

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: ENGENHARIA DE PROCESSOS**

**“ADSORÇÃO COMPETITIVA DOS ÍONS COBRE E MERCÚRIO EM  
MEMBRANAS DE QUITOSANA NATURAL E RETICULADA”**

**AUTOR:**

**RODRIGO SILVEIRA VIEIRA**

**ORIENTADOR:**

**PROF. Dra. MARISA MASUMI BEPPU**

**CO-ORIENTADOR**

**Dr. ÉRIC GUIBAL (EMA - FRANÇA)**

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química

Campinas – São Paulo  
Março de 2008

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

V673a           Vieira, Rodrigo Silveira  
                  Adsorção competitiva dos íons cobre e mercúrio em  
                  membranas de quitosana natural e reticulada / Rodrigo  
                  Silveira Vieira.--Campinas, SP: [s.n.], 2008.

                  Orientador: Marisa Masumi Beppu, Éric Guibal  
                  Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de  
                  Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

                  1. Quitosana. 2. Mercúrio. 3. Metais pesados. 4.  
                  Cobre. 5. Adsorção. 6. Misturas. I. Beppu, Marisa  
                  Masumi. II. Guibal, Eric. III. Universidade Estadual de  
                  Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV.  
                  Título.

Título em Inglês: Competitive adsorption of copper and mercury ions on natural and  
crosslinked chitosan membranes

Palavras-chave em Inglês: Chitosan, Heavy metals, Copper, Mercury, Mixture  
adsorption

Área de concentração: Engenharia de Processos

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Célio Loureiro Cavalcante Júnior, Sérgio Paulo Campana Filho,  
Charles Rubber de A. Abreu, Telma Teixeira Franco

Data da defesa: 28/03/2008

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

ESTA TESE E TODOS OS BONS FRUTOS QUE ATRAVÉS DELA VIRÃO SÃO  
DEDICADOS À TODA MINHA FAMÍLIA: PESSOAS QUE ESTÃO SEMPRE AO  
MEU LADO



# AGRADECIMENTOS

À Prof. Marisa Masumi Beppu, pela orientação, dedicação e confiança depositada em todas as etapas deste trabalho.

Ao Dr. Éric Guibal da École des Mines d'Alès (França), pela orientação e valiosas sugestões em meu estágio de doutorado no exterior.

Ao Prof. Charlles R. A. Abreu pela orientação na parte de modelagem dos dados experimentais de equilíbrio.

Ao Prof. Enrique Castellón Rodrigues da Universidade de Málaga (Espanha), pela oportunidade para realização das medidas de XPS.

Aos professores César C. Santana, Meuris Gurgel Carlos da Silva e Telma Franco, por disponibilizarem seus laboratórios. Aos funcionários da FEQ: Kelly, Celso, Gilson, Rose e Rogério, pela ajuda constante.

Aos professores Célio Loureiro Cavalcante Jr, Sérgio Campana, Charlles R. A. Abreu e Telma Franco, pela participação na comissão julgadora deste trabalho.

Aos professores Marcelo Ganzarolli de Oliveira e Charlles R. A. Abreu, pela participação na comissão julgadora da apresentação preliminar da tese.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), pela medidas de EXAFS.

Aos meus pais, José Carlos e Socorro e meus irmãos, Roberta, Rogério e Milena.

A toda minha família, especialmente aos que moram aqui em São Paulo, que muito me ajudam a amenizar a saudade daqueles que moram distante.

A todos aqueles que estão ou que passaram pelo LEQUIP: Cassiano, Marco, Grínia, Rafael, Daniel, Paula Baroni, Marina, Emerson, Gilberto, Aline, Tiba, Raquel, Fernando Vasconcellos, Fernando Rosa, Lisa, Wellington.

Aos meus muitos amigos da FEQ, especialmente: Jaiana, Grínia, Charlles, e Ambrósio, e aos meus companheiros de Alès (França): Dênis, Tati, Jane, Karol e Ágata.

À CAPES e Unicamp, pelas bolsas concedidas, e a FAPESP pelo suporte financeiro.



## RESUMO

Nos últimos anos, a quitosana, um polissacarídeo linear obtido através da desacetilação da quitina, tem sido descrito como um biopolímero para remoção de metais pesados a partir de efluentes industriais, devido a presença de grupos amino e hidroxilas em suas estruturas, os quais podem atuar como sítios ativos. Vários métodos têm sido utilizados para modificar a quitosana natural, como reticulação com glutaraldeído (GLA) ou epícloridrina (ECH). As propriedades de adsorção de diferentes espécies metálicas individuais vêm sendo largamente estudadas, embora, a maioria dos efluentes industriais não contenha somente uma espécie metálica, mas várias. Este trabalho foi proposto objetivando-se investigar o fenômeno de adsorção em um sistema binário sintético, constituído dos íons Hg(II) e Cu(II), utilizando-se quitosana natural ou reticulada como bioadsorvente. Membranas de quitosana foram obtidas e seguiu-se com o levantamento das propriedades cinéticas e de equilíbrio, em sistemas monocomponentes e de mistura. O estudo de equilíbrio monocomponente mostrou que a quitosana possui maior afinidade pelos íons Hg(II) quando comparado aos íons Cu(II). Observou-se que a reticulação aumentou a capacidade de adsorção. Para os sistemas de misturas pôde-se observar que o Hg é menos afetado pela presença de Cu. Usando somente dados monocomponentes de equilíbrio os efeitos de adsorção competitiva dos diferentes íons na mistura foram avaliados utilizando o modelo de Langmuir Estendido e a Teoria da Solução Adsorvida Ideal (IAST). A modelagem da cinética de adsorção mostrou que a difusão externa (efeito de filme) é menos significativa que a difusão intrapartícula para íons Cu(II), e o contrário para os íons Hg(II). Ao aumentar a concentração de Hg, a cinética do Cu foi fortemente influenciada. Obtiveram-se bons resultados de dessorção para os íons Hg(II) utilizando-se soluções de NaCl e KI como eluente, e para os íons Cu(II) utilizando-se H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e tiouréia. Estes resultados indicam que para os íons Hg(II) a adsorção pode-se dar tanto por quelação, troca-iônica ou atração eletrostática, enquanto para os íons Cu(II), o mecanismo de quelação é mais significativo. Utilizaram-se as técnicas de espectroscopia de foto-elétrons (XPS) e estrutura fina de absorção de raios-X (EXAFS) utilizando radiação Síncrotron. Pela técnica de XPS, pôde-se observar que as espécies de Cu(II) são reduzidas sobre a quitosana reticulada com glutaraldeído. A técnica EXAFS confirmou que a adsorção destas espécies se dá nos grupos amino e hidroxilas, embora não tenha sido possível diferenciá-los entre si.





## ABSTRACT

Recent investigations have described chitosan, a linear polysaccharide obtained from deacetylation of chitin, as a suitable biopolymer to remove heavy metal ions from wastewater, since the amino and hydroxyl groups present in its structure can act as chelating sites. Several methods have been used to modify natural chitosan, such as crosslinking with glutaraldehyde (GLA) or epichlorohydrin (ECH). The adsorption of different heavy metal ions in single systems has been investigated. However, in real systems it is more common to observe several ions in solution, which may interfere and compete for adsorption sites. The aim of this work was to study the adsorption of copper and mercury ions on natural and crosslinked chitosan membranes (single and binary systems), in order to evaluate the competition of different metallic ions for the chelation sites of chitosan. Chitosan membranes were prepared and used to obtain the single and binary kinetic and equilibrium properties. The values of adsorption capacity for mercury ions were higher than those for copper ions for all kinds of chitosan membranes. The highest adsorption capacities were found for crosslinked chitosan. It is possible to notice that the presence of copper ions in the mixture has a more significant impact on mercury adsorption than the other way around. Using only the monocomponent data, the competitive adsorption effects of the different ions in mixture were evaluated using the Langmuir Extended Model and Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST). The adsorption kinetic modeling showed that external diffusion (boundary layer) is more significant than intraparticle diffusion for copper ions and the opposite for mercury ions. By increasing the mercury concentration, the copper kinetics was strongly influenced. The best desorption results were obtained for Hg(II) ions using NaCl and KI solutions as elutants. For Cu(II) ions, the best results were obtained by using H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and thioreia solutions. These results indicated that the adsorption mechanism for Hg(II) ions on chitosan is either by chelation, ion-exchange and electrostatic attraction, while for Cu(II) ions the chelation is more significant mechanism. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and extended X-ray absorption fine structure spectroscopy (EXAFS) were used to investigate the complex properties. The XPS results showed a possible reduction of Cu(II) ions on glutaraldehyde-crosslinked chitosan. The EXAFS results confirmed that copper and mercury adsorption could have happen both on amino and hydroxyl groups.



# SUMÁRIO

## CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	1
----------------------------	---

## CAPÍTULO 2

OBJETIVOS	5
-----------	---

## CAPÍTULO 3

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

<b>3.1 – Contaminação por Metais Pesados</b>	7
3.1.1 – Mercúrio	7
3.1.2 – Cobre	8
<b>3.3 – Bioadsorção</b>	10
<b>3.3 – Quitosana</b>	11
<b>3.4 – Parâmetros do Adsorvente e das Soluções de Íons Metálicos que Afetam o Fenômeno de Adsorção</b>	12
3.4.1 – Grau Médio de Desacetilação ( $\overline{GD}$ )	12
3.4.2 – Modificação Química da Quitosana	14
3.4.3 – Modificação Física da Quitosana	16
3.4.4 – Especiação Metálica	18
<b>3.5 – Equilíbrio e Cinética de Adsorção</b>	19
3.5.1 – Isotermas de Equilíbrio de Adsorção	21
3.5.1.1 – Modelo de Langmuir Multicomponente	23
3.5.1.2 – Teoria da Solução Adsorvida Ideal (IAST)	25
3.5.2 – Modelos Cinéticos de Adsorção	34
3.5.2.1 – Descrição dos Modelos Cinéticos Utilizados	35

## CAPÍTULO 4

### MATERIAIS E MÉTODOS

<b>4.1 – Preparação e Modificação Química das Membranas de Quitosana</b>	39
<b>4.2 – Caracterização da Quitosana</b>	39
4.2.1 – Determinação do Grau de Desacetilação	39

4.2.2 – Determinação da Massa Molar da Quitosana por Cromatografia de Permeação em Gel	40
4.2.3 – Análise Elementar da Quitosana	42
4.2.4 – Determinação do $\text{pH}_{\text{zpc}}$ da Quitosana	42
<b>4.3 – Caracterização das Membranas de Quitosana</b>	<b>43</b>
4.3.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura	44
<b>4.4 – Caracterização do Complexo Metal-Quitosana</b>	<b>45</b>
4.4.1 – Espectroscopia de FTIR-ATR	45
4.4.2 – Difração de Raios-X (DRX)	45
4.4.3 – Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)	46
4.4.4 – Fluorescência de Raios-X (XRF)	46
4.4.5 – Espectroscopia de Foto-Elétrons de Raios-X (XPS)	47
4.4.5.1 – Análise e tratamento dos dados de XPS	47
4.4.6 – Estrutura Fina Estendida de Absorção de Raios-X (EXAFS)	48
4.4.6.1 – Análise e tratamento dos dados de EXAFS	50
<b>4.5 – Adsorção e Dessorção em Membranas de Quitosana</b>	<b>50</b>
4.5.1 – Isotermas de Adsorção para os Íons Cu(II) e Hg(II)	50
4.5.1.1 – Análise da Concentração dos Íons Metálicos	51
4.5.2 – Dessorção para os Íons Cu(II) e Hg(II)	53
4.5.3 – Cinética de Adsorção para os Íons Cu(II) e Hg(II)	53
<b>4.6 – Especificação Metálica</b>	<b>54</b>
<b>CAPÍTULO 5</b>	
<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	
<b>5.1 – Caracterização da Quitosana</b>	<b>55</b>
5.1.1 – Determinação do Grau Médio de Desacetilação ( $\overline{GD}$ )	55
5.1.2 – Determinação da Massa Molar por Cromatografia de Permeação em Gel	56
5.1.3 – Análise Elementar	57
5.1.4 – Determinação do $\text{pH}_{\text{zpc}}$	58
<b>5.2 – Caracterização do Complexo Metal-Quitosana</b>	<b>60</b>
5.2.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura das Membranas de Quitosana	61

5.2.2 – Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X (EDX)	62
5.2.3 – Fluorescência de Raios-X (XRF)	64
5.2.4 – Difração de Raios-X (DRF)	65
5.2.5 – Espectroscopia de FTIR-ATR	67
5.2.6 – Espectroscopia de Foto-Elétrons (XPS)	68
5.2.6.1 – Medidas de XPS antes da adsorção	68
5.2.6.2 – Medidas de XPS após a adsorção de Cu(II)	70
5.2.6.3 – Medidas de XPS após a adsorção de Hg(II)	73
5.2.7 – Estrutura Fina Estendida de Absorção de Raios-X (EXAFS)	76
5.2.7.1 – Medidas de EXAFS para o complexo Hg-Quitossana	76
5.2.7.2 – Medidas de EXAFS para o complexo Cu-Quitossana	77
<b>5.3 – Adsorção dos Íons de Cu(II) e Hg(II) em Quitossana</b>	<b>79</b>
5.3.1 – Equilíbrio de Adsorção Monocomponente	79
5.3.2 – Equilíbrio de Adsorção Multicomponente	85
5.3.2.1 - Modelagem do Equilíbrio de Adsorção Multicomponente	88
5.3.3 – Cinética de Adsorção	98
5.3.3.1 - Cinética de Adsorção Monocomponente dos Íons Cu(II) e Hg(II)	98
5.3.3.2 - Cinética de Adsorção Multicomponente dos Íons Cu(II) e Hg(II)	103
5.3.4 – Dessorção dos Íons Cu(II) e Hg(II)	106
5.3.5 – Efeito da Presença de Ânions Competidores	112
<b>CAPÍTULO 6</b>	
DISCUSSÃO FINAL	115
<b>6.1 – Caracterização do Complexo Metal-Quitossana</b>	<b>115</b>
<b>6.2 – Adsorção em Sistemas Monocomponente dos Íons Cu(II) e Hg(II) em Membranas de Quitossana</b>	<b>116</b>
<b>6.3 – Adsorção em Sistemas Multicomponente dos Íons Cu(II) e Hg(II) em Membranas de Quitossana</b>	<b>117</b>
<b>6.4 – Aplicabilidade da quitossana</b>	<b>118</b>
<b>6.5 – Sugestões para Trabalhos Futuros</b>	<b>119</b>

<b>CAPÍTULO 7</b>	
CONCLUSÃO	121
<b>CAPÍTULO 8</b>	123
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	
<b>ATIVIDADES DESENVOLVIDAS AO LONGO DA PÓS-GRADUAÇÃO</b>	145

# CAPÍTULO 1

## 1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A elevada taxa de crescimento da população mundial, associada ao aumento da poluição ambiental tem levado à busca de novas tecnologias para o tratamento da poluição dos solos, da água e do ar. Estas tecnologias devem ser capazes de atender às necessidades do presente sem comprometer as necessidades de futuras gerações, com o menor impacto ambiental possível.

A poluição das águas é hoje um grave problema no mundo em função da escassez desse recurso natural, comprometendo o desenvolvimento de culturas das plantas e a sobrevivência dos animais e dos seres humanos. O problema já é uma realidade em vários locais do planeta, levando à adoção de leis e medidas que evitem o desperdício e a degradação, e que promovam um uso mais sustentado da reservas hídricas em toda a Terra.

O Brasil é um dos países onde estão as maiores reservas de água potável do mundo, concentrando cerca de 15% da água doce superficial disponível no planeta. Possui dimensões continentais, com uma área de mais de 8,5 milhões de km<sup>2</sup>, uma costa de cerca de 8.500 km de extensão [1] e uma população de mais de 180 milhões de habitantes, dos quais a maior parte residem em áreas urbanas [2].

Portanto, a urgência por novas políticas públicas e tecnologias alternativas de tratamento destas bacias hidrográficas é de grande importância. A poluição das águas provocada pelas diferentes atividades humanas exemplifica alterações significativas dos recursos hídricos no Brasil. Segundo resultados do Gerco (Gerenciamento Costeiro do Ministério do Meio Ambiente), o litoral brasileiro recebe mais de 3000 toneladas de poluentes líquidos por dia. Os resultados preliminares indicam que os despejos poluidores são constituídos principalmente de efluentes industriais e esgotos domésticos. Entre os efluentes industriais estão incluídas cerca de 130 toneladas diárias de carga poluidora de expressiva toxicidade.

Dentre as formas de poluição das águas, podemos citar aquela por metais pesados, que podem causar diversos problemas ambientais, como alterações das características físico-químicas da água, redução da biodiversidade e contaminação de organismos vivos, em função de seus altos potenciais tóxicos e não biodegradabilidade.

Vários são os métodos de tratamento, recuperação e remoção destes metais pesados, tais como: precipitação [3-6], tratamentos biológicos [7-9], processos com membrana [10-12] troca iônica, adsorção [13-18]. Estes processos freqüentemente encontram limitações tanto econômicas como de eficiência. A adsorção destaca-se como um dos mais eficientes métodos na remoção e recuperação de metais pesados em baixas concentrações [19-21]. Os adsorventes podem ser de origem mineral, orgânica ou biológica: carvão ativado [22], zeólitas [23-24], argilas [25-27], sílica [28-30], adsorventes de baixo custo (subprodutos da indústria, da agricultura e biomassa) [31-33] e materiais poliméricos (resinas orgânicas poliméricas [34-36]).

A capacidade de adsorção de vários adsorventes de baixo custo é objeto de estudo, principalmente usando biopolímeros, os quais são obtidos de fontes renováveis, apresentando um custo relativamente baixo e seletividade para adsorver íons metálicos [37].

Entre estes adsorventes de baixo custo podem-se citar os biopolímeros, tais como a quitina [38-40], o amido [41] e a quitosana [42-55], os quais possuem importância particular devido às suas estruturas químicas, características físico-químicas, estabilidade química, alta reatividade e seletividade para íons metálicos. A quitosana, um polissacarídeo linear, obtido por desacetilação da quitina e baseado em unidades D-glucosamina, tem sido largamente descrita na literatura como uma matriz eficaz para remoção de íons de metais pesados de efluentes industriais, visto que os grupos amino e hidroxilas presentes em suas estruturas podem atuar como sítios de coordenação.

No caso do Brasil, a utilização da quitosana como adsorvente para tratamento de efluentes tem grandes vantagens, por tratar-se de um subproduto da indústria marinha brasileira com grande volume de produção. Somente quanto à produção de camarão, o Brasil é hoje o sexto maior produtor mundial e o primeiro em produtividade por hectare. De 1997 a 2003, a produção nacional de camarão marinho cultivado subiu de 3,6 mil para 91 mil toneladas ao ano [56].

Vários métodos, tanto físicos quanto químicos, têm sido utilizados para modificar a quitosana natural. A reticulação com um agente bifuncional, como glutaraldeído ou epícloridrina, pode ser citada como um exemplo de modificação química promovida sobre a quitosana. Estas reações são feitas a fim de impedir sua dissolução em soluções ácidas e ainda melhorar suas propriedades de adsorção. A quitosana apresenta ainda a propriedade de moldabilidade a diversas formas (membranas, esferas, microesferas, filmes etc), sendo



capaz de fornecer diferentes razões de área superficial-massa, que maximizam a capacidade de adsorção e minimizam os efeitos de perda de carga e entupimento do leito em colunas de adsorção.

A literatura descreve diversos trabalhos para remoção de metais pesados, como cobre, chumbo, cádmio, zinco, mercúrio, entre outros, em sistemas monocomponentes utilizando a quitosana em suas formas natural e reticulada [42-55], e ainda em sistemas binários para remoção de cobre, níquel, zinco, cádmio, mercúrio, chumbo, vanádio, urânio, platina [57-65]. Tem-se observado, na maioria dos casos, um decréscimo na capacidade de adsorção da quitosana reticulada em relação à natural, devido à indisponibilização dos grupos reativos (-NH<sub>2</sub>, -OH), mas observa-se um maior percentual de dessorção e melhorias nas propriedades químicas e mecânicas.

Este trabalho se propõe a estudar a adsorção competitiva dos íons cobre(II) e mercúrio(II), utilizando-se quitosana natural e reticulada como adsorventes. Neste estudo, aproximamo-nos de um efluente real, obtendo informações relativas ao equilíbrio e à cinética de adsorção em sistemas binários. As interações destes íons metálicos em quitosana foram investigadas objetivando-se principalmente recuperar estas espécies metálicas e ainda descrever se o provável mecanismo de adsorção é de natureza eletrostática ou por quelação, ou ainda, se estes mecanismos ocorrem simultaneamente. A natureza deste fenômeno depende de vários parâmetros relacionados ao adsorvente (natural ou reticulado) e à solução (pH, concentração e especiação dos íons metálicos).



---

## CAPÍTULO 2

### 2. OBJETIVOS

Este trabalho se propôs a estudar os fenômenos de adsorção e dessorção em um sistema binário sintético, constituído das espécies de mercúrio e cobre, utilizando quitosana natural ou reticulada como adsorvente. Para tal, algumas etapas foram propostas:

- Preparação e modificação química das membranas de quitosana;
- Estudo de adsorção monocomponente tanto para os íons Hg(II) quanto Cu(II);
- Estudo de adsorção binária entre os íons Hg(II) e Cu(II), objetivando-se determinar experimentalmente parâmetros cinéticos e de equilíbrio da mistura;
- Estudo de dessorção dos sistemas simples e em mistura, utilizando-se diferentes eluentes, objetivando-se recuperar e separar seletivamente as espécies metálicas, além de se observar por quantos ciclos de adsorção/dessorção este material mantém suas propriedades;
- Etapa de caracterização do complexo metal-quitosana, visando compreender a natureza da adsorção e quais grupos funcionais da quitosana estão prioritariamente envolvidos no processo de adsorção. Técnicas de caracterização como Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), Espectroscopia na Região do Infravermelho com Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR); Difração de Raios-X (XRD), Espectroscopia de Foto-elétrons (XPS), e ainda Fluorescência de Raios-X (XRF) e Estrutura Fina de Absorção de Raios-X (EXAFS) utilizando radiação Síncrotron, foram utilizadas.
- Simulação das propriedades dos sistemas em mistura utilizando somente os dados de componentes puros através da Teoria da Solução Adsorvida Ideal (IAST) e o modelo de Langmuir Estendido



## CAPÍTULO 3

### 3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

#### 3.1. – CONTAMINAÇÃO POR METAIS PESADOS

A presença de metais pesados no ecossistema terrestre é um sério problema, em função de seus efeitos tóxicos e não biodegradabilidade, e ainda por poderem ser gerados tanto por fontes naturais como por atividades antropogênicas. Estas espécies metálicas possuem propriedades bem distintas e cada uma possui efeitos toxicológicos intrínsecos.

O gerenciamento ambiental destas espécies metálicas tornou-se uma questão fundamental para as indústrias em geral, através da crescente conscientização dos efeitos nocivos provocados e a implantação de leis ambientais mais severas. Estas espécies quando dispostas nos diversos efluentes, mesmo em pequenas concentrações, geram diversos problemas ambientais, como alterações das características físico-químicas da água, redução da biodiversidade e contaminação de organismos vivos. Estas espécies podem se acumular no leito dos sedimentos, no meio aquático, podendo apresentar-se na forma dissolvida (íons simples ou complexos, quelatos organometálicos não ionizados ou complexados etc) ou ainda, como partículas em suspensão (hidróxidos, óxidos, silicatos etc), podendo alcançar elevadas concentrações, particularmente nos locais próximos a pontos de descarte dos efluentes [66].

Uma vasta revisão bibliográfica sobre metais pesados, diferentes tecnologias de tratamento de remoção e recuperação destas espécies, assim como suas propriedades físico-químicas, toxicológicas e ambientais, especialmente para os íons de mercúrio foi dada por Vieira [67] em sua dissertação de mestrado. Nesta etapa, serão descritas sucintamente propriedades gerais dos íons de mercúrio e cobre, individuais ou em mistura.

##### 3.1.1 – Mercúrio

O mercúrio apresenta um potencial altamente tóxico, podendo ser gerado tanto por fontes naturais como antropogênicas, destacando-se as indústrias que queimam combustíveis fósseis, produção eletrolítica de cloro-soda, incineradores de lixo, fungicidas, lâmpadas de vapor de mercúrio, produtos odontológicos, amalgamação de mercúrio em extração de ouro, entre outros [68-69]. Uma das mais significantes fontes de descargas são

as indústrias eletrolíticas cloro-soda, as quais utilizam um catalisador de mercúrio, onde salmoura é hidrolisada a cloreto e soda cáustica [70].

Estas espécies de mercúrio podem-se apresentar como inorgânico e/ou orgânico. Na forma inorgânica, pode ser encontrado sob três diferentes estados de oxidação: o Hg elementar ( $\text{Hg}^0$ ), o qual se encontra principalmente na forma de gás, o íon mercurioso ( $\text{Hg}_2^{2+}$ ), pouco estável em sistemas naturais, e o íon mercúrico ( $\text{Hg}^{2+}$ ). Na forma orgânica, o íon mercúrico apresenta-se ligado covalentemente a um radical orgânico, sendo o metilmercúrio ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ) e o dimetilmercúrio ( $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ ) os mais comuns [68, 71-72].

Dentre os casos de poluição ambiental mais conhecidos envolvendo mercúrio, pode-se citar o caso da Baía de Minamata no Japão, onde mais de 100 pessoas morreram e centenas ficaram permanentemente paralisadas após a ingestão de peixe contaminado por mercúrio. Outro caso preocupante é o comportamento deste elemento metálico no ambiente amazônico que é utilizado para exploração do ouro, através de sua amalgamação. Observa-se neste caso, que as populações mais afetadas são os próprios garimpeiros e os trabalhadores das lojas de comercialização de ouro que estão expostos à aspiração de vapores de mercúrio [73-76].

Sua toxicologia também já é bastante conhecida e sabe-se que esta varia com a forma que o mercúrio se apresenta, causando sérios danos ao sistema nervoso central. A base bioquímica para seus efeitos toxicológicos, tanto na sua forma orgânica como inorgânica, assim como seus metabolismos normais, provavelmente não são dependentes somente da dose, mas também de suas interações com tióis, fosfatos, grupos amino e carboxílicos dos componentes celulares como aminoácidos, proteínas, enzimas, ácidos nucleicos e lipídeos [77].

Os principais sintomas associados à toxicidade por exposição ao mercúrio incluem tremor, vertigem, entorpecimento, dor de cabeça, cãibra, fraqueza, depressão, distúrbios visuais, dispnéia, tosse, inflamações gastrointestinais, queda de cabelo, náusea e vômitos [78].

### 3.1.2 - Cobre

É um elemento essencial e diferentes efeitos adversos à saúde estão relacionados a sua deficiência bem como ao seu excesso [79]. É um dos mais importantes e essenciais elementos, principalmente para as plantas e animais. Apresenta-se em quatro estados de oxidação:  $\text{Cu}^0$  (cobre metálico), Cu(I), Cu(II) (o principal estado de valência encontrado em

sistemas aquáticos) e Cu(III). É encontrado em uma grande variedade de sais minerais e compostos orgânicos, e pode também ser encontrado naturalmente na forma metálica. Os íons Cu(II) ligam-se preferencialmente a oxigênio via ligantes inorgânicos como H<sub>2</sub>O, OH<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> etc., e a ligantes orgânicos via grupos fenólicos, carboxílicos, aminos etc [80]. Deste modo, quase todo o cobre em amostras naturais está complexado com compostos orgânicos [81-83].

Fontes naturais de exposição ao cobre incluem poeira, vulcões, desmatamento e fogo nas florestas. Emissões antropogênicas incluem fundições de ferro e minérios, produtos de combustão, etc. Minérios de cobre são processados e refinados para produzir muitos produtos comerciais e industriais. É largamente utilizado em utensílios domésticos e nos sistemas de distribuição de água, bem como nos fertilizantes, fungicidas, algicidas etc. É também utilizado como aditivo para comida animal e promotores de crescimento, bem como para o controle de doenças em animais e aves domésticas. Na indústria, é usado como um ativador na espuma de flotação de minérios de sulfeto, galvanização, manufatura de azo-corantes, como um constituinte para corantes têxteis e no refino de petróleo.

A maior fonte de exposição no seres humanos a cobre é via oral. Em muitos casos a água utilizada pela população para consumo humano tem um papel importante, particularmente em residências onde as tubulações de distribuição de água são construídas de cobre e apresentam sinais de corrosão. Em geral, a ingestão de cobre diária está entre 1 a 2 mg/dia, mas pode ocasionalmente exceder 5 mg/dia. As outras formas de ingestão de cobre (inalação e dérmica) são insignificantes comparadas à forma oral. Inalação contribui em média de 0,3-2,0 µg/dia, a partir de poeira e fumaça [79].

O metabolismo do cobre em humanos envolve tanto sua essencialidade como toxicidade. Sua essencialidade vem de sua incorporação específica a um grande número de proteínas com finalidades catalíticas e estruturais. Estes íons são principalmente absorvidos pelo sistema gastro-intestinal. De 20 a 60% do cobre ingerido diariamente é absorvido, sendo o restante excretado pelas fezes. Uma vez que o metal passa através da membrana basolateral, ele é transportado ao fígado e ligado através da albumina do soro. O fígado é o órgão crítico para a homeostase do cobre. O cobre é particionado para excreção através da bile ou por incorporação intra ou extracelular às proteínas. A toxicidade bioquímica de cobre, quando excede o controle homeostático, é derivada a partir de seus efeitos sobre a estrutura e funções de biomoléculas como DNA, membranas e proteínas, diretamente ou através de mecanismos de radical-oxigênio [82].

Deficiência de cobre está associada à anemia, neutropenia e anormalidades nos ossos. Entretanto, na população normal deficiências clínicas evidentes não são comuns, exceto para incidentes agudos casuais de envenenamento de cobre. Efeitos de exposição oral a altas concentrações de cobre pode provocar dores gástricas, dores de cabeça, náuseas, vertigens, vômito e diarreia, taquicardia, dificuldade respiratória, anemia hemolítica, hemorragia gastrointestinal, falha no fígado e nos rins, e morte. Efeitos gastrointestinais têm sido observados a partir do consumo simples ou repetido de água contendo altas concentrações de cobre, e danos no fígado têm sido observado em situações de ingestão crônica de cobre.

### 3.2 - BIOADSORÇÃO

A bioadsorção é um processo alternativo aos métodos convencionais e tem como principal vantagem a utilização de um material de baixo custo para tratamento de soluções aquosas com baixas concentrações. Entretanto, a natureza das diferentes interações no fenômeno de bioadsorção é ainda pouco conhecida. Diferentes mecanismos físicos, químicos e biológicos podem estar associados, como a adsorção, a precipitação, a complexação e os fenômenos de transporte. Pode ser influenciada por diferentes fatores experimentais como pH, força iônica, concentração da biomassa, temperatura e diferentes íons metálicos na solução. Os bioadsorventes apresentam composições químicas diversas, que dependem tanto de sua origem como do modo de preparação. A afinidade e a especificidade dos bioadsorventes em relação às espécies metálicas vão depender de suas propriedades químicas. Os grupos amino (-NH<sub>2</sub>), carboxílico (-CO<sub>2</sub>H), fosfato (-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) e sulfato (-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) constituem os principais grupos funcionais responsáveis pela fixação das espécies metálicas.

A utilização de diferentes materiais biológicos, tanto biomassa de microorganismos mortos como vivos (bactérias, leveduras, fungos e algas), plantas e insetos exibem interessantes propriedades de adsorção para espécies metálicas. O uso de biomassa morta elimina os problemas de toxicidade e aspectos econômicos relativos ao fornecimento de fontes de nutrientes e meio de cultura [84].

Diferentes estudos demonstram o potencial de adsorção de metais pesados em diferentes materiais. Por exemplo, biomassas de fungos mortos como *Pleurotus pulmonarius* e *Schizophyllum commune* [85] *Rhizopus arrhizus* seco [86], *Aspergillus niger* [87] têm sido utilizados para adsorção de íons de cobre. *Phanerochaete chrysosporium*



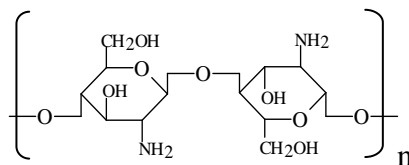
imobilizados em carboximetilcelulose e micélios de *Phanerochaete chrysosporium* têm sido empregados para adsorção de íons de mercúrio, mercúrio inorgânico e espécies alquil-mercúrio [88-89].

Entre os bioadsorventes, podem-se citar os polissacarídeos, tais como a quitina [38-40] e a quitosana [42-55, 57-65], os quais apresentam propriedades particulares, devido a suas características físico-químicas, estabilidade química, alta reatividade e seletividade para íons metálicos, em função de suas estruturas químicas.

### 3.3 – QUITOSANA

A quitosana é um polissacarídeo biodegradável, hidrofílico, atóxico e biocompatível, obtido a partir da desacetilação alcalina da quitina [90-91], um dos polímeros naturais mais abundantes na Terra. A quitina é freqüentemente obtida de carapaças externas (exoesqueletos) de crustáceos como, por exemplo, de caranguejos e camarões. A literatura descreve diferentes métodos para se obter quitosana a partir da quitina, de modo que diferentes condições resultam em quitosanas com diferentes graus de desacetilação. De acordo com Roberts [91] a quitina é normalmente sujeita a um processo de desacetilação, utilizando uma solução aquosa 50%(w/w) ou mais de NaOH a 60°C.

A estrutura química da quitosana é um copolímero formado pelos monômeros  $\beta$ -(1→4)-2-amino-2-desoxi-D-glicose e  $\beta$ -(1→4)-2-acetamida-2-desoxi-D-glicose com a presença de grupos amino e hidroxilas em seus segmentos de cadeia, como mostra a Figura 3.1. É um copolímero com propriedades únicas para uma variedade de aplicações industriais e biomédicas [90, 92-94].



**Figura 3.1** – Estrutura Molecular da Quitosana

Peter *et al.* [95] afirmam que as fontes mundiais de quitina em organismos marinhos estão entre  $10^6$  a  $10^7$  toneladas por ano. Em países asiáticos tais como Tailândia, Japão e China, os resíduos da pesca, tais como cascas de caranguejos, camarões e lagostas têm sido largamente utilizados para produzir quitosana. Estes resíduos podem ser obtidos das indústrias locais de pesca, obtendo quitosana facilmente e com um baixo custo [96]. Da

mesma maneira no Brasil a produção de quitosana é promissora, dada a longa extensão da costa brasileira. Entretanto, observa-se ainda pouco processamento sendo necessário uma sistemática mais extensiva para utilização destes resíduos da indústria da pesca.

Deste modo, a capacidade da quitosana em formar complexos com íons metálicos tem aumentado o interesse de diversos pesquisadores, principalmente para aplicações ambientais, embora uma comparação entre os diferentes estudos seja difícil devido à larga variabilidade das condições experimentais. O processo de interação da quitosana com os íons metálicos depende de vários parâmetros, principalmente o número de grupos amino e hidroxilas disponíveis, os quais devem atuar como sítios de quelação. Grau de desacetilação, modificação química, cristalinidade, massa molecular e forma da quitosana (membranas, filmes, grânulos, nano-partículas etc), são os principais parâmetros que podem afetar as propriedades de adsorção da quitosana. Além disso, o pH e a composição da solução (parâmetros que podem afetar a protonação da quitosana e a especiação dos íons metálicos) são as principais variáveis do adsorbato que contribuem para modificações na capacidade de adsorção.

### **3.4 – PARÂMETROS DO ADSORVENTE E DAS SOLUÇÕES DE ÍONS METÁLICOS QUE AFETAM O FENÔMENITO DE ADSORÇÃO**

#### **3.4.1 – Grau Médio de Desacetilação ( $\overline{GD}$ )**

O grau médio de desacetilação mede o percentual de grupos amino disponíveis nas cadeias da quitosana e é um dos principais parâmetros que afetam as propriedades de adsorção. Grandes diferenças são observadas nas propriedades de interação metal-quitosana, para o mesmo metal, utilizando-se quitosanas com diferentes  $\overline{GD}$  [97-98]. Esta propriedade afeta também o grau de cristalinidade e de hidrofobicidade, devido às mudanças nas interações hidrofóbicas [99]. Diferentes técnicas têm sido utilizadas para medir o  $\overline{GD}$ , tais como espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN  $^1\text{H}$ ) [100] ou de carbono (RMN  $^{13}\text{C}$ ) [101-102], espectroscopia de UV-Visível [103-104] ou de infravermelho [105-107], titulação potenciométrica [102], análise elementar [108], dicroísmo circular [109] etc. Entretanto, a escolha do método parece ser dependente da conveniência da análise e freqüentemente as diferentes técnicas apresentam resultados distintos [96]. Vários estudos mostram que não é o número total de grupos amino o responsável pelas propriedades de adsorção, mas sim o percentual de grupos amino

disponíveis [110-112]. Esta acessibilidade é controlada principalmente pelo grau de cristalinidade e pelas propriedades de difusão [113].

Singh *et al.* [114] estudaram a complexação de íons de metais pesados em quitina reticulada e seus derivados desacetilados. A quitina foi inicialmente reticulada nas hidroxilas (tal como será explicado na próxima seção) e em seguida desacetilada com uma concentrada solução alcalina. Deste modo, todos os grupos amino obtidos estavam disponíveis para complexação com íons metálicos e não eram utilizados parcialmente na reação de reticulação. As capacidades de adsorção da quitina reticulada e de seus derivados desacetilados para os íons de Cu, Cd, Hg, Zn, Mn e Pb foram bastante próximas da quitosana não reticulada. Miyoshi *et al.* [115] e Kurita *et al.* [38] observaram um aumento na fixação dos íons Cu(II) e Hg(II) com o aumento do  $\overline{GD}$  da quitina. Piron e Domard [110-112] estudaram a influência do  $\overline{GD}$  na capacidade de adsorção dos íons de urânio em duas quitosanas com diferentes  $\overline{GD}$  (98 e 75% - na forma liofilizada) e uma quitina liofilizada com  $\overline{GD}$  de 30%. Observaram que a capacidade de adsorção aumenta com o  $\overline{GD}$ , mostrando que os grupos amino estão prioritariamente envolvidos no processo de complexação.

Alguns estudos mostram que uma diminuição na cristalinidade acarreta em melhorias nas propriedades de adsorção [113], devido a um aumento na acessibilidade aos sítios locais internos tanto para as moléculas de água como para os íons metálicos. A capacidade de adsorção depende fortemente do grau de cristalinidade. Piron e Domard [110-112] mostraram que a capacidade de adsorção para urânio pode ser diretamente correlacionada ao grau de cristalinidade. Neste estudo, o grau de cristalinidade foi modificado utilizando-se diferentes formas de secagem da quitosana. Qi e Xu [116] mostraram que nanopartículas de quitosana apresentaram um decréscimo em sua cristalinidade devido a secagem por liofilização e observaram um aumento na taxa de adsorção dos íons de cobre.

Microesferas de quitosana foram preparadas por atomização e coagulação da solução de quitosana [117]. Este material foi seco por liofilização ou *spray-drying* e observaram-se mudanças na cristalinidade por difração de raios-X. Concluiu-se que o processo de secagem afetou significativamente o grau de cristalinidade das microesferas afetando as propriedades de adsorção.

Beppu *et al.* [118] estudaram as diferenças na cristalinidade para membranas de quitosana natural e reticuladas com glutaraldeído. Observaram uma expressiva redução no

grau de cristalinidade induzida pela reação de reticulação. De acordo com Hsien e Rorrer [37] a reticulação pode aumentar o espaço entre as cadeias de quitosana, melhorando a acessibilidade dos grupos amino para os íons metálicos. Deste modo, um aumento na máxima capacidade de adsorção pode ser interpretado como uma diminuição na cristalinidade causada pela reticulação [91].

Outro parâmetro importante para se descrever a disponibilidade de grupos amino na quitosana é a propriedade de difusão de diferentes espécies na matriz polimérica. Beppu *et al.* [118] estudaram o efeito da difusão de diferentes íons ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ) em membranas de quitosana natural e reticuladas com glutaraldeído e observaram que o processo de reticulação diminuiu a difusividade destas espécies através das membranas.

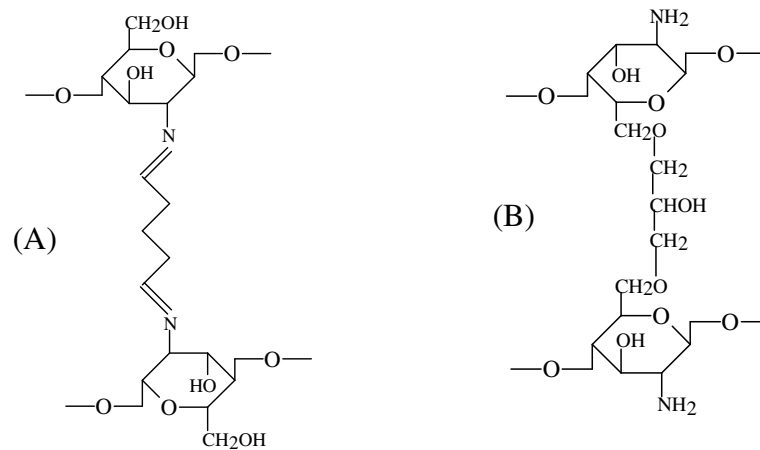
### 3.4.2 – Modificação química da quitosana

Vários métodos têm sido utilizados para modificar quimicamente a quitosana, através da inserção de novos grupos funcionais nas cadeias do polímero. Estas modificações químicas visam impedir sua dissolução em meios ácidos, melhorar suas propriedades de adsorção e sua seletividade a íons metálicos [37, 51-55, 113, 119-120].

Reações de reticulação, em fase heterogênea ou homogênea, são exemplos típicos de modificações químicas usando agentes reticulantes bi ou polifuncionais, tais como: glutaraldeído (GLA) [38, 42, 52-55, 119-122], epícloridrina (ECH) [38, 53-54, 123-125], etileno glicol diglicil éter (EDGE) [38, 96, 126] etc. O agente reticulante pode reagir com as cadeias lineares do polímero e/ou entre as próprias cadeias do agente reticulante em meio alcalino, formando uma nova rede tridimensional. Essa nova estrutura formada reduz a mobilidade da cadeia polimérica devido à formação de novas ligações cruzadas [127]. De acordo com Gupta [99], o grau de reticulação para quitosana é dependente do grau de desacetilação [99], da concentração do agente reticulante [51, 109, 127-130], além do tempo e da temperatura da reação [128].

Entre os agentes reticulantes, epícloridrina (ECH) e glutaraldeído (GLA) estão entre os mais utilizados, mesmo ambos apresentando alto potencial tóxico [96, 130-131]. A epícloridrina é uma molécula bifuncional, a qual é altamente reativa com as hidroxilas, trazendo a vantagem de não modificar os grupos amino da quitosana. A reação com glutaraldeído ocorre através da formação de uma base de *Schiff* entre os grupos aldeídicos do GLA e os grupos amino da quitosana, formando uma ligação imina [38, 51]. O mecanismo preciso e a estrutura dos compostos químicos formados pela reação de

reticulação em quitosana ainda foram pouco estudados. As Figuras 3.2 (A) e (B) mostram as possíveis estruturas formadas pela reticulação usando glutaraldeído e epícloridrina, respectivamente. Entretanto, deve-se considerar que as ligações com as hidroxilas não possam ser excluídas para a reticulação com GLA [130] e com os grupos amino para as reações de reticulação com ECH.



**Figura 3.2** – Possíveis estruturas formadas pela reticulação usando glutaraldeído (A) e epícloridrina (B)

Koyama *et al.* [132] estudaram a adsorção de íons cobre em quitosana reticulada com glutaraldeído. Observaram que a reação de reticulação em condições homogêneas foi capaz de reduzir a cristalinidade ou a orientação de contato das moléculas do polissacarídeo, melhorando as propriedades de adsorção através de um aumento na quantidade de grupos quelantes acessíveis e na hidrofiliabilidade. Sob condições heterogêneas, os autores determinaram uma razão ótima aldeído/amino, a qual gera uma máxima capacidade de adsorção e observaram que ao aumentar o grau de reticulação observava-se uma diminuição na capacidade de adsorção. O aumento inicial na capacidade de adsorção foi atribuído aos baixos níveis de reticulação, impedindo arranjos tridimensionais com alto impedimento estérico e alto grau de hidrofobicidade [91].

Monteiro e Airoidi [51] estudaram a adsorção de cobre em quitosana natural e reticulada com glutaraldeído, com diferentes graus de reticulação. A reação de reticulação foi feita em fase homogênea, usando diferentes concentrações de glutaraldeído ( $0$  a  $25 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>). Compararam a quantidade adsorvida na quitosana natural com uma outra que foi dissolvida e precipitada em uma solução de hidróxido de sódio. Observou-se um aumento na capacidade de adsorção comparada à quitosana natural. Este fato sugere que a dissolução e a precipitação da quitosana causam um aumento na acessibilidade dos íons de cobre aos

grupos amino das quitosanas natural e modificada, devido a mudanças em sua estrutura cristalina.

Beppu *et al.* [118] estudaram a remoção de cobre em membranas de quitosana macroporosas funcionalizadas com um aminoácido (histidina). Neste estudo, observou-se que a imobilização da histidina tem um papel importante na porosidade das membranas, obtendo-se uma condição ótima. Nesta condição, os autores observaram a mais alta capacidade de adsorção dos íons de cobre, e observaram que um aumento acima da quantidade ótima de histidina diminui a capacidade de adsorção.

### 3.4.3 - Modificação física da quitosana

A quitosana possui a vantagem de poder ser moldada a diferentes formas, tais como: pó [94], membranas [53-55, 133-136], filmes [118, 137-139], esferas [42, 52, 55, 140], microesferas [99, 141-143], membranas de fibra-oça [144-146] etc. Estas diferentes morfologias do material visam principalmente se adequar à aplicação e, nos casos dos fenômenos de adsorção, objetivam fornecer uma relação de área superficial por massa que maximize a capacidade de adsorção e minimize as limitações hidrodinâmicas.

Quitosana, tal como recebida do fabricante, apresenta a desvantagem de baixa porosidade e alta cristalinidade [110-111, 132], causando limitações difusionais e uma cinética de adsorção bastante lenta, acarretando em longos tempos para se atingir o equilíbrio de adsorção. Estas características são relevantes quando se utiliza coluna de adsorção, produzindo uma alta perda de carga [57]. Entretanto, quando se utiliza material obtido por coagulação da solução de quitosana, tais como membranas, esferas, fibras, etc., reduzem-se os problemas de limitações difusionais, mas gera-se o inconveniente de um material com alta quantidade de água, acarretando em uma baixa adsorção volumétrica e altos custos de manipulação e transporte. Estes materiais apresentam uma diminuição na cristalinidade em relação ao polímero e promovem uma expansão na rede polimérica, aumentando a porosidade e, conseqüentemente, a capacidade de adsorção [147].

Vieira e Beppu [55] estudaram a adsorção e dessorção dos íons Hg(II) em colunas de leito fixo utilizando membranas e esferas de quitosana. As membranas foram preparadas por evaporação parcial do solvente (50% da massa inicial), seguida por coagulação e neutralização da solução de quitosana, por uma solução de NaOH. As esferas de quitosana foram obtidas por gotejamento da solução de quitosana em uma solução coagulante de NaOH. Diferentes condições hidrodinâmicas foram utilizadas de modo a obter esferas com

diferentes diâmetros. Observou-se uma maior capacidade de adsorção para as membranas do que para as esferas, devido ao fato de que a concentração de quitosana nas membranas era maior que nas esferas, o que é um resultado próprio da metodologia de preparação. Investigaram também a influência do tamanho médio das partículas, observando que a capacidade de adsorção aumentou com a redução na área superficial externa, indicando que o processo de adsorção está possivelmente sendo limitado pela resistência externa à transferência de massa (efeito da camada limite), reduzindo a difusão intraparticular [148].

Krajewska [135] preparou membranas de quitosana natural e reticuladas com glutaraldeído e caracterizou suas propriedades de difusão para diferentes íons metálicos. Observou a seguinte escala de permeabilidade:  $\text{Cu} < \text{Ni} < \text{Zn} < \text{Mn} < \text{Pb} < \text{Co} < \text{Cd} < \text{Ag}$ , a qual significativamente diminuiu (quantitativamente) após a reação de reticulação.

Erosa *et al.* [149] estudaram a adsorção de cádmio em flocos e esferas de quitosana. Neste estudo os autores investigaram o efeito de limitação difusional devido ao tamanho da partícula e a forma do adsorvente. Diferentes modelos cinéticos foram utilizados e observou-se que os coeficientes de difusão externa e intraparticular foram largamente influenciados pelo tamanho da partícula, principalmente para as esferas de quitosana. Quando o diâmetro das esferas foi aumentado de 0,95 a 2,75 mm, a difusividade intraparticular foi multiplicada por um fator em torno de 2-5, dependendo da temperatura do experimento. Observaram-se coeficientes de difusão com uma ordem de grandeza maior para as esferas, quando comparadas aos flocos com mesmo tamanho de partícula. A expansão da rede polimérica aumentou a acessibilidade aos sítios internos aumentando a taxa de adsorção. Observou-se uma maior decréscimo na taxa de adsorção para flocos com largos diâmetros quando comparados às esferas de mesmo tamanho.

Guibal e colaboradores [150] estudaram a adsorção de vanádio e molibdênio em esferas e flocos de quitosana. Observou-se que, para as esferas o tamanho das partículas não tem grande influencia nas propriedades de equilíbrio. Já para os flocos, aumentando-se seu diâmetro diminuiu-se a capacidade de adsorção. Estes resultados confirmam a forte influência do condicionamento do adsorvente. Rorrer *et al.* [58] obtiveram resultados similares e propuseram um modelo de adsorção baseado no bloqueio dos poros. Sugeriram que a variação na capacidade de adsorção não está completamente relacionada à área superficial, mas à formação de *clusters* metálicos, os quais podem restringir parcialmente ou completamente os poros do adsorvente. Observaram também que a cinética de adsorção

é principalmente controlada pela difusão intraparticular para os grânulos, enquanto para os flocos tanto difusão externa como intraparticular são significativas.

#### 3.4.4 – Especiação Metálica

Um dos aspectos mais importantes a ser levado em conta nos sistemas de adsorção é a especiação metálica, a qual depende da concentração, do pH e da força iônica da solução e ainda, dos efeitos de íons competidores. Estes aspectos influenciam largamente as propriedades de adsorção, além de contribuir para a protonação dos grupos amino da quitosana. Deste modo, o conhecimento de como estas espécies metálicas se comportam em solução pode contribuir para o entendimento do mecanismo de adsorção (troca iônica, atração eletrostática, quelação etc).

A adsorção de íons de Hg em soluções aquosas foi estudada usando membranas de quitosanas natural e reticuladas como adsorvente [53-55, 151]. Utilizaram-se três diferentes pHs (5,0, 6,0 e 7,0), os quais eram ajustados utilizando uma solução tampão de fosfato, a fim investigar o efeito de especiação do mercúrio e da protonação dos grupos amino da quitosana. Observou-se o efeito do pH sobre a capacidade de adsorção, obtendo-se uma maior capacidade de adsorção em um pH = 6,0. Um diagrama de distribuição das espécies de mercúrio em função do pH para uma concentração definida de Hg(II) foi simulada usando o software *HYDRA (Hydrochemical Equilibrium-Constant Database)* [152]. Enquanto outros íons metálicos estão geralmente presentes em suas formas iônicas livres, as espécies contendo Hg estão presentes em sua forma não iônica na faixa de pH estudada (5,0-7,0). As espécies metálicas de mercúrio apresentam-se principalmente na forma de  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  e  $\text{HgClOH}$ . O aumento de pH nesta faixa diminui a concentração de  $\text{HgCl}_2$  e aumenta a concentração de  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ . Em pH < 6,0, os grupos amino da quitosana são protonados, induzindo assim uma repulsão eletrostática com as espécies de mercúrio. Em pH > 6,0 a adsorção das espécies de mercúrio pode decrescer em função do aumento da concentração de  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ . Estes resultados estão de acordo com os apresentados por Kawamura *et al.* [57], que estudaram a adsorção de mercúrio em resinas quelantes altamente porosas de quitosana poliaminadas. Foi observado que a maior parte das espécies metálicas de mercúrio apresentam-se como espécies não-dissociadas e que o mecanismo de adsorção não é prioritariamente troca-iônica, mas principalmente quelação. Comparando as capacidades de adsorção para soluções preparadas na presença de cloreto de sódio ou ácido



clorídrico, para uma mesma concentração de cloreto, a capacidade de saturação foi maior em soluções de HCl do que em soluções de NaCl.

Baroni e colaboradores [151] estudaram a adsorção de Cr(VI) em membranas de quitosana natural e reticuladas a pH 2,0 e 6,0. Os diagramas da distribuição das espécies de Cr(VI) em função do pH mostrou que a maioria dos átomos de cromo encontra-se na forma  $\text{HCrO}_4^-$  na região ácida (pH = 2,0) e como  $\text{HCrO}_4^-$  (~ 75%) e  $\text{CrO}_4^{2-}$  (~ 25%) (pH = 6,0). Avaliando o efeito de pH (pH 6,0 e pH 2,0), observou-se maior capacidade de adsorção para quitosana reticulada com epícloridrina em pH = 6,0 quando comparada a pH = 2,0. O inverso foi observado para quitosana reticulada com glutaraldeído. No primeiro caso, a protonação dos grupos amino em soluções ácidas gera uma competição dos íons  $\text{H}^+$  com os íons metálicos. Este fato é atribuído à repulsão eletrostática, que diminui a capacidade de adsorção do cromo. A mais alta capacidade de adsorção a pH 2,0 comparada a pH 6,0 para quitosana reticulada com glutaraldeído indica que as novas estruturas formadas (resultado da reação de reticulação – ligação imina) são também capazes de adsorver íons metálicos.

Lee *et al.* [153] estudaram a adsorção de cromo hexavalente em tensoativos poliméricos baseados em quitosana (CBPSs). O material foi preparado pela *N*-acetilação parcial dos grupos amino da quitosana com anidridos ácidos. Observaram que a modificação química aumentou a quantidade adsorvida de cromo em pH 5,3. O mecanismo de adsorção foi explicado por interação eletrostática entre íons negativamente carregados de cromo com os grupos amino protonados no CBPSs, como descrito por Baroni *et al.* [151].

### 3.5 – EQUILÍBRIO E CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno de superfície e pressupõe um estudo minucioso das interações entre as duas fases em contato. Segundo Sing [154] “*adsorvente*” é o sólido sobre o qual ocorre o fenômeno, “*adsortivo*” denomina a substância ou mistura na fase móvel em contato com o adsorvente capaz de ser adsorvida e “*adsorvato*” (ou adsorbato), a espécie retida pelo adsorvente na fase adsorvida (Figura 3.3 –[155]). Pode ser classificada em adsorção física e química de acordo com a intensidade da força adsorbato-adsorvente.

Quando um único componente está sendo adsorvido na superfície do sólido, diz-se estar ocorrendo adsorção monocomponente. Entretanto, na prática, é pouco freqüente a ocorrência deste tipo de sistema, sendo mais comuns casos onde diferentes espécies competem pela superfície do sólido, denotando-se adsorção multicomponente. Na Figura 3.4 estão ilustrados os dois tipos de adsorção ocorrendo na superfície de um sólido.

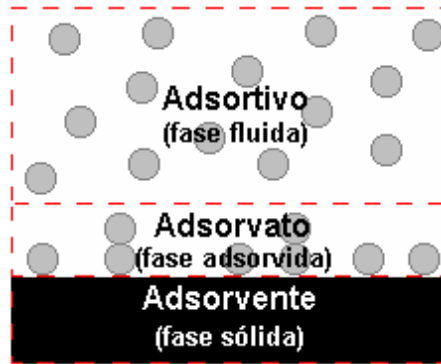


Figura 3.3 – Terminologia da adsorção [155]

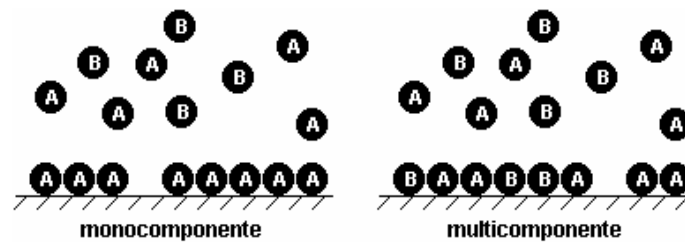


Figura 3.4 – Adsorção mono e multicomponente [155]

O fenômeno de adsorção envolve tipicamente a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa ao interior do sólido adsorvente. Este mecanismo ocorre em três etapas principais: (i) difusão do adsorbato à superfície externa do adsorvente, (ii) difusão intraparticular, ou seja, a transferência do adsorbato da superfície aos sítios ativos no interior das partículas, e (iii) interação química ou adsorção propriamente dita sobre os sítios ativos, via diferentes mecanismos como quelação, troca-iônica ou complexação [52]. Vários modelos difusivos têm sido propostos objetivando determinar qual destas etapas controla o mecanismo de adsorção [156-160].

Para a compreensão de um processo de adsorção é importante conhecer tanto suas propriedades de equilíbrio como sua cinética. O termo cinética, em seu sentido literal, trata das mudanças nas propriedades químicas ou físicas do processo com o tempo. Já a análise de equilíbrio determina o estado para o qual o sistema tende a se deslocar e é fundamental para avaliação da afinidade ou capacidade do adsorvente.

Nos cálculos de adsorção, assume-se uma condição de equilíbrio termodinâmico entre a fase adsorvida e a fase em solução. Embora seja difícil enumerar as diferentes situações de

equilíbrio, Tien [161] as classificou em três tipos gerais, de modo que sua solução depende de quais são as variáveis especificadas no problema.

- (a) Dadas as pressões parciais dos adsorbatos na fase gás,  $\{p_i\}$ ,  $i = 1, 2, \dots, N$ , onde  $N$  é o número de espécies na mistura gasosa, ou a concentração dos adsorbatos em solução,  $\{C_i\}$ ,  $i = 1, 2, \dots, N$ , onde  $N$  é o número de adsorbatos presentes na solução, determina-se a quantidade da fase adsorvida,  $\{Q_i\}$ ,  $i = 1, 2, \dots, N$ .
- (b) Dada a quantidade na fase adsorvida  $\{Q_i\}$ ,  $i = 1, 2, \dots, N$ , determina-se  $\{p_i\}$  ou  $\{C_i\}$ .
- (c) Para um dado  $\{Q_i\}$  e  $\{p_i\}$  [ou  $\{C_i\}$ ] em equilíbrio, correlaciona-se através de uma expressão linear:

$$p_i + \alpha \cdot Q_i = p_i^{\text{inicial}} \quad \text{para adsorção em fase gás} \quad (3.1)$$

$$C_i + \beta \cdot Q_i = C_i^{\text{inicial}} \quad \text{para adsorção em fase líquida} \quad (3.2)$$

Onde  $\alpha = \left( \frac{M \cdot P}{n_{\text{total}}} \right)$  e  $\beta = \left( \frac{M}{V} \right)$ , sendo  $n_{\text{total}}$  o número de moles total do sistema,  $M$  a massa do adsorvente e  $V$  o volume da solução. Neste caso desconsidera-se a variação que a adsorção provoca no volume da solução.

### 3.5.1 - Isotermas de Equilíbrio de Adsorção

Uma isoterma de equilíbrio é a informação mais importante para se modelar processos isotérmicos de separação [162] e descreve quantitativamente a distribuição de equilíbrio de um soluto entre as duas fases envolvidas no processo em uma larga faixa de concentração [163-164]. Deste modo, diversos modelos de equilíbrio, especialmente os multicomponentes, têm sido desenvolvidos no decorrer dos anos. Alguns destes têm ganhado mais importância devido à sua simplicidade e, em alguns casos, à sua aplicabilidade [165].

De acordo com Sircar [166], para ser utilizada preferencialmente na descrição de um equilíbrio multicomponente uma correlação deve satisfazer aos seguintes requisitos essenciais: (1) descrever equilíbrios mono e multicomponentes em uma ampla faixa de condições de interesse (temperatura, pressão e composição) com razoável precisão; (2) fornecer expressões analíticas e relativamente simples (poucos parâmetros) relacionando as quantidades adsorvidas de equilíbrio de cada componente puro ou de mistura como funções explícitas de  $P$ ,  $T$ , e  $y_i$  ( $x_i$ ); (3) permitir cálculos de equilíbrios multicomponentes usando somente informações de equilíbrio monocomponente;

(4) obedecer aos limites e regras de consistência definidos pela física e termodinâmica de adsorção, conforme apresentam Talu e Myers [167].

As informações necessárias sobre o equilíbrio multicomponente são, na grande maioria dos casos, obtidas a partir de isothermas monocomponentes, devido à dificuldade de se obter dados experimentais, mesmo para os sistemas multicompostos mais simples [168]. Por este motivo, segundo afirmam Ruthven e Wong [169], o problema da predição do equilíbrio de adsorção multicomponente a partir de isothermas monocomponentes é de grande valor prático. Entre os métodos propostos mais bem sucedidos estão [155]:

- Teoria da Solução Adsorvida Ideal e sua extensão para sistemas não ideais;
- O Modelo da Solução de Vazios e o Modelo de Enchimento de Poros;
- O Modelo Estatístico Simplificado;
- As extensões de modelos monocomponentes, tais como: o Modelo de Langmuir Multicomponente e o de Freundlich Multicomponente, o modelo de Langmuir-Freundlich Multicomponente, o modelo Bi-Langmuir Multicomponente, etc.

Parte destes modelos multicomponentes são derivados da termodinâmica clássica e da mecânica estatística, sendo necessárias operações complexas e com um grande número de parâmetros a encontrar. Entretanto, há uma outra parte destes modelos, que, embora menos fundamentados, são bastante utilizados nos sistemas de bioadsorção, devido às suas simplicidades e precisões [158], como os modelos estendidos de Langmuir e Freundlich multicomponente. Neste trabalho modelos de Langmuir monocomponente foram ajustados aos dados de equilíbrio monocomponentes. Os dados multicomponentes foram correlacionados ao modelo de Langmuir Estendido e a Teoria da Solução Adsorvida Ideal (IAST). Este procedimento foi feito utilizando somente parâmetros dos componentes puros. A utilização da teoria IAS e do modelo de Langmuir Estendido mostraram-se interessantes, pois foi possível prever o comportamento de equilíbrio das misturas a partir dos dados monocomponentes e comparar aos dados de equilíbrio em misturas experimentais. A teoria IAS tem como vantagem em relação a modelos estendidos sua consistência termodinâmica.

### 3.5.1.1 - Modelo de Langmuir Multicomponente

O modelo de Langmuir descreve a adsorção em monocamada e é um dos modelos mais simples de adsorção. É uma relação entre a quantidade da fase adsorvida e a concentração do adsorvato (íon metálico) na fase fluida [170].

$$Q_i^o = \frac{Q_{\max,i} * K_i * C_i^o}{1 + K_i * C_i^o} \quad (3.3)$$

em que  $Q_i^o$  (mmol.g<sup>-1</sup>) é a quantidade da espécie pura adsorvida por grama de adsorvente,  $C_i^o$  (mmol.L<sup>-1</sup>) é a concentração de equilíbrio do adsorvato na solução,  $Q_{\max,i}$  (mmol.g<sup>-1</sup>) é a capacidade máxima do adsorvente para formação da monocamada, e  $K_i$  (L.mmol<sup>-1</sup>) é a constante de adsorção de Langmuir e está relacionada à energia de adsorção e seu valor indica se a adsorção é ou não favorável. Quanto maior  $K_i$ , maior é a afinidade do adsorvente pelo adsorbato.  $Q_{\max,i}$  pode também ser interpretado como a máxima capacidade de adsorção correspondente ao número de sítios ativos disponíveis e  $Q_i^o$  como a capacidade de adsorção correspondente ao número de sítios ativos que estão de fato ocupados pelo adsorbato a uma concentração  $C_i^o$ .

Este modelo foi estendido a sistemas multicomponentes, como proposto por Butler e Ockrent [171], supondo que cada componente obedece ao comportamento de Langmuir em um sistema monocomponente. A Equação (3.4) mostra o modelo de Langmuir multicomponente para um sistema composto por N espécies.

$$Q_i = \frac{Q_{\max,i} * K_i * C_i}{1 + \sum_{j=1}^N K_j * C_j} \quad (3.4)$$

Considerando um sistema composto por duas espécies, a Equação (3.4) pode ser estendida conforme mostra as Equações (3.5) e (3.6).

$$Q_1 = \frac{Q_{\max,1} * K_1 * C_1}{1 + K_1 * C_1 + K_2 * C_2} \quad (3.5)$$

$$Q_2 = \frac{Q_{\max,2} * K_2 * C_2}{1 + K_1 * C_1 + K_2 * C_2} \quad (3.6)$$

Os parâmetros  $Q_{\max,1}$ ,  $Q_{\max,2}$ ,  $K_1$  e  $K_2$  são determinados a partir dos sistemas monocomponentes e, assim, estas equações são simples extensões das isotermas de

adsorção monocomponente para estimar a adsorção multicomponente. Assume-se que cada espécie é adsorvida na superfície sob condições homogêneas e com comportamento ideal sem interação ou competição entre as moléculas adsorvidas.

Para correlacionar os dados experimentais de mistura usando somente os dados monocomponentes pode-se utilizar a Equação (3.2) do balanço de massa de cada adsorbato do sistema em conjunto com a Equação (3.4). Isto corresponde a um número de  $2n$  equações ( $n$  equações do balanço de massa e  $n$  equações do equilíbrio de adsorção) e  $2n$  variáveis  $\{Q_i\}$  e  $\{C_i\}$ ). Substituindo a Equação (3.4) em (3.2) tem-se:

$$C_i^{inicial} = \frac{(1 + \sum_{j=1}^N K_j * C_j + \beta * K_i * Q_{max,i}) * C_i}{1 + \sum_{j=1}^N K_j * C_j} \quad (3.7)$$

Este sistema pode ser resolvido pelo Método de Substituições Sucessivas através de  $k$  iterações (Equação 3.8).

$$C_i^{(k)} = \frac{C_i^{inicial} (1 + \sum_{j=1}^N K_j * C_j^{k-1})}{1 + \sum_{j=1}^N K_j * C_j^{k-1} + \beta * Q_{max,i} * K_i} \quad \text{para todo } (i) \quad (3.8)$$

Para uma estimativa inicial  $C_i^{(0)}$ , pode-se assumir que cada componente segue a adsorção de um componente puro, substituindo a Equação (3.3) na Equação (3.2).

$$C_i^{inicial} = C_i^{(0)} + \frac{\beta * K_i * C_i^{(0)} * Q_{max,i}}{1 + K_i * C_i} \quad (3.9)$$

Fazendo-se a manipulação matemática a Equação (3.9), resulta-se em uma equação quadrática com duas raízes, onde somente a raiz positiva deve ser considerada visto que  $Q_{max,i}$  e  $K_i$  são sempre positivos (Equações (3.10) e (3.11)).

$$K_i * [C_i^{(0)}]^2 + b * C_i^{(0)} - C_i^{inicial} = 0 \quad (3.10)$$

$$C_i^{(0)} = \frac{-b + \sqrt{b^2 + 4 * K_i * C_i^{inicial}}}{2 * K_i} \quad (3.11)$$

onde  $b = 1 + \beta * K_i * Q_{max,i} - K_i * C_i^{inicial}$

Deste modo pode-se observar que utilizando-se somente os parâmetros dos componentes puros, a concentração inicial, e a relação entre a massa do adsorbente e o volume da solução ( $\beta$ ), podem-se determinar as concentrações de equilíbrio da fase fluida

e as quantidades adsorvidas da fase sólida para todos os componentes. Este modelo é consistente termodinamicamente para os casos onde a capacidade saturação de diferentes componentes é a mesma.

### 3.5.1.2 – Teoria da Solução Adsorvida Ideal (IAST)

Esta teoria foi inicialmente proposta por Myers e Prausnitz [172] para adsorção de misturas gasosas e foi posteriormente estendida para adsorção de misturas em fase líquida por Radke e Prausnitz [173]. Esta teoria é capaz de prever o equilíbrio de adsorção multicomponente a partir dos dados das isotermas de adsorção dos componentes puros sem especificar suas formas funcionais das isotermas dos componentes puros. Deste modo, o equilíbrio de adsorção não é representado por uma equação específica mas por um sistema de equações.

Este modelo é termodinamicamente consistente para componente com diferentes capacidades de saturação, e tem sido bastante aplicado para predição equilíbrio multicomponente a partir das isotermas monocomponentes. As considerações do *IAST* são, resumidamente: (1) o adsorvente é termodinamicamente inerte; (2) o equilíbrio de fases é descrito pela lei de Raoult para adsorção; (3) a temperatura e pressão de espalhamento são constantes, não há variação de entalpia ou de área superficial molar na mistura dos componentes puros. A pressão de espalhamento é um equivalente de pressão bi-dimensional, definida como a diferença entre a tensão interfacial da interface do sólido-solvente puro e aquela da interface sólido-solução à mesma temperatura [173]. Conceitualmente pode ser considerado como a força no plano da superfície que deve ser exercida perpendicularmente a cada unidade de seu contorno para manter a superfície em equilíbrio mecânico [174].

Baseia-se na hipótese de que a fase adsorvida pode ser tratada como uma solução ideal dos componentes adsorvidos. É similar a lei de Raoult para equilíbrio líquido-vapor. Neste caso, assume-se que a solução na fase adsorvida é ideal e aplicando-se o critério de equilíbrio entre o adsorbato e a fase adsorvida tem-se:

$$C_i = C_i^o(\pi) * x_i \quad (3.12)$$

onde  $C_i$  é a concentração do soluto  $i$  na fase líquida e  $x_i$  a fração molar na fase adsorvida e  $C_i^o(\pi)$  representa a concentração do soluto  $i$  que resultariam na mesma pressão de espalhamento  $\pi_i$  caso os demais solutos não estivessem presentes.

Para calcular-se a pressão de espalhamento para cada componente  $i$  em seu estado puro, deriva-se uma equação a partir da combinação da isoterma de adsorção de Gibbs e o potencial químico. Este procedimento resulta em:

$$\frac{\pi_i A}{RT} = \pi = \int_0^{C_i^o} \frac{Q_i^o}{C_i^o} dC_i^o \quad (3.13)$$

onde  $A$  é a área específica do adsorvente,  $R$  é a constante dos gases e  $T$  é a temperatura do sistema.  $Q_i^o$  representa a quantidade adsorvida do soluto  $i$  que resultariam na mesma pressão de espalhamento  $\pi_i$  caso os demais solutos não estivessem presentes. Normalmente  $C_i^o$  e  $Q_i^o$  se relacionam através de uma isoterma de adsorção monocomponente. Será considerado aqui o modelo de Langmuir e a Equação (3.13) torna-se:

$$\frac{\pi_i A}{RT} = \pi = \int_0^{C_i^o} \frac{Q_{\max,i} * K_i}{1 + K_i * C_i^o} dC_i^o \quad (3.14)$$

Integrando a Equação (3.14) tem-se:

$$\pi = Q_{\max,i} \ln(1 + K_i * C_i^o) \quad (3.15)$$

De modo que  $C_i^o$  torna-se:

$$C_i^o = \frac{\frac{\pi}{Q_{\max,i}} - 1}{K_i} \quad (3.16)$$

Substituindo este resultado na isoterma de Langmuir (Equação 3.3) tem-se:



$$Q_i^o = Q_{\max,i} \frac{\left[ \frac{\pi}{e^{Q_{\max,i}} - 1} \right]}{e^{\frac{\pi}{Q_{\max,i}}}} \quad (3.17)$$

Da condição de que todos os  $C_i^o(\pi)$  são calculados na mesma  $\pi$  tem-se:

$$\pi = \pi_i = \pi_j = \dots = \pi_N \quad (3.18)$$

Sabendo que a soma das frações molares  $\sum_{i=1}^N x_i = 1,0$  e incorporando a Equação 3.12, tem-se:

$$\sum_{j=1}^N \frac{C_j}{C_j^o} = 1 \quad (3.19)$$

Uma consequência da hipótese de solução ideal para a fase adsorvida é que não há mudança na área de adsorção por mol de adsorbato, significa que cada molécula do adsorbato ocupa a mesma área do sólido, independente da presença de outras substâncias no mesmo sólido. A área de adsorção específica é inversamente proporcional a  $Q$ . Deste modo, a quantidade total adsorvida é:

$$\frac{1}{Q_t} = \sum_{i=1}^N \frac{x_i}{Q_i^o(\pi)} \quad (3.20)$$

Substituindo a Equação (3.17) na Equação (3.20) obtém-se:

$$\frac{1}{Q_t} = \sum_{i=1}^N \frac{e^{\frac{\pi}{Q_{\max,i}} * x_i}}{Q_{\max,i} * \left[ \frac{\pi}{e^{Q_{\max,i}} - 1} \right]} \quad (3.21)$$

A quantidade adsorvida do componente  $i$ ,  $Q_i$ , é dada por:

$$Q_i = Q_t * x_i \quad (3.22)$$

Este modelo de adsorção multicomponente requer apenas os dados das isotermas de adsorção para cada adsorbato puro, o que o classifica como preditivo. O sistema de equações a ser resolvido é formado pelas Equações (3.12), (3.16), (3.21) e (3.22).

Entre as várias teorias de equilíbrio de adsorção multicomponente, a teoria IAS vem sendo largamente utilizada, principalmente incorporando o modelo de Langmuir para representar os dados dos componentes puros. Moon e Tien [175] desenvolveram um procedimento para cálculos de adsorção usando o modelo de Langmuir para representar os dados das isotermas dos componentes puros. Os autores abordaram as situações de equilíbrio (a), (b) e (c), conforme descrita na seção 3.4, de modo que suas soluções dependem de quais são as variáveis especificadas no problema.

- a) Neste caso, as concentrações  $\{C_i\}$  são conhecidas e pretende-se determinar  $\{Q_i\}$ ,  $Q_i = Q_i^* x_i$ . A fração molar da fase adsorvida pode ser obtida substituindo a Equação (3.16) na Equação (3.12).

$$x_i = \frac{K_i * C_i}{e^{\left(\frac{\pi}{Q_{\max,i}}\right)} - 1} \quad (3.23)$$

Para todos os componentes tem-se:

$$1 - \sum_{i=1}^N \frac{K_i * C_i}{e^{\left(\frac{\pi}{Q_{\max,i}}\right)} - 1} = 0 \quad (3.24)$$

Tendo a pressão de espalhamento como incógnita, a Equação (3.24) pode ser resolvida pelo método de Newton-Raphson, fazendo  $\pi_{(k+1)} = \pi_{(k)} - \frac{F(\pi_{(k)})}{F'(\pi_{(k)})}$  até a convergência.

Uma vez que  $\pi$  é conhecido,  $Q_i^o$  e  $x_i$  podem ser determinados pela Equações (3.17) e (3.23). Neste caso,  $F(\pi_{(k)})$  e  $F'(\pi_{(k)})$  são calculados como mostrado nas Equações (3.25) e (3.26).

$$F(\pi) = 1 - \sum_{i=1}^N \frac{K_i * C_i}{e^{\left(\frac{\pi}{Q_{\max,i}}\right)} - 1} \quad (3.25)$$

$$F'(\pi) = \sum_{i=1}^N \frac{K_i * C_i * e^{\left(\frac{\pi}{Q_{\max,i}}\right)}}{(Q_{\max,i}) \left[ e^{\left(\frac{\pi}{Q_{\max,i}}\right)} - 1 \right]^2} \quad (3.26)$$

Para se ter uma estimativa inicial de  $\pi^o$ , pode-se considerar a adsorção monocomponente de uma espécie fictícia com concentração  $C = \sum_{i=1}^N C_i$  e cujos parâmetros

$K$  e  $Q_{\max}$  são médias ponderadas  $\sum_{i=1}^N \frac{(C_i * K_i)}{C}$  e  $\sum_{i=1}^N \frac{(C_i * Q_{\max,i})}{C}$ , respectivamente. Para tal espécie, a Equação (3.16) torna-se:

$$C = \frac{e^{\frac{\pi_o}{Q_{\max}}} - 1}{K} \quad (3.27)$$

Isolando-se  $\pi_o$  obtém-se como estimativa inicial:

$$\pi_o = \frac{\sum_{i=1}^N (C_i * Q_{\max})}{\sum_{i=1}^N C_i} \ln \left[ 1 + \sum_{i=1}^N (C_i * K_i) \right] \quad (3.28)$$

Após a convergência de  $\pi$ , obtém-se as frações molares  $x_i$  pela Equação (3.23). Em seguida calcula-se a quantidade total adsorvida  $Q_t$  pela Equação (3.21) e, finalmente, obtém-se a quantidade adsorvida de cada espécie pela Equação (3.22).

b) Neste caso, são conhecidas as quantidades adsorvidas  $\{Q_i\}$  e conseqüentemente a quantidade total  $Q_t$  e as frações molares  $\{x_i\}$  e deseja-se determinar  $C_i$ . Isto faz de  $\pi$  a única incógnita da Equação (3.21). Neste caso, pode-se calcular tal variável através do método de Newton-Raphson. Para isto,  $F(\pi)$  e  $F'(\pi)$  são dados como mostrado a seguir.

$$F(\pi) = \sum_{i=1}^N \frac{x_i * e^{\left(\frac{\pi}{Q_{\max,i}}\right)}}{Q_{\max,i} * \left[ e^{\left(\frac{\pi}{Q_{\max,i}}\right)} - 1 \right]} - \frac{1}{Q_t} \quad (3.29)$$

$$F'(\pi) = \sum_{i=1}^N \frac{x_i}{(Q_{\max,i})^2} \left[ \frac{e^{\left(\frac{\pi}{Q_{\max,i}}\right)}}{\left[ e^{\left(\frac{\pi}{Q_{\max,i}}\right)} - 1 \right]} \right] * \left[ 1 - \frac{e^{\left(\frac{\pi}{Q_{\max,i}}\right)}}{\left[ e^{\left(\frac{\pi}{Q_{\max,i}}\right)} - 1 \right]} \right] \quad (3.30)$$

Para se obter uma estimativa inicial  $\pi^o$ , considera-se a adsorção monocomponente de uma espécie fictícia com uma quantidade adsorvida  $Q_t = \sum_{i=1}^N Q_i$  e os parâmetros  $K$  e  $Q_{\max}$  dados por  $\sum_{i=1}^N \frac{(Q_i * K_i)}{Q_t}$  e  $\sum_{i=1}^N \frac{(Q_i * Q_{\max,i})}{Q_t}$ , respectivamente. Para tal espécie, a Equação (3.17) torna-se:

$$Q_t = Q_{\max} \frac{\left[ \frac{\pi_o}{e^{Q_{\max}} - 1} \right]}{e^{\frac{\pi_o}{Q_{\max}}}} \quad (3.31)$$

Isolando-se  $\pi_o$  tem-se:

$$\pi_o = - \sum_{i=1}^N \frac{(Q_i * Q_{\max,i})}{Q_t} \ln \left[ 1 - \frac{Q_t^2}{\sum_{i=1}^N (Q_i * Q_{\max,i})} \right] \quad (3.32)$$

Após a convergência de  $\pi$ , obtêm-se as concentrações de equilíbrio  $C_i$  diretamente pela Equação (3.16) e (3.12).

c) Neste caso, nenhuma condição de equilíbrio é conhecida, mas sim a concentração inicial de cada espécie em solução ( $C_i^{inicial}$ ) e a massa do adsorvente por volume da solução ( $\beta$ ). Naturalmente, a quantidade presente em cada espécie se divide entre as fases líquida e adsorvida. Desprezando-se a variação que a adsorção provoca no volume da solução, tem-se a equação de balanço material para cada espécie  $i$ ,  $C_i + \beta * Q_i = C_i^{inicial}$ ,  $i = 1, 2, \dots, N$  (Equação 3.2). Neste caso, à Equação (3.2) para cada uma das espécies devem se juntar as de equilíbrio. Pela Equação (3.16) na Equação (3.12)  $C_i$  pode ser determinado como:

$$C_i = \frac{x_i}{K_i} \left[ e^{\left( \frac{\pi}{Q_{max,i}} \right)} - 1 \right] \quad (3.33)$$

Substituindo Equação (3.21) na Equação (3.22), [ $Q_i = Q_i * x_i$ ] tem-se:

$$Q_i = x_i \left[ \frac{\sum_{j=1}^N \frac{x_j}{Q_{max,j}} \frac{e^{\left( \frac{\pi}{Q_{max,j}} \right)}}{\left[ e^{\left( \frac{\pi}{Q_{max,i}} \right)} - 1 \right]} \right]^{-1} \quad (3.34)$$

Substituindo Equação (3.33) e (3.22) no balanço de massa (Equação 3.2) e isolando  $x_i$  tem-se:

$$x_i = \frac{K_i * C_i^{inicial}}{e^{\left( \frac{\pi}{Q_{max,i}} \right)} - 1 + K_i * \beta_i * S} \quad (3.35)$$

onde  $S$  é definido como:

$$S = \left[ \sum_{i=1}^N \frac{x_i}{Q_i^o} \right]^{-1} = Q_t \quad (3.36)$$

Substituindo a Equação (3.17) na Equação (3.36),  $S$  pode ser expresso em termos de  $\pi$ .

$$S = \left[ \sum_{i=1}^N \frac{x_i * e^{\left(\frac{\pi}{Q_{\max,i}}\right)}}{Q_{\max,i} \left[ e^{\left(\frac{\pi}{Q_{\max,i}}\right)} - 1 \right]} \right]^{-1} \quad (3.37)$$

Pela Equação (3.35) e da exigência que  $\sum_{i=1}^N x_i = 1$ , tem-se:

$$F(\pi, S) = \sum_{i=1}^N \frac{K_i * C_i^{inicial}}{e^{\left(\frac{\pi}{Q_{\max,i}}\right)} - 1 + K_i * \beta * S} - 1 = 0 \quad (3.38)$$

Em seguida, substituindo-se a Equação (3.33) na Equação (3.37), obtêm-se a seguinte relação:

$$G(\pi, S) = \sum_{i=1}^N \frac{K_i * C_i^{inicial} e^{\left(\frac{\pi}{Q_{\max,i}}\right)}}{(Q_{\max,i}) \left[ e^{\left(\frac{\pi}{Q_{\max,i}}\right)} - 1 \right]} * \frac{1}{e^{\left(\frac{\pi}{Q_{\max,i}}\right)} - 1 + K_i * \beta * S} - \frac{1}{S} = 0 \quad (3.39)$$

As Equações (3.38) e (3.39) podem ser resolvidas para se obter os valores de  $\pi$  e  $S$ . Este é um sistema de duas equações com duas incógnitas. Para resolvê-lo, pode-se lançar mão do método de Newton-Raphson em sua forma multivariável. O procedimento iterativo mencionado anteriormente pode ser generalizado neste caso para obter  $\pi$  e  $S$ .

$$\pi_{(k+1)} = \pi_{(k)} + \delta\pi_{(k)} \quad (3.40-a)$$

$$S_{(k+1)} = S_{(k)} + \delta S_{(k)} \quad (3.40-b)$$

onde os termos de correção  $\delta\pi_{(k)}$  e  $\delta S_{(k)}$  são as soluções das equações:

$$\begin{bmatrix} \left(\frac{\partial F}{\partial \pi}\right)_{(k)} & \left(\frac{\partial F}{\partial S}\right)_{(k)} \\ \left(\frac{\partial G}{\partial \pi}\right)_{(k)} & \left(\frac{\partial G}{\partial S}\right)_{(k)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \delta\pi_{(k)} \\ \delta S_{(k)} \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} F(\pi_{(k)}, S_{(k)}) \\ G(\pi_{(k)}, S_{(k)}) \end{bmatrix} \quad (3.41)$$

Considerando

$$a_i = \frac{1}{Q_{\max,i}} \quad (3.42-a)$$

$$x = e^{(\pi)} \quad (3.42-b)$$

$$y = \beta * S \quad (3.42-c)$$

Resolvendo as derivadas parciais a matriz Jacobiana terá a seguinte forma:

$$\begin{bmatrix} \left(\sum_{i=1}^N B_i * a_i * x^{a_i}\right)_{(k)} & \beta \left(\sum_{i=1}^N B_i * K_i\right)_{(k)} \\ \left(\sum_{i=1}^N \frac{B_i * a_i^2 [x^{a_i} (x^{2a_i} + K_i * y - 1)]}{(x^{a_i} - 1)^2}\right)_{(k)} & \beta \left(\sum_{i=1}^N \frac{B_i * K_i * a_i * x^{a_i}}{x^{a_i} - 1} + \frac{1}{y^2}\right)_{(k)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \delta\pi_{(k)} \\ \delta S_{(k)} \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} F(\pi_{(k)}, S_{(k)}) \\ G(\pi_{(k)}, S_{(k)}) \end{bmatrix}_{(k)} \quad (3.43)$$

$$\text{Sendo } B_i = -\frac{K_i * C_i^{\text{inicial}}}{(x^{a_i} - 1 + K_i * y)^2}$$

Estimativas iniciais de  $\pi_o$  e  $S_o$  são geradas supondo-se a adsorção fictícia com concentração inicial  $C^{\text{inicial}} = \sum_{i=1}^N C_i^{\text{inicial}}$  e cujos parâmetros  $K$  e  $Q_{\max}$  são médias ponderadas  $\sum_{i=1}^N \frac{(C_i^{\text{inicial}} * K_i)}{C_i^{\text{inicial}}}$  e  $\sum_{i=1}^N \frac{(C_i^{\text{inicial}} * Q_{\max,i})}{C_i^{\text{inicial}}}$ , respectivamente. Inserindo-se a

Equação de Langmuir no balanço de massa obtém-se uma equação quadrática, similar à Equação (3.11). Deste modo, por analogia a Equação (3.28), tem-se que:

$$\pi_o = \frac{\sum_{i=1}^N (C_i^{inicial} * Q_{max,i})}{\sum_{i=1}^N C_i^{inicial}} \ln \left[ 1 + \frac{\sqrt{b^2 + 4 \sum_{i=1}^N (C_i^{inicial} * K_i) - b}}{2} \right] \quad (3.44)$$

$$\text{onde } b = 1 + \left\{ \sum_{i=1}^N (C_i^{inicial} * K_i) \left[ \beta \frac{\sum_{i=1}^N (C_i^{inicial} * Q_{max,i})}{\sum_{i=1}^N C_i^{inicial}} - 1 \right] \right\}$$

Após o cálculo de  $\pi_o$ , a estimativa de  $S_o$  pode ser obtida da Equação (3.37)

$$S_o = \left[ \sum_{i=1}^N \frac{Q_{max} \left[ e^{\left( \frac{\pi_o}{Q_{max}} \right)} - 1 \right]}{e^{\left( \frac{\pi_o}{Q_{max}} \right)}} \right] = \frac{\sum_{i=1}^N (C_i^{inicial} * Q_{max,i})}{\sum_{i=1}^N C_i^{inicial}} \left[ 1 - \exp \left( - \frac{\sum_{i=1}^N (C_i^{inicial} * Q_{max,i})}{\sum_{i=1}^N C_i^{inicial}} \right) \right] \quad (3.45)$$

Com a convergência do método, utilizam-se os valores de  $\pi$  e  $S$  obtidos para cálculo das frações molares  $x_i$  através da Equação (3.35). Então, as quantidades adsorvidas e as concentrações de equilíbrio são obtidas por meio das Equações (3.34) e (3.2).

### 3.5.2 - Modelos Cinéticos de Adsorção

É importante determinar como as taxas de adsorção dependem da concentração dos adsorbatos em solução e como essas taxas são afetadas pela capacidade de adsorção ou pelas características do adsorvente em termos de cinética. Vários modelos têm sido usados para descrever os mecanismos de difusão de espécies metálicas. Estes mecanismos acontecem de duas formas principais: de um lado, a difusão na solução à camada limite do sólido (difusão externa) e de outro, a difusão no sólido, via transporte no poro ou na superfície (difusão intrapartícula). Cada um destes diferentes modelos levam em conta um cinética de reação, controlada seja pela difusão intrapartícula, seja pela difusão externa, ou uma combinação dos dois.

A modelagem desenvolve-se basicamente através das leis de Fick, considerando que não há reação química e que a difusão ocorre em somente uma direção:



$$J = -D * \frac{dC}{dX} \quad (3.46)$$

$$\frac{dC}{dt} = D * \frac{d^2C}{dX^2} \quad (3.47)$$

onde:  $J$  é o fluxo de massa por unidade de tempo ( $\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ),  $D$  é o coeficiente de difusão ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ),  $C$  a concentração das espécies metálicas ( $\text{g.m}^{-3}$ ),  $X$  variável do eixo de difusão (m),  $t$  variável de tempo (s).

Dentre os modelos mais utilizados, os quais consideram que a cinética de adsorção é controlada pela difusão intrapartícula estão: modelo de Weber e Morris [160], modelo de Urano e Tachikawa [176] e o modelo de Crank [177]. Estes modelos consideram que a taxa de agitação é suficientemente alta de modo que a difusão é somente controlada pela transferência de massa intraparticular.

Há modelos que consideram que a cinética de adsorção seja principalmente controlada pela difusão externa: modelo de Spahn e Schlünder [178], modelo de Furusawa e Smith [179], modelo de Lagergren (*pseudo-primeira-ordem*) [156], modelo de Ho e McKay (*pseudo-segunda-ordem*) [157-159]. Estes modelos assumem que a transferência de massa acontece na camada externa (filme) do adsorvete.

Existem ainda os modelos cinéticos que consideram que a adsorção seja controlada pela difusão externa e pela difusão intrapartícula: modelo de difusão de superfície homogênea e o *Shrinking-core*, os quais permitem estimar a transferência de massa externa, caracterizada por um coeficiente de difusão no filme na interface do filme líquido, e o transporte intraparticular, caracterizado por um coeficiente de difusão de superfície intraparticular [180-183].

Em seguida iremos detalhar os modelos *pseudo-primeira-ordem* e, *pseudo-segunda-ordem*, de modo a analisar se a cinética de adsorção dos íons metálicos e prioritariamente controlada por difusão externa, e o de Weber e Morris, o qual caracteriza se a cinética de adsorção é controlada por difusão intrapartícula.

### 3.5.2.1 – Descrição dos Modelos Cinéticos Utilizados

Uma forma simples de analisar a cinética de adsorção de íons metálicos em quitosana é utilizando a equação *pseudo-primeira-ordem*, ou relação de Lagergren, na forma [156]

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1 * (Q_e - Q_t) \quad (3.48)$$

onde  $K_1$  ( $h^{-1}$ ) é a constante da taxa de adsorção *pseudo-primeira-ordem*,  $Q_e$  é a quantidade de íons metálicos adsorvidos no equilíbrio ( $mmol.L^{-1}$ ), e  $Q_t$  a quantidade de íons metálicos adsorvidos em tempo  $t$  ( $mmol.L^{-1}$ ).

Integrando a Equação (3.48) nas seguintes condições de contorno,  $t=0$  a  $t=t$  e de  $Q_t=0$  a  $Q_t=Q_t$ , a equação pode ser rearranjada na forma linearizada como mostra a Equação 3.49.

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{K_1}{2,303}t \quad (3.49)$$

A interseção da ordenada de  $\log(Q_e - Q_t)$  versus  $t$  deve ser igual a  $\log(Q_e)$ . Este é um critério importante para validação do modelo. O valor de  $Q_e$  usado foi aquele obtido a partir do modelo de Langmuir, baseado nos dados experimentais de equilíbrio.

Foi também proposta por Ho e McKay [157-159] um modelo de equação *pseudo-segunda-ordem* baseado na capacidade de adsorção no equilíbrio, expressa na Equação 3.50.

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2 * (Q_e - Q_t)^2 \quad (3.50)$$

onde  $K_2$  ( $g.(mmol.min)^{-1}$ ) é a constante da taxa de adsorção *pseudo-segunda-ordem*. Integrando a Equação 3.50 e aplicando as condições iniciais, tem-se:

$$\frac{1}{(Q_e - Q_t)} = \frac{1}{Q_e} + K_2 * t \quad (3.51)$$

Ou, equivalentemente:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 * Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} * t \quad (3.52)$$

Neste caso  $K_2$  e  $Q_e$  podem ser obtidos através da intersecção e do coeficiente angular do gráfico ( $t/Q_t$ ) vs  $t$  sem que seja necessário o conhecimento de outros parâmetros antes.

Em estudos de difusão muitas vezes a taxa do processo é expressa em termos da raiz quadrada do tempo (*e.g.* na forma da curva  $q=f(t^{0,5})$ ). A forma global destas curvas está relacionada a vários fenômenos, embora a parte inicial linear seja atribuída à difusão intrapartícula. O gradiente da parte linear da curva é definido como um parâmetro  $K_i$  ( $mmol.(g^{-1}.min^{-1/2})$ ), o qual, embora não tenha uma dimensão usual de uma constante de taxa, é característico da taxa do processo de adsorção no início. O modelo de difusão

intrapartícula simples foi proposto por Weber e Morris [160] é como descrito na Equação (3.51).

$$Q_t = K_i * t^{0.5} \quad (3.53)$$

McKay e Poots [184] mostraram que para a adsorção de corantes em partículas de madeira, a parte linear da curva estava na região entre 5 – 20% de remoção e que a adsorção do corante nas partículas de madeira foi controlada pela difusão intrapartícula, embora o efeito de filme tenha sido evidenciado nos estantes iniciais de adsorção. A mesma conclusão foi obtida por McKay *et al.* [185] para a adsorção de corantes básicos em sílica gel.



# CAPÍTULO 4

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 – Preparação e modificação química das membranas de quitosana

Inicialmente preparou-se uma solução de quitosana 2,5 % w/w em ácido acético 3 % v/v. Utilizou-se quitosana adquirida da Sigma- EUA, número de produto C 3646, com no mínimo 85% de desacetilação. Para obtenção das membranas de quitosana seguiu-se a metodologia apresentada por Beppu [186], espalhando-se a solução de quitosana sobre placas de Petri e deixando-as a 60°C para evaporação parcial do solvente, até uma redução de 50% da massa inicial da solução. Em seguida, as placas foram imersas em solução coagulante de NaOH 1 mol.L<sup>-1</sup> por 24 h, para neutralização dos grupos amino da quitosana, lavadas e acondicionadas em água.

A etapa de modificação química foi feita através de uma reticulação heterogênea utilizando glutaraldeído ou epícloridrina. A reticulação com glutaraldeído seguiu o mesmo procedimento apresentado por Vieira e Beppu [53-54] e Hsien e Rorrer [37]. Consistiu na imersão de 3,0 g das membranas de quitosana natural em 50 mL de uma solução de glutaraldeído 0,75% em peso por 2 h, à temperatura ambiente e sem agitação. A reação de reticulação com epícloridrina seguiu o procedimento apresentado por Wei *et al.* [124] e Vieira e Beppu [53-54]. Consistiu também na imersão de 3,0 g de quitosana natural em 50 mL de uma solução 0,01 mol.L<sup>-1</sup> de epícloridrina preparada em NaOH 0,067 mol.L<sup>-1</sup> a 40 °C por 2 h sob agitação contínua.

### 4.2 – Caracterização da Quitosana

#### 4.2.1 – Determinação do Grau Médio de Desacetilação ( $\overline{GD}$ )

A determinação precisa do grau de desacetilação da quitosana é essencial para a sua caracterização e adequação às diversas aplicações [67]. O grau de desacetilação da quitosana foi determinado utilizando titulação potenciométrica, seguindo-se o procedimento apresentado por Raymond *et al.* [102]. Determinou-se os graus de desacetilação da quitosana natural e da quitosana após as reações de reticulação com glutaraldeído e epícloridrina.

O método consistiu em adicionar uma quantidade conhecida de solução de HCl (25mL - 0,02 mol.L<sup>-1</sup>) em excesso, a uma determinada massa seca de quitosana, deixando-a tempo suficiente para protonar os grupos amino disponíveis (24 h). Em seguida, titulou-se a solução resultante com NaOH (0,1 mol.L<sup>-1</sup>) para se obter uma curva típica de titulação potenciométrica. Dessa forma, através das inflexões das curvas, é possível determinar a quantidade de base necessária para neutralizar o ácido clorídrico e os grupos amino protonados e assim determinar grau médio de desacetilação da quitosana [102]. O número de grupos amino é calculado usando a Equação 4.1:

$$\%NH_2 = \frac{M_{NaOH} * (V_2 - V_1) * 161}{m_2} * 100 \quad (4.1)$$

onde  $M_{NaOH}$  é a molaridade da solução de NaOH (mol.L<sup>-1</sup>),  $V_1$  e  $V_2$  são respectivamente os volumes de NaOH empregados para neutralizar o excesso de HCl e a amostra de quitosana protonada (L), obtidos a partir das inflexões da curva de titulação potenciométrica, 161 u.m.a. é a massa molar da unidade monomérica de quitosana e  $m_2$  a massa da amostra no estado seco tomada para titulação (g).

#### 4.2.2 – Determinação da Massa Molar da Quitosana por Cromatografia de Permeação em Gel

Cromatografia de permeação em gel (GPC) é uma das técnicas mais largamente usadas para se determinar massa molar e distribuição de massa molar em polímeros naturais e sintéticos. O princípio desta técnica está na separação das moléculas pelo seu raio hidrodinâmico. Este processo de separação utiliza uma coluna com material poroso, onde moléculas maiores eluem mais rapidamente que moléculas menores.

A forma mais básica dos experimentos de GPC emprega o conceito de calibração convencional usando somente um detector de concentração, normalmente índice de refração. O procedimento de calibração convencional requer a injeção de um polímero padrão conhecido gerando uma curva de calibração convencional baseado no tempo ou volume de injeção. Neste caso, a massa molar média obtida é relativa a um determinado padrão. Vieira [67] realizou essas medidas de massa molar relativa da quitosana, utilizando padrões de dextrana com diferentes massas molares.

Neste trabalho o experimento de GPC foi realizado utilizando-se um cromatógrafo com multi-detector da Viscotek (TODA 302). Este cromatógrafo emprega um detector de índice de refração e viscosidade, para fornecer informações como concentração do polímero, e

detectores de espalhamento de luz a  $7^\circ$  e a  $90^\circ$ , os quais fornecem informações como raio de giro e a massa molar da amostra. Neste caso, não há necessidade da utilização de uma calibração convencional, devido à utilização dos diferentes detectores em conjunto. É necessária somente a injeção de um padrão característico para calibração do equipamento.

Em 1948, uma relação entre a concentração da solução e a intensidade da luz espalhada foi definida por Zimm [187], conforme mostra a Equação 4.2.

$$\frac{K'c}{R_\theta} = \frac{1}{M_w P(\theta)} + 2A_2c + \Lambda, \quad \text{onde } K' = \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 (1 + \cos^2 \theta) \cdot Const \quad (4.2)$$

$R_\theta$  é o fator Rayleigh (função da intensidade da luz espalhada),  $c$  é a concentração da amostra no solvente,  $\theta$  é o ângulo de espalhamento,  $M_w$  é a massa molar média da amostra,  $\left(\frac{dn}{dc}\right)$  é o incremento do índice de refração da solução polimérica pelo incremento da concentração,  $A_2$  é o segundo coeficiente virial, o qual corrige a interação das moléculas do polímero com outras moléculas,  $P(\theta)$  é a função espalhamento da partícula e é uma medida da assimetria da luz espalhada e está relacionada ao ângulo no qual o espalhamento está sendo realizado. A partir da Equação 4.2, assumindo diluição infinita e espalhamento de luz a baixos ângulos, é possível determinar a massa molar média do polímero, conforme mostra a Equação 4.3. Esta é uma aproximação válida para uma região de baixas concentrações, como a utilizada neste experimento.

$$\frac{K'c}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} \quad (4.3)$$

Utilizou-se como solvente ácido acético 0,33M/ NaOH 0,1M em pH  $3,9 \pm 0,2$ , fluxo de 0,8mL/min e temperatura de  $40^\circ\text{C}$ . O estojo de colunas utilizado foi constituído das colunas Ultrahydrogel 2000 e Ultrahydrogel 1000 (Waters), de poli-metacrilato hidroxilado, com volumes de exclusão de  $2 \times 10^6$  e  $1 \times 10^6$  g.mol<sup>-1</sup>, respectivamente, conectadas em série. Para calibração do equipamento utilizou-se um padrão de poli(óxido de etileno) com uma massa molar de  $1,9 \times 10^4$  g.mol<sup>-1</sup>, na concentração de 2,00 g.L<sup>-1</sup>.

Inicialmente foram injetadas quatro soluções com concentrações diferentes de quitosana (2,5, 2,0, 1,5 e 1,0 g.L<sup>-1</sup>) de modo a determinar o  $\left(\frac{dn}{dc}\right)$ . O volume da amostra injetado foi de 200µL. A concentração do polímero injetado a ser analisada estava em torno de 2,5 g.L<sup>-1</sup>, em ácido acético 3 % v/v. Os dados foram analisados utilizando o software

OMNISEC 4.1 (Viscotek). Em todos os experimentos, o solvente e as soluções eram filtrados utilizando um filtro Millipore (0,45 $\mu$ m). Estas medidas foram realizadas no Laboratório de Engenharia Bioquímica do DPQ/FEQ/UNICAMP.

#### 4.2.3 – Análise Elementar da Quitosana

A análise elementar foi realizada utilizando-se um analisador elementar para as membranas de quitosana natural e reticuladas. Os principais elementos do material como C, H e N, foram determinados. Esta análise é importante para determinar a intensidade de reticulação comparando a razão C/N teórica e experimental. Estas razões teóricas são determinadas considerando que cada molécula do agente reticulante reage com duas unidades repetitivas da quitosana. Este experimento foi realizado utilizando o Analisador Elementar – LECO CHNS -932, com forno de pirólise para O<sub>2</sub> – LECO VTF 900. Utilizou-se hélio como gás carreador (40 psi), oxigênio como gás de combustão (40 psi) e ar comprimido com gás pneumático. Estas análises foram realizadas no Departamento de *Química Inorgânica, Cristalografia y Mineralogía* da Universidade de Málaga (Espanha).

#### 4.2.4 – Determinação do $pH_{zpc}$ da Quitosana

O procedimento apresentado por Davranche *et al.* [188] foi utilizado para determinar o pH de carga nula das membranas de quitosana ( $pH_{zpc}$ ). Como as unidades moleculares da quitosana são constituídas por diferentes grupos funcionais ionizáveis como –OH, NHCOCH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub> etc, a determinação do pH onde as cargas superficiais destas moléculas se igualam a zero é uma propriedade importante, pois com ela se pode ter uma idéia da distribuição das cargas no biopolímero. A metodologia utilizada para determinação da carga total da superfície do sólido, q (mol/g), foi a titulação potenciométrica. Seguiu-se o modelo descrito por Stumm [189], que mostra que as cargas de superfície do sólido resultam de uma reação ácido-base (Modelo Complexação de Superfície).

O procedimento experimental consistiu na titulação de duas suspensões contendo 10 g de membranas de quitosana em 100 mL de NaNO<sub>3</sub> (0,1 mol.L<sup>-1</sup>) como eletrólito de suporte, uma com HNO<sub>3</sub> 0,1 mol.L<sup>-1</sup> e outra com NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. Esta titulação foi feita em uma ampla faixa de concentração do ácido e da base. A carga total da superfície do sólido, q, pode então ser calculada como uma função do pH (Equação 4.4).



$$q = \frac{C_A - C_B + [^-OH] - [H^+]}{m} \quad (4.4)$$

onde  $C_A$  e  $C_B$  são as concentrações de ácido e base (mol.L<sup>-1</sup>), respectivamente,  $[H^+]$  e  $[^-OH]$  são as concentração de equilíbrio destes íons (mol.L<sup>-1</sup>) e  $m$  é a concentração do sólido (g.L<sup>-1</sup>).

Um valor estimado do pH<sub>zpc</sub> do sólido pode ser obtido fazendo-se um gráfico da carga total da superfície do sólido em função do pH. Este valor será obtido através da interseção da curva quando  $q = 0$ . Deste modo, seguiu-se a metodologia aproximada proposta por Davranche *et al.* [188] e determinou-se o pH<sub>zpc</sub> das membranas de quitosana natural e reticuladas.

### 4.3 – Caracterização das Membranas de Quitosana

Algumas propriedades das membranas de quitosana foram inicialmente determinadas, tanto para as membranas de quitosana natural como reticuladas, tais como espessura, diâmetro, porosidade e quantidade de água.

Vários métodos são utilizados para obter informações sobre área superficial e distribuição de tamanho de poros de diferentes adsorventes, dentre estes os biopolímeros. Entretanto, os biopolímeros apresentam uma dificuldade, pois podem adsorver moléculas pequenas entre suas cadeias poliméricas, tornando os métodos tradicionais, como por exemplo o BET, não confiável. Além disso, a maioria das técnicas requer amostras secas, as quais podem não representar a situação real do adsorvente, visto que os métodos de secagem podem modificar a morfologia do material, especialmente a quitosana. Estes problemas são menos comuns em adsorventes tradicionais como sólidos inorgânicos, zeólitos e carvões.

A porosidade das membranas de quitosana foi determinada utilizando o método desenvolvido por Zeng e Ruckenstein [190], de modo indireto, quantificando-se a água que ocupa os poros da membrana. Isto foi feito pesando-se as membranas antes e após a extração da água livre que completava seus poros. A extração desta água foi feita utilizando vácuo por um período de 20 min (tempo suficiente para garantir a retirada de toda a água livre presente nos poros da membrana). A porosidade pode então ser calculada pela Equação 4.5. Este procedimento foi feito em duplicata, utilizando diferentes membranas, e o valor reportado é médio.

$$\varepsilon(\%) = \{(m_1 - m_2) / \rho_{\text{água}}\} 100 / v \quad (4.5)$$

onde  $\varepsilon$  é a porosidade da membrana,  $m_1$  e  $m_2$  são as massas das membranas no estado úmido e seco, respectivamente,  $\rho_{\text{água}}$  é a massa específica da água pura a 20°C e  $v$  é o volume da membrana no estado úmido, determinado a partir das medidas da espessura e diâmetro das membranas.

A determinação da quantidade total de água nas membranas de quitosana natural e reticuladas foi determinada pesando-se as membranas úmidas e após secagem por liofilização. Neste caso, foi retirada toda a água presente nas membranas de quitosana, tanto a água superficial (nos poros) como intersticial (nas paredes dos poros). Esta etapa é bastante útil para conversão dos resultados de adsorção em base seca, visto que a quantidade de água é diferente nas membranas de quitosana natural e de quitosana reticulada.

#### 4.3.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura

Neste trabalho, utilizou-se o microscópio eletrônico da *FEI Quanta 200* (*FEI Company* - França) utilizando tanto detectores de elétrons secundários como retroespalhados.

As amostras foram secas utilizando as condições supercrítica do CO<sub>2</sub>, substituindo-se o fluido que preenche os poros da membrana pelo fluido supercrítico sem alterar a morfologia do material. Utilizou-se CO<sub>2</sub> líquido, cuja temperatura crítica e pressão crítica são relativamente baixas (31°C, 73 bar). Para substituição do fluido inicial pelo CO<sub>2</sub> supercrítico e necessário que estes fluidos sejam miscíveis. Pelo fato da água ser imiscível ao CO<sub>2</sub> líquido fez-se uma desidratação das membranas utilizando etanol, perfeitamente miscível em CO<sub>2</sub> líquido. Esta etapa foi realizada fazendo-se seqüencialmente a imersão das membranas de quitosana em soluções de etanol a diferentes concentrações (10, 30, 50, 70, 90 e 100% em volume) durante 15 min cada. Em seguida, o material foi inserido em uma autoclave (*Polaron Critical Point Drier*) e mergulhado em CO<sub>2</sub> líquido (50 bars, 20°C). Esta etapa permitiu a troca do etanol contido nas membranas pelo CO<sub>2</sub> líquido. Uma purga permitiu em seguida eliminar o etanol do meio. O aumento da temperatura a 31°C e pressão de 73 bar leva o CO<sub>2</sub> líquido ao estado supercrítico. A última etapa consiste em evacuar lentamente o CO<sub>2</sub> supercrítico para recuperar o material seco.

Após esta etapa de secagem, as amostras foram fraturadas e cobertas por evaporação com uma fina camada de platina utilizando o sistema de metalização para observação no

microscópico eletrônico de varredura. Utilizou-se uma tensão de 20kV, gerando o fluxo de elétrons secundários ou retroespalhados necessários para formação da imagem da superfície.

#### **4.4 – Caracterização do Complexo Metal-Quitossana**

Diferentes técnicas analíticas têm sido utilizadas para caracterizar a interação metal-quitossana. Este fenômeno depende tanto dos parâmetros do biopolímero como da solução metálica. Neste trabalho, utilizamos desde técnicas analíticas simples a avançadas, objetivando compreender principalmente o mecanismo de adsorção de Cu e Hg nas membranas de quitossana natural e reticuladas.

##### *4.4.1 – Espectroscopia de FTIR-ATR*

Neste estudo, foram realizadas as análises de IR utilizando-se a técnica de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) acoplada a um elemento de Reflexão Total Atenuada (ATR) para confirmar a presença de grupos na quitossana natural e reticulada e observar as modificações químicas após a adsorção de Cu e Hg [191]. Os espectros de infravermelho foram obtidos utilizando filmes de quitossana, por serem mecanicamente mais resistentes que as membranas porosas e com pouca irregularidade de superfície, permitindo um melhor contato entre a superfície da quitossana e o elemento ATR.

Os espectros foram obtidos na faixa de 4000-650  $\text{cm}^{-1}$  utilizando-se o instrumento FTIR da Nicolet Protegé 460, com acessório ATR de cristal de germânio. A análise foi realizada para os filmes de quitossana natural e reticuladas, antes e após a adsorção, com uma resolução de 16  $\text{cm}^{-1}$ .

##### *4.4.2 – Difração de Raios-X*

Experimentos de difração de raios-X foram realizados em membranas úmidas de quitossana, de modo a observar diferenças na cristalinidade induzidas pela modificação química ou pela etapa de adsorção. Para a realização destas análises foi utilizado o equipamento de difração de raios-X da Philips (X'Pert PW3050) no Laboratório de Recursos Analíticos e Calibração (FEQ/UNICAMP). As varreduras foram feitas em intervalos  $2\theta$  variando de 5 a 90°, com velocidade de escaneamento de 8°/min. Utilizou-se

radiação  $\text{CuK}_{\alpha,1} = 0,1542 \text{ nm.}$ , 40kV, 40mA, e o software PC-APC versão 4.0 foi utilizado para aquisição e tratamento dos dados.

#### *4.4.3 –Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)*

Utilizou-se a técnica de EDX acoplada a MEV para fazer um mapeamento de como as espécies metálicas de Cu e Hg encontram-se distribuídas ao longo da amostra. Este sistema utiliza um cristal resfriado de SiLi para coletar a maior parte dos raios-X emitidos pelas espécies, e um analisador multicanal que conta a intensidade de raios-X produzidos nos diferentes níveis energéticos. O mapa resultante consiste de pontos luminosos, mostrando a localização de uma região de concentração particular, e a intensidade dos pontos dá uma indicação de sua concentração. É interessante destacar que o objetivo desta análise foi qualitativo e não quantitativo, pois o alto vácuo do sistema de análise pode extrair as espécies adsorvidas, especialmente o mercúrio.

O mapeamento foi realizado utilizando microscópio eletrônico de varredura da *FEI Quanta 200 (FEI Company –França)* e o detector de raios-X acoplado ao software para tratamento dos dados (*Inca Energy Program 350*). As imagens foram feitas especialmente utilizando detector de elétrons retroespalhados, o qual pode ser utilizado para detectar contraste entre áreas com diferentes composições químicas. Os parâmetros empregados para análise foram 20 kV de tensão e um tempo para mapeamento de 20 minutos.

#### *4.4.4 –Fluorescência de Raios-X (XRF)*

Esta análise foi realizada para estudar as variações locais na distribuição dos íons de mercúrio sobre filmes de quitosana natural ou reticulada. Esta técnica baseia-se no mesmo princípio da técnica de EDX, embora neste caso se tenha utilizado radiação Síncrotron, a qual possui uma alta eficiência para detecção de elementos traços e um curto tempo de análise quando comparado aos tubos de raios-X convencionais [192].

Os experimentos foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS – Campinas/SP), sendo destinados à análise da composição química multielementar para elementos com números atômicos maiores que quatorze. A energia eletrônica no interior do anel era de 1,37 GeV com um campo de dipolo magnético de 1,65 T, que produz uma energia crítica de fóton de 2,08 keV. A amostra foi precisamente posicionada no feixe, com uma exatidão de 0,5  $\mu\text{m}$ , utilizando um vídeo microscópio com aumento de 500 vezes. As medidas foram realizadas em geometria padrão ( $45^\circ + 45^\circ$ ) com a excitação de um feixe

branco e com a utilização de escalas ortogonais (300  $\mu\text{m}$  x 300  $\mu\text{m}$ ). O espectro de fluorescência foi registrado com um detector de Si(Li) de 165 eV FWHM a 5,9 keV em ar atmosférico, posicionado a 90° na direção incidente. Os espectros foram processados utilizando-se o *Quantitative X-ray Analysis Software* (QXAS), que é um programa convencional para a análise de espectros. As amostras previamente cortadas em tiras de aproximadamente 0,8 cm x 2 cm foram coladas no porta-amostra, sendo a área analisada da amostra de 500  $\mu\text{m}^2$ .

Pode-se destacar que esta análise foi qualitativa, visto que uma análise quantitativa não pôde ser realizada, pois a intensidade dos picos obtidos na técnica depende do tempo de decaimento do feixe de elétrons no acelerador de partículas do LNLS, após sua injeção inicial.

#### 4.4.5- Espectroscopia de Foto-Elétrons de Raios-X (XPS)

A técnica de XPS tem sido largamente utilizada para determinação de ligações químicas das superfícies e números de oxidação de elementos químicos presentes, através de medidas precisas das energias de pico dos foto-elétrons.

As medidas de XPS estão relacionadas a interações do tipo fóto-elétron, e estamos preocupados com a emissão e análise de elétrons de baixa-energia (geralmente de 20 a 2000 eV). Estes elétrons são liberados das espécies que estão sendo analisadas como um resultado do processo de foto-emissão. O princípio que rege o processo descrito acima é o de conservação de energia, expresso na equação [193]:

$$BE = h\nu - EK - \phi \quad (4.6)$$

Onde BE é a energia de ligação,  $h\nu$  a energia do fóton incidente, EK a energia cinética do elétron livre e  $\phi$  a função trabalho.

As três variáveis do lado direito da equação são conhecidas ou mensuráveis, sendo deste modo possível conhecer a energia de ligação do elétron. Na prática, isto é feito por um controle eletrônico ou através dos sistemas de dados associados com o espectrômetro e o operador seleciona a escala da energia de ligação ou cinética que seja considerada a mais apropriada. A partir do cálculo da energia de ligação dos foto-elétrons emitidos podemos obter informações importantes a respeito da amostra que está sendo analisada, tais como a sua composição química e a quantidade relativa de cada elemento (concentração relativa).

Um espectrômetro de elétrons consiste na amostra a ser analisada, de uma fonte de radiação primária e um analisador da energia dos elétrons, todos dentro de uma câmara de vácuo operando em um regime de ultra-alto vácuo (UHV) e um sistema para aquisição e processamento de dados. As medidas de XPS foram realizadas no *Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía* da Universidade de Málaga (Espanha).

A fonte de radiação primária consiste normalmente de raios-X monocromáticos, geralmente Al-K $\alpha$  ou Mg-K $\alpha$ . Os fótons provenientes desses raios-X interagem com os átomos na região superficial pelo efeito foto-elétrico, causando a emissão de elétrons. Esta emissão de elétrons está associada à energia de ligação do mesmo e é característica de cada elemento e, conseqüentemente, a distribuição de energia dos elétrons emitidos revela todos os elementos que estão presentes na superfície (com exceção do H) [194]. O analisador de elétrons utilizado foi do tipo setor esférico eletrostático. Estas medidas foram feitas em ultra-alto vácuo para permitir que os elétrons se desloquem da superfície da amostra até o detector sem se chocarem com átomos de gás e ainda evitar contaminação da superfície a ser analisada.

#### 4.4.5.1 - Análise e tratamento dos dados de XPS

Pode-se considerar que as camadas eletrônicas mais externas de um elemento químico dividem-se entre os átomos ligados quimicamente. Os elétrons das camadas mais externas, ao buscarem a minimização desses efeitos, sofrem mudanças energéticas. Deste modo, pode-se fazer uma relação entre a energia de ligação de estados químicos específicos com a determinação precisa do pico fotoelétrico de um composto conhecido [194].

Durante o processamento do espectro de XPS, as energias de ligação têm como referência um pico de energia do elétron 1s do átomo de carbono. Através de um programa de computador, como o *PHI ACCESS ESCAV6.0*, faz-se a aquisição e análise dos dados. Deve-se subtrair a curva de *background* dos sinais. O espectro registrado é ajustado através de curvas de *Gauss-Lorentz*, para que se determine a energia de ligação dos diferentes elementos próximos ao núcleo de forma mais precisa.

#### 4.4.6 – Estrutura Fina Estendida de Absorção de Raios-X (EXAFS)

Recentemente, a técnica de Estrutura Fina Estendida de Absorção de Raios-X (EXAFS) foi utilizada para se estudar o mecanismo de ligação metálica em biopolímeros [195]. A partir desta técnica, é possível obter informações estruturais do sistema estudado, como por

exemplo, o número de vizinhos de uma determinada esfera de coordenação (-NH<sub>2</sub>, -OH) e a distância destes vizinhos ao átomo estudado, além de uma estimativa da desordem do sistema [196].

Este processo ocorre através de um efeito foto-elétrico, onde um fóton pode ser absorvido ou espalhado pelo átomo. Estuda-se este efeito na região de raios-X duros (fótons com energia superior a 1000 eV), de modo que fótons são absorvidos por um átomo quando estes possuem energia suficiente para que elétrons desse átomo sejam promovidos para níveis energéticos superiores. Cada material possui um determinado espectro de absorção, que relaciona seu coeficiente de absorção com a energia, e que decresce monotonicamente com o aumento da energia [196].

Quando a energia dos raios-X incidentes é maior ou igual à de ligação de um elétron nas camadas mais próximas do núcleo do átomo (K ou L), ocorre um salto no espectro de absorção chamado de borda de absorção, e a energia onde essa borda ocorre é uma característica de cada elemento químico [197].

A técnica de EXAFS tem como base o registro de absorção de um determinado átomo e o comportamento de seus vizinhos em relação a essa absorção. Em um dado material sólido, quando incide uma fonte de luz, ocorre o fenômeno de absorção em um determinado átomo e o coeficiente de absorção dos raios-X,  $\mu(E)$ , apresenta oscilações específicas a cada átomo absorvedor. Essas oscilações apresentam-se de uma forma diferenciada quando existem átomos de natureza diferente ao redor do átomo absorvedor, uma vez que esses vizinhos funcionam como centros espalhadores da onda associada ao fóto-elétron [197]. Essas oscilações causadas pelos átomos vizinhos ocorrem em um intervalo que vai de 50 até aproximadamente 1000eV acima da borda de absorção de um espectro de absorção e são as análises dessa região do espectro que permitem a obtenção de informações estruturais de curto alcance do sistema em estudo.

As medidas foram realizadas na linha de luz D04B - XAS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), com as seguintes especificações técnicas: *Fonte de luz*: imã defletor D04B (15°),  $\alpha_y = 0,222\text{mm}$ ; *Feixes na amostra (dimensões e fluxo)*: vertical : 0,5 - 1,5 mm e horizontal : 1,0 - 10,0 mm, Fluxo na amostra:  $3 \times 10^9$  fótons/(s.mrad.100mA) 6 keV; *Monocromador*: cristal sulcado de silício Si(111) ( $2d = 6,271 \text{ \AA}$ ): 3 000 - 12 000 eV, Si(220) ( $2d = 3,840 \text{ \AA}$ ): 5 000 - 24 000 eV; *Resolução em energia (E/ $\Delta$  E)*: 5.000 - 10.000; *Detectores*: câmaras de ionização, detector de elétrons em atmosfera de He, cintilador para altas contagens, detector de estado sólido Si(Li), detector de estado sólido Ge (15

elementos); *Facilidades experimentais*: criostato com circuito fechado de He : 8K - 300 K criostato/forno : 80K - 700 K , Potenciostato para eletroquímica *in-situ*.

As medidas foram feitas em triplicata para cada tipo de filme utilizado (natural e reticuladas com glutaraldeído e epícloridrina) com metal adsorvido. Foram realizadas também medidas (em triplicata) de compostos padrões (óxido de mercúrio, óxido de cobre, acetato de mercúrio e acetato de cobre), os quais eram peneirados e compactados sob a forma de finas pastilhas.

#### 4.4.5.2 – Análise e tratamento dos dados de EXAFS

No tratamento dos dados de EXAFS analisou-se inicialmente uma amostra padrão, cujos dados estruturais são conhecidos. Do espectro bruto de uma medida de EXAFS, devem-se extrair apenas as oscilações de EXAFS,  $\chi(k)$ , que é denominada função de EXAFS, onde  $k$  é o módulo do vetor de onda. Uma vez de posse do sinal  $\chi(k)$ , faz-se a transformada de Fourier do mesmo obtendo-se assim uma função radial, que se aproxima da distribuição dos átomos vizinhos em torno do átomo central absorvedor. Cada pico do gráfico obtido a partir da transformada de Fourier pode corresponder a uma esfera de coordenação, de um determinado átomo ou diferentes átomos ligados aos grupos funcionais da quitosana. Todos os dados de EXAFS foram analisados utilizando o software ATHENA®. Este programa computacional possibilita a realização dos procedimentos acima descritos.

### 4.5 – Adsorção e Dessorção em Membranas de Quitosana

#### 4.5.1 – Isotermas de Adsorção para os íons Cu(II) e Hg(II)

Para obtenção dos dados de equilíbrio de adsorção utilizou-se o método estático de adsorção, no qual uma série de soluções (25 mL) com diferentes concentrações do íon metálico, foram postas em contato com uma certa quantidade do adsorvente (~0,30 g), a uma temperatura de 20 °C, sob agitação (150 rpm) e pH = 5,0. A escolha do pH da solução foi feita baseando-se na especiação da solução metálica e das propriedades de carga do sólido, objetivando maximizar a capacidade de adsorção das espécies metálicas. O pH da solução metálica foi ajustado usando NaOH (0,1 mol.L<sup>-1</sup>) e não era corrigido ao longo dos experimentos de adsorção. Não se utilizou solução tampão, objetivando-se não aumentar o efeito competitivo das diferentes espécies aos sítios de adsorção. Para os íons Hg(II) utilizou-se o sal de cloreto de mercúrio e, para os de Cu(II), sulfato de cobre. Para os



sistemas monocomponentes a concentração inicial dos íons metálicos variou de 50 a 750 mg/L para Hg(II) e de 20 a 200 mg/L para Cu(II). Para os sistemas metálicos binários a concentração de um metal foi mantida constante (25 e 50 mg/L tanto para o Hg(II) como para o Cu(II)) e a concentração do outro metal variava (50 a 750 mg/L para os íons Hg(II) e 30 a 300 para os íons Cu(II)).

Após determinado tempo para atingir o equilíbrio, o qual foi definido a partir do estudo cinético (~60 h para os íons de Cu e Hg [67]), as amostras foram filtradas e a concentração da fase fluida foi medida por Espectrometria de Emissão à Plasma Induzida por Alta Frequência (ICP-AES). Todas estas medidas foram realizadas na *École des Mines d'Alès* (França) utilizando o espectrômetro JY 2000 (*Jobin-Yvon*, Longjumeau, France).

#### *4.5.1.1 – Análise da concentração dos íons metálicos*

A técnica utilizada para análise da concentração das espécies metálicas utiliza um plasma de argônio induzido a uma alta frequência como fonte de excitação. Esta alta frequência provoca um alto grau de excitação ou de ionização dos elétrons. A amostra introduzida sob a forma líquida é transformada em um aerosol de finas gotículas e introduzida no plasma pelo fluxo de argônio sendo então excitada ou ionizada.

O sistema de análise consiste da fonte de excitação, do sistema dispersivo de radiação e do detector. A fonte de excitação é composta pela tocha do plasma, por uma bobina de indução ligada a um gerador de radio-freqüência e pelo sistema de introdução da amostra, ou nebulizador. A Figura 4.1 mostra um desenho esquemático do sistema de análise por ICP [198].

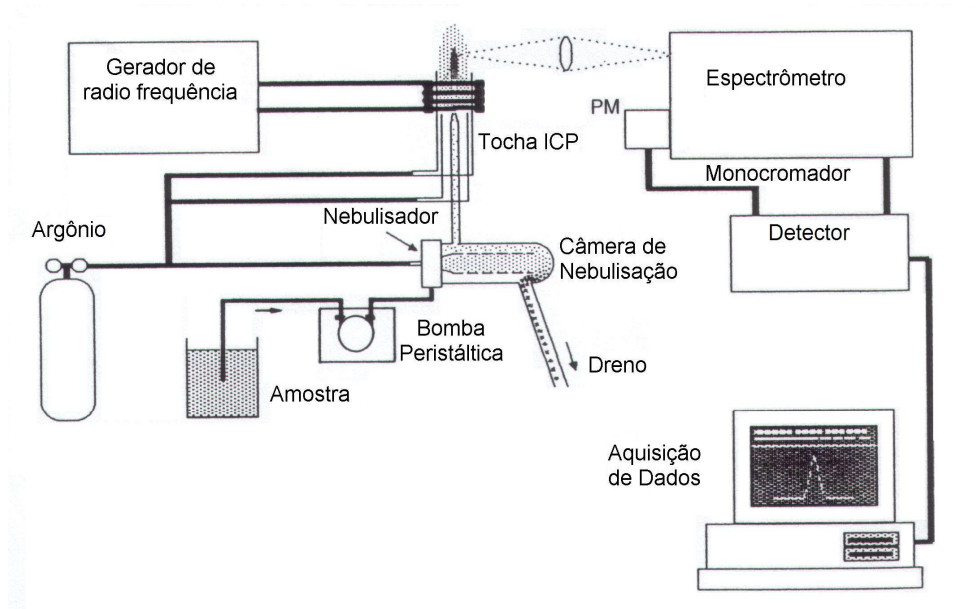


Figura 4.1 – Sistema experimental de análise por ICP

A amostra, ao passar pelo plasma, é vaporizada, atomizada, excitada e/ou ionizada, emitindo radiações características. Estas emissões são dispersas em radiações monocromáticas por um monocromador, o qual diferencia a radiação emitida pelos diferentes elementos e moléculas. Uma vez que este raio de emissão característico é isolado pelo monocromador utiliza-se um detector para medir sua intensidade. O detector é um foto-multiplicador, o qual pode medir a intensidade da luz em um largo comprimento de onda e ampliar baixos níveis de emissão.

Podem-se traçar curvas de calibração lineares a uma larga faixa de concentração, trazendo a vantagem de poder se analisar desde altas a baixas concentrações para a mesma amostra. Esta técnica traz ainda a vantagem de ser multi-elementar, podendo-se detectar qualitativamente e quantitativamente diferentes metais na mesma análise. Apresenta poucos interferentes químicos, graças à alta temperatura do plasma, embora se possa observar interferentes físicos. Estas interferências são provocadas principalmente por variações na velocidade de atomização das amostras, devido a mudanças nas propriedades físicas das soluções.

Para análise das amostras de Cu e Hg preparam-se inicialmente curvas de calibração utilizando soluções padrões *Merck* de  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$  para os dois metais. Utilizaram-se soluções padrões de 25, 50, 100 e  $200 \text{ mg.L}^{-1}$  e as medidas eram feitas a um comprimento de onda de 324,7 e  $194,2 \text{ nm}$  para o Cu e Hg, respectivamente.

#### 4.5.2 – Dessorção para os íons Cu(II) e Hg(II)

As membranas de quitosana tanto natural como reticuladas, após o processo de adsorção, foram colocadas em contato com 15 mL de uma solução eluente, de modo a avaliar o potencial de recuperação destas espécies metálicas e determinar por quantos ciclos sucessivos de adsorção/dessorção o material mantém suas propriedades inalteradas. Estes ensaios foram conduzidos utilizando NaCl (1,0 mol.L<sup>-1</sup>), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1 mol.L<sup>-1</sup>), KI (0,1 mol.L<sup>-1</sup>) e tiouréia (0,05 mol.L<sup>-1</sup>) como eluentes. A utilização destes diferentes eluentes objetivou escolher aquele que apresente melhor potencial de dessorção, quer seja para o Cu ou para o Hg, e selecioná-los para os ensaios de dessorção em mistura.

Para os sistemas de mistura a dessorção foi realizada em dois estágios, objetivando recuperar as espécies metálicas e separá-las seletivamente. Inicialmente foi utilizado NaCl (1,0 mol/L) e depois KI (0,1 mol/L) ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1 mol/L). Seguiu-se o mesmo procedimento experimental dos sistemas monocomponentes.

#### 4.5.3 – Cinética de adsorção para os íons Cu(II) e Hg(II)

A cinética de adsorção foi estudada em sistemas simples e bimetálicos (Cu e Hg) usando quitosana natural e quitosana reticulada, objetivando avaliar a taxa de adsorção em função do tempo. Os experimentos foram realizados seguindo-se a mesma metodologia dos ensaios de equilíbrio. As membranas de quitosana (~7,00 g) eram adicionadas a 1,0 L da solução metálica (pH 5,0 e agitação de 150 rpm) com diferentes concentrações iniciais dos íons de Hg e Cu. A Tabela 1 mostra as diferentes concentrações iniciais e as razões molares iniciais de Cu/Hg e Hg/Cu utilizadas nos diferentes experimentos. No primeiro caso, manteve-se a concentração de Cu constante e de Hg variável e, no segundo, o inverso.

**Tabela 4.1** - Diferentes concentrações iniciais e razões molares iniciais de Cu/Hg e Hg/Cu utilizadas nos diferentes experimentos cinéticos

Primeiro Caso			Segundo Caso		
Cu(II) (mg/L)	Hg(II) (mg/L)	Razão molar (Cu/Hg)	Cu(II) (mg/L)	Hg(II) (mg/L)	Razão molar (Hg/Cu)
15,0	0	-	0	15,0	-
	23,7	2,0	23,7		0,2
	47,5	1,0	47,5		0,1
	95,0	0,5	95,0		0,05

#### **4.6 – Especiação Metálica**

Diagramas de especiação de cobre e mercúrio em função do pH, para as espécies de Cu(II) e Hg(II), foram simulados usando o software *HYDRA (Hydrochemical Equilibrium-Constant Database)* de modo a se conhecer as diferentes espécies em meio aquoso. Estes diagramas foram feitos tanto para a adsorção como para a dessorção, nas concentrações de equilíbrio que correspondem à máxima capacidade de adsorção e dessorção. A especiação foi feita levando-se em conta as razões estequiométricas para o HgCl<sub>2</sub> e CuSO<sub>4</sub>. As altas concentrações dos íons cloreto e iodeto nos diagramas de distribuição de dessorção são relativas à solução eluente de NaCl e KI.

Deve-se salientar que estes diagramas de especiação foram feitos considerando somente as propriedades das soluções aquosas (concentração, pH, força iônica), embora as propriedades do sólido (forma, carga, massa etc) influenciem na especiação metálica. Neste caso, os diagramas de especiação simulados podem não refletir a situação real, quando os íons metálicos (Cu e Hg) estão em contato com as membranas de quitosana.

# CAPÍTULO 5

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

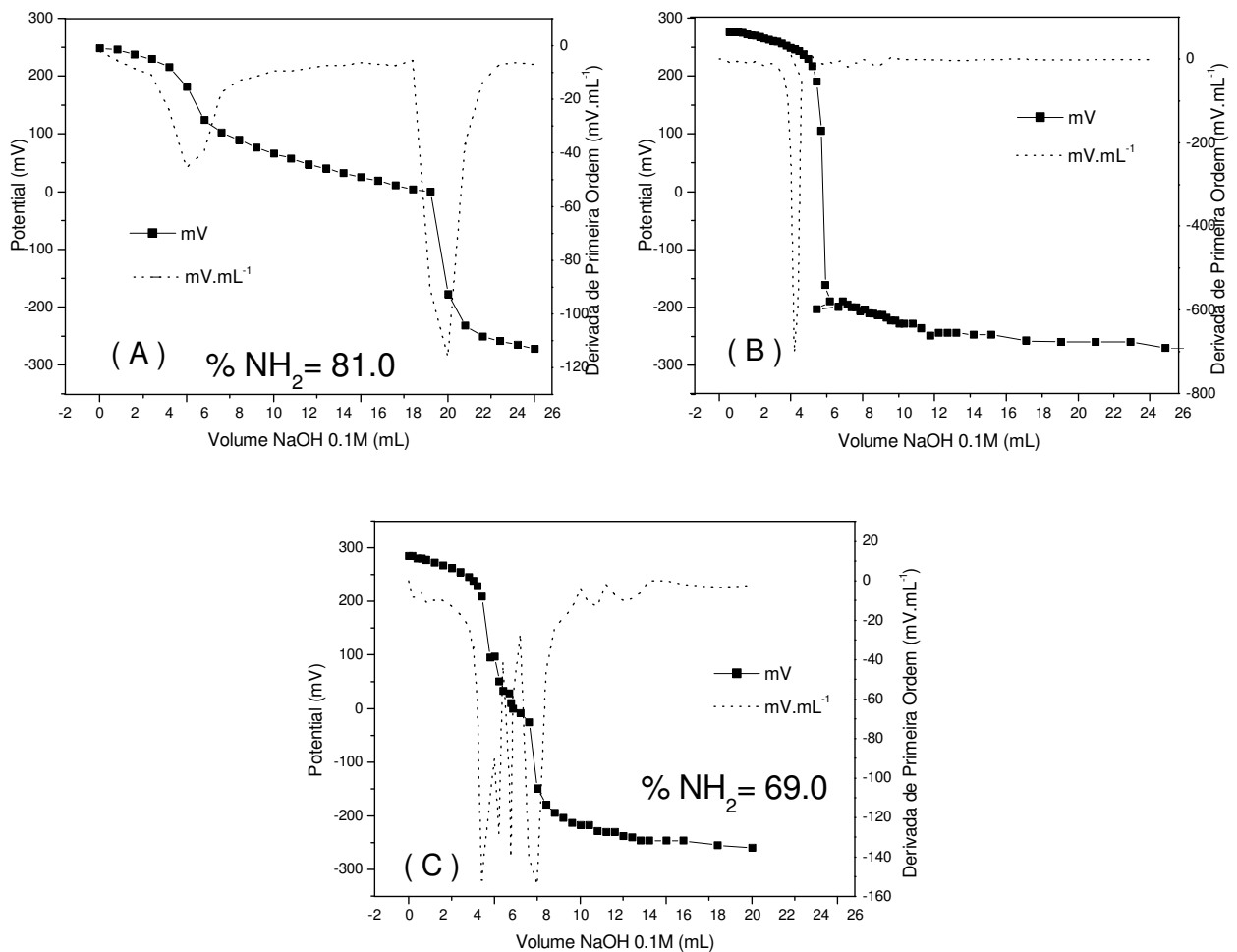
### 5.1 – Caracterização da Quitosana

#### 5.1.1 – Determinação do Grau Médio de Desacetilação ( $\overline{GD}$ )

Uma propriedade importante na caracterização da quitosana é a determinação do seu grau médio de desacetilação, ou percentual de grupos amino protonados quando em meio ácido. Esta característica interfere diretamente nas propriedades de adsorção dos íons de metais pesados, através da modificação da cristalinidade do polímero e propriedades de difusão. Diferentes técnicas analíticas são utilizadas para medir o grau médio de desacetilação da quitosana. Heux *et al.* [199] usaram  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e  $^{15}\text{N}$  NMR para medir o  $\overline{GD}$  de diferentes amostras de quitosana e resultados bem consistentes foram obtidos. Gupta [99] usou diferentes técnicas como titulação potenciométrica, espectroscopia de FTIR e análise elementar e observou resultados bastante similares para a mesma amostra de quitosana.

A Figura 5.1 mostra as curvas de titulação potenciométrica e sua derivada primeira para quitosana natural (A), quitosana reticulada com glutaraldeído (B) e quitosana reticulada com epícloridrina (C). É possível, através das inflexões destas curvas, determinar  $V_1$  e  $V_2$  (volumes de NaOH empregados para neutralizar o excesso de HCl e a amostra de quitosana protonada, respectivamente) e, utilizando a equação 4.1, determinar a percentagem dos grupos amino presentes na quitosana.

Pode-se observar que a quitosana apresentou um grau de desacetilação médio de 81%, estando próximo ao fornecido pela Sigma de 85%. A quitosana reticulada com glutaraldeído não apresentou quantidade considerável de grupos amino protonados, significando que a maioria destes grupos está indisponível para interação com os íons de metais pesados. Observou-se somente uma inflexão neste caso, a qual foi relacionada ao consumo de NaOH necessário para neutralizar o HCl adicionado. A quitosana reticulada com epícloridrina apresentou um grau de desacetilação próximo a da quitosana natural, indicando que essa reação aconteça prioritariamente nas hidroxilas.



**Figura 5.1** – Curva de titulação potenciométrica e sua derivada primeira para membranas de quitosana natural (A), e de quitosanas reticuladas com glutaraldeído (B) e com epiclorigdrina (C).

### 5.1.2 – Determinação da Massa Molar por Cromatografia de Permeação em Gel

A massa molar da quitosana comercial (*Sigma C-3646*) foi determinada por cromatografia de permeação em gel com três detectores diferentes (GPC Avançado). Inicialmente utilizaram-se concentrações conhecidas de quitosana para determinação do valor de  $(dn/dc)$ . Obteve-se uma curva para determinação do valor de  $(dn/dc)$  da quitosana utilizando as concentrações de 2,5; 2,0; 1,5 e 1,0 g.L<sup>-1</sup>. Observou-se uma boa correlação linear ( $R^2 = 0,999$ ) e um valor de  $(dn/dc) = 0,151$ . A literatura reporta valores que vão desde 0,15 a 0,20, dependendo do solvente utilizado e do  $\overline{GD}$  [200].

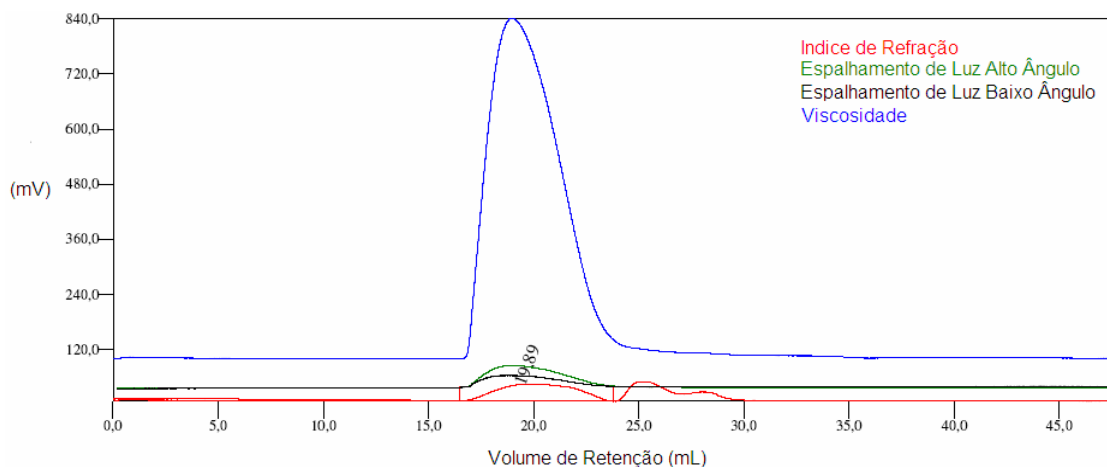
A Figura 5.2 mostra o cromatograma para a quitosana (concentração de 2,5 g.L<sup>-1</sup>) utilizando os diferentes detectores. A Tabela 5.1 indica os resultados obtidos para a massa molar media numérica [ $M_n$ ] e ponderal [ $M_w$ ], o índice de polidispersividade ( $M_w/M_n$ ) e o

raio de giro da quitosana ( $R_g$ ). O índice de polidispersividade reflete a distribuição de tamanhos de cadeias e, quanto maior for este índice, maior será a amplitude de distribuição.

**Tabela 5.1** – Massas médias molares obtidas por GPC

Amostra	$M_n$ ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$M_w$ ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	IP	$R_g$ (nm)
Quitosana Sigma	$1,46 \times 10^5$	$1,77 \times 10^5$	1,48	43,63

Estes valores de  $M_n$  e  $M_w$  estão de acordo com Canela e Garcia [201] que dizem que a massa molar média da quitosana varia em uma faixa de  $10^4$ - $10^6$   $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . O conhecimento da massa molar, associado ao seu grau de desacetilação, é importante, pois muitas propriedades destes polissacarídeos estão intimamente relacionadas a estes dois parâmetros. O índice de polidispersão, fornece uma resposta quanto à distribuição dos tamanhos de cadeia do polímero, o qual pode ser fortemente influenciado pelas condições da reação de desacetilação, impostas para obtenção da quitosana. Os valores obtidos neste caso são bem diferentes daqueles apresentados por Vieira [67] que determinou a massa molar da quitosana relativa a padrões de dextrana. Estes resultados mostram-se mais confiáveis em função de não ser necessária a injeção de uma molécula padrão, obtendo-se valores absolutos.



**Figura 5.2** - Cromatograma para a quitosana utilizando os diferentes detectores.

### 5.1.3 – Análise Elementar

A análise elementar da quitosana mostrou que sua composição varia com a modificação química à qual o material foi submetido: este efeito foi significativo para a quitosana reticulada com glutaraldeído. A Tabela 5.2 mostra o percentual de C, H, N e O para as membranas de quitosana natural e reticulada com glutaraldeído ou epiclorigrina.

**Tabela 5.2** – Análise elementar das membranas de quitosana natural e reticuladas

Amostra	% C	% H	% N	% O
Quitosan Natural	41,6	6,8	6,4	44,6
Quitosana-GLA	47,4	7,0	4,8	40,0
Quitosana-ECH	41,8	7,1	6,3	43,8

Pode-se observar pela Tabela 5.2 que após a modificação química com glutaraldeído a quitosana aumentou o percentual de C e diminuiu o de N e O e o de H permaneceu constante. Para a quitosana reticulada com epiclorigrina não houve variação significativa do percentual de C e O relativo à adição do epoxi nas cadeias da quitosana. As razões C/N e C/O variaram significativamente para a quitosana reticulada com glutaraldeído e em menor proporção para a reticulada com epiclorigrina. Este resultado indica que a reticulação com glutaraldeído é bem mais extrema que a reação de reticulação com epiclorigrina. A partir destes valores, é possível fazer uma comparação entre as razões C/N e C/O experimentais e aquelas teóricas, assumindo que cada molécula de glutaraldeído ou epiclorigrina se liga a duas unidades monoméricas da quitosana. A Tabela 5.3 mostra estes resultados e os respectivos desvios relativos para C/N e C/O. Os altos desvios relativos podem ser explicados, pelo fato de se ter assumido uma reação onde cada molécula do agente reticulante se liga a duas unidades monoméricas da quitosana com rendimento total, certamente não refletindo a realidade.

**Tabela 5.3** – Razões C/N e C/O para as membranas de quitosana natural e reticuladas

Amostra	C/N <sub>(exp)</sub>	C/O <sub>(exp)</sub>	C/N <sub>(teor)</sub>	C/O <sub>(teor)</sub>	% Δ <sub>rel</sub>	
					C/N	C/O
Natural	6,50	0,93	6,0	2,0	+ 8,3	- 53,5
Quitosana-GLA	9,88	1,19	8,5	2,83	+ 16,2	- 57,9
Quitosana-ECH	6,63	0,95	7,5	2,14	- 11,6	- 55,6

#### 5.1.4 – Determinação do $pH_{ZPC}$

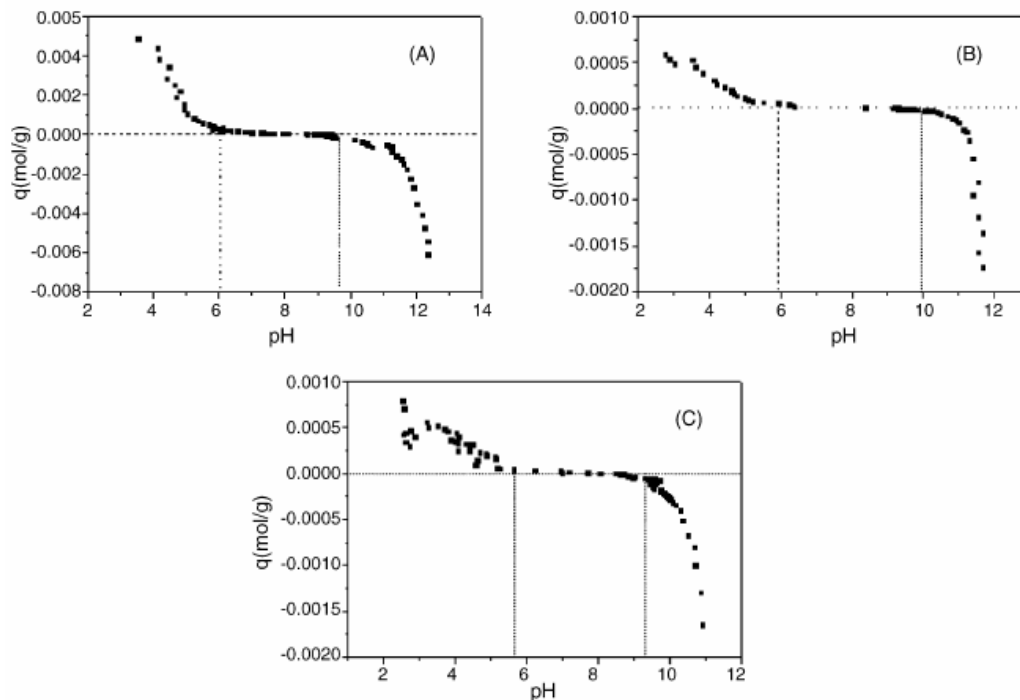
A determinação do pH onde as cargas superficiais das moléculas se igualam a zero ( $pH_{zpc}$ ) foi obtida pela interseção da curva da carga total da superfície do sólido ( $q$ ) em função do pH. A Figura 5.3 (A)-(C) mostra as curvas de titulação potenciométrica para



determinação do  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  para quitosana natural e reticulada com glutaraldeído e epícloridrina, respectivamente. Pode-se observar que a carga total da superfície do biopolímero varia em função do pH, pois os grupos ionizáveis sobre a superfície da quitosana ganham ou perdem prótons. Assim, observa-se que carga total da superfície decresce com o aumento do pH. Em uma faixa de pH menor que o  $\text{pH}_{\text{zpc}}$ , os sítios da superfície encontram-se protonados e a superfície encontra-se positivamente carregada, enquanto que em pH maior que o  $\text{pH}_{\text{zpc}}$ , a superfície da quitosana perde seus prótons, tornando-se uma superfície básica.

Os valores dos  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  foram praticamente iguais antes e depois da reticulação, em uma faixa de 6-10, embora a reticulação tenha diminuído a densidade de grupos ionizáveis sobre a superfície da quitosana, quando comparada à quitosana natural. Isto pode ser explicado pelo fato de que mais grupos amino estão acessíveis na quitosana natural que na quitosana reticulada.

Como o objetivo desse trabalho foi maximizar a remoção dos íons de cobre e mercúrio a partir de uma solução aquosa, levando em conta que os íons comportem-se como cátions, deve-se proceder à adsorção em uma faixa de  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{zpc}}$ , por apresentar uma superfície não-protonada, levando-se em consideração o efeito de precipitação destas espécies em altos pHs.



**Figura 5.3** - Carga total da superfície para membranas de quitosana natural (A), reticuladas com glutaraldeído (B) e com epícloridrina (C) em função do pH.

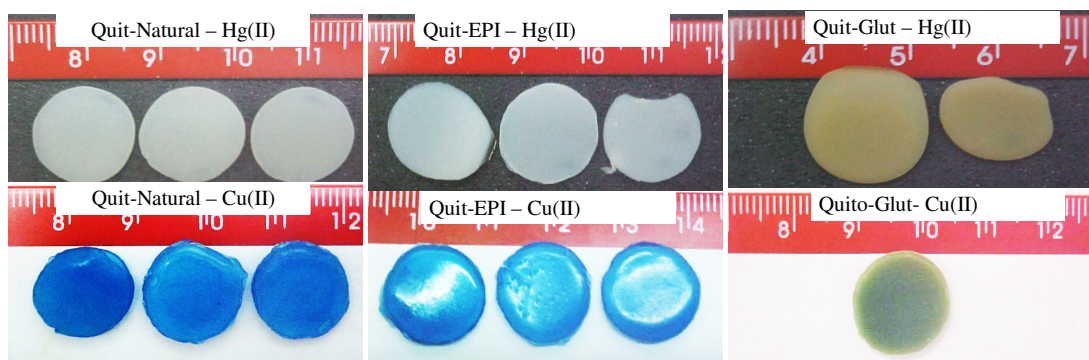
## 5.2 – Caracterização do Complexo Metal-Quitosana

Inicialmente, algumas propriedades físicas das membranas de quitosana natural e reticuladas foram determinadas e são mostradas na Tabela 5.4. Pode-se observar uma diminuição na porosidade e uma variação na espessura das membranas reticuladas em relação à natural, as quais podem estar associadas a um decréscimo na cristalinidade do adsorvente devido a reação de reticulação [132]. A quantidade total de água nas membranas é um fator de conversão bastante importante para converter os resultados de adsorção de base úmida para base seca e compará-los na mesma grandeza. A partir destes resultados pode-se observar que a membrana reticulada com glutaraldeído apresentou a menor quantidade de água, indicando que os grupo amino, hidrofílicos, estão realmente mais bloqueados nas membranas com glutaraldeído.

A Figura 5.5 mostra um aspecto global das membranas de quitosana natural e reticuladas após a adsorção dos íons Hg(II) e Cu(II). Pode-se observar que as membranas reticuladas com glutaraldeído apresentaram uma cor amarelada, indicativa de formação de ligações duplas, e mostravam-se bastante quebradiças, indicando um decréscimo na cristalinidade oriundo do aumento na densidade de reticulação. As membranas após a adsorção com mercúrio apresentavam o mesmo aspecto inicial. As membranas com cobre adsorvido apresentaram uma cor azul forte, resultado da interação dos grupos amino da quitosana com a esfera de coordenação dos íons de cobre [202].

**Tabela 5.4** – Propriedades das membranas de quitosana natural e reticuladas

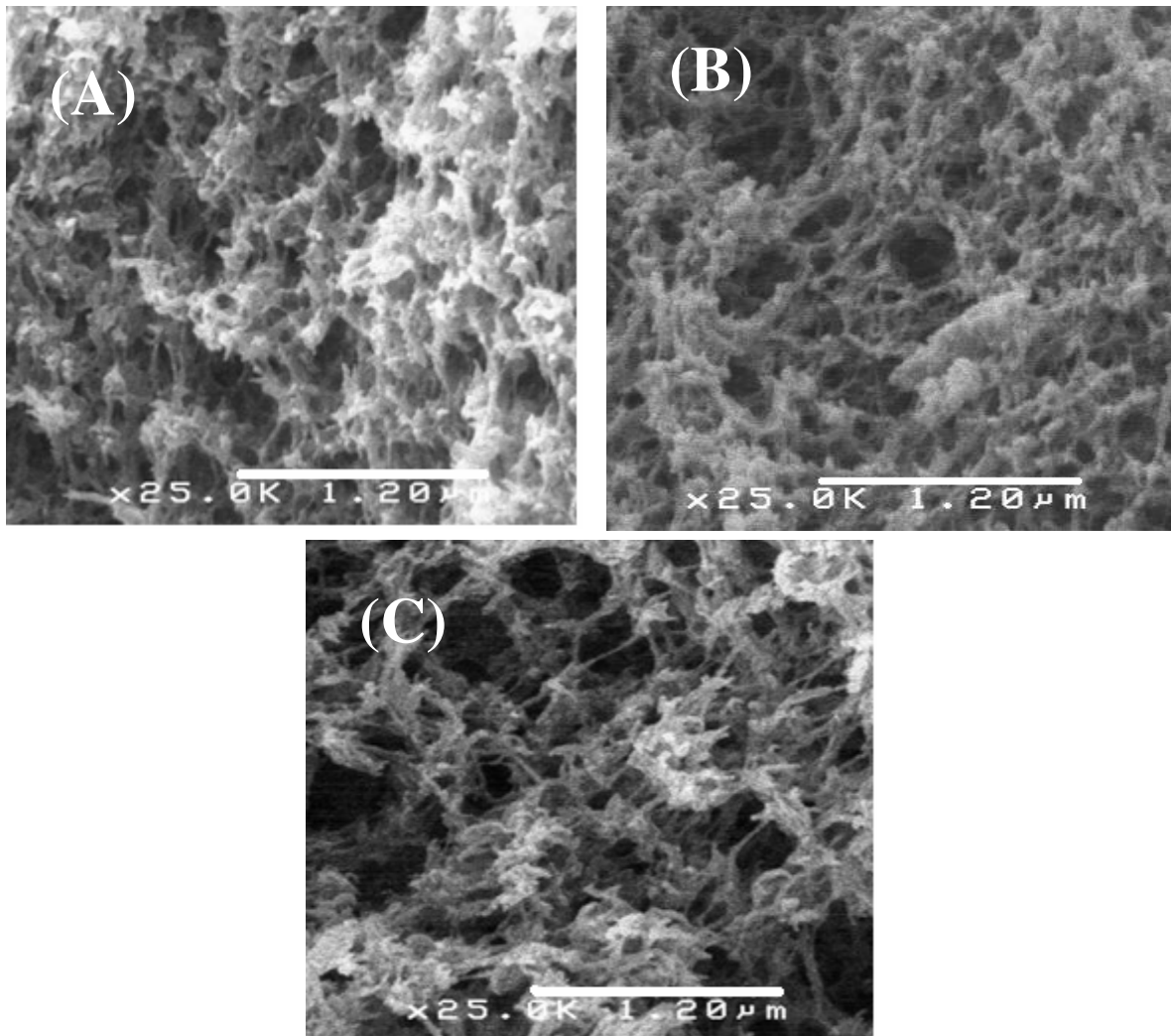
	Espessura (mm)	Diâmetro (mm)	Porosidade (%)	Quantidade total de água (%)
Natural	1,83±0,07	15,2±0,2	74,7 ± 6,7	93,9
Quitosana-GLA	1,94±0,05	14,6±0,1	50,7 ± 12,9	91,5
Quitosana-ECH	1,93±0,12	14,8±0,4	43,9 ± 8,7	93,1



**Figura 5.4** - Aspecto global das membranas de quitosana após adsorção dos íons Hg(II) e Cu(II).

### 5.2.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura das Membranas de Quitosana

A morfologia da superfície das membranas de quitosana porosas, tanto natural quanto reticuladas foi analisada por microscopia eletrônica de varredura com detector de elétrons secundários. Neste caso a metodologia de secagem das amostras foi por CO<sub>2</sub> supercrítico. Observaram-se superfícies bem porosas para os três tipos de membranas e pode-se constatar que o método de secagem foi eficiente na manutenção da estrutura tridimensional das membranas. Estes resultados concordam com os obtidos anteriormente por Vieira [67], que realizou análise de MEV utilizando liofilização como método de secagem. Uma comparação direta de qual dos métodos de secagem é mais eficiente para manter a estrutura porosa do material é difícil, devido à dificuldade em se medir área superficial e volume de poros em biopolímeros. A Figura 5.5 mostra as superfícies de fratura para as membranas de quitosana natural e reticulada com glutaraldeído ou epicloridrina, respectivamente.



**Figura 5.5** - Superfície de fratura para as membranas de quitosana natural (A) e reticuladas com glutaraldeído (B) ou epicloridrina (C), respectivamente.

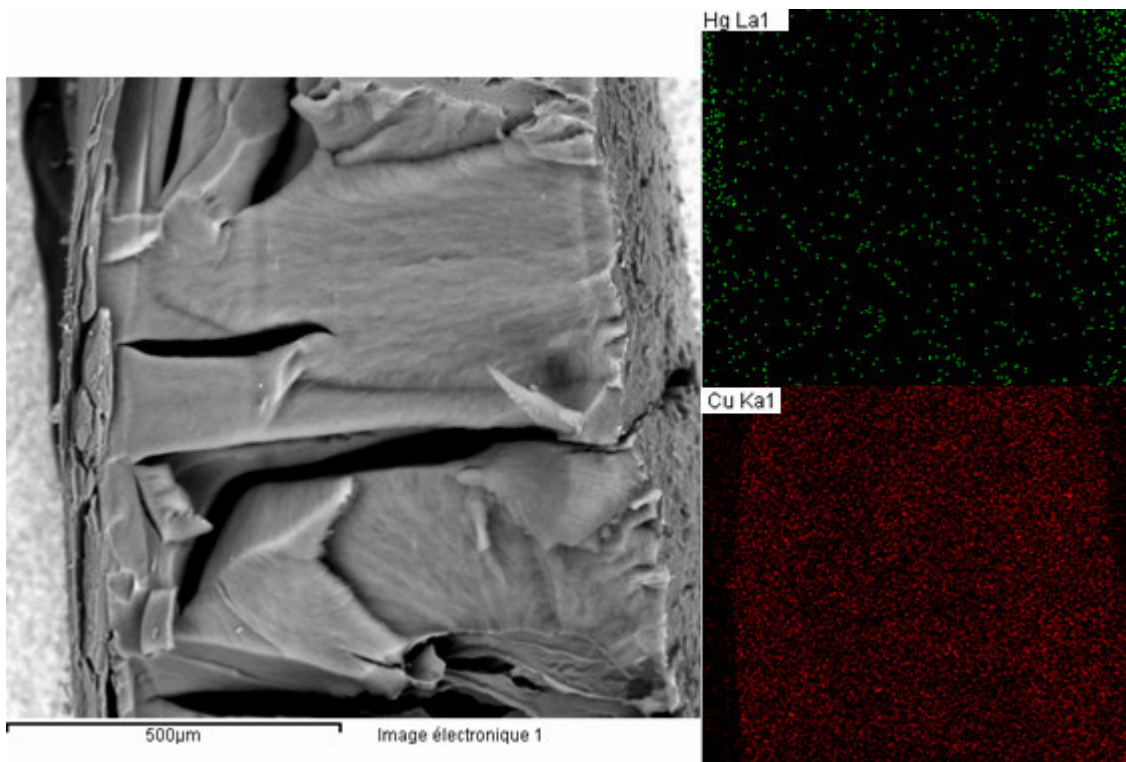
### 5.2.2 – Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X (EDX)

Realizou-se também um mapeamento das espécies de Cu e Hg adsorvidas sobre as superfícies das membranas de quitosana natural e reticuladas. Inicialmente, utilizou-se MEV com detector de elétrons retroespalhados para obter imagens das superfícies das membranas de quitosana e, utilizando-se a técnica de espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDX), pôde-se mostrar como estas espécies encontram-se distribuídas e ser ter uma idéia de suas concentrações relativas. O detector de elétrons retroespalhados pode ser utilizado para observar contraste entre áreas com diferentes composições químicas. Isto pode ser observado quando os números atômicos das regiões analisadas são diferentes. As Figuras 5.6, 5.7 e 5.8 mostram as imagens de MEV e os mapeamentos das espécies de Hg e Cu sobre as membranas de quitosana natural e reticuladas com glutaraldeído e epícloridrina, respectivamente. Neste caso, a adsorção das espécies de Hg e Cu foi feita em mistura utilizando uma solução de concentração inicial de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  de cada uma das espécies (Hg(II) e Cu(II)). Pôde-se observar uma distribuição homogênea para os íons Cu(II) e uma adsorção mais pontual para os íons Hg(II), especialmente para a quitosana reticulada com glutaraldeído. Este mesmo tipo de análise foi também realizado para sistemas monocomponentes e observou-se comportamento similar

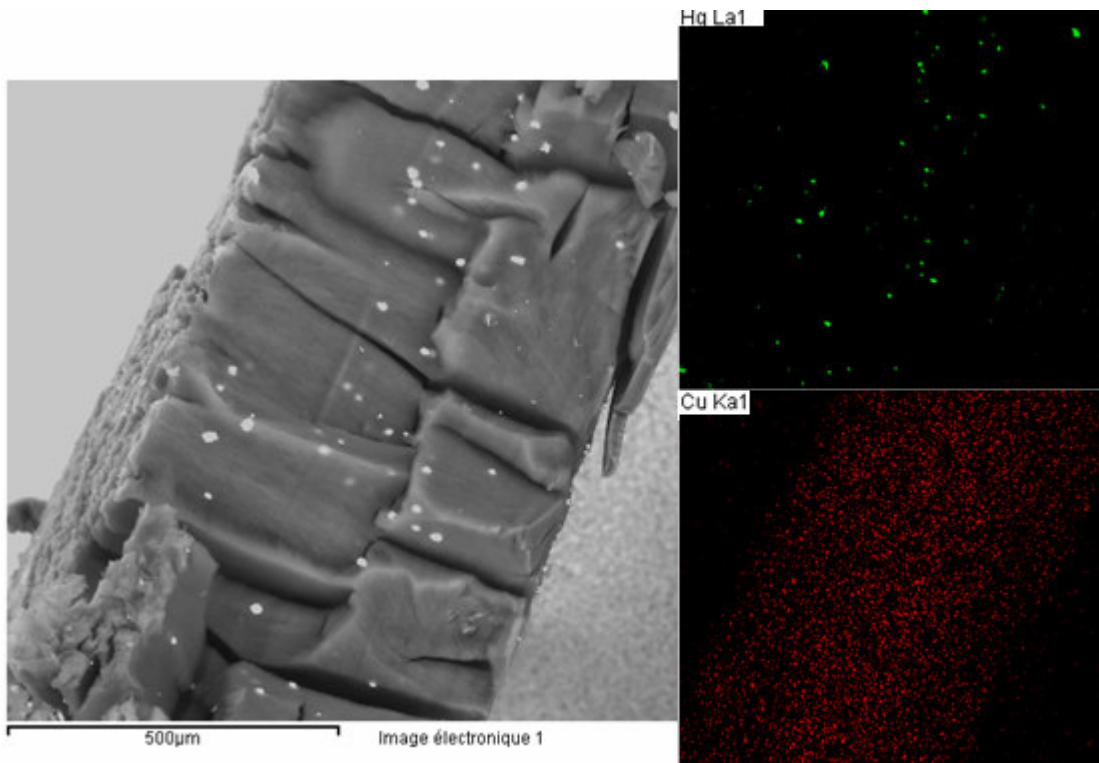
Pelas imagens de elétrons retroespalhados, pode-se observar que as membranas reticuladas com glutaraldeído após adsorção de mercúrio apresentam pequenos cristais, os quais podem ser devido a vaporização ou condensação das espécies de mercúrio, devido ao alto vácuo utilizado na MEV.

Estruturas similares de mercúrio foram observadas por outros pesquisadores. Kumaresan *et al* [203] mostrou um nova metodologia na preparação de semicondutores baseados em mercúrio(II)cádmio(II)telureto (MCT). Mercúrio e cádmio foram eletrodepositados em um filme fino de titânio e estes filmes foram analisados por microscopia eletrônica de varredura. Pôde-se observar que os depósitos de Hg para a quitosana reticulada com glutaraldeído é bem similar àquela dos filmes de MCT com Hg eletrodepositado.

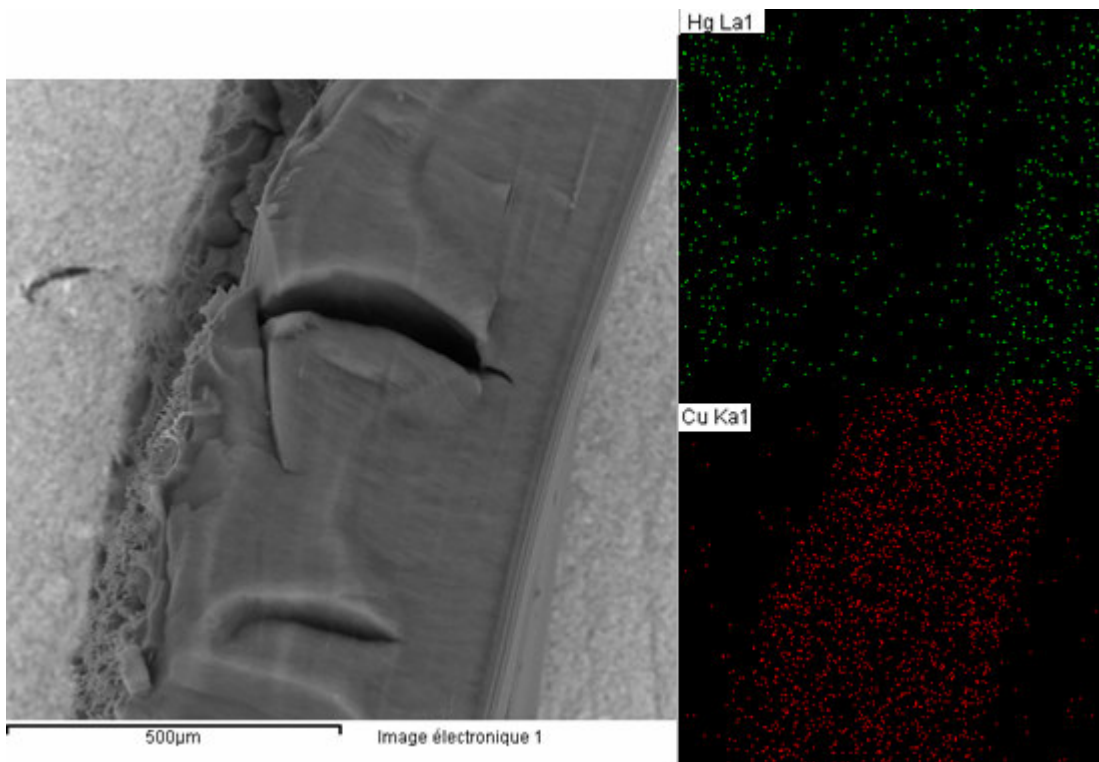
Moreno *et al.* [204] observaram uma estrutura cristalina de mercúrio analoga para amostras provenientes de uma mina de mercúrio em Almadén (Espanha). Estas estruturas foram identificadas como HgS,  $\text{Hg}_6\text{Cl}_3\text{O}(\text{OH})$  e mercúrio metálico. Patil *et al.* [205] estudaram a preparação de filmes finos de nanocristais de sulfeto de mercúrio e utilizando MEV observaram a formação de nanocristais esféricos de HgS.



**Figura 5.6** – Mapeamento por EDX dos íons Hg(II) e Cu(II) em membranas de quitosana natural.



**Figura 5.7** – Mapeamento por EDX dos íons Hg(II) e Cu(II) em membranas de quitosana reticulada com glutaraldeído.

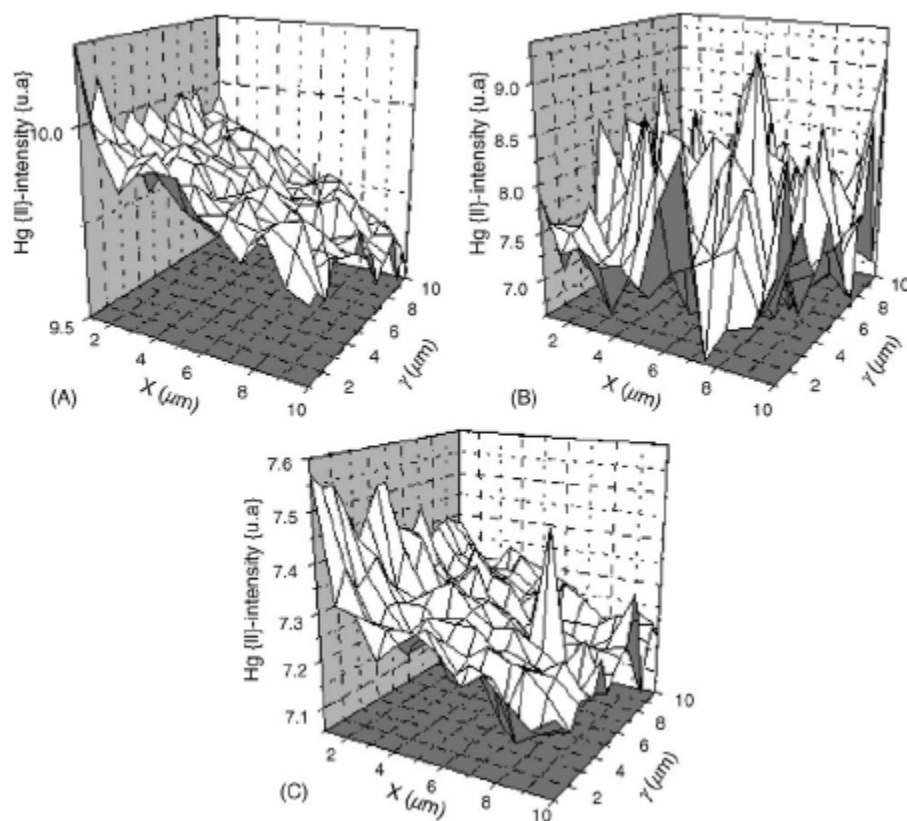


**Figura 5.8** – Mapeamento por EDX dos íons Hg(II) e Cu(II) em membranas de quitosana reticulada com epícloridrina.

### 5.2.3 – Fluorescência de Raios-X (XRF)

Esta análise foi feita objetivando realizar um mapeamento das espécies de mercúrio utilizando radiação Síncrotron. Neste caso utilizou-se uma pequena área de análise (10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$ ) de modo a determinar a homogeneidade das espécies metálicas sobre a superfície dos filmes de quitosana. A Figura 5.9 (A)-(C) mostra a distribuição dos íons Hg(II) sobre a quitosana natural e reticuladas usando fluorescência de raios-X. Pode-se observar uma diminuição na intensidade, visto que seu valor depende do tempo de decaimento do feixe de elétrons no acelerador de partículas do LNLS, após sua injeção inicial.

A distribuição espacial dos íons Hg(II) mostrou a presença de depósitos na forma de pequenos núcleos (representados por picos de concentração de Hg) especialmente para as membranas de quitosana reticulada com glutaraldeído. Estes resultados estão de acordo com aqueles obtidos pelas análises de EDX, onde foi analisada uma área superficial bem maior (cerca de 1 mm x 1mm), indicando uma adsorção mais homogênea nas membranas de quitosana natural.



**Figura 5.9** - XRF para as membranas de quitosana natural (A), reticuladas com glutaraldeído (B) ou epicloridrina (C), respectivamente.

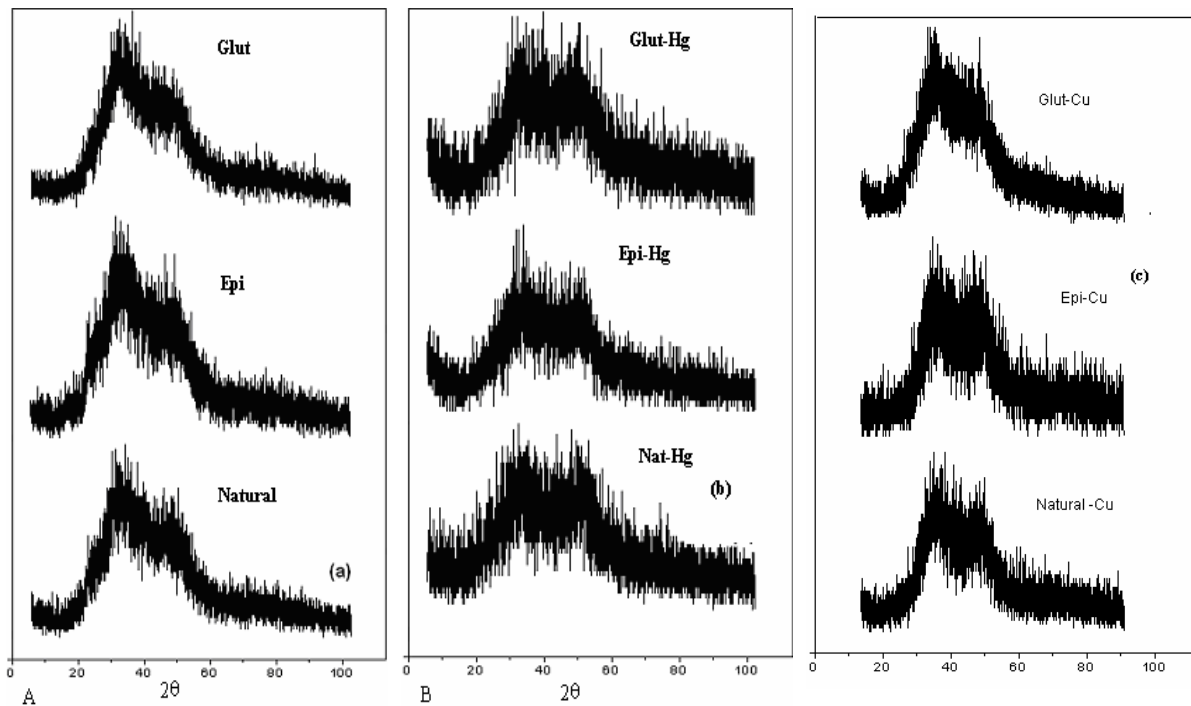
#### 5.2.4 – Difração de Raios-X (DRX)

As Figuras 5.10 (a), (b) e (c) mostram os difratogramas de raios-X antes e após adsorção dos íons Hg(II) e Cu(II), respectivamente. Observam-se diferenças na cristalinidade para as membranas de quitosana antes e após a adsorção, mas não se puderam observar diferenças entre as membranas naturais e reticuladas. Este resultado é diferente do observado por Koyama *et al.* [132] e Beppu *et al.* [118], que observaram um decréscimo na cristalinidade após a etapa de reticulação. Entretanto, as amostras de Koyama e Beppu estavam na forma não hidratada e apresentavam-se como *beads* e filmes, respectivamente. Neste trabalho foram utilizadas membranas porosas e úmidas. De acordo com Okuyama *et al.* [206], poucos estudos sobre a estrutura complexa formada entre metal e quitosana em sua forma hidratada estão disponíveis devido sua complexidade. Neste trabalho de Okuyama, complexos metálicos na forma hidratada foram analisados, sendo observado uma estrutura bem mais complexa que aquela avaliada por Yui *et al.* [207] para amostras de quitosana não-hidratada. Esta complexidade corresponde aos cristais hidratados, dos quais as moléculas de água podem ou não estar localizadas em posições cristalográficas definidas

em sua célula unitária. A forma não hidratada pode ser considerada como a forma polimórfica mais simples, não contendo moléculas de água e íons metálicos.

Xu *et al.* [208] mostraram que o pó de quitosana (não hidratado) possui um estado de cristalinidade caracterizado pela presença de dois picos principais de difração ( $2\theta = 11,6$  e  $20,25^\circ$ ) e que estes picos ainda existiam quando a quitosana estava na forma de filmes (não hidratados), embora com uma intensidade menor.

Comparando a Figuras 5.10 (a) com (b) e (c), observa-se um decréscimo na intensidade dos picos da quitosana, provavelmente devido à presença das espécies de cobre e mercúrio na cadeia da quitosana, a qual, decresce o empacotamento da cadeia e aumenta a natureza amorfa das membranas de quitosana após a adsorção. O alto ruído gerado nestes resultados deve-se principalmente, ao fato das amostras estarem no estado úmido, mimetizando a situação real do adsorvente.

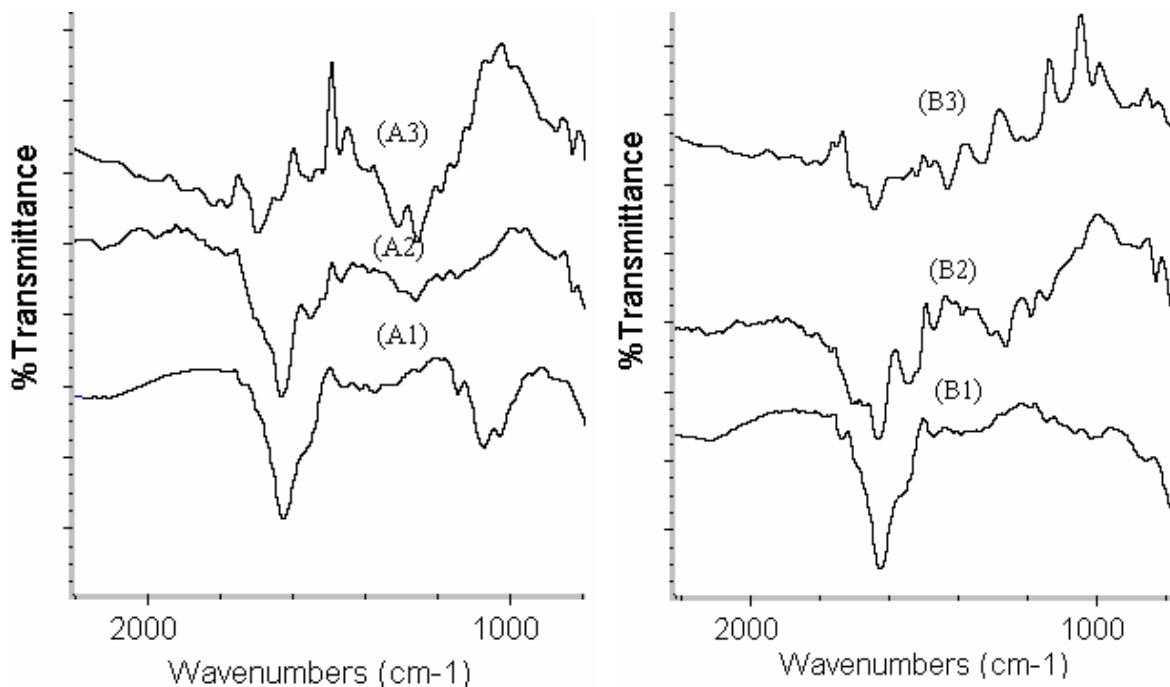


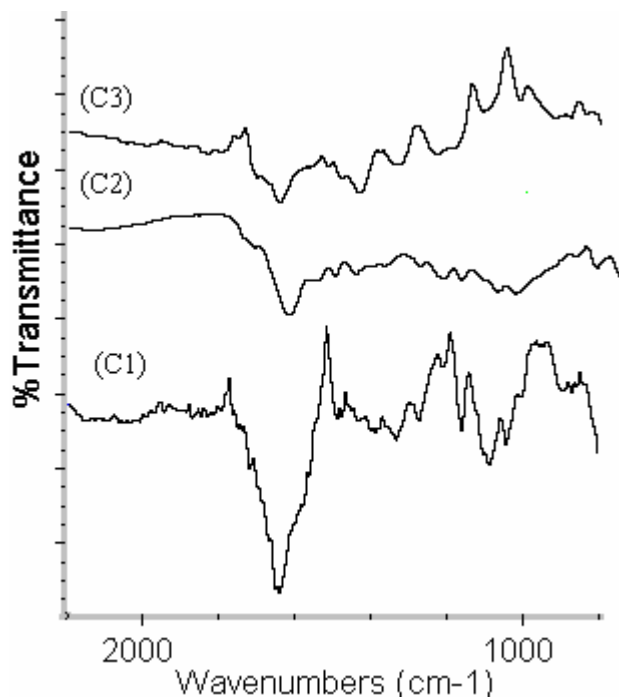
**Figura 5.10** - Difrátogramas de raios-X para as membranas de quitosana natural e reticuladas com epícloridrina e glutaraldeído, antes (a) e após adsorção de Hg (b) e Cu (c).



### 5.2.5 – Espectroscopia de FTIR-ATR

As Figuras 5.11 (A)-(C) mostram os espectros de FTIR para os filmes de quitosana antes e depois da adsorção de mercúrio e cobre. É possível observar modificações químicas nos filmes após a etapa de reticulação e adsorção dos íons metálicos. Quando a quitosana foi reticulada com glutaraldeído pôde-se observar que a intensidade da banda devido à amina alifática ( $1100\text{ cm}^{-1}$ ) foi diminuída, o que denota o bloqueio destes grupos pelo glutaraldeído. Observou-se também, o aparecimento de uma banda a  $1655\text{ cm}^{-1}$  que pode ser atribuído a ligação imina ( $\text{N}=\text{C}$ ) e um outro pico a  $1562\text{ cm}^{-1}$  associado à ligação etilênica ( $\text{C}=\text{C}$ ) [51]. Esta ligação  $\text{N}=\text{C}$  é formada no processo de reticulação com glutaraldeído. Ainda pôde-se observar o aparecimento de um pico a  $1720\text{ cm}^{-1}$ , relativo a ligação aldeídica livre, relacionado a alguns grupos aldeídicos não reagidos. Para filmes de quitosana reticulados com glutaraldeído observa-se o aparecimento de novos picos, próximo a região de  $1100\text{ cm}^{-1}$  (grupos amino primários) indicando que a adsorção dos íons  $\text{Cu(II)}$  afeta as ligações químicas dos grupos aminos. Assume-se que os átomos de nitrogênio são os principais sítios para a adsorção de íons  $\text{Cu(II)}$ . Para quitosana reticulada com epícloridrina, a transmitância foi reduzida em torno de  $1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ , relacionado ao estiramentos vibracionais  $\text{C-O}$ , após a adsorção dos íons  $\text{Cu(II)}$ . Estas mudanças sugerem que possivelmente os átomos de oxigênio dos grupos hidroxil estão também envolvidos na adsorção dos íons  $\text{Cu(II)}$ .





**Figura 5.11** - .Espectros de FTIR-ATR para membranas de quitosana natural (A1, A2, A3), reticuladas com glutaraldeído (B1, B2, B3) ou epícloridrina (C1, C2, C3), antes e após a adsorção de Hg(II) e Cu(II), respectivamente.

### 5.2.6– Espectroscopia de Foto-Elétrons (XPS)

#### 5.2.6.1 – Medidas de XPS antes da adsorção

As medidas de XPS foram inicialmente realizadas sobre os filmes adsorventes nas formas natural e reticuladas com epícloridrina e glutaraldeído, sem o metal adsorvido.

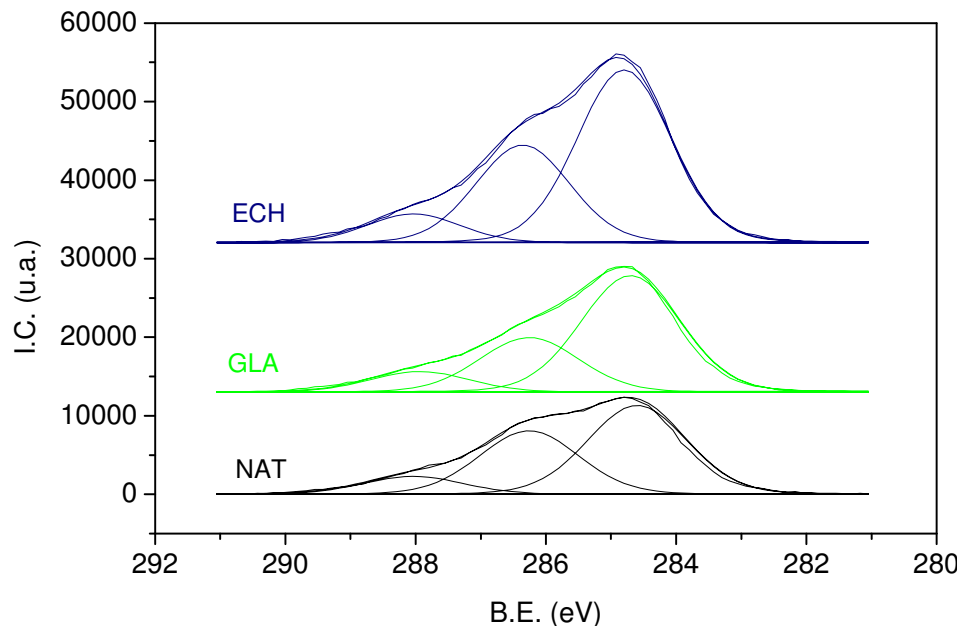
O material estudado pode ser caracterizado pelo registro da foto-emissão das bandas C 1s, N 1s e O 1s. A Tabela 5.5 resume a identificação das bandas observadas no espectro de XPS para os filmes de quitosana natural e reticulados. A Figura 5.12 mostra o espectro C 1s para os filmes de quitosana natural e reticulados. O sinal de C 1s pode ser decomposto em três picos, a energia de ligação (BE) dos três picos e suas formas relacionadas são mostradas na Tabela 5.5. A concentração atômica do grupo C-C aumenta com a modificação química e possível contaminações de superfície. Este aumento na concentração atômica do carbono alifático (C-C) pode ser interpretado como consequência da adição de grupos alquil pela reação de reticulação. A reação de reticulação com glutaraldeído também reduziu a intensidade do C 1s (286,2 eV), indicando a formação de novas ligações, como ligações iminas (C=N). O sinal N 1s foi levemente afetado pela reticulação com epícloridrina, com o surgimento de uma nova banda com um fraco sinal a

400,1 eV, como resultado da transferência de carga sobre o nitrogênio devido à modificação química. Para as formas natural e reticulada com glutaraldeído observou-se que a estrutura é homogênea em termos dos sítios de nitrogênio. As bandas O 1s foram levemente afetadas pelas modificações químicas.

A Tabela 5.6 mostra as relações teóricas e experimentais para C/N e C/O para quitosana natural e reticulada (essa relação teórica foi estimada através do número de átomos de carbono, nitrogênio e oxigênio na estrutura da quitosana natural e modificada). A concentração atômica do oxigênio foi obtida diminuindo-se a quantidade de oxigênio presente em SiO<sub>2</sub> (este pode vir de contaminação).

**Tabela 5.5** - Formas atribuídas as principais bandas do espectro baseados nas suas energias de ligação (BE) e concentração atômica (AC) para filmes de quitosana natural e reticuladas.

Elemento	Quitosana natural		Quitosana-GLA		Quitosana-ECH		Formas atribuídas aos sinais
	BE (eV)	% AC	BE (eV)	% AC	BE (eV)	% AC	
C 1s	284,6	36,2	284,7	44,0	284,8	42,3	C-C ou carbono contaminado
C 1s	286,2	25,9	286,3	20,7	286,4	24,0	C-N, C=N, C-O ou C-O-C
C 1s	288,0	7,3	287,9	7,8	288,0	7,1	C=O ou O-C-O
Total C		69,4		72,5		73,4	
O 1s	532,4	22,4	532,5	20,8	532,6	21,4	-C-O ou O-H ou água ligada
N 1s	399,4	6,2	399,5	4,0	399,4	4,9	N
N 1s					401,0	0,4	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
Total N		6,2		4,0		5,3	
Si 2p	103,3	1,9	102,5	2,5		1,8	SiO <sub>2</sub> contaminação



**Figura 5.12** - Espectros de XPS do C 1s para os filmes de quitosana natural e reticulados.

**Tabela 5.6:** Relações teóricas e experimentais para C/N e C/O para quitosana natural e reticuladas

	C/N		C/O	
	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental
Quitosana Natural	6,00	6,39	2,0	2,09
Quitosana-GLA	8,50	8,87	2,83	2,24
Quitosana-ECH	7,50	7,44	2,14	2,22

### 5.2.6.2 – Medidas de XPS após adsorção de Cu(II)

A Tabela 5.7 resume a identificação das bandas observadas no espectro de XPS para os filmes de quitosana natural e reticulados após adsorção de Cu. A Figura 5.13 mostra o espectro C 1s para os filmes de quitosana natural e reticulados após adsorção. Um decréscimo na concentração atômica para C 1s foi observado para quitosana natural e reticulada com epícloridrina, comparada ao material antes da adsorção do Cu. Para quitosana reticulada com glutaraldeído observou-se a mesma concentração antes e após a adsorção. A concentração atômica superficial do Cu 2p foi maior para quitosana natural e reticulada com epícloridrina que para quitosana reticulada com glutaraldeído. Estes resultados não concordam com os obtidos a partir dos experimentos estáticos de adsorção, visto que a análise de XPS é superficial e emprega um alto vácuo, podendo não condizer com os resultados da máxima capacidade de adsorção.

A Figura 5.14 mostra o espectro de XPS do Cu 2p e o ajuste matemático apropriado. Pode-se observar neste espectro grande sinal de ruído em função do curto tempo de aquisição usado. Este tempo foi escolhido de modo a evitar a foto-redução dos íons Cu(II), devido à ação dos raios-X. Para o Cu 2p<sub>3/2</sub> pode-se observar um largo pico assimétrico, com um máximo localizado em 933,0 eV (57%) e 935,1 eV (43%) para quitosana natural, 933,2 eV para quitosana reticulada com glutaraldeído, e 933,4 eV (68%) e 935,0 eV (32%) para quitosana reticulada com epícloridrina (Tabela 5.7). O ajuste matemático dos espectros do Cu 2p<sub>3/2</sub> mostra dois estados de energia de ligação para quitosana natural e reticulada com epícloridrina, os quais podem ser atribuídos a CuO [209] ou íons Cu(II) ancorados em sítios octaédricos com estruturas “spinel” [210-211]. Para quitosana reticulada com glutaraldeído observa-se somente um pico simétrico do Cu 2p<sub>3/2</sub>, a 933,2 eV, indicando que não contém sinais característicos de “spinel”; este pico é atribuído a íons de cobre isolados em um ambiente octaédrico representando troca iônica dos íons de Cu(II).

Linhas de *shake-up*, a 944 e 962 eV para o Cu 2p<sub>3/2</sub> e 2p<sub>1/2</sub>, respectivamente, são evidências de uma camada aberta 3d<sup>9</sup> para o Cu(II) [212]. Linhas de *shake-up* podem

ocorrer quando os foto-elétrons que partem simultaneamente interagem com um elétron de valência e o excita para um mais alto nível de energia, de modo que a energia do elétron é reduzida levemente dando uma estrutura satélite poucos elétrons-volt abaixo da posição inicial. Para o espectro do Cu  $2p$  uma forte linha de *shake-up* é observada para o CuO, mas é ausente para Cu<sub>2</sub>O e cobre metálico [193]. Observam-se linhas de *shake-up*, a 944 e 962 eV para o Cu  $2p_{3/2}$  e  $2p_{1/2}$ , respectivamente, as quais são evidências de uma camada aberta  $3d^9$  para o Cu(II) [212].

Os estados de energia de ligação resultando a partir dos ajustes dos espectros de XPS do Cu  $2p_{3/2}$  e as intensidades relativas das linhas de *shake-up* são dadas na Tabela 5.8. Como o sinal XPS de Cu(I) não apresenta linhas *shake-up*, a quantidade relativa de Cu(II) e Cu(I) pode ser estimada a partir desta intensidade. Para quitosana reticulada com glutaraldeído observou-se uma intensa redução no estado de Cu(II), indicado por um decréscimo na razão do pico principal satélite. Pode-se observar que a razão do pico principal com as linhas satélites para quitosana reticulada com glutaraldeído foi bem baixa (0,28). É importante estabelecer se a redução ocorre para Cu(I) ou Cu(0). Como os espectros de XPS para estes dois estados de oxidação são indistinguíveis, o espectro Auger da transição Cu LMM pode ser utilizado. A partir deste espectro, pode-se determinar o parâmetro Auger modificado,  $\alpha_o$ , calculado a partir da seguinte Equação:

$$\alpha_o = KE_{CuLMM} - KE_{Cu2p3/2} + 1253.6 \quad (5.1)$$

onde  $KE$  (CuLMM) é a energia cinética do elétron Auger CuLMM,  $KE$  (Cu  $2p_{3/2}$ ) é a energia cinética do foto-elétron Cu  $2p_{3/2}$ , e 1253,6 é a energia da fonte de excitação de raios-X Mg-K $\alpha$  em eV. Os valores de  $\alpha_o$  obtidos para quitosana natural e reticulada estão descritos na Tabela 5.8. Para compostos de referencia apropriados os parâmetros Auger do Cu são: 1851,6 eV, CuO; 1849,3 eV, Cu<sub>2</sub>O; 1851,3 eV, Cu metal [213]. Uma comparação direta com estes valores é difícil pois se obteve valores de  $\alpha_o$  variáveis. O maior decréscimo no parâmetro Auger foi observado para a quitosana reticulada com glutaraldeído, o que indica o aparecimento de espécies de Cu(I) ou Cu metálico.

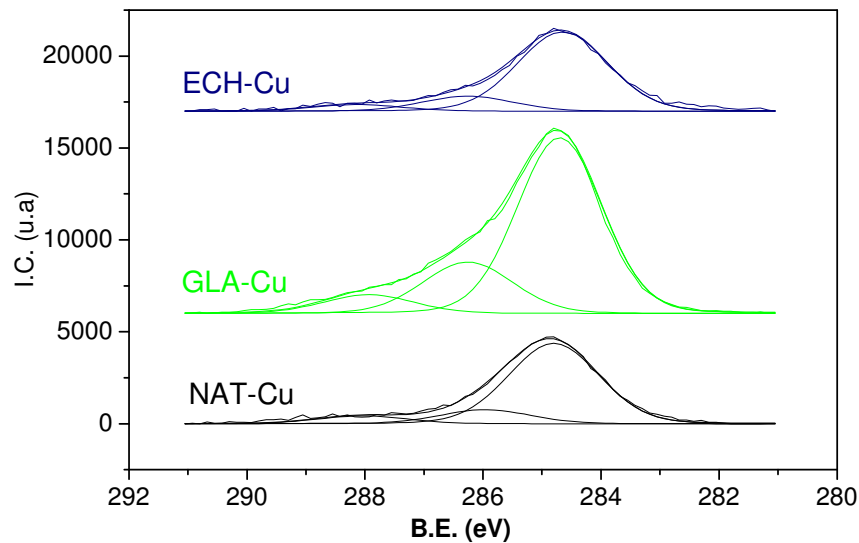


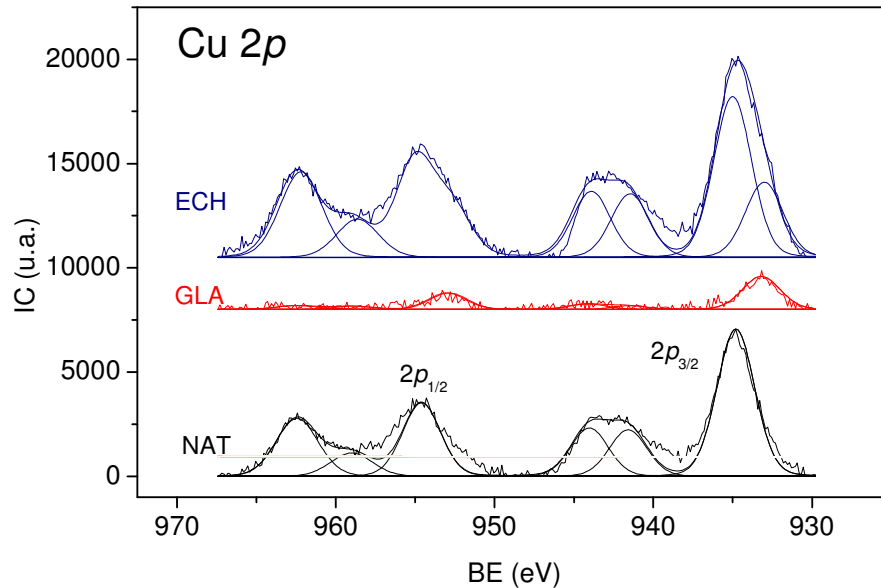
Figura 5.13- Espectros de XPS do C 1s para os filmes de quitosanas natural e reticuladas, após adsorção de cobre.

Tabela 5.7- Formas atribuídas às principais bandas do espectro baseadas nas suas energias de ligação (BE) e concentração atômica (AC) para filmes de quitosanas natural e reticuladas, após adsorção de cobre.

Elemento	Quitosana Natural		Quitosana-GLA		Quitosana-ECH		Formas Atribuídas aos Sinais
	BE (eV)	% AC	BE (eV)	% AC	BE (eV)	% AC	
C 1s	284,8	24,9	284,7	51,5	284,6	20,8	C-C ou carbono contaminado
C 1s	286,0	4,4	286,3	16,0	286,3	4,0	C-N, C=N, C-O ou C-O-C
C 1s	288,0	2,5	287,9	5,8	288,1	1,7	C=O ou O-C-O
Total C		31,8		73,3		26,5	
O 1s	531,8	43,9	532,4	19,1	531,6	48,1	-C-O ou O-H ou água ligada
N 1s	397,4	5,1	399,8	2,7	397,4	2,4	N
Si 2p	103,3	2,0	102,2	3,7		2,0	SiO <sub>2</sub> contaminação
S 2p			168,2	0,7	168,6	6,0	
Cu 2p <sub>1/2</sub>	954,6	8,4	953,0	0,2	955,0	6,5	
Cu 2p <sub>3/2</sub>	934,8	5,4	933,2	0,3	933,4	8,5	
CuLMM	333,2		338,6		337,3		
Total Cu		13,8		0,5		15,0	

Tabela 5.8 – Parâmetros eletrônicos do cobre para quitosanas natural e reticuladas.

Parâmetro	Amostra		
	Quitosana Natural	Quitosana-GLA	Quitosana-ECH
Peak-fit of the Cu 2p <sub>3/2</sub> core level			
BE state 1 (eV)	933,0 (57%)	933,2 (100%)	933,4 (68%)
BE state 2 (eV)	935,1 (43%)		935,0 (32%)
Razão satélite/ pico principal	0,46	0,28	0,58
Parâmetro Auger Cu	1853,5	1848,3	1849,7



**Figura 5.14-** Espectros de XPS do Cu 2p para os filmes de quitosanas natural e reticuladas após adsorção de cobre.

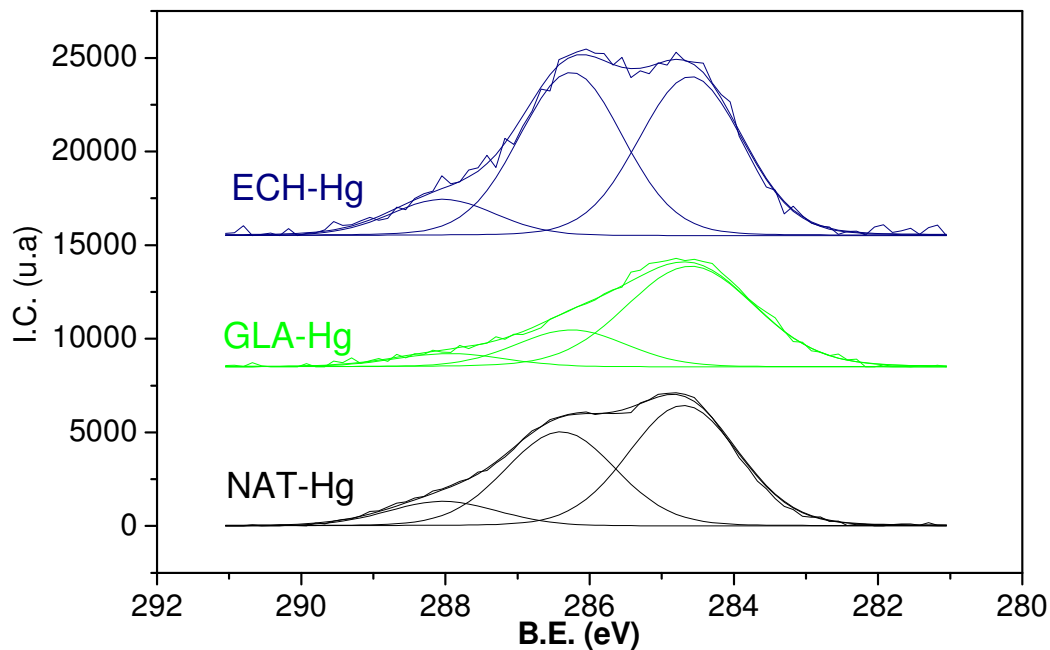
#### 5.2.6.3 – Medidas de XPS após adsorção de Hg(II)

A Figura 5.15 mostra o espectro do C 1s para os filmes de quitosana natural e reticulados após adsorção de mercúrio. A Tabela 5.9 resume a identificação das bandas observadas no espectro de XPS para os filmes de quitosanas natural e reticuladas após adsorção de Hg. Um decréscimo na concentração atômica para C 1s foi observado para os três adsorventes, comparados ao material antes da adsorção, indicando um aumento da concentração atômica dos íons Hg(II), principalmente para quitosana reticulada com glutaraldeído. Estes resultados estão de acordo com aqueles apresentados para adsorção dos íons Hg(II) em membranas de quitosana, os quais indicam que a quitosana reticulada com glutaraldeído tem uma maior capacidade de adsorção para os íons Hg(II). Uma redução na intensidade do C 1s (286,3 eV- C=N) para quitosana reticulada com glutaraldeído (Tabela 5.9) indica que a adsorção do mercúrio pode acontecer possivelmente sobre a estrutura resultante dos grupos amino primários e aldeídos terminais (ligação imina), assim como outros grupos funcionais da quitosana.

Observaram-se também diferenças nos espectros de XPS nas bandas do nitrogênio, com o aparecimento de uma nova banda 401,3-401,6 eV, relativa à sobreposição da banda do N com o Hg 4f<sub>5/2</sub>, para quitosana natural e reticulada com epícloridrina. A Figura 5.16 mostra o espectro de XPS para o N1s depois da adsorção de Hg. É possível observar que alguns sítios do nitrogênio estão livres (BE constante), enquanto outros estão submetidos a uma

transferência de carga dos sítios amino para o mercúrio. Este deslocamento pode também ser atribuído à protonação dos grupos amino. Não foi observado deslocamento nos sítios de nitrogênio para a quitosana reticulada com glutaraldeído, o qual indica que a maioria dos grupos amino reagiu com os aldeídos, formando ligações iminas.

A Figura 5.17 mostra o espectro de XPS do Hg 4f e o ajuste matemático apropriado. A pressão do vácuo na câmara de vácuo decresceu durante a aquisição dos espectros, indicando que mercúrio era liberado na câmara. Isto era provavelmente mercúrio não reagido. Tanto para a quitosana natural como reticulada a adsorção de mercúrio é seguida pelo aparecimento de um *dublete* de picos assimétricos (Hg 4f<sub>5/2</sub> e 4f<sub>7/2</sub>). Estes picos foram decompostos em somente uma componente. Pode-se observar um decréscimo na BE do Hg 4f<sub>7/2</sub> para quitosana reticulada com glutaraldeído. Para compostos de referencia apropriados, as energias de ligação do Hg 4f<sub>7/2</sub> são: 101,4 eV (HgCl<sub>2</sub>); 108,0 eV (HgO); 99,8 (Hg metal). Para quitosana natural e reticulada com epiclorigrina pode-se assumir que as espécies de Hg adsorvidas são como HgCl<sub>2</sub>, e para quitosana reticulada com glutaraldeído pode ser tanto HgCl<sub>2</sub> como HgO.

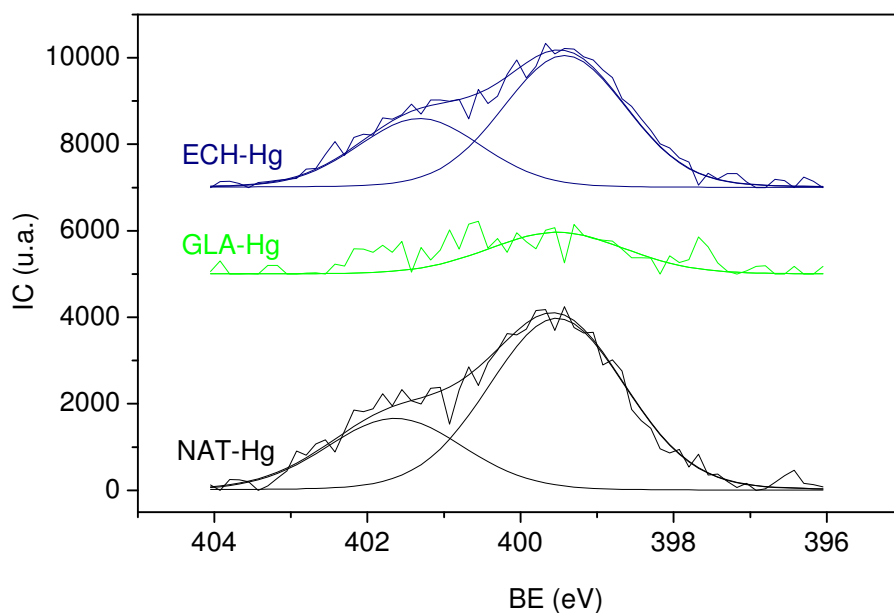


**Figura 5.15-** Espectros de XPS do C 1s para os filmes de quitosanas natural e reticuladas, após adsorção de mercúrio.

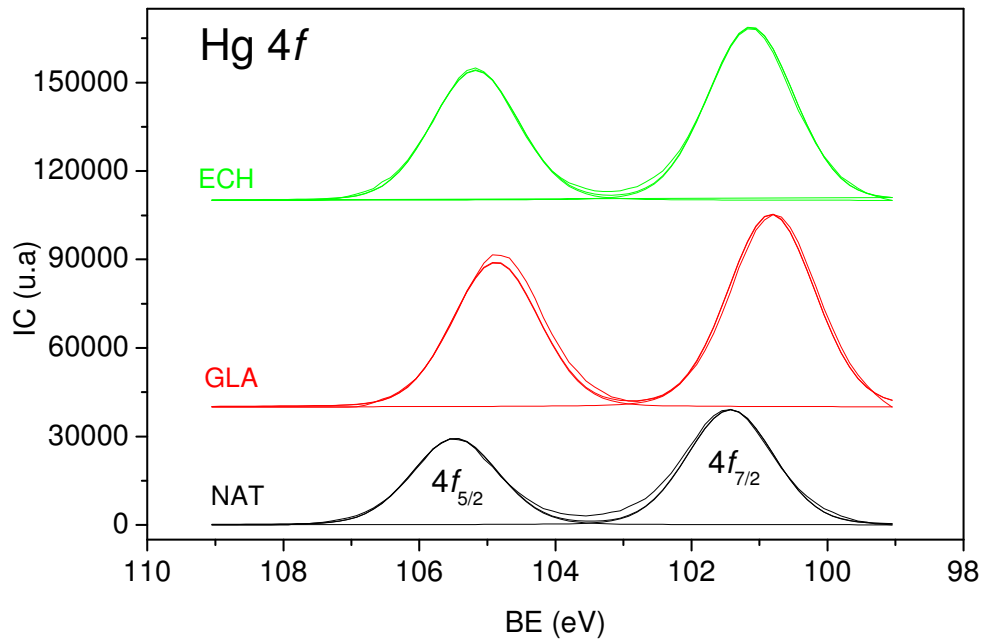


**Tabela 5.9-** Formas atribuídas às principais bandas do espectro baseados nas suas energias de ligação (BE) e concentração atômica (AC) para filmes de quitosanas natural e reticuladas, após adsorção de mercúrio.

Elemento	Quitosana Natural		Quitosana-GLA		Quitosana-ECH		Formas Atribuídas aos Sinais
	BE (eV)	% AC	BE (eV)	% AC	BE (eV)	% AC	
C 1s	284,7	29,5	284,6	37,0	284,6	25,0	C-C ou carbono contaminado
C 1s	286,4	23,0	286,3	11,7	286,3	25,7	C-N, C=N, C-O ou C-O-C
C1s	288,0	6,0	287,9	4,2	288,0	5,7	C=O ou O-C-O
Total C		58,5		52,9		56,4	
O 1s	532,7	23,0	532,2	14,2	532,4	22,8	-C-O ou O-H ou água ligada
N 1s	399,7	1,2	399,5	2,4	399,4	1,8	N
	401,6	2,9			401,3	3,4	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
Total N		4,1		2,4		5,2	
Si 2p	153,3	2,5				1,3	SiO <sub>2</sub> contaminação
Cl 2p	198,9	4,6	198,4	13,7	198,7	7,5	
Hg 4f <sub>7/2</sub>	101,4	1,9	100,8	6,8	101,1	3,9	
Hg 4f <sub>5/2</sub>	105,5	1,5	104,9	9,1	105,2	2,9	
Total Hg		3,4		15,9		6,8	



**Figura 5.16 -** Espectros de XPS do N 1s para os filmes de quitosanas natural e reticuladas, após adsorção de mercúrio.



**Figura 5.17** - Espectros de XPS do Hg 4f para os filmes de quitosanas natural e reticuladas, após adsorção de mercúrio.

### 5.2.7- Estrutura Fina Estendida de Absorção de Raios-X (EXAFS)

#### 5.2.7.1- Medidas de EXAFS para o Complexo Hg-Quitosana

As médias das triplicatas dos espectros de absorção brutos,  $\mu(E)$ , sem nenhum tipo de ajuste das medidas (espaço  $(k)$ ) e os espectros transformados em espaço real (transformada de Fourier), para os filmes de quitosana natural e reticulados com mercúrio adsorvido são mostrados na Figura 5.18. A absorção teórica borda-L do metal Hg ocorre à energia de 12284 eV. Os valores experimentais para as bordas de absorção, representados pelos picos ou saltos nos espectros de absorção da Figura 5.18 foram 12293,2; 12283,8; 12284,1; 12282,2; 12281,7 eV, respectivamente, para os íons Hg(II) adsorvidos aos filmes de quitosana natural, reticuladas com epícloridrina e glutaraldeído e os compostos padrões (HgO e  $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ), respectivamente.

Foram utilizados dois compostos padrões, óxido de mercúrio e acetato de mercúrio, sendo que o último apresenta picos mais fortes e definidos. Para o acetato de mercúrio, a primeira e segunda esferas de coordenação estão relacionadas à Hg-O ou O-Hg-O, a terceira a Hg-C e a quarta Hg-Hg. O óxido de mercúrio apresentou três picos definidos, o primeiro relacionado a Hg-O, o segundo a Hg-Hg e o último a Hg-O ou Hg-Hg [214,215].

A quitosana natural apresenta grupos amino e hidroxilas disponíveis que são os principais sítios de adsorção. Na curva FT (transformada de Fourier) observou-se três picos a  $R < 2,0 \text{ \AA}$  e um quarto pico a aproximadamente  $2,1 \text{ \AA}$ . Para quitosana reticulada com glutaraldeído e epícloridrina, observaram-se somente dois picos a  $R < 2,0 \text{ \AA}$  e um decréscimo no pico a  $2,1 \text{ \AA}$ .

Em análises de EXAFS os átomos de nitrogênio e oxigênio são dificilmente diferenciados, devido aos comprimentos de ligação serem muito similares [195]. Os três picos para a quitosana natural podem ser associados a Hg-O, Hg-N, O-Hg-O ou N-Hg-N. O quarto pico está próximo ao pico do Hg-C para o acetato de mercúrio, o qual, pode-se assumir que seja referente aos átomos de carbono retro espalhados na quarta camada. Nesta camada o número de coordenação é provavelmente pequeno, devido à amplitude do pico correspondente ser também pequena.

O desaparecimento de um pico para quitosana reticulada indica que a reação de reticulação bloqueia grupos amino ou hidroxilas. Neste caso não foi possível distinguir se a adsorção de mercúrio se dá preferencialmente nos grupos amino ou hidroxilas, devido aos perfis similares para a quitosana reticulada com glutaraldeído e epícloridrina.

#### 5.2.7.2 - Medidas de EXAFS para o complexo Cu-Quitosana

Os espectros de absorção brutos e as transformadas de Fourier para a adsorção de cobre estão mostrados na Figura 5.19. A absorção teórica borda-K do metal Cu ocorre à energia de 8987 eV. Os valores experimentais para as bordas de absorção, representados pelos picos ou saltos nos espectros de absorção da Figura 5.19 foram 8990,0; 8992,5; 8991,4; 8983,8; 8989 eV, respectivamente, para os íons de cobre adsorvidos aos filmes de quitosana natural, reticuladas com epícloridrina e glutaraldeído e os compostos padrões (CuO e  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ), respectivamente.

Cada um dos picos no espectro de absorção representa uma esfera de coordenação e suas distâncias ao átomo alvo. Pela curva FT (Figura 5.19) pode-se observar três fortes picos localizados a 1,5, 2,6 e 2,9  $\text{ \AA}$ , sendo o primeiro relacionado à camada do oxigênio (Cu-O), o segundo de uma camada do tipo Cu (Cu-Cu), e uma terceira, provavelmente do tipo Cu-O-Cu. Para o acetato de cobre foi observado um pico forte a cerca de 1,5  $\text{ \AA}$ , correspondendo à ligação Cu-O [214].

Um forte pico foi observado em todos os casos, a aproximadamente 1,5 Å (primeira esfera de coordenação do metal) indicando que o cobre sobre o adsorvente liga-se tanto a um ligante contendo oxigênio como nitrogênio. Brigatti *et. al.* [216] mostraram que para o complexo glicilglicianato de cobre(II) os átomos de cobre estão distanciados a cerca de 1,95-1,97 Å dos átomos de oxigênio e 1,90-2,03 Å dos átomos de nitrogênio. Neste trabalho observou-se praticamente o mesmo sinal em todas as amostras, tanto natural como reticuladas, indicando que a adsorção ocorre tanto nos grupos amino como hidroxilas, pois se observa o mesmo pico a aproximadamente 1,9-2,1 Å.

Baseado nestes resultados é possível concluir que a estrutura do complexo metal pesado-quitosana depende principalmente da modificação química da matriz polimérica. Entretanto, para os íons de cobre e mercúrio não é possível distinguir se a interação acontece preferencialmente nos grupos amino ou hidroxila.

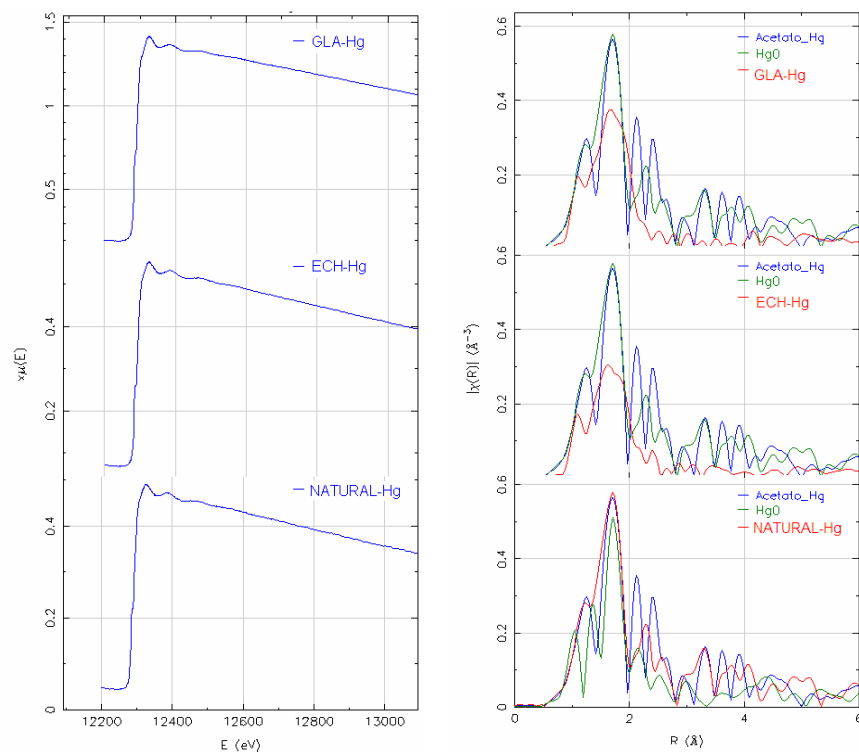


Figura 5.18 - Espectro EXAFS para adsorção dos íons Hg(II).

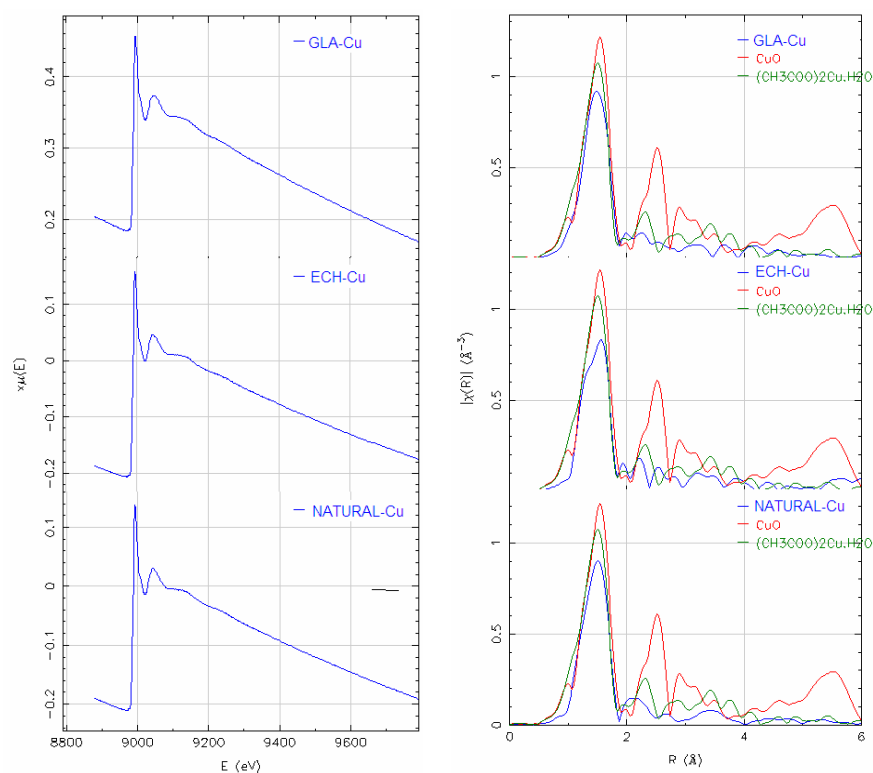


Figure 5.19 - Espectro EXAFS para adsorção dos íons Cu(II).

### 5.3- ADSORÇÃO DOS ÍONS Cu(II) e Hg(II) EM QUITOSANA

#### 5.3.1 – Equilíbrio de Adsorção Monocomponente

As isotermas de adsorção descrevem como os adsorbatos interagem com os adsorventes, sendo de grande valia na caracterização destes materiais. A obtenção destes dados de equilíbrio é essencial para o desenvolvimento e operação dos sistemas de adsorção.

O comportamento de adsorção para os íons Cu(II) e Hg(II) puderam ser descritos pelas isotermas monocomponentes de Langmuir. Os valores da capacidade máxima de adsorção ( $Q_{\max}$ ), da constante de adsorção de Langmuir (K) e do coeficiente de correlação ( $R^2$ ), obtidos pelo método dos mínimos quadrados para o modelo de Langmuir, são mostrados na Tabela 5.10. Estes valores foram obtidos por regressão não linear utilizando o software *Origin 6.0*. A Figura 5.20 mostra as isotermas correspondentes ajustadas ao modelo de Langmuir para as membranas de quitosana natural e quitosanas reticuladas com glutaraldeído e epícloridrina, respectivamente.

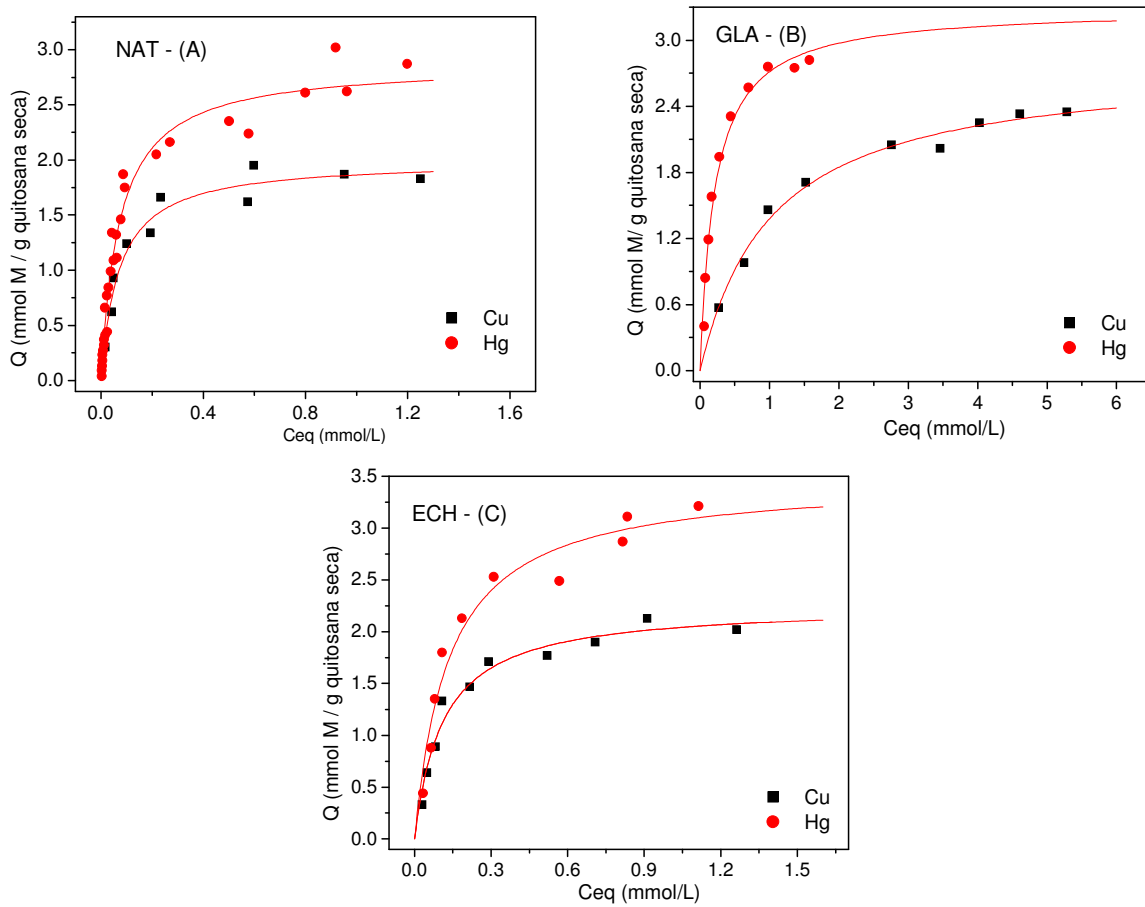
Estes resultados estão apresentados em base seca (visto que as membranas de quitosana possuem porosidades distintas), sendo deste modo, possível fazer uma comparação entre os

diferentes materiais sobre a mesma base. Estes experimentos foram todos feitos em pH inicial de 5,0, o qual, não era ajustado ao longo do experimento. Este ajuste de pH não foi feito, visto que a adição de solução tampão ou contra-íons, poderia ser mais prejudicial à adsorção que a variação do pH ao longo do processo. Os experimentos foram feitos a temperatura ambiente, visto que é a forma mais comumente encontrados nos efluentes industriais contendo Cu e Hg. Pode-se observar que o modelo de Langmuir se adequa bem aos dados experimentais considerando a variabilidade das membranas de quitosana em propriedades como área superficial, porosidade e distribuição de tamanho de poros.

**Tabela 5.10** – Parâmetros dos íons Cu(II) e Hg(II) obtidos pelo ajuste das isotermas

	Modelo de Langmuir					
	COBRE			MERCÚRIO		
	$Q_{\max\text{Cu}}$ (mmol.g <sup>-1</sup> )	$K_{\text{Cu}}$ (L.mmol <sup>-1</sup> )	$R^2$	$Q_{\max\text{Hg}}$ (mmol.g <sup>-1</sup> )	$K_{\text{Hg}}$ (Lmmol <sup>-1</sup> )	$R^2$
Quitosana Natural	2,0±0,1	14,1±2,5	0,96	2,9±0,1	13,7±1,5	0,97
Quitosana-GLA	2,8±0,1	1,0±0,1	0,99	3,3±0,1	4,7±0,6	0,96
Quitosana-ECH	2,3±0,1	9,1±1,4	0,97	3,5±0,2	7,4±1,3	0,98

Os diagramas de distribuição das espécies de cobre e mercúrio em solução em função do pH, para uma concentração de 50 mg.L<sup>-1</sup> foram simulados usando software *HYDRA*, como mostrado nas Figuras 5.21 e 5.22, para mercúrio e cobre, respectivamente. Enquanto outros íons metálicos estão geralmente presentes em sua forma iônica livre, os íons Hg(II) estão presentes em sua forma não iônica no pH estudado (5,0). As espécies metálicas de mercúrio apresentam-se principalmente na forma neutra de HgCl<sub>2</sub>, Hg(OH)<sub>2</sub> e HgClOH. Para o sistema contendo íons de cobre pode-se observar que em pH = 5,0 a maioria dos íons apresentam-se como Cu(II) ou CuSO<sub>4</sub> não dissociado. Vale salientar que pequenas variações de pH acima do valor de estudo são capazes de modificar consideravelmente o sistema, observando-se precipitados de Cu<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub> (c) e CuO<sub>(cr)</sub>. Os índices (c) e (cr) representam sólidos cristalinos.



**Figuras 5.20** - Modelo de Langmuir ajustado às isotermas para as membranas de quitosana natural (A), reticuladas com glutaraldeído (B) e reticuladas com epiclorigdrina (C).

Pode-se observar que as membranas de quitosana apresentaram maior capacidade de adsorção para os íons  $Hg(II)$  em relação aos íons de  $Cu(II)$ . Pelos diagramas de especiação, as espécies de mercúrio encontram-se principalmente como espécies neutras, enquanto as espécies de cobre encontram-se como cátions divalentes. Em  $pH = 5,0$  grande parte dos grupos amino da quitosana encontram-se protonados, gerando um efeito repulsivo das espécies de cobre e uma interação com as espécies neutras de mercúrio.

Embora os diagramas de especiação mostre a distribuição das espécies metálicas em função do  $pH$  em solução aquosa, essa simulação pode não refletir a realidade, visto que a solução metálica estará em contato com o sólido adsorvente podendo gerar novas interações e a formação/distribuição de diferentes espécies.

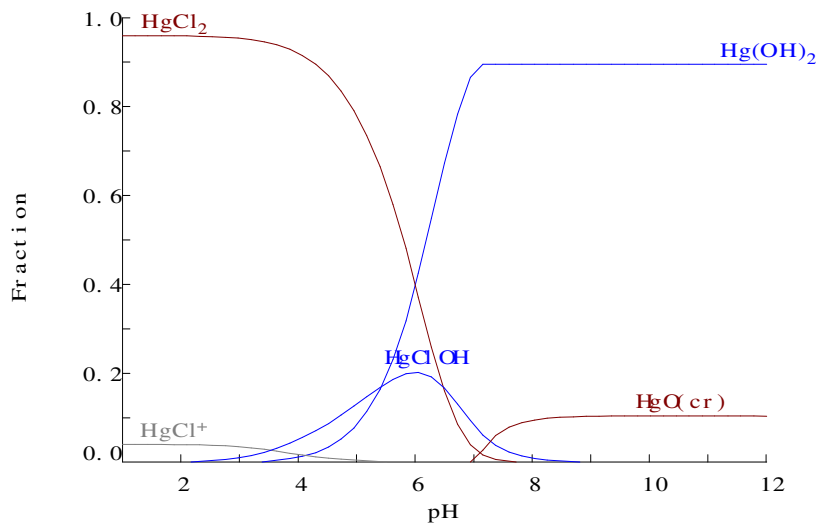


Figura 5.21 – Especiação do mercúrio como função do pH ( $Hg_{Total} = 50\text{mg/L}$ ,  $Cl_{Total} = 100\text{mg/L}$ ).

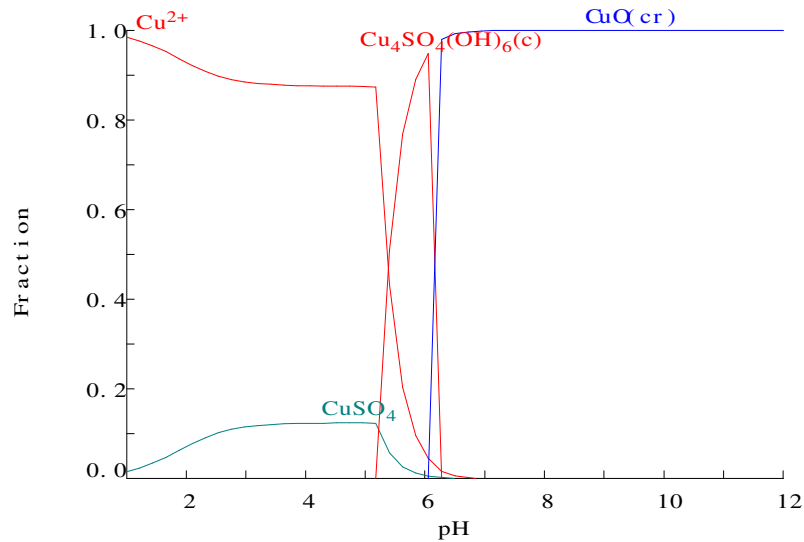


Figura 5.22 – Especiação do cobre como função do pH ( $Cu_{Total} = 50\text{mg/L}$ ,  $SO_{4Total} = 50\text{mg/L}$ ).

Além dos efeitos de especiação das espécies metálicas em solução aquosa uma maior adsorção de mercúrio pode estar associada a efeitos de raio iônico, raio iônico hidratado e eletronegatividade. A ordem de seletividade seguiu a mesma ordem do raio iônico [ $Cu^{2+}$  ( $0,73 \text{ \AA}$ ) <  $Hg^{2+}$  ( $1,02 \text{ \AA}$ )] Estes resultados são diferentes daqueles apresentados por Choy e McKay [217] que mostram que a adsorção dos íons  $Cu(II)$  é maior que a dos íons  $Cd(II)$  utilizando “bone char” como adsorvente. Esta tendência é oposta ao raio iônico hidratado ( $Cu^{2+}$  ( $4,19 \text{ \AA}$ ) <  $Cd^{2+}$  ( $4,26 \text{ \AA}$ )) e eletronegatividade ( $Cu^{2+}$  ( $1,90$ ) >  $Cd^{2+}$  ( $1,69$ )), e proporcional ao raio iônico ( $Cu^{2+}$  ( $0,73 \text{ \AA}$ ) <  $Cd^{2+}$  ( $0,95 \text{ \AA}$ )). Lee e Moon [218] estudaram a adsorção de íons metálicos em zeólitas naturais e observaram a seguinte seletividade  $Cs^+$



$\gg \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} \geq \text{Cu}^{2+}$ , a qual foi associada com a ordem inversa do raio iônico hidratado [ $\text{Cs}^+$  (3,30 Å) <  $\text{Pb}^{2+}$  (4,01 Å) <  $\text{Cu}^{2+}$  (4,19 Å) <  $\text{Cd}^{2+}$  (4,26 Å)].

Observa-se uma maior capacidade máxima de adsorção da quitosana natural em relação àquela reticulada com glutaraldeído, mesmo após a reação de reticulação. Segundo Hsien e Rorrer [37], a reticulação pode aumentar o espaço entre as cadeias de quitosana e melhorar a acessibilidade dos íons metálicos aos grupos amino. Assim, um aumento na capacidade de adsorção pode ser interpretado em termos de um aumento na acessibilidade dos íons metálicos como um resultado da destruição parcial da estrutura cristalina causada pela reticulação [132]. De acordo com Kurita *et al.* [38], a cristalinidade é um parâmetro chave na acessibilidade de íons metálicos aos sítios internos, e muitos estudos têm tentado demonstrar que um decréscimo na cristalinidade resulta em melhores propriedades adsorptivas. Beppu *et al.* [118] demonstraram, por medidas de difração de raios-X, que a cristalinidade das amostras de quitosana reticuladas foi diminuída em relação à natural. Koyama *et al.* [132] estudaram a adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em quitosana reticulada homogeneamente com glutaraldeído e observaram que a capacidade de adsorção aumentou até uma razão de  $-\text{CHO}/\text{NH}_2$  de 0,7 e diminuiu quando esta razão foi aumentada. Este aumento na região inicial da razão  $-\text{CHO}/\text{NH}_2$  pode ser interpretado em termos de um aumento na acessibilidade dos íons metálicos aos grupos amino, através de uma destruição parcial da estrutura cristalina, resultando em um aumento na área superficial interna dos sítios. Monteiro e Airoidi [51] observaram que a capacidade de adsorção do íon  $\text{Cu}^{2+}$  em quitosana reticulada com glutaraldeído foi maior que na natural, pressupondo-se que o produto da reação entre a amina primária e o glutaraldeído (ligação imina) seja também sensível à adsorção de cátions metálicos. Este fato pôde ser mostrado através do aparecimento de uma forte banda em  $1384\text{cm}^{-1}$ , determinado por espectroscopia na região de infravermelho, indicando que mesmo depois da modificação o cátion continua sendo adsorvido.

Comparando o resultado de adsorção da quitosana natural com a reticulada com epiclorigrina observou-se também um aumento na capacidade de adsorção, indicando que possivelmente a formação do complexo metálico ocorra tanto nos grupos amino como nas hidroxilas da quitosana, além das novas estruturas funcionais resultantes da reação de reticulação.

Comparando as constantes de adsorção de Langmuir (K), observa-se uma diminuição após a reticulação com glutaraldeído. Esta constante de equilíbrio (K) representa um

coeficiente de partição, ou seja, a afinidade entre o soluto e o adsorvente. Seu valor aumenta com a força de interação e depende da temperatura. Deste modo, um baixo valor de  $K$  indica uma menor força de interação do adsorvente. A quitosana reticulada com glutaraldeído apresentou baixo valor de  $K$ , embora tenha apresentado os maiores valores de  $Q_{\max}$ . Deste modo, o adsorvente apresentar uma maior capacidade de adsorção não indica que ele possua um maior fator de interação.

Vieira e Beppu [54] realizaram um estudo de adsorção dos íons Hg(II) em pH = 5, 6 e 7, usando uma solução de tampão fosfato ( $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ ) para estabilizar o pH da solução. Comparando a máxima capacidade de adsorção daquele estudo com os destes, pode-se observar menores valores usando tampão fosfato que aqueles obtidos utilizando solução de NaOH ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Este fato pode ser explicado pelo efeito competitivo aos sítios ativos da quitosana. Em pH = 5 a maioria dos grupos aminos estão protonados como  $\text{NH}_3^+$ . Os diagramas de distribuição das espécies de Hg (*HYDRA*) mostraram que as espécies dominantes são  $\text{HgCl}_2$  (~ 40%),  $\text{HgHPO}_4$  (~ 20%) e  $\text{HgHPO}_{4(s)}$  (~ 40%), quando solução tampão fosfato é usado e  $\text{HgCl}_2$  (~ 85%) e  $\text{HgClOH}$  (~ 15%) quando utiliza-se solução de NaOH para ajustar o pH.

Shafaei e colaboradores [219] estudaram a adsorção de Hg(II) em esferas de quitosana com diferentes tamanhos de partícula e observaram uma capacidade de adsorção de  $5,62 \text{ mmol.g}^{-1}$  na melhor condição experimental (pH 6,0 e tamanho de partícula de  $0,177 \text{ mm}$ ). Donia *et al.* [220] utilizaram uma resina de quitosana modificada utilizando tiouréia e glutaraldeído e observaram uma capacidade de adsorção de  $3,06 \text{ mmol.g}^{-1}$  a pH 5,0 e  $30^\circ\text{C}$ . Jeon e Höll [52] realizaram diferentes modificações químicas em esferas de quitosana e seguiram com a adsorção de mercúrio. Prepararam esferas de quitosana reticuladas com glutaraldeído e outras aminadas através de uma reação com etilenodiamino e carbodiimida. Entre estas modificações químicas, a aminação foi a que mais aumentou a capacidade de adsorção.

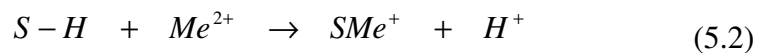
Ngah *et al.* [42] usaram esferas de quitosana natural e reticuladas para a adsorção de Cu e observaram que a reticulação diminuiu a capacidade de adsorção e aumentou o potencial de dessorção utilizando EDTA como eluente. A capacidade de remoção para quitosana, GLA-quitosana, ECH-quitosana e EDGE-quitosana foram respectivamente: 1,27, 0,94, 0,98 e  $0,72 \text{ mmol Cu}^{2+}/\text{g}$  de adsorvente.

### 5.3.2 – Equilíbrio de Adsorção Multicomponente

Experimentos em soluções multicomponentes foram realizados objetivando avaliar o grau de seletividade do adsorvente em relação às diferentes espécies e possivelmente a possibilidade de separação. As isotermas multicomponentes foram obtidas para soluções mistas variando a concentração inicial de uma espécie e mantendo-se a da outra espécie constante, de modo a se avaliar o quanto um constituinte interfere na capacidade de adsorção do outro.

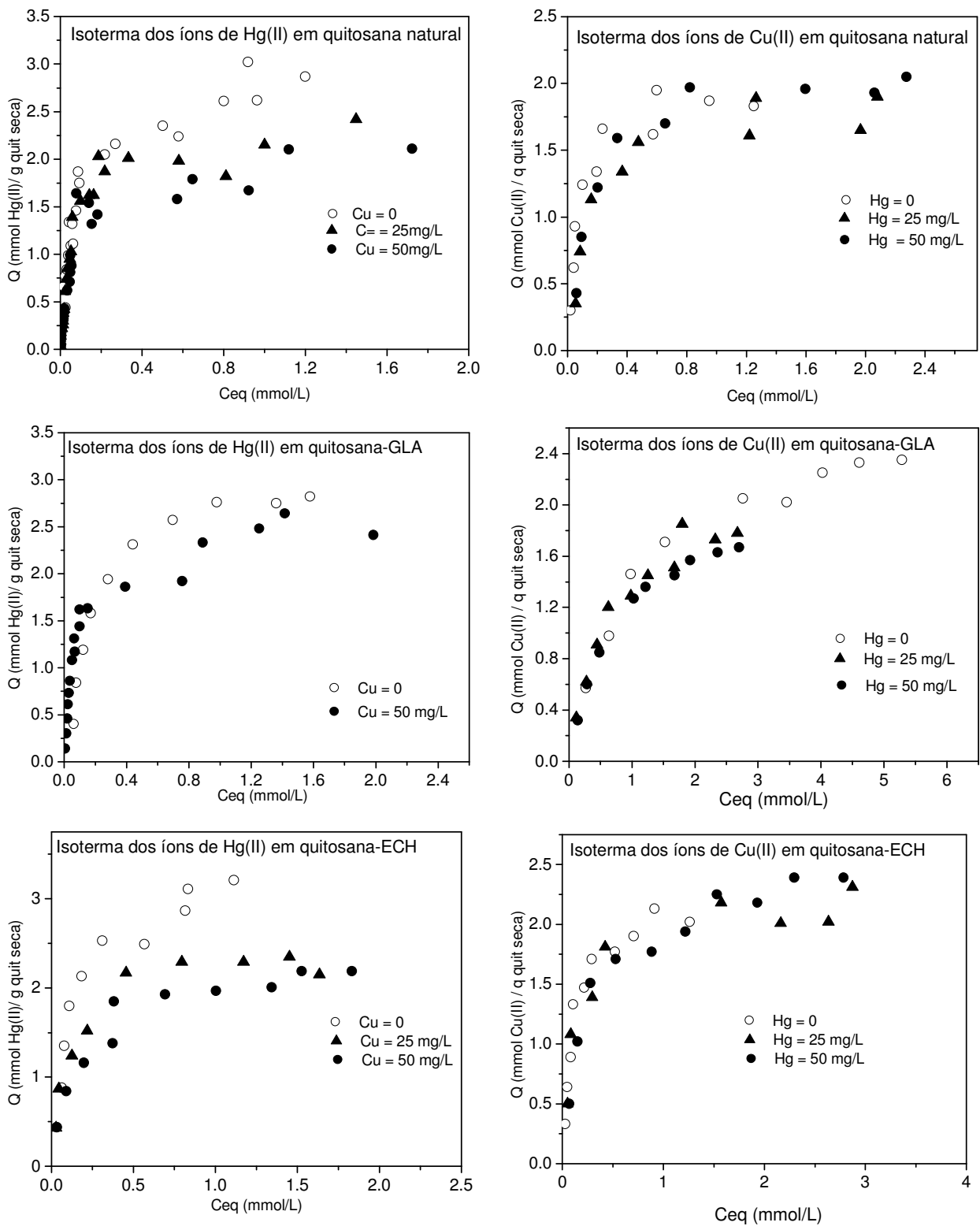
As isotermas multicomponentes de adsorção estão apresentadas na Figura 5.23 para os íons Cu(II) e Hg(II), em quitosana natural e em quitosanas reticuladas com glutaraldeído e epiclorigrina, respectivamente, e comparadas com aquelas obtidas com soluções simples. Pode-se observar que o aumento da concentração da espécie competitiva diminuiu a capacidade de adsorção da outra espécie, principalmente para os íons Hg(II). Este fato explica-se pela maior afinidade do adsorvente pelos íons Hg(II) que Cu(II), fazendo com que a presença de íons Cu(II) contribua negativamente na capacidade de adsorção.

Uma possível explicação para uma maior adsorção de Hg que Cu pode ser encontrada fazendo uma analogia entre a reação de hidrólise de um metal em solução e a reação entre metais e sítios protonados do adsorvente [221]. Neste caso, supondo-se um mecanismo de troca iônica, um íon de hidrogênio é retirado e trocado na solução, em ambas as reações.



onde  $Me$  é o metal pesado e  $S-H$  o sítio ativo na forma protonada.

De acordo com esta hipótese, se um metal pesado é muito ácido ele reagiria mais facilmente com o sítio protonado comparado ao metal pesado fracamente ácido. Considerando as constantes de hidrólise dos íons Cu(II) e Hg(II) ( $\log K_{Hg} = -2,601 > \log K_{Cu} = -8,64$ ) obtidas utilizando o sistema de dados do software *HYDRA* [152], pode-se observar a mesma ordem nos efeitos de interação para os sistemas binários aqui estudados. Em um sistema binário o íon mais ácido (Hg) é provavelmente menos afetado pela presença do outro metal menos ácido (Cu) e influencia mais fortemente as propriedades de adsorção. Deste modo, as constantes de hidrólises dos íons Cu(II) e Hg(II) explicam porque o íon Hg(II) é menos afetado pela presença de Cu(II).



**Figura 5.23**– Isotermas para os íons Cu(II) e Hg(II), sistemas binários, em quitosana natural e reticulada com glutaraldeído e epiclоридrina, respectivamente.

Embora os resultados indiquem uma maior afinidade do adsorvente pelos íons Hg(II) que Cu(II), mostrando que os íons de mercúrio são menos afetados pela presença de cobre que o contrário, não se pode afirmar com certeza, devido ao fato de não ter utilizado as mesmas razões molares para Cu e Hg. Neste trabalho, utilizou-se principalmente razões mássicas, adotando algumas concentrações estabelecidas pelas resoluções ambientais nacionais, como a resolução CONAMA N<sup>o</sup> 357 de 17/03/2005 [222].

Barriada *et al.* [39] estudaram o efeito de competição de cátions divalente – Cd(II), Mn(II), Zn(II), Ca(II), Cu(II) e Pb(II), sobre a adsorção de mercúrio em quitosana. Observaram que a capacidade de adsorção do mercúrio permanece praticamente inalterada com a presença de cátions divalentes a uma concentração muito maior que a de mercúrio. A presença de Cu(II) decresceu a capacidade de adsorção e a de Pb(II) aumentou. Este resultado pode ser explicado em função da especiação dos íons metálicos no pH estudado, o qual tem significativo efeito no mecanismo de adsorção. Como os íons Cu(II) tem um caráter menos ácido que os íons Hg(II), pode-se observar que as espécies de cobre podem formar ligações covalente mais facilmente, contribuindo para a competição aos sítios de adsorção com as espécies de mercúrio.

Li *et al.* [223] estudaram o efeito da coexistência de diferentes íons (Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) sobre a adsorção de cobre em quitosana. A presença dos íons de Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> não afetou a capacidade de adsorção, indicando que o mecanismo de adsorção não é predominantemente por atração eletrostática, mas principalmente por quelação. Observou-se ainda marcada competição com a presença de íons de Ni<sup>2+</sup>, indicando a versatilidade do adsorvente para remover diferentes íons metálicos.

Huang *et al.* [62] estudaram a seletividade de diferentes espécies metálicas Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II), Hg(II) e Ca(II) em esferas de quitosana e alginato de cálcio. A quitosana apresentou a seguinte ordem de seletividade Cu > Hg > Pb > Cd > Ni. Alginato de cálcio foi comparativamente mais efetivo na remoção de Pb, Ni e Cd. Neste trabalho também investigou-se o efeito de íons complexantes, como o complexo de cianeto de níquel. Ni(II) pode complexar fortemente com CN<sup>-</sup>, como Ni(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup> ou NiH(CN)<sub>4</sub><sup>-</sup>, de modo que sua distribuição é função principalmente da razão molar cianeto/níquel. Aumentando a razão cianeto/níquel aumenta a concentração de complexos aniônicos e decresce a capacidade de complexação em alginato de cálcio. Este fenômeno ocorre porque a maior parte dos grupos funcionais no alginato de cálcio possui uma carga negativa (COO<sup>-</sup> ou O<sup>-</sup>) a pH 5, gerando uma força repulsiva com complexo aniônico de níquel. Já

para a quitosana, a capacidade de complexação de níquel aumenta quando aumenta a fração dos complexos cianeto-níquel, devido à afinidade dos grupos amino protonados da quitosana a  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  ou  $\text{NiH}(\text{CN})_4^-$  ser maior que a afinidade aos íons  $\text{Ni}^{2+}$ .

Baba *et al.* [224] estudaram um derivado da quitosana que continha piridina e observaram que este material pode efetivamente adsorver metais preciosos como Pd(II), Pt(IV) e Au(III) a partir de uma solução de ácido clorídrico. Entretanto, observaram baixa capacidade de adsorção em altas concentrações de ácido clorídrico, visto que o material pode adsorver Cu(II), Ni(II) e Cd(II). Nas mesmas condições eles testaram um derivado sulfurado de quitosana e observaram que somente Pd(II), Pt(IV) e Au(III) eram adsorvidos apresentando uma maior seletividade que o derivado da quitosana que continha piridina. A mesma tendência foi observada por Fujiwara *et al.* [225] para uma resina de quitosana reticulada.

Tang *et al.* [226] estudaram as propriedades de adsorção e seletividade para Pd(II), Au(III), Pt(IV), Ag(I), Cu(II), e Hg(II) em derivados de quitosana modificados com funções éter (benzo-21-crown-7). Os resultados experimentais mostraram que estes adsorventes não somente possuem uma boa capacidade de adsorção para íons de metais nobres [Pd(II), Au(III), Pt(IV) e Ag(I)], mas também apresentam uma alta seletividade para a adsorção de paládio com a coexistência de Cu(II) e Hg(II). Este material adsorve mercúrio e não adsorve Cu(II) em sistemas aquosos contendo Pd(II), Cu(II) e Hg(II). Deste modo, este material poderia ser aplicado na separação ou concentração de Pd(II) em um sistema aquoso contendo Cu(II) e Hg(II).

#### 5.3.2.1 – Modelagem do Equilíbrio de Adsorção Multicomponente

As isotermas de adsorção foram modeladas utilizando os modelos Langmuir Estendido e Teoria da Solução Adsorvida Ideal (IAST). Para cálculo utilizando o modelo de Langmuir Estendido utilizou-se a Equação (3.8), iterativamente. Esta solução pode ser feita utilizando somente os parâmetros dos componentes puros, a concentração inicial e a razão massa do adsorvente e volume da solução. Assim determinam-se a concentração de equilíbrio da fase fluida e a quantidade adsorvida, tanto para mercúrio como para cobre. Foram utilizados neste caso tanto as relações de equilíbrio como os balanços de massa do sistema.

Para obtenção das isotermas de equilíbrio multicomponente utilizavam-se a concentração inicial de uma espécie variável e da outra constante. Neste caso, utilizou-se

uma média da concentração inicial da espécie constante, visto que para cada um dos sistemas havia uma pequena variação, em função das variações na diluição das amostras. Utilizou-se também um valor médio para razão<sub>massa</sub> do adsorvente e volume da solução, em função das pequenas variações em cada sistema.

Além da utilização somente dos parâmetros de componentes puros, foram determinados também os parâmetros  $Q_{\max}$  e  $K$  utilizando os dados experimentais multicomponentes de adsorção. Para obtenção dos parâmetros monocomponentes utilizados, os dados experimentais de mistura utilizaram-se todos os dados de adsorção em mistura para cada um dos adsorventes e minimizou-se a seguinte função objetivo:

$$F_{obj} = \sum_{i,j}^N |C_{i,j}^{exp} - C_{i,j}^{calc}| + \sum_{i,j}^N |Q_{i,j}^{exp} - Q_{i,j}^{calc}| \quad (5.3)$$

$i$  = componente e  $j$  = ponto experimental

Os resultados de equilíbrio de adsorção foram também modelados pela teoria IAS. Este modelo traz a vantagem de ser termodinamicamente consistente sem necessariamente especificar as formas funcionais das isotermas dos componentes puros. Utilizou-se o caso C, descrito na revisão bibliográfica, onde nenhuma condição de equilíbrio é conhecida, mas sim a concentração inicial de cada espécie em solução e a massa do adsorvente por volume da solução. Como para o modelo de Langmuir Estendido, utilizaram-se os parâmetros de Langmuir dos componentes puros e estimados a partir dos dados de mistura, minimizando-se a função objetivo da Equação 5.3. Os parâmetros obtidos pela minimização da função objetivo, tanto para o modelo estendido de Langmuir como para o modelo IAST, para as espécies de mercúrio e cobre são mostrados nas Tabelas 5.11 e 5.12, respectivamente. Pode-se observar que os resultados da função objetivo foram minimizados utilizando os parâmetros multicomponentes.

As Figuras 5.24, 5.25 e 5.26 mostram as isotermas de adsorção multicomponente para os íons Hg(II) e Cu(II) em membranas de quitosana natural e reticuladas com glutaraldeído e epícloridrina, respectivamente, preditos pelo modelo IAST utilizando somente os parâmetros dos componentes puros. Pode-se observar que os pontos experimentais não estão dispersos em todo o domínio do modelo, estando localizados principalmente em regiões de baixas concentrações de equilíbrio. Isto indica que toda espécie metálica era adsorvida, não chegando possivelmente em uma região de saturação, especialmente para os íons de Hg.

É possível que a presença dos íons de cobre na mistura tenha um efeito mais significativo na adsorção de mercúrio que a presença de mercúrio na adsorção de cobre, embora não possamos afirmar com certeza por não termos trabalhado nas mesmas razões molares.

As isotermas ajustadas ao modelo de Langmuir Estendido são mostradas nas Figuras 5.27, 5.28 e 5.29, para quitosana natural e reticuladas, e ajustadas ao modelo IAST nas Figuras 5.30, 5.31 e 5.32. Pode-se observar que os dados experimentais são melhor representados pelos modelos utilizando os parâmetros obtidos pelos dados experimentais de mistura.

Observa-se uma super estimacão do modelo utilizando os dados experimentais monocomponentes, principalmente para os íons de Cu, possivelmente pelo fato do modelo assumir idealidade da mistura. Esta hipótese não considera as interações das espécies de Cu-Cu, Hg-Hg ou Cu-Hg e Hg-Cu.

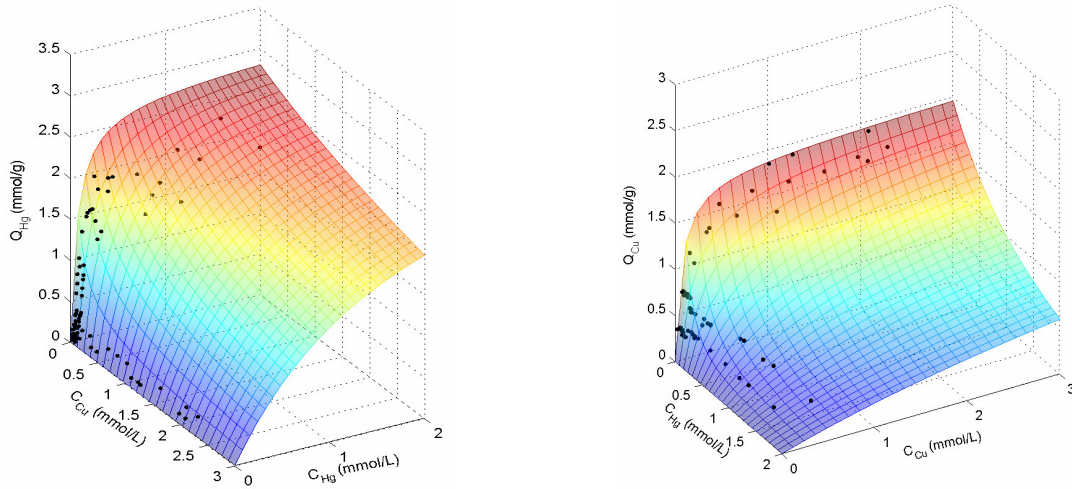
**Tabela 5.11** - Parâmetros dos íons Cu(II) e Hg(II) obtidos pelo ajuste do modelo de Langmuir Estendido aos dados experimentais de mistura

	Modelo de Langmuir					
	COBRE		MERCÚRIO		Função Objetivo	
	$Q_{\max Cu}$ (mmol.g <sup>-1</sup> )	$K_{Cu}$ (L.mmol <sup>-1</sup> )	$Q_{\max Hg}$ (mmol.g <sup>-1</sup> )	$K_{Hg}$ (Lmmol <sup>-1</sup> )	Inicial	Final
Quitosana Natural	1,95	5,93	2,56	17,22	18,25	10,54
Quitosana-GLA	3,04	0,61	2,48	23,66	16,82	7,44
Quitosana-ECH	2,39	8,52	2,83	8,04	12,88	9,10

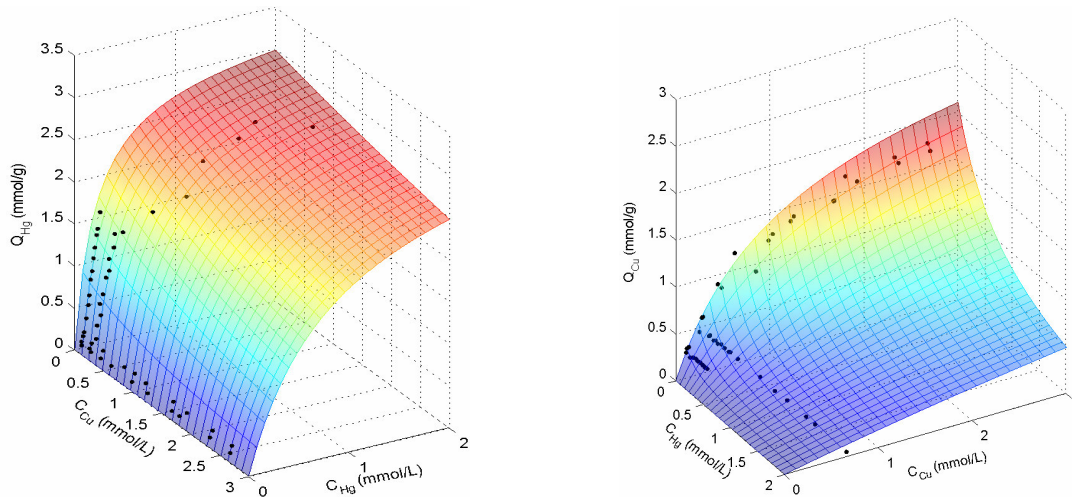
**Tabela 5.12** - Parâmetros dos íons Cu(II) e Hg(II) obtidos pelo ajuste do modelo IAST aos dados experimentais de mistura

	Modelo IAST					
	COBRE		MERCÚRIO		Função Objetivo	
	$Q_{\max Cu}$ (mmol.g <sup>-1</sup> )	$K_{Cu}$ (L.mmol <sup>-1</sup> )	$Q_{\max Hg}$ (mmol.g <sup>-1</sup> )	$K_{Hg}$ (Lmmol <sup>-1</sup> )	Inicial	Final
Quitosana Natural	2,17	5,05	2,46	16,33	22,37	11,34
Quitosana-GLA	2,67	0,87	2,49	26,06	16,32	7,63
Quitosana-ECH	2,41	9,61	2,72	9,03	15,80	9,56

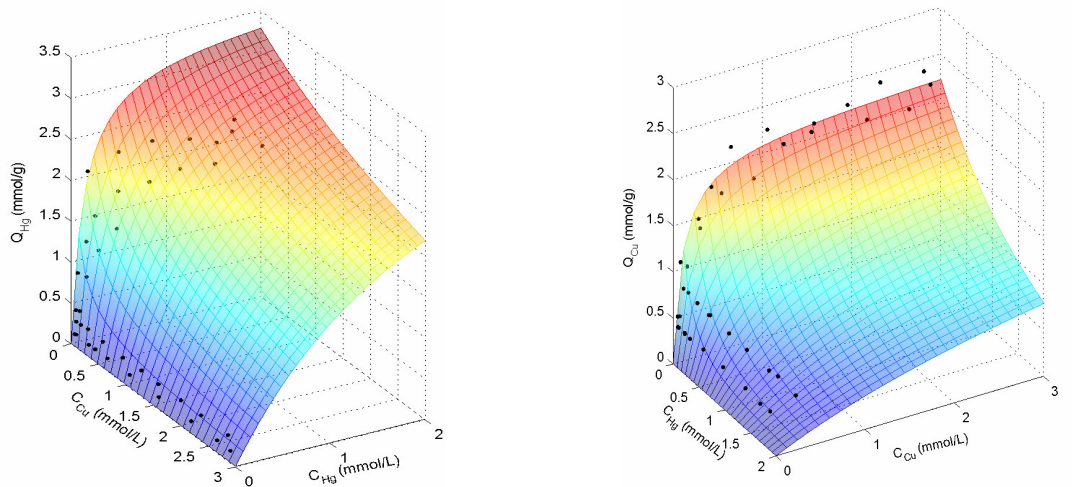




**Figura 5.24** – Isothermas de adsorção de mistura dos íons Hg(II) e Cu(II) em membranas de quitosana natural preditas pela teoria IAS usando somente os dados de adsorção monocomponente



**Figura 5.25**– Isothermas de adsorção de mistura dos íons Hg(II) e Cu(II) em membranas de quitosana reticuladas com glutaraldeído preditas pela teoria IAS usando somente os dados de adsorção monocomponente



**Figura 5.26** – Isothermas de adsorção de mistura dos íons Hg(II) e Cu(II) em membranas de quitosana reticuladas com epicloridrina preditas pela teoria IAS usando somente os dados de adsorção monocomponente

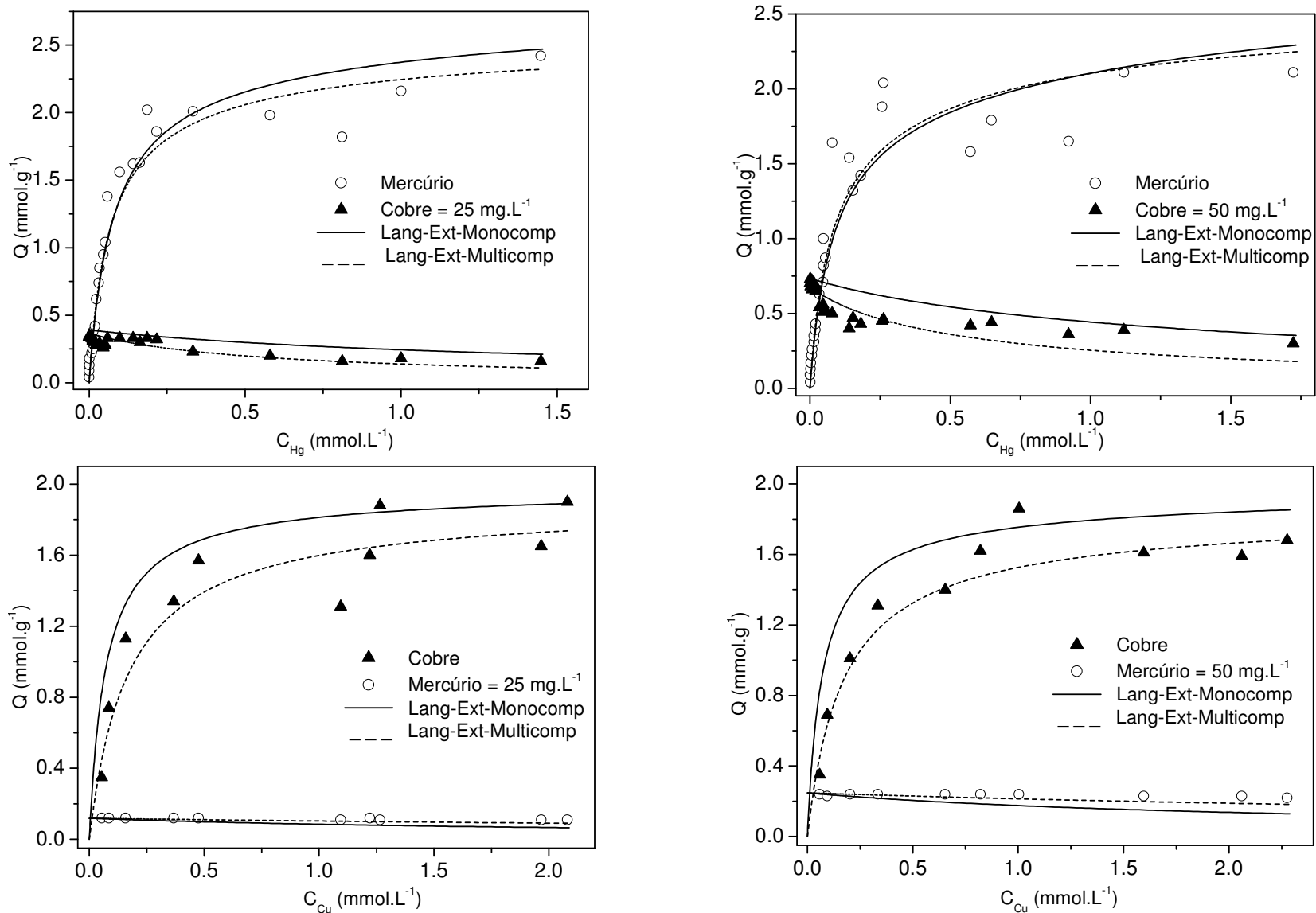


Figura 5.27 - Modelo de Langmuir Estendido, utilizando dados de componentes puros e de mistura, ajustado às isotermas para as membranas de quitosana natural

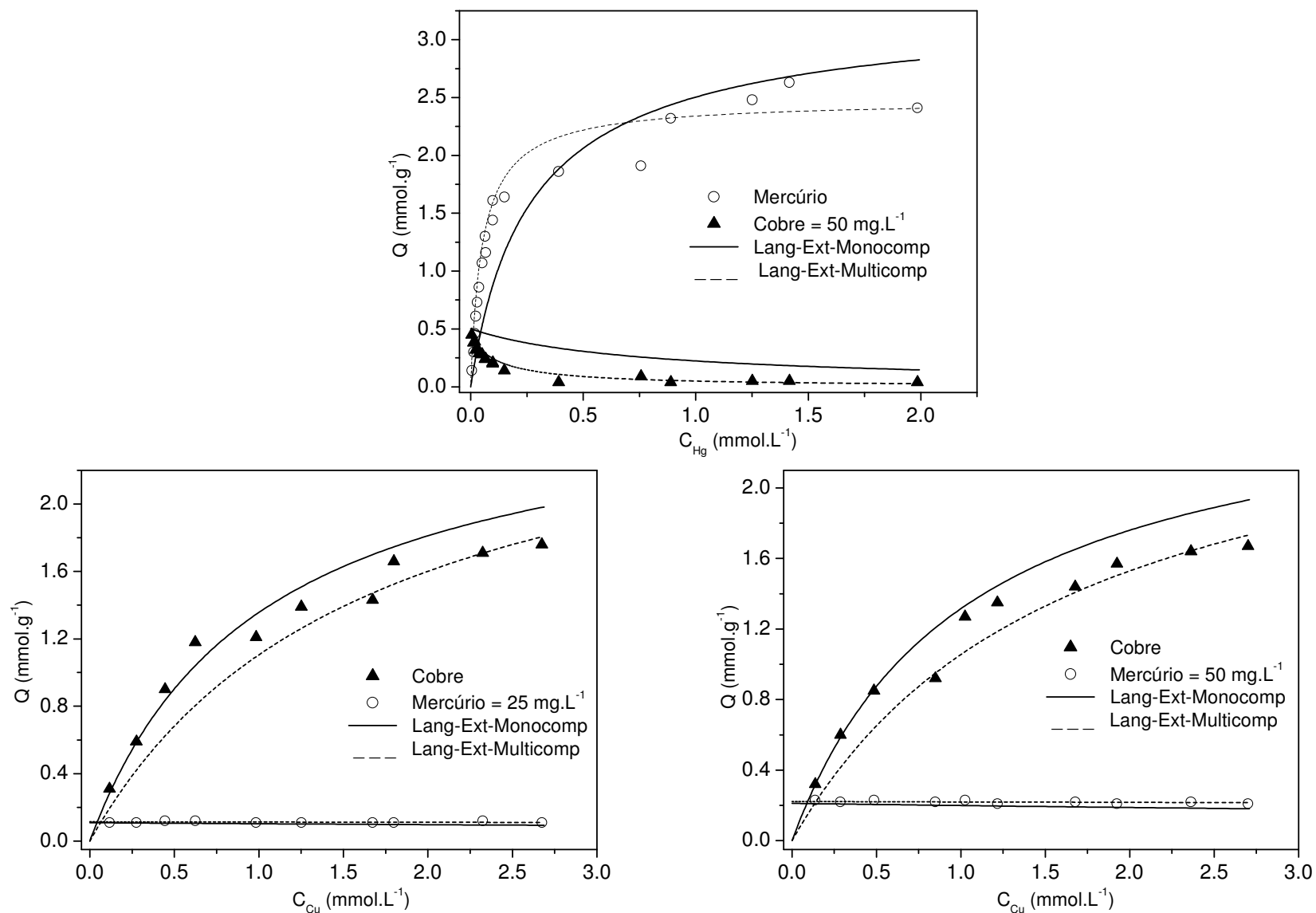


Figura 5.28 - Modelo de Langmuir Estendido, utilizando dados de componentes puros e de mistura, ajustado às isotermas para as membranas de quitosana reticuladas com glutaraldeído

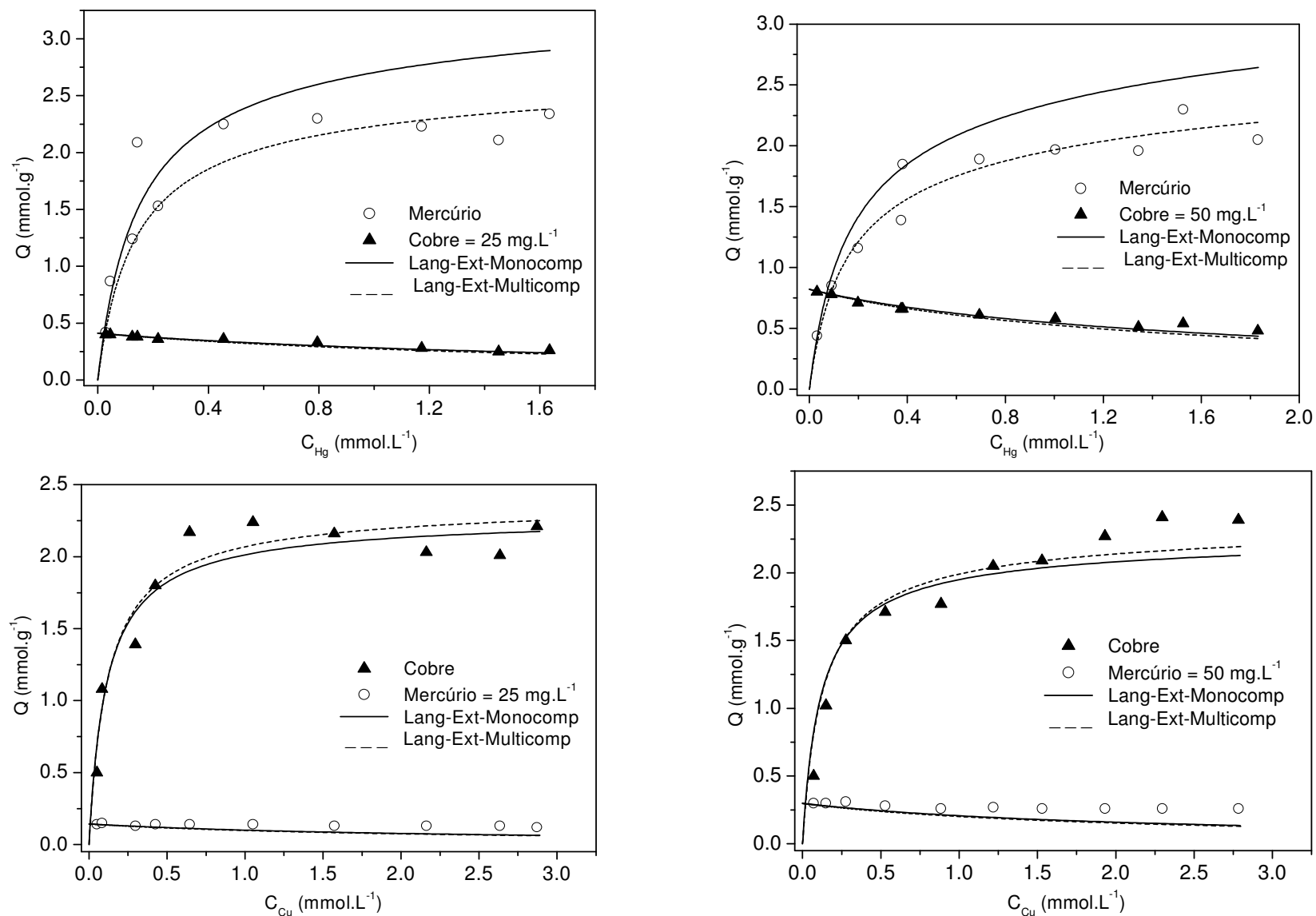


Figura 5.29 -Modelo de Langmuir Estendido, utilizando dados de componentes puros e de mistura, ajustado às isothermas para as membranas de quitosana reticuladas com epícloridrina

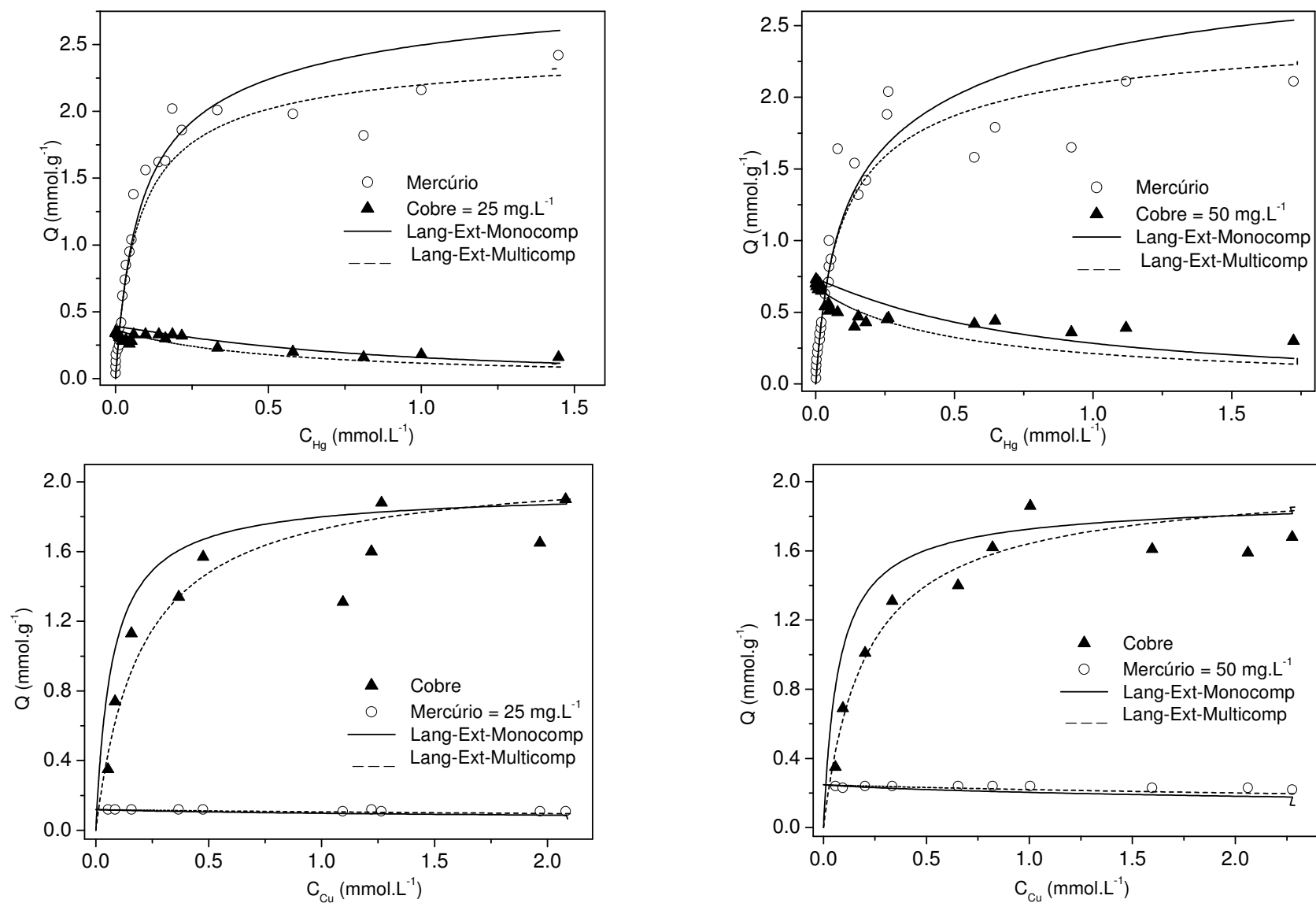


Figura 5.30 - Modelo IAST, utilizando dados de componentes puros e de mistura, ajustado às isothermas para as membranas de quitosana natural

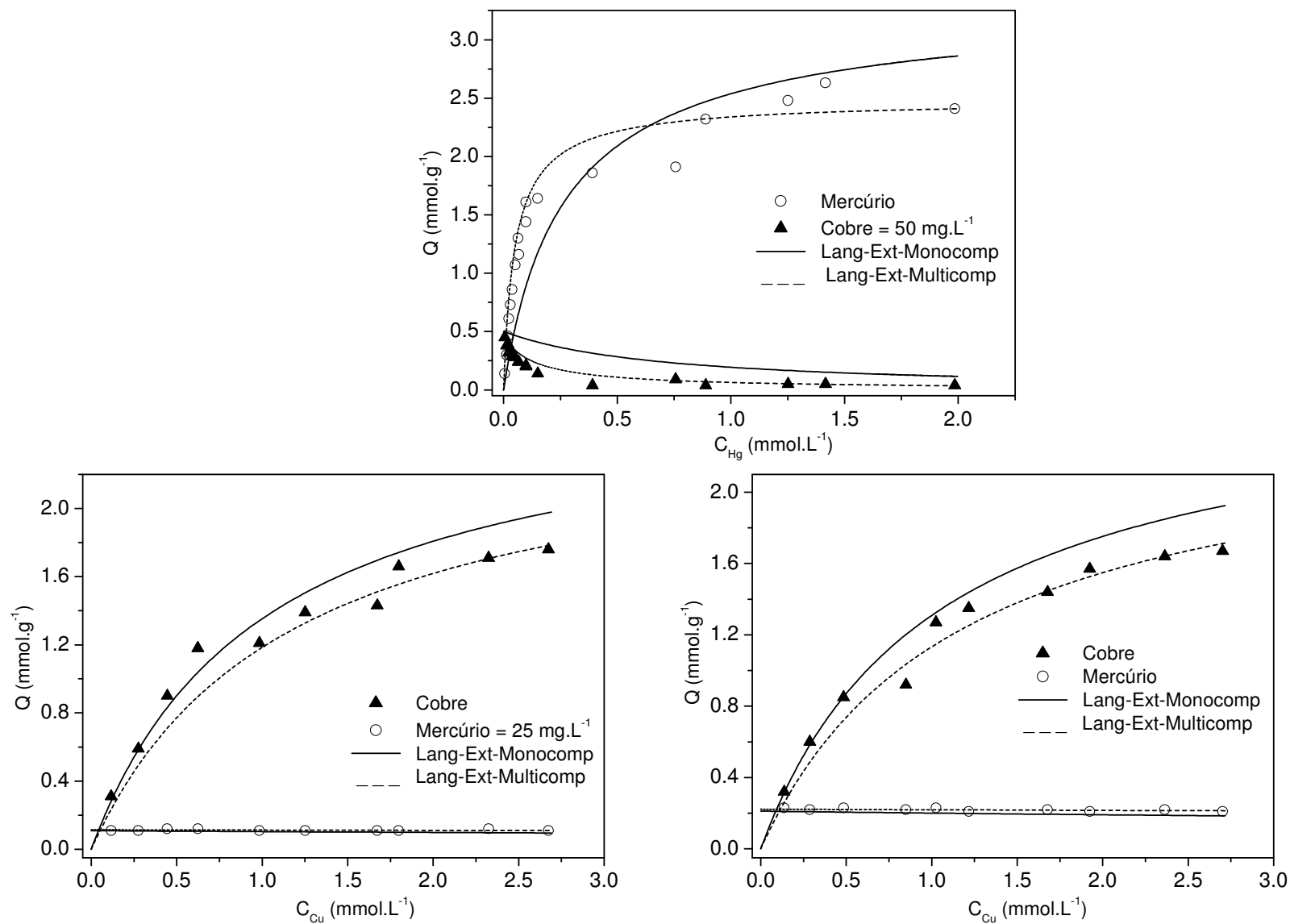


Figura 5.31 - Modelo IAST, utilizando dados de componentes puros e de mistura, ajustado às isothermas para as membranas de quitosana reticuladas com glutaraldeído

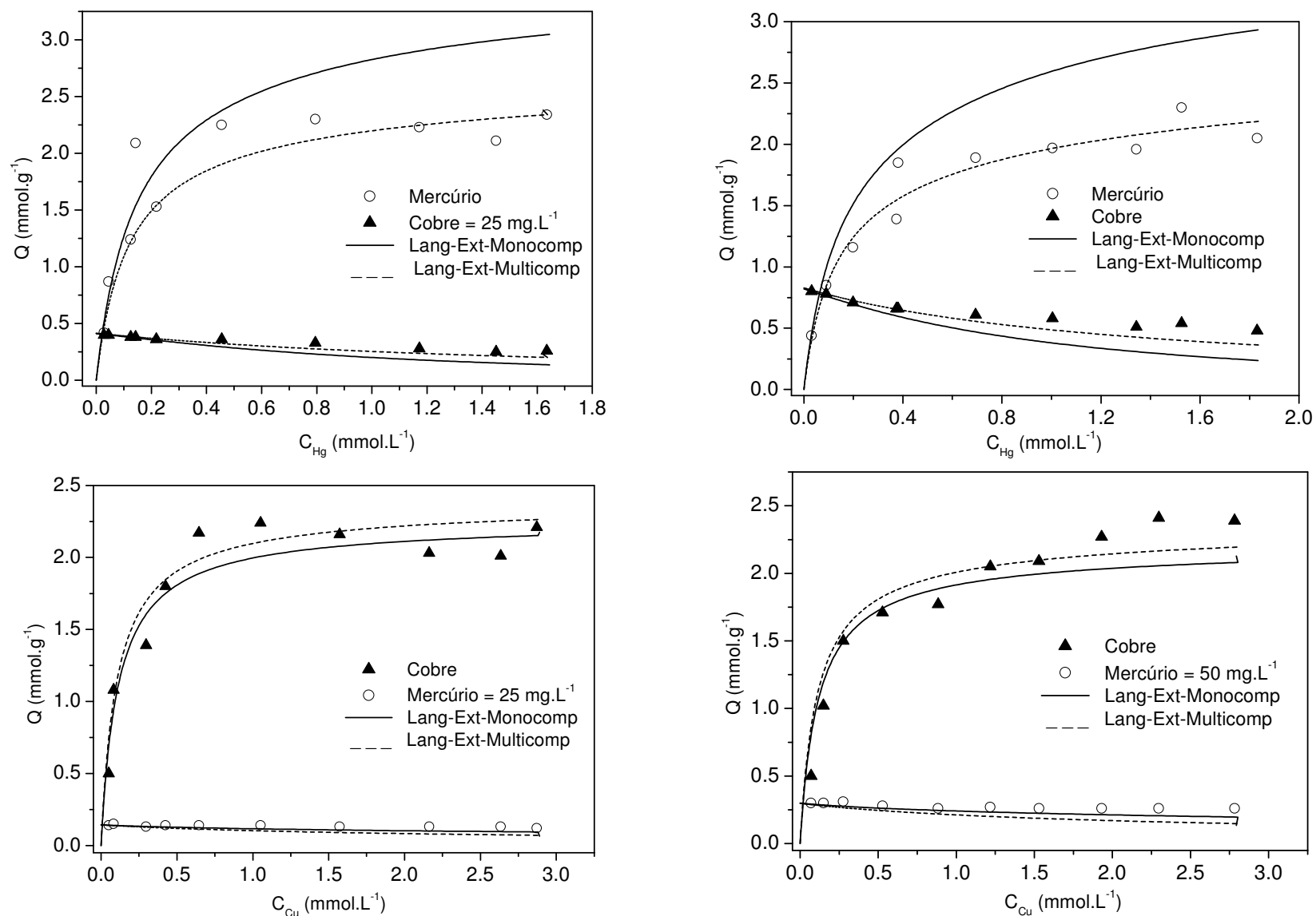


Figura 5.32 - Modelo IAST, utilizando dados de componentes puros e de mistura, ajustado às isothermas para as membranas de quitosana reticuladas com epicloridrina

### **5.3.3 – Cinética de Adsorção**

Para a compreensão de um processo de adsorção é importante conhecer tanto suas propriedades de equilíbrio como sua cinética. É importante determinar como as taxas de adsorção dependem da concentração dos adsorbatos em solução e como essas taxas são afetadas pela capacidade de adsorção ou pelas características do adsorvente em termos de cinética.

A cinética de adsorção pode ser controlada por várias etapas, incluindo processos de difusão e interação. Três etapas podem ser enumeradas e aplicadas para remoção de íons metálicos, como: (i) difusão dos íons à superfície externa do adsorvente (podendo ser limitada por efeitos de filme na superfície do adsorvente), (ii) difusão intraparticular, ou seja, a transferência dos íons metálicos da superfície aos sítios ativos, e (iii) interação química (adsorção dos íons metálicos sobre os sítios ativos, via quelação, troca-iônica ou complexação) [90]. Determinar qual destas etapas é limitante ao fenômeno de adsorção é importante.

A forte afinidade entre as espécies metálicas e o adsorvente leva a um rápido decréscimo na concentração e este decréscimo resulta em uma perda no gradiente de concentração. Assim, o fluxo de transferência de massa entre o líquido e o sólido é reduzido e a taxa global do processo é diminuída, visto que o gradiente de concentração é a força motriz da transferência de massa externa. O processo de adsorção pode ser dividido em dois estágios, o primeiro sendo rápido, controlado pelo transporte de massa do filme líquido para a superfície do adsorvente, e um segundo mais lento, controlado pela difusão do adsorbato dentro do sólido adsorvente.

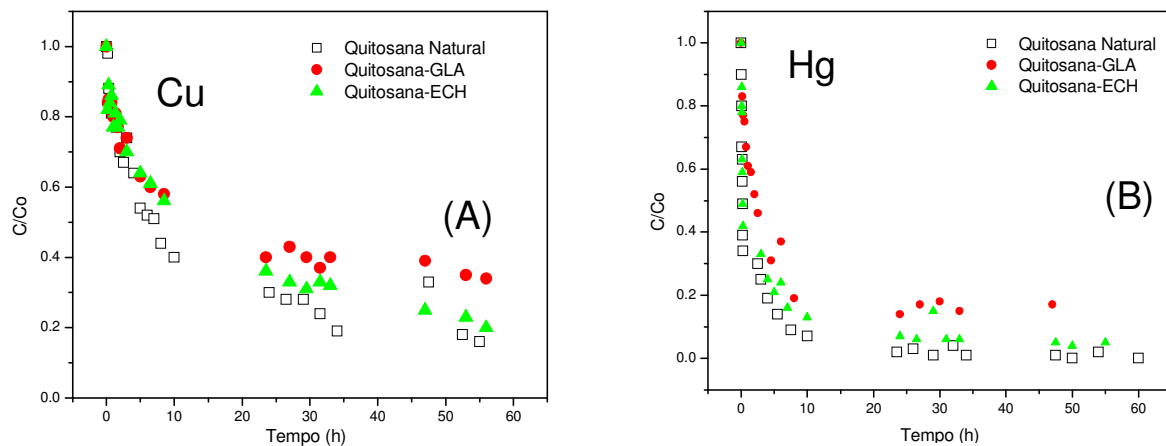
#### **5.3.3.1 – Cinética de adsorção monocomponente dos íons Cu(II) e Hg(II)**

As Figuras 5.33 (a) e (b) mostram a variação da concentração adimensional em função do tempo para os íons Cu(II) e Hg(II) em quitosana natural e em quitosana reticulada, a uma concentração inicial de cobre(II) ou de mercúrio(II) de 15 mg.L<sup>-1</sup>. Pode-se observar que a cinética de adsorção é bastante rápida no início, tendendo a um estado de equilíbrio com o decorrer do tempo, principalmente para os íons Hg(II). Para o cobre observa-se que há um maior gradiente de concentração mesmo em uma região mais próxima a saturação do adsorvente, indicando que o adsorbato penetra e se difunde na partícula do adsorvente. A segunda etapa é caracterizada por um decréscimo mais lento no gradiente de



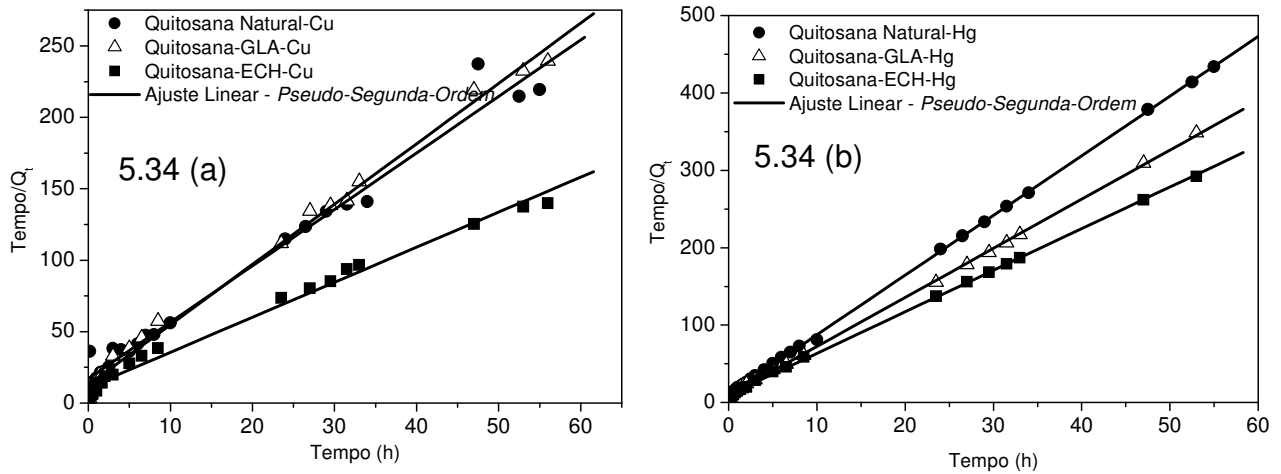
concentração. Deste modo pode-se supor que a difusão intraparticular seja mais significativa para os íons Cu(II) que Hg(II).

Pode-se observar que a reticulação diminui a taxa de adsorção para os íons Cu(II) e Hg. Colombani-Bosinco [227] mostrou que a reticulação provocou uma diminuição da rede polimérica causando uma diminuição na mobilidade das cadeias do polímero, de modo que as limitações difusionais causadas por este processo são responsáveis pelo aumento do tempo necessário para atingir o equilíbrio.

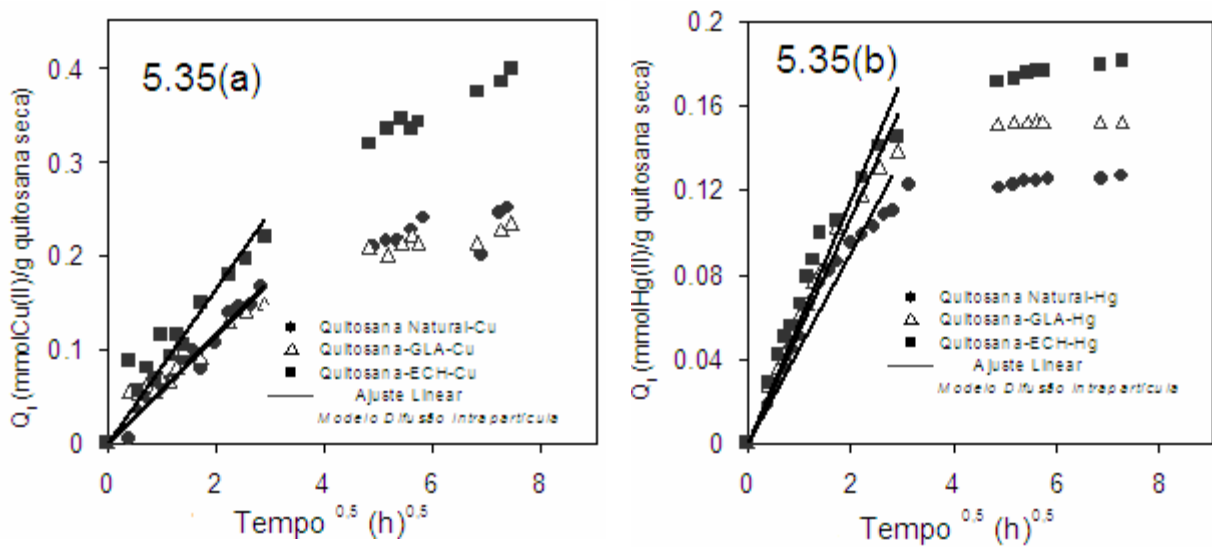


**Figuras 5.33** – Cinéticas de adsorção para os íons Cu(II) (A) e Hg(II) (B), a uma concentração inicial de 15 mg/L em sistemas monocomponentes, nos três diferentes materiais.

As curvas cinéticas de adsorção foram ajustadas aos modelos *pseudo-primeira-ordem*, *pseudo-segunda-ordem* e difusão intrapartícula, como descrito pelas Equações 3.49, 3.52, 3.53, respectivamente. Para o *pseudo-primeira-ordem* foi plotado  $\log(Q_e - Q_t)$  versus  $t$ , usando  $Q_e$  obtido da equação de Langmuir. O valor de  $Q_e$  foi iterativamente, até que o valor obtido no ajuste cinético fosse similar àquele obtido pelas isotermas de equilíbrio. No caso do *pseudo-segunda-ordem* foi plotado  $t/Q_t$  versus  $t$  e para o modelo de difusão intrapartícula foi plotada a quantidade adsorvida em função do tempo  $Q_t$  versus  $t^{0,5}$ . As Figuras 5.34 (a) e (b), 5.35 (a) e (b), mostram a aplicação dos modelos *pseudo-segunda-ordem* e difusão intrapartícula para os íons Cu(II) e Hg(II) em quitosana natural e reticuladas, respectivamente. O modelo *pseudo-primeira-ordem* não descreveu os resultados experimentais e os gráficos não são apresentados. As constantes das taxas de adsorção  $K_1$ ,  $K_2$  e  $K_i$  foram determinadas usando-se os gráficos e as Tabelas 5.13 e 5.14 apresentam seus valores e os coeficientes de correlação  $R^2$ , obtidos pelo método dos mínimos quadrados.



Figuras 5.34 - Cinética de adsorção ajustadas ao modelo linear pseudo-segunda-ordem para Cu (a) e Hg (b).



Figuras 5.35 - Cinética de adsorção ajustadas ao modelo linear difusão intrapartícula para Cu (a) e Hg (b).

Tabela 5.13 – Constantes da taxa de adsorção para os íons Cu(II) e seus correspondentes coeficientes de correlação R<sup>2</sup> para os três modelos cinéticos de adsorção

Cu(II)	Modelo pseudo-primeira-ordem				Modelo pseudo-segunda-ordem			Modelo difusão intrapartícula			
	C <sub>i</sub> <sup>0</sup> mmol /L	Q <sub>e</sub> mmol /g	K <sub>1</sub> × 10 <sup>3</sup> h <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	Q <sub>e</sub> mmol /g	K <sub>2</sub> g/ mmol.h	R <sup>2</sup>	K <sub>i,1</sub> × 10 <sup>2*</sup>	R <sub>1</sub> <sup>2</sup>	K <sub>i,2</sub> × 10 <sup>3*</sup>	R <sub>2</sub> <sup>2</sup>
Quitosana Natural	15	1,96	8,77	0,90	0,25	0,91	0,99	5,77	0,97	9,88	0,56
Quitosana-GLA	15	2,75	5,16	0,83	0,24	1,40	0,98	5,80	0,85	8,37	0,64
Quitosana-ECH	15	2,23	9,60	0,85	0,41	0,55	0,99	8,20	0,88	27,78	0,96

**Tabela 5.14** – Constantes da taxa de adsorção para os íons Hg(II) e seus correspondentes coeficientes de correlação  $R^2$  para os três modelos cinéticos de adsorção

Hg(II)	<i>Modelo pseudo-primeira-ordem</i>				<i>Modelo pseudo-segunda-ordem</i>			<i>Modelo difusão intrapartícula</i>			
	$C_i^0$ mmol/L	$Q_e$ mmol/g	$K_1 \times 10^3$ $h^{-1}$	$R^2$	$Q_e$ mmol/g	$K_2$ g/mmol.h	$R^2$	$K_{i,1}$ $\times 10^{2*}$	$R_1^2$	$K_{i,2}$ $\times 10^{3*}$	$R_2^2$
Quitosana Natural	15	2,86	3,73	0,81	0,13	5,65	0,99	4,47	0,94	1,85	0,56
Quitosana-GLA	15	3,26	4,42	0,85	0,16	4,59	0,99	5,35	0,96	-	-
Quitosana-ECH	15	3,45	4,31	0,81	0,19	2,98	0,99	5,78	0,93	3,71	0,95

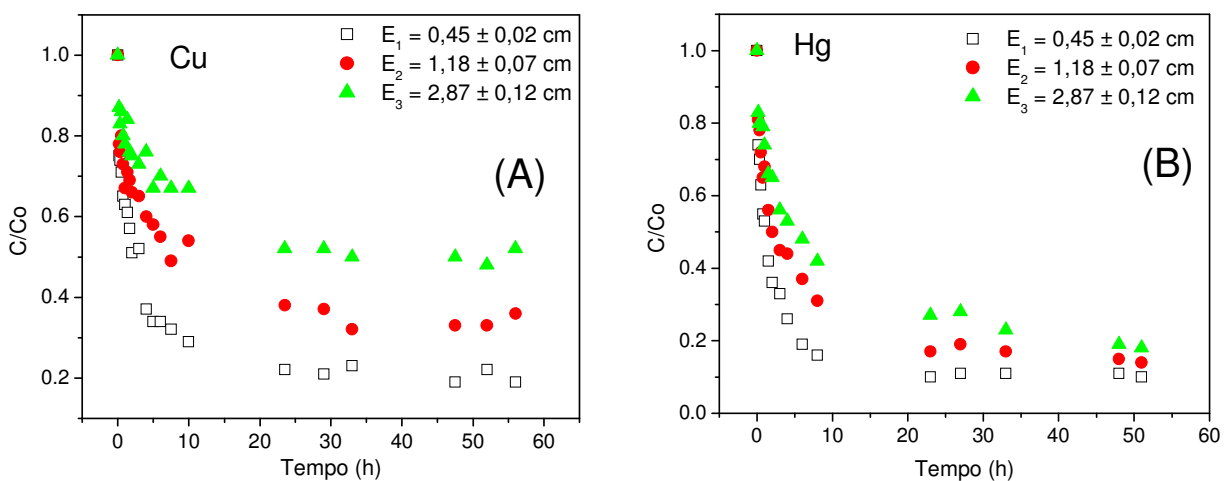
Pode-se observar que os valores de  $Q_e$  para os íons Cu(II) e Hg(II) obtidos pelo modelo *pseudo-primeira-ordem* estão bem próximos daqueles obtidos pelos dados de equilíbrio pelo modelo de Langmuir. O ajuste do modelo *pseudo-primeira-ordem* aos dados experimentais foi feito somente na parte inicial da curva onde tem-se uma cinética de adsorção mais rápida (Figuras 5.35 (a) e (b)), indicando que os dados de adsorção são bem representados somente na região onde a cinética de adsorção é rápida. Comportamentos similares foram observados por Lee *et al.* [228] para adsorção de corantes básicos em turfa. Este resultados indica que não é apropriado o uso deste modelo para correlacionar a cinética de adsorção das espécies metálicas no período inteiro de adsorção. Observa-se que as constantes das taxas de adsorção para os íons Cu(II) são maiores que para os íons Hg(II), o que não condiz com a cinética real, mostrando que este modelo não se adequa aos dados experimentais.

As constantes das taxas de adsorção obtidas pelo modelo *pseudo-segunda-ordem* são maiores para os íons Hg(II) que para os íons Cu(II), concordando com o resultado experimental observado. Observam-se, neste caso, excelentes coeficientes de correlação em todo o período de adsorção analisado. Este modelo tem sido frequentemente utilizado para descrever os dados experimentais de adsorção de mercúrio em carvão ativado [229], de chumbo e cádmio em biomassa *Aspergillus niger* [230], de cobre e chumbo em turfa [231] e do corante *Remazol Black B* em biomassa de *Rhizopus arrhizus* [232].

A modelagem dos dados experimentais usando o modelo de difusão intrapartícula mostrou a coexistência de duas regiões, as quais foram caracterizadas por duas constantes ( $K_{i,1}$  e  $K_{i,2}$ ). Os valores das constantes da taxa de adsorção são bem maiores na primeira região, indicando a contribuição de dois sucessivos e diferentes mecanismos,

principalmente para os íons Hg(II). Pode-se observar pelas curvas que há o aparecimento de uma região menos linear no início da curva, seguida de uma região linear, principalmente para os íons de mercúrio. Deste modo as diferentes seções nos gráficos pode estar associada a diferentes restrições físicas ou químicas, como efeito de filme, difusão intraparticular ou interação química. Para investigar se o mecanismo é controlado predominantemente por difusão, realizaram-se experimentos utilizando membranas de quitosana natural de diferentes espessuras, de modo a avaliar a contribuição da difusão intraparticular. Utilizaram-se membranas com três diferentes espessuras ( $\delta_1 = 0,45 \pm 0,02$  cm,  $\delta_2 = 1,18 \pm 0,07$  cm,  $\delta_3 = 2,87 \pm 0,12$  cm), mantendo constante a massa de quitosana e a concentração inicial das espécies de cobre(II) e mercúrio(II) ( $50 \text{ mg.L}^{-1}$ ).

As Figuras 5.36 (a) e (b) mostram as curvas de concentração adimensional em função do tempo para os íons Cu(II) e Hg(II) em membranas de quitosana natural com diferentes espessuras. Pode-se observar que a variação da espessura tem mais efeito para os íons Cu(II) que Hg(II), confirmando que o efeito de difusão intraparticular é mais significativo para os íons Cu(II). Embora tenhamos utilizado a mesma massa de adsorvente, observa-se para os íons de Cu(II) que os diferentes sistemas não tendem ao mesmo estado de equilíbrio, indicando a possibilidade de modificação do adsorvente pelos íons de cobre. Estes resultados estão consistentes com os apresentados nas Tabelas 5.13 e 5.14 para Cu e Hg. Pode-se observar que Cu(II) apresentou as constantes da taxa de adsorção para o modelo *pseudo-segunda-ordem* menores que os do Hg(II) e valores maiores para as constantes da taxa de adsorção para o modelo de difusão intrapartícula, indicando que a difusão externa (efeito de filme) é menos significativa que a difusão intrapartícula.



**Figuras 5.36** - Curvas de concentração adimensional em função do tempo para os íons Cu(II) (A) e Hg(II) (B) em membranas de quitosana natural sobre diferentes espessuras

### 5.3.3.2 – Cinética de adsorção multicomponente dos íons Cu(II) e Hg(II)

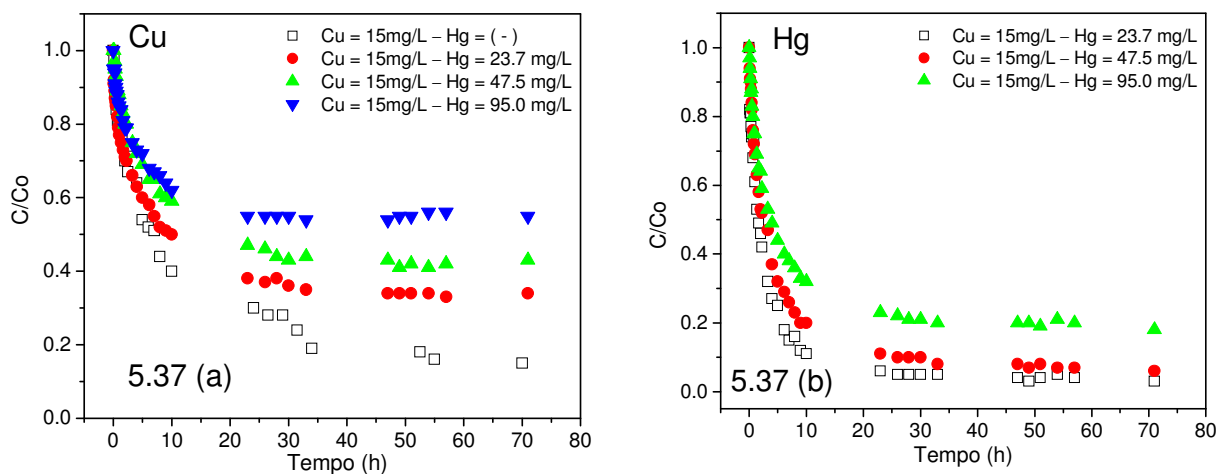
Objetivando compreender qual das etapas é limitante ao fenômeno de adsorção e ainda verificar a influencia na taxa de adsorção de uma espécie metálica na adsorção da outra, experimentos cinéticos de adsorção de misturas dos íons Cu(II) e Hg(II) em quitosana natural e reticulada foram realizados, conforme descritos na Tabela 4.1, tanto para sistema monocomponentes quanto misturas. As Figuras 5.37 (a) e (b) mostram as cinéticas de adsorção para os íons Cu(II) e Hg(II) (concentração de Cu(II) constante (15,0 mg/L) e concentração de Hg(II) variável – primeiro caso) em quitosana natural. Em seguida as Figuras 5.38 (a) e (b) mostram a cinéticas de adsorção para os íons Hg(II) e Cu(II) (segundo caso - onde a concentração dos íons Hg(II) é mantida constante e a de Cu(II) variável) em quitosana natural. A partir destes resultados é possível observar a influência do aumento da razão molar (Cu/Hg) ou (Hg/Cu) sobre a adsorção de uma das espécies.

Pode-se observar a influência da presença do segundo componente, quando a concentração inicial para os íons Cu(II) ou Hg(II) mantinha-se constante. Observou-se que a cinética do Hg(II) é sensivelmente mais rápida que a de Cu(II), como para os sistemas monocomponentes. Para os íons Hg(II), nas primeiras 24 h de adsorção o sistema já tinha adsorvido de 80 a 90% da concentração inicial, enquanto para os íons Cu(II) esse valor era, em média, de 60 a 70%.

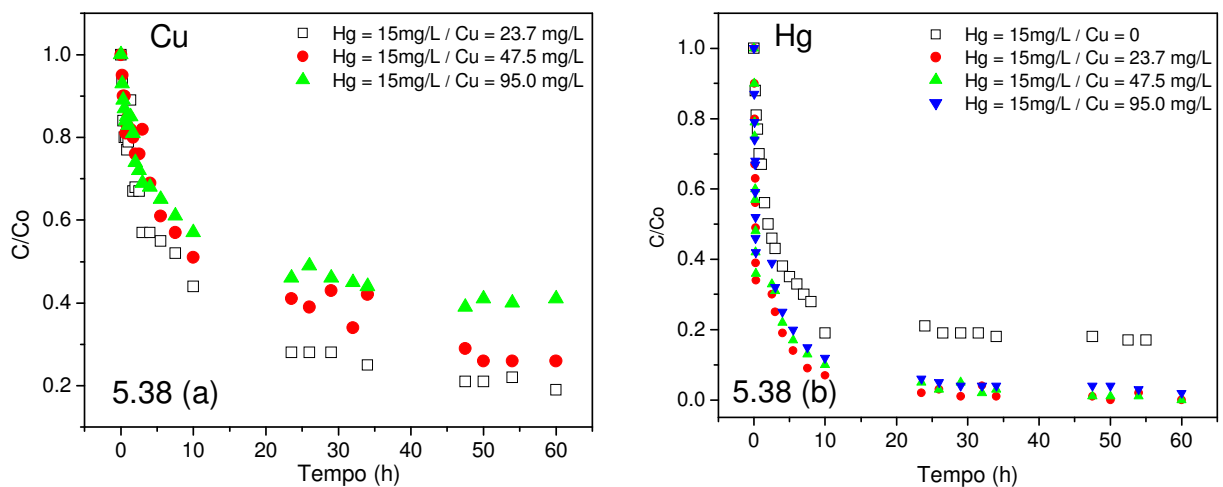
Pela Figura 5.37 (a) para os experimentos em mistura, observou-se que quanto maior a concentração inicial de Hg mais lenta a cinética de adsorção do Cu. Já um aumento na concentração inicial de Cu (5.38 (a)) não influenciou significativamente na cinética de adsorção de Hg. Estes resultados concordam com os de equilíbrio, os quais, foram explicados pelo caráter mais ácido dos íons Hg(II), que leva a ligá-los preferencialmente a bases fracas (como grupos amino). Pôde-se observar também o efeito do aumento da concentração para os íons Hg(II) e Cu(II) (23,7 mg/L para 95,0 mg/L- Figuras 5.37 (b) e 5.38 (a)). Ao aumentar a concentração inicial do soluto, diminuiu-se a taxa de adsorção, o que é explicado pelo fato de que os íons do soluto ocorrem em excesso para as partículas do adsorvente. Segundo Findon *et al.* [233] um aumento da concentração inicial resulta em uma ligeira diminuição na contribuição da difusão externa e um aumento mais pronunciado dos coeficientes de difusão intrapartícula. Estas variações de difusão intrapartícula podem ser interpretadas de várias maneiras: (a) mudanças ao nível de especiação metálica, (b) mecanismo de bloqueio dos poros [58] ou (c) uma modificação da difusão intraparticular influenciada pela densidade das espécies adsorvidas presentes no adsorvente [234].

Rorrer *et al.* [58] estudaram a adsorção de cádmio em esferas de quitosana e sugeriram que a uma baixa concentração metálica, o fluxo dos íons metálicos é fraco, o que provoca um acúmulo destes íons na entrada da rede porosa, seguida por um bloqueio destes poros. Já a uma mais alta concentração, o fluxo dos íons metálicos através da matriz porosa é mais elevado e permite evitar o acúmulo destes íons ao nível dos poros do adsorvente (gradiente mais importante). Este mecanismo pode explicar as diferenças de cinéticas de adsorção, particularmente aqueles íons metálicos que são caracterizados por um grande raio iônico ou hidratado.

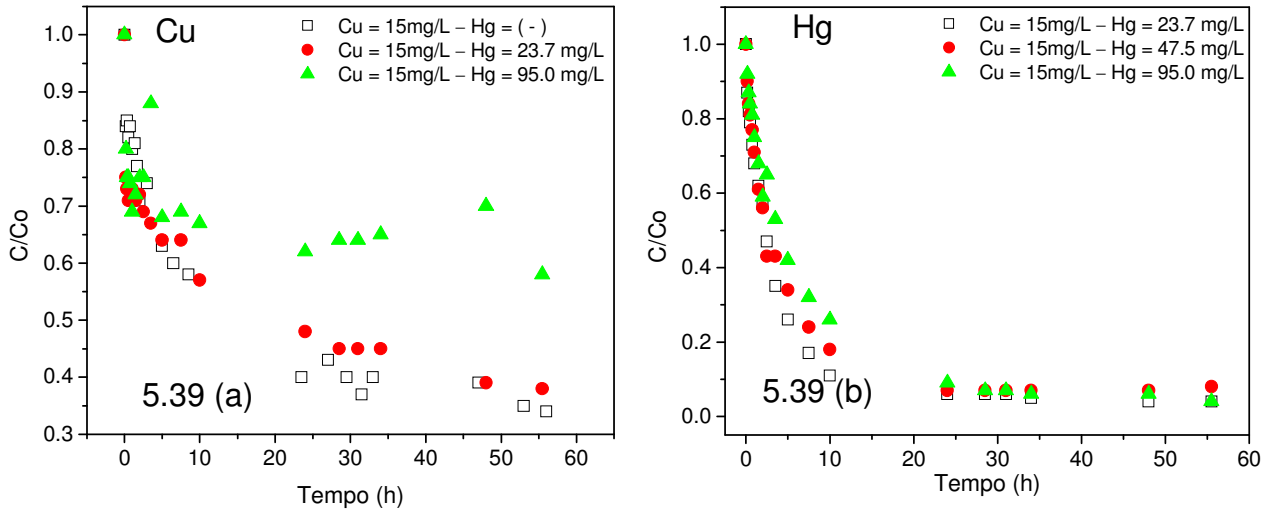
A Figuras 5.39 (a) e (b) e 5.40 (a) e (b) mostram as cinéticas de adsorção para os íons Cu(II) e Hg(II) (concentração de Cu e Hg constante e, variável, respectivamente) em quitosana reticulada com glutaraldeído.



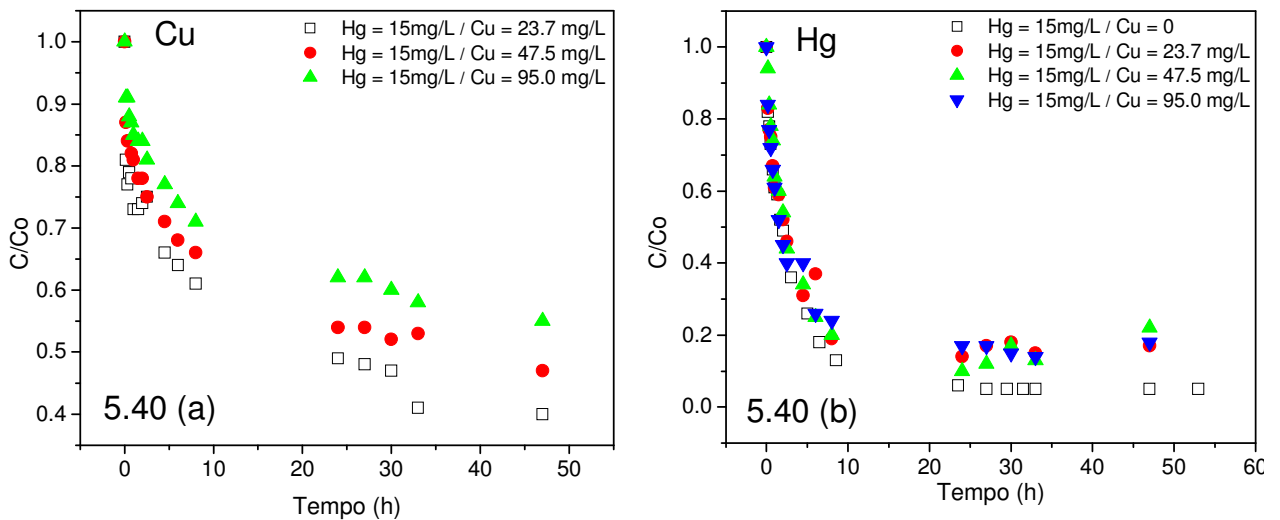
**Figura 5.37** – Variação da concentração adimensional em função do tempo para quitosana natural, com concentração inicial de Cu(II) constante (15,0 mg/L) (a) e Hg(II) variável (b).



**Figura 5.38** – Variação da concentração adimensional em função do tempo para quitosana natural, com concentração inicial de Hg(II) constante (15,0 mg/L) (a) e Cu(II) variável (b).

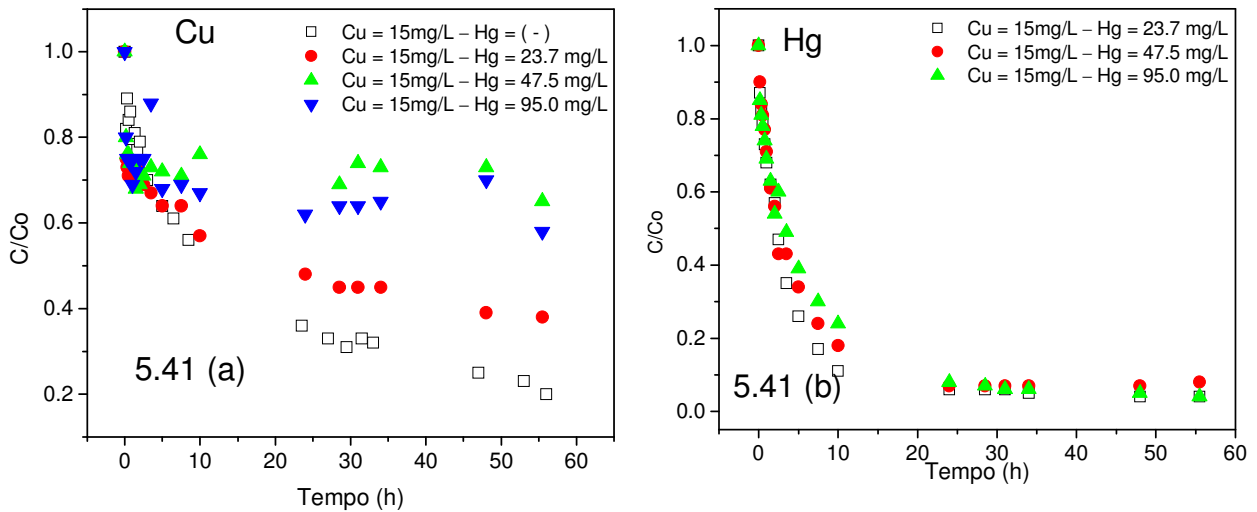


**Figura 5.39** – Variação da concentração adimensional em função do tempo para quitosana reticulada com glutaraldeído, com concentração inicial de Cu(II) constante (15,0 mg/L) (a) e Hg(II) variável (b).

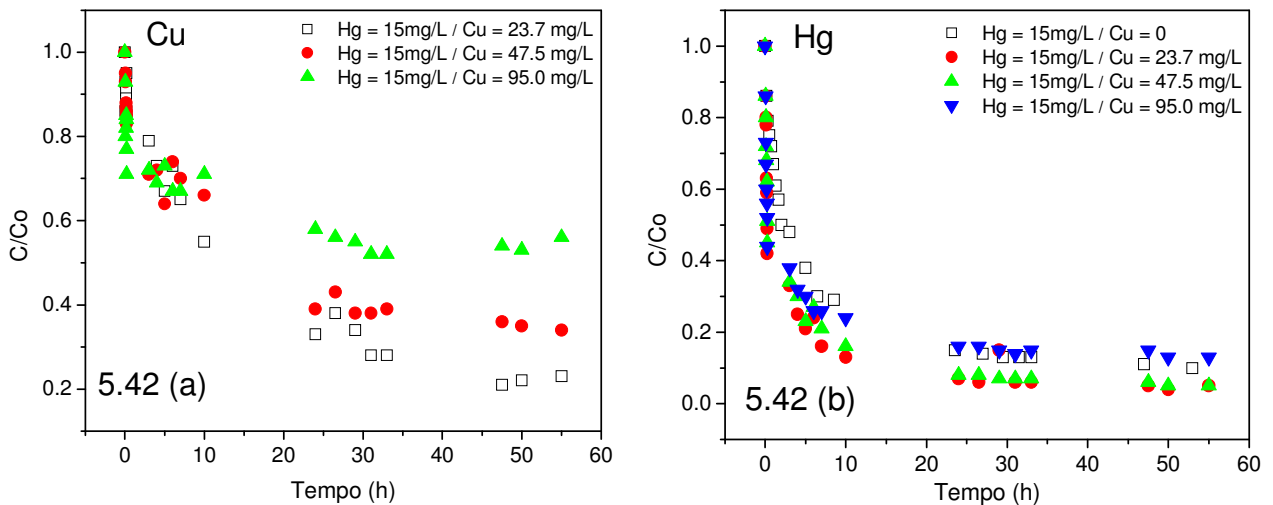


**Figura 5.40** – Variação da concentração adimensional em função do tempo para quitosana reticulada com glutaraldeído, com concentração inicial de Hg(II) constante (15,0 mg/L) (a) e Cu(II) variável (b).

As Figuras 5.41 (a) e (b) mostram as cinéticas de adsorção para os íons Cu(II) e Hg(II) (concentração de Cu(II) constante (15,0 mg/L) e concentração de Hg(II) variável – primeiro caso) em quitosana reticulada com epícloridrina. Em seguida, observam-se as cinéticas de adsorção para os íons Hg(II) e Cu(II) (Figuras 5.42 (a) e (b) - onde a concentração dos íons Hg(II) é mantida constante e a de Cu(II) variável). Em todos os casos é possível observar o efeito competitivo de um dos íons metálicos na adsorção do outro.



**Figura 5.41** – Variação da concentração adimensional em função do tempo para quitosana reticulada com epiclorigidrina, com concentração inicial de Cu(II) constante (15,0 mg/L) (a) e Hg(II) variável (b).



**Figura 5.42** – Variação da concentração adimensional em função do tempo para quitosana natural, com concentração inicial de Hg(II) constante (15,0 mg/L) (a) e Cu(II) variável (b).

### 5.3.4 – Dessorção dos Íons Cu(II) e Hg(II)

A possibilidade de regenerar o adsorvente utilizado constitui um parâmetro muito importante, de modo a limitar os custos do processo e recuperar os metais extraídos da fase fluida. Esta etapa deve obedecer a dois critérios principais:

- um elevado fator de concentração para os efluentes de metais pesados;
- reutilização do adsorvente por diferentes ciclos de adsorção – dessorção.

Este último critério implica que a dessorção não provoque danos ao adsorvente, quer seja ela de ordem física ou química.



A dessorção pode ainda ser um meio para melhorar a seletividade de recuperação, de modo a separar com mais eficácia mercúrio de cobre, desde que a partir dos resultados de adsorção é possível observar que a quitosana possui potencial para adsorver ambos os metais, tanto Cu(II) como Hg(II).

Seguiu-se inicialmente com a dessorção monocomponente de Cu(II) e Hg(II). Os experimentos de adsorção foram feitos conforme descritos no item 3.1.1, a uma concentração inicial de 100 mg/L das espécies metálicas. Os experimentos de dessorção foram feitos utilizando diferentes soluções eluentes, como uma solução ácida que não solubiliza a quitosana ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ )), soluções salinas ( $\text{NaCl}$  ( $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) e  $\text{KI}$  ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) – de modo a verificar a força iônica destas soluções na dessorção das espécies de Cu e Hg), e uma solução contendo um forte ligante de coordenação como a tiouréia ( $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ ), objetivando verificar o efeito de complexação. Estes experimentos seguiam com outro ciclo de adsorção, nas mesmas condições do ciclo anterior. Um parâmetro bastante importante a considerar, principalmente após a dessorção com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , era o pH da membrana. As membranas eram exaustivamente lavadas com uma solução alcalina fraca, objetivando a neutralização do material.

A Figuras 5.43 mostra os resultados de dessorção para os íons Cu(II) e Hg(II) em membranas de quitosana natural (A) e (B), reticuladas com glutaraldeído (C) e (D) e epícloridrina (E) e (F), respectivamente.

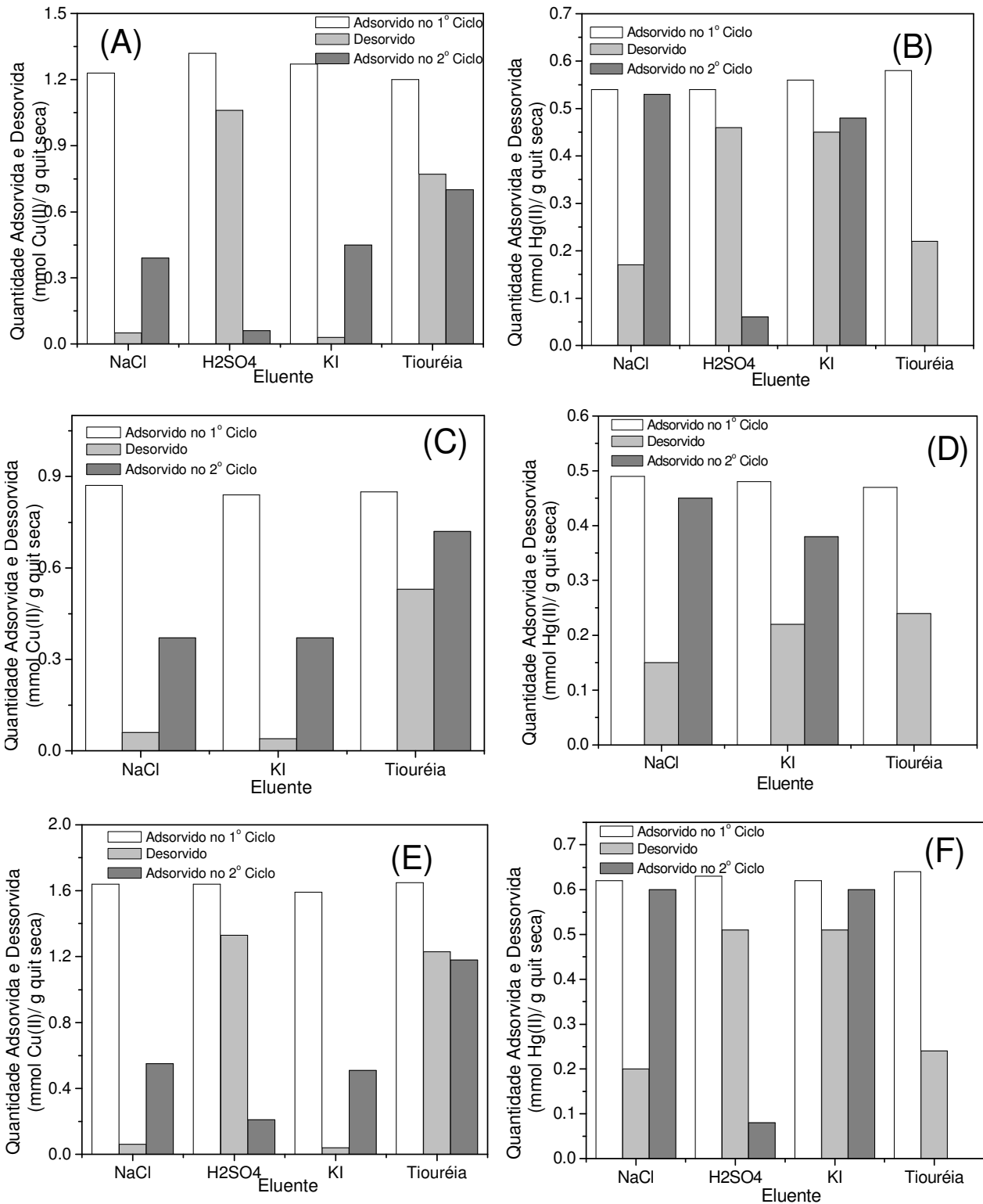
Pode-se observar que tanto o  $\text{NaCl}$  como o  $\text{KI}$  tem um alto potencial de recuperabilidade dos íons Hg(II) e o contrário para os íons Cu(II). Este resultado indica que o envolvimento do processo de troca-iônica não é significativo para os íons Cu(II), visto que não apresentam potencial de dessorção para estas espécies. O fato de que os íons de  $\text{K}^+$  serem trocadores iônicos mais fortes que os íons  $\text{Na}^+$ , para que a dessorção fosse governada por uma troca iônica, a solução de  $\text{KI}$  deveria dessorver mais que a solução de  $\text{NaCl}$ . Este fato não foi observado para os íons Cu(II), mas foi observado para os íons Hg(II), indicando que a atração eletrostática ou troca iônica tem papel significativo na adsorção dos íons Hg(II). O fato de  $\text{NaCl}$  e  $\text{KI}$  não dessorverem os íons Cu(II) indica que a quelação tem forte efeito na adsorção de cobre.

No caso dos íons Hg(II), as membranas em contato com  $\text{KI}$  adquiriram uma cor levemente amarelada, a qual diminuiu com o passar do tempo. Para os íons Cu(II), as membranas mostravam-se amareladas no início e completamente marrons no final, indicativo da formação do complexo  $\text{CuI}$ .

O  $\text{H}_2\text{SO}_4$  apresentou-se como um bom dessorvente tanto para os íons  $\text{Cu(II)}$  como  $\text{Hg(II)}$ , pela modificação de pH, embora tenha a desvantagem de que os íons metálicos não puderam ser adsorvido no segundo ciclo, principalmente os íons  $\text{Cu(II)}$ . As membranas, principalmente as naturais e reticuladas com epícloridrina, apresentavam uma larga diminuição de tamanho e espessura, podendo-se supor uma reação de reticulação dos grupos amino livre pelos íons sulfatos. Este mecanismo de reticulação foi explicado por Cui *et al.* [235] e Mukona *et al.* [236]. Os autores demonstraram que os grupos amino protonados da quitosana interagem com os ânions  $\text{SO}_4^{2-}$  formando pontes iônicas entre as cadeias poliméricas.

A tiouréia apresentou bons resultados de dessorção tanto para os íons  $\text{Cu(II)}$  como  $\text{Hg(II)}$ , mas no segundo ciclo de adsorção a membrana de quitosana natural estava completamente solubilizada. Estes resultados indicam que para os íons  $\text{Hg(II)}$  a adsorção pode-se dar tanto por quelação, troca-iônica ou atração eletrostática, enquanto para os íons  $\text{Cu(II)}$  o mecanismo de quelação é mais significativo.

Vijayaraghavara *et al.* [237] estudaram a dessorção dos íons  $\text{Cu(II)}$  e  $\text{Co(II)}$  em partículas de quitosana utilizando diferentes eluentes (ácidos, alcalinos e agentes complexantes) e observaram que as soluções ácidas e complexantes têm um alto poder de recuperação dos íons metálicos, ao contrário das soluções salinas ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$  e  $\text{KCl}$ ), indicando que a adsorção destas espécies não seja prioritariamente por atração eletrostática ou troca iônica. Esta mesma tendência foi observada por McKay *et al.* [238], que estudaram a dessorção de íons  $\text{Cu(II)}$  em quitosana utilizando água destilada e água do mar como dessorvente, e observaram um percentual de dessorção maior para a água destilada que a água do mar, devido à alta concentração de íons na água do mar, como sódio, magnésio e cloretos. Ngah *et al.* [42] estudaram a dessorção de íons  $\text{Cu(II)}$  em quitosana natural e reticulada com glutaraldeído e epícloridrina, utilizando EDTA como eluente e observaram altos percentuais de eluição, indicando que a adsorção de cobre seja principalmente governada por quelação.



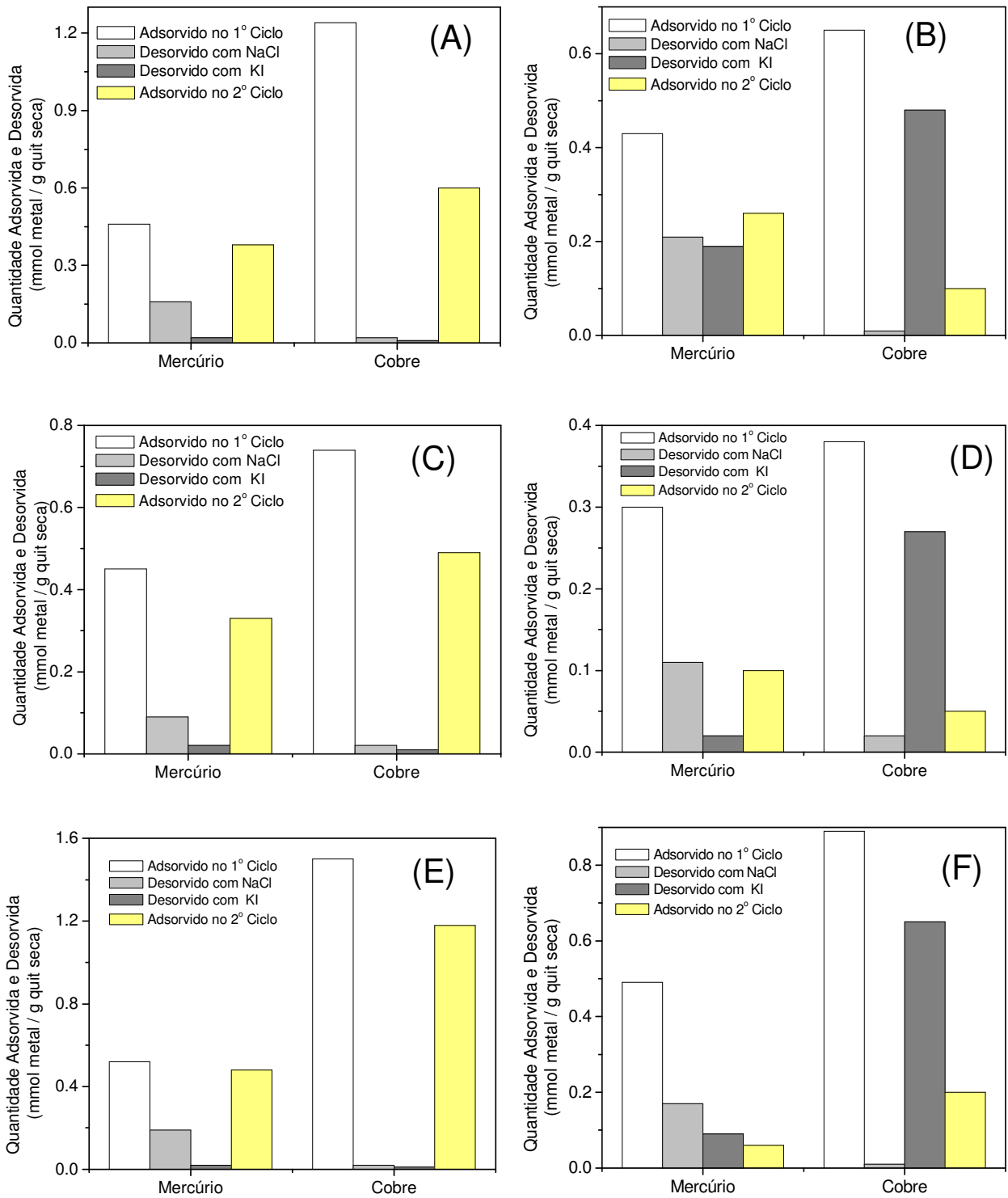
**Figuras 5.43**– Adsorção e Dessorção para os íons Cu(II) e Hg(II) em membranas de quitosana natural (A) e (B), reticuladas com glutaraldeído (C) e (D), e epícloridrina (E) e (F), respectivamente.

Genç *et al.* [136] estudaram a remoção de íons Hg(II) em uma membrana compósita imobilizada em poli(hidroxietilmetacrilato/quitosana), utilizando ácido nítrico como eluente e observaram que os íons metálicos eram facilmente liberados da superfície do sólido ao meio de dessorção.

Objetivando recuperar seletivamente os íons Cu(II) e Hg estes foram submetidos a ciclos sucessivos de dessorção. Misturas contendo  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  de Cu(II) e  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  de Hg(II) foram submetidas à adsorção em membranas de quitosana natural e reticuladas, e em seguida, dessorvidas em dois ciclos sucessivos. Utilizaram-se dois processos diferentes, um no qual as espécies eram dessorvidas utilizando NaCl (1 mol/L) seguido por KI (0,1 mol/L), e outro utilizando NaCl (1 mol/L) seguido por H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1 mol/L). A Figura 5.44 mostra a dessorção das espécies metálicas para o primeiro e segundo processo em quitosana natural (A) e (B), reticuladas com glutaraldeído (C) e (D) e epiclóridrina (E) e (F), respectivamente.

A utilização de NaCl e KI como eluentes visou a recuperabilidade dos íons Hg(II), já que seus contra-íons têm afinidade pelos íons Hg(II) mas não pelos íons Cu(II), e ainda a possibilidade de continuar a adsorção em um segundo ciclo. Este processo combinado recuperou em média 50% das espécies de Hg e muito pouco das espécies de Cu.

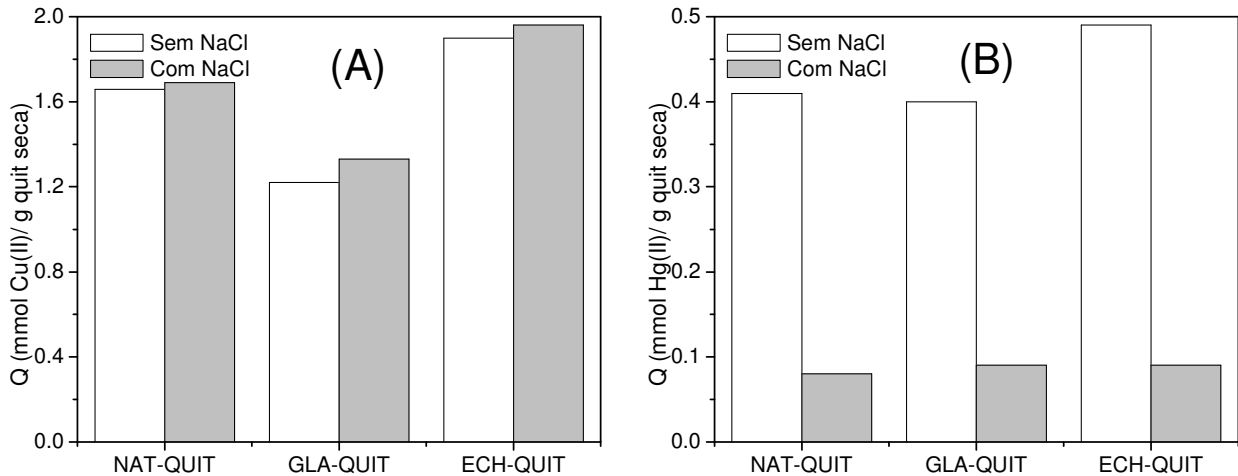
O outro processo testado, que foi a utilização de uma solução de NaCl seguido por uma solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, baseou-se também no fato de que o NaCl é um bom eluente para Hg e não dessorve Cu. Deste modo, no primeiro estágio de dessorção é possível recuperar seletivamente os íons Hg(II), seguindo com um outro estágio de dessorção com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> que dessorve principalmente os íons Cu(II). É possível obter duas correntes, a primeira sendo rica em Hg e a segunda em Cu, embora este processo traga a desvantagem de apresentar baixíssima capacidade de adsorção no segundo ciclo.



**Figuras 5.44**– Adsorção e Dessorção das espécies metálicas para dois processos diferentes em quitosana natural (A) e (B), reticulada com glutaraldeído (C) e (D), e epícloridrina (E) e (F), respectivamente.

### 5.3.5 – Efeito da Presença de Ânions Competidores

O efeito da presença de íons competidores na adsorção de cobre e mercúrio foi investigado. Utilizaram-se soluções de concentrações iniciais de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Cu(II)}$  ou  $\text{Hg(II)}$  preparada em  $\text{NaCl } 1 \text{ mol.L}^{-1}$ . A Figura 5.45 mostra as quantidades adsorvidas das espécies de Cu e Hg na presença (A) e ausência (B) das espécies competitivas.



**Figuras 5.45** - Quantidades adsorvidas das espécies de Cu (A) e Hg (B) na presença e ausência dos íons  $\text{Cl}^-$

Pode-se observar que a presença do sal não diminuiu a capacidade de adsorção dos íons  $\text{Cu(II)}$ , o contrário sendo observado para os íons  $\text{Hg(II)}$ . Estes resultados confirmam o efeito dos íons  $\text{Cl}^-$  sobre a adsorção das espécies metálicas.

Ao aumentar a concentração de  $\text{Cl}^-$ , há diminuição da fração dos íons  $\text{Cu(II)}$  dissociados e formação de outras espécies catiônicas e neutras ( $\text{CuCl}^+$  e  $\text{CuCl}_2$ ), as quais adsorvem na mesma quantidade da solução metálica sem os íons  $\text{Cl}^-$ . A Figura 5.46 mostra o diagrama de especiação obtido para uma concentração de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Cu(II)}$  e  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{NaCl}$ .

Para os íons de mercúrio, observa-se que, ao aumentar a concentração de  $\text{Cl}^-$ , há formação de complexos aniônicos estáveis, os quais induzem uma maior repulsão aos grupos amino que as espécies neutras [ $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgClOH}$  e  $\text{Hg(OH)}_2$ ] contidas na solução metálica isenta de sal. A Figura 5.47 mostra o diagrama de especiação obtido para uma concentração de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Hg(II)}$  e  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{NaCl}$ .

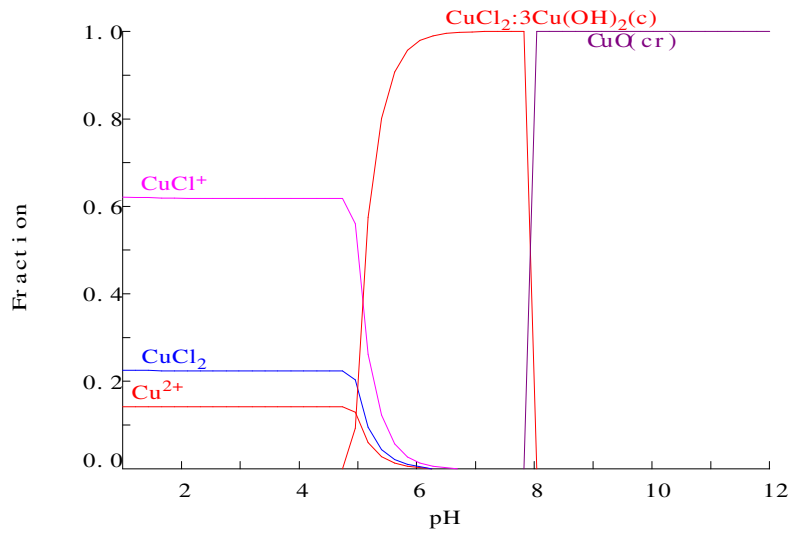


Figura 5.46 – Diagrama de especiação obtido para uma concentração de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Cu}(\text{II})$  e  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{NaCl}$

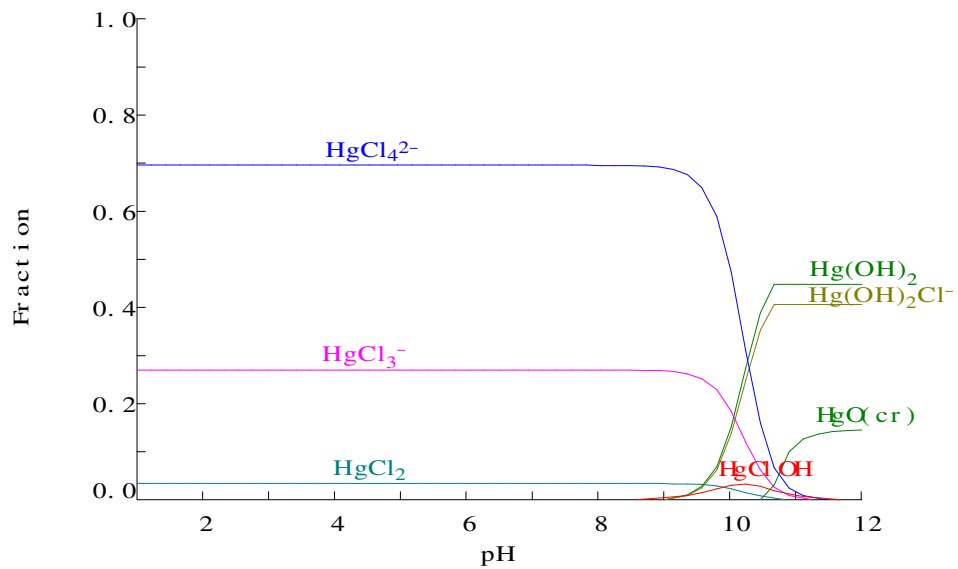


Figura 5.47 – Diagrama de especiação obtido para uma concentração de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Hg}(\text{II})$  e  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{NaCl}$





## CAPÍTULO 6

### 6. DISCUSSÃO FINAL

#### 6.1 – Caracterização do Complexo Metal-Quitossana

Os resultados apresentados no capítulo 5, em conjunto com diversos trabalhos da literatura, demonstram a viabilidade do uso da quitossana para remoção de metais pesados, seja em sistemas monocomponentes como em misturas. A performance e seletividade da quitossana a íons metálicos específicos depende tanto das propriedades da quitossana como da especiação da solução metálica. Membranas de quitossana foram produzidas e modificadas quimicamente, seguindo-se com a adsorção e dessorção dos íons Cu(II) e Hg(II).

As propriedades de adsorção estão fortemente correlacionadas com o número de grupos amino ou hidroxilas disponíveis. Determinou-se o percentual de grupos amino por titulação potenciométrica após a reticulação, além de uma diminuição na cristalinidade, observada por difração de raios-X. De acordo com Kurita *et al.* [38], uma diminuição na cristalinidade acarreta em melhorias nas propriedades de adsorção, devido a um aumento na acessibilidade aos sítios locais internos, tanto para moléculas de água como para os íons metálicos.

As análises de FTIR e XPS mostraram que a reação de reticulação com glutaraldeído e epícloridrina se dá preferencialmente nos grupos amino e hidroxilas, respectivamente. Os resultados de FTIR mostraram uma diminuição na banda devida à amina alifática ( $1100\text{ cm}^{-1}$ ), após a reticulação com glutaraldeído e adsorção dos íons metálicos, principalmente para os íons Cu(II), indicando que a adsorção ocorra prioritariamente nos grupos amino. Pela técnica de XPS, pôde-se observar que as espécies de Cu(II) são reduzidas sobre a quitossana reticulada com glutaraldeído, e as espécies de mercúrio são adsorvidas como  $\text{HgCl}_2$  em quitossana natural ou reticulada com epícloridrina e como  $\text{HgCl}_2$  ou  $\text{HgO}$  para quitossana reticulada com glutaraldeído, embora as condições de ultra-alto vácuo utilizadas neste experimento não sejam similares às condições do processo de adsorção, podendo este resultado não condizer a situação final da etapa de adsorção.

Este mecanismo de redução foi também investigado por Danbies *et al.* [239], que constataram que o mecanismo de redução não ocorre na mesma extensão. Os autores

explicaram que o fenômeno de redução depende principalmente do potencial químico e do condicionamento do biopolímero. De acordo com Bosinco *et al.* [240], este fenômeno de redução pode ser interpretado como um resultado de dois mecanismos: i) A quitosana, bem como seus monômeros e polissacarídeos possuem grupos redutores, os quais podem ser oxidados em meios ácidos causando a redução de alguns íons metálicos; ii) esta etapa de redução é aumentada quando a solução é exposta à luz (luz solar ou UV) e a condições não-oxidantes.

Os resultados de EXAFS mostraram que a estrutura do complexo formado depende principalmente da modificação química da matriz polimérica, embora para os íons de Cu e Hg não tenha sido possível distinguir se a adsorção ocorre nos grupos amino ou hidroxilas.

O mapeamento das espécies de Cu e Hg sobre as membranas de quitosana, utilizando a técnica de EDX, mostrou uma distribuição homogênea para as espécies de Cu e Hg, e uma adsorção mais pontual para as espécies de Hg adsorvidas em quitosana reticulada com glutaraldeído. Estes resultados concordaram com aqueles obtidos por fluorescência de raios-X utilizando radiação Síncrotron para os íons Hg(II), para uma área de 10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$  em contraste com uma área de 1 mm x 1mm varrida pelo mapeamento por EDX. Para as membranas de quitosana reticulada com glutaraldeído observa-se a presença de pequenos depósitos na forma de pequenos núcleos (representados por picos de concentração de Hg).

## **6.2 – Adsorção em sistemas monocomponente dos íons Cu(II) e Hg(II) em membranas de quitosana**

A partir do presente trabalho, pôde-se observar que as espécies de mercúrio apresentam maior capacidade de adsorção que as de cobre. Pelos diagramas de especiação, as espécies de mercúrio encontram-se principalmente como espécies neutras ( $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgClOH}$ ,  $\text{Hg(OH)}_2$ ), enquanto as espécies de cobre encontram-se como cátions divalentes ( $\text{Cu(II)}$ ). Em  $\text{pH} = 5,0$  grande parte dos grupos amino da quitosana encontram-se protonados, gerando um efeito repulsivo das espécies de cobre e atração das espécies de mercúrio.

Os resultados experimentais de equilíbrio monocomponente foram bem descritos pelo modelo monocomponente de Langmuir. Uma diminuição nas constantes de adsorção de Langmuir foi observada após a reticulação. Este resultado indica que apesar do adsorvente

apresentar maior capacidade de adsorção, não necessariamente possui um maior fator de interação.

De acordo com Onsoyen e Skaugrud [50], as interações de íons metálicos com quitosana são complicadas e provavelmente dominadas simultaneamente pela adsorção, troca iônica e quelação. Tipicamente, o fenômeno de adsorção envolve a transferência de massa de uma fase fluida ao interior do sólido adsorvente. Este mecanismo ocorre principalmente em três etapas: (i) difusão dos íons à superfície externa do adsorvente (difusão externa), (ii) difusão dentro da partícula (difusão intrapartícula), e (iii) adsorção/reação à superfície interna do adsorvente. Pelas curvas cinéticas de adsorção, observou-se que a reticulação diminuiu a taxa de adsorção, tanto para os íons Cu(II) como Hg(II). A modelagem cinética mostrou que a difusão externa é mais significativa que a difusão intrapartícula para os íons Hg(II) e o contrário para os íons Cu(II).

Pelos resultados de dessorção, observa-se que NaCl e KI não dessorvem os íons Cu(II) e têm potencial de dessorção para os íons Hg(II). Os íons Hg(II) puderam ser dessorvidos devido a formação de complexos aniônicos estáveis pela presença de Cl<sup>-</sup> e I<sup>-</sup>, os quais induzem uma repulsão eletrostática aos grupos amino. Este fato indica que a atração eletrostática representa um mecanismo significativo da adsorção dos íons Hg(II) em quitosana, através da compressão da dupla camada elétrica das espécies de Hg pelas espécies carregadas provenientes do sal e uma subsequente eluição. O fato dos íons Cu(II) não terem sido dessorvidos pelas soluções salinas, mas terem apresentado bons resultados de dessorção por tiouréia e ácido sulfúrico indicam que a adsorção de Cu seja prioritariamente por quelação. Deste modo pode-se constatar que a adsorção de Hg em quitosana se dá por diferentes mecanismos, de modo que a interação eletrostática seja preponderante e para os íons Cu(II) a quelação seja a etapa mais significativa.

### **6.3 – Adsorção em sistemas multicomponentes dos íons Cu(II) e Hg(II) em membranas de quitosana**

O estudo da adsorção destas espécies metálicas em mistura objetiva aproximar a solução sintética de um efluente industrial, de modo a contabilizar os efeitos de interação, seletividade e competitividade destas espécies em relação aos sítios ativos da quitosana.

Os experimentos de adsorção em mistura mostraram que o aumento da concentração da espécie competitiva diminui a capacidade de adsorção da outra espécie. Este efeito foi mais pronunciado para os íons Hg(II), em função de sua maior afinidade à quitosana, fazendo

com que a presença dos íons Cu(II) contribua negativamente na capacidade de adsorção. Estes resultados justificam-se pelo efeito de especiação metálica dos íons de Cu e Hg em solução aquosa e o caráter mais ácido dos íons de mercúrio que leva a ligá-los preferencialmente a bases fracas (como grupos amino).

Experimentos de cinética de adsorção confirmaram que ao aumentar a concentração de Hg diminui fortemente a taxa de adsorção de Cu. Já um aumento na concentração de Cu não influenciou significativamente na cinética de adsorção de Hg.

Os modelos Langmuir Estendido e IAST foram capazes de prever razoavelmente o comportamento de adsorção das espécies em mistura utilizando somente parâmetros de equilíbrio dos puros. A vantagem do modelo IAST sobre o Langmuir Estendido vem de sua consistência termodinâmica, podendo ser utilizado para componentes com capacidade de saturação diferentes. A utilização destes modelos de caráter preditivo pode ser bastante útil no momento de definir as condições experimentais de um novo ensaio multicomponente de adsorção, de modo a se investigar uma ampla faixa de concentração.

#### **6.4 – Aplicabilidade da quitosana**

Um grande número de adsorventes de baixo custo tem sido estudado para remoção de metais pesados. Entre eles, a quitosana traz algumas vantagens, como:

- Eficiente para remoção de metais pesados em diferentes concentrações, podendo ser modificada quimicamente ou fisicamente. Estas modificações podem aumentar a capacidade de adsorção ou seletividade a determinados metais. Além disso possui um alto potencial de dessorção para determinados metais podendo ser usada em diferentes ciclos sucessivos.
- Modificações químicas, como reações de reticulação, são uma forma fácil e de baixo custo de preparar materiais com melhores propriedades de adsorção/dessorção e estabilidade química/biológica.
- É bastante versátil, podendo ser condicionada em diferentes formas como membranas, microesferas, esferas e filmes, de modo a fornecer uma razão área superficial/massa que maximize a capacidade de adsorção e minimize os efeitos de limitações hidrodinâmicas (entupimento de leito e perda de carga).
- Pode ser utilizada em ciclos sucessivos, apresentando alto potencial de dessorção em função da especiação metálica. Eluentes como NaCl, KI, tiouréia, soluções ácidas e básicas mostraram alto potencial de dessorção.

- A utilização de quitosana para tratamento de efluentes industriais em colunas de leito fixo é bastante adequada, visto que é mais prático que o método estático. Entretanto, neste caso, é necessária uma geometria do adsorvente com alta porosidade, de modo, a minimizar a perda de carga no leito.

- Quitosana apresenta um custo efetivo. De acordo com Babel [241] o preço de mercado da quitosana é de aproximadamente US\$ 16/kg e o do carvão ativado commercial (dependendo do seu grau e qualidade) está em torno de US\$ 20-22/kg, entretanto, quitosana apresenta melhor capacidade de adsorção que determinados tipos de carvão ativado.

Por outro lado, o uso de quitosana para o tratamento de efluentes industriais apresenta algumas desvantagens, como:

- A capacidade de adsorção da quitosana depende principalmente de sua origem, propiciando diferentes graus de desacetilação, cristalinidade e massa molar. Em função das diferentes fontes de quitosana, apresentado propriedades distintas, é bastante difícil padronizar este material.

- Outra importante propriedade da quitosana é sua biodegradabilidade, a qual, pode ser uma limitação para aplicações de longo tempo, especialmente em materiais úmidos.

- Em geral, a quitosana como recebida do fabricante (após processo de desacetilação da quitina) é um material com baixa porosidade e área superficial. Este material pode ser moldado em diferentes formas, aumentando a área superficial e maximizando a quantidade adsorvida.

- A recuperação metálica é fortemente dependente do pH. Em soluções ácidas, os grupos amino presentes na estrutura da quitosana são facilmente protonados, gerando a solubilização deste material e induzindo uma repulsão eletrostática a cátions metálicos, decrescendo a capacidade de adsorção.

### **6.5 – Sugestões para Trabalhos Futuros**

Visando melhor caracterizar o sistema metal pesado-quitosana, para uma possível aplicação industrial, algumas sugestões para trabalhos futuros são feitas:

- Estudar o efeito de diferentes contra-íons ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  etc) sobre a adsorção dos íons de Cu(II) e Hg(II).

- Investigar o efeito competitivo da adsorção de Cu sobre a de Hg, ou vice-versa, utilizando as mesmas razões molares.

- Realizar um estudo de modelagem monocomponente e multicomponente da cinética de adsorção utilizando modelos difusionais mais completos, de modo a determinar em conjunto os coeficiente de transferência de massa externa e difusão intrapartícula.
- Utilizar soluções de efluentes industriais reais que contenham os íons de cobre e mercúrio.
- Utilizar quitosanas com diferentes características de grau de desacetilação e massa molar e diferentes graus de reticulação.
- Testar novos agentes reticulantes que mantenham a capacidade de adsorção e não modifiquem as propriedades mecânicas das membranas de quitosana

## **CAPÍTULO 7**

### **7. CONCLUSÃO**

A utilização de quitosana para o tratamento de efluentes industriais contendo metais pesados está se consolidando como um simples, efetivo e econômico método para remoção e recuperação destas espécies metálicas. A capacidade de adsorção, seletividade e cinética de adsorção são principalmente controladas pela estrutura da quitosana (grau de desacetilação, cristalinidade, forma do adsorvente etc) e a constituição da solução a ser tratada. Este material é capaz de remover metais para uma grande faixa de composição, tanto em soluções simples como em mistura, apresentando seletividade a determinadas espécies.

Apesar do grande número de trabalhos na literatura sobre a eficiência da adsorção de metais pesados em quitosana observam-se poucas informações explorando o mecanismo de adsorção de metais pesados em quitosana. O mesmo pode ser comentado sobre as comparações entre as capacidades de adsorção reportada na literatura. Esta dificuldade é principalmente devido a heterogeneidade da quitosana, proveniente de diferentes fontes e origens, além dos diferentes métodos experimentais de adsorção. Apesar dos diferentes estudos no desenvolvimento de adsorventes a base de quitosana, muito trabalho ainda é necessário para entender o fenômeno de adsorção, de modo a aumentar a capacidade de adsorção e dessorção, e explorar este material como uma tecnologia promissora em escala industrial.





## CAPÍTULO 8

### 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. <http://www.jardimdeflores.com.br/ECOLOGIA/A27verdadesdaagua.htm> (Acessada em 23/02/05)
2. <http://www.ibge.gov.br> (Acessada em 23/02/05)
3. Mohammad, A.; Najar, M.; “Physico-chemical adsorption treatments for minimization of heavy metal contents in water and wastewaters”, *Journal of Scientific & Industrial Research*, 56, 523-539, 1997.
4. US Environmental Protection Agency (EPA), *Chemical Precipitation*, US EPA, Washington, DC, 2000 (EPA832-F-00-018).
5. Wang, L.K.; Vaccari, D.A.; Li, Y.; Shammas, N.K.; “Chemical precipitation”, in: L.K. Wang, Y.T. Hung, N.K. Shammas (Editors), *Physicochemical Treatment Processes*, Humana Press, New Jersey, 3, 141–198, 2004.
6. Jüttner, K.; Galla, U.; Schmieder, H.; “Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry”, *Electrochimica Acta*, 45, 2575–2594, 2000.
7. Pearce, C.I.; Lloyd, J.R.; Guthrie, J.T.; “The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review”, *Dyes Pigments*, 58, 179–196, 2003.
8. Veit, M.T.; Tavares, C.R.G.; Gomes-Da-Costa, S.M.; Guedes, T.A.; “Adsorption isotherms of copper(II) for two species of dead fungi biomasses”, *Process Biochemistry*, 40, 3303–3308, 2005.
9. McMullan, G.; Meehan, C.; Conneely, A.; Kirby, N.; Robinson, T.; Nigam, P.; “Microbial decolourisation and degradation of textile dyes”, *Applied Microbiology Biotechnology*, 56, 81–87, 2001.
10. Hilal, N.; Al-Abri, M.; Al-Hinai, H.; “Enhanced membrane pre-treatment processes using macromolecular adsorption and coagulation in desalination plants: A review”, *Separation Science Technology*, 41, 403-453, 2006.

11. Ho, W.S.W.; Sirkar, K.K.; “Membrane Handbook”, Van Nostrand Reinhold, New York, 1992.
12. Bromberg, L.; Lewin, I.; Warshawsky, A.; “Membrane extraction of silver by di(2-ethylhexyl)dithiophosphoric acid” *Journal Membrane Science*, 70, 31–39, 1992.
13. Khwaja, A.R.; Singh, R.; Tandon, S.N.; “Mono(2-ethylhexyl) phosphoric acid as an extractant for Cr(III) and its application to industrial waste”, *Separation Science Technology*, 35, 447–455, 2000.
14. Kubota, F.; Goto, M.; Nakashio, F.; Hano, T.; “Extraction kinetics of rare-earth-metals with 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester using a hollow-fiber membrane extractor”, *Separation Science Technology*, 30, 777–792, 1995.
15. Hu, Z.; Lei L.; Li, Y.; Ni, Y. ; “Chromium adsorption on high-performance activated carbons from aqueous solution”, *Separation Purification Technology*, 31, 13–18, 2003.
16. Chern, J.M.; Chien, Y.W.; “Competitive adsorption of benzoic acid and p-nitrophenol onto activated carbon: isotherm and breakthrough curves”, *Water Research*, 37, 2347–56, 2003.
17. Pereira, M.F.R.; Soares, S.F.; Órfão, J.M.J.; Figueiredo, J.L.; “Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups”, *Carbon*, 41, 811–821, 2003.
18. Rivera-Utrilla, J.; Bautista-Toledo, I. Ferro-Garcia, M.A.; Moreno-Castilla, C.; “Bioadsorption of Pb(II), Cd(II), and Cr(VI) on activated carbon from aqueous solutions”, *Carbon*, 41, 323–330, 2003.
19. Chu, K.H.; “Removal of copper from aqueous solution by chitosan in prawn shell: adsorption equilibrium and kinetics”, *Journal of Hazardous Materials*, B90, 77-95, 2002.
20. Guibal, E.; “Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: A Review”, *Separation Purification Technology*, 38, 43-74, 2004.
21. Juang, R.S.; Shao, H.J.; “A simplified equilibrium model for sorption of heavy metal ions from aqueous solutions on chitosan”, *Water Research*, 36, 2999-3008, 2002.
22. Zhen, S.L.; “Control of heavy metals during incineration using activated carbon fibers”, *Journal of Hazardous Materials*, 142, 506-511, 2007.

23. Wang, X.S.; Wang, J.; Sun, C.; “Removal of copper(II) ions from aqueous solutions using natural kaolinite”, *Adsorption Science Technology*, 24, 517-530, 2006.
24. Wang, S.B.; Wu, H.W.; “Environmental-benign utilization of fly ash as low-cost adsorbents”, *Journal of Hazardous Materials*, 136, 482-501, 2006.
25. Cadena, F.; “Use of tailored bentonite for selective removal of organic pollutants”, *Journal of Environmental Engineering - ASCE*, 115, 756–767, 1989.
26. Ayari, F.; Srasra, E.; Trabelsi-Ayadi, M.; “Removal of lead, zinc and nickel using sodium bentonite activated clay”, *Asian Journal Chemistry*, 19, 3325-3339, 2007.
27. Shirvani, M.; Kalbasi, M.; Shariatmadari, H.; “Sorption-desorption of cadmium in aqueous palygorskite, sepiolite, and calcite suspensions: Isotherm hysteresis”, *Chemosphere*, 65, 2178-2184, 2006.
28. Kumar, P.A.; Ray, M.; Chakraborty, S.; “Hexavalent chromium removal from wastewater using aniline formaldehyde condensate coated silica gel”, *Journal of Hazardous Materials*, 143, 24-32, 2007.
29. Lantenois, S.; Prelot, B.; Douillard, J.M. ; “Flow microcalorimetry: Experimental development and application to adsorption of heavy metal cations on silica”, *Applied Surface Science*, 253, 5807-5813, 2007.
30. Ghoul, M.; Bacquet, M; Morcellet, M.; “Uptake of heavy metals from synthetic aqueous solutions using modified PEI - silica gels”, *Water Research*, 37, 729–734, 2003.
31. Kapoor, A.; Viraraghavan, T. “Us drinking-water regulations - treatment technologies and cost - discussion”, *Journal of Environmental Engineering – ASCE*, 121, 678-678, 1995.
32. Kurniawan, T.A.; Chan, G.Y.S.; Lo, W-H.; Babel, S.; “Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals”, *Science of the Total Environment*, 366, 409– 426, 2006.
33. Ramesh, A.; Lee, D.J.; Wong, J.W.C.; “Adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents: A review”, *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, 36, 203-222, 2005.

34. Unlu, N.; Ersoz, M.; “Removal of heavy metal ions by using dithiocarbamated-sporopollenin”, *Separation Purification Technology*, 52, 461-469, 2007.
35. Arai, T.; Wei, Y.Z.; Kumagai, M J.; “Separation of rare earths in nitric acid medium by a novel silica-based pyridinium anion exchange resin”, *Journal of Alloys and Compounds*, 408, 1008-1012, 2006.
36. Abd El-Moniem, N.M.; El-Sourougy, M.R.; Shaaban, D.A.F.; “Heavy metal ions removal by chelating resin”, *Pigment & Resin Technology*, 34, 332-339, 2005.
37. Hsien, T-Y.; Rorrer, G.L.; “Effects of Acylation and Crosslinking on the Material Properties and Cadmium Ion Adsorption Capacity of Porous Chitosan Beads”, *Separation Science Technology*, 30, 2455-75, 1995.
38. Kurita, K. ; Sannan, T. ; Iwakura, Y.; “Studies on chitin .6. Binding of metal-cations”, *Journal of Applied Polymer Science*, 23, 511-515, 1979.
39. Barriada, J.L.; Herrero, R.; Prada-Rodriguez, D; “Waste spider crab shell and derived chitin as low-cost materials for cadmium and lead for removal”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 82, 39-46, 2007.
40. Baran, A.; Bicak, E.; Baysal, S.H.; “Comparative studies on the adsorption of Cr(VI) ions on to various sorbents”, *Bioresource Technology*, 98, 661-665, 2007.
41. Zhang, L.M.; Chen, D.Q.; “An investigation of adsorption of lead(II) and copper(II) ions by water-insoluble starch graft copolymers”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 205,231–236, 2002.
42. Ngah, W.S.W.; Endud, C.S.; Mayanar, R.; “Removal of copper(II) ions from aqueous onto chitosan and crosslinked chitosan beads”, *Reactive Functional Polymer*, 50,181-190, 2002.
43. Bailey, S.E.; Olin, T.J.; Bricka, R.M.; Adrian, D.D.; “A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals”, *Water Research*, 33, 2469-2479, 1999.
44. Bassi, R.; Prasher, S.O.; Simpson, B.K.; “Removal of Selected Metal Ions from Aqueous Solutions Using Chitosan Flakes”, *Separation Science and Technology*, 35(4), 547-560, 2000.

45. Covas, P.C.; Alvarez L.W.; Argüelles-Monal W.; “The Adsorption of Mercuric Ions by Chitosan”, *Journal of Applied Polymer Science*, 46, 1147-1150, 1992.
46. Dambies L.; Vincent T.; Guibal E.; “Treatment of arsenic-containing solutions using chitosan derivatives: uptake mechanism and sorption performances”, *Water Research*. 36, 15, 3699-3710, 2002.
47. Guibal, E.; Milot, C.; Roussy, J.; In Muzzarelli RAA., Peter MG., Editors. *Chitin Handbook*, European Chitin Society, 423, 1998.
48. Guzman, J.; Saucedo, I.; Revilla, J.; Navarro, R.; Guibal, E.; “Vanadium interactions with chitosan: Influence of polymer protonation and metal speciation”, *Langmuir*, 18, 1567–1573, 2002.
49. Kawamura, Y.; Yoshida, H.; Asai, S.; Tanibe, H.; “Breakthrough curve for adsorption of mercury (II) on polyaminated highly porous chitosan beads”, *Water Science Technology*, 35(7), 97-105, 1997.
50. Onsoyen, E.; Skaugrud, O.; “Metal Recovery Using Chitosan”, *Journal Chemical Technology Biotechnology*, 49, 395-404, 1990.
51. Monteiro Jr., O.A.C.; Airoidi C.; “Some Studies of Crosslinking-Glutaraldehyde Interaction in a Homogeneous System”, *International Journal of Biological Macromolecules*, 26, 119-128, 1999.
52. Jeon, C.; Höll, W.H.; “Chemical modification of chitosan and equilibrium study for mercury ion removal”, *Water Research*, 37, 4770–80, 2003.
53. Vieira, R.S.; Beppu, M.M.; “Mercury Ion Recovery Using Natural and Crosslinked Chitosan Membranes”, *Adsorption – Journal of International Adsorption Society*, 11, 731-736, 2005.
54. Vieira, R.S.; Beppu, M.M.; “Interactions of natural and glutaraldehyde crosslinked chitosan membranes” *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 279, 196-207, 2006.
55. Vieira, R.S.; Beppu, M.M.; “Dynamic and static adsorption and desorption of Hg(II) ions on chitosan membranes and spheres”, *Water Research*, 40, 1726-1734, 2003.
56. <http://www.comciencia.br/200408/noticias/4/aquicultura.htm> (Acessada em 23/02/05)

57. Kawamura, Y.; Mitsuhashi, M.; Tanibe, H.; Yoshida, H.; “Adsorption of metal-ions on polyaminated highly porous chitosan chelating resin”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 32, 386-391, 1993.
58. Rorrer, G.L.; Hsien, T.Y.; Way, J.D.; “Synthesis of porous-magnetic chitosan beads for removal of cadmium ions from waste-water”, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 32, 2170–2178, 1993.
59. Yang, T.C.; Zall, R.R.; “Absorption of metals by natural polymers generated from seafood processing wastes”, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 23,168–172, 1984.
60. Guibal, E.; Saucedo, I.; Roussy, J.; Le Cloirec, P.; “Uptake of uranyl ions by new sorbing polymers - discussion of adsorption-isotherms and ph effect”, *Reactive Polymer*, 23, 147–156, 1994.
61. Guibal, E.; Jansson-Charrier, M.; Saucedo, I.; Le Cloirec, P. ; “Enhancement of metal-ion sorption performances of chitosan - effect of the structure on the diffusion properties”, *Langmuir*, 11, 591–598, 1995.
62. Huang, C.; Chung, Y.C.; Liou, M.R.; “Adsorption of Cu(II) and Ni(II) by pelletized biopolymer”, *Journal of Hazardous Materials*, 45, 265–277, 1996.
63. Inoue, K.; Yoshizuka, K.; Baba, Y.; “Selectivity series in the adsorption of metal-ions on a resin prepared by crosslinking copper(II)-complexed chitosan”, *Chemical Letters*, 1, 1281–1284, 1988.
64. Jansson-Charrier, M.; Guibal, E.; Roussy, J.; Delanghe, B.; Le Cloirec, P.; “Vanadium (IV) sorption by chitosan: Kinetics and equilibrium”, *Water Research*, 30, 465–475, 1996.
65. Mitani, T.; Moriyma, A.; Ishii, H.; “Heavy-metal uptake by swollen chitosan beads”, *Bioscience Biotechnology Biochemistry*, 56, 985–990, 1992.
66. Amorim, W.B.; “Estudo do Processo de Dessorção de Cromo Hexavalente Presente em Algas Marinhas Provenientes do Processo de Biossorção”, Campinas: FEQ, UNICAMP, 2000. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2000.

67. Vieira, R.S.; “Remoção e recuperação de íons Hg(II) utilizando quitosana natural e reticulada”, Campinas: FEQ, UNICAMP, 2004. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2004.
68. Canela, M.C., “Determinação de Mercúrio em Nível de Traços: Aplicação a Amostras de Interesse Ambiental”, Campinas: IQ, UNICAMP, 1995. Dissertação de Mestrado – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1995.
69. Clarkson, T.W., “Mercury: Major Issues in Environmental Health”, *Environmental Health Perspectives*, 100, 31-38, 1992.
70. Geoffrey, M.; “Pollution threat of heavy metals in aquatic environments”, Advisory editor: Kenneth Mellsnby, *Pollution monitoring series*, Elsevier Applied Science, 1987.
71. Horvat, M.; “In Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances”, Baeyens, pp.1, 1996.
72. Jardim, W.F.; “Contaminação por Mercúrio: Fatos e Fantasia”, *Ciência Hoje*, 41, 78, 1988.
73. Barbosa, A.C.; Jardim, W.F.; Dórea, J.G.; Fosberg, B.; Souza, J.; “Hair Mercury Speciation as a Function of Gender, Age and Body Mass Index in Habitants of the Negro River Basin, Amazon, Brazil”, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 40, 439-443, 2001.
74. Cleary D.; Thornton I.; Brown N.; Karantzis G.; Delves T.T.; Worthington S.; “Mercury in Brazil”, *Nature*, 369, 613-614, 1994.
75. Fadini, P.S.; Jardim, W.F.; “Is the Negro River Basin (Amazon) Impacted by Naturally Occurring Mercury”, *Science Total Environmental*, 275, 71-82, 2001.
76. Hacon, S.S.; Rochedo, E.R.R.; Campos, R.C.; Lacerda, L.C.; “Mercury Exposure through Fish Consumption in the Urban Area of Alta Floresta in the Amazon Basin”, *Journal of Geochemical Exploration*, 58, 209-216, 1997.
77. Mcauliffe, C.A.; “The Chemistry of Mercury”, University of Manchester, Institute of Science and Technology, 1977.

78. Branches, F.J.P.; Erickson, T.B.; Ask, S.E.; Hryhorezuk, D.O.; “The Price of Gold – Mercury Exposure in the Amazonian Rain-Forest”, *Journal of Toxicology - Clinical Toxicology*, 31, 295, 1993.
79. Spiro, T.G.; “Copper proteins – Metal ions biology”, Krieger Pub Co, 1981.
80. Cotton, F.A.; Wilkinson, G.; “Advanced inorganic chemistry”, New York, John Wiley & Sons Ltd, 755-775, 1989.
81. Neubecker, T.A.; Allen, H.E.; “The measurement of complexation capacity and conditional stability constants for ligands in natural waters – A review”, *Water Research*, 17, 1-14, 1983.
82. Nor, Y.M.; “Ecotoxicity of copper to aquatic biota: a review”, *Environmental Research*, 43, 274-282, 1987.
83. Allen, H.E.; Brisbin, T.D.; “Prediction of bioavailability of copper in natural waters”. *Thalassia Jugosl*, 16, 331-334, 1980.
84. Chandra Sekhar K.; Subramanian S.; Modak J. M.; Natarajan K. A.; “Removal of metal ions using an industrial biomass with the reference to environmental control”, *International Journal of Mineral Processing* 53, 107-120, 1998.
85. Veit, M.T.; Tavares, C.R.G.; Gomes-da-Costa, S.M.; Guedes, T.A.: “Adsorption isotherms of copper(II) for two species of dead fungi biomasses”, *Process Biochemistry*, 40, 3303–3308, 2005.
86. Aksu Z.; Tezer S.; “Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of Remazol Black B by *Rhizopus arrhizus* in a batch system: effect of temperature”, *Process Biochemistry*, 36, 431-439, 2000.
87. Kapoor A.; Viraraghavan T.; “Biosorption of heavy metals on *Aspergillus niger* : effect of pre-treatment”, *Bioresource Technology*, 63, 109-113, 1998.
88. Saglam N.; Say R.; Denizli A.; Patir S.; Arica M., Y.; “Biosorption of inorganic mercury and alkylmercury on to *Phanerochaete chrysosporium* mycelium”, *Process Biochemistry* 34, 725-730, 1999.



89. Saglam A.; Yalcinkaya Y.; Denizli A.; Arica M. Y.; Genc O.; Bektas S.; “Biosorption of mercury by carboxymethylcellulose and immobilized *Phanerochaete chrysosporium*”, *Microchemical Journal* 71, 73-81, 2002.
90. Lee, S.T.; Mi, F.L.; Shen, Y.L.; Shyu, S.S.; “Equilibrium and Kinetic Studies of Copper(II) Ion Uptake by Chitosan-Tripolyphosphate Chelating Resin”, *Polymer*, 42, 1879-1892, 2001.
91. Roberts, G.A.F.; "Chitin Chemistry", The Macmillian Press Ltd, London, 1992.
92. El Ghaouth, A.; Arul, J.; Ponnampalam, R.; Boulet, M.; “Chitosan Coating Effect on Storability and Quality of Fresh Strawberries”, *Journal of Food Science*, 56, 1618-1620, 1991.
93. Y.Le, S.C.; Anand, A.R.; Horrocks, “Development of Antibacterial Polysaccharide Fibbers and their Performance”, in *European Conference on Advances in World Managment*, Amsterdam, Netherlands, 1996.
94. Markey, M.L.; Bowman, M.L.; Bergamine, M.V.W. (Eds.), “Chitin and Chitosan”, Elsevier Applied Science, Londres, 713, 1989.
95. Peter, M.G.; Domard, A.; Muzzarelli, R.A.A. (Eds.), “Advances in Chitin Chemistry”, Vol. IV, University of Potsdam, Potsdam, Germany, 2000.
96. Crini, G.; “Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment”, *Progress in Polymer Science*, 30, 38-70, 2005.
97. Maruca, R.; Suder, B.J.; Wightman, J.P.; “Interaction of heavy-metals with chitin and chitosan .3. chromium”, *Journal of Applied Polymer Science*, 25, 4827-4837, 1982.
98. Eiden, C.A.; Jewell, C.A.; Wightman, J.P.; “Interaction of Lead and Chromium with Chitin and Chitosan”, *Journal of Applied Polymer Science*, 25, 1587-1599, , 1980.
99. Gupta, K.C.; Jabrail, F.H.; “Effects of degree of deacetylation and cross-linking on physical characteristics, swelling and release behavior of chitosan microspheres”, *Carbohydrate Polymer*, 66, 43–54, 2006.
100. Hirai, A.; Odani, H.; Nakajima, A.; “Determination of degree of deacetylation of chitosan by H-1-NMR spectroscopy”, *Polymer Bulletin*, 26, 87–94, 1991.

101. Pelletier, A.; Lemire, I.; Sygusch, J.; Chornet, E.; Overend, R. P.; “Chitin chitosan transformation by thermomechanicochemical treatment including characterization by enzymatic depolymerization”, *Biotechnology and Bioengineering*, 36, 310-315, 1990.
102. Raymond, L.; Morin, F. G.; Marchessault, R. H.; “Degree of deacetylation of chitosan using conductometric titration and solid-state NMR”, *Carbohydrate Research*, 246, 331-336, 1993.
103. Aiba, S.; “Studies on chitosan .1. Determination of the degree of n-acetylation of chitosan by ultraviolet spectrophotometry and gel-permeation chromatography”, *International Journal Biological Macromolecules*, 8, 173–176, 1986.
104. Tan, S. C.; Khor, E.; Tan, T.; Wong, S. M.; “The degree of deacetylation of chitosan: advocating the first derivative UV-spectrophotometry method of determination”, *Talanta*, 45, 713–719, 1998.
105. Baxter, A.; Dillon, M.; Taylor, K.D.A.; Roberts, G.A.F.; “Improved method for ir determination of the degree of n-acetylation of chitosan”, *International Journal of Biological Macromolecules*, 14, 166–169, 1992.
106. Domard, A.; Rinaudo, U.; “Preparation and characterization of fully deacetylated chitosan”, *International Journal Biological Macromolecules*, 5, 49-52, 1983.
107. Sannan, T.; Kurita, K; Ogura, K.; Iwakura, Y.; “Studies on chitin .7. IR spectroscopic determination of degree of deacetylation”, *Polymer*, 19, 458–459, 1978.
108. Kasaai, M. R.; Arul, J.; Charlet, G. ; “Intrinsic viscosity-molecular weight relationship for chitosan”, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 38, 2591–2598, 2000.
109. Donald, A. J. *Biomacromology*, 1987, 9, 98–104.
110. Piron, E.; Accominotti, M.; Domard, A. ; “Interaction between chitosan and uranyl ions. Role of physical and physicochemical parameters on the kinetics of sorption”, *Langmuir*, 13, 1653-1658, 1997.
111. Piron, E.; Domard, A. ; “Interaction between chitosan and uranyl ions Part 1. Role of physicochemical parameters”, *International Journal Biological Macromolecules*, 21, 327-335, 1997.
112. Piron, E.; Domard, A.; “Interaction between chitosan and uranyl ions. Part 2. Mechanism of interaction *International Journal Biological Macromolecules*, 22, 33-40, 1998.

113. Guibal, E.; “Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: A Review”, *Separation Purification Technology*, 38, 43-74, 2004.
114. Singh, R.; Singh, S.; Trimukhe, K.D.; Pandare, K.V.; Bastawade, K.B.; Gokhale, D.V.; Varma, A.J.,” Lignin-carbohydrate complexes from sugarcane bagasse: Preparation, purification, and characterization” *Carbohydrate Polymer*, 62, 57-66, 2005.
115. Miyoshi, H. ; Shimura, K. ; Watanabe, K. ; Onodera, K.; *Bioscience Biotechnology Biochemistry*, 56, 1901, 1992.
116. Qi, L. ; Xu, Z. ; “Lead sorption from aqueous solutions on chitosan nanoparticles”, *Colloids Surf., A: Physicochemical Aspects Engineering*, 251, 183-190, 2004.
117. Torres, M. A.; Vieira, R. S.; Santana, C. C.; Beppu, M. M.; “Produção e caracterização de microesferas de quitosana modificadas quimicamente”, *Polímeros*, 15, 306-312, 2005.
118. Beppu, M.M.; Vieira, R.S.; Aimoli, C.G.; Santana, C.C.; “Crosslinking of chitosan membranes using glutaraldehyde: Effect on ion permeability and water absorption”, *Journal of Membrane Science*, 301, 126-130, 2007.
119. Becker, T.; Schlaak, M.; Strasdeit, H.; “Adsorption of nickel(II), zinc(II) and cadmium(II) by new chitosan derivatives”, *Reactive & Functional Polymers*, 44, 289-298, 2000.
120. Webster, A.; Halling, M.D.; Grant, D.M.; “Metal complexation of chitosan and its glutaraldehyde cross-linked derivative”, *Carbohydrate Research*, 342, 1189–1201, 2007.
121. Arrascue, M.L.; Garcia, H.M.; Horna, O; Guibal, E.; “Gold sorption on chitosan derivatives”, *Hydrometallurgy*, 71,191–200, 2003.
122. Chiou, M.S.; Li, H.Y.; “Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads”, *Chemosphere*, 50, 1095–1105, 2003.
123. Beppu, M.M.; Arruda, E.J.; Vieira, R.S.; Santos, N.N.; “Adsorption of Cu(II) on porous chitosan membranes functionalized with histidine”, *Journal of Membrane Science*, 240, 227-235, 2004.
124. Wei, Y.C.; Hudson, S.M.; Mayer, J.M.; Kaplan, D.L.; “The cross-linking of chitosan fibers”, *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, 30, 2187-2193, 1992.

125. Chiou, M.S.; Li, H.Y. J.; “Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads”, *Journal of Hazardous Materials*, B93, 233–248, 2002.
126. Li, N.; Bai, R.; “Copper adsorption on chitosan–cellulose hydrogel beads: behaviors and mechanisms”, *Separation Purification Technology*, 42, 237–247, 2005.
127. Draget, K. I.; “Associating phenomena in highly acetylated chitosan gels” *Polymer Gels and Net Works*, 4, 143–151, 1996.
128. Mi, F. L.; Kuan, C. Y.; Shyu, S. S.; Lee, S. T.; Chang, S. F.; “The study of gelation kinetics and chain-relaxation properties of glutaraldehyde-cross-linked chitosan gel and their effects on microspheres preparation and drug release”, *Carbohydrate Polymer*, 41, 389–396, 2000.
129. Arguelles-Monal, W.; Gaycoolea, F. M.; Peniche, C.; Higuera-Ciabra, I.; “Rheological study of the chitosan glutaraldehyde chemical gel system”, *Polymer Gels Net Works*, 6, 429–440, 1998.
130. Berger, J.; Reist, M.; Mayer, J.M.; Felt, O.; Peppas, N.A.; Gurny, R.; “Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications”, *European Journal Of Pharmaceutics And Biopharmaceutics*, 57, 19–34, 2004.
131. Lee, S.T.; Mi, F.L.; Shen, Y.J.; Shyu S.S.; “Equilibrium and kinetic studies of copper(II) ion uptake by chitosan-tripolyphosphate chelating resin”, *Polymer*, 42, 1879–92, 2001.
132. Koyama, Y.; Taniguchi, A.; Huang, C.P.; Blakenship, D.W.; “Studies on chitin .10. Homogeneous cross-linking of chitosan for enhanced cupric ion adsorption”, *Journal of Applied Polymer Science*, 31, 1951-1954, 1986.
133. Cervera, M.F.; Heinämäki, J.; Räsänen, M.; Maunu, S.L.; Karjalainen, M.; Nieto Acosta, O.M.; Iraizoz Colarte, A.; Yliruusi, J.; “Solid-state characterization of chitosans derived from lobster chitin”, *Carbohydrate Polymer*, 58, 401–408, 2004.
134. Modrzejewska, Z; Kaminski, W.; “Separation of Cr(VI) on chitosan membranes”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38, 4946-4950, 1999.
135. Krajewska, B.; “Membrane-based processes performed with use of chitin/chitosan materials”, *Separation and Purification Technology*, 41, 305–312, 2005.

136. Genc, Ö.; Arpa, Ç.; Bayramoglu, G.; Arica, M.Y.; Bektas, S.; “Selective recovery of mercury by Procion Brown MX 5BR immobilized poly(hydroxyethylmethacrylate/chitosan) composite membranes”, *Hydrometallurgy*, 67, 53-62, 2002.
137. Wang, X.; Du, Y.; Luo, J.; Lin, B.; Kennedy, J.F.; “Chitosan/organic rectorite nanocomposite films: Structure, characteristic and drug delivery behaviour”, *Carbohydrate Polymer*, 69, 41–49, 2007.
138. Haque, P.; Mustafá, A.I.; Khan, M.A.; “Effect of crosslinking monomers on the physico-mechanical and degradation properties of photografted chitosan film”, *Carbohydrate Polymer*, 68, 109–115, 2007.
139. Cogo, L.C.; Batisti M.V.; Pereira-da-Silva M.A.; Oliveira Jr. O.N.; Nart, F.C.; Huguenin, F.; “Layer-by-layer films of chitosan, poly(vinyl sulfonic acid), and platinum for methanol electrooxidation and oxygen electroreduction”, *Journal of Power Sources*, 158, 160–163, 2006.
140. Jeon, C.; Park, K.H.; “Adsorption and desorption characteristics of mercury(II) ions using aminated chitosan bead”, *Water Research*, 39, 3938–3944, 2005.
141. Coelho, T.C.; Laus, R.; Mangrich, A.S.; Fávere, V.T.; Laranjeira, M.C.M.; “Effect of heparin coating on epichlorohydrin cross-linked chitosan microspheres on the adsorption of copper(II) ions”, *Reactive & Functional Polymer*, 67, 468-475, 2007.
142. Laus, R.; Geremias, R.; Vasconcelos, H.L.; Laranjeira, M.C.M.; Fávere, V.T.; “Reduction of acidity and removal of metal ions from coal mining effluents using chitosan microspheres”, *Journal of Hazardous Materials*, 149, 471-474, 2007.
143. Zhang, Ji; Zhanga, S.; Wangb, Y.; Zengb, Y.; “Composite magnetic microspheres: Preparation and characterization”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 309, 197–201, 2007.
144. Liu, C.; Bai, R.; “Adsorptive removal of copper ions with highly porous chitosan/cellulose acetate blend hollow fiber membranes”, *Journal of Membrane Science*, 284, 313-322, 2006.
145. Vincent, T.; Guibal, E.; “Chitosan-supported palladium catalyst. 5. Nitrophenol degradation using palladium supported on hollow chitosan fibers”, *Environmental Science Technology*, 38, 4233-4240, 2004.

146. Vincent, T.; Guibal, E.; “Cr(VI) extraction using Aliquat 336 in a hollow fiber module made of chitosan”, *Industrial Engineering Chemical Research*, 40, 1406-1411, 2001.
147. Ruiz, M; Sastre, A.; Guibal, E.; “Pd and Pt recovery using chitosan gel beads. I. influence of the drying process on diffusion properties”, *Separation Science Technology*, 37, 2143-2166, 2002.
148. Ng, J.C.Y.; Ceung, W.H.; McKay, G.; “Equilibrium studies of the sorption of Cu(II) ions onto chitosan”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 255, 64–74, 2002.
149. Erosa, M.S.D; Saucedo Medina, T.I; Mendoza, R.N.; Rodriguez, M.A.; Guibal, E.; “Cadmium sorption on chitosan sorbents: kinetic and equilibrium studies”, *Hydrometallurgy*, 61, 157–167, 2001.
150. Guibal, E.; Milot, C.; Tobin, J.M.; “Metal-anion sorption by chitosan beads: Equilibrium and kinetic studies”, *Industrial Engineering Chemical Research*, 37, 1454-1463, 1998.
151. Baroni, P.; Vieira, R.S.; Menegheti, E., Silva, M.G.C; Beppu, M.M.; “Evaluation of batch adsorption of chromium ions on natural and crosslinked chitosan membranes”, *Journal of Hazardous Materials*, 2007 (Article in Press).
152. Puigdomenech, I. HYDRA: Hydrochemical Equilibrium-Constant Database Software, Royal Institute of Technology, Sweden, 2004.
153. Lee, M.Y.; Hong, K.J.; Shin-Ya, Y.; Kajiuchi, T.; “Adsorption of hexavalent chromium by chitosan-based polymeric surfactants”, *Journal of Applied Polymer Science*, 96, 44-50, 2005.
154. Sing, K.S.W.; *Reporting Physiosorption Data for Gas/Solid Systems*. In: *Engineering Foundation Conference, Bavaria, 1983, Proceedings (Fundamentals of Adsorption)*. Myers A.L.; Belfort, G. (Editors) New York, Foundation Engineering, 567-583, 1984.
155. Buarque, H.L.B., “Adsorção multicomponentes de xilenos em zeólita Y no equilíbrio”, *Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química*, 1999.
156. Lagergren, S. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, 1898, 24, 1–39, apud Akzu, Z.; Kabasakal, E.; “Batch adsorption of 2,4-dichlorophenoxy-acetic acid (2,4-D) from aqueous solution by granular activated carbon”, *Separation and Purification Technology*, 35, 223–240, 2004.

157. Ho, Y.S.; McKay, G.; "Pseudo-second order model for sorption processes", *Process Biochemistry*, 34, 451-465, 1999.
158. Ho, Y.S., McKay, G., "Correlative biosorption equilibria model for a binary batch system", *Chemical Engineering Science*, 55, 817-825, 2000.
159. Ho, Y.S.; McKay, G.; "Sorption of dye from aqueous solution by peat", *Chemical Engineering Journal*, 70, 115-124, 1998.
160. Weber Jr., W.J.; Morris, J.C. *Advances in Water Pollution Research*, Pergamon Press, NY, (1962) 231-266.
161. Tien, C.: "Adsorption Calculations and Modeling", Butterworth-Heinemann, Newton, MA, 244p, 1994.
162. Seidel-Monrgenstern, A.; Jacobson, S.C.; Guiochon, G.; "Study of band broadening in enantioselective separations using microcrystalline cellulose triacetate: II. Frontal analysis, *Journal of Chromatography*, 637, 19-28, 1993.
163. Lim, B.G.; Ching, C.B.; Tan, R.B.H.; "Determination of competitive adsorption isotherms of enantiomers on a dual-site adsorbent", *Separation Technology*, 5, 213-228, 1995.
164. Jacobson, J.; Frenz, J.; Horváth, C.; "Measurement of adsorption isotherms by liquid chromatography", *Journal of Chromatography*, 316, 53-68, 1984.
165. Malek, A.; Farooq, S.; "Comparison of Isotherm Models for Hydrocarbon Adsorption on Activated Carbon". *AIChE Journal*, 42, 3191-3201, 1996.
166. Sircar, S., "Role of Adsorbent Heterogeneity on Mixed Gas Adsorption", *Industrial Engineering Chemical Research*, 30, 1032-1039, 1991.
167. Talu, O.; Myers, A.L.; "Rigorous Thermodynamic Treatment of Gas Adsorption". *AIChE Journal*, 34, 1887-1893, 1988.
168. Chiang, A.S.T.; Lee, C.K.; Wu, F.Y.; "Theory of adsorbed solutions: analysis of one-dimensional systems". *AIChE Journal*, 42, 2155-2161, 1996.
169. Ruthven, D.M.; Wong, F.; "Generalized Statistical Model for the Prediction of Binary Adsorption Equilibria in Zeolites". *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 24, 27-32, 1985.
170. Langmuir, I.; "The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids", *Journal of American Chemistry Society*, 30, 2263-2295, 1916.
171. Butler, J.A.V.; Ockrent, C.; "Studies in Electrocapillarity. III", *Journal Physical Chemistry*, 34, 2481, 1930.

172. Mayers, A.L.; Prausnitz, J.L.; "Thermodynamics of mixed-gas adsorption", *AIChE Journal*, 11, 121-127, 1965.
173. Radke, C.J.; Prausnitz, J.M.; "Thermodynamics Of Multi-Solute Adsorption From Dilute Liquid Solutions", *AIChE Journal*, 18, 761, 1972.
174. Smith, J.M.; Van Ness, H.C.; Abbott, M.M.; "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", 5<sup>th</sup> Edition, New York, McGraw-Hill, 1996.
175. Moon, H.; Tien, C.; "Further work on multicomponent adsorption equilibria calculations based on the Ideal Adsorbed Solution Theory", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 26, 2042-2047, 1987.
176. Urano, K.; Tachikawa, H.; "Process development for removal and recovery of phosphorus from wastewater by a new adsorbent. 2. Adsorption rates and breakthrough curves", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 30, 1897-1899, 1991.
177. Crank, J.; "The Mathematics of Diffusion". 2<sup>nd</sup> Edition. Oxford Science Publications. Clarendon Press.
178. Spahn, H.; Schlünder, E.U.; "The scale-up of activated carbon columns for water purification, based on results from batch tests. I. Theoretical and experimental determination of adsorption rates of single organic solution in batch tests", *Chemical Engineering Science*, 30, 529-537, 1975.
179. Furusawa, T.; Smith, J.M.; "Fluid-particle and intraparticle mass transport rates in slurries", *Industrial Engineering Chemical Fundamentals*, 12, 197-203, 1975.
180. Traegner, U.K.; Suidan, M.T.; "Parameter evaluation for carbon adsorption", *Journal Environmental Engineering*, 115, 109-128, 1989.
181. Glover, M.R.L.; Young, B.D.; Bryson, A.W.; "Modeling the binary adsorption of gold and zinc cyanides onto a strong-base anion exchange resin", *International Journal Mining Process*, 30, 217-228, 1990.
182. Lo, I.M.C.; Alok, P.A.; "Computer simulation of activated carbon adsorption for multi-component systems", *Environmental International*, 22, 239-252, 1996.
183. McKay, G.; Bino, M.J.; "Application of two resistance mass transfer model to adsorption systems", *Chemical Engineering Research and Design*, 63, 168-174, 1985.
184. McKay, G.; Poots, V. J. P.; "Kinetics and diffusion processes in colour removal from effluent using wood as an adsorbent", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 30, 279-292, 1980.



185. McKay, G.; Otterburn, M. S.; Sweeney, A. G.; “The removal of colour from effluent using various adsorbents –III. Silica: rate processes”, *Water Research*, 14, 15-20, 1980.
186. Beppu, M.M., “Estudo da calcificação “in vitro” da quitosana”, Campinas: FEQ, UNICAMP, 1999. Tese de Doutorado – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1999.
187. Zimm, B.H.; “Apparatus and methods for measurement and interpretation of angular variation of the light scattering; preliminary results on polystyrene solutions”, *The Journal of Chemical Physics*, 16, 1099, 1116, 1948.
188. Davranche, M.; Lacour, S.; Bordas, F.; Bollinger, J.C.; “An Easy Determination of the Surface Chemical Properties of Simple and Natural Solids”, *Journal of Chemical Education*, 80(1), 76-78, 2003.
189. Stumm, W., “Chemistry of the Solid-Water Interface”, John Wiley & Sons, Nova York, 1992.
190. Zeng, X.; Ruckenstein, E.; “Control of Pore Size in Macroporous Chitosan and Chitin Membranes”, *Industrial Engineering Chemical Research*, 35, 4169-4175, 1996.
191. Freeman, W.J.; “Characterization of Polymers”. In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Volume 3, Jacqueline I. Kroschwitz (Ed.), John Wiley & Sons, Nova York, 1985.
192. Gordon, B.M.; Jones, K.W.; “Design criteria and sensitivity calculations for multielemental trace analysis at the NSLS X-ray microprobe”, *Nuclear Instruments Methods B*, 10/11, 293-298, 1985.
193. Watts, J.F.E; Wolstenholme, J.; “An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES”, John Wiley & Sons, 2003.
194. Carlson, T. A.; “X-ray Photoelectron Spectroscopy”, Hutchinon & Ross, 1978.
195. Kramareva, N.V.; Stakheev, A.Y.; Tkachenko, O.P.; Klementiev, K.V.; Grünert, W.; Finashina, E.D.; Kustov, L.M.; “Heterogenized palladium chitosan complexes as potential catalysts in oxidation reactions: study of the structure”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 209, 97–106, 2004.
196. Cezar, J.C., “Estudo por EXAFS de Nanopartículas de Cobalto Imersas em uma Matriz de Cobre”, Campinas: IFGW, UNICAMP, 1998. Tese de Doutorado- Instituto de Física *Gleb Wataghin*, Universidade Estadual de Campinas, 1998.

197. Newville, M., "Fundamentals of EXAFS", Consortium for Advanced Radiation Sources, University of Chicago, Chicago, IL, 2004.
198. Boumans, P.W.J.M.; "Inductively coupled plasma emission spectroscopy". Chemical Analysis 90. John Wiley & Sons, New York, 1987.
199. Heux, L.; Brugnerotto, J.; Desbrières, J.; Versali, M-F.; Rinaudo, M.; "Solid State NMR for Determination of Degree of Acetylation of Chitin and Chitosan", *Biomacromolecules*, 1, 746-751, 2000.
200. Brugnerotto, J.; Desbrières, J.; Roberts, G.; Rinaudo, M. ; "Characterization of chitosan by steric exclusion chromatography", *Polymer*, 42, 9921-9927, 2001.
201. Canella, K.M.N.C., Garcia, R.B., "Caracterização de Quitosana por Cromatografia de Permeação em Gel – Influência do Método de Preparação e do Solvente", *Química Nova*, 24(1), pp.13-17, 2001.
202. Rhazi, M.; Desbrières, J.; Tolaimate, A.; Rinaudo, M.; Vottero, P.; Alagui, A.; "Contibution to the study of the complexation of copper by chitosan and oligomers, *Polymer*, 43, 1267-1276, 2002.
203. Kumaresan R.; Moorthy Babu S.; Ramasamy P.; "Morphological studies on electrodeposited mercury cadmium telluride thin films", *Materials Chemistry and Physics*, 59, 107-113, 1999.
204. Moreno T.; Higuera P.; Jones T.; Mcdonald I.; Gibbons W.; Size fractionation in mercury-bearing airborne particles (HgPM<sub>10</sub>) at Almadén, Spain: Implications fro inhalation hazards around old mines, *Atmospheric Environement*, 39, 6409-6419, 2005.
205. Patil R. S.; Lokhande C. D.; Mane R. S.; Pathan H. M.; Joo O.-S.; Han S.-H.; "Successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) trend for nanocrystalline mercury sulfide thin films growth", *Materials Science and Engineering B*, 129, 59-63, 2006.
206. Okuyama, K.; Noguchi, K.; Miyazawa, T.; Yiu, T.; Ogawa, K.; "Molecular and crystal structure of hydrated chitosan", *Macromolecules*, 30, 5849-5855, 1997.
207. Yui, T.; Imada, K.; Okuyama, K.; Obata, Y.; Suzuki, K.; Ogawa, K.; "Molecular and crystal structure of the anhydrous form of chitosan", *Macromolecules*, 27, 7601-7605, 1994.
208. Xu, Y.X.; Kim, K.M.; Hanna, M.D.; Nag, D.; "Chitosan-starch composite film: preparation and characterization", *Ind. Crops Products*, 21, 185-192, 2005.

209. Ertl, G.; Hierl, R.; Knözinger, R.; Thiele, N.; Urbach, H.P.; “XPS study of copper aluminate catalysts”, *Applied Surface Science*, 5, 49-64, 1980.
210. Marques, E.C.; Friedman, M.R.; Dahm, D.J.; *Applied Catalysis*, 19, 387, 1985.
211. Berger, P.A.; Roth, J.F.; “Copper oxide supported on alumina .2. Electron spin resonance studies of highly dispersed phases”, *Journal Physical Chemistry*, 71, 4307, 1967.
212. Brandhorsta, M., Zajaca, J., Jonesa, D.J., Rozièrea, J., Womesa, W., Jimenez-Lopez, A., Rodriguez-Castellon, E., Cobalt-, copper- and iron-containing monolithic aluminosilicate-supported preparations for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> at low temperatures, *Applied Catalysis B: Environmental* 55 (2005) 267–276.
213. Espinos, J.P.; Morales, J.; Barranco, A.; Caballero, A.; Holgado, J.P.; Gonzalez-Elipe, J.R.; “Interface effects for Cu, CuO, and Cu<sub>2</sub>O deposited on SiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>. XPS determination of the valence state of copper in Cu/SiO<sub>2</sub> and Cu/ZrO<sub>2</sub> catalysts”, *Journal of Physical Chemistry B* 6921-6929, 2002.
214. Parsons, J.G.; Hejazi, M.; Tiemann, K.J.; Hrnning, J.; Gardea-Torresdey, J.L.; “An XAS study of the binding of copper(II), zinc(II), chromium(III) and chromium(VI) to hops biomass”, *Microchemical Journal*, 71, 211-219, 2002.
215. Collins, C.R.; Sherman, D.M.; Ragnarsdottir, K.V.; “Surface complexation of Hg<sup>2+</sup> on goethite: Mechanism from EXAFS spectroscopy and density functional calculations” *Journal of Colloid and Interface Science*, 219, 345-350, 1999.
216. Brigatti, M.F.; Colonna, S.; Malferrari, D.; Medici, L.; “Characterization of Cu-complexes in smectite with different layer charge location: Chemical, thermal and EXAFS studies” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 781-788, 2004.
217. Choy, K.K.H.; Mckay, G.; “Sorption of metal ions from aqueous solution using bone char”, *Environment International*, 31, 845 – 854, 2005.
218. Lee, D.H.; Moon, H.; “Adsorption equilibrium of heavy metals on natural zeolites”. *Korean Journal Chemical Engineering*, 18, 247– 56, 2001.
219. Shafaei, A.; Ashtiani, F.Z.; Kaghazchi, T.; “Equilibrium studies of the sorption of Hg(II) ions onto chitosan”, *Chemical Engineering Journal*, 133, 311–316, 2007.
220. Donia, A.M.; Atia, A.A.; Elwakeel, K.Z.; “Selective separation of mercury(II) using magnetic chitosan resin modified with Schiff’s base derived from thiourea and glutaraldehyde”, *Journal of Hazardous Materials*, 151, 372–379, 2008.

221. Benedetti, M.F., Milne, C.J., Kinniburgh, D.G., Van Riemsdijl, W.H., Koopal, L.K., Metal ion binding by humic substances: application of the non-ideal competitive adsorption model. *Environ Sci Technol.*, 29, pp.446–57, 1995.
222. Resolução N<sup>o</sup> 357, de 17 de março de 2005, Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA.
223. Li, F.; Du, P.; Chen, W.; Zhang, S.; “Preparation of silica-supported porous sorbent for heavy metal ions removal in wastewater treatment by organic–inorganic hybridization combined with sucrose and polyethylene glycol imprinting”, *Analytica Chimica Acta*, 585, 211–218, 2007.
224. Baba, Y.; Hirakawa, H.; Kawano, Y.; “Selective adsorption of precious metals on sulfur-containing chitosan derivatives” *Chemical Letters*, 1, 117-120, 1994.
225. Fujiwara, K.; Ramesh, A.; Teruya, M.; Hasegawa, H.; Kazumasa, U.; “Adsorption of platinum(IV), palladium(II) and gold(III) from aqueous solutions onto L-lysine modified crosslinked chitosan resin”, *Journal of Hazardous Materials*, 146, 39–50, 2007.
226. Tang, X-H.; Tan, S-Y.; Wang, Y-T.; “Study of the synthesis of chitosan derivatives containing benzo-21-crown-7 and their adsorption properties for metal ions”, *Journal of Applied Polymer Science*, 83, 1886–1891, 2002.
227. Colombani-Bosinco S. « Elimination du chrome hexavalent par adsorption et adsorption-réduction sur biomatériaux. Application au traitement des eaux ». Thèse de doctorat : Université de Pau et des Pays de l’Adour, Ecole des Mines d’Alès, France, 1997.
228. Lee, V.K.C.; Porter, J.F.; McKay, G. “Modified design model for the adsorption of dye onto peat”, *Food and Bioproducts Processing*, 79, 21-26, 2001.
229. Krishnan K. A.; Anirudhan T. S.; “Removal of mercury(II) from aqueous solutions and chlor-alkali industry effluent by steam activated and sulphurised activated carbons prepared from bagasse pith: kinetics and equilibrium studies, *Journal of Hazardous Materials*, 92, 161-183, 2002.
230. Kapoor, A.; Viraraghavan, T.; Cullimore, D. R.; “Removal of heavy metals using the fungus *Aspergillus niger*”, *Bioresource Technology*, 70, 95-104, 1999.
231. Ho, Y. S.; McKay, G.; “The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat”, *Water Research*, 34, 735-742, 2000.

232. Aksu Z.; Tezer, S.; Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of Remazol Black B by *Rhizopus arrhizus* in a batch system: effect of temperature, *Process Biochemistry*, 36, 431-439, 2000.
233. Findon A.; Mckay G.; Et Blair, H.S.; “Transport studies for the sorption of copper ions by chitosan”, *Journal of Environmental Science Health*, A28, 1, 173-185, 1993.
234. Nestle N. F. E. I. , Kimmich R. “Concentration-dependent diffusion coefficients and sorption isotherms. Application to ion exchange processes as an example” *Journal Physical Chemistry*. 100, 30, pp. 12569-12573, 1996.
235. Cui, Z.; Xiang, Y.; Si, J.; Yang, M. ; Zhang, Q. ; Zhang, T. ; “Ionic interactions between sulfuric acid and chitosan membranes”, *Carbohydrate Polymers*, 73, 111–116, 2008.
236. Mukoma, P.; Jooste, B.R.; Vosloo, H.C.M.; “Synthesis and characterization of cross-linked chitosan membranes for application as alternative proton exchange membrane materials in fuel cells”, *Journal of Power Sources*, 136, 16–23, 2004.
237. Vijayaraghavana, K.; Palanivelub, K.; Velan, M.; “Biosorption of copper(II) and cobalt(II) from aqueous solutions by crab shell particles”, *Bioresource Technology*, 97 1411–1419, 2006.
238. Mckay, G., “Use of Adsorbents for the Removal of Polluants from Wastewaters” CRC Press, Londres, 186p, 1996.
239. Dambies, L.; Guimon, C.; Yiacoumi, S.; Guibal, E.; “Characterization of metal ion interactions with chitosan by X-ray photoelectron spectroscopy”, *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 177, 203–214, 2001.
240. Bosinco, S.; Roussy, J.; Guibal, E.; LeCloirec, P.; “Interaction mechanisms between hexavalent chromium and corncob”, *Environmental Technology*, 17, 55-62, 1996.
241. Babel, S.; Kurniawan, T.A.; “Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review”, *Journal of Hazardous Materials*, B97, 219–243, 2003.



# ATIVIDADES DESENVOLVIDAS AO LONGO DA PÓS-GRADUAÇÃO

## TRABALHOS CIENTÍFICOS

---

### ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

- VIEIRA, R. S.; GUIBAL, E.; SILVA, E. A.; BEPPU, M. M. “Adsorption and Desorption of Binary Mixtures of Copper and Mercury Ions Natural and Crosslinked Chitosan Membranes”. *Adsorption*, v.13, 603-611, 2007.
- BARONI, P.; VIEIRA, R. S.; MENEGHETTI, E.; SILVA, M. G. C.; BEPPU, M. M. “Evaluation of Batch Adsorption of Chromium Ions on Natural and Crosslinked Chitosan Membranes”. *Journal of Hazardous Materials*, 152, 1155-1163, 2008.
- BEPPU, M. M.; VIEIRA, R. S.; AIMOLI, C. G.; SANTANA, C. C. “Crosslinking of chitosan membranes using glutaraldehyde: Effect on ion permeability and water absorption”. *Journal of Membrane Science*, v. 301, p. 126-130, 2007.
- VIEIRA, R. S.; BEPPU, M. M. “Interaction of Natural and Crosslinked Chitosan Membranes with Hg(II) Ions”. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 279, n. 1-3, p. 196-207, 2006.
- VIEIRA, R. S.; BEPPU, M. M. “Adsorption and Desorption of Hg(II) Ions on Membranes and Spheres of Chitosan by Static and Dynamic Methods”. *Water Research*, v. 40, n. 8, p. 1726-1734, 2006.
- VIEIRA, R. S.; BEPPU, M. M. “Mercury Ion Recovery Using Natural and Crosslinked Chitosan Membranes”. *Adsorption*, v. 11, p. 731-736, 2005.
- TORRES, M. A.; VIEIRA, R. S.; SANTANA, C. C.; BEPPU, M. M. “Produção e Caracterização de Microesferas de Quitosana Modificadas Quimicamente”. *Polímeros*, v. 15, n. 4, p. 306-312, 2005.
- BEPPU, M.M.; ARRUDA, E.J.; VIEIRA, R.S.; SANTOS, N.N. “Adsorption of Cu(II) on Porous Chitosan Membranes Functionalized with Histidine”, *Journal of Membrane Science*, 240, p.227-235, 2004.
- CARMO, M. J.; ADEODATO, M. G.; MOREIRA, A. M.; PARENTE JR, E. J. S.; VIEIRA, R. S. “Kinetic and Thermodynamic Study on the Liquid Phase Adsorption”. *Adsorption*, v. 10, p. 211-218, 2004.

### CAPITULO DE LIVRO

- VIEIRA, R. S.; BEPPU, M. M. “Chitosan as Adsorbent for Heavy Metal Ions: Performance and Adsorption Mechanism”. In: *Water Resources Research Progress*, Editor: Liam N. Robinson, pp. 149-175, Nova Science Publishers, Inc.

## TRABALHOS COMPLETOS PUBLICADOS EM ANAIS DE EVENTOS

- VIEIRA, R. S.; MENEGHETTI, E.; GUIBAL, E.; BEPPU, M. M. “Equilibrium and Kinetics of Copper Ions Adsorption onto Natural and Crosslinked Chitosan Membranes”. In: 10th International Conference on Chitin and Chitosan / 7th International Conference of the European Chitin Society, 2006, Montpellier. 10th I.C.C.C / EUCHIS 06, 2006. p. 375-382.
- VIEIRA, R. S.; MENEGHETTI, E.; AIMOLI, C. G.; GOULART, G. A.; PAIVA, R. A.; BEPPU, M. M. “An EXAFS Study of the Binding of Chromium, Mercury and Copper on Natural and Crosslinked Chitosan Films”. In: 10th International Conference on Chitin and Chitosan / 7th International Conf. of the European Chitin Society, 2006, Montpellier/France. 10th I.C.C.C / EUCHIS 06, 2006. p. 765-771.
- MENEGHETTI, E.; BARONI, P.; VIEIRA, R.S.; SILVA, M.G.C.; BEPPU, M. M. “Adsorção dos íons Cr(III) e Cr(VI) em coluna de leito fixo utilizando quitosana natural e reticulada”. In: XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química-COBEQ, 2006, Santos. XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química-COBEQ, 2006.
- VIEIRA, R.S.; BEPPU, M. M. . “Complexação dos íons cobre e mercúrio em quitosana natural e modificada quimicamente”. In: 8o Congresso Brasileiro de Polímeros, 6-10 de novembro 2005;, 2005, Águas de Lindóia, 2005.
- VIEIRA, R.S., BEPPU, M.M., “Adsorção e Dessorção de Íons Hg(II) em Quitosana Reticulada com Glutaraldeído Utilizando Leito Fixo”, In: XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química-COBEQ, 2004, Curitiba-PR, 26 a 29 de setembro de 2004.
- VIEIRA, R.S.; BEPPU, M.M., “Adsorção e Dessorção de Íons Hg(II) utilizando Quitosana Natural e Reticulada na forma de Membranas e Esferas”, 5º Encontro Brasileiro Sobre Adsorção, Natal-RN, 18 a 23 de julho de 2004.
- BARONI, P., VIEIRA, R.S., SEBOK, C.F., BEPPU, M.M., da SILVA, M.G.C., “Investigação da Influência de Tratamentos Químicos da Quitosana em sua Capacidade de Adsorção de Cromo”, 5º Encontro Brasileiro Sobre Adsorção, Natal-RN, 18 a 23 de julho de 2004.
- BARONI, P., VIEIRA, R.S., SEBOK, C.F., BEPPU, M.M., da SILVA, M.G.C., “Investigação da Influência de Modificações Química da Quitosana em sua Capacidade de Adsorção de Cromo”, I Congresso de Meio Ambiente de Paulínia e Região Metropolitana de Campinas, Paulínia/SP, 21 a 25 de maio de 2004.
- VIEIRA, R.S., BEPPU, M.M., “Remoção de Íons de Hg(II) utilizando Quitosana Natural e Reticulada”, In: 7º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2003, Belo Horizonte – MG. Anais do 7º Congresso Brasileiro de Polímeros – Belo Horizonte – MG, pp.482-483, 2003.



## PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS

---

- XXXIII Congresso de Sistemas Particulados (Aracaju-SE). Estudo Experimental e Modelagem do Equilíbrio de Adsorção de Misturas dos Íons Cobre e Mercúrio em Quitosana. 2007
- Fundamentals on Adsorption (Sicily-Italy). Adsorption and Desorption of Binary Mixtures of Copper and Mercury Ions on Natural and Crosslinked Chitosan Membranes. 2007.
- IV Iberoamerican Chitin Symposium (Natal-RN). X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Copper, Mercury and Chromium on Natural Crosslinked Chitosan Films/ Adsorption of Cr Ions on Chitosan Membranes: Investigation of Speciation and Metal Interaction Effects. 2007.
- 10th International Conference on Chitin & Chitosan / 7th International Conference of the European Chitin Society (Montpellier-France). An EXAFS Study of the Binding of Chromium, Mercury and Copper on Natural and Crosslinked Chitosan Films / Equilibrium and Kinetics of Copper Ions onto Natural and Crosslinked Chitosan Membranes. 2006.

## EXPERIÊNCIAS DIDÁTICAS

---

- 03/2007 -Atual – Participação do Programa de Estágio a Docência (PED) – Grupo A.
- 03/2004 a 07/2005 – Participação do Programa de Estágio a Docência (PED) – Grupo I.

## EXPERIÊNCIAS EXTRA-CURRICULAR

---

### **Estágio de Doutorado no Exterior (Março a Dezembro de 2006)**

**Projeto** - Adsorção Competitiva dos Íons Cobre e Mercúrio em Membranas de Quitosana Natural e Reticulada (Estágio no Exterior PDEE/CAPES - BEX 3679/05-5)

**Instituição** - As atividades experimentais foram realizadas no *Laboratoire Génie de l'Environnement Industriel, Ecole des Mines d'Alès* (França).

**Orientador** – Dr. Eric Guibal

### **Estágio na Universidade de Málaga-Espanha (Maio 2006)**

Auxiliado pelo projeto FAPESP 2004/13517-2. Esse estágio foi realizado no Departamento de Química Inorgânica, Cristalografía y Mineralogía da *Facultad de Ciencias da Universidad de Málaga* (Espanha) para utilização da técnica de Espectroscopia de Foto-elétrons (XPS) sob orientação do Prof. Dr. Enrique Castellon-Rodriguez.

## INFORMAÇÕES RELEVANTES

---

Trabalho premiado no IV Simpósio Iberoamericano de Quitina, organizado pela Sociedade Iberoamericana de Quitina: Vieira, R.S.; Oliveira, M.L.M.; Castellón, E.R.; Guibal, E.; Beppu, M.M.; “X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Copper, Mercury and Chromium On Natural And Crosslinked Chitosan Films, IV Simpósio Iberoamericano de Quitina, Natal, de 5 a 9 de maio de 2007