidos de ferro, e óxidos de alumínio tem sido mencionada, eles não são seletivos e efetivos (HAGGERTY; BOWMAN, 1994; WU; LO; LIN, 2000; ZACHARA *et al.*, 1987). O estudo de adsorventes efetivos para a remoção de oxianions é importante para a remediação ambiental.

A celulose é o polissacarídeo disponível em maior quantidade, seguida da quitina. (KURITA, KEISUKE, 2006; RINAUDO, 2006). É originada de plantas, sobretudo da polpa de madeiras; de bactérias; de algas e de fungos (KLEMM, DIETER *et al.*, 2005). Já a quitosana, apresenta menor abundância natural, porém pode ser produzida através da desacetilação parcial da quitina. A quitina está presente no exoesqueleto de artrópodes, na parede celular de fungos e leveduras, na rádula dos moluscos, no bico dos cefalópodes e na concha dos foraminíferos (INUI *et al.*, 1998; RINAUDO, 2006; RIVA *et al.*, 2011). O uso atual da quitina e quitosana em escala industrial ainda é inferior ao uso da celulose, porém, é crescente o desenvolvimento de novos materiais a partir desses com aplicações nos mais diversos setores. Esses biopolímeros e seus derivados vêm sendo considerados uma opção atraente devido às suas propriedades tais como relação custo-benefício favorável, biodegradabilidade, biocompatibilidade e não toxicidade.

Com o objetivo de buscar novos adsorventes de baixo custo, eficazes e alternativos para os metais pesados e oxianions, este trabalho visou à síntese dos biopolímeros CM3 e Q2 (Figura 1.1). Esses materiais possuem cargas negativas (carboxilatos) dependentes do pH e cargas positivas fixas (sais de amônio quaternário) em suas estruturas. Tais materiais podem promover adsorção tanto de oxianions quanto de cátions metálicos. Assim esses materiais podem ser usados como “adsorventes universais” capazes de adsorver poluentes inorgânicos de natureza aniônica ou catiônica. Tal dupla funcionalização com cargas opostas já foi

relatada na literatura (FERRERO; TONETTI; PERIOLATTO, 2014; MARSHALL; WARTELE, 2006) para adsorver aniões e cátions metálicos.

Figura 1.1: Celulose (CM3) e quitosana (Q2) modificadas.



2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo a síntese de novos materiais com características bifuncionais a partir dos biopolímeros celulose e quitosana e o emprego desses novos biomateriais na adsorção de aniões e cátions metálicos em solução aquosa.

2.2. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos desse trabalho foram:

- I) Síntese e caracterização de dois materiais adsorventes bifuncionalizados, um produzido a partir de celulose (**CM3**) e o outro produzido a partir de quitosana (**Q2**).
- II) Obter estudos de adsorção em batelada dos cátions Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} e do anião $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$ usando o material **Q2**.
- III) Obter estudos de adsorção em batelada do cátion Cu^{2+} e do anião $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$ usando o material **CM3**.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Contaminação dos Recursos Hídricos

A água é um bem comum e necessário para a sobrevivência na Terra. São vários os problemas que abrangem a água de diversas formas, além dos relacionados à quantidade de água, tais como escassez, estiagens e cheias; há também aqueles relacionados à qualidade da água. O problema da escassez é agravado pela diminuição da qualidade da água, tendo em vista que, por exemplo, um manancial após ser contaminado, limita o uso de seu recurso hídrico (BRAGA *et al.*, 2005).

Nas décadas iniciais do século XX, era comum ouvir que, “a solução para a poluição é a diluição”, mas essa estratégia só é bem-sucedida com alguns poluentes. Pouco se conhecia do potencial risco causado pelos diversos contaminantes naturais e sintéticos existentes (BAIRD, 2002). Esses contaminantes, tais como os metais pesados e alguns produtos sintéticos, são persistentes, isto é, não são alterados pela ação da luz, água, ar ou micro-organismos durante períodos muito longos de tempo. Os metais pesados, apesar de estarem presentes no ambiente de forma natural, quando utilizados de forma incorreta, têm suas concentrações naturais no meio alteradas, podendo poluir e até contaminar os recursos hídricos.

Existem basicamente duas formas em que a fonte de poluentes pode atingir os corpos d’água. A primeira delas é denominada de poluição pontual. Nesse caso os poluentes atingem o corpo d’água de forma concentrada em um ponto específico. A outra forma é denominada poluição difusa, a mesma ocorre quando os poluentes se distribuem ao longo de parte da extensão do corpo d’água. Fontes pontuais são as principais responsáveis pela poluição das águas superficiais (rios, lagos, etc.), enquanto que as fontes difusas contribuem, principalmente, para a poluição das águas subterrâneas. Além disso, as emissões de fontes pontuais podem ser tratadas por estações de tratamento de águas residuais, ao passo que as fontes difusas só podem ser minimizadas (POULOPOULOS; INGLEZAKIS, 2006; VON SPERLING, 2005).

A deterioração da qualidade da água se dá através de diversas formas de poluição, entre elas estão: poluição térmica, poluição por resíduos biodegradáveis, poluição por poluentes orgânicos persistentes, eutrofização por nitratos e fosfatos, e poluição por poluentes inorgânicos. A poluição térmica ocorre pelo despejo de águas residuais quentes em corpos d’água. Tais tipos de efluentes advêm, por exemplo, de usinas nucleares que liberam água de

arrefecimento no meio aquático. A elevação da temperatura de um determinado ecossistema (rio, lago ou mar) diminui a solubilidade do oxigênio na água, o que faz com que ele esteja menos disponível para os seres aquáticos, diminuindo, assim, a quantidade de organismos que necessitam de oxigênio para sobreviver e aumentando o número daqueles em que o mesmo não é fundamental para a sua sobrevivência, acarretando alterações ecológicas no meio. Outras consequências importantes são a morte de espécies por choque térmico e potencialização da eutrofização dos cursos d'água.

A poluição por resíduos biodegradáveis ocorre, principalmente, através do lançamento de esgotos domésticos no meio aquático. Esses resíduos, na presença de oxigênio, são decompostos por micro-organismos aeróbicos, limitando sua disponibilidade para os demais seres, o que ocasiona um decréscimo considerável de outras espécies aeróbias. E, na ausência de oxigênio, a decomposição dessas substâncias ocorre por micro-organismos anaeróbios, ocasionando a formação de gases, como o metano, que é considerado um dos principais gases que aumenta o efeito estufa; e o gás sulfídrico que é altamente tóxico e inflamável (CRCE, 2009).

Os poluentes orgânicos persistentes surgiram da necessidade de sintetizar novas substâncias, com o intuito de utilizá-las das mais diversas formas, assim como, pesticidas, herbicidas e polímeros, por exemplo. Esses poluentes, em geral, possuem grande resistência, degradando-se muito lentamente, por isso acumulam-se no ambiente. Em contato com a água eles solubilizam e a contaminam. O impacto gerado por essas substâncias está associado à sua toxicidade e acúmulo ao longo da cadeia alimentar, o que faz com que os mesmos representem um risco de efeitos adversos para a saúde humana e para o ambiente.

A eutrofização ocorre devido ao excesso de nutrientes, principalmente nitratos e fosfatos nos corpos d'água. Esses nutrientes são provenientes da fertilização artificial do solo ou da própria decomposição natural da matéria orgânica biodegradável existente nos diversos ambientes. A alta concentração de nutrientes na água favorece o aumento excessivo das plantas aquáticas, causando interferências indesejáveis para a qualidade da água. Dentre estas interferências pode-se citar o aumento da concentração de bactérias heterotróficas (que se alimentam da matéria orgânica das algas e de outros micro-organismos mortos), o mau odor, a mortandade dos peixes, a presença de cianotoxinas e a dificuldade e elevação do custo de tratamento, já que há um aumento das necessidades de remoção de algas, da cor, do sabor e do odor (VON SPERLING, 2005).

E por último, estão os poluentes inorgânicos. Esses são responsáveis por uma grande parcela da contaminação dos recursos hídricos. Essa classe de poluentes será relatada com mais detalhes no tópico a seguir.

O problema da contaminação dos recursos hídricos tende a agravar-se no futuro próximo, devido ao crescente aumento da população mundial, especialmente em áreas densamente povoadas ou industriais. Estas áreas consomem grandes quantidades de água fresca e, ao mesmo tempo, produzem e liberam grandes quantidades de águas residuais para o ambiente (POULOPOULOS; INGLEZAKIS, 2006).

3.2. Poluentes Inorgânicos em Água

Grande parte dos poluentes inorgânicos é tóxica. Entre eles, têm especial destaque os metais. Além desses, há também outros poluentes inorgânicos de importância em termos de saúde pública, como os cianetos e o flúor (VON SPERLING, 2005).

Existem várias definições para o termo “metal pesado” e essas variam de acordo com a área da ciência que o aborda. Para a ciência ambiental, o metal pesado pode ser entendido como aquele metal que, em determinadas concentrações e tempo de exposição, oferece risco à saúde humana e ao ambiente, prejudicando a atividade dos organismos vivos (VON SPERLING, 2005).

Os metais pesados são considerados um dos contaminantes que mais contribui para a contaminação ambiental. Os mesmos estão presentes de forma natural no ambiente e têm suas concentrações potencializadas por liberações através de diversos tipos de atividades industriais, como a galvanoplastia, o setor minero-metalúrgico, as atividades agrícolas e até mesmo as atividades domésticas, como o descarte inadequado de aparelhos eletrônicos e pilhas. A Tabela 3.1 detalha as principais fontes industriais geradoras de contaminantes metálicos de interesse neste estudo. Como é possível notar, esses metais são provenientes de muitas indústrias em comum.

Tabela 3.1: Fontes de geração dos metais em estudo.

METAL	PRINCIPAIS FONTES INDUSTRIAIS DE CONTAMINAÇÃO
Cobalto	Superligas usadas em motores de turbinas a gás de aeronaves, ligas magnéticas, pigmento em vidro, cerâmica e tintas; utilizados como catalisadores na indústria do petróleo; como secadores de pintura, como aditivos de microminerais na agricultura e na medicina; e principal componente das células de íon lítio (LiCoO ₂). Um de seus isótopos é usado para esterilizar equipamentos médicos e alimentos, na radioterapia para o tratamento de doentes com câncer, para destruir agentes patogênicos, no retardo do amadurecimento e da germinação. (FAROON <i>et al.</i> , 2004; KARGAR <i>et al.</i> , 2013)
Cobre	Produtos de minerais não metálicos: vidro, cimento e produtos de concreto; produtos metalúrgicos: galvanoplastias, metais não ferrosos e fundições; componentes elétricos e eletrônicos; indústria da madeira: mobiliário; couros, peles e produtos similares; indústrias químicas diversas. (Adaptado de Silva <i>et al.</i> , 2001 <i>apud</i> Sperling, 2005)
Cromo	Produtos de minerais não metálicos: vidro, cimento e produtos de concreto; produtos metalúrgicos: ferro e aço, galvanoplastias, metais não ferrosos e fundições; componentes elétricos e eletrônicos; indústria da madeira: mobiliário; couros, peles e produtos similares; várias indústrias químicas; adesivos; corantes e pigmentos; fertilizantes; indústria do petróleo; óleos e ceras; plásticos; produtos de matérias plásticas; tintas e vernizes; sabões e detergentes; produtos farmacêuticos; cosméticos e fragrâncias; têxtil; material fotográfico. (Adaptado de Silva <i>et al.</i> , 2001 <i>apud</i> Sperling, 2005)
Níquel	Ligas de níquel, usadas em trocadores de calor, equipamentos marítimos, bombas e eletrodos para solda e equipamentos petroquímicos; galvanoplastia, baterias, moedas, encanamento industrial, vela de ignição, peças de aço inoxidável de máquinas, fios de resistência de níquel-cromo e catalisadores. (FAY <i>et al.</i> , 2005)

Os metais podem ser solubilizados em água, dependendo de sua especiação. Ao serem solubilizados podem provocar certos danos à saúde em função da exposição, pela sua toxicidade, ou de seus potenciais carcinogênicos, mutagênicos ou teratogênicos (BRAGA *et al.*, 2005). Existem vários fatores determinantes quanto ao risco adquirido com a exposição aos metais, dentre eles estão: a dose exposta, a duração da exposição e o contato ocorrido. (FAROON *et al.*, 2004)

Os metais podem estar presentes, naturalmente, no ar e na água subterrânea, entrando em contato com solos através de poeiras transportadas pelo vento, de erupções vulcânicas e incêndios florestais; assim podem contaminar águas superficiais por escoamento e lixiviação causada pelas águas da chuva que percolam os solos e rochas que contêm metais. (FAROON *et al.*, 2004)

Fluxos de águas residuais contêm frequentemente combinações de alguns metais. Eles podem estar presentes na forma de cátions metálicos ou na forma de aniões. Sabe-se que é difícil a detecção dos metais quando esses se encontram em baixas concentrações, o que exige técnicas analíticas mais rebuscadas. Porém, mesmo em baixas concentrações, alguns metais podem causar danos à saúde. De acordo com a resolução 430/2011 do Conselho Nacional do

Meio Ambiente, CONAMA (2011), os padrões de lançamento de efluentes contendo cobre, cromo ou níquel são apresentados na tabela 3.2 a seguir.

Tabela 3.2: Padrões de lançamento de efluentes para cobre, cromo e níquel.

Parâmetros	Valores Máximos
Cobre dissolvido	1,0 mg/L Cu
Cromo hexavalente	0,1 mg/L Cr ⁶⁺
Cromo trivalente	1,0 mg/L Cr ³⁺
Níquel Total	2,0 mg/L Ni

Fonte: (CONAMA, Resolução 430/2011)

3.2.1. Cobalto

O cobalto (Co) é um elemento químico que possui número e massa atômica iguais a 27 e 59 g/mol, respectivamente; ponto de fusão igual a 1495°C e ponto de ebulição igual a 2870°C; coloração cinza prateado; e estrutura cristalina cúbica. Existe apenas um isótopo estável do metal, este possui massa atômica igual a 59. No entanto, há muitos isótopos instáveis ou radioativos, dois dos quais são comercialmente importantes, o Co-60 ou ⁶⁰Co e Co-57 ou ⁵⁷Co. (NORDBERG *et al.*, 2007)

O cobalto catiônico tem estado de oxidação (II) ou (III), sendo o primeiro o mais estável. Os principais compostos de interesse toxicológico são em forma metálica (metal cobalto e suas ligas), os óxidos (por exemplo, óxido de cobalto), e os seus sais (por exemplo, o cloreto de cobalto (II)). (NORDBERG *et al.*, 2007). Esse metal geralmente não é extraído isoladamente e tende a ser obtido principalmente como subproduto da mineração de cobre e níquel. (KLAASSEN, 2008)

É um metal de transição relativamente raro. Pequenas concentrações são encontradas naturalmente na maioria das rochas, solo, ar, água, plantas, animais e em meteoritos. Em água, encontra-se dissolvido ou ionizado. Encontra-se, geralmente, no ambiente combinado com outros elementos, tais como oxigênio, enxofre, e arsênio (FAROON *et al.*, 2004).

Solos contendo menos de cerca de 3 mg/g de cobalto são considerados cobaltodeficientes, pois as plantas que crescem neles não têm cobalto suficiente para satisfazer as necessidades alimentares dos bovinos e ovinos. As plantas podem acumular quantidades muito pequenas de cobalto a partir do solo, especialmente nas partes da planta que são comestíveis, tal como a fruta, grãos e sementes. Já para a cadeia alimentar não se tem relato da biomagnificação. Portanto, vegetais, frutas, peixe e carne que são consumidos, geralmente, não contêm grandes quantidades do metal. (FAROON *et al.*, 2004)

Concentrações elevadas de cobalto no solo podem ser causadas por atividades antrópicas, tais como aplicação no solo de fertilizante contendo cobalto, destinação inadequada de resíduos contendo o metal e deposição atmosférica por atividades como mineração, fundição e refino. A contaminação dos recursos hídricos por cobalto se dá pela lixiviação do metal presente no solo através da água da chuva e pelo despejo de efluentes industriais em rios. (NORDBERG *et al.*, 2007)

Presente na vitamina B12, o cobalto é essencial para os mamíferos. E também tem sido utilizado para o tratamento para anemia por estimular a produção de hemácias. A exposição de seres humanos e animais em concentrações de cobalto normalmente encontradas no meio ambiente não é nociva, porém a ingestão de concentrações elevadas do metal pode ser prejudicial à saúde. Trabalhadores que respiraram ar contendo 0,038 mg de Co/m³ por 6 horas, apresentaram dificuldade para respirar. Os efeitos graves nos pulmões, incluindo asma, pneumonia e chiado no peito, têm sido encontrados em pessoas expostas a 0,005 mg cobalto/m³ ao trabalhar com metal duro, uma liga de carbeto de tungstênio-cobalto. Pessoas expostas a 0,007 mg cobalto/m³ no trabalho também desenvolveram alergias ao metal, o que resultaram em asma e erupções cutâneas. (FAROON *et al.*, 2004)

Na década de 1960, algumas cervejarias adicionaram sais de cobalto à cerveja para estabilizar a espuma (resultando em exposições de 0,04-0,14 mg de Co/kg). Algumas pessoas que beberam quantidades excessivas da cerveja (8-25 litros/dia) tiveram náuseas, vômitos e sérios efeitos sobre o coração. Em alguns casos, estes efeitos resultaram em morte. (FAROON *et al.*, 2004)

A exposição a uma quantidade suficiente de radiação pode levar à redução no número de leucócitos no sangue, o que poderia diminuir a resistência às infecções. Pode formar bolhas na pele ou queimá-la e ocasionar o caimento de cabelos das áreas expostas, pode causar vômitos, diarreia, hemorragia, coma e até morte. A exposição à radiação também pode provocar alterações nos materiais genéticos no interior das células e resultar no desenvolvimento de alguns tipos de câncer. (FAROON *et al.*, 2004)

Estudos em animais sugerem que a exposição a grandes quantidades de cobalto não radioativo durante a gravidez pode afetar a saúde do feto em desenvolvimento. A exposição em curto prazo de ratos a elevadas concentrações de cobalto no alimento ou água potável resulta em efeitos sobre o sangue, fígado, rins e coração. (FAROON *et al.*, 2004)

3.2.2. Cobre

O cobre (Cu) é um metal marrom avermelhado, possui alta ductilidade e maleabilidade. Possui massa atômica 63,54 g/mol; número atômico 29 e densidade 8,94 g/cm³. Seu ponto de fusão é 1083°C e o ponto de ebulição é 2596°C. Possui dois isótopos estáveis, ⁶³Cu e ⁶⁵Cu, com abundância natural de 69,2% e 30,8%, respectivamente. (GEORGOPOULOS *et al.*, 2001)

É um elemento químico que apresenta quatro estados de oxidação (Cu⁰, Cu⁺¹, Cu⁺² e Cu⁺³). Nos sistemas biológicos predomina como Cu⁺² (BARCELOS, 2008). A solubilidade do sulfato de cobre (II) em água é 143 g/L, a 0°C. Já o óxido de cobre (I) e Cu⁰ são praticamente insolúveis. O Cu⁰ apesar de ser muito estável, pode dissolver-se em ácidos, tais como, ácidos sulfúrico e nítrico. (NORDBERG *et al.*, 2007)

Está presente na natureza na sua forma metálica, em minérios e minerais, sendo um dos primeiros metais utilizados pelo homem. É utilizado em sistemas internos, canalizações e utensílios de cozinha, na produção de fios elétricos, em aplicações microeletrônicas, na galvanoplastia e fotografia, como material de telhados e como catalisador na indústria química (BARCELOS, 2008).

Os recursos hídricos são contaminados por cobre através da lixiviação, em que o metal se dissolve nos ácidos presentes na água da chuva; ou pelo despejo de efluentes industriais em rios e lagos. O metal é também excretado do organismo humano. Estima-se que cada pessoa excreta cerca de 2-5 mg de cobre por dia. É excretado na forma de íons Cu²⁺ através da urina e do fluxo menstrual; e na forma de sulfetos através das fezes. (SARGENTELLI; MAURO; MASSABNI, 1996)

Nos humanos, o cobre é necessário para o crescimento, nos mecanismos de defesa, na mineralização óssea, na maturação de eritrócitos e leucócitos, no transporte de ferro, no metabolismo do colesterol e da glicose, na contratilidade do miocárdio e no desenvolvimento cerebral (LINDER; HAZEGH-AZAM, 1996).

A principal forma de exposição a esse metal é através da ingestão, porém pode também ocorrer inalação, a partir de poeiras e fumaças de indústrias, ou absorção dérmica, a partir de aplicações tópicas a base de cobre. A intoxicação aguda pelo cobre pode ser fatal dependendo da dose. As ocorrências predominantes são gastrointestinais estando também associadas com a ocorrência de febre e a doença de Wilson.

Um estudo realizado nos Estados Unidos, relatada por VALEO (2013), comprova que a acumulação de cobre no cérebro impede a remoção natural de um peptídeo tóxico

denominado beta-amilóide, fortemente ligada ao desenvolvimento da doença de Alzheimer. O estudo foi feito através de uma série de experimentos com ratos, os quais ingeriram pequenas quantidades de água contendo cobre em uma concentração equivalente ao consumo humano em uma dieta alimentar normal.

3.2.3. Cromo

O cromo (Cr) possui massa atômica 52 g/mol, número atômico 24, densidade 7,2 g/cm³ e coloração prateada. Possui estrutura cristalina cúbica de corpo centrado e baixa ductilidade e maleabilidade. Seus pontos de fusão e ebulição são 1857 ± 20°C e 2672°C, respectivamente. Possui três isótopos estáveis, que são ⁵²Cr, ⁵³Cr e ⁵⁴Cr, sendo o ⁵²Cr o mais abundante. (NORDBERG *et al.*, 2007)

O cromo existe no ambiente na forma trivalente e hexavalente. O Cr trivalente (III) ocorre naturalmente e é um nutriente essencial para o seu humano, enquanto que o cromo hexavalente Cr (VI), que existe principalmente sob a forma de ânions cromato (Cr₂O₇²⁻), (HCrO₄⁻) e (CrO₄²⁻) e é um oxidante forte, pode causar dermatites, úlceras cutâneas, inflamação nasal, câncer de pulmão e perfuração do septo nasal (VON SPERLING, 2005).

O potencial carcinogênico dos íons cromatos tem sido associado à solubilidade em água, sendo assim, as substâncias podem ser divididas em três classes. A primeira classe é das substâncias de solubilidade moderada à insolúvel, fazem parte desse grupo o cromato de zinco, chumbo, bário e estrôncio. A segunda classe é das substâncias que possuem solubilidade moderada, tais como cromato de cálcio e dicromato de potássio. A solubilidade desses dependerá de suas concentrações no meio. Em concentrações até 1 mol/L são solúveis à temperatura ambiente. E por último, a terceira classe, que é das substâncias solúveis, entre elas estão os cromatos e dicromatos de sódio e de potássio (NRIAGU; NIEBOER, 1988).

Normalmente, a presença de cromo em recursos hídricos está associada à contaminação de origem antrópica, ligada ao despejo de efluentes industriais, tais como, indústrias metalúrgicas e de tratamento de madeira, curtumes, mineradoras, entre outras. (BERTOLO; MARCOLAN; BOUROTTE, 2009)

3.2.4. Níquel

O níquel (Ni) é um metal com massa atômica 58,71 g/mol, número atômico 28 e densidade 8,9g/m³. Possui ponto de fusão igual a 1453°C, ponto de ebulição igual a 2732°C,

alta dureza, coloração branco-prateada, é dúctil e maleável. Apresenta quatro estados de oxidação (0, 1, 2 e 3). (NORDBERG *et al.*, 2007)

É o vigésimo quarto elemento mais abundante e devido às suas propriedades, tais como resistência à corrosão, é muito utilizado em combinações com outros metais (por exemplo, ferro, cobre, cromo e zinco) para formar ligas. Estas ligas são usadas na produção de moedas, joias e trocadores de calor. (FAY *et al.*, 2005)

O níquel, em suas formas catiônicas, apresenta-se também associado a outros elementos, incluindo o cloro, enxofre e oxigênio. A maioria desses compostos possui coloração esverdeada e é solúvel em água, o que permite maior dispersão no meio (NORDBERG *et al.*, 2007; SIGEL; SIGEL, 1988). Combinado com outros elementos é encontrado no solo e emitido através de vulcões, por estar presente na crosta terrestre (6%). No ambiente, encontra-se combinado com o oxigênio ou o enxofre na forma de óxidos e sulfetos. É encontrado também em meteoritos e no fundo do mar em minerais denominados nódulos do fundo do mar. (FAY *et al.*, 2005)

O níquel e seus compostos são agentes nocivos. Por estarem presentes em algumas indústrias afetam a saúde de seus trabalhadores e são também, conhecidos por afetar outros indivíduos não ocupacionalmente expostos. Há várias formas de exposição, sendo essas, em geral, pelo ar, água e pelos alimentos. Os alimentos naturalmente ricos em níquel incluem chocolate, soja, nozes e aveia. Uma importante via de exposição das pessoas que trabalham diretamente com o níquel, em relação aos riscos à saúde, é a inalação. Já a via gastrointestinal, não tem tanta importância devido ao fato do mesmo não ser facilmente absorvido no intestino. (CEMPEL; NIKEL, 2006).

A concentração de níquel na água de rios e lagos é muito baixa, com a concentração média geralmente menor que 1 mg/L. Já o solo contém de 4 a 80 mg/g de níquel. Essas concentrações são mais elevadas (aproximadamente 72 mg/L e 9000 mg/g para água e solo, respectivamente) próximo a indústrias que processam ou utilizam níquel (FAY *et al.*, 2005). Como o metal e seus compostos são, em sua maioria, muito solúveis em água, o aumento da concentração de níquel nos recursos hídricos se dá pelo despejo de efluentes industriais e também por lixiviação dos solos contendo o metal.

As concentrações elevadas do metal em algumas áreas, tanto por liberação antrópica em diferentes níveis quanto naturalmente presente, podem intoxicar os organismos vivos. As reações alérgicas, que atingem cerca de 10-20% da população, são os efeitos mais comuns quanto à exposição ao níquel. O contato com o metal após já ter adquirido ou possuir uma

sensibilidade a ele, pode causar dermatites e eczemas não só no local de contato como em outras partes do corpo. Trabalhadores expostos ao metal podem torna-se sensíveis ao mesmo e ter ataque de asma (casos raros). (FAY *et al.*, 2005)

Por ser incolor (em baixas concentrações), inodoro e insípido, pode ocorrer a ingestão, em grandes quantidades, de alimentos ou águas contaminadas por níquel por pessoas que não são sensíveis ao metal. Trabalhadores que acidentalmente beberam água contendo 250 mg/L de níquel a partir de uma fonte de água potável contaminada tiveram dores de estômago e sofreram efeitos adversos no sangue (aumento dos glóbulos vermelhos) e rins (aumento de proteína na urina). Esta concentração de níquel foi mais do que 100 mil vezes maior do que a quantidade normalmente presente na água potável. (FAY *et al.*, 2005)

Os efeitos mais graves, prejudiciais à saúde, decorrentes da exposição ao níquel (10 mg/m³), como a bronquite crônica, redução da função pulmonar e cânceres de pulmão e nasal, têm ocorrido em trabalhadores que inalaram o pó contendo certos compostos de níquel. Em altas concentrações, a lesão no pulmão é grave o suficiente para afetar sua função. A exposição em longo prazo a baixas concentrações de compostos de níquel solúveis em água não produziu câncer em animais cobaias, apenas quando foram expostos à compostos de níquel pouco solúveis ou insolúveis em água. (FAY *et al.*, 2005)

3.3. Celulose

“A celulose é a substância orgânica mais abundante no mundo e bilhões de toneladas são produzidas anualmente por fotossíntese”(ATIKINS; JONES, 2010). É um biopolímero de cadeia rígida linear, formado por unidades repetitivas de β -D-anidroglicose tendo como unidade monomérica a celobiose (Figura 3.1). Devido às funções hidroxilas presentes em sua estrutura, possui ampla capacidade de modificação química. (KLEMM, DIETER *et al.*, 2005)

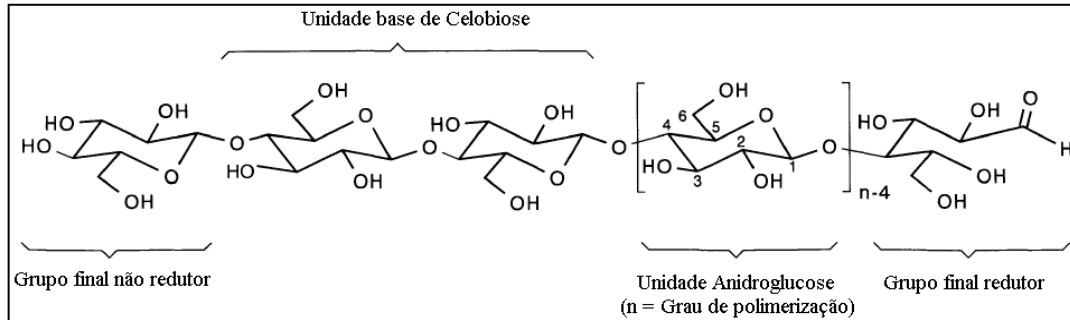
Os derivados da celulose têm uma ampla aplicação em diversos setores, como, para revestimentos, laminados, filmes ópticos, membranas, aditivos de materiais de construção, técnicas de perfuração, adsorventes, combustíveis, produtos farmacêuticos, alimentos e cosméticos (KLEMM, DIETER *et al.*, 2005).

De acordo com Klemm *et al* (1998) e ilustrado pela Figura 3.1:

“A celulose é um homopolímero linear composto de unidades de β -D-anidroglucopirranose (AGU), que estão ligadas entre si por ligações do tipo β -(1 \rightarrow 4)-glicosídica. Tomando o dímero celobiose como a unidade básica, a celulose pode ser considerada como um polímero isotático de celobiose. [...] Cada AGU possui grupos hidroxila nas posições C-2, C-3 e C-6, capazes de sofrerem reações típicas conhecidas para álcoois primários e secundários.[...] Os grupos hidroxila de ambas as extremidades da cadeia de

celulose apresentam um comportamento diferente. O grupo hidroxila C-1 tem propriedades de redução, enquanto o grupo hidroxila da última unidade de glicose no carbono C-4 livre é dito não redutor. A ponte e o anel de átomos de oxigênio são predominantemente envolvidos em interações intra e intermoleculares, principalmente ligações de hidrogênio, e em reações de degradação.”

Figura 3.1: Estrutura molecular da celulose.



Fonte: (KLEMM, D. *et al.*, 1998)

O comprimento da cadeia polimérica da celulose, ou grau de polimerização, depende da sua origem e do tratamento da matéria-prima (KLEMM, DIETER *et al.*, 2005). A Tabela 3.3 exemplifica alguns materiais e seus respectivos graus de polimerização.

Tabela 3.3: Grau de polimerização de alguns materiais poliméricos.

Matéria	Grau de Polimerização
Algodão Nativo	Até 1200
Algodão lavado e branqueado	800-1800
Polpa de madeira (celulose solúvel)	300-1700
Filamentos e fibras de celulose sintéticos	250-500
Celulose em pó (preparadas por hidrólise parcial e desintegração mecânica)	100-200
Celuloses bacterianas	800-10000

Fonte: (KLEMM, D. *et al.*, 1998; KLEMM, DIETER *et al.*, 2005)

A celulose é o principal componente da parede celular das plantas (ATIKINS; JONES, 2010; KURITA, KEISUKE, 2006; SUN, R.-C., 2010). Ela é originada, além de plantas, de bactérias, algas e fungos. A polpa da madeira é a mais importante fonte de matéria-prima para o processamento da celulose. (KLEMM, DIETER *et al.*, 2005)

A porcentagem de celulose nos vegetais varia de acordo com as espécies de plantas, o ambiente de crescimento, a posição, o crescimento e a maturidade (SUN, R.-C., 2010). A celulose pode ser extraída, da parte da planta denominada biomassa, que é, por exemplo, a casca do arroz, o bagaço da cana, o sabugo do milho e a palha da aveia e da cevada. A tabela 3.4, mostra exemplos de vários resíduos de vegetais e a porcentagem de celulose contida nos mesmos.

Tabela 3.4: Porcentagem de celulose em biomassas.

Biomassa	Celulose (%)
Palha do trigo	38,6
Palha do Arroz	36,5
Palha da Cevada	34,8
Palha da Aveia	38,5
Caule do Milho	38,5
Espigas do Milho	43,2
Polpa da Beterraba	18,4

Fonte: (SUN, R. C.; TOMKINSON, 2000)

Técnicas para a remoção de lignina, hemiceluloses e outras substâncias presentes na composição das plantas, são usadas na indústria de papel para obter uma polpa de celulose com pureza elevada por meio de processos químicos e mecânicos. Os processos principais são os processos denominados de polpação química, incluindo processos com hidróxido de sódio, sulfatos de sódio e sulfitos de sódio. A estrutura e as propriedades das fibras de celulose, tais como rigidez, espessura, e coloração, são afetadas pela presença de grande quantidade de lignina nas fibras de celulose isoladas após a deslignificação. (SUN, R.-C., 2010)

Existem vários métodos de isolamento da celulose, entretanto, em nenhum deles a celulose pode ser obtida em estado puro, apenas com maior ou menor teor da chamada α -celulose, que é a parte da celulose insolúvel em solução de hidróxido de sódio em altas concentrações. A porção que é solúvel em meio alcalino, mas precipitável em solução neutralizada é chamada β -celulose. Já a porção que permanece solúvel, mesmo na solução neutralizada recebe o nome de γ -celulose. (SUN, R.-C., 2010)

É crescente a utilização da celulose como precursora para o desenvolvimento de novos materiais, principalmente pelas questões ambientais. São vários os tipos de reações que são feitas para a modificação da celulose. A Tabela 3.5 exemplifica algumas dessas modificações.

Além dessas modificações químicas, existem várias outras recentemente relatadas, incluindo a reação tosilação (GRANSTRÖM *et al.*, 2008), quaternização (SOUZA, 2013), entre outras. Estas modificações proporcionam novas aplicações para a celulose (SUN, R.-C., 2010). Sendo assim, a utilização eficaz da celulose, não só reduz o consumo dos recursos fósseis limitados como protege o meio ambiente (CAO *et al.*, 2009).

Tabela 3.5: Modificações químicas da celulose.

Modificação	Reagentes	Estrutura
Esterificação	Anidrido Succínico	$\text{Celulose}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{OH}$
	Ácido Cítrico	$\text{Celulose}-\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})(\text{C}(=\text{O})\text{OH})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$
Eterificação	(1) Metilato de Sódio (2) Epicloridrina (3) Polietilenoimina	$\text{Celulose}-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})(\text{H}_2\text{C}-(\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n)-\text{OH}$
	Acrilonitrila Hidroxilamina	$\text{Celulose}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{N}-\text{OH}$
Halogenação	Cisteína	$\text{Celulose}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$
	Ácido 3-mercaptopropiônico	$\text{Celulose}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$
Oxidação	Metaperiodato de Sódio	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{HC}-\text{O}-\text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{HC} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{CH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \\ \text{HON} \quad \text{NOH} \end{array}$

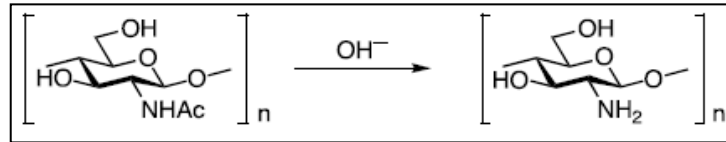
Fonte: (O'CONNELL; BIRKINSHAW; O'DWYER, 2008)

3.4. Quitosana

A quitosana é o produto da desacetilação parcial da quitina (Figura 3.2), um polímero hidrofílico, naturalmente presente em diversos organismos, sendo o principal componente estrutural no exoesqueleto de artrópodes e da parede celular de fungos e leveduras. A quitina está presente também em outros organismos do reino animal, em estruturas onde é necessário resistência, como na rádula dos moluscos, no bico dos cefalópodes e na concha dos foraminíferos (INUI *et al.*, 1998; RINAUDO, 2006; RIVA *et al.*, 2011). A quitosana é raramente encontrada na natureza, mas ocorre em fungos dimórficos como *Mucor rouxii*,

formada pela ação de uma enzima que realiza a desacetilação da quitina. (HUDSON; JENKINS, 2001)

Figura 3.2: Esquema da desacetilação da quitina.

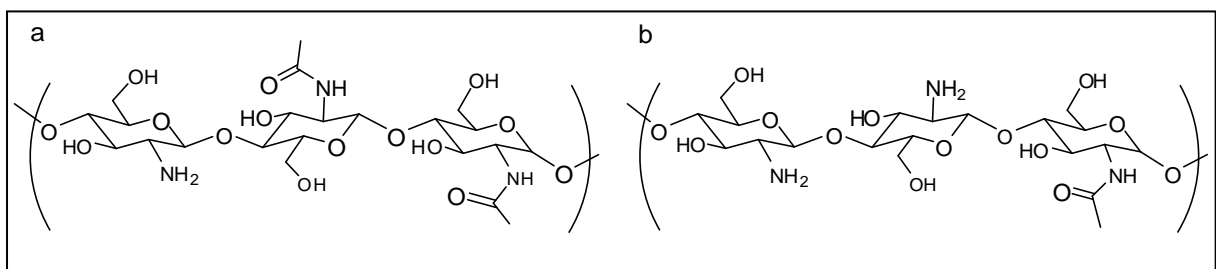


Fonte: (KURITA, KEISUKE, 2006)

A quitosana é um biopolímero que representa uma nova classe de adsorventes sólidos que além de exibirem uma elevada especificidade para íons metálicos, possuem baixo custo e são “ambientalmente corretos” (JEON; HÖLL, 2003). O progresso recente de sua química é então estudado, com foco em reações de modificação incluindo acilação, alquilação, tosilção, formação de sal quartenário, sulfatação, entre outras (KURITA, KEISUKE, 2006).

Quimicamente, a quitina e a quitosana possuem estruturas poliméricas similares, pois ambos polímeros são polissacarídeos lineares que contêm as unidades 2-acetamido-2-desoxi-*D*-glicopiranosose (GlcNAc) e 2-amino-2-desoxi-*D*-glicopiranosose (GlcN) unidas por ligações glicosídicas do tipo β -(1 \rightarrow 4) (Figura 3.3). A proporção de unidades GlcNAc em relação às unidades de GlcN é definida como o grau de acetilação (GA) do biopolímero. O grau de acetilação diferencia a quitina (GA > 0,5) da quitosana (GA \leq 0,5). (LAMARQUE; VITON; DOMARD, 2004; TSAIH; CHEN, 2003)

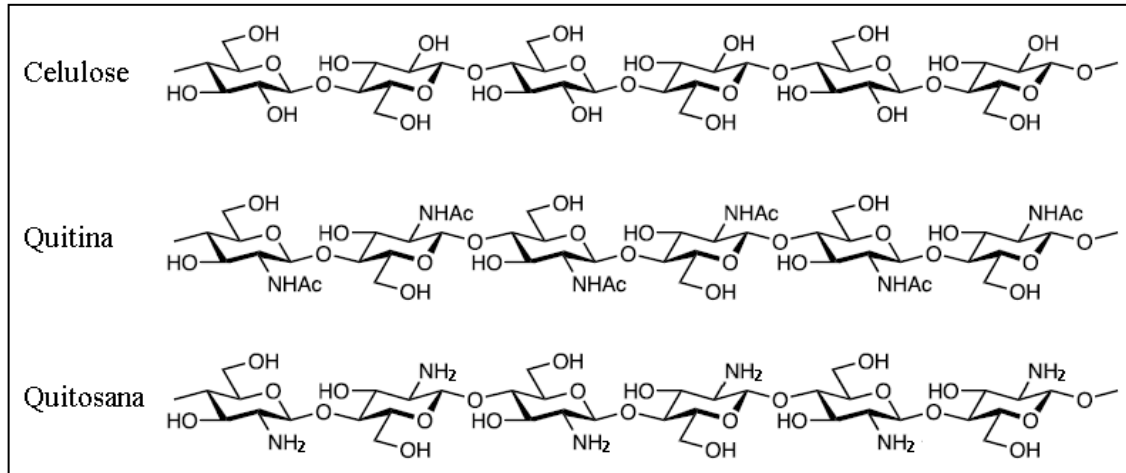
Figura 3.3: Estruturas da quitina (a) e da quitosana (b).



As estruturas poliméricas da quitina e quitosana, também se assemelham à estrutura da celulose, mudando apenas um grupo funcional. A celulose (polímero formado por unidades de *D*-glucopiranosose unidas por ligações do tipo β -(1 \rightarrow 4)) possui apenas grupos hidroxilas, a quitina (polímero formado por unidades de 2-acetamida-2-desoxi-*D*-glucopiranosose unidas por ligações do tipo β -(1 \rightarrow 4)) possui grupos hidroxila e acetamido em C-2 e a quitosana (polímero formado por unidades de 2-amino-2-desoxi-*D*-glucopiranosose unidas por ligações do tipo β -(1 \rightarrow 4) ligado) possui grupos hidroxila e amino em C-2 (Figura 3.4). A quitina é um polissacarídeo nitrogenado, inelástico, de coloração branca e considerado a principal fonte de

poluição litorânea (RAVI KUMAR, 2000). Devido a esse fato, o reaproveitamento desse resíduo torna-se relevante para regiões costeiras.

Figura 3.4: Estruturas químicas da celulose, quitina e quitosana.



Fonte: Adaptado (KURITA, KEISUKE, 2006)

Dentre os inúmeros polissacarídeos, a celulose e a quitina são produzidas em maiores quantidade, estimadas em cerca de 10^{11} toneladas por ano. (KURITA, KEISUKE, 2006). Sendo a celulose o polímero mais abundante, seguida da quitina (RINAUDO, 2006).

As características mais importantes para a solubilidade da quitina e da quitosana são o grau de desacetilação e massa molar. A quitina é insolúvel na maioria dos sistemas e solventes (HUDSON; JENKINS, 2001). Já a quitosana é insolúvel em água e em solventes orgânicos (SASHIWA *et al.*, 2003), porém, dependendo do grau de desacetilação (>50%), é solúvel em soluções ácidas. (HUDSON; JENKINS, 2001)

A protonação dos grupos amina da quitosana proporciona repulsões intermoleculares, promovendo a dissolução desse polímero. A quitosana altamente desacetilada, com pK_a próximo a 6,5; requer um pH inferior a 6 para completa dissolução. Com o aumento da quantidade de grupos acetila, o pK_a dos grupos residuais amina aumenta e acredita-se que aproxima de 7,5. Como resultado desse deslocamento do pK_a , a quitosana com grau de desacetilação de 50% é solúvel em água. No caso da quitina, por possuir um alto teor de grupos acetilas, ocorrem interações interpoliméricas, tornando-a insolúvel em águas acidificadas, apesar da protonação dos grupos amina (HUDSON; JENKINS, 2001; RIVA *et al.*, 2011). Alguns ácidos orgânicos, tais como fórmico, acético, láctico, pirúvico e oxálico são frequentemente utilizados para a dissolução da quitosana. Os ácidos minerais, tais como ácidos clorídrico e nítrico também solubilizam a quitosana (KURITA, KEISUKE, 2006).

A baixa solubilidade da quitosana em água e solventes orgânicos é uma limitação para o seu processamento e modificação química. Nesse caso, os oligômeros de quitosana são por

vezes preferidos. Estes oligômeros (grau de polimerização em torno de 20) são muito mais solúveis em água, mesmo em pH fisiológico. Vários métodos para a síntese de oligômeros de quitosana são relatados na literatura, e esses são baseados principalmente numa hidrólise ácida a uma temperatura elevada (RIVA *et al.*, 2011). Outra alternativa para aumentar as aplicações da quitosana como um biomaterial importante é sua conversão em derivados de quitosana solúveis em água (SASHIWA *et al.*, 2003).

Vários estudos vêm sendo realizados a fim de modificar quimicamente a estrutura da quitosana, geralmente, por inserção de grupos funcionais, principalmente pelo fato da mesma possuir duas funções passíveis de modificação, sendo dois grupos hidroxila e um grupo amina primário. Essas modificações são feitas sem a alteração do esqueleto inicial, a fim de conservar as propriedades originais, tais como, biodegradabilidade, biocompatibilidade e não toxicidade (RIVA *et al.*, 2011). Porém, alguns problemas, além da baixa solubilidade em água e solventes orgânicos, são encontrados, como a baixa reatividade o que dificulta a realização das reações, tornando-as, em geral, difíceis de controlar. Pesquisas têm sido feitas para o desenvolvimento de reações de modificações eficientes. (KURITA, KEISUKE, 2006)

As principais modificações encontradas na literatura são: acilação (XU; MCCARTHY; GROSS, 1996), alquilação (MA *et al.*, 2008; YANG; CHOU; LI, 2005), carboxialquilação (KIM; CHOI, 1998), sililação (BINETTE; GAGNON, 2007; KURITA, K *et al.*, 2004; TIWARI, 2009) e quaternização (DE BRITTO; ASSIS, 2007; JIA; SHEN; XU, 2001; ZHAO *et al.*, 2007).

Algumas das aplicações da quitosana e seus derivados são: adsorção de corantes, hidrocarbonetos aromáticos, proteínas, cátions metálicos (cobre, mercúrio, cádmio, ferro, manganês, níquel, zinco, chumbo e prata); cicatrização de feridas; aumento da imunidade; anti-HIV; antifúngico; em agentes anti-inflamatórios; suporte para entrega de gene; cultura de células, regeneração de tecidos; inibidores de crescimento tumoral; agentes hipolipemiantes (reduzem os níveis de colesterol e triglicérides no plasma sanguíneo e fígado de ratos); e como carregadores de fármacos para o organismo (JEON; HÖLL, 2003; KURITA, KEISUKE, 2006; MUZZARELLI; MUZZARELLI, 2002; RIVA *et al.*, 2011)

Os progressos até então alcançados com estudos da quitosana e seus derivados demonstram um potencial desses materiais para diversos tipos de aplicações. A quitosana é, portanto, considerada um polímero biofuncional, sendo muito importante por ser um novo tipo de material polimérico que é “ambientalmente correto”.

3.5. Adsorção

Por volta de 1550 a.C., os egípcios aplicavam carvão vegetal na adsorção de vapores odoríferos de feridas podres e do trato intestinal. Enquanto que em torno de 460 a.C., Hipócrates e Plínio introduziram o uso de carvão vegetal para o tratamento de uma ampla gama de infecções através da retenção de micro-organismos patogênicos. Em torno da mesma idade, fenícios usavam filtros de areia e carvão para tratar a água potável. Assim, este deve ter sido o primeiro uso de adsorção para fins ambientais. Há também um texto sânscrito de cerca de 200 d.C. que recomenda a filtração da água através de carvão, após armazená-la em recipientes de cobre. Estas aplicações iniciais de adsorção foram baseadas na intuição e não em um estudo sistemático (POULOPOULOS; INGLEZAKIS, 2006). Atualmente, a adsorção possui uma vasta gama de aplicações, sendo que a maioria delas é para fins ambientais, tais como, na remoção de poluentes (metais pesados, corantes, fármacos, oxianions, etc.) presentes, principalmente, em efluentes industriais e na retenção de gases para minimização da poluição atmosférica.

A adsorção consiste no mecanismo de estabilização de forças moleculares que ocorre quando um sólido é colocado em contato com uma solução ou um gás. A superfície sólida tende a satisfazer estas forças, atraindo e retendo em sua superfície átomos ou íons do gás ou líquido. (BANSAL; GOYAL, 2005)

A adsorção pode ser dividida em dois tipos, a adsorção física ou fisiossorção e a adsorção química ou quimiossorção. Na adsorção física o adsorvato é mantido na superfície do adsorvente por interação de van der Waals e múltiplas camadas podem se formar com aproximadamente o mesmo calor de adsorção. Este tipo de adsorção só é estável a temperaturas abaixo de 150°C. Já a adsorção química, ocorre quando as moléculas de adsorvato ligam-se à superfície do adsorvente, ocorrendo troca de elétrons. A entalpia de adsorção (ΔH°_{ads}), na quimiossorção varia de -50 a -400 kJ/mol, enquanto na fisiossorção a ΔH°_{ads} varia de -20 a -30 kJ/mol. (ARNAUT; FORMOSINHO; BURROWS, 2007). A adsorção química conduz à formação de uma monocamada de adsorvato na superfície de um sólido. Um maior número de camadas de adsorvato ocorre através da adsorção física (GOMES, 1999). O tipo de adsorção que ocorre num determinado sistema adsorvato/adsorvente depende da natureza do adsorvato e do adsorvente, da reatividade e da área superficial do adsorvente e da temperatura e pressão de adsorção (BANSAL; GOYAL, 2005).

De acordo com Do (1998), a separação por adsorção baseia-se em de três mecanismos distintos: efeito estérico ou espacial, o equilíbrio e mecanismos cinéticos. No mecanismo de separação por efeito estérico, o sólido poroso tem poros com dimensões tais que permitem a passagem das moléculas pequenas e impedem a passagem das moléculas grandes. O mecanismo de equilíbrio é baseado nos sólidos que possuem capacidades diferentes para acomodar diferentes espécies, em que a espécie com maior afinidade pelo adsorvente é preferencialmente removida pelo mesmo. O mecanismo cinético baseia-se nas diferentes taxas de difusão das espécies distintas presentes para o poro; portanto, controlando o tempo de exposição a espécies que apresentam uma taxa de difusão mais elevada são preferencialmente removidas pelo sólido.

A porosidade do adsorvente e um dado processo de adsorção é uma variável crítica. Para a escolha de um bom adsorvente, deve-se atentar para dois aspectos conjuntos, a sua capacidade de adsorção e a cinética do mesmo. Um material adsorvente com boa capacidade de adsorção, mas cinética lenta não é o ideal, uma vez que o adsorvato leva um tempo muito longo para atingir o interior das partículas e assim, o equilíbrio. Isto significa um longo tempo de residência na coluna, portanto, um baixo volume de produção. Por outro lado, um sólido com cinéticas rápidas, mas baixa capacidade de adsorção, também não é o ideal, pois é necessária uma grande quantidade de sólido para uma dada taxa de transferência (DO, 1998).

A capacidade de adsorção é a característica mais importante de um adsorvente. Ela é definida como a quantidade de adsorvato adsorvida por unidade de adsorvente. Vários fatores influenciam a capacidade de adsorção, como características dos poros, área de contato, capacidade de troca iônica, pH do meio, grupos funcionais e temperatura (FEBRIANTO *et al.*, 2009). A quantidade de adsorvato adsorvida na superfície do adsorvente pode ser calculada pela equação (3.1):

$$q_e = \frac{(C_i - C_f)v}{m} \quad (3.1)$$

em que q_e (mg/g) é a capacidade de adsorção, C_i e C_f (mg/L) são as concentrações de adsorvato antes e após a adsorção, respectivamente; v (L) é o volume de solução e m (g) a massa de adsorvente aplicada.

3.5.1. Modelos Cinéticos:

Com base na capacidade de adsorção dos sólidos é possível ajustar os dados da adsorção a um modelo cinético de adsorção para cada sistema adsorvente/adsorvato

específico. Prever a taxa com que a adsorção ocorre para um dado sistema é, provavelmente, o fator mais importante no modelo de adsorção. Dessa forma, o tempo de residência do adsorvato e as dimensões do reator são controlados pela cinética do sistema. (HO, Y.-S., 2006a)

Vários processos de adsorção de poluentes foram estudados com a tentativa de encontrar uma explicação adequada para os mecanismos e cinéticas para escolha de soluções ambientais. A fim de investigar os mecanismos de adsorção, vários modelos cinéticos foram sugeridos. Numerosos modelos cinéticos descreveram a ordem de reação de sistemas de adsorção baseados na concentração da solução (HO, Y.-S., 2006a).

3.5.1.1. Modelo de Pseudoprimeira Ordem

A equação cinética mais amplamente utilizada é a equação empírica de Lagergren proposta no final do século 19 para descrever a cinética de adsorção de soluto na interface sólido-solução. Essa equação foi associada, intuitivamente, ao modelo de ocupação de um sítio de adsorção em que a cinética é regida por uma reação superficial, por isso também conhecida como equação cinética de pseudoprimeira ordem (**PPO**) (RUDZINSKI; PLAZINSKI, 2006). Ela descreve a taxa de adsorção com base na capacidade de adsorção.

De acordo com o modelo de **PPO**, a taxa de variação da adsorção de um dado adsorvato com o tempo é diretamente proporcional à diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade adsorvida em um dado tempo. As equações diferencial (3.2) e não linear (3.3) desse modelo são expressas a seguir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (3.2)$$

$$q_t = q_e (1 - e^{(-k_1 t)}) \quad (3.3)$$

em que q_e e q_t (mg/g) representam as quantidades de adsorvato adsorvidas no equilíbrio e no instante t (min). E k_1 (min^{-1}) representa a constante de adsorção de **PPO**.

A integração da equação (3.2), fornece a equação (3.4) linearizada:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3.4)$$

A aplicação dessa equação para os dados experimentais fornece, através da regressão linear, os coeficientes linear e angular que correspondem aos valores de q_e e k_1 respectivamente. Nesse caso é necessário fazer uma estimativa para q_e . Esse valor pode ser estimado através do estudo de equilíbrio de adsorção.

3.5.1.2. Modelo de Pseudosegunda Ordem

Mais recentemente, evoluiu-se o modelo de pseudoprimeira ordem com a sua generalização para o modelo de ocupação de dois sítios de adsorção, denominando a equação cinética de pseudosegunda ordem (**PSO**). (RUDZINSKI; PLAZINSKI, 2006). Foram desenvolvidas diversas equações para representar o modelo de **PSO**, mas o mais usual é o modelo proposto por Ho e McKay (2000). De acordo com esse modelo, a taxa de variação da adsorção de um dado soluto com o tempo é diretamente proporcional ao quadrado da diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade adsorvida em qualquer tempo. Sendo representada pela equação diferencial (3.5) ou pela equação não linear (3.6):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3.5)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (3.6)$$

em que q_e e q_t (mg/g) são as quantidades de adsorvato adsorvidas no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente. E k_2 (min^{-1}) é a constante de adsorção de PSO.

A integração da equação (3.5) fornece a equação (3.7):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3.7)$$

A aplicação dessa equação para as condições iniciais ($t = 0$) e para cada tempo fornece, através da regressão linear para os dados experimentais ajustados e a partir dos coeficientes linear e angular, os valores q_e e k_2 .

A vantagem da utilização deste modelo é que não há nenhuma necessidade de se conhecer a capacidade de adsorção no equilíbrio a partir de experimentos, pois essa pode ser calculada a partir do modelo.

Nos últimos anos, a expressão de **PSO** tem sido amplamente aplicada para a adsorção de poluentes, tais como íons metálicos, corantes, herbicidas, óleos e substâncias orgânicas, a partir de soluções aquosas. (HO, Y.-S., 2006a)

3.5.1.3. Modelo de Pseudo Ordem n

Generalizando o modelo proposto por Lagergren para um modelo cinético de pseudo-ordem n (**PON**), obtêm-se a equação diferencial (3.8) a seguir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_n (q_e - q_t)^n \quad (3.8)$$

em que q_e e q_t (mg/g) são as quantidades de adsorvato adsorvidas no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente; n é a ordem da reação e k_n (min^{-1}) é a constante de adsorção de **PON**.

Posterior ao proposto por Ho e McKay (HO, Y. S.; MCKAY, 2000), Özer (2007) sugeriu que a constante de velocidade e a ordem de reação fossem calculadas diretas, em vez de assumir valores para a ordem de reação. Nesse caso, o modelo dependerá do número de sítios ativos do adsorvente (CARONI *et al.*, 2009). A fim de determinar esses parâmetros a equação (3.8) foi integrada e obteve-se a equação (3.9) não linear:

$$q_t = q_e - \left[(n-1)k_n t + q_e^{(1-n)} \right]^{1/(1-n)} \quad (3.9)$$

Essa equação também pode ser encontrada na literatura (TSENG *et al.*, 2014) da seguinte forma (Equação (3.10)):

$$\frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{1}{\left[1 + (n-1)q_e^{(n-1)}k_n t \right]^{1/(n-1)}} \quad (3.10)$$

Esse método é considerado um método simples para a determinação dos parâmetros cinéticos e permite descrever os processos de adsorção mais precisamente do que com o uso tradicional dos modelos de **PPO** e **PSO** (TSENG *et al.*, 2014).

3.5.1.4. Modelos PPO e PSO: Comparação entre os métodos Linear e Não Linear

Devido a sua simplicidade, o modelo de regressão linear é o mais comumente utilizado no teste de qualidade de ajuste de um modelo cinético para um conjunto de dados experimentais. Um modelo é indicado como o modelo que melhor se ajusta aos dados com base nas funções de erro (em geral, o modelo que apresenta maior valor de coeficiente de correlação) e, posteriormente, é usado o método dos mínimos quadrados para encontrar os parâmetros cinéticos dos modelos (CHOWDHURY; SAHA, 2011).

Vários estudos têm sido feitos a fim de comparar modelos não lineares e lineares das cinéticas de **PPO** e **PSO**. Em um estudo de adsorção do corante Safranina em casca de arroz, Chowdhury e Saha (2011), ajustaram os modelos cinéticos de adsorção de **PPO** e **PSO**, não lineares e lineares aos dados obtidos experimentalmente e compararam os resultados utilizando funções estatísticas de erro para comprovar o modelo e a forma (linear ou não linear) que melhor se ajustou aos dados experimentais. Os autores demonstraram com os resultados que para o modelo de **PSO**, as formas linearizadas alteraram os valores dos parâmetros e as funções de erro deram valores diferentes. Chowdhury e Saha (2011), justificam que essa diferença se deve à variação da estrutura de distribuição de erro para as

diferentes equações lineares. Já para o modelo de **PPO**, atentando para o fato de que o valor de q_e usado para ajustar a forma linear é um valor obtido a partir do estudo de equilíbrio de adsorção, o coeficiente de correlação foi igual a 0,941 (um valor que pode ser considerado bom, já que está próximo de 1), porém os valores obtidos para as outras cinco funções de erro analisadas foram muito elevados, o que sugere que a equação usada não foi um bom ajuste para os dados experimentais. Em contradição, os resultados das mesmas funções de erro obtidas para a forma não linear demonstraram que esse modelo teve um bom ajuste aos dados.

Ho (2006b) mostra em seu artigo quatro equações de linearização do modelo Ho e McKay (2000) de **PSO**. Essas equações podem ser visualizadas na Tabela 3.6. Nota-se que existem quatro formas distintas de linearização desse modelo o que fornece estimativas diferentes para os parâmetros k (constante cinética de adsorção), q_e (capacidade de adsorção experimental no equilíbrio) e h (taxa de adsorção inicial). A equação linear mais utilizada é a do “Tipo 1” da tabela (HO, Y.-S., 2006b).

Tabela 3.6: Diferentes fórmulas de linearização do modelo Ho e McKay (2000) de PSO.

Tipo	Fórmula Linear	Gráfico	Parâmetros
Tipo 1	$\frac{t}{qt} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e}t$	$\frac{t}{q_t}$ versus t	$q_e = \frac{1}{b}$ $k = \frac{b^2}{a}$ $h = \frac{1}{a}$
Tipo 2	$\frac{1}{q_t} = \left(\frac{1}{kq_e^2}\right)\frac{1}{t} + \frac{1}{q_e}$	$\frac{1}{q_t}$ versus $\frac{1}{t}$	$q_e = \frac{1}{a}$ $k = \frac{a^2}{b}$ $h = \frac{1}{b}$
Tipo 3	$q_t = q_e - \left(\frac{1}{kq_e}\right)\frac{q_t}{t}$	q_t versus $\frac{q_t}{t}$	$q_e = a$ $k = \frac{-1}{ab}$ $h = \frac{-a}{b}$
Tipo 4	$\frac{q_t}{t} = kq_e^2 - kq_e q_t$	$\frac{q_t}{t}$ versus q_t	$q_e = \frac{-a}{b}$ $k = \frac{b^2}{a}$ $h = a$

Fonte: (HO, Y.-S., 2006b)

Com o ajuste dos tipos de linearização dos modelos de Ho e McKay (2000) para os dados experimentais, Ho (2006b) mostrou efeitos significativos no cálculo dos parâmetros, obtendo, apesar de um coeficiente de correlação próximo à unidade, valores diferentes para os mesmos. Concluindo que “as transformações do modelo de **PSO** não linear, para formas lineares alteram a sua estrutura de erro e podem também violar a variância do erro e a normalidade pressupostos no método dos mínimos quadrados” (Ho, 2004 apud HO, 2006a).

Em outro artigo, Lin e Wang (2009), também citam várias equações de linearização para os modelos, apresentando, assim como Ho (2006b), quatro equações de linearização para o modelo de **PSO** e duas equações para o modelo de **PPO**. Essas equações estão descritas na

Tabela 3.7. Eles também notaram a diferença nos valores obtidos para os parâmetros ao usarem o modelo não linear e os modelos lineares para o modelo de **PSO**. Já para o modelo de **PPO**, os resultados dos parâmetros para as equações lineares foram os mesmos bem como as funções de erro analisadas, porém em comparação com o mesmo modelo não linear, nota-se uma diferença significativa nos valores dos parâmetros obtidos e suas funções de erro foram bem melhores, o que ainda sim, sugere que o modelo não linear pode ser considerado o melhor modelo a ser usado.

Tabela 3.7: Diferentes fórmulas de linearização do modelo de **PPO**.

Tipo	Fórmula Linear	Gráfico
Tipo 1	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	$\ln(q_{e,\text{exp}} - q_t)$ versus t
Tipo 2	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2,303}\right)t$	$\log(q_{e,\text{exp}} - q_t)$ versus t

Fonte: (LIN; WANG, 2009)

Outros estudos comparativos do modelo de **PSO** linear e não linear concluíram que o modelo não linear é o modelo mais adequado (EL-KHAIARY; MALASH; HO, 2010; KARADAG *et al.*, 2007; KUMAR, 2007). Kumar (2007) comparou ainda o modelo de Ho e McKay (2000) com outros modelos de **PSO** desenvolvidos na literatura, notando que os valores obtidos pelo modelo não linear de Ho e McKay (2000) se aproximam dos valores obtidos para o modelo não linear de Blanchard, Maunaye e Martin (1984), mas, quando comparados os modelos linearizados de ambos, obtiveram valores distintos para os parâmetros. Com isso, concluiu que “o simples processo de linearização pode afetar seriamente a teoria cinética de adsorção” (KUMAR, 2007).

Sendo assim, efeitos significativos são notados nos cálculos dos parâmetros, em uma análise linear do modelo cinético de **PSO**, o que impedem a determinação dos mesmos. Na linearização do modelo de **PPO**, apesar de obter valores idênticos para os parâmetros e funções de erros, essas quando comparada às mesmas funções para o modelo não linear, possuem valores inferiores, além disso é necessária uma estimativa inicial para q_e , logo a melhor opção para analisar esse modelo é utilizando a não linearização do mesmo.

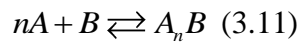
Os estudos citados mostram as complexidades em estimar os parâmetros cinéticos para o modelo de **PSO** e de se obter um bom ajuste dos dados para o modelo de **PPO** utilizando a técnica de linearização. Sendo assim, o método linear nem sempre é adequado para prever a cinética de melhor ajuste para um conjunto de dados experimentais particulares e não serve

para fornecer uma compreensão fundamental da cinética dos sistemas de adsorção, podendo resultar em uma conclusão incorreta. (CHOWDHURY; SAHA, 2011)

3.5.2. Isotermas de Adsorção

“A isoterma de adsorção é o método mais amplamente utilizado para representar os estados de equilíbrio de um sistema de adsorção” (BANSAL; GOYAL, 2005). O equilíbrio de adsorção isotérmica expressa a relação específica entre a concentração de adsorvato e o seu grau de acumulação sobre a superfície adsorvente à temperatura constante (AKHTAR *et al.*, 2007).

As isotermas são uma forma de obter uma avaliação quantitativa de um processo de adsorção (DE BRITO *et al.*, 2012). Geralmente, o equilíbrio entre o soluto e o adsorvente é representado por uma única isoterma de adsorção. E esse equilíbrio pode ser representado através da seguinte reação:



em que B representa o adsorvente puro, A o soluto (adsorvato) que se pretende adsorver, presente no meio em estudo e A_nB o soluto na superfície do adsorvente.

Esse é, portanto, o método mais amplamente utilizado para representar os estados de equilíbrio de um sistema de adsorção. Através dele é possível obter informações úteis sobre o adsorvato, o adsorvente, e o processo de adsorção (BANSAL; GOYAL, 2005).

Um número muito grande de estudos já foi realizado utilizando os conceitos de isotermas e ao mesmo tempo várias tentativas foram feitas a fim de adequar às isotermas de adsorção, porém, até o momento, nenhuma equação que se ajustasse a todos os dados de adsorção foi desenvolvida. (BANSAL; GOYAL, 2005).

A isoterma experimental é fundamental para quantificar a capacidade de adsorção e assim, tirar conclusões tais como o adsorvente mais adequado e para a determinação preliminar das necessidades de dosagem de adsorvente. Sendo assim, a isoterma é essencial na análise e projeto de sistemas de adsorção.

Existem diversos modelos de isotermas, dentre eles as isotermas de Langmuir e de Freundlich são mais usualmente relatadas na literatura para a avaliação da relação de adsorção adsorvente/adsorvato. Outro modelo de isoterma que vem sendo amplamente utilizado é a isoterma de Sips.

3.5.2.1. Isoterma de Langmuir

Do ponto de vista teórico, a equação de Langmuir é a primeira isoterma de adsorção desenvolvida. A maioria das equações desenvolvidas posteriormente foi baseada nesta equação (BANSAL; GOYAL, 2005).

De acordo com Vasques (2010), a isoterma de Langmuir considera que, no processo de adsorção, a reação química pode ocorrer entre o adsorvato e os sítios ativos do adsorvente. Em uma adsorção química, a adsorção máxima corresponde a uma monocamada completa. Este modelo permite avaliar a capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente e estimar a constante relacionada ao equilíbrio de adsorção.

Os pressupostos do modelo de Langmuir são: (i) as moléculas devem ser adsorvidas em pontos discretos da superfície, chamados de sítios de adsorção; (ii) cada sítio deve manter apenas uma molécula adsorvida; (iii) a quantidade de adsorção máxima possível corresponde à monocamada em superfície homogênea; e (iv) a superfície do adsorvente deve ser completamente uniforme do ponto de vista energético.

A equação que descreve o modelo de Langmuir (Equação (3.12)) apresenta uma relação entre a quantidade de adsorvato adsorvida por grama de adsorvente (q_e) e a concentração da solução no equilíbrio (C_e).

$$q_e = Q_{MAX} \left[\frac{bC_e}{(1+bC_e)} \right] \quad (3.12)$$

em que Q_{MAX} (mg/g) representa a capacidade máxima de adsorção, C_e (mg/L) equivale à concentração da solução no equilíbrio e b é o parâmetro de afinidade (constante de Langmuir).

O parâmetro b representa a afinidade do soluto com o adsorvente, o maior valor de b está associado à maior afinidade do adsorvato com os sítios de adsorção (DE BRITO *et al.*, 2012).

A linearização da equação (3.12) fornece a equação (3.13):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_{MAX}b} + \frac{C_e}{Q_{MAX}} \quad (3.13)$$

A regressão linear para os dados experimentais ajustados pela equação (3.11) fornece os coeficientes linear e angular, $1/Q_{MAX}b$ e $1/Q_{MAX}$, respectivamente, e através deles é possível obter os valores de Q_{MAX} e b . O coeficiente de correlação (R^2) indica o quanto os pontos obtidos se ajustam a reta, ou seja, valores de R^2 próximos ou iguais a 1 indicam que o modelo adotado descreve bem o processo de adsorção.

A equação (3.12) é a primeira equação de isoterma de adsorção teoricamente desenvolvida, e ela foi representada usando abordagens termodinâmicas e estatísticas. Vários pesquisadores utilizaram e, ainda, utilizam essa equação para dados experimentais, mas alguns desvios são frequentemente observados. (BANSAL; GOYAL, 2005)

Uma das características da isoterma de Langmuir é a definição de um fator adimensional, R_L apresentado na equação (3.14). Este fator indica o perfil da isoterma e se o processo é favorável ou desfavorável (LANGMUIR, 1918). A adsorção é considerada favorável se ($0 < R_L < 1$), desfavorável se ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$) e irreversível ($R_L = 0$).

$$R_L = \frac{1}{1 + (bC_i)} \quad (3.14)$$

em que C_i é a concentração inicial da solução contendo o soluto.

Embora a equação da isoterma de Langmuir tenha sua importância limitada para a interpretação dos dados de adsorção devido ao seu caráter idealizado, ela ainda tem fundamental importância para representar alguns equilíbrios de adsorção. Seu fundamento forneceu uma boa base para a derivação de outros, mais complexos, modelos. Os pontos fracos desse modelo são “as premissas de que os sítios de adsorção em superfícies sólidas são energeticamente homogêneos e que não há interações laterais entre as moléculas” (BANSAL; GOYAL, 2005).

3.5.2.2. Isotermas de Freundlich

A isoterma de Freundlich supõe que a adsorção do adsorvato ocorre sobre uma superfície heterogênea por adsorção em multicamada, diferentemente da isoterma de Langmuir. Este modelo pode ser testado pela equação (3.15):

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3.15)$$

em que q_e (mg/g) representa a quantidade de soluto na fase sólida no equilíbrio; C_e (mg/L) é a concentração da solução no equilíbrio; k_F (mg/g) indica a capacidade de adsorção, relaciona a força de contato entre o adsorvente e o adsorvato; e n é o parâmetro que avalia a distribuição energética dos sítios de adsorção.

Se $n > 1$, a superfície do adsorvente é energeticamente heterogênea e supõe-se que os sítios de maior energia são os primeiros a serem ocupados. Se $n = 1$, a superfície tem todos os sítios ativos energeticamente homogêneos (ANAIA, 2008).

A linearização da equação (3.15) fornece a equação (3.16):

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3.16)$$

Através dos coeficientes angular e linear do gráfico de $\ln q_e$ versus $\ln C_e$ obtém-se o valor de K_F e de n . O coeficiente de correlação (R^2) indica o quanto os pontos obtidos se ajustam a reta, ou seja, valores de R^2 próximos ou iguais a 1 indicam que o modelo adotado descreve bem o processo de adsorção.

Essa isoterma foi uma forma de limitar a isoterma de Langmuir, sua equação é aplicável somente em faixas médias de pressão e vapor quando a adsorção envolve gases, e concentração quando a adsorção é em fase líquida. A equação tem maior importância para a quimiossorção, apesar de verificar-se em estudos que alguns dados de adsorção física, também se encaixam nesta equação. (BANSAL; GOYAL, 2005)

3.5.2.3. Isoterma de Sips

A isoterma de Sips é uma junção das isotermas de Langmuir e de Freundlich, por isso ela é conhecida também como isoterma de Langmuir-Freundlich. Esse nome é derivado do comportamento limite da equação. Em concentrações baixas de adsorvato a isoterma tem um comportamento semelhante ao de uma isoterma de Freundlich. E em altas concentrações de adsorvato, prevê uma capacidade de adsorção em monocamadas, característica da isoterma de Langmuir.

Os parâmetros da equação são essencialmente governados pelas condições de operação, tais como pH, temperatura e concentração de adsorvato. Esse modelo é representado pela equação (3.17):

$$q_e = Q_{\max} \frac{K_{eq} C_e^{n_s}}{1 + k_{eq} C_e^{n_s}} \quad (3.17)$$

em que q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio, Q_{\max} é a capacidade máxima de adsorção teórica, C_e é a concentração no equilíbrio, K_{eq} é constante de equilíbrio da reação de adsorção e n_s constante do modelo de Sips.

Outra forma para representar a equação do modelo de Sips é a equação (3.18):

$$q_e = Q_{\max} \frac{(bC_e)^{1/n}}{1 + (bC_e)^{1/n}} \quad (3.18)$$

em que b (L/mg) é constante da isoterma de Sips e n é o expoente do modelo de Sips.

A linearização da equação (3.18) fornece a equação (3.19):

$$\ln\left(\frac{q_e}{Q_{\max} - q_e}\right) = \frac{1}{n} \ln(C_e) + \frac{1}{n} \ln(b) \quad (3.19)$$

Através dos coeficientes angular e linear do gráfico de $\ln[q_e/(Q_{\max}-q_e)]$ versus $\ln C_e$ obtém-se os valores de b e de n

3.5.2.4. Parâmetros Termodinâmicos

3.5.2.4.1. Fórmula Geral

A espontaneidade da adsorção pode ser indicada pela energia de Gibbs (ΔG°). Quanto mais negativo for o valor de ΔG° mais favorável energeticamente é o processo de adsorção (LIU, 2009). De acordo com Calvete et al (2009), a variação da energia livre de Gibbs (ΔG° , KJmol^{-1}), variação de entalpia (ΔH° , KJmol^{-1}) e a variação da entropia (ΔS° , $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$) podem ser determinadas pelas seguintes equações:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (3.20)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_a) \quad (3.21)$$

Os valores termodinâmicos fornecem uma visão sobre o tipo e o mecanismo de um processo de adsorção. O valor positivo de ΔH° infere que a adsorção seria um processo endotérmico (absorve calor do meio), logo o aumento da temperatura favorece esse processo e um valor negativo de ΔH° infere que o processo é exotérmico (libera calor para o meio), sendo assim o processo é favorecido pela diminuição da temperatura. O baixo valor de ΔS° , muitas vezes significa que não houve nenhuma mudança notável na entropia durante a adsorção e ao contrário disso, um alto valor de ΔS° reflete o aumento na desordem na interface sólido-solução durante o processo de adsorção. (LIU, 2009)

Após a combinação das equações (3.20) e (3.21), têm-se a equação (3.22):

$$\ln(K_a) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} \quad (3.22)$$

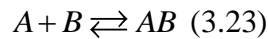
em que R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$), T é temperatura absoluta (K) e K_a representa a constante de equilíbrio da isoterma de adsorção.

Os valores de ΔH° e ΔS° podem ser calculados a partir da inclinação e intercepto da reta obtida por regressão linear dos dados experimentais de $\ln(K_a)$ versus $1/T$ (CALVETE *et al.*, 2009).

3.5.2.4.2. Isoterma de Langmuir

Os parâmetros termodinâmicos são mais comumente calculados utilizando a constante de Langmuir (K_L). Liu (2009) questionou o uso da constante de Langmuir (b ou K_L) como constante de equilíbrio para o cálculo de ΔG° pela equação devido ao fato da constante de equilíbrio ser adimensional enquanto que a constante de Langmuir possui dimensões (L/mol). Sendo assim, ele propôs uma forma de calcular o ΔG° do processo de adsorção e testou a equação fornecida. O raciocínio realizado pelo autor será apresentado abaixo.

Retomando a equação (3.11) descrita anteriormente, porém da seguinte forma:



em que A representa as moléculas livres de adsorvato em solução, B os sítios do adsorvente desocupados e AB os sítios ocupados. Descreveu-se o equilíbrio termodinâmico (K_a) da seguinte forma:

$$K_a = \frac{a_{AB}}{a_A a_B} \quad (3.24)$$

em que a_{AB} , a_A e a_B são as atividades dos sítios do adsorvente ocupados, do adsorvato em solução e dos sítios do adsorvente desocupados, respectivamente.

Como as atividades dos sítios ocupados e desocupados são iguais, a equação (3.24) pode ser simplificada da seguinte forma:

$$K_a = \frac{\theta_e}{(1-\theta_e)a_e} \quad (3.25)$$

em que θ_e é a fração da superfície coberta no equilíbrio e a_e é a atividade do adsorvato em solução, no equilíbrio. Relacionou a atividade do adsorvato com a concentração molar do mesmo (C_e) da seguinte forma:

$$a_e = \gamma_e \frac{C_e}{C_s} \quad (3.26)$$

em que γ_e é o coeficiente de atividade no equilíbrio da adsorção, e C_s é a concentração molar inicial de adsorvato na solução de referência, que é igual a 1 mol/L, e assim:

$$a_e = (\gamma_e C_e) (1 \text{ mol}^{-1}) \quad (3.27)$$

Substituindo a equação (3.27) na equação (3.25), obtêm-se a equação (3.28):

$$K_a = \frac{\theta_e}{(1-\theta_e)\gamma_e C_e} (1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) \quad (3.28)$$

Neste estudo de adsorção, θ_e é definido como:

$$\theta_e = \frac{q_e}{q_{\max}} \quad (3.29)$$

Inserindo a equação (3.29) na equação da isoterma de Langmuir, equação (3.12), tem-se:

$$K_L = \frac{\theta_e}{(1-\theta_e)C_e} \quad (3.30)$$

A comparação da equação (3.28) com a equação (3.30), mostra que

$$K_a = \frac{K_L}{\gamma_e} (1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) \quad (3.31)$$

Substituindo K_a da equação (3.21) na equação (3.31):

$$\Delta G^o = -RT \ln \left[\frac{K_L}{\gamma_e} (1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) \right] \quad (3.32)$$

Os adsorvatos estudados na literatura podem ser divididos em dois grandes grupos de acordo com suas características de carga, ou seja, as espécies como os íons de metais pesados e espécies neutras ou com cargas fracas como os compostos orgânicos. De acordo com a Lei de Debye-Huckel, γ_e é função da força iônica (I_e) do soluto no estado de equilíbrio de adsorção e a carga (z) transportada pelo soluto.

$$\log \gamma_e = -Az^2 I_e^{1/2} \quad (3.33)$$

De acordo com a equação (3.33), para adsorvatos neutros ou com cargas fracas, a equação (3.32) retorna para:

$$\Delta G^o \approx -RT \ln \left[K_L (1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) \right] = -RT \ln K_L \quad (3.34)$$

Isto implica que para adsorvatos neutros ou adsorvatos com carga fraca, a constante de equilíbrio de Langmuir (K_L) com unidade de L/mol pode ser utilizada para a determinação de ΔG^o . No entanto, para adsorvatos carregados (por exemplo, íons multivalentes), a lei de Debye-Huckel limitada, a lei extensa de Debye-Huckel, a equação de Davies e do modelo de interação específica de íons todos mostram que os coeficientes de atividade de adsorvatos carregados são regulados por interações iônicas e o valor do coeficiente de atividade de um adsorvato é menor que a unidade e diminui à medida que a concentração da solução aumenta. Neste caso, apenas para uma solução diluída de adsorvato carregado seria insignificante e o coeficiente de atividade seria próximo à unidade.

3.5.2.4.3. Isoterma de Sips

Liu et al (2003) desenvolveram uma equação para o cálculo dos parâmetros termodinâmicos. O raciocínio feito para a determinação da equação foi citado e explicado no artigo de Liu e Liu (2008) da forma como descrita abaixo.

Considerando a reação total de adsorção como uma simples mudança no estado do adsorvato, ou seja:



em que C e C_{ads} é a concentração molar de adsorvato inicial e a concentração molar do adsorvato no tempo t , respectivamente, e $\Delta G^{o'}$ é a variação da energia livre de Gibbs devido ao processo de adsorção. Considerando a equação de $\Delta G^{o'}$ expressa da seguinte forma:

$$\Delta G^{o'} = \Delta G^o - n_L RT \ln C \quad (3.36)$$

em que n_L é um coeficiente positivo.

Evidências demonstram que a verdadeira força motriz de sorção é a diferença entre a quantidade adsorvida por unidade de adsorvente (q_e) a uma dada concentração de adsorvato e a quantidade teórica que pode ser adsorvida por unidade de adsorvente (Q_{max}); e esta força motriz vai desaparecendo à medida que a adsorção se aproxima do seu estado de equilíbrio. Como a adsorção prossegue, a força motriz diminui e a resistência à adsorção aumenta. Esta é uma consideração razoável de que a alteração global da energia livre do processo de adsorção (ΔG) que aumenta com o aumento da resistência à adsorção e diminui com o aumento da força motriz da reação de adsorção. Propondo então que a alteração global da energia livre de reação de adsorção deve ser formulada como função da força motriz e da resistência, de modo que:

$$\Delta G = \Delta G^{o'} + RT \ln \frac{\text{Resistência}}{\text{Força_Motriz}} \quad (3.37)$$

Considerando que Q_{max} e q_e representam a atual força motriz do processo de adsorção, uma maior diferença entre essas capacidades, conduz a um menor valor de ΔG . Portanto a equação (3.37) pode ser escrita como:

$$\Delta G = \Delta G^{o'} + RT \ln \frac{q_e}{Q_{m\acute{a}x} - q_e} \quad (3.38)$$

A equação (3.38) mostra que quando $q_e = 0,5Q_{max}$, $\Delta G^{o'}$ é igual a ΔG . Substituindo a equação (3.38) na equação (3.36):

$$\Delta G = \Delta G^o + n_L \ln C + RT \ln \frac{q_e}{Q_{\max} - q_e} \quad (3.39)$$

Quando a adsorção atinge o equilíbrio, ΔG é zero. Assim:

$$0 = \Delta G^o + n_L \ln C + RT \ln \frac{q_e}{Q_{\max} - q_e} \quad (3.40)$$

em que C_e , q_e e Q_{\max} são os respectivos valores de C , q_e e Q_{\max} no equilíbrio. Alterando a equação para q_e , tem-se:

$$q_e = Q_{\max} \frac{C_e^{n_L}}{e^{\Delta G^o/RT} + C_e^{n_L}} \quad (3.41)$$

Rearranjando a equação (3.41):

$$q_e = Q_{\max} \frac{C_e^{n_L}}{K_{ads} + C_e^{n_L}} \quad (3.42)$$

em que

$$K_{ads} = e^{\Delta G^o/RT} \quad (3.43)$$

A equação (3.42) tem a mesma formulação da equação da isoterma de Sips (3.17). Análogo à reação química, a constante de equilíbrio termodinâmico para a reação de adsorção (k_{eq}) pode ser definida como:

$$k_{eq} = e^{-\Delta G^o/RT} \quad (3.44)$$

Comparando as equações (3.43) e (3.44) pode-se dizer que:

$$k_{ads} = \left(\frac{1}{k_{eq}} \right) \quad (3.45)$$

A equação (3.45) revela o significado físico real de k_{ads} . Deve-se salientar que a substituição da equação (3.45) na equação (3.42) conduz a equação da isoterma de Sips, equação (3.17). Demonstra-se aqui que a isoterma de Sips também pode ser obtida a partir da abordagem termodinâmica, como discutido acima.

3.5.2.5. Isoterma de Langmuir e Isoterma de Freudlich: Comparação entre os métodos Linear e Não Linear

Através das isotermas obtêm-se dados físico-químicos fundamentais para avaliar a aplicabilidade do processo de adsorção como uma operação unitária. As equações isotérmicas descrevem o equilíbrio de adsorção. Os parâmetros dessas equações expressam as

propriedades da superfície e a afinidade do adsorvato ao adsorvente, a pH e temperatura fixos. Dessa forma, é necessária uma descrição matemática precisa da isoterma de equilíbrio, de preferência, com base num mecanismo de adsorção correto. (HO, Y. S.; PORTER; MCKAY, 2002)

“A precisão de um modelo de isoterma é geralmente uma função do número de parâmetros independentes do modelo, enquanto a sua popularidade, em relação ao processo de aplicação, é geralmente uma função da sua simplicidade.” (MALEK; FAROOQ, 1996). Até recentemente, para a maioria das equações isotérmicas, modelos não lineares foram desenvolvidos para simplificar a aplicação das mesmas a dados experimentais e, ainda hoje, é muito utilizado o coeficiente de correlação para determinar a melhor isoterma.

Vários estudos vêm sendo realizados a fim de mostrar a aplicabilidade dos modelos de isotermas linearizados. São feitas comparações dos parâmetros obtidos por regressão linear e os parâmetros obtidos pelos modelos não lineares de uma mesma isoterma.

Ghodbane et al (2008) fizeram um estudo de adsorção de cádmio em casca de eucalipto, calcularam os parâmetros isotérmicos utilizando as cinco equações linearizadas e a equação não linear do modelo de Langmuir e a equação linear e a não linear do modelo de Freundlich (Tabela 3.8). Eles também estimaram o melhor modelo e compararam os parâmetros obtidos por cada um deles. Na comparação das formas lineares e não linear, eles concluíram, de uma forma geral, que os parâmetros obtidos tinham valores distintos. E comparando os coeficientes de correlação das formas lineares para definir o modelo que melhor se ajustava aos dados, notaram que em relação a duas formas lineares de Langmuir, a de Freundlich possuía melhor ajuste, porém quando esse foi comparado com as outras formas do modelo de Langmuir, a isoterma de Langmuir se ajustava melhor. Sendo assim, no caso do uso de apenas uma das formas lineares, o que é mais usual, poderiam tirar conclusões inequívocas. Logo, concluíram que a melhor forma de determinar os parâmetros é através das formas não lineares dos modelos.

Tabela 3.8: Formas não lineares e lineares das Isotermas de Freundlich e Langmuir.

Isoterma	Forma não linear	Forma Linear	Gráfico
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	$\ln q_e$ versus $\ln C_e$
Langmuir - 1		$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{bQ_{\max}} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_{\max}}$	$1/q_e$ versus $1/C_e$
Langmuir - 2		$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_{\max}} C_e + \frac{1}{Q_{\max} b}$	C_e/q_e versus C_e
Langmuir - 3	$q_e = Q_{\max} \frac{bC_e}{1+bC_e}$	$q_e = -\frac{1}{b} \frac{q_e}{C_e} + Q_{\max}$	q_e versus q_e/C_e
Langmuir - 4		$\frac{q_e}{C_e} = -bq_e + bQ_{\max}$	q_e/C_e versus q_e
Langmuir - 5		$\frac{1}{C_e} = bQ_{\max} \frac{1}{q_e} - b$	$1/C_e$ versus $1/q_e$

Fonte: (GHODBANE *et al.*, 2008)

Wong et al (2004) também compararam os parâmetros obtidos por isotermas lineares e não lineares de mesmos modelos. Nesse caso, ao ajustarem os modelos linearizados aos dados experimentais e analisarem apenas os coeficientes de correlação obtidos, eles tinham como resposta um modelo. E ao analisarem funções de erro para os mesmos modelos não lineares, eles concluíram que na verdade o modelo que se ajustava melhor aos dados era o outro modelo, contradizendo o resultado obtido anteriormente. Logo, concluíram que uso apenas dos modelos linearizados pode resultar em uma falsa resposta, obtendo assim, parâmetros incorretos.

Ho, Porter e Mckay (2002) em um estudo de adsorção de níquel, cobre e chumbo em turfa, concluíram que, ao contrário dos resultados obtidos para o modelo de Langmuir, para o modelo de Freundlich os parâmetros isotérmicos obtidos pelo modelo linear produziram estimativas razoáveis dos valores obtidos por regressão não linear e o coeficiente de correlação do modelo linear forneceu uma boa estimativa da classificação da isoterma em relação às outras analisadas.

Outros estudos realizados por diversos autores (KARADAG *et al.*, 2007; KUMAR; PORKODI; ROCHA, 2008; KUMAR; SIVANESAN, 2006, 2007a, b; KUNDU; GUPTA, 2006) também demonstraram que a obtenção dos parâmetros isotérmicos apenas por regressão linear, em sua maioria, fornece resultados diferentes dos obtidos por regressão não linear. E concluíram que a correlação linear nem sempre é um bom parâmetro para a análise da isoterma de adsorção que melhor se adéqua aos dados, sendo necessária a análise de outras funções de erro para a escolha de um modelo mais adequado e correto.

Somente quando o modelo de isoterma de equilíbrio é termodinamicamente consistente e os dados em que o mesmo é aplicado concordam em estreita colaboração com

seus pressupostos, é possível atribuir qualquer significado físico para seus parâmetros. (MALEK; FAROOQ, 1996)

Otimizações não lineares, assim como para os modelos cinéticos, proporcionam parâmetros mais próximos aos reais, devido ao cálculo matemático mais rigoroso, apesar de ser mais complexo. Porém, ainda assim, estes parâmetros requerem uma avaliação da função de erro, a fim de avaliar a adequação da isoterma com os resultados experimentais.

3.5.2.6. Funções de Erro

Nos estudos dos parâmetros da isoterma, o processo de otimização requer uma função de erro capaz de avaliar o ajuste da isoterma aos dados experimentais de equilíbrio. A precisão das estimativas dos parâmetros que caracterizam as isotermas é dependente das funções de erro analisadas.

3.5.2.6.1. Valor Quadrático Médio (*RMS*)

Essa função é uma medida da variação não explicada pelo modelo. Ela analisa a diferença entre a capacidade de adsorção experimental ($q_{t,exp}$) e a capacidade de adsorção estimada pelo modelo ($q_{t,est}$). É obtida dividindo-se a raiz da soma de quadrados do erro pelo grau de liberdade (N). O *RMS* só deve ser utilizado como critério de comparação entre modelos quando as variáveis estão expressas na mesma unidade de medida. Ele é dado pela equação (3.46) (NUNES; FRANCA; OLIVEIRA, 2011):

$$RMS = \frac{\sqrt{\sum \left[\frac{(q_{t,est} - q_{t,exp})}{q_{t,exp}} \right]^2}}{N} \quad (3.46)$$

em que N corresponde o número de pontos experimentais. Quanto menor a diferença entre as capacidades de adsorção experimentais e calculadas, melhor é o modelo.

3.5.2.6.2. Coeficiente de correlação

Alternativamente, uma medida da concordância entre valores observados e preditos pode ser utilizada para avaliar qualidade do ajuste. O coeficiente de correlação é dado pela seguinte equação (HO, Y., 2006; HONG *et al.*, 2009):

$$R^2 = \frac{\sum \left(q_m - \bar{q}_e \right)^2}{\sum \left(q_m - \bar{q}_e \right)^2 + \sum \left(q_m - q_e \right)^2} \quad (3.47)$$

em que q_m (mg/g) é a capacidade de adsorção obtida pelo modelo de isoterma, q_e (mg/g) a capacidade de adsorção no equilíbrio obtida experimentalmente e \bar{q}_e (mg/g) é a média dos valores de q_e . Quanto maior o valor de R^2 significa que menor é a diferença entre as capacidades obtidas pelo modelo e experimentalmente e, sendo assim, melhor o ajuste do modelo aos dados.

3.5.2.6.3. Qui-Quadrado (χ^2)

O teste estatístico qui-quadrado é, basicamente a soma dos quadrados das diferenças entre os dados experimentais e os dados obtidos por cálculo a partir dos modelos, com cada quadrado dividido pelo valor obtido por cálculo através do modelo (MEENAKSHI; VISWANATHAN, 2007):

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_e - q_{e,m})^2}{q_{e,m}} \quad (3.48)$$

em que $q_{e,m}$ (mg/g) representa a capacidade de adsorção no equilíbrio obtido por cálculo a partir do modelo e q_e (mg/g) é a capacidade de adsorção no equilíbrio obtida experimentalmente.

Se os dados do modelo forem próximos aos dados experimentais, χ^2 será um número pequeno e, ao contrário disso, se forem muito diferentes, χ^2 será um número grande. Portanto, quanto menor o valor de χ^2 , melhor o modelo se ajusta aos dados.

3.6. Adsorção de Oxiânions e Cátions Metálicos em Soluções Aquosas por Materiais Sintetizados a partir de Celulose, Materiais Lignocelulósicos ou Quitosana

Os materiais lignocelulósicos são materiais que possuem em sua composição majoritariamente celulose, hemiceluloses e lignina. Após diversos tipos de processamentos que utilizam como matéria-prima materiais lignocelulósicos, os subprodutos desses se transformam em resíduos, denominados resíduos lignocelulósicos.

Resíduos lignocelulósicos incluem resíduos de madeira (serragem e papel moído) e resíduos agrícolas (por exemplo, bagaço de cana, farelo de trigo, palha de trigo, espiga de milho) (MIRETZKY; CIRELLI, 2010). Algumas das vantagens da utilização de resíduos de plantas para o tratamento de águas residuais incluem técnica simples, pouco processamento, baixo custo, grande disponibilidade e fácil regeneração (NGAH; HANAFIAH, 2008). No entanto, a aplicação, como adsorventes, de resíduos de plantas não tratadas podem, também, trazer vários problemas, tais como baixa capacidade de adsorção, baixa seletividade,

estabilidade física variável, aumento da demanda química (DQO) e biológica (DBO) de oxigênio e aumento de carbono orgânico total (COT), devido à liberação de compostos orgânicos solúveis contidos nos materiais vegetais (GABALLAH *et al.*, 1997).

Como alternativa para essas desvantagens, realiza-se modificações químicas nos resíduos lignocelulósicos, conferindo a esses materiais durabilidade estrutural adequada e a capacidade de adsorção eficiente para o poluente a ser removido. A modificação química pode ser usada para melhorar, de acordo com o interesse, algumas propriedades da biomassa, tais como para a celulose, muda-se o seu caráter hidrofílico ou hidrofóbico, a elasticidade, a capacidade de absorção de água, a capacidade de adsorção ou troca iônica, a resistência ao ataque microbiológico e a resistência térmica (SUN, R.-C., 2010).

Métodos de modificação utilizando diferentes tipos de agentes modificadores, tais como soluções de bases (hidróxido de sódio, bicarbonato de sódio, carbonato), sais minerais e ácidos inorgânicos (soluções de ácido clorídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico), orgânicos (soluções de ácido tartárico e ácido tioglicólico), compostos orgânicos (etilenodiamina, formaldeído, epícloridrina, metanol), oxidante (peróxido de hidrogênio), corante (Laranja reativo 13), com a finalidade de remover os compostos orgânicos solúveis, eliminar a coloração das águas/efluentes e aumentar a eficiência da adsorção dos íons metálicos, foram realizados por vários grupos de pesquisa (NGAH; HANAFIAH, 2008).

Alguns dos diversos tipos de materiais adsorventes produzidos a partir de celulose (O'CONNELL; BIRKINSHAW; O'DWYER, 2008) e de materiais lignocelulósicos (NGAH; HANAFIAH, 2008), seus agentes modificadores, suas capacidades de adsorção e aplicações no tratamento de águas contendo contaminantes metálicos foram revisados na literatura. As tabelas 3.9 e 3.10 apresentam alguns desses materiais. Como pode ser notado, existem poucas referências de celulose e materiais lignocelulósicos modificados para remoção de oxianions de metais pesados nesses artigos. Além disso, a maioria desses materiais tem aplicações somente para oxianions ou cátions metálicos isoladamente.

Existem poucos artigos referentes à síntese de materiais bifuncionalizados que podem ser aplicados, dependendo das condições do meio, para a remoção tanto de cátions quanto de oxianions, e também para a remoção de outros contaminantes aniônicos e catiônicos, como corantes, por exemplo.

Tabela 3.9: Materiais sintetizados a partir da celulose e suas aplicações na literatura como adsorvente de metais pesados.

Agente Modificador	Metal	Q _{max} (mg/g)	Referência
Anidrido Sucínico	Cd(II)	169	(GEAY <i>et al.</i> , 2000)
Ácido Cítrico	Cu (II)	24	(SWALLOW; HUME; MOREL, 1980)
	Pb(II)	83	
Acrilonitrila Hidroxilamina	Cu(II)	246	(SALIBA; GAUTHIER; GAUTHIER, 2004)
	Ni(II)	188	
Cisteína	Cu(II)	22	(AOKI <i>et al.</i> , 1999)
	Pb(II)	28	
	Ni(II)	8	
6-Bromo-6-deoxicelulose + Ácido Mercaptobutanodioico	Cu(II)	36	(AOKI <i>et al.</i> , 1999)
	Pb(II)	105	
	Ni(II)	0,93	
α -Tioglicerol	Cu(II)	2	
	Pb(II)	6	
	Ni(II)	10	
Metaperiodato de Sódio	Ni(II)	184	(MAEKAWA; KOSHIJIMA, 1984)
	Cu(II)	236	
Metaperiodato de Sódio e Ácido Hidroxâmico	Cu(II)	246	(MAEKAWA; KOSHIJIMA, 1990)
Anidrido Succínico e Trietilenotetramina	Cr(VI)	86,21	(GURGEL <i>et al.</i> , 2009)
Metacrilato de Glicidilo, N,N-metileno-bis-acrilamida, Dimetilamina	As(V)	200,3	(ANIRUDHAN; JALAJAMONY, 2010)

Oxiânions: Cr(VI), As(V). Cátions metálicos: Ni(II), Cu(II), Pb(II), Zn(II) e Cd(II). Fonte: Adaptado de (O'CONNELL; BIRKINSHAW; O'DWYER, 2008)

Tabela 3.10: Remoção de íons metálicos por materiais sintetizados a partir de materiais lignocelulósicos.

Material	Agente Modificador	Metal	Q _{max} (mg/g)	Referência
Casca de Arroz	Ácido Tartárico	Cu(II)	31,85	<i>Wong et al. (2003b)*</i>
		Pb(II)	120,48	
Serragem (madeira cedrus deodar)	Hidróxido de Sódio	Cd(II)	73,62	<i>Memon et al. (2007)*</i>
Serragem (<i>S. robusta</i>)	Formaldeido	Cr(VI)	3,6	<i>Baral et al. (2006)*</i>
Serragem (Álamo)	Ácido Sulfúrico	Cu(II)	13,95	<i>Acar e Eren (2006)*</i>
Casca de Ervilha	Ácido Sulfúrico	Pb(II)	29,14	<i>Li et al. (2006a)*</i>
		Cr(III)	7,67	
		Cu(II)	10,15	
Casca de Amendoim	Ácido Sulfúrico seguido por impregnação com prata	Cr(VI)	11,4	<i>Dubey e Gopal (2006)*</i>
Resíduos da Casca da Mandioca	Ácido Tioglicólico	Cd(II)	26,3	<i>Horsfall Jr. et al. (2006)*</i>
		Cu(II)	90,9	
		Zn(II)	83,3	
Farelo de Trigo	Ácido Sulfúrico	Cu(II)	51,5	<i>Özer et al. (2004)*</i>
		Cd(II)	101	<i>Özer e Pirinççi (2006)*</i>
Fibra Zimbro	Hidróxido de Sódio	Cd(II)	29,54	<i>Min et al. (2004)*</i>
Caule de Bananeira	Formaldeido	Pb(II)	91,74	<i>Noeline et al. (2005)*</i>
Pó de Cortiça			15,6	<i>Chubar et al. (2004)*</i>
			19,5	
		Cu(II)	18,8	
			18,0	
			19,0	
Espiga de Milho	Ácido Nítrico Ácido Cítrico	Cd(II)	19,3	<i>Leyva-Ramos et al. (2005)*</i>
			55,2	
Samambaia Aquática	Peróxido de de Hidrogênio – Cloreto Magnésio	Pb(II)	228	<i>Ganji et al. (2005)*</i>
		Cd(II)	86	
		Cu(II)	62	
		Zn(II)	48	
Resíduos de Cenoura	Ácido Clorídrico	Cr(III)	45,09	<i>Nasernejad et al. (2005)*</i>
		Cu(II)	32,74	
		Zn(II)	29,61	
Bagaço de Cana	Bicarbonato de Sódio	Cu(II)	114	<i>Junior et al. (2006)*</i>
		Pb(II)	196	
		Cd(II)	189	
		Cu(II)	139	
	Etilenodiamina Trietilenotetramina	Pb(II)	164	
		Cd(II)	189	
		Cu(II)	133	
		Pb(II)	313	
Nozes <i>Terminalia arjuna</i>	Cloreto de Zinco	Cr(VI)	28,43	<i>Mohanty et al. (2005)*</i>
		Ni(II)	-	
Fibra de Coco	Cloreto de Zinco	Hg(II)	-	<i>Namasivayam and Sangeetha (2006)*</i>

*Apud (NGAH; HANAFIAH, 2008) / Cátions metálicos: Cu(II), Pb(II), Cr(III), Zn(II) e Hg(II)/ Oxiânion: Cr(VI)

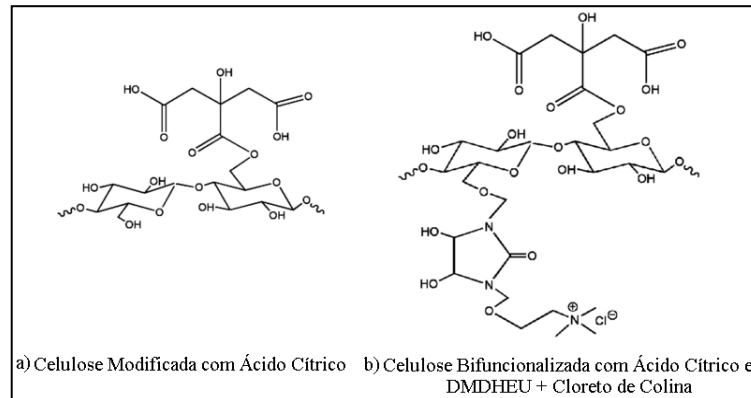
Em outro trabalho de revisão, referente ao uso de resíduos de coco modificados de diversas formas tais como, utilizando brometo hexadeciltrimetilamônio, funcionalizadas com cloreto de tiofosforila, com quitosana e um agente oxidante (compósito), inserção de poli(2-hidroxietil metacrilato), entre outras, e usados como adsorventes para o tratamento de água,

Bhatnagar et al (2010) citam diversos estudos de remoção de metais na forma catiônica e aniônica. Exemplos dos metais estudados nos trabalhos citados são o Cr(III), Cr(VI), Cd(II), Zn(II), Ni(II), Pb(II), Hg(II), As(III), As(V), Co(II), Hg(II) e Se(VI). As capacidades de adsorção têm uma variação muito grande e dependem do tipo de tratamento efetuado na biomassa do coco, do metal em estudo e da forma em que ele se encontra, catiônica ou aniônica. Para Cr(VI), Co(II), Ni(II) e Cu(II) as capacidades de adsorção citadas variaram em torno de 3,5-317,7 mg/g; 12,82 mg/g; 9,5-62,5 mg/g e 19-40 mg/g, respectivamente.

Outros trabalhos também apresentam estudos da remoção de metais de água a partir de celulose modificada. Exemplos desses artigos são: modificação química da celulose com etilenodiamina para a remoção de Cu (II), Ni(II) e Zn(II) (TORRES; FARIA; PRADO, 2006), preparação do compósito álcool polivinílico/celulose para a remoção de Fe(III) e Cu(II) (ÇİFCİ; KAYA, 2010), preparação de celulose nanomagnética para a adsorção de Hg(II), Cu(II) e Ag(I) (DONIA, A. M.; ATIA; ABOUZAYED, 2012); modificação química da celulose com anidrido maléico para a remoção de Hg (II) e corantes (ZHOU *et al.*, 2012); funcionalização da celulose com grupos amina e tiol para a adsorção de mercúrio (DONIA, AHMED M. *et al.*, 2014); e modificação de fibras de celulose com poli(N,N-dimetil aminoetil metacrilato) para a adsorção de F^- , AsO_2^- e AsO_4^{3-} (TIAN *et al.*, 2011).

Marshall e Waterlle (2006) sintetizaram adsorventes bifuncionalizados a partir de materiais lignocelulósicos, esses adsorventes contêm grupos ácido carboxílico e grupos amônio quaternário capazes de adsorver, simultaneamente, Cu^{2+} e CrO_4^{2-} . Eles modificaram casca de soja, bagaço de cana e espiga de milho, a fim de adicionar funções negativas e positivas aos materiais (Figura 3.5a). Em seguida, fizeram o estudo de adsorção para os novos materiais utilizando como adsorvatos cromato ou cobre (II) e compararam a capacidade de adsorção com um estudo feito com as biomassas não modificadas e com resinas de troca iônica comerciais que possuíam apenas funções positivas ou negativas. A Tabela 3.11 apresenta os resultados obtidos para os estudos de adsorção isolada do cátion Cu^{2+} e do anião CrO_4^{2-} pelas biomassas não modificadas e modificadas. A concentração inicial de adsorvato em solução foi 20 mM.

Figura 3.5: Estruturas da casca da soja modificada com (a) ácido cítrico e (b) ácido cítrico seguido de dimetiloldihidroxi-etileno uréia (DMDHEU) e cloreto de colina.



Fonte: (MARSHALL; WARTELLE, 2006)

Tabela 3.11: Adsorção dos íons Cu^{2+} ou CrO_4^{2-} em soluções por materiais lignocelulósicos não modificados e modificados e resinas comerciais que possuem somente uma função.

Material	Modificação	$q_e \text{CrO}_4^{2-}$ (mmol/g)	$q_e \text{Cu}^{2+}$ (mmol/g)
Casca de Soja	-	0,26	0,41
Bagaço de Cana		0,35	0,02
Palha do Milho		0,35	0,30
Casca de Soja	AC	0,52	1,60
Bagaço de Cana		0,44	1,01
Palha do Milho		0,67	1,41
Casca de Soja	AC + DMDHEU/CC	0,75	0,63
Bagaço de Cana		0,67	1,01
Palha do Milho		0,88	0,70
Casca de Soja	DMDHEU/CC	0,67	0,19
Bagaço de Cana		0,59	0,00
Palha do Milho		0,64	0,05
Casca de Soja	DMDHEU/CC + AC	0,65	1,21
Bagaço de Cana		0,57	0,82
Palha do Milho		0,73	0,99
Resinas Comerciais			
Amberlite IRA-400 (ânion)	-	2,14	0,07
Amberlite IRC-86 (cátion)	-	0,09	2,06
Whatman QA-52 (ânion)	-	0,72	<0,01
Whatman CM-52 (cátion)	-	0,04	0,40

Dimetiloldihidroxi-etileno uréia (DMDHEU); Ácido Cítrico (AC) e cloreto de colina(CC)

Fonte: (MARSHALL; WARTELLE, 2006)

A capacidade de adsorção para os materiais modificados teve um grande aumento em comparação aos materiais não modificados. Um exemplo desse estudo é a adsorção dos íons cromato e cobre utilizando a casca de soja modificada, em comparação com a casca não modificada, a capacidade de adsorção aumentou 150% e 195,1% para cada íon, respectivamente. Já em comparação com as resinas de troca iônica comerciais, a adsorção

desses contaminantes, apesar de obter maior capacidade de adsorção era eficiente apenas para um dos íons.

A quitosana é um bom adsorvente para remoção de vários tipos de poluentes, entre eles encontram-se os íons metálicos que, em sua maioria são altamente prejudiciais ao meio ambiente em geral. Essa remoção se dá através dos grupos amina presentes em sua estrutura capazes de interagir com oxianions e cátions metálicos dependendo do pH do meio. Em meio ácido ocorre interações eletrostáticas entre as aminas protonadas e os oxianions. Já em meio básico ou neutro, ocorre a quelação de cátions metálicos. (GUIBAL, 2004)

As modificações químicas que conduzem à formação de derivados da quitosana ganharam muita atenção nos últimos anos e com isso, têm sido extensivamente estudados e amplamente relatados na literatura (WAN NGAH; TEONG; HANAFIAH, 2011). Esse biopolímero vem adquirindo seu espaço como material adsorvente. Embora ainda não se tenha muitos artigos, quando comparados aos adsorventes sintetizados a partir de materiais lignocelulósicos, é crescente o número de artigos que citam a quitosana e seus derivados para a remoção de poluentes inorgânicos em água. A tabela 3.12 cita alguns desses estudos, apresentando o material adsorvente, o(s) íon(s) estudado(s) para cada material e as respectivas capacidades de adsorção.

Tabela 3.12: Remoção de íons metálicos a partir da quitosana e seus derivados.

Material	Metal	Q_{max} (mg/g)	Referência
Compósito de Quitosana em cerâmica de alumina	Cr(VI)	35,4	(BODDU <i>et al.</i> , 2003)
	Ni(II)	86,2	(BODDU <i>et al.</i> , 2008)
	Cu(II)	78,1	
Quitosana	Cr(VI)	35,6	(JUNG <i>et al.</i> , 2013)
	Co(II)	15,9	(LIMA; AIROLDI, 2004)
	Ni(II)	21,7	
	Cu(II)	24,1	
	Zn(II)	13,7	
Compósito Quitosana/Celulose	Cu(II)	87,9	(SRINIVASA <i>et al.</i> 2009)*
	Ni(II)	120,5	(KUMAR <i>et al.</i> 2009)*
	Cd(II)	142,9	
	Cu(II)	47,85	(WAN NGAH <i>et al.</i> 2004)*
Compósito Quitosana/Sílica	Ni(II)	254,3	(VIJAYA <i>et al.</i> 2008)*
Esferas de Quitosana-Ferro(III)-reticulada	As(V)	196,0	(NETO, 2010)

*apud (WAN NGAH; TEONG; HANAFIAH, 2011)/ Oxianions: Cr(VI), As(V). Cátions metálicos: Ni(II), Cu(II), Co(II), Zn(II) e Cd(II).

Xie et al (2013) modificaram a quitosana usando zeólita e avaliaram sua aplicação para adsorção de um poluente orgânico (ácido húmico), um oxianion (fosfato) e amônio. Eles obtiveram capacidades de adsorção de 31,6 mg/g; 4,05 mg/g e 16,2 mg/g.

É importante enfatizar que, os artigos que se referem a estudos de adsorção usando um mesmo material para remoção de aniônions e cátions metálicos ainda são escassos.

O estudo de novos materiais bifuncionalizados a partir de biomateriais é importante para diminuir o custo e aumentar a eficiência do tratamento de águas e efluentes contaminados com poluentes carregados positiva ou negativamente. O uso de adsorventes com funções negativas e positivas em suas estruturas permite a descontaminação concomitante para poluentes catiônicos e aniônicos, podendo, com apenas um adsorvente, remover os dois tipos de contaminantes.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Materiais

A celulose microcristalina 20 μ m (cat. N^o 310697) e a quitosana de médio peso molecular (cat. N^o 448877) foram adquiridas da empresa Sigma Aldrich.

O anidrido succínio (AS), anidrido acético (AA), piridina, hidróxido de sódio (NaOH) e iodeto de metila (CH₃I) foram adquiridos da VETEC (Brasil).

O dianidrido de ácido etilenodiamino tetracético (EDTAD) foi produzido a partir do ácido etilenodiamino tetrasódico (EDTA) adquirido da empresa Synth (Brasil).

Os reagentes sulfato de cobre (II) (CuSO₄.5H₂O), éter etílico (Et₂O), etanol 99% (EtOH), metanol (MeOH), acetona ((CH₃)₂CO), N,N'-dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO), cloreto de lítio, cloreto de cálcio e ácido clorídrico (HCl) foram adquiridos da SYNTH (Brasil). O bicarbonato de sódio (NaHCO₃), o cloreto de cobalto (CoCl₂.6H₂O) e o cloreto de níquel (NiCl₂.6H₂O) foram adquiridos da empresa VETEC (Brasil). O dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) foi adquirido da ECIBRA (Brasil).

O fosfato de sódio monobásico (NaH₂PO₄), fosfato de sódio dibásico (Na₂HPO₄) foram adquiridos da empresa VETEC (Brasil). O acetato de sódio e o ácido cloroacético foram adquiridos da SYNTH (Brasil). O ácido acético glacial foi adquirido da Proquímicos (Brasil).

A piridina, a N,N'- dimetilformamida, o dimetilsulfóxido, o éter etílico e o dicromato de potássio foram previamente tratados.

4.1.1. Purificação de Solventes e Reagentes

4.1.1.1. Piridina

Para purificação da piridina, 1 L da mesma foi deixada sob refluxo por uma noite em balão de fundo redondo com capacidade de 2 L contendo cerca de 40 g de hidróxido de sódio. Após o refluxo, a piridina foi destilada e mantida em balões de fundo chato, devidamente vedados, contendo hidróxido de sódio seco.

4.1.1.2. N,N'-dimetilformamida

Para esse estudo, a DMF foi previamente tratada por 48 h utilizando peneira molecular de 4 Å mantida em estufa por uma noite à, aproximadamente, 110 °C para a retirada de eventual umidade.

4.1.1.3. Dimetilsulfóxido

O DMSO foi previamente tratado por no mínimo 48 h utilizando peneira molecular de 4 Å mantida em estufa por uma noite à, aproximadamente, 110 °C para a retirada de eventual umidade.

4.1.1.4. Éter Etilico

O éter etílico foi previamente tratado por no mínimo 48 h utilizando peneira molecular de 4 Å mantida em estufa por uma noite à, aproximadamente, 110 °C.

4.1.1.5. Dicromato de Potássio

O dicromato de potássio foi seco em mufla à 110 °C por 2 h (MORITA; ASSUMPCÃO, 2007) e mantido em dessecador.

4.1.2. Soluções tampão para os estudos de adsorção

4.1.2.1. Soluções tampão ácido monocloroacético/monocloroacetato de sódio

As soluções tampão pH 2,0; 2,5; 3,0 e 3,5 ácido cloroacético/cloroacetato de sódio ($\text{ClCH}_2\text{COOH}/\text{ClCH}_2\text{COONa}$) foram preparadas da seguinte forma: pesou-se 9,4473 g (0,1 mol) de ClCH_2COOH em um béquer de 250 mL, dissolveu-o em água deionizada, transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 1 L e aferiu-se o volume. A solução resultante foi transferida para um béquer e o pH aferido utilizando NaOH. As soluções foram armazenadas em bombonas de polietileno, rotuladas e sob refrigeração.

4.1.2.2. Soluções tampão ácido acético/acetato de sódio

Para o preparo das soluções tampão pH 3,75; pH 4,00; pH 4,25; pH 4,50; pH4,75; pH5,00; pH5,25 e pH5,50 ácido acético/acetato de sódio ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$) pesaram-se as massas de acetato de sódio correspondentes a cada pH desejado em béqueres de 250 mL e mediu-se os volumes de ácido acético correspondentes utilizando pipetas volumétricas. Dissolveu-se o acetato de sódio utilizando água deionizada, transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 1 L, acrescentou-se o ácido acético e aferiu-se o volume. As soluções foram armazenadas em bombonas de polietileno sob refrigeração.

As massas de acetato de sódio e os volumes de ácido acético para o preparo de cada tampão encontram-se no Apêndice A.

4.1.2.3. Soluções tampão fosfato de sódio monobásico/ fosfato de sódio dibásico

As soluções tampão fosfato de sódio monobásico/fosfato de sódio dibásico ($\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_3$) foram preparadas pesando-se, em béqueres, as massas de ambos reagentes de acordo com o tampão correspondente. Dissolveu-se os reagentes em água deionizada, verteu-se as soluções para um balão volumétrico de 1 L e aferiu-se o volume. As soluções foram armazenadas em bombonas de polietileno sob refrigeração.

As massas pesadas para cada tampão estão apresentadas no Apêndice A.

4.2. Sínteses dos materiais adsorventes

4.2.1. Modificação química da celulose

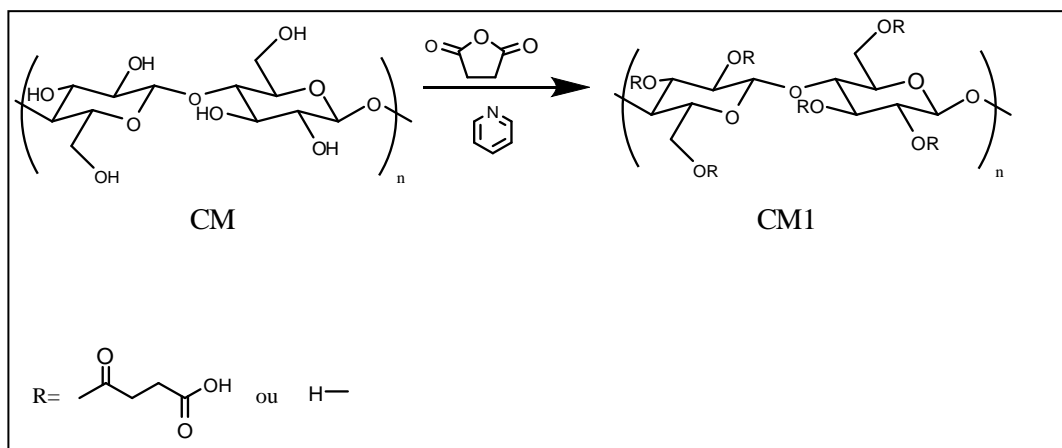
4.2.1.1. Mercerização

A celulose (20 g), C, foi tratada com 1 L de solução NaOH 5 M à 25 °C por 16 h sob agitação magnética. O produto foi filtrado em funil sinterizado e lavado com água deionizada até pH 7 e logo após com acetona. A celulose mercerizada (CM) foi seca em estufa à 90 °C por 1 h e armazenada em dessecador (GURGEL *et al.*, 2008).

4.2.1.2. Modificação da CM com anidrido succínico (succinilação)

Lavou-se o material com acetona e deixou-o em estufa à, aproximadamente, 90 °C, por 2 h. Colocou-se o material em um dessecador até que esfriasse e pesou-o em um balão de fundo redondo. Em seguida, pesou-se o anidrido succínico no mesmo balão e adicionou-se piridina. A proporção dos reagentes foi de 10,6 g de bagaço para 54,4 g de anidrido succínico e 213 mL de piridina. Os reagentes foram colocados sob agitação a 120 °C e em refluxo da piridina por 24 h. A Figura 4.1 representa essa reação.

Figura 4.1: Succinilação da CM.



Ao término da reação o material foi filtrado e lavado, com solução 1 mol/L de ácido acético em diclorometano, etanol 95%, solução de ácido clorídrico 0,01 mol/L, água deionizada, etanol 95% e por fim com acetona. A celulose mercerizada e succinilada (CM1) foi seca a 90 °C por aproximadamente 1 h e deixada em dessecador para esfriar.

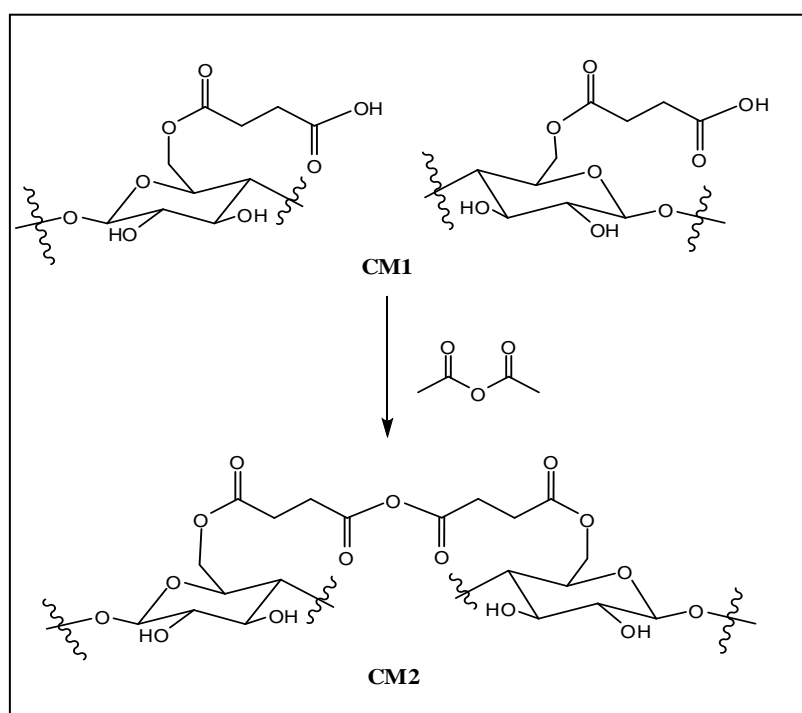
4.2.1.3. Modificação da CM1 com anidrido acético (formação de anidrido de ácido carboxílico)

A reação de formação do anidrido de ácido intramolecular (Figura 4.2) a partir de CM1 foi realizada usando o anidrido acético (GURGEL; GIL, 2009; GURGEL *et al.*, 2008, 2009; KARNITZ; GURGEL; GIL, 2010), isso devido a questões ambientais (possui menor toxicidade) e, além disso, devido ao menor custo e maior especificidade em comparação a outros reagentes de acoplamento, como o diisopropilcarbodiimida (DIC) (GURGEL, 2007).

Em um balão de fundo redondo, pesou-se a celulose CM1 (5 g), previamente seca em estufa à 90 °C por 2 h e adicionou-se anidrido acético (100 mL). A modificação foi feita à 104 °C sob agitação constante por 16 h.

Ao término da reação o material foi filtrado e lavado, com anidrido acético e éter etílico. A celulose mercerizada modificada (CM2) foi seca à 90 °C por aproximadamente 30 min para posterior reação.

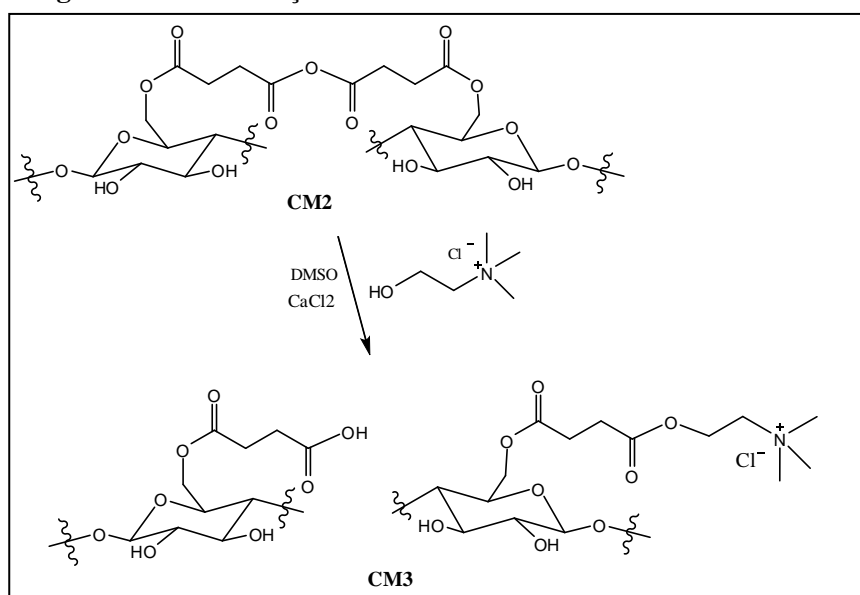
Figura 4.2: Formação do anidrido de ácido carboxílico a partir de CM1.



4.2.1.4. Modificação da CM2 com Cloreto de Colina (Esterificação)

A inserção da colina no material foi feita dessa forma, pelo fato de se ter um melhor grupo abandonador. Para essa reação (Figura 4.3), pesou-se, em um balão de fundo redondo, o cloreto de colina (4 g; 28,7 mmol) e cloreto de cálcio (2 g), e adicionou-se dimetilsulfóxido (80 mL). Deixou-se a mistura sob agitação por aproximadamente 5 min, para a retirada de eventual umidade dos reagentes. Logo após, adicionou-se CM2 (4 g). O meio reacional foi mantido sob agitação por 14 h à 75 °C.

Figura 4.3: Esterificação da CM2.

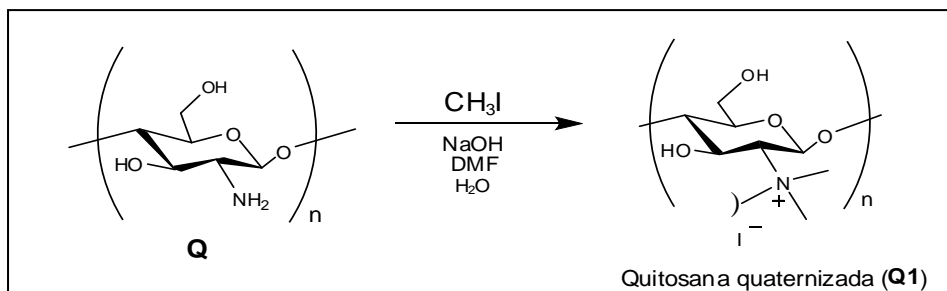


Ao término da reação a celulose foi filtrada em funil sinterizado e lavada com dimetilformamida, etanol 95 %, água deionizada, solução de 0,01 mol/L de ácido clorídrico, água deionizada, etanol 95 % e por fim com acetona. A celulose mercerizada modificada (CM3) foi seca a 90 °C por aproximadamente 1 h, e armazenada em dessecador.

4.2.2. Modificação química da quitosana

4.2.2.1. Metilação da quitosana

Em um balão de fundo redondo, imerso em banho de gelo, adicionou-se 40 g de quitosana (Q), 800 mL de DMF, 800 mL de água deionizada e 12,32 g de NaOH. Deixou-se resfriar por aproximadamente 20 min. Sob agitação magnética, adicionou-se 39 mL de CH₃I e deixou-se reagir à, aproximadamente, 25 °C por 48 h. A Figura 4.4 apresenta um esquema dessa reação.

Figura 4.4: Metilação da Quitosana.

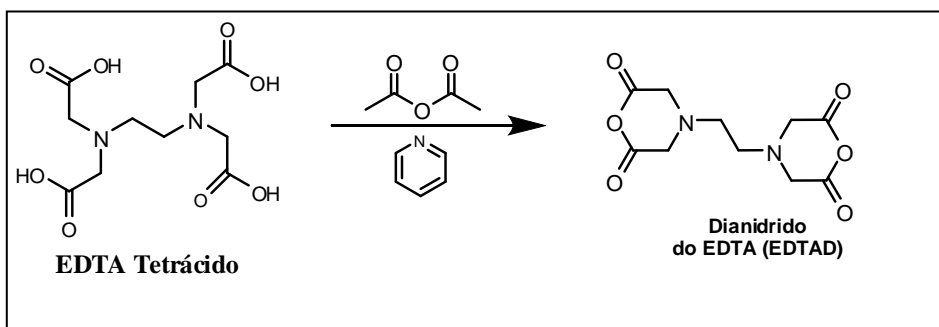
Ao término da reação, precipitou-se a quitosana modificada, em banho de gelo, com cerca de 4L de acetona previamente resfriada e filtrou-se o produto em funil de Büchner.

Em seguida, repetiu-se a reação como descrito acima. Obtendo-se a quitosana modificada (Q1).

4.2.2.2. Síntese do dianidrido de EDTA (EDTAD)

Em um béquer de 1 L, pesou-se 50 g de EDTA tetrassódico, adicionou-se 500 mL de água deionizada e misturou-se a solução até completa solubilização do EDTA tetrassódico. Em seguida, adicionou-se HCl concentrado até que ocorresse a precipitação do EDTA tetrácido formado. O produto foi filtrado e lavado com etanol 95 % e éter etílico. O sólido foi seco a 85 °C por 2 h e armazenado em dessecador.

Em um balão de fundo redondo, pesou-se 47,3 g de EDTA tetrácido, adicionou-se 63 mL de anidrido acético e 81 mL de piridina. Deixou-se sob agitação, à 65 °C, por 24 h. Filtrou-se o EDTAD e lavou-se com anidrido acético e éter etílico anidro. Secou-se sob vácuo por 1 h. A Figura 4.5 mostra a reação de síntese do EDTAD.

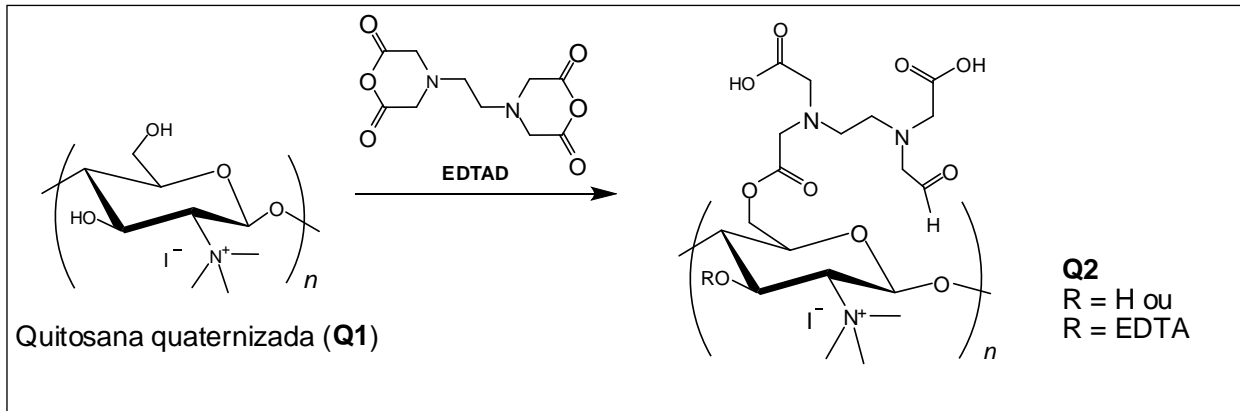
Figura 4.5: Síntese do EDTAD.

4.2.2.3. Modificação de Q1 com EDTAD: Formação da quitosana bifuncionalizada Q2

Em um balão de fundo redondo, pesou-se 12,63 g de Q1 e 38 g de EDTAD (184 mmol). Deixou-se sob agitação, em banho de óleo, à 75 °C, por 20 h. Essa reação está representada na figura 4.6.

Ao término da reação, filtrou-se o produto (Q2) em funil sinterizado e lavou-se com DMF, água deionizada, etanol e acetona. Secou-se em estufa à 80 °C por 1 h e armazenou-se em dessecador.

Figura 4.6: Formação da quitosana bifuncionalizada Q2.



4.3. Caracterização dos materiais

4.3.1. Porcentagem de perda de massa

A porcentagem de perda de massa após tratamento da celulose com solução de NaOH 5 mol/L, mercerização, é definida como:

$$PM(\%) = \left(\frac{m_i - m_f}{m_i} \right) \times 100 \quad (4.1)$$

em que $PM(\%)$ é a porcentagem de perda de massa do material m_i (g) é a massa inicial de celulose seca e m_f (g) é a massa final da celulose mercerizada seca.

4.3.2. Porcentagem de ganho de massa

A porcentagem de ganho de massa dos materiais foram calculadas conforme a seguinte equação (4.2):

$$GM(\%) = \left(\frac{m_f - m_i}{m_i} \right) \times 100 \quad (4.2)$$

em que $GM(\%)$ é a porcentagem de ganho de massa do material após modificação, m_i (g) é a massa inicial do material seco, a ser modificado e m_f (g) é a massa do produto final seco.

4.3.3. Grau de Succinilação

A quantidade de funções ácidas introduzidas na matriz da celulose pela reação de succinilação foi determinada por retrotitulação (KARNITZ *et al.*, 2007). Para tal, 100,0 mg do

material CM1 foi colocado em erlenmeyer com 100 mL de solução padronizada de NaOH 0,01 mol/L, sob agitação, durante uma hora. Decorrido o tempo de agitação, o material foi filtrado e três alíquotas de 25 mL da solução foram tituladas com uma solução padronizada de HCl 0,01 mol/L. O procedimento foi feito em duplicata. A concentração de funções ácido carboxílico incorporadas no material foi obtida pela equação (4.3):

$$C_{COOH} = \left[\frac{(C_{NaOH} \times v_{NaOH}) - 4(C_{HCl} \times v_{HCl})}{m_{ads}} \right] \quad (4.3)$$

em que, C_{NaOH} (mmol/L) é a concentração da solução de NaOH, C_{HCl} (mmol/L) a concentração da solução de HCl, v_{NaOH} (L) o volume de solução de NaOH, v_{HCl} (L) o volume de solução de HCl gasto em cada titulação e m_{ads} (g) a massa do material adsorvente.

4.3.4. Análise Elementar C, H e N (CHN)

Foram feitas análises elementares C, H e N dos materiais C, CM1, CM3, Q, Q1 e Q3. As análises foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) em um equipamento Perkin Elmer Series II modelo 2400.

4.3.5. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os materiais C, CM1, CM3, Q1 e Q2 foram submetidos à análise em espectrômetro Shimadzu IR-408 (Laboratório de Espectroscopia no Infravermelho, ICEX-DQ, UFMG). Em forma de pastilha, 1mg de cada amostra foi prensado com 100 mg de KBr. O espectro na região do infravermelho foi gerado entre 4000 e 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras por amostra.

4.3.6. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de ressonância magnética nuclear de carbono (RMN de ^{13}C) em estado sólido foram obtidos em espectrofotômetro Bruker 400 MHz (Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais-UFMG).

4.3.7. Determinação do pH do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

Soluções de NaNO_3 nos valores de pH 3, 6 e 11 foram preparadas usando soluções de HNO_3 (0,1mol/L) e NaOH (0,1 mol/L). Foram pipetadas quatro alíquotas de 10 mL de cada solução preparada e essas alíquotas adicionadas à erlenmeyers contendo diferentes porcentagens mássicas (5 %, 10 %, 30 % e 60 %) do adsorvente a ser analisado. As soluções

foram agitadas a 150 rpm e 24 °C por 24 h. Após esse tempo, mediu-se o pH de equilíbrio para cada solução. Os valores de pH obtidos foram empregados para a construção dos gráficos de porcentagem de massa *versus* pH.

4.4. Estudos de Adsorção em Batelada

Os estudos de adsorção foram feitos a fim de analisar a aplicabilidade do material CM3 para adsorver tanto o cátion Cu^{2+} , como o oxiânion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e do material Q2 para adsorver tanto os cátions Cu^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} , quanto o oxiânion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Estudos preliminares mostraram a melhor eficiência do material Q2 em comparação ao material CM3, isso, além da falta de tempo para fazer mais estudos, fez com que a adsorção utilizando o material Q2 fosse mais explorada.

As capacidades de adsorção dos materiais CM3 e Q2 para os íons foram avaliadas em função de três variáveis. Para isso foram feitos três estudos: um em função do pH do meio, um em função do tempo de contato e, por último, um em função da concentração do adsorvato. Esses estudos estão detalhados adiante. Todos os estudos foram feitos em duplicata, utilizando solução tampão, as quantificações dos metais foram feitas em quadruplicata e o tratamento dos dados utilizando o software ORIGIN[®] 9.1.

Nos estudos cinéticos e isotermas a avaliação do modelo que melhor se ajustava aos dados experimentais foi feita através da análise das funções de erro *RMS*, R^2 e χ^2 , citadas no subitem 3.5.2.6.

4.4.1. Estudo em Função do pH

Os estudos em função do pH foram feitos a fim de determinar o efeito do pH na adsorção de cada íon, isoladamente. Utilizou-se soluções tampões previamente preparadas.

Volumes de 100 mL de cada solução com concentração fixa para cada íon e pH variado foram adicionados à erlenmeyers de 250 mL. As soluções contidas nos erlenmeyers foram termostatizadas à temperatura controlada de 25 °C em incubadora shaker TECNAL modelo TE-424 com agitação de 130rpm, durante 2 h, anteriores a cada experimento. Massas de 20 mg dos materiais foram previamente pesadas e após estabilização da temperatura das soluções, foram adicionados aos erlenmeyers. Os valores de pH, o tempo de contato e a concentração inicial para cada íon encontram-se no Apêndice B.

Após o tempo de contato, o material foi separado da solução final por filtração simples e a determinação das concentrações antes e após o estudo foi feita em equipamento de

absorção atômica, modelo Hitachi-Z8200. Os comprimentos de onda usados para os metais Cu, Co, Ni e Cr foram 324,8 nm; 240,7 nm; 232,0 nm e 357,9 nm respectivamente.

4.4.2. Estudo Cinético

Estudos cinéticos de adsorção dos íons pelos materiais CM3 e Q2 foram realizados a fim de determinar os tempos de equilíbrio para a adsorção de cada íon isoladamente. Para esse estudo, usou-se o melhor pH obtido no estudo anterior.

Massas de 20 mg dos materiais foram pesadas e reservadas. Em erlenmeyers de 250 mL foram colocados 100 mL da solução contendo o íon e levados para a incubadora shaker TECNAL modelo TE-424 à 25 °C para termostatar por 2 h antes de iniciar o tempo de contato. Adicionou-se, então, o material e deixou-se sob agitação de 130 rpm por tempos determinados. Os tempos de contato e a concentração inicial utilizados para cada íon encontram-se no Apêndice B.

Após o tempo de contato, o material foi separado da solução final por filtração simples e a determinação das concentrações antes e após o estudo foi feita em equipamento de absorção atômica, modelo Hitachi-Z8200. Os comprimentos de onda usados para os metais Cu, Co, Ni e Cr foram 324,8 nm; 240,7 nm; 232,0 nm e 357,9 nm respectivamente.

4.4.3. Isotermas de Adsorção

Realizado os estudos de pH e cinéticos, fez-se um estudo variando a concentração do íon, no melhor pH e tempo de equilíbrio encontrados, para determinar as isotermas de adsorção e prever um modelo que melhor se ajusta aos dados obtidos.

Para cada íon, adicionaram-se 100 mL de soluções com concentrações variadas e mesmo pH em erlenmeyer de 250 mL. Essas soluções foram previamente termostatizadas à 25 °C em incubadora shaker por 2 h. Adicionaram-se massas de 20mg de material e deixou-se sob agitação de 130 rpm até alcançar o tempo de equilíbrio. As concentrações utilizadas para cada estudo podem ser visualizadas no Apêndice B.

Após o tempo de contato, o material foi separado da solução final por filtração simples e a determinação das concentrações antes e após o estudo foi feita em equipamento de absorção atômica, modelo Hitachi-Z8200. Os comprimentos de onda usados para os metais Cu, Co, Ni e Cr foram 324,8 nm; 240,7 nm; 232,0 nm e 357,9 nm respectivamente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização dos Materiais

5.1.1. Porcentagem de Perda de Massa

O tratamento de mercerização da celulose (C) faz com que os grupos hidroxilas presentes na estrutura da celulose fiquem mais disponíveis, tornando a celulose mais reativa, devido a um rearranjo das cadeias do polímero. Durante esse tratamento a celulose I é convertida em celulose II (GURGEL *et al.*, 2008). Após a celulose ser submetida ao tratamento com hidróxido de sódio (mercerização), observou-se uma perda de massa da celulose. Isso é devido a hidrólise base catalisada das ligações glicosídicas do tipo $\beta(1\rightarrow4)$, com conseqüente despolimerização terminal do polímero e solubilização de fragmentos de cadeias de celulose.

A massa da celulose (C) utilizada no tratamento de mercerização foi de 20g. Após o processo, a massa final da celulose (CM) foi de 15,88g. Logo, de acordo com a equação (4.1) a porcentagem de perda de massa foi de 20,6%.

5.1.2. Porcentagem de Ganho de Massa

O cálculo da porcentagem de ganho de massa, utilizando a equação (4.2), foi efetuado após cada reação em que ocorreu ganho de massa. Para o material sintetizado a partir da celulose, o ganho de massa foi de 157,6% após a reação de succinilação para a obtenção do material CM1. Para a síntese do material Q1 o ganho de massa foi de 85,49%.

5.1.3. Grau de Succinilação

O grau de succinilação para o material CM1 foi calculado após procedimento descrito no item 4.3.3., a partir da equação (4.3). O valor obtido foi 6,9mmol/g, o que significa que para cada grama de material existem 6,9mmols de funções ácido carboxílico.

5.1.4. Análise Elementar de C, H e N

Na tabela 5.1 apresentam-se os resultados obtidos na análise elementar dos biopolímeros antes e após a modificação. Comparando-se a celulose (C) e o material adsorvente final (CM3) nota-se um aumento no teor de nitrogênio, o que comprova a introdução de grupos amina quaternária na estrutura da celulose.

A quitosana (Q) já possui em sua estrutura funções amina, porém após reação de metilação com iodometano (Q2) a porcentagem de carbono aumenta devido aos grupos metila inseridos e há também um aumento da massa molecular do material através da inserção do íon

iodeto, diminuindo assim a porcentagem de nitrogênio no material em relação à quitosana não modificada. Após reação de Q2 com dianidrido de EDTA ocorreu a introdução de funções amina terciária no material produzido, porém há também um aumento expressivo da cadeia carbônica, o que faz com que ocorra aumento apenas da porcentagem de carbono. Com isso, as porcentagens de hidrogênio e nitrogênio diminuem em relação à Q1. Os resultados obtidos comprovam a ocorrência dessas reações.

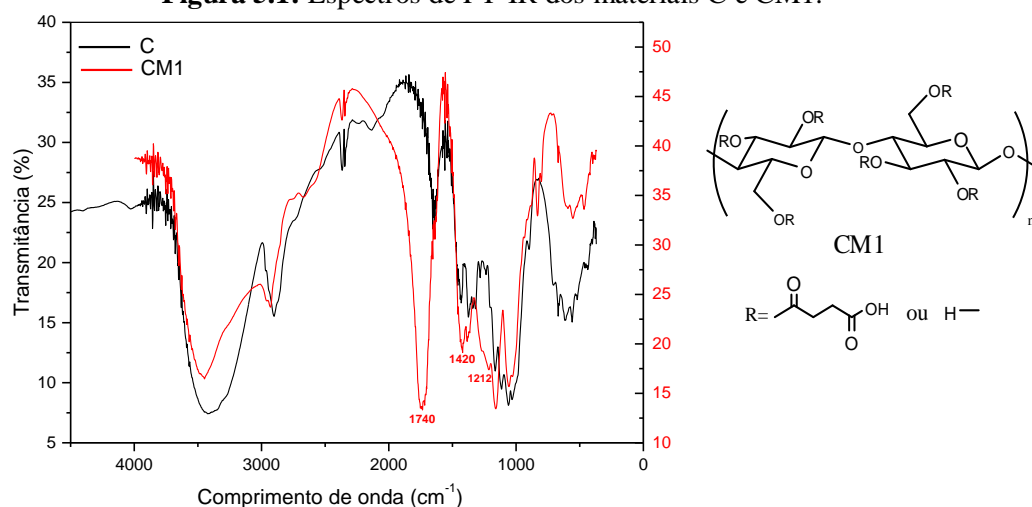
Tabela 5.1: Análise elementar de C, H, N e O.

Material	C(%)	H(%)	N(%)	O(%)
C	42,26	6,43	0,03	51,28
CM3	44,04	5,65	1,66	48,65
Q	38,82	7,00	6,63	47,55
Q1	41,34	6,87	5,19	46,60
Q2	45,49	5,65	3,05	45,81

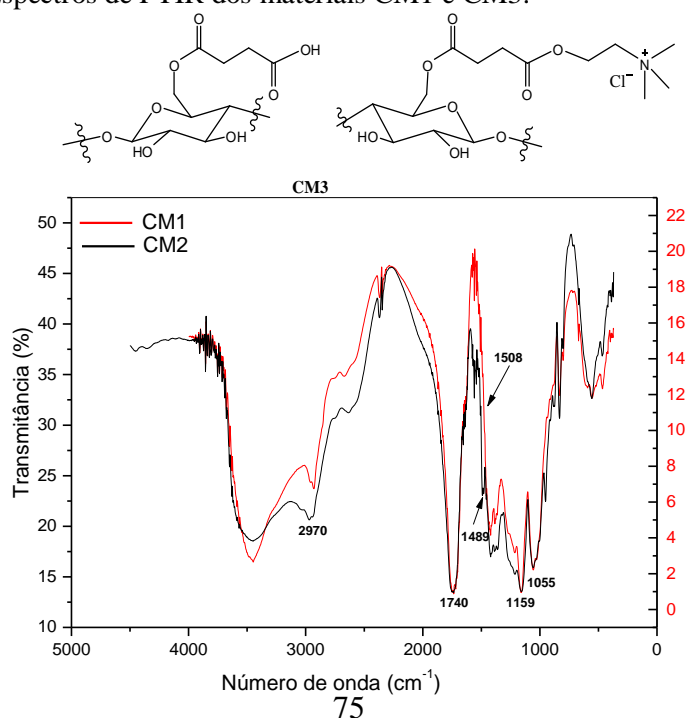
5.1.5. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Foram feitas análises por espectroscopia na região do infravermelho para os materiais C, CM1, CM3, Q, Q1 e Q3 para confirmar a inserção das funções através das modificações químicas propostas.

Uma sobreposição dos espectros de infravermelho da celulose comercial (C) e da celulose após succinilação (CM1) foi feita a fim de comprovar que a reação de modificação química ocorreu (Figura 5.1). O aparecimento de bandas em 1420 cm^{-1} e 1212 cm^{-1} devido a deformação de grupos OH e ao estiramento de grupos C-O de dímero de ácido carboxílico (GURGEL, 2007); e o surgimento duas bandas intensas na região de 1740 cm^{-1} correspondente ao estiramento assimétrico e simétrico do grupo carbonila (-O-C=O) de ésteres evidencia que o grupo succinila foi introduzido na celulose via reação de succinilação. (KAVIANINIA *et al.*, 2012)

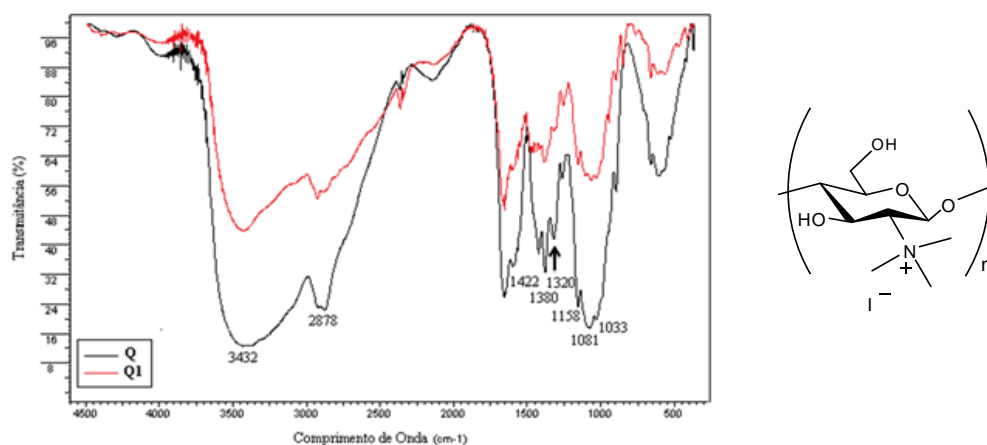
Figura 5.1: Espectros de FT-IR dos materiais C e CM1.

O espectro obtido para a celulose após as reações de succinilação e inserção do cloreto de colina (CM3), comparado com o espectro obtido para a celulose apenas succinilada (CM1) é apresentado na Figura 5.2. A Figura 5.2 evidencia um aumento na intensidade da banda em 2970 cm^{-1} devido ao estiramento assimétrico e simétrico de grupos metilênicos (CH_2). Esse aumento pode ser associado à inserção do cloreto de colina na matriz. A sobreposição das bandas em 1740 cm^{-1} comprova a permanência de grupos carbonilas de éster ($-\text{C}-\text{C}=\text{O}$) na celulose. O surgimento de uma pequena banda em 1508 cm^{-1} é devido à deformação simétrica de grupos amônio quaternários ($-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$). A banda em 1489 cm^{-1} representa a deformação simétrica do grupo metila ($-\text{CH}_3$). A banda em 1159 cm^{-1} corresponde à deformação devido à vibração C-N e a banda em 1055 cm^{-1} corresponde ao estiramento assimétrico do esqueleto C-N-C (GURGEL *et al.*, 2009).

Figura 5.2: Espectros de FTIR dos materiais CM1 e CM3.

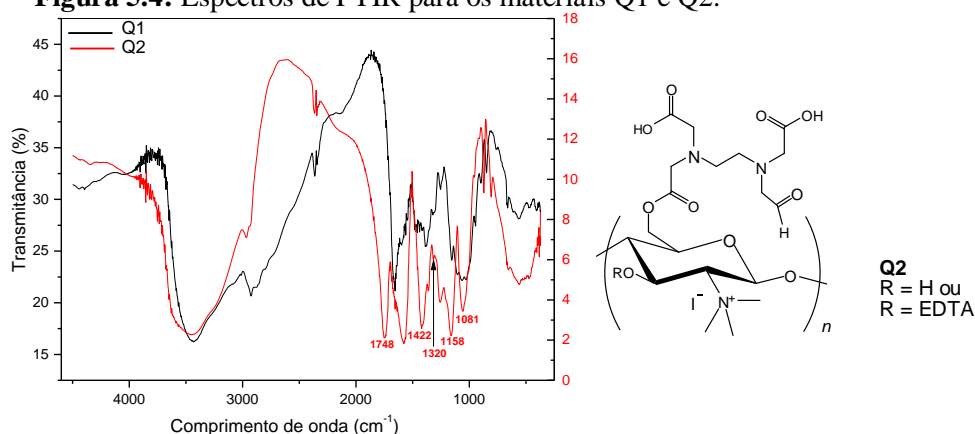
A Figura 5.3 apresenta os espectros sobrepostos para a análise comparativa por espectroscopia na região do infravermelho para os materiais Q e Q1. Para a quitosana comercial (Q) as bandas podem ser atribuídas da seguinte forma: 3432 cm^{-1} banda larga associada aos estiramentos característicos dos grupos O-H e N-H, 2878 cm^{-1} estiramentos vibracionais das ligações C-H, 1442 cm^{-1} deformação angular dos grupos NH_2 , 1380 cm^{-1} estiramento da ligação C-N, 1320 cm^{-1} referente ao grupamento N-acetilglucosamina e 1081 cm^{-1} e 1033 cm^{-1} estiramento da ligação C-O em C-OH (KAVIANINIA *et al.*, 2012). A reação de metilação pôde ser evidenciada pela diminuição na intensidade da banda em 1320 cm^{-1} , o que sugere modificação de parte dos grupos amina presentes na estrutura da quitosana.

Figura 5.3: Espectros de FTIR dos materiais Q e Q1.



A esterificação de Q1 com dianidrido de EDTA para a síntese de Q2 pôde ser comprovada analisando os espectros de infravermelho do material antes e após a reação (Figura 5.4). A banda em 1743 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação axial de C=O de éster (JUNIOR, 2007). A banda em 1422 cm^{-1} corresponde à deformação angular dos grupos NH_2 . As duas bandas em 1320 cm^{-1} e 1158 cm^{-1} pode ser atribuídas ao estiramento da ligação C-N e o aumento da intensidade da banda em 1081 cm^{-1} correspondente ao estiramento da ligação C-O em C-OH. (KAVIANINIA *et al.*, 2012)

Figura 5.4: Espectros de FTIR para os materiais Q1 e Q2.



5.1.6. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os materiais C, CM3, Q e Q2 também foram caracterizados utilizando a técnica de ressonância magnética nuclear no estado sólido para o núcleo de ^{13}C . Os espectros obtidos para os materiais são apresentados nas figuras 5.5 e 5.6, respectivamente.

A figura 5.5 apresenta os espectros obtidos nas análises de ^{13}C do estado sólido para a celulose (C) e para a celulose após succinilação e a inserção da colina (CM3). No espectro para C (Figura 5.5a) observa-se um sinal largo na região com deslocamento químico de 70-76 ppm devido à sobreposição dos sinais dos carbonos C-2,3,5, que estão em ambiente químico muito semelhantes. Os sinais com valores de deslocamentos químicos de 105 e 89 ppm são característicos do carbono anomérico (C-1) e do carbono C-4, respectivamente. Já o sinal de deslocamento químico em 65 ppm corresponde ao carbono C-6 (MURATA; SUZUKI; NOYORI, 1980). A succinilação e inserção da colina na celulose podem ser comprovadas pelo surgimento dos sinais com deslocamento químico em 173-176 ppm característicos de carbonos carbonílicos (DE MELO *et al.*, 2010) e em 30 ppm referente aos carbonos metílicos da amina quaternária (Figura 5.5b) (BALSAMO *et al.*, 2011).

O espectro para a quitosana (Figura 5.6a) apresenta sinais com valores de deslocamentos químicos característicos nas regiões: 57,3 ppm, 60,9 ppm e 81,8 ppm (respectivos carbonos C- 2, 6 e 4 do anel piranosídico); 75,9 ppm (sobreposição dos sinais referentes à C-3 e C-5); 105,4 ppm (C-1, -O-C-O-); 22,5 ppm (grupo acetamido, referente aos carbonos metílicos CH_3) (KAVIANINIA *et al.*, 2012) e 180,3 ppm (carbonos carbonílicos de amidas) (TAO *et al.*, 2012). As reações de metilação e de inserção do dianidrido do EDTA (Figura 5.6b) podem ser comprovadas pelo surgimento, no espectro de RMN de ^{13}C no estado sólido, dos seguintes sinais com deslocamentos químicos: em 30 ppm (carbonos metílicos da amina quaternária) (BALSAMO *et al.*, 2011), em 50 ppm (CH_2 entre átomos de nitrogênio do EDTA) (AIME; NAN, 1987) e entre 170-175 ppm (carbonos carbonílicos) (DE MELO *et al.*, 2010).

Figura 5.5: Espectros de RMN ^{13}C de estado sólido para a) C e b) CM3.

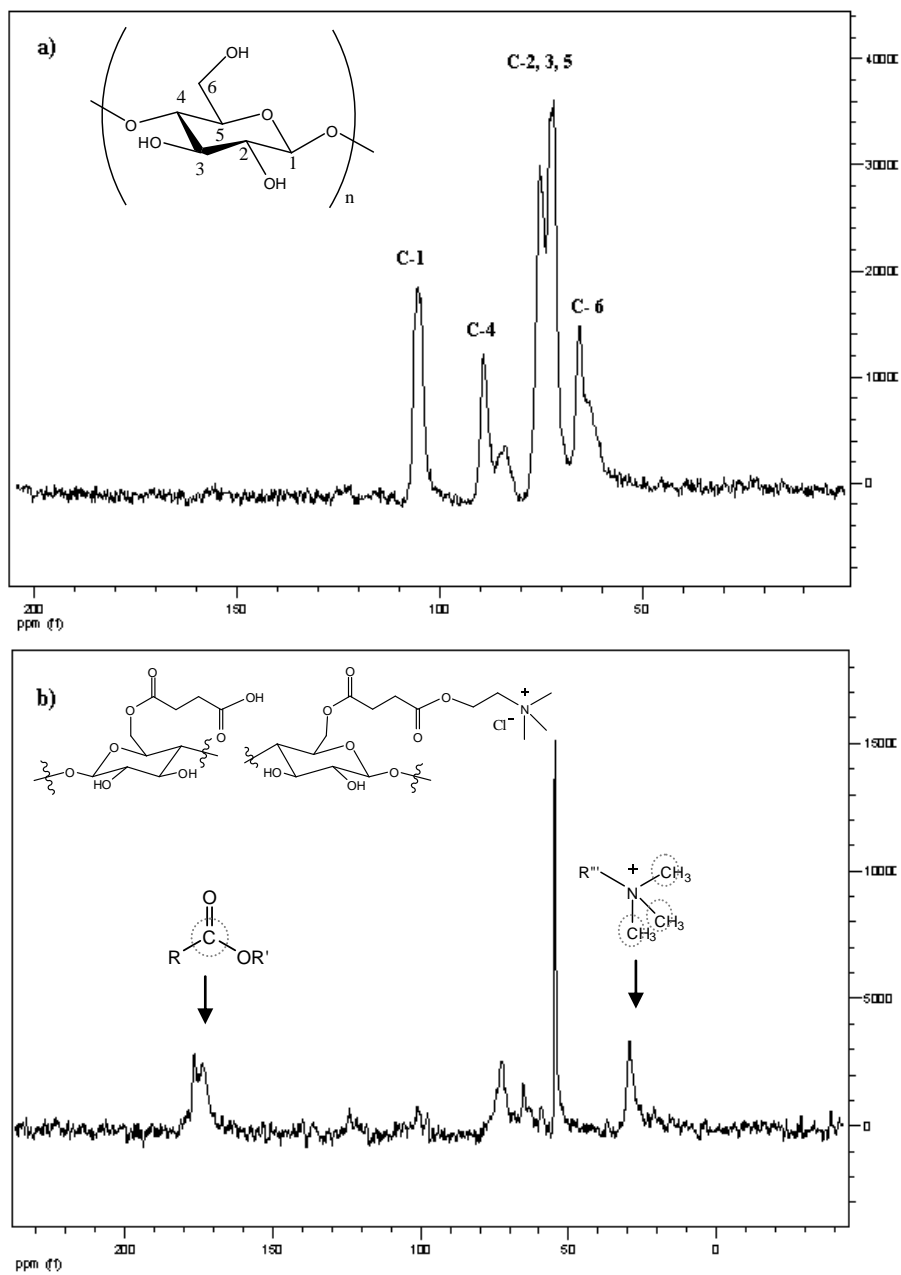
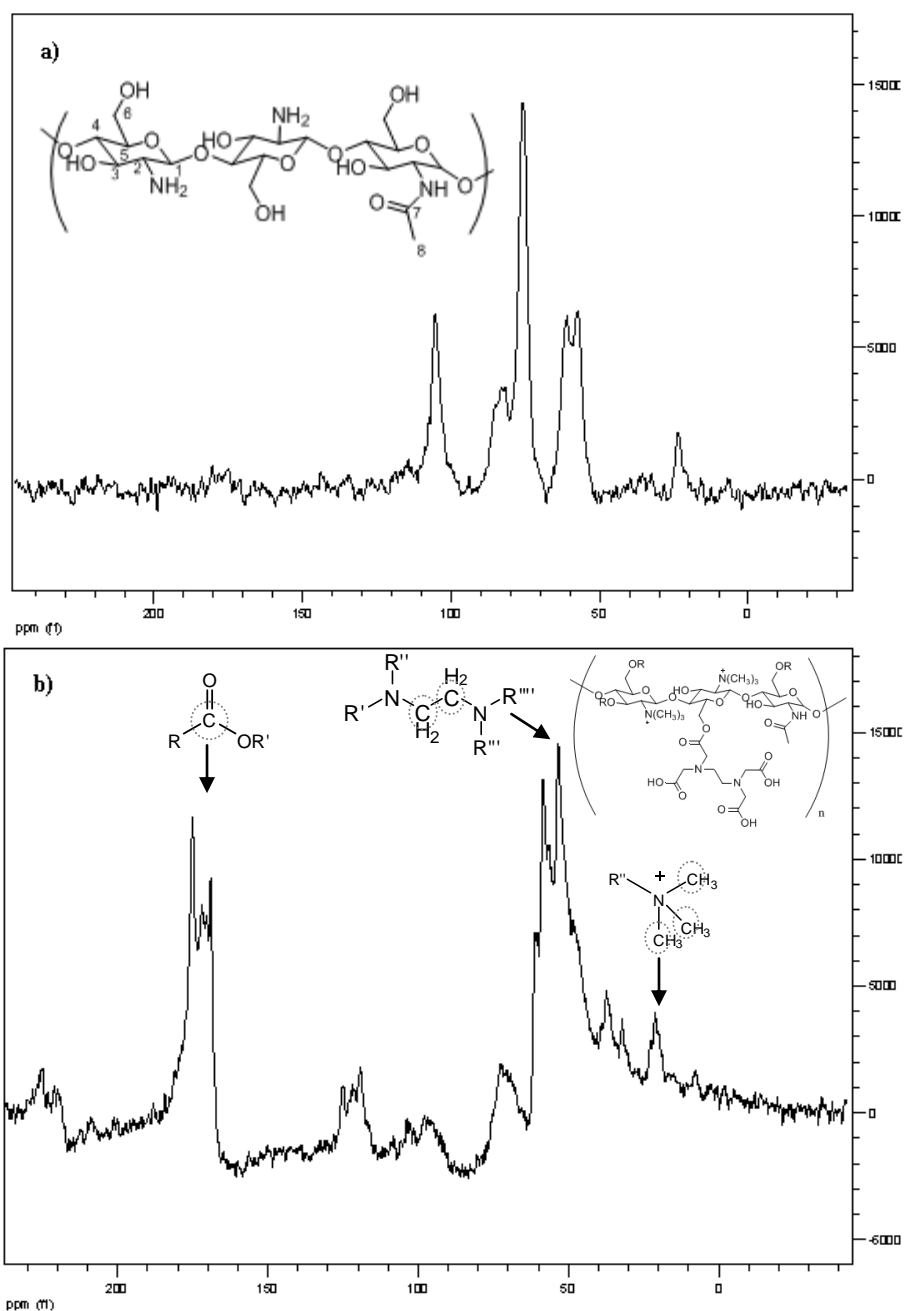
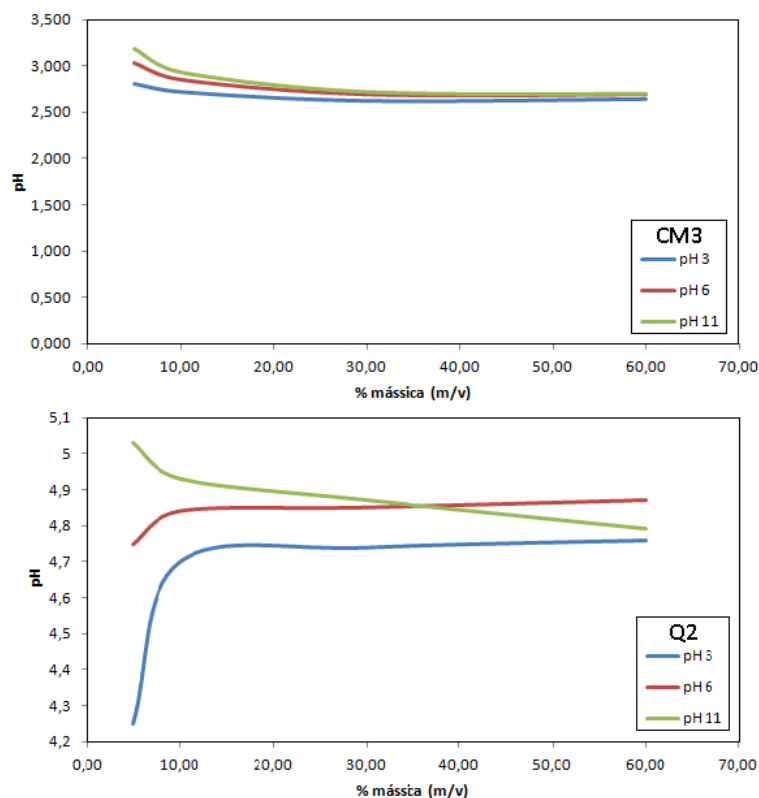


Figura 5.6: Espectros de RMN ^{13}C de estado sólido para a) Q e b) Q2.

5.1.7. Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

O pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) é o pH em que o material analisado apresenta carga superficial líquida nula. Abaixo do pH_{PCZ} o somatório das cargas superficiais é positivo, favorecendo a interação eletrostática do material com os oxiníons. E acima do pH_{PCZ} o somatório das cargas superficiais é negativo, o que favorece a interação eletrostática do material com os cátions metálicos. Os valores do pH_{PCZ} para os materiais CM3 e Q2 são 2,8 e 4,8 (Figura 5.7).

Figura 5.7: Gráfico do pH_{PCZ} dos materiais CM3 e Q2.

5.2. Adsorção

Existem algumas variáveis que alteram a capacidade de adsorção dos materiais, dentre elas estão o pH, o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato e a concentração do adsorvato no meio. Sendo assim, essas variáveis foram analisadas para um melhor desempenho do processo estudado. Um estudo detalhado para determinação dos parâmetros de adsorção dos materiais em relação aos íons metálicos foi realizado.

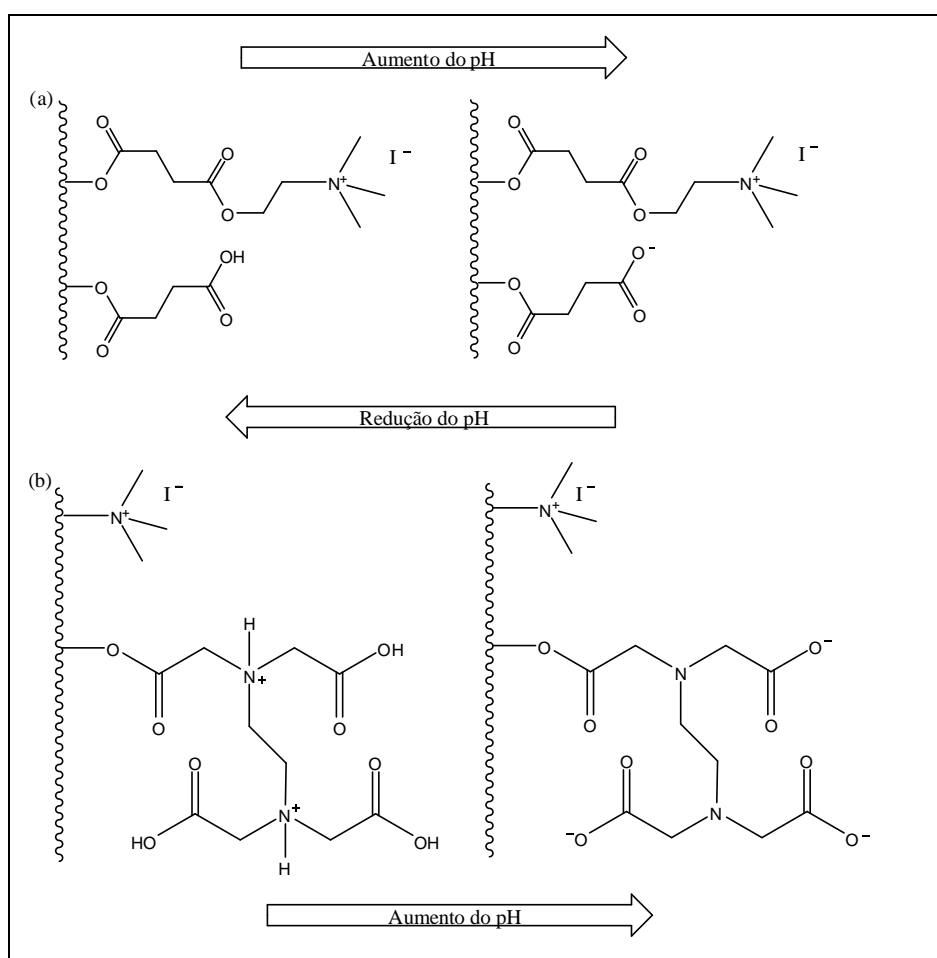
Para o material sintetizado a partir da celulose, foram feitos estudos de adsorção dos íons Cu(II) e Cr(VI). Já para o material sintetizado a partir da quitosana foram feitos estudos de adsorção dos íons Co(II), Cu(II), Ni(II) e Cr(VI).

5.2.1. Estudo de Adsorção em Função do pH

Um estudo de adsorção em função do pH é capaz de evidenciar a influência desse parâmetro na adsorção de oxianions e cátions metálicos nos materiais bifuncionalizados **CM3** e **Q2**. Em pH básico, as funções ácido carboxílico presentes nos materiais estão na forma desprotonada, possibilitando que as funções carboxilatos interajam com os cátions metálicos. Em contrapartida, a interação entre esses adsorventes e os oxianions é favorecida em pH ácido, devido à ausência de competição entre os íons hidroxila e os oxianions $HCrO_4^-$, $Cr_2O_4^{2-}$

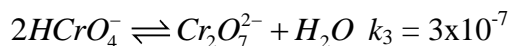
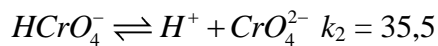
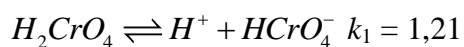
e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Além disso, alguns grupos amina que não foram quaternizados durante a metilação também estarão na forma protonada na faixa de pH ácida, proporcionando o aumento nos sítios capazes de adsorver oxianions. As funções amina quaternária possuem cargas positivas independente do pH, mas as funções amina terciárias protonam-se na faixa de pH ácida. As Figuras 5.8 (a) e (b) mostram a influência do pH do meio para os materiais **CM3** e **Q2**, respectivamente. As funções passíveis de adquirirem cargas negativas adsorverão íons positivos, nesse caso, os cátions metálicos. Ao contrário dessas, a função com carga positiva fixa adsorverá os íons negativos, no caso desse estudo, os oxianions.

Figura 5.8: Influência do pH para os materiais (a)CM3 e (b)Q2.



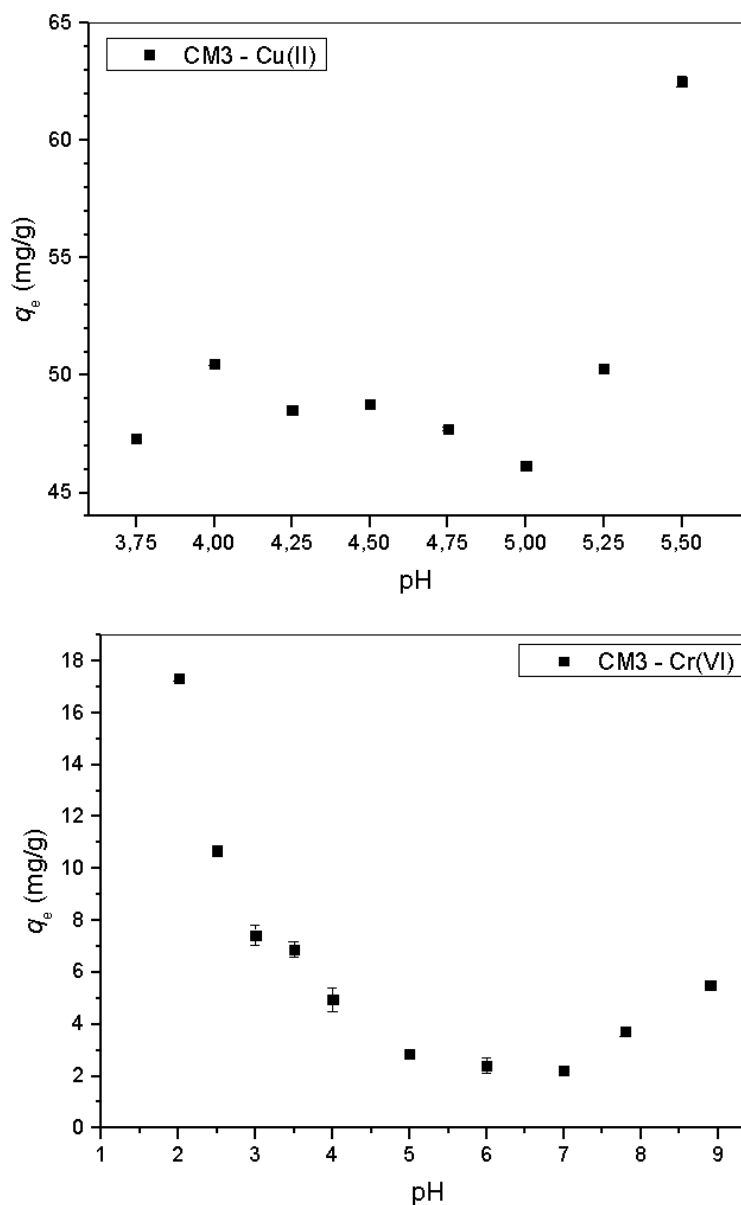
Apesar do pH do meio não interferir nas cargas positivas da função amina quaternária, ele ainda assim influenciará a capacidade de adsorção de forma que, o Cr(VI) presente em solução, estará em diversas formas iônicas, tais como CrO_4^{2-} , HCrO_4^- , HCr_2O_7^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, de acordo com a sua concentração e o pH do meio. Em pH 1, os íons cromo existem na forma HCrO_4^- , enquanto que em pH entre 2-6 coexistem diferentes formas iônicas (HCrO_4^- , CrO_4^{2-} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), sendo o HCrO_4^- a forma predominante. Com o aumento do pH essa forma se desloca

para CrO_4^{2-} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (GURGEL *et al.*, 2009). Os seguintes equilíbrios podem ser descritos para os ânions Cr(VI) presentes em soluções aquosas (BAJPAI *et al.*, 2004):



Os resultados obtidos nesse estudo foram divididos por materiais e os respectivos íons estudados, e são apresentados a seguir na figura 5.9 (CM3) e na figura 5.10 (Q2).

Figura 5.9: Estudo da influência do pH do meio na adsorção de Cu(II) e Cr(VI) pelo material CM3.



Para o material **CM3**, os resultados para a adsorção de cobre mostram que, como previsto, com o aumento do pH, há um aumento também na capacidade de adsorção do cobre. Isso por causa do adsorvato ser um cátion, possuindo cargas positivas que são mais facilmente atraídas quando os grupos carboxílicos estão sendo desprotonados à medida que o pH do meio aumenta. O estudo foi realizado até o pH 5,5, pois em valores de pH acima desse, dependendo da concentração de Cu(II), pode ocorrer a formação de formas hidrolisadas de cobre e precipitação na forma de hidróxido de cobre (II), o que limita a disponibilidade do Cu(II) para a adsorção. Ao contrário do Cu(II), para a adsorção do Cr(VI) nota-se que o aumento da capacidade de adsorção se dá, com a diminuição do pH, isso porque, em valores menores de pH, além dos grupos carboxílicos presentes no material estarem protonados, diminuindo a repulsão, o adsorvato estará em suas várias formas iônicas, com cargas negativas, sendo assim atraído mais facilmente pelo adsorvente. Como em valores de pH mais ácidos a forma HCr_2O_4^- prevalece, a capacidade de adsorção aumenta em função do adsorvato possuir apenas uma carga negativa, o que demanda menos grupamentos amônio quaternário para a adsorção. Os maiores valores de capacidade de adsorção encontrados para os adsorvatos Cu(II) e Cr(VI) foram nos valores de pH 5,5 e 2,0, respectivamente. Devido ao valor do pH_{PCZ} , esse material possui maior capacidade de adsorção dos íons Cu(II) em pH maior que 2,8 (material com carga superficial líquida negativa) e maior capacidade de adsorção dos íons Cr(VI) em pH menor do que 2,8 (material com carga superficial líquida positiva).

Figura 5.10: Estudo da influência do pH do meio na adsorção de Co(II), Cu(II), Ni(II) e Cr(VI) pelo material Q2. (Continua)

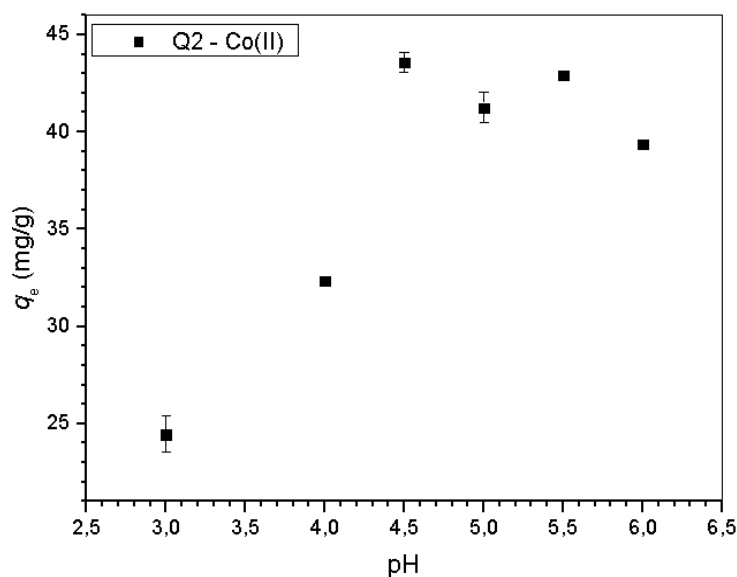
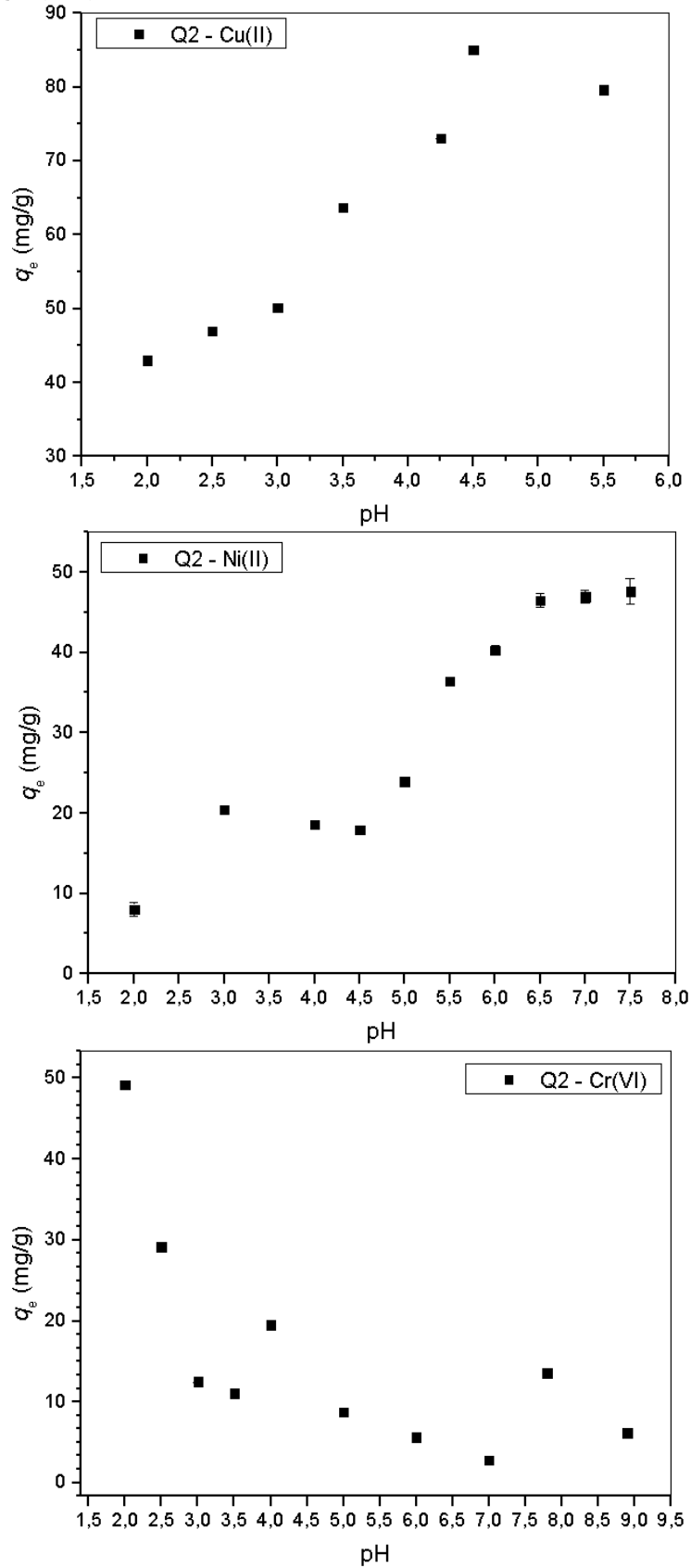


Figura 5.10: Estudo da influência do pH do meio na adsorção de Co(II), Cu(II), Ni(II) e Cr(VI) pelo material Q2. (Fim)



Para o material **Q2**, nota-se que para a adsorção dos cátions Co(II) , Cu(II) e Ni(II) , quanto maior o pH, maior a capacidade de adsorção dos cátions pelo material. Sendo que os maiores valores de capacidade de adsorção para cada íon foram nos valores de pH 4,5 para Co(II) e Cu(II) e de 7,8 para Ni(II) . Ao contrário, para os aniões Cr(VI) , quanto menor o pH do meio, mais favorável é a adsorção. Para a adsorção das formas de Cr(VI) , o maior valor para a capacidade de adsorção do material foi no pH 2,0. Esses resultados já eram esperados, como foi discutido anteriormente devido à estrutura química do material e o pH_{PCZ} igual à 4,8.

Esse estudo comprova o comportamento dos materiais **CM3** e **Q2** em relação ao pH do meio, mostrando assim, a influência desse na adsorção dos aniões e cátions metálicos.

5.2.2. Estudo Cinético

O estudo cinético foi feito como descrito no item 4.4.2. O pH utilizado para cada estudo cinético foi determinado de acordo com os resultados do estudo de pH (pH de maior capacidade de adsorção para cada espécie, seja ela, cátion ou anião). Para o estudo cinético utilizando o material **CM3**, utilizou-se pH 5,5 e 2,0 para Cu(II) e Cr(VI) , respectivamente. Já para o estudo utilizando o material **Q2**, os valores de pH utilizados foram 4,5 para Cu(II) e Co(II) , 7,5 para Ni(II) e 2,0 para Cr(VI) .

A Figura 5.11 mostra a adsorção gradativa de Cr(VI) em **Q2**. Na foto da Figura 5.11 está o material antes da adsorção, à esquerda, seguido do mesmo após adsorção em diferentes tempos de contato. Nota-se, pela mudança na intensidade da coloração do material que a capacidade de adsorção do Cr(VI) aumenta com o aumento do tempo de contato, até que o equilíbrio seja alcançado.

Figura 5.11: Estudo cinético de adsorção de Cr(VI) em **Q2**.



As quantidades máximas adsorvidas, em função do tempo de contato, de Cu(II) e Cr(VI) para o material **CM3** e de Co(II), Cu(II), Ni(II) e Cr(II) para o material **Q2** são apresentadas nas figuras 5.12 e 5.13, respectivamente. As tabelas 5.2 e 5.3 apresentam os parâmetros para cada modelo obtidos pelos métodos de regressão linear e não linear para os materiais **CM3** e **Q2**, respectivamente. Os gráficos de regressão linear dos modelos **PPO** e **PSO** encontram-se no Apêndice C deste trabalho.

Figura 5.12. Gráficos dos modelos **PPO**, **PSO** e **PON** não lineares obtidos pelo estudo cinético para adsorção de Cu(II) e Cr(VI) em CM3.

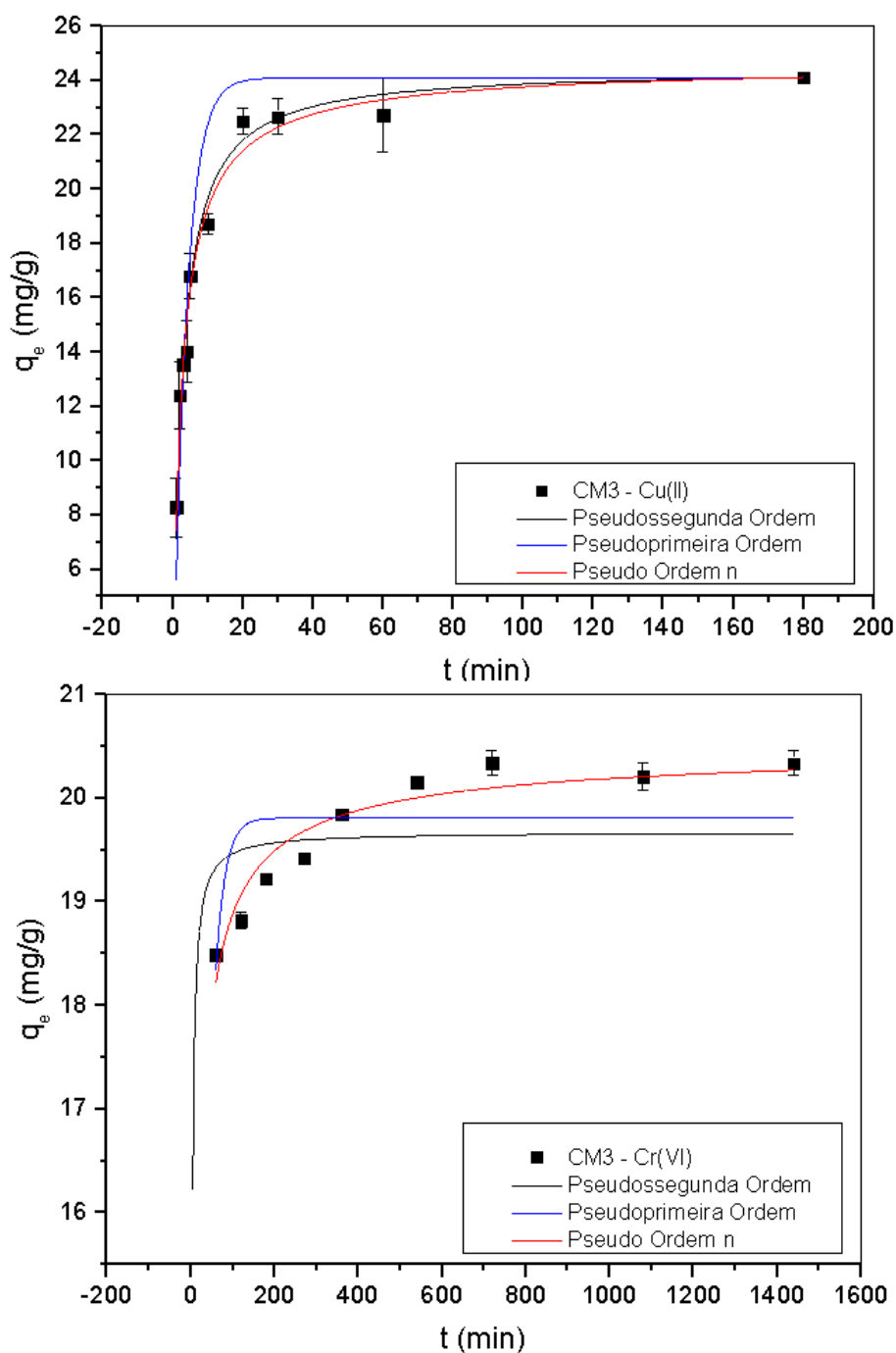


Tabela 5.2: Parâmetros Cinéticos da Adsorção de Cu(II) e Cr(VI) em CM3.

		CM3	Cu(II)	Cr(VI)		
		C_i (mg/L)	20	15		
		$q_{e,exp}$ (mg/g)	23,00	20,26		
		(mmol/g)	0,3619	0,1948		
			Linear	Não Linear	Linear	Não Linear
Pseudoprimeira Ordem	k_1 (min ⁻¹)	9,08x10 ⁻²	0,2651	6,69x10 ⁻³	0,0435	
	$q_{e,calc}$ (mg/g)	13,96	24,09	4,06	19,81	
	(mmol/g)	0,2198	0,3791	0,0390	0,1905	
	R^2	0,8546	0,9725	0,0876	0,3713	
	RMS	0,1994	0,1994	0,2523	0,0083	
	χ^2	26,0811	16,9469	53,7996	0,0156	
Pseudo segunda Ordem	k_2 (g/ mg.min)	1,69x10 ⁻²	1,68x10 ⁻²	4,76x10 ⁻²	4,78x10 ⁻²	
	$q_{e,calc}$ (mg/g)	24,44	24,44	19,71	19,67	
	(mmol/g)	0,3846	0,3846	0,1896	0,1891	
	R^2	1	0,9974	0,9992	0,8689	
	RMS	0,0208	0,0211	0,0151	0,0149	
	χ^2	12,6597	1,5785	2332,396	262,0576	
Pseudo Ordem n	k_n	-	8,26x10 ⁻³	-	3,00x10 ⁻³	
	q_e (mg/g)	-	24,72	-	20,56	
	mmol/g	-	0,3890	-	0,1977	
	n	-	2,25	-	2,5	
	R^2	-	0,9975	-	0,8872	
	RMS	-	0,0267	-	0,0006	
	χ^2	-	1,5149	-	0,0028	

O gráfico de q_e em função do tempo indica que a quantidade de íons adsorvida aumenta com o tempo até atingir o equilíbrio, logo, após certo tempo, a capacidade máxima de adsorção é atingida. Esse estudo é importante para a otimização do processo de adsorção. Após saber o tempo de equilíbrio para a adsorção do adsorvato, os próximos processos podem ser feitos em tempos de contato menores. O tempo de equilíbrio para a adsorção de Cu(II) por CM3 foi 20 min e para Cr(VI) foi 540 min.

Através da análise dos gráficos é possível ter uma noção do modelo que melhor se ajusta aos dados, porém para ter uma conclusão acerca do processo é necessário analisar os parâmetros obtidos pelos modelos. Para a adsorção de Cu(II), comparando apenas os parâmetros dos modelos lineares PPO e PSO o modelo que melhor se ajustou aos dados, foi o modelo de PSO. Nota-se que o q_e calculado por esse modelo (24,44 mg/g) é mais próximo ao q_e obtido experimentalmente (23 mg/g) e analisando as funções de erro R^2 , RMS e χ^2 de ambos modelos, pode-se comprovar também que o modelo de PSO foi o que se ajustou melhor em relação ao modelo de PPO. Comparando os modelos não linearizados PPO, PSO

e **PON**, tanto o modelo de **PSO** quanto o modelo de **PON** tiveram bom ajuste aos dados. As funções de erro desses modelos comprovam que ambos os modelos se ajustaram aos dados obtidos. Porém o $q_{e,cal}$ para **PSO** (24,44 mg/g) foi o que mais se aproximou de $q_{e,exp}$ (23 mg/g) quando comparado ao $q_{e,cal}$ para **PON** (24,72 mg/g). Logo o modelo que melhor se ajustou aos dados para esse estudo foi o modelo **PSO**.

Para a adsorção de Cr(VI) pelo material **CM3**, analisando os modelos **PPO** e **PSO** linearizados, o modelo de **PSO** possui R^2 (0,9992) próximo à unidade e um valor baixo para RMS (0,0151), o que, se fossem analisadas somente essas funções de erro, poderia considerá-lo o modelo com bom ajuste aos dados, mas o valor obtido por χ^2 (2332,396) mostra que os valores obtidos experimentalmente não foram próximos aos calculados pelo modelo, sendo assim, esse modelo não se ajustou tão bem aos dados experimentais. Observando o gráfico dos modelos não lineares, nota-se claramente que o modelo que melhor se ajustou aos dados é o modelo **PON**. Os parâmetros obtidos pela regressão não linear desse modelo, quando comparado aos parâmetros obtidos da mesma forma pelos modelos de **PPO** e **PSO** comprovam o melhor ajuste do modelo **PON** aos dados obtidos experimentalmente. Esse ajuste pode ser notado tanto pelo valor de $q_{e,calc}$ (20,56 mg/g) mais próximo ao $q_{e,exp}$ (20,26 mg/g) quanto pelos valores obtidos pelas funções de erro R^2 (0,8872), RMS (0,0006) e χ^2 (0,0028) quando comparados aos valores dos parâmetros obtidos pelos outros modelos.

Figura 5.13: Gráficos dos modelos cinéticos **PPO**, **PSO** e **PON** não lineares obtidos para adsorção de Co(II), Cu(II), Ni(II) e Cr(VI) em Q2. (Continua)

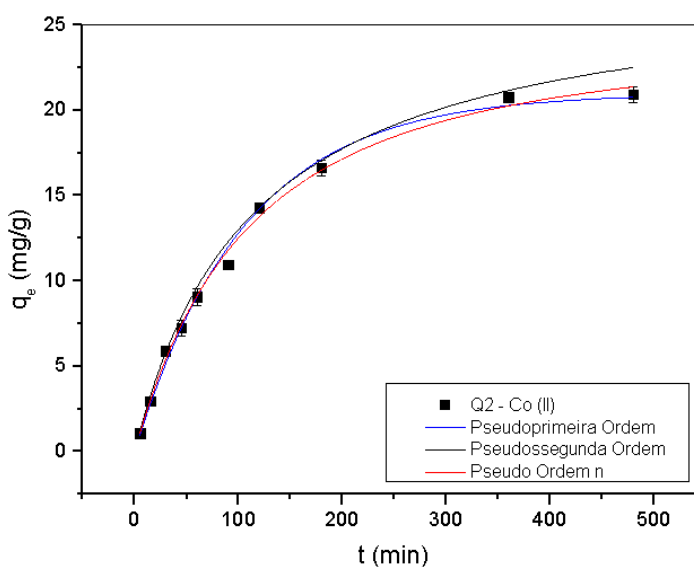


Figura 5.12: Gráficos dos modelos cinéticos PPO, PSO e PON não lineares obtidos para adsorção de Co(II), Cu(II), Ni(II) e Cr(VI) em Q2. (Fim)

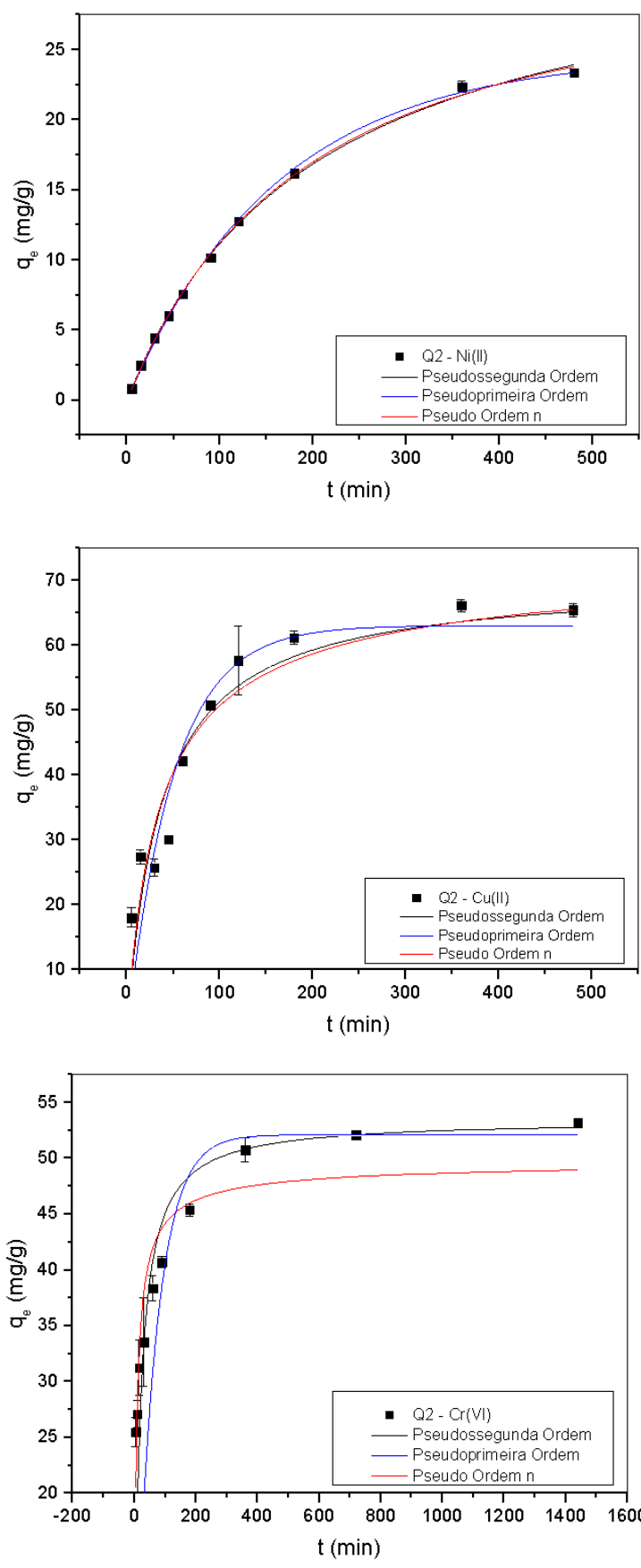


Tabela 5.3: Parâmetros Cinéticos da Adsorção de Co(II), Cu(II), Ni(II) e Cr(VI) em Q2.

		Q2		Co(II)		Cu(II)		Ni(II)		Cr(VI)	
				Linear		Não Linear		Linear		Não Linear	
		C_i (mg/L)	20		70		20		25		
		$q_{e,exp}$ (mg/g)	20,85 mg/g		65,82 mg/g		22,86 mg/g		52,00		
		(mmol/g)	0,3538 mmol/g		1,0358 mmol/g		0,389422 mmol/g		0,5000		
Pseudoprimeira Ordem	k_1 (min ⁻¹)	8,81x10 ⁻³	9,43x10 ⁻³	1,14x10 ⁻²	0,0200	6,43x10 ⁻³	6,20x10 ⁻³	5,53x10 ⁻³	0,015		
	$q_{e,calc}$ (mg/g)	20,40	20,98	52,46	63,05	23,15	24,61	24,26	52,11		
	(mmol/g)	0,3412	0,3560	0,8256	0,9923	0,3944	0,4193	0,2333	0,5011		
	R^2	0,9852	0,9954	0,7876	0,7799	0,9991	0,9984	0,8769	0,5340		
	RMS	0,0344	0,0203	0,1403	0,0828	0,0279	0,0183	0,2484	0,1393		
	χ^2	5,0500	0,0304	64,5460	1,8690	5,0328	0,0113	59,5573	94,9571		
Pseudossegrunda Ordem	k_2 (g/ mg.min)	3,23x10 ⁻⁴	3,17x10 ⁻⁴	5,83x10 ⁻⁴	3,91x10 ⁻⁴	1,14x10 ⁻⁴	1,43x10 ⁻⁴	2,05x10 ⁻³	1,00x10 ⁻³		
	$q_{e,calc}$ (mg/g)	27,64	27,83	66,67	70,11	37,28	34,10	52,76	53,45		
	(mmol/g)	0,4690	0,4722	1,0491	1,1033	0,6352	0,5810	0,5074	0,5140		
	R^2	0,9839	0,9964	0,9998	0,8344	0,9983	0,9990	0,9998	0,8319		
	RMS	0,0135	0,0230	0,0726	0,0701	0,0416	0,0100	0,0445	0,0694		
	χ^2	77,3448	11,8960	145,0050	1,4057	36,9272	0,0075	324,7368	34,2474		
Pseudo Ordem n	k_n	-	1,4x10 ⁻³	-	4,49x10 ⁻⁵	-	6,75x10 ⁻⁴	-	4,61x10 ⁻⁴		
	q_e (mg/g)	-	24,11	-	75,14	-	30,14	-	49,94		
	mmol/g	-	0,4091	-	1,1824	-	0,5135	-	0,4802		
	n	-	1,59	-	2,50	-	1,61	-	2,50		
	R^2	-	0,9967	-	0,8252	-	0,9989	-	0,8510		
	RMS	-	0,1969	-	0,0875	-	0,2159	-	0,0348		
	χ^2	-	0,021	-	1,4842	-	0,0081	-	0,4168		

A análise dos gráficos de q_e versus t para os dados cinéticos para adsorção de Co(II), Cu(II), Ni(II) e Cr(VI) pelo material **Q2** mostra que os tempos de equilíbrio obtidos para os íons foram 360 min para Co(II), Ni(II) e Cr(VI) e 180 min para Cu(II)

O gráfico de adsorção de Co(II) no material **Q2** sugere que os modelos **PPO** e **PON** apresentaram bons ajustes aos dados experimentais. Pela análise apenas dos parâmetros obtidos pelos modelos **PPO** e **PSO** linearizados, conclui-se que o modelo de **PPO** foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. E a análise isolada dos parâmetros dos modelos não lineares mostrou que os modelos de **PPO** e **PON** se ajustaram bem aos dados experimentais, porém o valor de $q_{e,calc}$ (20,98 mg/g) para o modelo **PPO** foi o que mais se aproximou de $q_{e,exp}$ (20,85 mg/g). Sendo assim, o modelo de **PPO** foi o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais para a adsorção de Co(II) por **Q2**.

Para a adsorção de Cu(II) por **Q2**, o gráfico sugere que tanto o modelo **PSO** quanto o **PON** se ajustaram bem aos dados experimentais. Pela análise apenas dos modelos **PPO** e **PSO** lineares conclui-se que o modelo de **PSO** foi o que apresentou um melhor ajuste aos dados, com $q_{e,calc}$ (66,67 mg/g) proporcionando uma melhor estimativa de $q_{e,exp}$ (65,82 mg/g),

valor de R^2 (0,9998) próximo à unidade e RSM (0,0726) menor em comparação ao RSM (0,1403) do modelo **PPO**, porém com um valor muito alto para χ^2 (145). Na análise dos modelos não lineares, o modelo de **PSO** possui um valor de $q_{e,cal}$ (70,11 mg/g) próximo ao valor experimental e as funções de erro R^2 (0,8344), RMS (0,0701) e χ^2 (1,4057) com os melhores valores. Logo, o modelo de **PSO** foi o que melhor se ajustou aos dados obtidos experimentalmente para a adsorção de Cu (II) pelo material **Q2**.

Pelo gráfico de adsorção de Ni(II) por **Q2**, o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo **PPO**. E analisando os modelos **PPO** e **PSO** lineares o modelo que teve o melhor ajuste foi também o modelo **PPO** com um $q_{e,calc}$ (23,15 mg/g) próximo ao $q_{e,exp}$ (22,86 mg/g) e funções de erro R^2 , RMS e χ^2 iguais a 0,9991; 0,0279 e 5,0328, respectivamente. Já pela análise das funções de erro dos modelos não lineares, o modelo que melhor se ajustou aos dados foi o modelo de **PSO**, porém esse modelo não apresentou uma boa estimativa do valor de $q_{e,calc}$ (34,10 mg/g) quando comparados ao valor de $q_{e,exp}$ (22,86 mg/g). Entretanto, considerando os valores obtidos para as funções de erro R^2 (0,9984), RMS (0,0183) e χ^2 (0,1133) do modelo de **PPO**, tendo em vista o gráfico, os parâmetros obtidos por regressão linear e o valor de $q_{e,calc}$ (24,61 mg/g) próximo ao valor experimental, conclui-se que para a adsorção de Ni(II) por **Q2**, o modelo que melhor se ajustou aos dados foi o modelo de **PPO**.

Os resultados obtidos para a adsorção de Cr (VI) pelo material **Q2** mostram que, apesar de aparentemente (gráfico) parecer que o modelo que melhor se ajustou os dados foi o modelo de **PSO**, a análise dos parâmetros obtidos por regressões não lineares dos modelos comprovou que o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais obtidos nesse estudo foi o modelo de **PON**. Isso porque os valores das funções de erro R^2 (0,8510), RMS (0,0348) e χ^2 (0,4168) desse modelo foram os melhores obtidos, em comparação aos demais modelos e também pelo fato de o valor de $q_{e,calc}$ (49,94 mg/g) ter sido uma boa estimativa de $q_{e,exp}$ (52 mg/g).

Comparando os resultados obtidos pelos modelos **PPO** e **PSO** lineares e não lineares, apenas para a adsorção de Cu(II) pelo material **CM3** os parâmetros obtidos pelo modelo linear foram aproximadamente os mesmos obtidos pelo modelo não linear, excetuando a função de erro χ^2 que para o modelo linear (12,6597) apresentou um valor muito alto em relação ao valor obtido pelo modelo não linear (1,5785). Para a adsorção de Cu(II) e Ni(II) por **Q2**, a regressão linear dos modelos de PSO e PPO, respectivamente, estimou valores mais próximos de $q_{e,calc}$ em relação ao valor de $q_{e,exp}$ do que a regressão não linear dos mesmos

modelos. Já para a adsorção de Co(II), a regressão não linear do modelo de PPO estimou o valor de $q_{e,calc}$ mais próximo em relação ao $q_{e,exp}$. A linearização dos modelos nem sempre estima os valores dos parâmetros próximos aos mesmos valores estimados pelos modelos não lineares, logo, o ideal é sempre comparar as duas formas.

A tabela 5.4 resume os resultados obtidos nos estudos cinéticos para facilitar a comparação entre eles. Comparando a adsorção de Cu(II) e Cr(II) pelos dois materiais, o material que teve a maior capacidade de adsorção de ambos adsorvatos foi o **Q2**. E os modelos cinéticos que melhor se ajustaram aos dados foram os modelos de **PSO** e **PON** para a adsorção de Cu(II) e Cr(VI), respectivamente, para ambos os materiais. Já quando comparada a adsorção apenas dos cátions metálicos nota-se que apenas para a adsorção de Cu(II) o modelo cinético que melhor se ajustou aos dados foi o modelo de **PSO**, para a adsorção de Ni(II) e Co(II), o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o **PPO**; e a capacidade de adsorção do Cu(II) foi bem maior do que a capacidade adsorção dos outros cátions divalentes. A tabela 5.5 mostra alguns parâmetros físicos e químicos desses cátions. A diferença na capacidade de adsorção desses pode-se ser atribuída à maior estabilidade do complexo formado com o metal Cu(II) em comparação aos demais. Essa estabilidade pode ser dada pelo menor raio atômico do cobre, que está relacionado com a distribuição eletrônica, quanto maior o número de elétrons na camada de valência, menor o raio. A série de Irving-Williams de estabilidade das ligações ($Ca^{2+} < Mg^{2+} < Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+}$) entre os metais e ligantes também sugere que as ligações metal-ligante entre o Cu(II) é mais forte do que para os demais ligantes (LIPPARD; BERG, 1994).

Conclui-se ainda que o material **Q2** possui maior capacidade de adsorção de Cu(II), porém **CM3** possui menor tempo de equilíbrio. Já para a adsorção de Cr(VI) o material **Q2** possui maior capacidade de adsorção em menor tempo de equilíbrio.

Tabela 5.4: Resumo para comparação dos resultados dos estudos cinéticos.

Material	Adsorvato	Modelo	$q_{e,exp}$	$q_{e,calc}$	$t_{equilíbrio}$
		Cinético	(mg/g)	(mg/g)	(min)
CM3	Cu(II)	PSO	23,00	24,44	20
	Cr(VI)	PON	20,26	20,56	540
Q3	Cu(II)	PSO	65,82	70,11	180
	Cr(VI)	PON	52,00	49,94	360
	Co(II)	PPO	20,85	20,98	360
	Ni(II)	PPO	22,86	24,61	360

Tabela 5.5: Algumas propriedades físicas e químicas dos íons Co, Cu e Ni.

Propriedades	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)
Raio Iônico (Å)	0,82	0,78	0,69
Configuração Eletrônica	[Ar]4s ² 3d ⁷	[Ar]4s ² 3d ⁸	[Ar]4s ² 3d ⁹
Eletronegatividade do Átomo	1,88	1,91	1,90
Ácido de Lewis	Intermediário	Intermediário	Intermediário
Raio Efetivo dos íons hidratados/em Solução	4,23	4,04	4,19
Eletroafinidade (eV)	0,662 (±0,003)	1,156 (±0,010)	1,235 (±0,005)
Polarizabilidade	7,5	6,8	6,2

Fontes: (DE, 2003; HAYNES, 2014; RAJ, 2010)

5.2.3. Isotermas de Adsorção

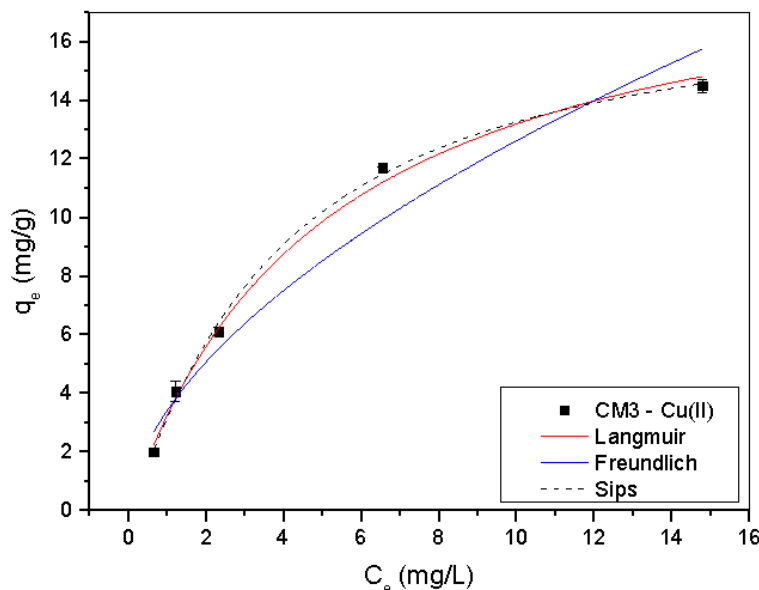
Os experimentos para obtenção das isotermas foram realizados nos mesmos valores de pH utilizados no estudo cinético (para **CM3** pH 5,5 para Cu(II) e pH 2,0 Cr(VI); e para **Q2** pH 4,5 para Cu(II) e Co(II), pH 7,5 para Ni(II) e pH 2,0 para Cr(VI)) e os tempos de contato utilizados foram de 480 min para os cátions metálicos (Co(II), Cu(II) e Ni(II)) e 144 min para o oxiânion (Cr(VI)). Vale ressaltar que foram usados tempos acima dos tempos de equilíbrio para garantir que, em concentrações mais elevadas, o equilíbrio fosse atingido e também por questões de logística para a realização e quantificação dos estudos de adsorção. Os modelos testados para os dados obtidos foram os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips.

Os gráficos de q_e versus C_e para cada estudo e os parâmetros lineares e não lineares de cada modelo obtidos para cada estudo estão apresentados nos próximos subitens. E os gráficos de regressão linear dos modelos encontram-se no Apêndice D deste trabalho.

Os fatores R_L foram obtidos pela média aritmética dos valores de R_L calculados, para cada concentração, utilizando a equação (3.14) e os cálculos da energia livre de Gibbs foram feitos utilizando a equação (3.34) para o modelo de Langmuir e a equação (3.44) para o modelo de Sips. Os valores negativos para ΔG° mostram a espontaneidade do processo de adsorção para todos os estudos.

5.2.3.1. Isoterma de Adsorção de Cu(II) em CM3

O modelo que melhor se ajustou aos dados de adsorção de Cu(II) em **CM3** foi o modelo de Sips, e isso pode ser observado pelo gráfico de q_e versus C_e para esse estudo (Figura 5.14) e comprovado pelas funções de erro obtidas por regressão linear e não linear (Tabela 5.6). Existe uma diferença significativa no valor do parâmetro b obtido pela regressão linear e o valor obtido pela regressão não linear.

Figura 5.14: Gráfico dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips não lineares obtidos para adsorção de Cu(II) em CM3.**Tabela 5.6:** Parâmetros das Isotermas de Adsorção de Cu(II) em CM3.

	Langmuir		Freundlich			Sips		
	Não linear	Linear	Não linear	Linear		Não linear	Linear	
Q_{max} (mg/g)	19,92	23,12	K_F	3,4368	3,1041	Q_{max} (mg/g)	17,71	17,71
(mmol/g)	0,3134	0,3638	n	1,7687	1,4325	(mmol/g)	0,2787	0,2787
b (L/mg)	0,1968	0,1552	$1/n$	0,5654	0,6981	b (L/mg)	0,2626	1,1533
R^2	0,9937	0,9803	R^2	0,9396	0,9464	n	0,8815	0,2629
R_L	0,5442	0,5908				R^2	0,9946	0,9983
χ^2	0,0235	51,2898	χ^2	0,2239	568,3901	χ^2	0,0199	25,2655
RMS	0,0278	0,0315	RMS	0,0786	0,0909	RMS	0,0186	0,6547
K (L/mol)	12505,85					K	16687	
$\ln K$	9,4340					$\ln K$	9,7224	
ΔG^0 (KJ/mol)	-5,56					ΔG^0 (KJ/mol)	-24,10	

5.2.3.2. Isoterma de Adsorção de Cr(VI) em CM3

Observando o gráfico das isotermas não lineares de adsorção de Cr(VI) em CM3 (Figura 5.15), o modelo de Sips foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. Analisando apenas o coeficiente de correlação dos modelos linearizados, como usualmente é feito em alguns estudos, o modelo que melhor se ajustaria aos dados para esse estudo seria o modelo de Freundlich ($R^2 = 0,9932$), e ao analisar a função de erro RMS o modelo que melhor se ajustou foi o modelo de Langmuir. Entretanto, analisando a função de erro χ^2 nenhum dos modelos lineares possuem um bom ajuste aos dados experimentais. Já a análise dos parâmetros não lineares permite afirmar que o modelo que melhor se ajustou aos dados foi o

modelo de Sips (Tabela 5.7). Além disso, há uma diferença significativa nos valores do parâmetro b obtidos por regressão linear e por regressão não linear. Logo, a melhor opção para esse estudo foi o uso da regressão não linear para obtenção dos parâmetros.

Figura 5.15: Gráfico dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips não lineares obtidos para adsorção de Cr(VI) em CM3.

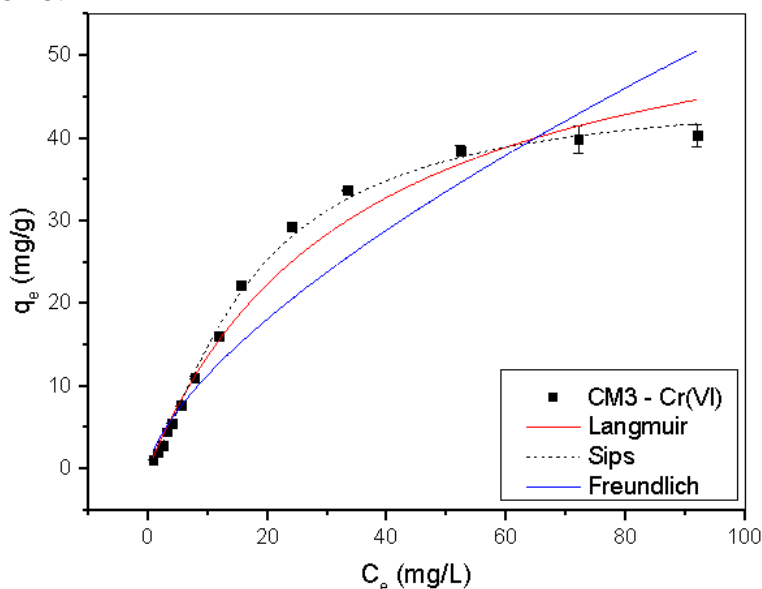


Tabela 5.7: Parâmetros das Isotermas de Adsorção de Cr(VI) em CM3.

	Langmuir		Freundlich		Sips			
	Não linear	Linear	Não linear	Linear	Não linear	Linear		
Q_{max} (mg/g)	61,74	139,52	K_F	2,4212	1,4223	Q_{max} (mg/g)	46,16	46,16
(mmol/g)	0,5937	1,3416	n	1,4874	1,0746	(mmol/g)	0,4439	0,4439
b (L/mg)	0,0284	0,0104	$1/n$	0,6723	0,9306	b (L/mg)	0,0577	0,0312
R^2	0,9807	0,7016	R^2	0,9172	0,9932	n	0,7390	0,8252
R_L	0,6792	0,8215				R^2	0,9966	0,9661
χ^2	0,2682	2341,1547	χ^2	1,1557	5552,5286	χ^2	0,0478	4323,9106
RMS	2,0424	0,0686	RMS	0,1040	0,1253	RMS	0,0289	0,0925
K	2953,38					K	6000,35	
$\ln K$	7,9907					$\ln K$	8,6996	
ΔG^0 (KJ/mol)	-5,15					ΔG^0 (KJ/mol)	-21,56	

5.2.3.3. Isoterma de Adsorção de Co(II) em Q2

Para a adsorção de Co(II) em Q2 o modelo que teve melhor ajuste aos dados foi o modelo de Langmuir. Isso pode ser observado no gráfico de q_e versus C_e para os dados experimentais (Figura 5.16) e pelos parâmetros obtidos para esse modelo em comparação aos parâmetros obtidos para os demais modelos (Tabela 5.8). O valor obtido para R_L (0,1604)

mostra que essa isoterma é favorável ($0 < R_L < 1$). Existe uma diferença significativa nos valores dos parâmetros obtidos por regressão linear e os valores dos mesmos parâmetros obtidos por regressão não linear.

Figura 5.16: Gráfico dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips não lineares obtidos para adsorção de Co(II) em Q2.

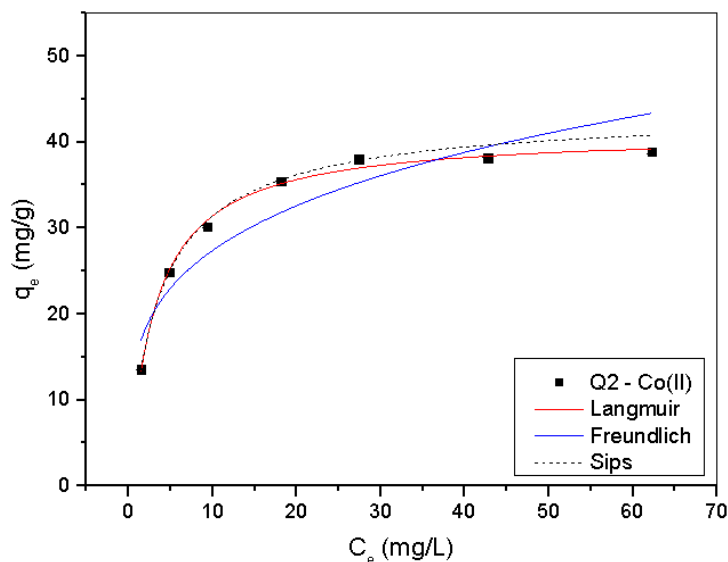
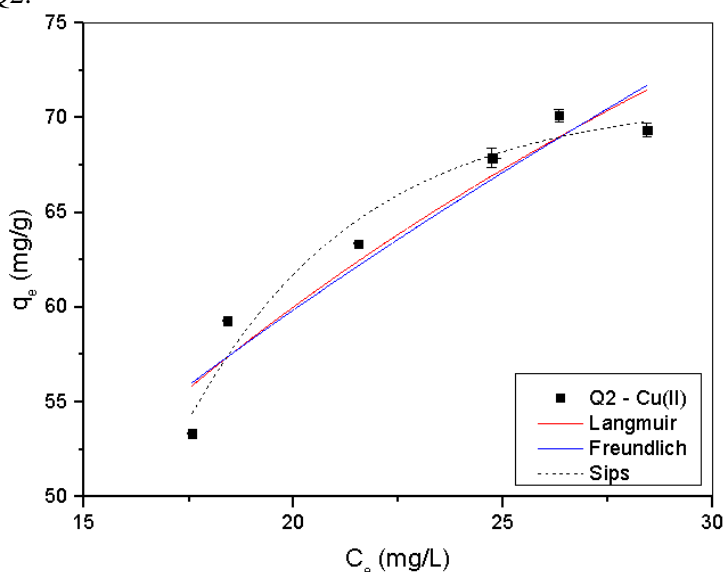


Tabela 5.8: Parâmetros das Isothermas de Adsorção de Co(II) em Q2.

Langmuir	Freundlich		Sips				
	Não linear	Linear	Não linear	Linear			
Q_{max} (mg/g)	41,15	42,38	K_F 15,3690	14,8117	Q_{max} (mg/g)	43,86	43,86
(mmol/g)	0,6982	0,7191	n 3,9836	3,4237	(mmol/g)	0,7442	0,7442
b (L/mg)	0,3232	0,2985	$1/n$ 0,2510	0,2921	b (L/mg)	0,2783	0,2805
R^2	0,9972	0,9995	R^2 0,8845	0,9294	n	1,1042	1,2247
R_L	0,1604	0,1701			R^2	0,9993	0,9770
χ^2	0,0119	1126,1295	χ^2 0,4966	59763,1881	χ^2	150,3195	1689,4872
RMS	0,0063	0,0103	RMS 0,0475	0,0569	RMS	0,0096	0,0112
K	19048,78				K	16402,46	
$\ln K$	9,8548				$\ln K$	9,7052	
ΔG^0 (KJ/mol)	-5,67				ΔG^0 (KJ/mol)	-24,06	

5.2.3.4. Isotherma de Adsorção de Cu(II) em Q2

Para a adsorção de Cu(II) em Q2 o modelo que teve melhor ajuste aos dados foi o modelo de Sips. Isso pode ser observado no gráfico de q_e versus C_e para os dados experimentais (Figura 5.17) e pelos parâmetros obtidos por regressão linear e não linear para esse modelo em comparação aos mesmos parâmetros obtidos para os demais modelos (Tabela 5.9).

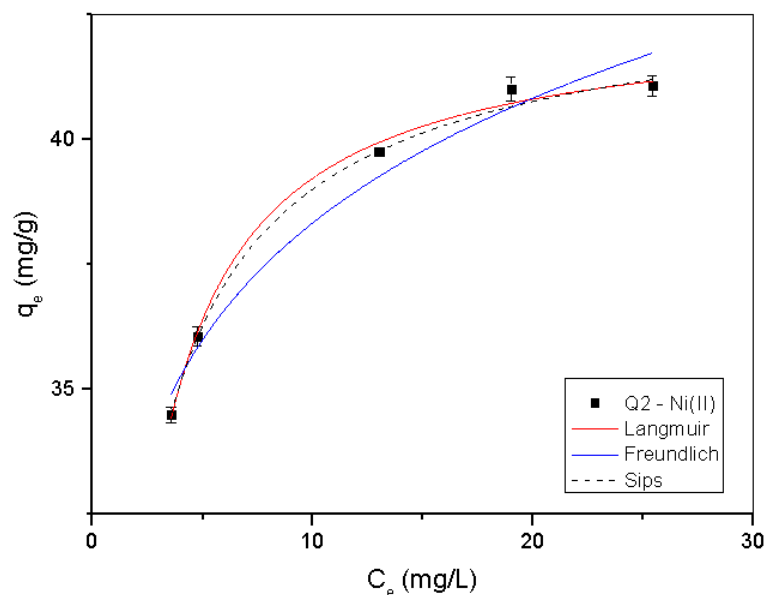
Figura 5.17: Gráfico dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips não lineares obtidos para adsorção de Cu(II) em Q2.

	Langmuir		Freundlich			Sips		
	Não linear	Linear	Não linear	Linear		Não linear	Linear	
Q_{max} (mg/g)	130,38	130,07	K_F	12,8765	7,2392	Q_{max} (mg/g)	71,48	71,48
(mmol/g)	2,0518	2,0469	n	1,9494	1,4105	(mmol/g)	1,1249	1,1249
b (L/mg)	0,0427	0,0452	$1/n$	0,5130	0,7090	b (L/mg)	0,0707	0,0702
R^2	0,9004	0,8642	R^2	0,8851	0,7445	n	0,1873	0,1812
R_L	0,4000	0,3865				R^2	0,9426	0,9014
χ^2	0,0725	15,8412	χ^2	0,0837	12823,5585	χ^2	0,0418	1456,1891
RMS	0,0116	0,0140	RMS	0,0125	0,0241	RMS	0,0076	0,0076
K	2713,41					K	4492,70	
$\ln K$	7,9060					$\ln K$	8,4102	
ΔG^0 (KJ/mol)	-5,12					ΔG^0 (KJ/mol)	-20,85	

Tabela 5.9: Parâmetros das Isotermas de Adsorção de Cu(II) em Q2.

5.2.3.5. Isoterma de Adsorção de Ni(II) em Q2

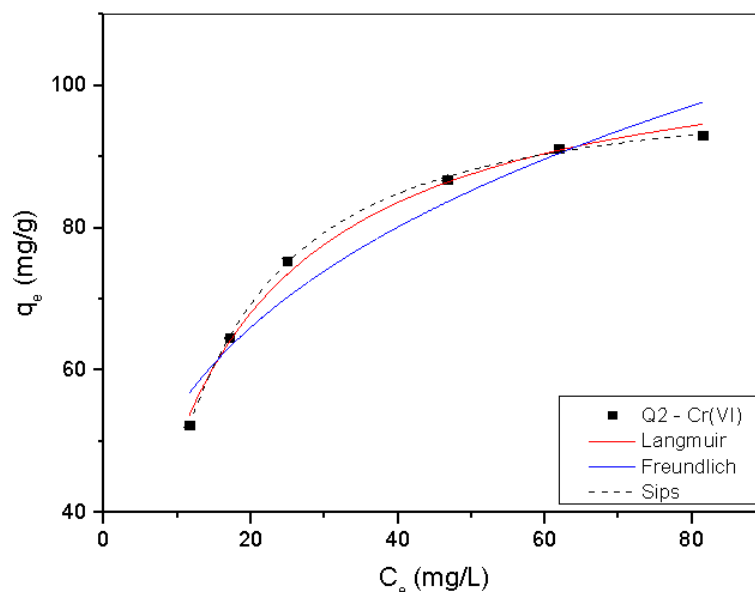
O gráfico q_e versus C_e da adsorção de Ni(II) por Q2 (Figura 5.18) mostrou um melhor ajuste do modelo de Langmuir aos dados experimentais, o que pôde ser confirmado pelos parâmetros obtidos para o mesmo quando comparados aos parâmetros obtidos pelos outros modelos analisados (Tabela 5.10). O valor obtido para R_L (0,0466) mostra que essa isoterma é favorável ($0 < R_L < 1$). Nesse estudo os parâmetros obtidos pelas regressões lineares e não lineares são aproximadamente os mesmos.

Figura 5.18: Gráfico dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips não lineares obtidos para adsorção de Ni(II) em Q2.**Tabela 5.10:** Parâmetros das Isotermas de Adsorção de Ni(II) em Q2.

	Langmuir		Freundlich			Sips		
	Não linear	Linear	Não linear	Linear		Não linear	Linear	
Q_{max} (mg/g)	42,53	42,36	K_F	31,0926	30,9551	Q_{max} (mg/g)	43,37	43,37
(mmol/g)	0,7246	0,7217	n	10,9949	10,4136	(mmol/g)	0,7389	0,7389
b (L/mg)	1,1887	1,1989	$1/n$	0,0910	0,0960	b (L/mg)	1,5065	1,4874
R^2	0,9953	0,9999	R^2	0,9640	0,9493	n	1,2383	1,2244
R_L	0,0466	0,0462				R^2	0,9963	0,9853
χ^2	0,0011	3,5424	χ^2	0,0088	47,6814	χ^2	1,2792	165,5622
RMS	0,0018	0,0023	RMS	0,0052	0,0064	RMS	0,0194	0,0189
K	69768,84					K	88421,60	
$\ln K$	11,1529					$\ln K$	11,3899	
ΔG^0 (KJ/mol)	-5,98					ΔG^0 (KJ/mol)	-28,23	

5.2.3.6. Isoterma de Adsorção de Cr(VI) em Q2

Para a adsorção de Cr(VI) em Q2 o modelo de Sips foi o que teve melhor ajuste aos dados. Isso pode ser observado tanto pelo gráfico de q_e versus C_e (Figura 5.19) quanto pelos parâmetros obtidos para esse modelo em comparação aos obtidos pelos outros modelos (Tabela 5.11). Os parâmetros obtidos pelas regressões lineares e não lineares são aproximadamente os mesmos.

Figura 5.19: Gráfico dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips não lineares obtidos para adsorção de Cr(VI) em Q2.**Tabela 5.11:** Parâmetros das Isotermas de Adsorção de Cr(VI) em Q2.

	Langmuir		Freundlich			Sips		
	Não linear	Linear	Não linear	Linear		Não linear	Linear	
Q_{max} (mg/g)	108,22	107,10	K_F	28,7097	31,0758	Q_{max} (mg/g)	98,32	98,32
(mmol/g)	1,0406	1,0299	n	3,5940	3,8704	(mmol/g)	0,9455	0,9455
b (L/mg)	0,0849	0,0889	$1/n$	0,2782	0,2584	b (L/mg)	0,0933	0,0934
R^2	0,9927	0,9995	R^2	0,9287	0,9607	n	0,7455	0,7460
R_L	0,2079	0,2007				R^2	0,9995	0,9983
χ^2	0,0283	97,1729	χ^2	0,2777	1445,6861	χ^2	0,0019	72,1420
RMS	0,0068	0,0078	RMS	0,0212	0,0236	RMS	0,0043	0,0043
K	8828,94					K	9702,47	
$\ln K$	9,0858					$\ln K$	9,1801	
ΔG^0 (KJ/mol)	-5,47					ΔG^0 (KJ/mol)	-22,75	

5.2.3.7. Comparação entre as capacidade de adsorção de Cu(II) e Cr(VI) pelos materiais CM3 e Q2

A Tabela 5.12 resume os resultados obtidos nas isotermas. É possível inferir que o material Q2 possui maior capacidade de adsorção para os íons Cu(II) e Cr(VI) quando comparado ao material CM3. Comparando os valores obtidos para ΔG^0 nesses estudos, nota-se que os processos de adsorção de Cu(II) por CM3 e de Cr(VI) por Q2 são mais favoráveis.

Tabela 5.12: Resumo das isotermas de adsorção de Cu(II) e Cr(VI) por Q2 e CM3.

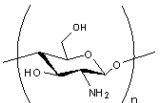
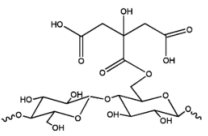
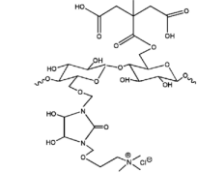
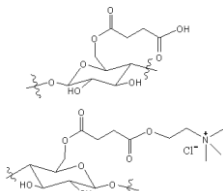
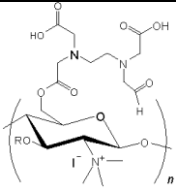
Material	Adsorvato	Q_{max} (mg/g)	Isoterma	ΔG^0 (KJ/mol)
CM3	Cu(II)	17,71	Sips	-24,10
	Cr(VI)	46,16		-21,56
Q2	Cu(II)	71,48		-20,85
	Cr(VI)	98,32		-22,75

5.3. Comparação dos Resultados Obtidos com a Literatura

Estudos de adsorção utilizando materiais bifuncionalizados reportados na literatura até o presente momento foram listados na Tabela 5.13 a fim proporcionar uma de comparação entre as capacidades de adsorção desses materiais adsorventes com os obtidos nesse trabalho (CM3 e Q2). Foram encontrados, na literatura, apenas estudos de adsorção para Cu(II) e Cr(VI) utilizando materiais bifuncionalizados.

As respectivas capacidades de adsorção de íons Cu(II) e Cr(VI) obtidas para CM3 (17,7 e 46,2 mg/g) e para Q2 (71,5 e 98,32 mg/g) podem ser consideradas significativas em relação aos demais estudos. Para o material Q2 os resultados são melhores do que os listados na literatura, uma vez que as capacidades de adsorção desse material para Cu(II) e Cr(VI) foram, em conjunto, superiores quando comparadas para ambos os íons. Logo, esses materiais podem ser aplicados como adsorventes de aniões e cátions metálicos em processos industriais geradores de efluentes contendo tais espécies.

Tabela 5.13: Materiais bifuncionalizados encontrados na literatura.

Material Adsorvente	Grupos químicos envolvidos na adsorção	Adsorvato	Q _{max} (mg/g)	Referência
Gaze de Algodão Revestida com quitosana		Cu(II)	14,1	(FERRERO; TONETTI; PERIOLATTO, 2014)
		Cr(VI)	12,4	
Casca de Soja ¹		Cu(II)	101,7	
Bagaço de Cana ¹		Cr(VI)	54,0	
		Cu(II)	64,2	
Palha de Milho ¹		Cr(VI)	45,8	
		Cu(II)	89,6	
Casca de Soja ²		Cr(VI)	69,7	
	Cu(II)	40,0		
Bagaço de Cana ²	Cr(VI)	78,0		
	Cu(II)	64,2		
Palha de Milho ²	Cr(VI)	69,7		
	Cu(II)	44,5		
Casca de Soja ³		Cr(VI)	91,5	(MARSHALL; WARTELLE, 2006)
		Cu(II)	12,1	
Bagaço de Cana ³		Cr(VI)	69,7	
		Cu(II)	61,3	
Palha de Milho ³		Cr(VI)	0,0	
		Cu(II)	3,2	
Casca de Soja ⁴	Cr(VI)	66,6		
	Cu(II)	76,9		
Bagaço de Cana ⁴	Cr(VI)	67,6		
	Cu(II)	52,1		
Palha de Milho ⁴	Cr(VI)	59,3		
	Cu(II)	62,9		
Celulose Succinilada + CC		Cr(VI)	76,0	Este trabalho
		Cu(II)	17,7	
Quitosana Metilada + EDTA		Cr(VI)	46,2	
		Cu(II)	71,5	

¹Modificado(a) com ácido cítrico.

²Modificado(a) com ácido cítrico + DMDHEU/cloreto de colina.

³Modificado(a) com DMDHEU/cloreto de colina.

⁴Modificado(a) com DMDHEU/cloreto de colina + ácido cítrico

6. CONCLUSÃO

A succinilação e a inserção da colina na celulose (CM3) e a metilação e reação com o dianidrido de EDTA para modificação da quitosana (Q2) puderam ser comprovadas através da caracterização dos produtos por análise elementar, espectrometria na região de infravermelho e ressonância magnética nuclear; e também, para o material CM3, da determinação de funções ácido carboxílico. Essas análises comprovam que as reações efetuadas tiveram êxito, obtendo materiais bifuncionalizados.

Os bioamateriais, contendo funções amina quaternária e ácido carboxílico, apresentaram boa capacidade de adsorção para os íons estudados. Comparando apenas a adsorção de Cu(II) e Cr(VI) o material Q2 mostrou-se mais efetivo. A capacidade de adsorção e os modelos cinéticos e de isothermas que melhor se ajustaram aos estudos foram listados na tabela 6.1. Devido aos valores negativos de ΔG° para os estudos, conclui-se que a adsorção é espontânea.

Tabela 6.1: Capacidade de adsorção, modelo cinético e isoterma obtidos para cada estudo.

Material	Adsorvato	Modelo Cinético	Isoterma	$Q_{\text{máx}}$ (mg/g)
CM3	Cu(II)	PSO	Sips	17,7
	Cr(VI)	PON	Sips	61,7
Q2	Co(II)	PPO	Langmuir	41,2
	Cu(II)	PSO	Sips	71,5
	Ni(II)	PPO	Langmuir	42,5
	Cr(VI)	PON	Sips	98,3

Através dos estudos de adsorção foi possível concluir que:

- Na escolha do modelo que melhor se ajusta aos dados, a análise de várias funções de erro é fundamental.
- A comparação dos gráficos, sem analisar os parâmetros, nem sempre pré-diz o modelo ideal.
- A linearização dos modelos cinéticos e de isothermas nem sempre estima os valores dos parâmetros próximos aos mesmos valores estimados por regressão não linear. E a comparação apenas dos modelos lineares, pode levar a conclusões errôneas. Logo, o ideal é usar o modelo não linear.

Esses materiais por possuírem capacidade de adsorverem tanto cátions metálicos quanto aniônions são promissores. E ainda é rara a existência de materiais binfuncionalizados utilizados para essa finalidade. A comparação dos resultados obtidos nesse estudo, com

resultados de estudos de adsorção utilizando materiais bifuncionalizados reportados na literatura até o presente momento mostra que, devido à boa capacidade de adsorção, os materiais CM3 e Q2 possuem um bom potencial para aplicação na adsorção de aniões e cátions metálicos em solução aquosa.

Diante dos resultados obtidos, têm-se como perspectivas estudos futuros da aplicação desses novos materiais para remoção concomitante de cátions metálicos e aniões e, além disso, no tratamento de efluentes reais.

7. REFERÊNCIAS

- AIME, S.; NAN, R. *Inorganica Chimica Acta. The International Inorganic Chemistry*, v. 129, p. 23–25, 1987.
- AKHTAR, M. *et al.* Low Cost Sorbents for The Removal of Methyl Parathion Pesticide from Aqueous Solutions. *Chemosphere*, v. 66, n. 10, p. 1829–1838, jan. 2007.
- ANAIA, G. DE C. *Determinação de Íons Metálicos por FI-FAAS após Separação e Concentração em Fase Sólida: Avaliação Crítica de Adsorventes*. 2008. Dissertação de Mestrado – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- ANIRUDHAN, T. S.; JALAJAMONY, S. Cellulose-based anion exchanger with tertiary amine functionality for the extraction of arsenic(V) from aqueous media. *Journal of Environmental Management*, v. 91, n. 11, p. 2201–2207, nov. 2010.
- AOKI, N. *et al.* 6-Deoxy-6-mercaptocellulose and its S -substituted derivatives as sorbents for metal ions. *Reactive and Functional Polymers*, v. 42, p. 223–233, 1999.
- ARNAUT, L.; FORMOSINHO, S.; BURROWS, H. *Chemical Kinetics: From Molecular Structure to Chemical Reactivity*. 1^a. ed. Amsterdam: Elsevier, 2007. p. 562
- ATIKINS, P.; JONES, L. *Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente*. 5^a. ed. São Paulo: BOOKMAN, 2010.
- BACCAR, R. *et al.* Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, n. 2-3, p. 1522–1529, 15 mar. 2009.
- BAES JÚNIOR, C. F. *The Hydrolysis of Cations*. New York: Wiley, 1976. p. 374
- BAIRD, C. *Química Ambiental*. 2^a. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. p. 607
- BAJPAI, P. *et al.* Adsorption of Cr (III) and Cr (VI) from aqueous solution by *Bacillus cereus* biomass. *Electronic Journal of Biotechnology*, v. 7, p. 399–403, 2004.
- BALSAMO, V. *et al.* Preparation and thermal stability of carboxymethyl starch/quaternary ammonium salts complexes. *Carbohydrate Polymers*, v. 83, n. 4, p. 1680–1689, 1 fev. 2011.
- BANSAL, R. C.; GOYAL, M. *Activated Carbon Adsorption*. 1^a. ed. Boca Raton: CRC Press, 2005. p. 487
- BARCELOS, T. D. DE J. *Cobre: Vital ou Prejudicial para a Saúde Humana?*. 2008. Universidade da Beira Interior, 2008.
- BERTOLO, R. A.; MARCOLAN, L. N. O.; BOUROTTE, C. L. M. Relações Água-Rocha e a Hidrogeoquímica do Cromo na Água Subterrânea de Poços de Monitoramento Multiníveis de Urânia, SP, Brasil. *Revista do Instituto de Geociências - USP*, v. 9, n. 2, p. 47–62, 2009.

BHATNAGAR, A. *et al.* Coconut-based biosorbents for water treatment - A review of the recent literature. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 160, n. 1-2, p. 1–15, 15 out. 2010.

BINETTE, A.; GAGNON, J. Regioselective Silylation of N-Phthaloylchitosan with TBDMS and TBDPS Groups. *Biomacromolecules*, v. 8, p. 1812–1815, 2007.

BLANCHARD, G.; MAUNAYE, M.; MARTIN, G. Removal of Heavy Metals from Waters by Means of Natural Zeolites. *Water Research*, v. 18, n. 12, p. 1501–1507, 1984.

BODDU, V. M. *et al.* Removal of Copper (II) and Nickel (II) Ions from Aqueous Solutions by a Composite Chitosan Biosorbent. *Separation Science and Technology*, v. 43, n. 6, p. 1365–1381, abr. 2008.

BODDU, V. M. *et al.* Removal of hexavalent chromium from wastewater using a new composite chitosan biosorbent. *Environmental Science & Technology*, v. 37, n. 19, p. 4449–4456, 1 out. 2003.

BRAGA, B. *et al.* *Introdução à Engenharia Ambiental – O desafio do desenvolvimento sustentável*. 2. ed. São Paulo: Editora Pearson, 2005. p. 318

CALVETE, T. *et al.* Application of Carbon Adsorbents Prepared from The Brazilian Pine-Fruit-Shell for the Removal of Procion Red MX 3B from Aqueous Solution—Kinetic, Equilibrium, and Thermodynamic Studies. *Chemical Engineering Journal*, v. 155, n. 3, p. 627–636, dez. 2009.

CAO, Y. *et al.* Room temperature ionic liquids (RTILs): A new and versatile platform for cellulose processing and derivatization. *Chemical Engineering Journal*, v. 147, n. 1, p. 13–21, abr. 2009.

CARONI, A. L. P. F. *et al.* The Kinetics of Adsorption of Tetracycline on Chitosan Particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 340, n. 2, p. 182–191, 15 dez. 2009.

CELIS, R.; HERMOSIN, M. C.; CORNEJO, J. Heavy Metal Adsorption by Functionalized Clays. *Environmental Science & Technology*, v. 34, n. 21, p. 4593–4599, 2000.

CEMPEL, M.; NIKEL, G. Nickel: A Review of Its Sources and Environmental Toxicology. *Polish Journal of Environmental Studies*, v. 15, n. 3, p. 375–382, 2006.

CHITIN AND CHITOSAN. In: HUDSON, Samuel M.; JENKINS, David W. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. 1. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2001. p. 569–580.

CHOWDHURY, S.; SAHA, P. Adsorption Kinetic Modeling of Safranin onto Rice Husk Biomatrix Using Pseudo-first- and Pseudo-second-order Kinetic Models: Comparison of Linear and Non-linear Methods. *CLEAN - Soil, Air, Water*, v. 39, n. 3, p. 274–282, 21 mar. 2011.

ÇIFCI, C.; KAYA, A. Preparation of poly(vinyl alcohol)/cellulose composite membranes for metal removal from aqueous solutions. *Desalination*, v. 253, n. 1-3, p. 175–179, abr. 2010.

CONAMA. *Conselho Nacional do Meio Ambiente - RESOLUÇÃO N° 430, DE 13 DE MAIO DE 2011*. . [S.l: s.n.]. , 2011

CRCE. Centre for Radiation, Chemical and Environmental Hazards. Hydrogen Sulphide General Information. Londres: Public Health England, 2009. p. 24.

DE, A. K. *A Text Book of Inorganic Chemistry*. 9. ed. New Delhi: New Age International Publishers, 2003. p. 895

DE BRITO, J. F. *et al.* Adsorption of Aromatic Compounds Under Magnetic Field Influence. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 223, n. 6, p. 3545–3551, 14 mar. 2012.

DE BRITTO, D.; ASSIS, O. B. G. A novel method for obtaining a quaternary salt of chitosan. *Carbohydrate Polymers*, v. 69, n. 2, p. 305–310, jun. 2007.

DE CARLO, E. H.; THOMAS, D. M. Removal of arsenic from geothermal fluids by adsorptive bubble flotation with colloidal ferric hydroxide. *Environmental Science & Technology*, v. 19, n. 6, p. 538–544, 1985.

DE MELO, J. C. P. *et al.* Exploring the favorable ion-exchange ability of phthalylated cellulose biopolymer using thermodynamic data. *Carbohydrate Research*, v. 345, n. 13, p. 1914–1921, 3 set. 2010.

DO, D. D. (UNIVERSITY OF Q. *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*. 1^a. ed. London: Imperial College Press, 1998. p. 913

DONIA, A. M. *et al.* Preparation and Characterization of Modified Cellulose Adsorbents with High Surface Area and High Adsorption Affinity for Hg(II). *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 35, n. 3, p. 380–389, 4 mar. 2014.

DONIA, A. M.; ATIA, A. A.; ABOUZAYED, F. I. Preparation and characterization of nano-magnetic cellulose with fast kinetic properties towards the adsorption of some metal ions. *Chemical Engineering Journal*, v. 191, p. 22–30, maio 2012.

EL-KHAIARY, M. I.; MALASH, G. F.; HO, Y.-S. On the use of linearized pseudo-second-order kinetic equations for modeling adsorption systems. *Desalination*, v. 257, n. 1-3, p. 93–101, jul. 2010.

FAROON, O. M. *et al.* *Toxicological Profile for Cobalt*. . Atlanta: Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2004.

FAY, M. *et al.* *Toxicological Profile for Nickel*. . Atlanta: Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2005.

FEBRIANTO, J. *et al.* Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, n. 2-3, p. 616–645, 15 mar. 2009.

FERRERO, F.; TONETTI, C.; PERIOLATTO, M. Adsorption of chromate and cupric ions onto chitosan-coated cotton gauze. *Carbohydrate polymers*, v. 110, p. 367–373, 22 set. 2014.

- GABALLAH, I. *et al.* Recovery of Copper through Decontamination of Synthetic Solutions Using Modified Barks. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 28B, p. 13–23, 1997.
- GEAY, M. *et al.* Decontamination of synthetic solutions containing heavy metals using chemically modified sawdusts bearing polyacrylic acid chains. *Journal of Wood Science*, v. 46, p. 331–333, 2000.
- GEORGOPOULOS, P. G. *et al.* Environmental Copper: Its Dynamics and Human Exposure Issues. *Journal of Toxicology and Environmental Health , Part B: Critical Reviews*, v. 4, p. 341–394, 2001.
- GHODBANE, I. *et al.* Kinetic and equilibrium study for the sorption of cadmium(II) ions from aqueous phase by eucalyptus bark. *Journal of Hazardous Materials*, v. 152, n. 1, p. 148–158, 21 mar. 2008.
- GOMES, J. R. B. *Processos Químicos em Interfaces*. 1999. Tese de Doutorado – Universidade do Porto, Porto, 1999.
- GRANSTRÖM, M. *et al.* Tosylation and Acylation of Cellulose in 1-allyl-3-Methylimidazolium Chloride. *Cellulose*, v. 15, n. 3, p. 481–488, 14 fev. 2008.
- GUIBAL, E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. *Separation and Purification Technology*, v. 38, n. 1, p. 43–74, jul. 2004.
- GURGEL, L. V. A. *et al.* Adsorption of chromium (VI) ion from aqueous solution by succinylated mercerized cellulose functionalized with quaternary ammonium groups. *Bioresource technology*, v. 100, n. 13, p. 3214–3220, jul. 2009.
- GURGEL, L. V. A. *et al.* Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by cellulose and mercerized cellulose chemically modified with succinic anhydride. *Bioresource technology*, v. 99, n. 8, p. 3077–83, maio 2008.
- GURGEL, L. V. A. *Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietilenotetramina: Preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb (II), Cd (II), Cr (VI) e Cu (II)*. 2007. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2007.
- GURGEL, L. V. A.; GIL, L. F. Adsorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) from aqueous single metal solutions by succinylated twice-mercerized sugarcane bagasse functionalized with triethylenetetramine. *Water research*, v. 43, n. 18, p. 4479–88, out. 2009.
- HAGGERTY, G. M.; BOWMAN, R. S. Sorption of Chromate and Other Inorganic Anions by Organo-Zeolite. *Environmental Science & Technology*, v. 28, n. 3, p. 452–458, 1994.
- HARPER, T. R.; KINGHAN, N. W. Removal of arsenic from wastewater using chemical precipitation methods. *Water Environment Federation*, v. 64, n. 3, p. 200–203, 1992.
- HAYNES, W. M. (Org.). *Handbook of Chemistry and Physics*. 95. ed. Boca Raton: CRC Press, 2014. p. 2693

HO, Y. Isotherms for the Sorption of Lead onto Peat : Comparison of Linear and Non-Linear Methods. v. 15, n. 1, p. 81–86, 2006.

HO, Y. S.; MCKAY, G. The kinetics of Sorption of Divalent Metal Ions Onto Sphagnum Moss Peat. *Water Research*, v. 34, n. 3, p. 735–742, 2000.

HO, Y. S.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Equilibrium Isotherm Studies for The Sorption of Divalent Metal Ions Onto Peat: Copper, Nickel and Lead Single Component Systems. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 141, p. 1–33, 2002.

HO, Y.-S. Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of hazardous materials*, v. 136, n. 3, p. 681–689, 25 ago. 2006a.

HO, Y.-S. Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: a comparison of linear and non-linear methods. *Water research*, v. 40, n. 1, p. 119–125, jan. 2006b.

HONG, S. *et al.* Adsorption thermodynamics of Methylene Blue onto bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, v. 167, n. 1-3, p. 630–633, 15 ago. 2009.

INUI, K. *et al.* Permeation and Separation of a Benzene/Cyclohexane Mixture Through Benzylchitosan Membranes. *Membrane Science*, v. 138, p. 67–75, 1998.

JEON, C.; HÖLL, W. H. Chemical modification of chitosan and equilibrium study for mercury ion removal. *Water Research*, v. 37, n. 19, p. 4770–4780, nov. 2003.

JIA, Z.; SHEN, D.; XU, W. Synthesis and antibacterial activities of quaternary ammonium salt of chitosan. *Carbohydrate Research*, v. 333, n. 1, p. 1–6, 22 jun. 2001.

JUNG, C. *et al.* Hexavalent chromium removal by various adsorbents: Powdered activated carbon, chitosan, and single/multi-walled carbon nanotubes. *Separation and Purification Technology*, v. 106, p. 63–71, mar. 2013.

JUNIOR, O. K. *MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO BAGAÇO DE CANA E CELULOSE USANDO ANIDRIDO DO EDTA . USO DESTES MATERIAIS NA ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS EM SOLUÇÃO AQUOSA*. 2007. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2007.

KARADAG, D. *et al.* A comparative study of linear and non-linear regression analysis for ammonium exchange by clinoptilolite zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, v. 144, n. 1-2, p. 432–437, 1 jun. 2007.

KARGAR, F. *et al.* Evaluation of Occupational Exposure of Glazers of a Ceramic Industry to Cobalt Blue Dye. *Iranian Journal Publ Health*, v. 42, n. 8, p. 868–875, 2013.

KARNITZ, O. *et al.* Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. *Bioresource technology*, v. 98, n. 6, p. 1291–7, abr. 2007.

KARNITZ, O.; GURGEL, L. V. A.; GIL, L. F. 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*, v. 79, n. 1, p. 184–191, jan. 2010.

KAVIANINIA, I. *et al.* Fixed-bed column studies on a modified chitosan hydrogel for detoxification of aqueous solutions from copper (II). *Carbohydrate Polymers*, v. 90, n. 2, p. 875–886, 1 out. 2012.

KELTER, P. B. *et al.* A Discussion of Water Pollution in the United States and Mexico ; with High School Laboratory Activities for Analysis of Lead , Atrazine , and Nitrate. *Journal of Chemical Education*, v. 74, n. 12, p. 1413–1421, 1997.

KIM, C. H.; CHOI, K. S. Synthesis and Properties of Carboxyalkyl Chitosan Derivatives.pdf. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 4, n. 1, p. 19–25, 1998.

KLAASSEN, C. D. (Org.). *Casarett & Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons*. 7. ed. Kansas City: McGraw-Hill, 2008. p. 1331

KLEMM, D. *et al.* Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, v. 44, n. 22, p. 3358–93, 30 maio 2005.

KLEMM, D. *et al.* *Comprehensive Cellulose Chemistry. Volume 1. Fundamentals and Analytical Methods*. Weinheim: WILEY-VCH, 1998.

KUMAR, K. V. Pseudo-second order models for the adsorption of safranin onto activated carbon: comparison of linear and non-linear regression methods. *Journal of Hazardous Materials*, v. 142, n. 1-2, p. 564–567, 2 abr. 2007.

KUMAR, K. V.; PORKODI, K.; ROCHA, F. Isotherms and thermodynamics by linear and non-linear regression analysis for the sorption of methylene blue onto activated carbon: comparison of various error functions. *Journal of hazardous materials*, v. 151, n. 2-3, p. 794–804, 1 mar. 2008.

KUMAR, K. V.; SIVANESAN, S. Isotherm parameters for basic dyes onto activated carbon: comparison of linear and non-linear method. *Journal of Hazardous Materials*, v. B129, n. 1-3, p. 147–150, 28 fev. 2006.

KUMAR, K. V.; SIVANESAN, S. Isotherms for Malachite Green onto rubber wood (*Hevea brasiliensis*) sawdust: Comparison of linear and non-linear methods. *Dyes and Pigments*, v. 72, n. 1, p. 124–129, jan. 2007a.

KUMAR, K. V.; SIVANESAN, S. Sorption isotherm for safranin onto rice husk: Comparison of linear and non-linear methods. *Dyes and Pigments*, v. 72, n. 1, p. 130–133, jan. 2007b.

KUNDU, S.; GUPTA, A. K. Arsenic adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC): Regression analysis of equilibrium data with several isotherm models and their optimization. *Chemical Engineering Journal*, v. 122, n. 1-2, p. 93–106, set. 2006.

KURITA, K. Chitin and chitosan: Functional Biopolymers from Marine Crustaceans. *Marine biotechnology*, v. 8, n. 3, p. 203–226, 2006.

- KURITA, K. *et al.* Trimethylsilylation of Chitosan and Some Properties of The Product. *Carbohydrate Polymers*, v. 56, n. 3, p. 333–337, 8 jul. 2004.
- LAMARQUE, G.; VITON, C.; DOMARD, A. Comparative Study of the First Heterogeneous Deacetylation of α - and β -Chitins in a Multistep Process. *Biomacromolecules*, v. 5, n. 3, p. 992 – 1001, 2004.
- LANGMUIR, I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *Journal Colloid Interface Science*, v. 57, p. 1361–1403, 1918.
- LIMA, I. S.; AIROLDI, C. A thermodynamic investigation on chitosan–divalent cation interactions. *Thermochimica Acta*, v. 421, n. 1-2, p. 133–139, nov. 2004.
- LIN, J.; WANG, L. Comparison between linear and non-linear forms of pseudo-first-order and pseudo-second-order adsorption kinetic models for the removal of methylene blue by activated carbon. *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*, v. 3, n. 3, p. 320–324, 9 jul. 2009.
- LINDER, M. C.; HAZEGH-AZAM, M. Copper Biochemistry and Molecular Biology. *The American Journal of Clinical Nutrition*, v. 63, p. 797S–811S, 1996.
- LIPPARD, S. J.; BERG, J. M. Principles of Coordination Chemistry. *Principles of Bioinorganic Chemistry*. 1. ed. Mill Valley: University Science Books, 1994. p. 21–42.
- LIU, Y. *et al.* A general model for biosorption of Cd^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} by aerobic granules. *Journal of Biotechnology*, v. 102, n. 3, p. 233–239, 8 maio 2003.
- LIU, Y. Is the Free Energy Change of Adsorption Correctly Calculated? *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 54, n. 7, p. 1981–1985, 9 jul. 2009.
- LIU, Y.; LIU, Y.-J. Biosorption Isotherms, Kinetics and Thermodynamics. *Separation and Purification Technology*, v. 61, n. 3, p. 229–242, 15 jul. 2008.
- MA, G. *et al.* Preparation and characterization of water-soluble N-alkylated chitosan. *Carbohydrate Polymers*, v. 74, n. 1, p. 121–126, out. 2008.
- MAEKAWA, E.; KOSHIJIMA, T. Preparation and Characterization of Hydroxamic Acid Derivative and Its Metal Complexes Derived from Cellulose. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 40, p. 1601–1613, 1990.
- MAEKAWA, E.; KOSHIJIMA, T. Properties of 2,3-Dicarboxy Cellulose Combined with Various Metallic Ions. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 29, n. 7, p. 2289–2297, jul. 1984.
- MALEK, A.; FAROOQ, S. Comparison of Isotherm Models for Hydrocarbon Adsorption on Activated Carbon. *AIChE Journal*, v. 42, n. 11, p. 3191–3201, nov. 1996.
- MARSHALL, W. E.; WARTELLE, L. H. Chromate (CrO_4^{2-}) and copper (Cu^{2+}) adsorption by dual-functional ion exchange resins made from agricultural by-products. *Water research*, v. 40, n. 13, p. 2541–2548, jul. 2006.

- MEENAKSHI, S.; VISWANATHAN, N. Identification of selective ion-exchange resin for fluoride sorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 308, n. 2, p. 438–450, 15 abr. 2007.
- MIRETZKY, P.; CIRELLI, A. F. Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: a review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 180, n. 1-3, p. 1–19, 15 ago. 2010.
- MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R. M. V. *Manual de Soluções, Reagentes e Solventes*. 2^a. ed. São Paulo: [s.n.], 2007.
- MURATA, S.; SUZUKI, M.; NOYORI, R. ¹³C NMR Spectra of Cellulose Polymorphs. *Journal of the American Chemical Society*, v. 102, n. 9, p. 3249–3251, 1980.
- MUZZARELLI, C.; MUZZARELLI, R. A. A. Natural and artificial chitosan-inorganic composites. *Journal of inorganic biochemistry*, v. 92, n. 2, p. 89–94, 11 nov. 2002.
- NETO, J. DE O. M. *Remoção de Arsênio de Águas por Adsorção em Esferas de Quitosana-Ferro(III)-Reticulada*. 2010. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2010.
- NGAH, W. S. W.; HANAFIAH, M. A. K. M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review. *Bioresource technology*, v. 99, n. 10, p. 3935–3948, jul. 2008.
- NORDBERG, G. F. *et al.* (Org.). *Handbook on The Toxicology of Metals*. 3^a. ed. New York: Elsevier, 2007. p. 1024
- NRIAGU, J. O.; NIEBOER, E. (Org.). *Chromium in Natural and Human Environments*. New York: [s.n.], 1988.
- NUNES, D. L.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S. Use of *Raphanus sativus* L. press cake, a solid residue from biodiesel processing, in the production of adsorbents by microwave activation. *Environmental Technology*, v. 32, n. 10, p. 1073–1083, jul. 2011.
- O'CONNELL, D. W.; BIRKINSHAW, C.; O'DWYER, T. F. Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review. *Bioresource technology*, v. 99, n. 15, p. 6709–6724, out. 2008.
- OZER, A. Removal of Pb(II) ions from aqueous solutions by sulphuric acid-treated wheat bran. *Journal of Hazardous Materials*, v. 141, n. 3, p. 753–761, 22 mar. 2007.
- PITCHER, S. K.; SLADE, R. C. T.; WARD, N. I. Heavy metal removal from motorway stormwater using zeolites. *The Science of the total environment*, v. 334-335, p. 161–166, 1 dez. 2004.
- POULOPOULOS, S.; INGLEZAKIS, V. J. *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications*. 1^a. ed. Netherlands: Elsevier, 2006. p. 614
- RAJ, G. *Advanced Inorganic Chemistry - II*. 12. ed. Meerut: Krishna Prakashan Media, 2010. p. 1088

- RAVI KUMAR, M. N. V. A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and Functional Polymers*, v. 46, n. 1, p. 1–27, nov. 2000.
- RINAUDO, M. Chitin and Chitosan: Properties and Applications. *Progress in Polymer Science*, v. 31, n. 7, p. 603–632, jul. 2006.
- RIVA, R. *et al.* Chitosan and Chitosan Derivatives in Drug Delivery and Tissue Engineering. *Advances in Polymer Science*, v. 244, p. 19–44, 2011.
- ROUNDHILL, D. M.; KOCH, H. F. Methods and Techniques for The Selective Extraction and Recovery of Oxiânions. *Chemical Society Reviews*, v. 31, p. 60–67, 2002.
- RUDZINSKI, W.; PLAZINSKI, W. Kinetics of Solute Adsorption at Solid/Solution Interfaces: A Theoretical Development of the Empirical Pseudo-First and Pseudo-Second Order Kinetic Rate Equations, Based on Applying the Statistical Rate Theory of Interfacial Transport. *The journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 33, p. 16514–16525, 24 ago. 2006.
- SALIBA, R.; GAUTHIER, H.; GAUTHIER, R. Adsorption of Heavy Metal Ions on Virgin and Chemically-modified lignocellulosic Material. *Adsorption Science and Technology*, v. 23, n. 4, p. 313–322, 2004.
- SARGENTELLI, V.; MAURO, A. E.; MASSABNI, A. C. Aspecto do Metabolismo do Cobre no Homem. *Química Nova*, v. 19, n. 3, p. 290–293, 1996.
- SASHIWA, H. *et al.* Chemical Modification of Chitosan , 17 a Michael Reaction of Chitosan with Acrylic Acid in Water. *Macromolecular Bioscience*, v. 3, n. 5, p. 231–233, 2003.
- SHENG, P. X. *et al.* Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 275, n. 1, p. 131–141, 1 jul. 2004.
- SIGEL, H.; SIGEL, A. (Org.). *Metal Ions in Biological Systems: Nickel and its Role in Biology*. United States of America: CRC Press, 1988. p. 496
- SOUZA, N. K. *Adsorção de Corantes Catiônicos E Aniônicos Em Solução Aquosa Usando Novos Materiais Bi-Funcionalizados A Partir do Bagaço De Cana-De-Açúcar*. 2013. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2013.
- SUN, R. C.; TOMKINSON, J. ESSENTIAL GUIDES FOR ISOLATION / PURIFICATION OF POLYSACCHARIDES. *Encyclopedia of Separation Science*, n. 1991, p. 4568–4574, 2000.
- SUN, R.-C. *Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels: Chemistry, Extractives, Lignins, Hemicelluloses and Cellulose*. 1^a. ed. Amsterdam: Elsevier, 2010.
- SWALLOW, K. C.; HUME, D. N.; MOREL, F. M. M. Sorption of copper and lead by hydrous ferric oxide. *Environmental Science & Technology*, v. 14, n. 11, p. 1326–1331, nov. 1980.

- TAO, S. *et al.* Synthesis, characterization and slow release properties of O-naphthylacetyl chitosan. *Carbohydrate Polymers*, v. 88, n. 4, p. 1189–1194, maio 2012.
- TIAN, Y. *et al.* Modified native cellulose fibers--a novel efficient adsorbent for both fluoride and arsenic. *Journal of Hazardous Materials*, v. 185, n. 1, p. 93–100, 15 jan. 2011.
- TIWARI, A. A Novel Nanocomposite Matrix Based on Silylated Chitosan and Multiwall Carbon Nanotubes for the Immobilization of Urease. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, v. 19, n. 3, p. 361–366, 7 maio 2009.
- TORRES, J. D.; FARIA, E. A.; PRADO, A. G. S. Thermodynamic studies of the interaction at the solid/liquid interface between metal ions and cellulose modified with ethylenediamine. *Journal of Hazardous Materials*, v. B129, n. 1-3, p. 239–243, 28 fev. 2006.
- TSAIH, M. L.; CHEN, R. H. The Effect of Reaction Time and Temperature During Heterogenous Alkali Deacetylation on Degree of Deacetylation and Molecular Weight of Resulting Chitosan. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 88, p. 2917 – 2923, 2003.
- TSENG, R.-L. *et al.* A Convenient Method to Determine Kinetic Parameters of Adsorption Processes by Nonlinear Regression of Pseudo-nth-order Equation. *Chemical Engineering Journal*, v. 237, p. 153–161, fev. 2014.
- VALEO, T. New Research Suggests Copper Is Linked With Alzheimer's Disease. *Neurology Today*, v. 13, n. 18, p. 12, 2013.
- VASQUES, É. DE C. *Adsorção de Glicerol, Mono- e Diglicerídeos Presentes no Biodiesel Produzido a Partir do Óleo de Soja*. 2010. Universidade Federal do Paraná, 2010.
- VON SPERLING, M. Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos. In: UFMG, I. U. DA (Org.). *Princípios do Tratamento Biológico, volume 1*. 3^a. ed. Belo Horizonte: UFMG, 2005. p. 452.
- WAN NGAH, W. S.; TEONG, L. C.; HANAFIAH, M. A. K. M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydrate Polymers*, v. 83, n. 4, p. 1446–1456, 1 fev. 2011.
- WITTBRODT, P. R.; PALMER, C. D. Reduction of Cr (VI) by soil humic acids. *European Journal of Soil Science*, v. 47, p. 151–162, 1996.
- WONG, Y. C. *et al.* Adsorption of acid dyes on chitosan—equilibrium isotherm analyses. *Process Biochemistry*, v. 39, n. 6, p. 693–702, fev. 2004.
- WU, C. H.; LO, S. L.; LIN, C. F. Competitive adsorption of molybdate, chromate, sulfate, selenate, and selenite on γ -Al₂O₃. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 166, n. 1, p. 251–259, 2000.
- XIE, J. *et al.* Chitosan modified zeolite as a versatile adsorbent for the removal of different pollutants from water. *Fuel*, v. 103, p. 480–485, jan. 2013.

XU, J.; MCCARTHY, S. P.; GROSS, R. A. Chitosan Film Acylation and Effects on Biodegradability. *Macromolecules*, v. 29, n. 10, p. 3436–3440, 1996.

YANG, T.-C.; CHOU, C.-C.; LI, C.-F. Antibacterial activity of N-alkylated disaccharide chitosan derivatives. *International journal of food microbiology*, v. 97, n. 3, p. 237–245, 1 jan. 2005.

ZACHARA, J. M. *et al.* Chromate adsorption on amorphous iron oxyhydroxide in the presence of major groundwater ions. *Environmental Science & Technology*, v. 21, n. 6, p. 589–594, 1987.

ZHAO, Y. *et al.* Quaternary ammonium salt-functionalized chitosan: An easily recyclable catalyst for efficient synthesis of cyclic carbonates from epoxides and carbon dioxide. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 271, n. 1-2, p. 284–289, jun. 2007.

ZHOU, Y. *et al.* Heavy metal ions and organic dyes removal from water by cellulose modified with maleic anhydride. *Journal of Materials Science*, v. 47, n. 12, p. 5019–5029, 20 mar. 2012.

8. APÊNDICE

APÊNDICE A – MASSAS/VOLUMES DE REAGENTES UTILIZADOS PARA AS SOLUÇÕES TAMPÃO

Volumes de ácido acético e massas de acetato de sódio usados para o preparo das soluções tampões de acordo com o pH desejado.

pH	$m_{\text{CH}_3\text{COONa}}$ (g)	$V_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ (mL)
3,75	1,0361	5,20
4,00	1,6307	4,90
4,25	3,2693	4,40
4,50	4,8981	3,50
4,75	6,8040	2,90
5,00	8,7100	2,10
5,25	10,3386	1,40
5,50	11,5535	0,90

Massas de fosfato de sódio monobásico e fosfato de sódio dibásico usadas para o preparo das soluções tampões de acordo com o pH.

pH	$m_{\text{NaH}_2\text{PO}_4}$ (g)	$m_{\text{Na}_2\text{HPO}_4}$ (g)
6,0	12,9783	0,9733
6,5	11,4965	2,7265
7,0	8,4468	6,3349
7,5	4,5935	10,8940
8,0	2,7605	13,0627
9,0	0,0062	13,7957

APÊNDICE B – CONDIÇÕES USADAS NOS ESTUDOS DE ADSORÇÃO

Estudo em função do pH - Relação dos íons estudados para cada material com os respectivos valores de pH, concentração inicial (C_i) e tempo de contato.

Material	Íon	Valores de pH	C_i (mg/L)	Tempo (h)
CM3	Cu^{2+}	3,75 4,00	20	6
		4,25 4,50		
		4,75 5,00		
		5,25 5,50		
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	2,00 2,50	16	16
		3,00 3,50		
		4,00 5,00		
		6,00 7,00		
Q2	Cu^{2+}	7,80 8,90	100	6
		2,00 2,50		
		3,00 3,50		
		4,25 4,50		
	Co^+	5,50	70	16
		3,00 4,00		
		4,50 5,00		
		5,50 6,00		
	Ni^{2+}	2,00 3,00	70	16
		4,00 4,50		
		5,00 5,50		
		6,00 6,50		
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	7,00 7,50	25	16	
	2,00 2,50			
	3,00 3,50			
	4,00 5,00			
		6,00 7,00		
		7,50		

Estudo Cinético – Relação dos íons estudados para cada material com seus respectivos tempos de contato e a concentração inicial (C_i).

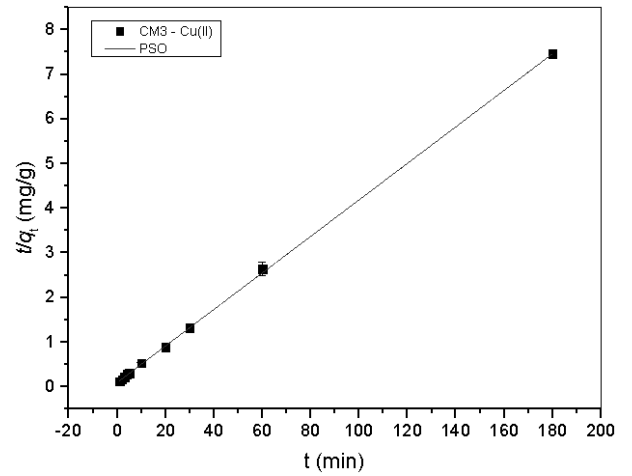
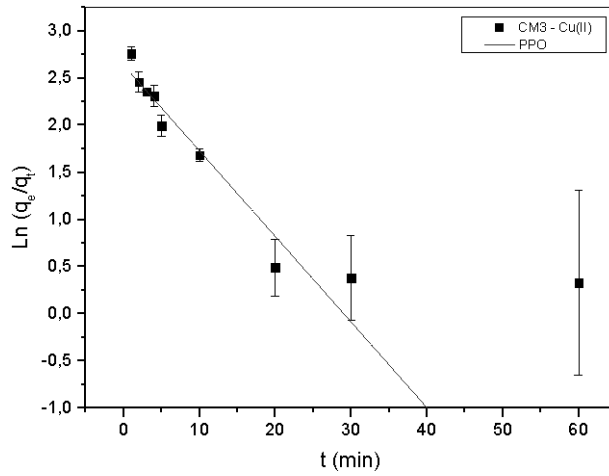
Material	Íon	Tempos de Contato (min)	C_i (mg/L)
CM3	Cu^{2+}	1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30, 60, 180	20
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	5, 10, 20, 60, 120, 180, 270, 360, 540, 720, 1080, 1440	15
Q2	Cu^{2+}	5, 15, 30, 45, 90, 120, 180, 360, 480	70
	Co^+	5, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 360, 480	20
	Ni^{2+}	5, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 360	20
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	5, 10, 15, 30, 60, 90, 180, 360, 720, 1440	25

Isoterma - Relação dos íons estudados para cada material com os respectivos valores de concentração inicial (C_i).

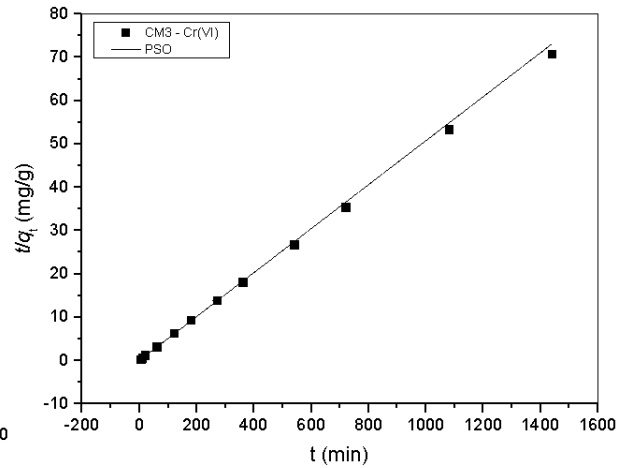
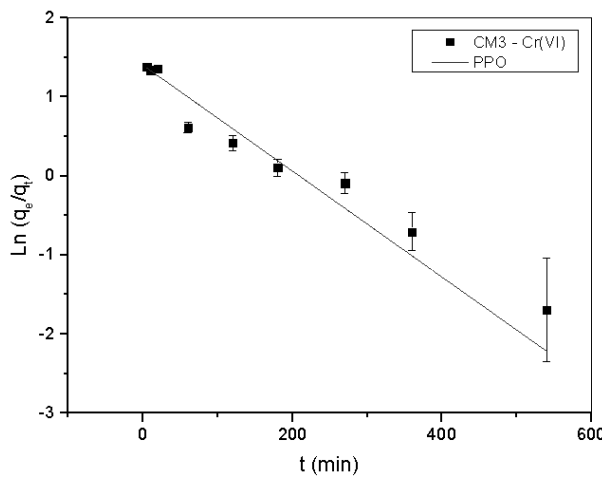
Material	Íon	Valores de C_i (mg/L)
CM3	Cu^{2+}	1,0; 2,0; 3,5; 8,5; 17,5
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 7,0; 10,0; 15,0; 20,0; 30,0; 40,0; 60,0; 80,0; 100,0
Q2	Cu^{2+}	28,0; 30,0; 34,0; 38,0; 40,0; 42,0
	Co^+	4,2; 9,8; 35,0; 50,4; 15,4; 25,2; 70,0
	Ni^{2+}	10,5; 12,0; 21,0; 27,2; 33,6
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	22,0; 30,0; 64,0; 80,0; 100,0

APÊNDICE C – Gráficos de regressão linear dos modelos cinéticos de PPO e PSO.

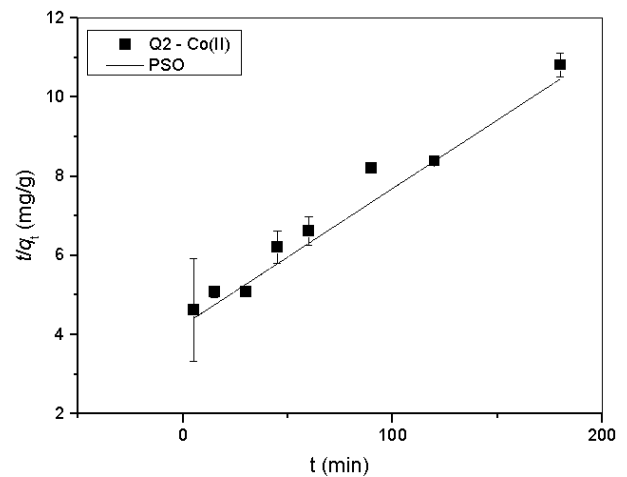
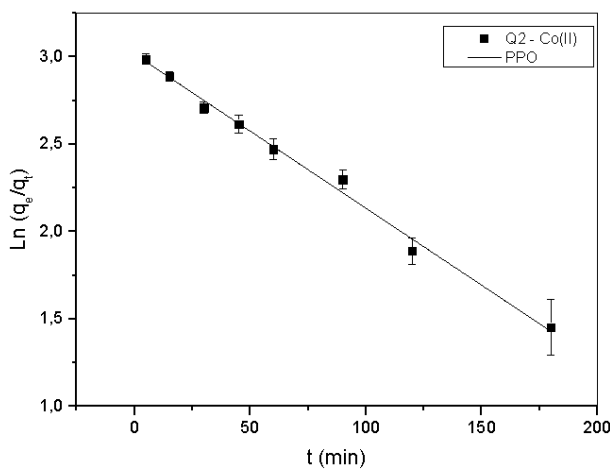
- Adsorção de Cu(II) em CM3:



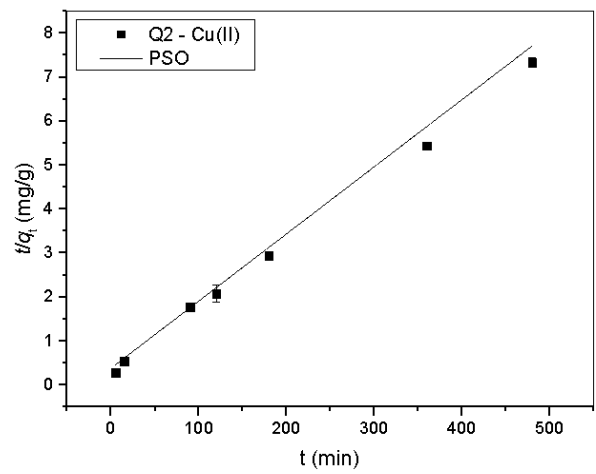
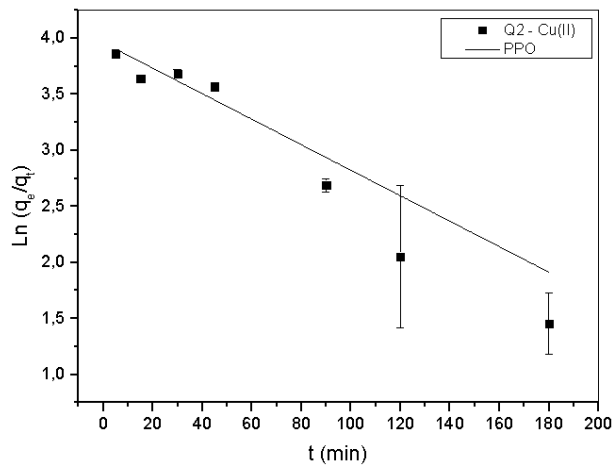
- Adsorção de Cr(VI) em CM3:



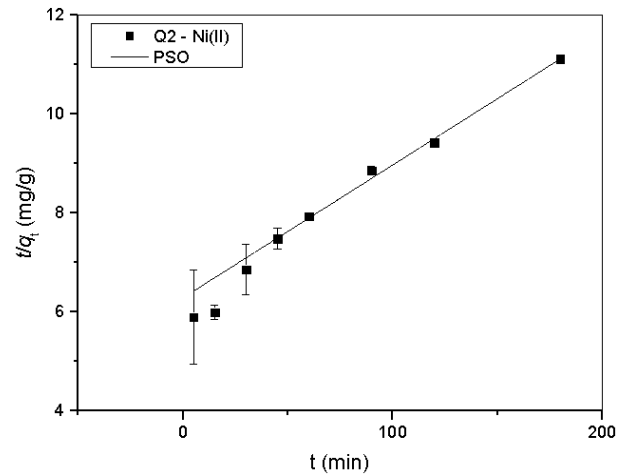
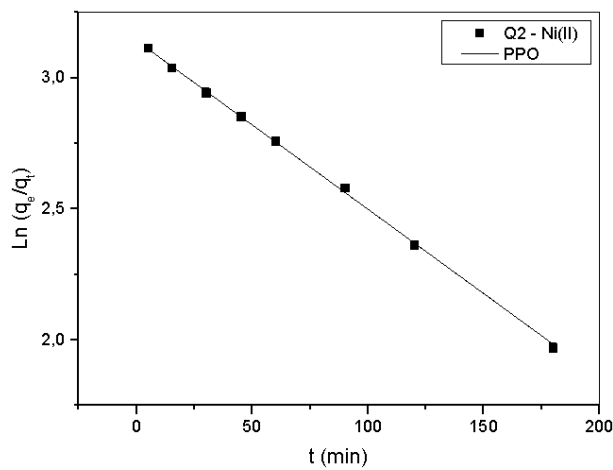
- Adsorção de Co(II) em Q2:



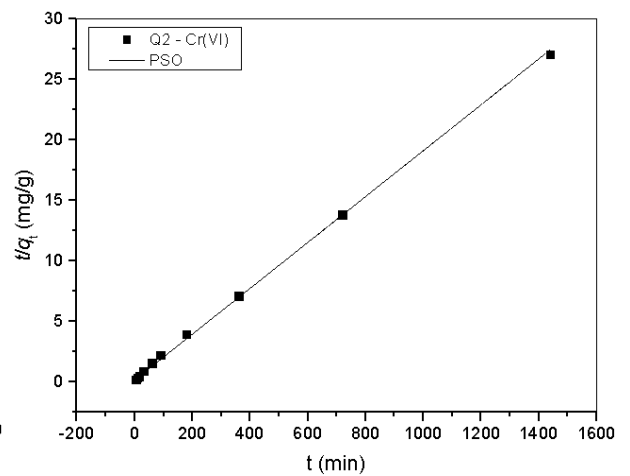
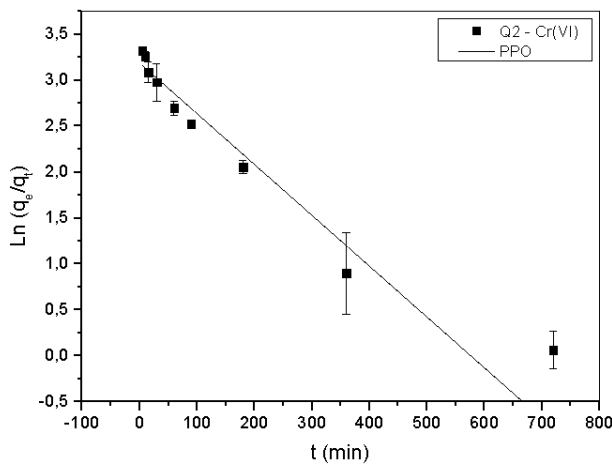
- Adsorção de Cu(II) em Q2:



- Adsorção de Ni(II) em Q2:

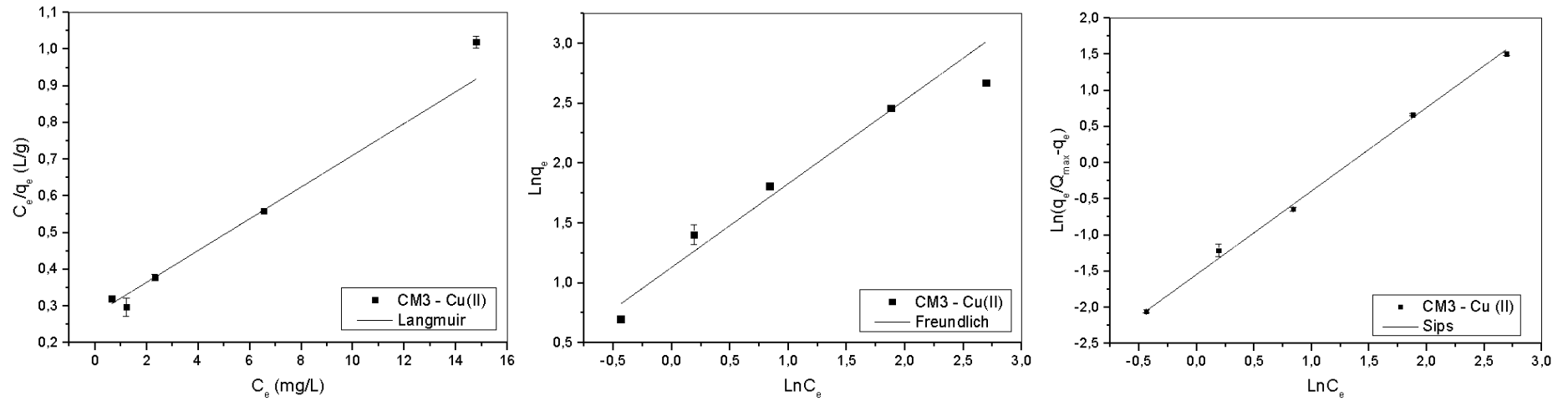


- Adsorção de Cr(VI) em Q2:

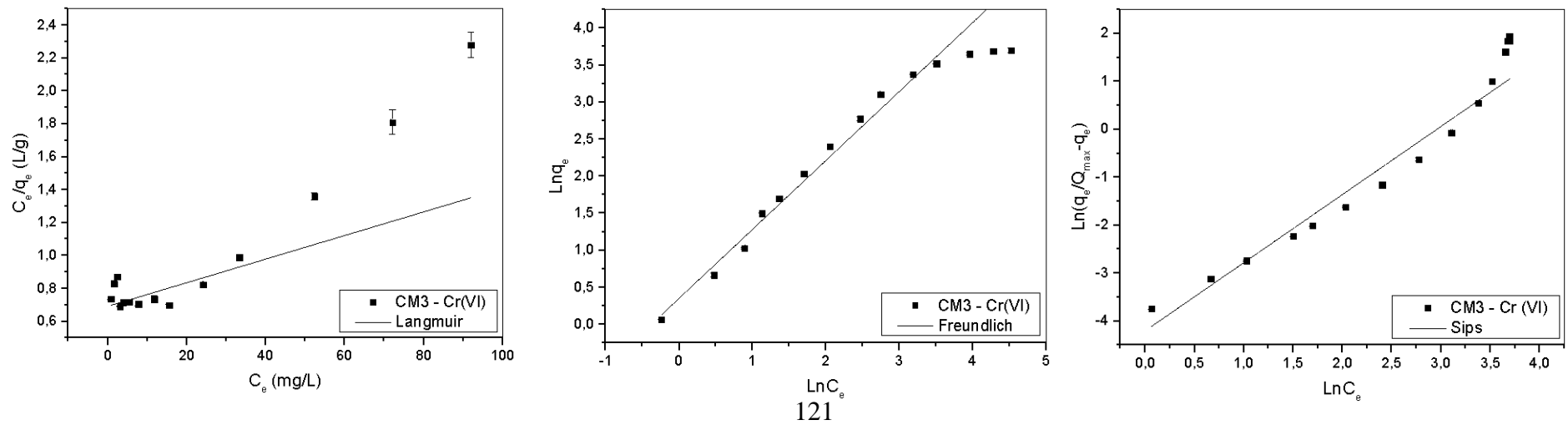


APÊNDICE D – Gráficos de regressão linear das isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips.

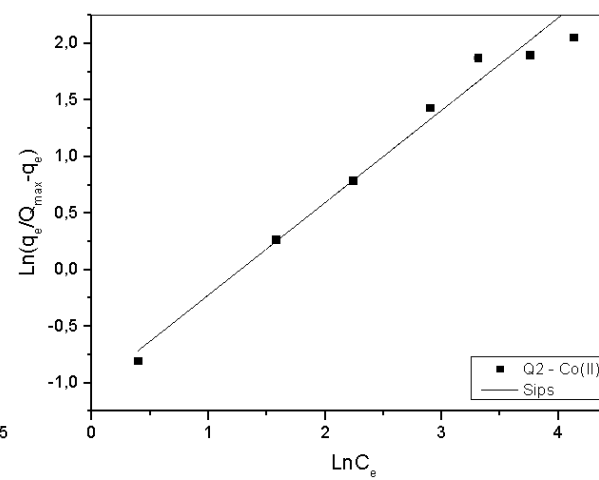
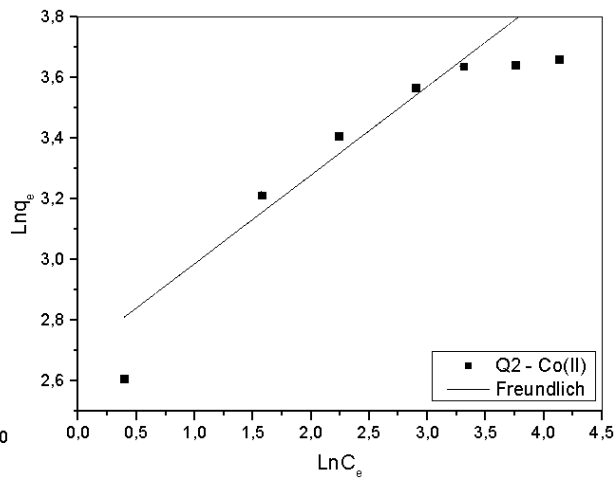
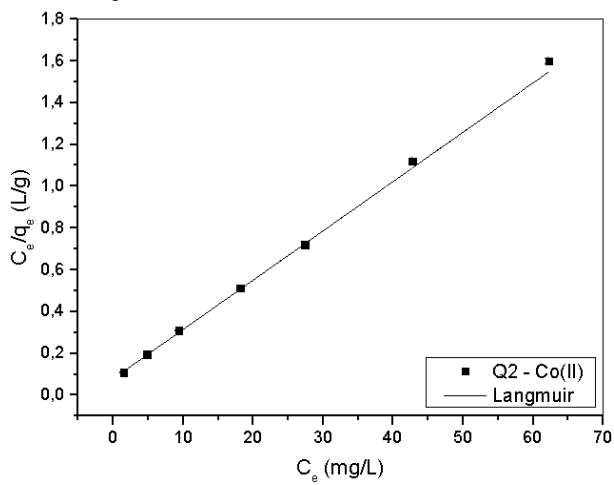
- Adsorção de Cu(II) em CM3:



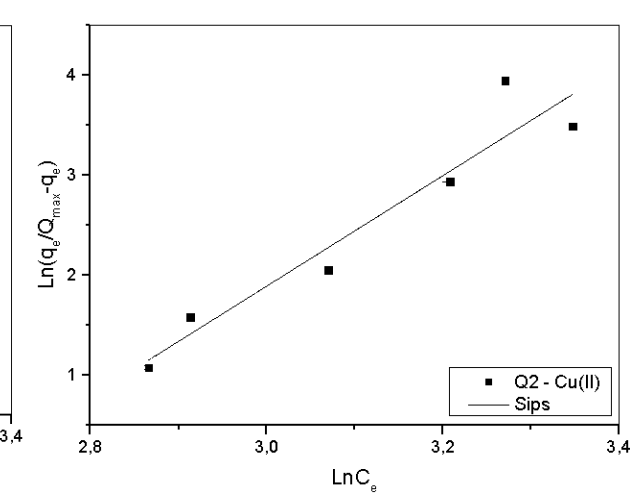
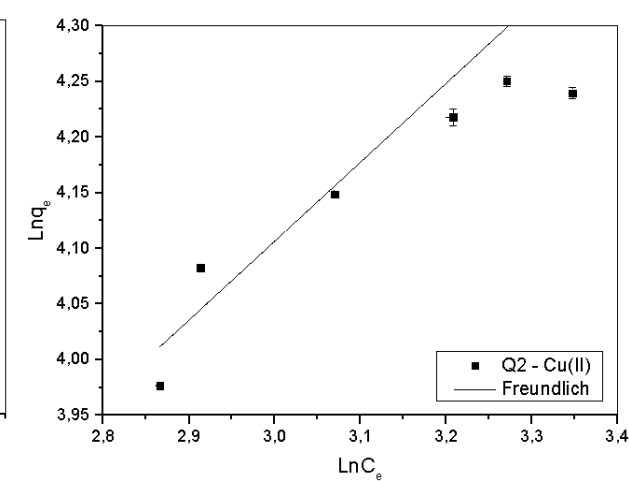
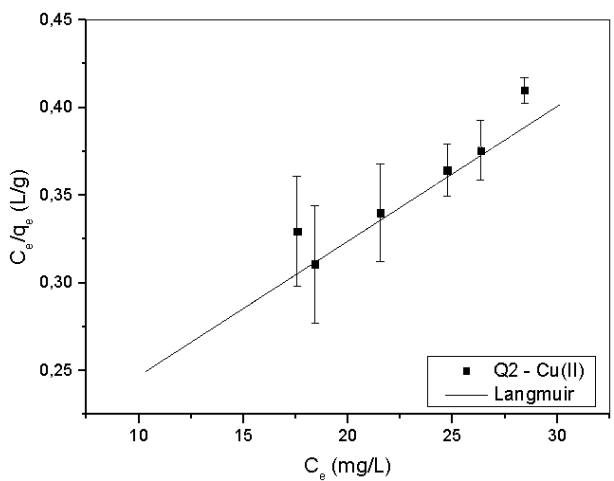
- Adsorção de Cr(VI) em CM3:



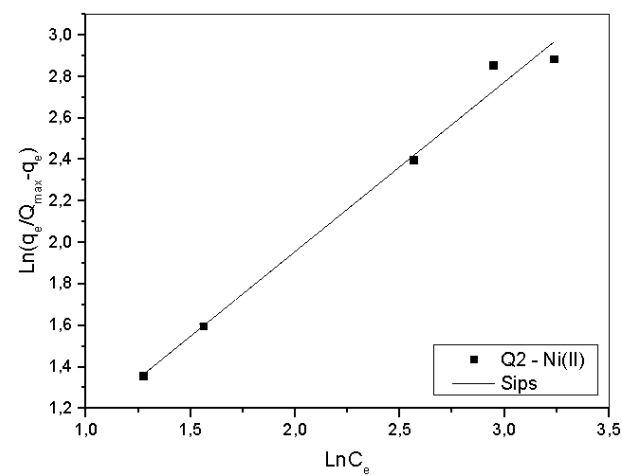
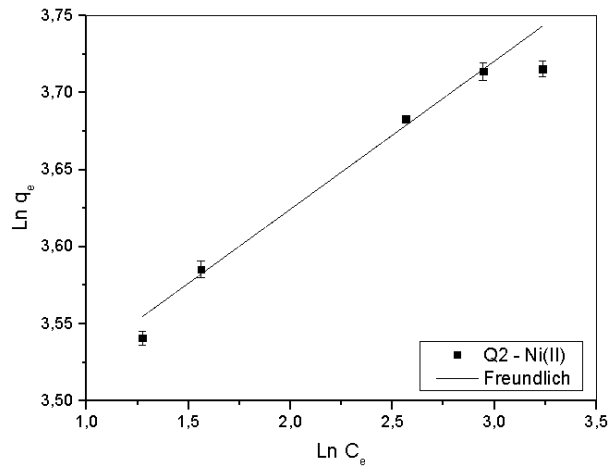
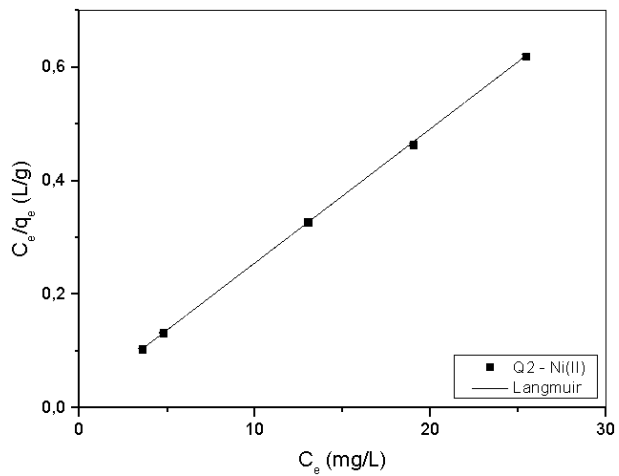
- Adsorção de Co(II) em Q2:



- Adsorção de Cu(II) em Q2:



- Adsorção de Ni(II) em Q2:



- Adsorção de Cr(VI) em Q2:

