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

"REMOÇÃO E RECUPERAÇÃO DE ÍONS Hg(II) UTILIZANDO QUITOSANA NATURAL E RETICULADA"

AUTOR: **RODRIGO SILVEIRA VIEIRA**

ORIENTADORA: **PROFª. Drª. MARISA MASUMI BEPPU**

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo
Março de 2004

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
DESENVOLVIMENTO DE COLEÇÕES

UNIDADE BC
Nº CHAMADA
T/UNICAMP
V673r
V EX
TOMBO BC/ 61000
PROC. 16-117-04
C D
PREÇO 11,00
DATA 03-11-04
Nº CPD
BIB ID 333638

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

V673r

Vieira, Rodrigo Silveira
Remoção e recuperação de íons Hg(II) utilizando quitosana natural e reticulada / Rodrigo Silveira Vieira. --Campinas, SP: [s.n.], 2004.

Orientadora: Marisa Masumi Beppu.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Quitosana. 2. Mercúrio. 3. Metais pesados. 4. Adsorção. I. Beppu, Marisa Masumi. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Dissertação de Mestrado defendida por Rodrigo Silveira Vieira e aprovada em 03 de março de 2004 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Profa. Dra. Marisa Masumi Beppu (FEQ/UNICAMP)

Profa. Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo (DEQ/UFC)

Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim (IQ/UNICAMP)

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida por Rodrigo Silveira Vieira e aprovada em 03 de março de 2004.

Profa. Dra. Marisa Masumi Beppu - Orientadora

A toda minha família,

por estarem sempre presentes.

AGRADECIMENTOS

À Prof. Marisa Masumi Beppu, pela orientação, dedicação e paciência, em todos os meus momentos de "desespero".

À Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, através dos departamentos de Termofluidodinâmica e de Biotecnologia.

Aos professores e profissionais que muito contribuíram para execução do trabalho, através de valiosas discussões, seus laboratórios e equipamentos: Prof. César C. Santana (Laboratório de Biosseparações), Kelly e Claudinete (LUC/FEQ e DEMA/FEM, pelas imagens de MEV e EDX), Celso (LCPP/DTF/FEQ, pelas análises de TGA, DSC e UV-Visível), Prof. Telma Franco e seu aluno Ênio (análises de CPGAE), Prof. Marco Arruda (GEPAM/IQ, liofilização das amostras de quitosana).

Aos Prof. César C. Santana e Wilson de F. Jardim, pelas valiosas sugestões e participação no exame de qualificação.

Aos meus pais, José Carlos e Socorro, meus irmãos, Roberta, Rogério e Milena, minha cunhada Raquel e minha sobrinha Bianca, pela constante ajuda.

A toda minha família, especialmente a minha tia Liziê, presente desde cedo.

A minha família que mora aqui em São Paulo, em especial a minha vó Lurdes, meus tios Hairton, Edna, Ana, João, Nete e meus primos Paulo, Kelly e minha adorada Edivânia.

Aos amigos Hélder, Lívio e Sérgio, pela convivência e ajuda computacional sempre que necessário.

Aos amigos de laboratório, Marco e Cassiano, que muito contribuíram.

Aos colegas de laboratório: Paula Baroni, Ana Paula, Ricardo, Marina, Gilberto, Vinícius, Ivanildo, Carol, Marco, Isa, Luciana, Ana Paula, Raquel, Caco, Paula Marreco, Érica, Cibele, Uiram, Wellington, e tantos outros, que de alguma forma ajudaram na execução do trabalho.

Às minhas amigas de graduação, Karol, Geísa e Alexsandra, pelo apoio mesmo de longe.

Ao Prof. Célio L. Cavalcante Jr. e seu Grupo de Pesquisas em Separações por Adsorção (DEQ/UFC), onde aprendi as primeiras lições.

Às Prof. Meuris, Sandra e Kátia, pelas palavras amigas nos meus primeiros meses em Campinas.

Ao Eng. Rogério Maesi pela doação das amostras do efluente real.

Ao CNPq pela bolsa concedida e a FAPESP pelo apoio financeiro para execução do trabalho.

"O ideal de vida não é a esperança

de chegar a ser perfeito,

mas a vontade de ser cada vez melhor".

RESUMO

A quitosana vem sendo largamente investigada para remoção e recuperação de íons metálicos a partir de efluentes industriais. Este material, obtido por desacetilação da quitina, possui em sua estrutura grupos amino e hidroxilas, bastante reativos, que o torna um polímero de grande interesse industrial. Este trabalho objetivou estudar a adsorção e dessorção de íons Hg(II) em quitosana, utilizando-se o método estático e dinâmico de adsorção. Uma etapa de reticulação com glutaraldeído ou epicloridrina, foi proposta, visando maximizar a adsorção e ainda caracterizar quais grupos funcionais estão envolvidos na adsorção. A reação de reticulação com glutaraldeído ou epicloridrina, torna os grupos amino ou hidroxilas indisponíveis, respectivamente, podendo-se caracterizar a influência destes grupos na etapa de adsorção. O estudo de adsorção estática foi feito utilizando-se membranas de quitosana na forma natural ou reticulada, variando-se o pH da fase fluida e a concentração dos íons de Hg(II). O estudo de dessorção foi feito utilizando-se NaCl, $CaCl_2$ e EDTA como eluente, de modo a verificar a natureza da força de adsorção. A adsorção dinâmica foi feita utilizando-se quitosana reticulada com glutaraldeído, variando-se: vazão, tamanho da coluna, concentração do soluto e tamanho da partícula do adsorvente. Observou-se que a quitosana reticulada com glutaraldeído apresentou maior capacidade de adsorção e que a adsorção foi influenciada pelo pH da solução. O estudo de dessorção mostrou que as espécies metálicas podem ser recuperadas, utilizando-se NaCl como eluente e que a força de adsorção é principalmente de natureza eletrostática. A cinética de adsorção mostrou que não houve diferença na taxa para os três tipos de quitosana, indicando um possível efeito de filme sobre a superfície do adsorvente. A capacidade de adsorção para os experimentos em coluna foi em torno de 75% daquela avaliada sobre condições de equilíbrio (método estático) e as espécies metálicas puderam ser recuperadas utilizando-se um pequeno volume da solução eluente. O comportamento de adsorção e dessorção dos íons Hg(II) a partir de um efluente industrial foi avaliado, e observou-se o potencial deste material, mesmo a baixas concentrações dos íons metálicos.

Palavras chaves: Quitosana, Mercúrio, Reticulação, Adsorção e Dessorção.

ABSTRACT

Chitosan has been investigated for removal and recovery of heavy metals from industrial effluents. This material, obtained by deacetylation of chitin, contains amino and hydroxyl groups in its structure. These groups, sufficiently reactive, have made this polymer very interesting for many industries applications. The aim of this work was to study the adsorption and desorption of Hg(II) ions in chitosan, using the static and dynamic methods of adsorption. Crosslinking with glutaraldehyde and epichlorohydrin was proposed, aiming to maximize the recovery of metallic species and to understand the adsorption mechanism. These species were chosen in order to verify which groups participate in the adsorption. The study of static adsorption was made using raw and crosslinked membranes of chitosan, as a function of pH and concentration of Hg(II) ions. The desorption was studied using NaCl, $CaCl_2$ and EDTA as eluent, in order to verify the kind of adsorption. The dynamic adsorption was done using glutaraldehyde-crosslinked chitosan, as a function of the particle size, concentration, size of column and flow rate. The capacity of adsorption on glutaraldehyde-crosslinked chitosan was higher than that on raw chitosan and it was found to be pH-dependent. The desorption study showed that metallic species can be easily recovered, using NaCl as eluent, and that the adsorption force is mainly of electrostatic nature. The kinetics of adsorption showed there is no difference in the rate for the three kinds of chitosan, indicating a possible film effect at the surface of adsorbent. For column experiments the adsorption capacity was around 75% of the value found on equilibrium conditions (static method) and could be recovered using a small volume of eluent solution. The behavior of adsorption and desorption of Hg(II) ions, from an industrial effluent, was evaluated and it was observed the potential of chitosan as adsorbent, even in low concentrations of metallic species.

Key words: chitosan, mercury, crosslinking, adsorption and desorption

ÍNDICE ANALÍTICO

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO 1

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS 3

CAPÍTULO 3

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 – Metais Pesados 5

3.2 – Aspectos Gerais do Mercúrio 7

3.2.1 – A Química do Mercúrio 7

3.2.2 – Aspectos Ambientais do Mercúrio 9

3.2.3 – A Toxicologia do Mercúrio 10

3.3 – Métodos para Determinação de Mercúrio 12

3.4 – Métodos de Tratamento para Remoção de Metais Pesados 14

3.4.1 – Precipitação (Grosse, 1986) 14

3.4.2 – Redução (Grosse, 1986) 15

3.4.3 – Estabilização/Solidificação (Grosse, 1986) 16

3.4.4 – Troca Iônica (Grosse, 1986) 16

3.4.5 – Processo de Membrana (Grosse, 1986) 17

3.4.6 – Adsorção 17

3.4.7 – Bioadsorção 18

3.5 - Quitosana 19

3.6 – Modificações Químicas da Quitosana 23

3.7 – Fundamentos de Adsorção e Dessorção 27

3.7.1 – Modelo de Langmuir 31

3.7.2 – Modelo de Henry 32

3.7.3 – Modelo de Freundlich 33

3.8 – Estudo de Adsorção e Dessorção de Íons Hg(II) em Diferentes Materiais 34

CAPÍTULO 4

MATERIAIS E MÉTODOS 37

4.1 – Preparação do Bioadsorvente 37

4.1.1 – Preparação da Solução de Quitosana 37

4.1.2 – Preparação das Membranas Densas 37

4.1.3 – Preparação das Membranas Porosas 38

4.1.4 – Preparação das Esferas de Quitosana 38

4.2 – Modificação Química da Quitosana 40

4.2.1 – Reticulação da Quitosana com Glutaraldeído 41

4.2.2 – Reticulação da Quitosana com Epicloridrina 41

4.3 – Fluxograma da Metodologia Experimental 42

4.4 – Caracterização da Quitosana 43

4.4.1 – Determinação do Grau de Desacetilação da Quitosana 43

4.4.2 – Determinação da Massa Molar por Cromatografia de Permeação em Gel de Alta Eficiência (CPGAE) 44

4.4.3 – Determinação do Ponto de Carga Nula (pH_{zpc}) da Quitosana 45

4.4.4 – Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier no modo FTIR-ATR 47

4.4.5 – Análises Térmicas: TGA e DSC 48

4.5 – Caracterização das Membranas e Esferas de Quitosana 49

4.5.1 – Morfologia das Membranas de Quitosana Natural e Reticulada 49

4.5.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura para Membranas e Esferas de Quitosana 50

4.5.2.1 – Preparação das amostras para observação por MEV 51

4.5.3 – Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) (Lawes e James, 1987) 51

4.5.4 – Distribuição do Tamanho Médio de Partículas 52

4.6 – Estudo de Adsorção e Dessorção de Hg(II) em Quitosana pelo Método Estático 53

4.6.1 – Isotermas de Adsorção 53

4.6.2 – Análise dos Íons de Hg(II) por Espectrofotometria 54

4.6.3 – Dessorção dos Íons de Hg(II) 54

4.6.4 – Regeneração das Membranas de Quitosana 55
4.6.5 – Cinética de Adsorção dos Íons de Hg(II) em Membranas de Quitosana 56
4.7 – Estudo de Adsorção e Dessorção de Íons Hg(II) em Quitosana pelo Método Dinâmico 57
4.8 – Estudo de Adsorção de Íons Hg(II) em Quitosana pelo Método Dinâmico e Dessorção pelo Método Estático 59
4.9 – Estudo de Adsorção e Dessorção de Íons Hg(II) em Quitosana a partir de um Efluente Industrial Real 60

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES 63
5.1 – Preparação das Membranas e Esferas de Quitosana 63
5.2 – Caracterização da Quitosana 66
5.2.1 – Grau de Desacetilação da Quitosana 66
5.2.2 – Determinação da Massa Molar por Cromatografia de Permeação em Gel de Alta Eficiência (CPGAE) 67
5.2.3 – Determinação do pH_{zpc} da Quitosana 69
5.2.4 – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier no Modo FTIR-ATR 70
5.2.5 – Análises Térmicas: TGA e DSC 71
5.3 – Caracterização das Membranas de Quitosana 73
5.3.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura das Membranas de Quitosana Natural e Reticuladas 73
5.3.2 – Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X (EDX) para o Complexo Hg(II)-Quitosana 76
5.4 – Estudo de Adsorção e Dessorção de Íons Hg(II) em Quitosana pelo Método Estático 81
5.4.1 – Isotermas de Adsorção 81
5.4.2 – Capacidade de Dessorção das Membranas de Quitosana 88
5.4.3 – Regeneração das Membranas de Quitosana 93
5.4.4 – Cinética de Adsorção dos Íons de Hg(II) em Membranas de Quitosana 95

5.5 – Estudo de Adsorção e Dessorção de Hg(II) em Quitosana pelo Método Dinâmico 98
5.6 – Estudo de Adsorção de Íons Hg(II) em Quitosana pelo Método Dinâmico e Dessorção pelo Método Estático 101
5.7 – Estudo de Adsorção e Dessorção de Íons Hg(II) em Quitosana a partir de um Efluente Industrial Real 102
CAPÍTULO 6
DISCUSSÃO FINAL 105
6.1 – Caracterização da Quitosana 105
6.2 – Obtenção do Bioadsorvente na forma de Membranas e Esferas 106
6.3 – Modificação Química do Bioadsorvente 107
6.4 – Adsorção e Dessorção de Íons Hg(II) em Quitosana 108
6.5 – Cinética de Adsorção de Íons Hg(II) em Quitosana 110
6.6 – Adsorção Estática X Dinâmica 111
6.7 – Adsorção e Dessorção de Íons Hg(II) a partir de um Efluente Industrial 112
CAPÍTULO 7
CONCLUSÕES 115
CAPÍTULO 8
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 117
APÊNDICE 1
CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA O Hg(II) NO UV-VISÍVEL 119
APÊNDICE 2
CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O Hg(II) UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DO VAPOR FRIO 123
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 125

NOMENCLATURA

C_A = concentração do ácido (HNO_3), mol.L^{-1}

C_B = concentração da base (NaOH), mol.L^{-1}

C_f = concentração final ou de equilíbrio de Hg(II), mg.mL^{-1}

$C_{f_a}^{1}$ = concentração final ou de equilíbrio de Hg(II) na etapa de adsorção no segundo ciclo, mg.mL^{-1}

$C_{f_a}^{2}$ = concentração final ou de equilíbrio de Hg(II) na etapa de adsorção no primeiro ciclo, mg.mL^{-1}

$C_{f_d}^{1}$ = concentração final ou de equilíbrio de Hg(II) na etapa de dessorção no segundo ciclo, mg.mL^{-1}

C_i = concentração inicial de Hg(II), mg.mL^{-1}

C_i^1 = concentração inicial de Hg(II) no primeiro ciclo, mg.mL^{-1}

C_i^2 = concentração inicial de Hg(II) no segundo ciclo, mg.mL^{-1}

C^* = concentração adimensional, C_f / C_i

CEC = capacidade de troca iônica do sólido

H = comprimento do leito, cm

IP = índice de polidispersidade

k = constante de dissociação de Langmuir, mL.mg^{-1}

K_H = constante de equilíbrio de Henry, mL.g^{-1}

K_L = constante de equilíbrio de Langmuir, mL.g^{-1}

K_w = constante de ionização da água, $K_w = 10^{-14}$

L = espessura da membrana, cm

$\ln K_F$ = medida de capacidade do bioadsorvente

m = concentração do sólido, $g.L^{-1}$

m_1 = massa da membrana no estado úmido, g

m_2 = massa da membrana no estado seco, g

m_i = quantidade em gramas do polímero com massa igual a M_i

m_S = massa de adsorvente no leito, g

M = molaridade, $mol.L^{-1}$

M_i = massa molar de uma determinada cadeia

M_n= massa molar média numérica

M_w= massa molar média ponderal

$N_i = n_i$ = número de cadeias de um determinado tamanho

n_t = número total de cadeias

1/n = intensidade da bioadsorção

pH_{zpc}= ponto de carga nula

pK_a = constante de acidez da superfície

q = carga total da superfície do sólido, $mol.g^{-1}$

Q = massa adsorvida de adsorbato por grama de adsorvente, $mg.g^{-1}$

Q_{max} = capacidade máxima do adsorvente para formação da monocamada, $mg.g^{-1}$

R = raio da membrana, cm

S_{tot} = concentração total de espécies na superfície, $mol.g^{-1}$

ν = volume da membrana no estado úmido, cm^3

v_{sup} = velocidade intersticial na entrada do leito, cm/s

V = volume de solução de Hg(II), mL

V_S = volume do leito, cm^3

V_1 = volume de NaOH para neutralizar o excesso de HCl, mL

V_2 = volume de NaOH para neutralizar a quitosana protonada, mL

V_F = volume injetado até que C_f seja igual a C_i, mL

V_M = volume morto do sistema, mL

$\rho_{água}$ = massa específica da água a 20°C, $g.(cm^3)^{-1}$

ρ_S = massa específica do adsorvente, $g.(cm^3)^{-1}$

ε = porosidade da membrana

ε_L = porosidade do leito

τ = tempo adimensional, $\varepsilon_L v_{sup} t / H$

$[^-OH]$ = concentração de equilíbrio dos íons OH^-, $mol.L^{-1}$

$[H^+]$ = concentração de equilíbrio dos íons H^+, $mol.L^{-1}$

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 3

Figura 3.1	Estrutura molecular dos segmentos de cadeia da quitina, quitosana e celulose	20
Figura 3.2	Representação esquemática da quitosana reticulada com glutaraldeído (a) e com epicloridrina (b).	24
Figura 3.3	Esquema das reações aldo-amino; as estruturas III, IV, VI, VIII representam as reticulações entre cadeias poliméricas (Simionescu *et alli*, 1991).	25
Figura 3.4	Representação típica de uma curva de ruptura	29

CAPÍTULO 4

Figura 4.1	Representação esquemática da produção de esferas de quitosana	39
Figura 4.2	Representação esquemática da produção de microesferas de quitosana	40
Figura 4.3	Fluxograma da metodologia experimental	42
Figura 4.4	Sistema experimental de adsorção em leito fixo	57

CAPÍTULO 5

Figura 5.1	Distribuição do tamanho de partículas para quitosana natural	64
Figura 5.2	Microscopia eletrônica de varredura para as microesferas de quitosana reticuladas com glutaraldeído	65

Figura 5.3	Microscopia eletrônica de varredura para esfera de quitosana reticulada com glutaraldeído	65
Figura 5.4	Curva de titulação potenciométrica e sua derivada primeira para quitosana natural	66
Figura 5.5	Curva de calibração CPGAE para padrões de dextrana	67
Figura 5.6	Curva de CPGAE para padrões de dextrana e quitosana sigma	68
Figura 5.7	Carga total da superfície em função do pH	69
Figura 5.8	Espectro de FTIR-ATR para a quitosana natural e reticulada com glutaraldeído e epicloridrina	71
Figura 5.9	Perfil térmico obtido por DSC para a quitosana natural e reticulada com glutaraldeído e epicloridrina	72
Figura 5.10	Análise termogravimétrica de membrana porosa de quitosana natural e reticulada com glutaraldeído e epicloridrina	73
Figura 5.11	Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura de membranas porosas naturais (a) e (b) e reticuladas com epicloridrina (c) e glutaraldeído (d). Em (a) (——) 10μm em (b), (c), (d) 1μm	74
Figura 5.12 (a), (b), (c)	Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura de esferas de quitosana reticuladas com glutaraldeído	75
Figura 5.13	Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura de microesferas de quitosana reticuladas com glutaraldeído	76
Figura 5.14 (a), (b)	Microscopia eletrônica de varredura para a superfície de fratura da quitosana natural e mapeamento por raios-x da espécie adsorvida (1225ppm de Hg(II)), respectivamente	77

Figura 5.15 (a), (b)	Microscopia eletrônica de varredura para a superfície de fratura da quitosana natural e mapeamento por raios-x da espécie adsorvida (375ppm de Hg(II)), respectivamente	78
Figura 5.16 (a), (b)	Microscopia eletrônica de varredura para a superfície de fratura da quitosana reticulada com glutaraldeído e mapeamento por raios-x da espécie adsorvida (1225ppm de Hg(II)), respectivamente	79
Figura 5.17 (a), (b)	Microscopia eletrônica de varredura para a superfície de fratura da quitosana reticulada com glutaraldeído e mapeamento por raios-x da espécie adsorvida (375ppm de Hg(II)), respectivamente	80
Figura 5.18 (a), (b), (c)	Isotermas de adsorção de Hg(II) em quitosana natural em pH 5, 6 e 7, respectivamente.	85
Figura 5.19 (a), (b), (c)	Isotermas de adsorção de Hg(II) em quitosana ret/epicloridrina em pHs 5, 6 e 7, respectivamente	86
Figura 5.20 (a), (b), (c)	Isotermas de adsorção de Hg(II) em quitosana ret/glutaraldeído em pH 5, 6 e 7, respectivamente	87
Figura 5.21	Curva de calibração para os íons Hg(II) com e sem EDTA	88
Figura 5.22	Ciclos de Adsorção/Dessorção para a quitosana reticulada com glutaraldeído	94
Figura 5.23	Ciclos de Adsorção/Dessorção para a quitosana natural	94
Figura 5.24	Cinética de adsorção dos íons Hg(II) em quitosana natural	96
Figura 5.25	Cinética de adsorção dos íons Hg(II) em quitosana reticulada com epicloridrina	97

Figura 5.26 Cinética de adsorção dos íons Hg(II) em quitosana reticulada com glutaraldeído 97

Figura 5.27 Curva de adsorção e dessorção para os experimentos 1 e 2 100

Figura 5.28 Curva de adsorção e dessorção para os experimentos 3 e 4 100

Figura 5.29 Curva de adsorção e dessorção para os experimentos 5 e 6 101

APÊNDICE 1

Figura Ap. (1) Curva de calibração para adsorção de Hg(II) em pH = 5,0 por UV-Visível 120

Figura Ap. (2) Curva de calibração para adsorção de Hg(II) em pH = 6,0 por UV-Visível 120

Figura Ap. (3) Curva de calibração para adsorção de Hg(II) em pH = 7,0 por UV-Visível 121

Figura Ap. (4) Curva de calibração para dessorção de Hg(II) em pH = 6,0 por UV-Visível 121

APÊNDICE 2

Figura Ap. (5) Curva de calibração para íons Hg(II) em pH = 6,0 por CVAAS 123

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 3

Tabela 3.1	Métodos mais freqüentemente utilizados para a quantificação de mercúrio e seus respectivos limites de detecção (Horvat, 1996).	12
Tabela 3.2	Máxima capacidade de adsorção destes bioadsorventes para os íons Hg(II)	19
Tabela 3.3	Máxima capacidade de adsorção para o íon Hg(II) em diferentes materiais	34

CAPÍTULO 4

Tabela 4.1	Propriedades das colunas de leito fixo utilizadas	59

CAPÍTULO 5

Tabela 5.1	Porosidade média da membrana de quitosana natural	64
Tabela 5.2	Determinação do grau de desacetilação da quitosana comercial	66
Tabela 5.3	Massas médias molares obtidas por CPGAE	68
Tabela 5.4	Parâmetros obtidos pelos modelos de Langmuir e Henry em pH = 5,0	82
Tabela 5.5	Parâmetros obtidos pelos modelos de Langmuir e Henry em pH = 6,0	82
Tabela 5.6	Parâmetros obtidos pelos modelos de Langmuir e Henry em pH = 7,0	83

Tabela 5.7 (a)	Percentual de dessorção utilizando EDTA (10^{-4} M) como eluente em quitosana natural	90
Tabela 5.7 (b)	Percentual de dessorção utilizando EDTA (10^{-4} M) como eluente em quitosana reticulada com epicloridrina	90
Tabela 5.7 (c)	Percentual de dessorção utilizando EDTA (10^{-4} M) como eluente em quitosana reticulada com glularaldeído	91
Tabela 5.8 (a)	Percentual de dessorção utilizando NaCl (1,0M) como eluente em quitosana natural	91
Tabela 5.8 (b)	Percentual de dessorção utilizando NaCl (1,0M) como eluente em quitosana reticulada com epicloridrina	92
Tabela 5.8 (c)	Percentual de dessorção utilizando NaCl (1,0M) como eluente em quitosana reticulada com glularaldeído	92
Tabela 5.9	Comparação entre a concentração final e de equilíbrio para quitosana natural e reticulada	96
Tabela 5.10	Quantidade adsorvida e dessorvida em cada um das colunas de leito fixo	99
Tabela 5.11	Capacidade de adsorção/dessorção de íons Hg(II) em NaCl e $CaCl_2$	102
Tabela 5.12	Quantidade adsorvida para o efluente real	103
Tabela 5.13	Quantidade dessorvida para o efluente real	103

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

É crescente a preocupação da sociedade moderna em relação às conseqüências da poluição ambiental provocada pelas mais diversas atividades antrópicas (DI Iglia, 1997). Assim, o controle ambiental tem se tornado um dos fatores prioritários por parte das indústrias e principalmente dos órgãos governamentais.

O elevado índice de industrialização e o crescimento populacional dos grandes centros urbanos podem ser apontados como os principais fatores responsáveis pelo aumento dos níveis ambientais de diversos poluentes, destacando-se a poluição das águas por metais pesados.

Deste modo, o tratamento de efluentes contendo tais espécies poluidoras tornou-se indispensável. Diversas legislações relacionadas com o controle da qualidade destes descartes industriais têm sido elaboradas pelos governantes de vários países, incluindo, principalmente Japão, países da Comunidade Européia e Estados Unidos (McKay, 1996; Wase e Foster, 1997; Cooney, 1999). Estas visam principalmente a preservação da saúde humana e a preocupação com o reaproveitamento da água destes efluentes como água potável, além de uma possível recuperação dos solutos, significando uma redução nos custos de tratamento (Lester, 1987).

Dentre os metais pesados, o elemento mercúrio vem despertando interesse de estudo devido ao seu alto potencial tóxico, podendo ser gerado tanto por fontes naturais como pelo aporte antrópico, destacando-se as indústrias que queimam combustíveis fósseis, produção eletrolítica de cloro-soda, produção de acetaldeído, incineradores de lixo, polpa de papel, lâmpadas de vapor de mercúrio, baterias, produtos odontológicos, amalgamação de mercúrio na extração de ouro, entre outros (Micaroni *et alli*, 2000). Segundo a Organização Mundial de Saúde, a emissão de mercúrio das atividades industriais é estimada em torno de 2000 a 3000 toneladas/ano (*World Health Organization*, 1989).

Diversos são os métodos de tratamento, recuperação e remoção de metais pesados, tais como: precipitação, redução, estabilização/solidificação, processos com membrana, troca iônica e adsorção, alguns efetivos, mas não econômicos. Dentre estes métodos destaca-se a adsorção como um dos mais eficientes na remoção de metais pesados a baixas concentrações (Chu, 2002). Assim, diversos adsorventes de baixo custo têm sido desenvolvidos objetivando-se avaliar a capacidade de remoção destes íons de metais pesados (Baylei *et alli*, 1999). Estes novos adsorventes incluem uma grande faixa de materiais desde a biomassa microbiológica a subprodutos derivados da indústria, da agricultura e de animais marinhos. Trabalhos recentes têm mostrado que conchas de crustáceos, um subproduto da indústria de processamento destes crustáceos, apresentam uma superfície específica de ligação para uma grande variedade de metais (Lee *et alli*, 1998; Chui *et alli*, 1996; Covas *et alli*, 1992; Onsoyen e Skaugrud, 1990; McKay *et alli*, 1987). Esta habilidade de ligação do íon metálico à concha do crustáceo é atribuída à presença da quitina e seu derivado desacetilado quitosana (Chu, 2002).

A quitosana (poli[β-(1-4)-2-amino-2-desoxi-D-glicose]), também chamada de D-glucosamina, preparada por desacetilação da quitina com uma forte solução alcalina, possui em sua estrutura grupos amino bastante reativos que são responsáveis pela formação do complexo entre o íon metálico e o polímero (Bassi *et alli*, 2000). Assim, tem-se um polímero de grande interesse industrial, com capacidade de formar complexos com metais, mesmo a baixas concentrações.

Partindo da quitosana natural, diversos são os métodos utilizados para modificá-la. Estes métodos podem ser tanto físicos quanto químicos (Ngah *et alli*, 2002). Estas modificações conferem ao polímero diversas características, tais como: aumento na resistência mecânica, estabilidade química, hidrofilicidade e biocompatibilidade. Dentre estas modificações, podemos citar a reticulação, que pode ser feita com diferentes agentes químicos como glutaraldeído e epicloridrina, produzindo um material com boa resistência mecânica, estável quimicamente em meios ácidos e básicos, embora com diferentes propriedades de adsorção/dessorção, uma vez que a reação indisponibiliza os grupos funcionais da quitosana natural.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

É possível encontrar na literatura, estudos sobre a adsorção de metais pesados em quitosana, principalmente para os íons de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Hg (Bassi *et alli*, 2000; Chu, 2000; Ngah *et alli*, 2000, Covas *et alli*, 1992), entretanto, poucos tratam da possibilidade de recuperação destes metais para reutilização no processo. Uma das formas de recuperar o metal adsorvido seria dessorvendo-o da matriz de adsorção. Foi, portanto, objetivo deste trabalho, estudar a adsorção e dessorção dos íons Hg(II), utilizando-se quitosana como adsorvente, na sua forma natural e reticulada com glutaraldeído e epicloridrina, visando compreender qual destes materiais apresenta melhor performance de adsorção e dessorção. As seguintes etapas de trabalho foram executadas:

- Preparação, reticulação e caracterização dos corpos porosos de quitosana. Na etapa de caracterização, determinou-se seu grau de desacetilação, sua massa molar e ponto de carga nula (pH_{zpc}); e ainda observou-se algumas diferenças estruturais entre o material natural e reticulado por: espectroscopia na região do infravermelho com reflexão total atenuada (FTIR-ATR); termogravimetria (TGA); calorimetria exploratória diferencial (DSC) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- Adsorção e dessorção dos íons Hg(II) em batelada e em processo dinâmico. Em batelada, foram obtidas as curvas cinéticas de adsorção, visando determinar a taxa de adsorção; as isotermas de equilíbrio, objetivando determinar a capacidade máxima do adsorvente, e o estudo de dessorção utilizando NaCl, $CaCl_2$ e EDTA como eluentes, objetivando a recuperação da espécie metálica. Em coluna, determinou-se também parâmetros de adsorção e dessorção, utilizando-se quitosana reticulada com glutaraldeído (que se mostrou a mais propícia a adsorção dos íons Hg (II)). Neste caso, variou-se a geometria do adsorvente, concentração e vazão da fase fluida e o tamanho do leito adsorvente. Ainda, estudou-se o comportamento de adsorção e dessorção dos íons Hg(II), partindo de um efluente industrial real.

CAPÍTULO 3

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo descreve os conceitos básicos envolvidos no trabalho e informações gerais descritas na literatura, destacando-se os metais pesados, principalmente o mercúrio e suas formas de quantificação; as matrizes adsorventes de quitosana e suas modificações químicas e, finalmente, aspectos gerais de adsorção e de dessorção.

3.1 METAIS PESADOS

É a denominação freqüentemente usada para o grupo de metais e semimetais (metalóides), que estão associados à contaminação e toxicidade. Diversas legislações o definem, variando de um lugar para outro, de modo que o termo tem sido usado inconscientemente. Esta prática tem levado a uma confusão de significados, sendo prejudicial na elaboração das diversas normas. A literatura o define quimicamente utilizando diferentes parâmetros como: massa específica, massa atômica, número atômico e algumas propriedades químicas como reatividade e toxicidade, embora, muitas controvérsias existam sobre o padrão de cada um destes parâmetros (Duffus, 2001). É definido, reconhecido e usualmente aplicado para elementos como As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn, que estão associados à poluição e problemas tóxicos, e também é usado para substâncias recalcitrantes, não biodegradáveis, que fazem parte de muitos pesticidas e esgotos industriais, e se acumulam progressivamente na cadeia trófica (Carvalho, 1981).

Assim, seu gerenciamento ambiental tornou-se uma questão fundamental para as indústrias em geral, através da crescente conscientização dos efeitos nocivos provocados por estes metais e a implantação de leis ambientais mais severas. Deste modo, a busca por novas técnicas de prevenção e controle da poluição tornou-se incessante, principalmente no que se refere ao tratamento de resíduos líquidos contendo metais pesados.

Estes metais pesados são constituintes naturais da crosta terrestre, entretanto, algumas atividades humanas têm alterado os ciclos bioquímicos e geoquímicos e o balanço natural de alguns destes metais. Este grupo de metais, quando não degradados ou destruídos, são contaminantes estáveis e persistentes ambientalmente, e tendem a se acumular nos solos e sedimentos (http://www.unep.org/unep/gpa/pol2a10.htm). Quando a concentração destes metais pesados, lançados ao meio ambiente por inúmeros processos industriais é maior que os níveis determinados pelos órgãos competentes, inicia-se um processo de degradação dos recursos naturais, tendo por conseqüência sérios prejuízos ao bem estar dos seres vivos em geral e à saúde humana (Hayashi, 2001).

A toxicidade apresentada pelos metais afeta de maneira direta o ser humano. Essa toxicidade pode ser manifestada de forma aguda ou crônica. A aguda refere-se aos efeitos adversos produzidos por tóxicos administrados por uma dose ou doses múltiplas num período menor ou igual há 24 horas. Por sua vez, a toxicidade crônica é difícil de avaliar através das condições de laboratório e do tempo requerido (Amorim, 2000).

Estas espécies metálicas 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 ao ponto de descarte dos efluentes (Amorim, 2000).

A Portaria 1469, elaborada pelo Ministério da Saúde (29 de dezembro de 2000), estabelece alguns procedimentos e responsabilidades relativas ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Esta portaria estabelece alguns padrões de conformidade para substâncias químicas que apresentam risco à saúde na água potável. De acordo com esta portaria o valor máximo permitido para o mercúrio em água potável é de 0,001mg/L.

3.2 ASPECTOS GERAIS DO MERCÚRIO

3.2.1. - A QUÍMICA DO MERCÚRIO

O elemento metálico mercúrio é conhecido desde os tempos ancestrais e foi certamente mencionado por Aristóteles (350 a.C.) (Winteringham, 1972). Civilizações orientais antigas já manipulavam este metal, tendo sido também encontrado no interior de tumbas egípcias (Workshop Avaliação Global do Mercúrio, 2002). Seu nome em latim *hydrargyrum,* de onde surgiu seu símbolo químico Hg, significa prata-líquida. Os ingleses o chamavam de prata vivente. Os alquimistas medievais diziam que o mercúrio continha forças poderosas e acreditavam que nele estaria a explicação para transformar qualquer metal em ouro (http://www.geotrack.hpg.ig.com.br/pnov019.htm).

O mercúrio possui um número atômico 80 e um peso atômico de 200,59, ocupando uma posição única entre os metais, devido à sua alta volatilidade, apresenta-se na forma líquida a temperatura e pressão normal e possui uma alta densidade (13,596 g/cm^3 a 0°C) e uma alta pressão de vapor ($8x10^{-3}$ Torr a 40°C; $270x10^{-3}$ Torr a 100°C). É capaz de dissolver outros metais produzindo ligas imediatas, ou amálgamas. As amálgamas de ouro e prata feitas com mercúrio são excelentes materiais para restaurações de cavidades dentárias (Moore, 1984).

Possui diversas aplicações, em virtude de algumas características físico-químicas que o tornam especial. É bastante utilizado como um dispositivo para medidas em termômetros, barômetros e manômetros, por apresentar-se na forma líquida a temperatura ambiente, um volume de expansão uniforme sobre uma grande faixa de temperatura, alta tensão superficial (480dyna/cm (20°C)), e não molhabilidade em superfícies vítreas. Sua baixa resistividade elétrica e alta condutividade térmica torna-o um excelente condutor e refrigerador elétrico. Compostos de mercúrio têm sido utilizados como inseticidas, fungicidas, bactericidas e em aplicações farmacêuticas. Devido a sua natureza específica, vários compostos, especialmente óxidos, cloretos, e sulfetos têm sido usados como catalisadores, especialmente na produção de polímeros sintéticos (Moore, 1984).

É considerado um metal pesado altamente tóxico, podendo-se apresentar como inorgânico e/ou orgânico. Na forma inorgânica pode ser encontrado sob três diferentes estados de oxidação: o Hg elementar (Hg^0), o qual se encontra principalmente na forma de gás, o íon mercuroso (Hg_2^{2+}), forma pouco estável em sistemas naturais, e o íon mercúrico (Hg^{2+}). Na forma orgânica, o íon mercúrico apresenta-se ligado covalentemente a um radical orgânico, sendo o metilmercúrio (CH_3Hg^+) e o dimetilmercúrio ($(CH_3)_2Hg$) os mais comuns, ou ainda com ligantes orgânicos naturais (Canela, 1995; Horvat, 1996; Jardim, 1988).

Este elemento pode ser introduzido no meio ambiente tanto sobre a forma antrópica como natural, a qual contribui com cerca de 10% do total. As fontes naturais mais importantes são o intemperismo químico das rochas, as erupções vulcânicas e hidrotérmicas, e a combustão natural (Bueno, 1990). O aporte antrópico ocorre através de indústrias que queimam combustíveis fósseis, produção eletrolítica de cloro-soda, produção de acetaldeído, incineradores de lixo, polpa de papel, tintas, pesticidas, fungicidas, lâmpadas de vapor de mercúrio, baterias, produtos odontológicos, amalgamação de mercúrio em extração de ouro, entre outros (Canela, 1995, Clarkson, 1992).

Existe um ciclo biogeoquímico genérico no qual o metilmercúrio e os compostos de Hg^{2+}, dimetilmercúrio e Hg^0 são interconvertidos nos sistemas atmosféricos, aquáticos e terrestres. Uma pequena porção do Hg^0 que atinge a atmosfera é convertida em espécies solúveis em água (provavelmente Hg^{2+}), as quais podem ser reemitidas para a atmosfera como Hg^0, através da deposição em solo ou troca na interface ar/água. O ciclo atmosférico envolve uma retenção do Hg^0 na atmosfera por tempos longos; conseqüentemente, este composto pode ser transportado através de longas distâncias. O sedimento do fundo dos oceanos é tido como o túmulo onde o mercúrio é depositado na forma insolúvel (HgS) (Micaroni *et alli*, 2000).

As trocas de espécies inorgânicas para as formas metiladas são o primeiro passo nos processos aquáticos de bioacumulação. Considera-se que estes processos ocorram tanto na coluna de água quanto no sedimento. O mecanismo de síntese do metilmercúrio ainda não foi completamente elucidado e, apesar deste composto ser a forma predominante do

mercúrio em organismos superiores, este representa apenas uma pequena fração do mercúrio total em ecossistemas aquáticos e atmosféricos. Assume-se que as reações de metilação e desmetilação ocorram em todos os compartimentos ambientais, sendo que cada ecossistema atinge seu próprio estado de equilíbrio com respeito às espécies individuais de mercúrio. No entanto, devido à bioacumulação do metilmercúrio, a metilação prevalece sobre a desmetilação em ambientes aquáticos (Horvat, 1996).

Dentre as diversas formas encontradas, o mercúrio possui uma grande variedade de usos, entretanto, a utilização deste material de forma indiscriminada e sem as precauções necessárias gera resultados negativos ao meio ambiente, como descritos a seguir.

3.2.2 - ASPECTOS AMBIENTAIS DO MERCÚRIO

A agressão antrópica ao ambiente tem sido considerada sob diversas formas, sendo o uso indiscriminado do mercúrio normalmente mostrado como um dos exemplos mais representativos do que o homem pode causar aos ciclos naturais (Bueno, 1990).

O incidente ambiental mais conhecido, envolvendo o mercúrio, é o 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. Ao longo da história da poluição das águas, este foi o primeiro caso conhecido onde a bioacumulação natural (em peixes) de um material tóxico (metilmercúrio), a partir de um resíduo industrial matou um grande número de seres humanos. O caso de Minamata é, portanto, inteiramente diferente de outros casos onde a perda de vidas humanas foi causada pela ingestão direta de água contaminada. Trata-se de um caso tão extremo com relação à perda de vidas humanas, que este incidente pode ser considerado mais trágico que o Acidente Nuclear em Chernobyl na União Soviética em 1986 (Kudo e Miyahara, 1991).

Um outro caso importante é o comportamento do mercúrio no ambiente amazônico e sua toxicidade, que vem sendo discutido por diversos pesquisadores brasileiros e estrangeiros na tentativa de se determinar o verdadeiro risco que este elemento apresenta para o meio ambiente (Barbosa *et alli*, 2001, Cleary *et alli*, 1994, Fadini e Jardim, 2001; Hacon *et alli*, 1997).

A preocupação com o mercúrio no ambiente Amazônico surgiu em meados dos anos 80, à medida que o garimpo, iniciado em 1979, promoveu o lançamento de importantes quantidades do metal no ambiente (Cleary *et alli*, 1994). A utilização de mercúrio para exploração do ouro é conhecida como processo de pátio, onde as partículas mais pesadas do sedimento (normalmente pequenos aluviões de pequenos rios) são separadas com a batéia (espécie de bacia cônica) e é então acrescido, o mercúrio, que se fixa às partículas de ouro formando um aglomerado (amálgama) que é facilmente separado. O amálgama é então queimado com maçaricos em panelas ou frigideiras e o mercúrio se volatiliza, ficando apenas as partículas de ouro (Nriagu *et alli*, 1992). As populações mais afetadas seriam os próprios garimpeiros e os trabalhadores em lojas de compras de ouro (Hacon *et alli*, 1997), que estariam severamente expostos durante o processo de queima do amálgama ouro-mercúrio através da aspiração de vapores de mercúrio. Indiretamente, as populações que vivem exclusivamente da pesca parecem estar sendo afetadas através de sua alimentação, constituídas de elevadas doses de metil-mercúrio (Hacon *et alli*, 1997). Embora ainda não tenham sido identificados e comprovados casos de doença de Minamata na Amazônia, alguns sintomas de doença vêm sendo observados (Lebel *et alli*, 1998). A grande dificuldade na identificação dos sintomas da contaminação por metil-mercúrio reside na presença de outras moléstias comuns nas populações expostas ao composto organo-metálico como a malária ou o alcoolismo, que apresentam sintomas similares.

3.2.3 - TOXICOLOGIA DO MERCÚRIO

A toxicidade do mercúrio já é conhecida há mais de um século 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 os efeitos toxicológicos do mercúrio, 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 nucléicos e lipídeos. O metilmercúrio, por exemplo, pode-se ligar aos grupos sulfidrilas existentes nas proteínas dos seres humanos. Uma vez no organismo, ele

rapidamente se converte em um complexo protéico, mantendo grande mobilidade através dos tecidos animais (Micaroni *et alli*, 2000).

Estudos detalhados da toxicologia do mercúrio e da bioquímica de suas interações com os constituintes celulares têm recentemente sido facilitados pela capacidade de quantificação em amostras biológicas. Tem-se observado que este é capaz de degenerar inúmeras funções celulares, em todos os níveis de metabolismo do ácido nucléico, incluindo transcrição, translação e pode causar até aberrações cromossomiais (McAuliffe, 1977).

O mercúrio como outros metais, forma ligações covalentes fortes com átomos que doam pares de elétrons. Assim, facilmente complexa-se com amônia, amina, cianetos, íons haletos e hidroxilas, e reage com enxofre e outros não metálicos como o fósforo e o selênio. Também tem uma forte tendência para formação de complexos, particularmente complexos lineares com número de coordenação igual a dois, e complexos tetraédricos com números de coordenação igual a quatro, podendo-se esperar que o mercúrio ligue-se facilmente a substâncias biológicas contendo amônia livre, fosfatos, grupos carboxílicos e sulfidrila, como aminoácidos e proteínas (McAuliffe, 1977).

Pode-se também citar a afinidade do mercúrio por grupos –SH, que é maior que aquela para outros ligantes simples. Reações com estes grupos podem resultar em diferentes complexos dependendo se o metal está presente como Hg^{2+} ou $R\text{-}Hg^{+}$, se o ligante é mono - ou di-tiol e depende das concentrações relativas de mercúrio e grupos –SH (McAuliffe, 1977).

Outro aspecto intrigante da poluição por mercúrio é a conversão do mercúrio elementar ou de sais inorgânicos de mercúrio a metil-mercúrio por bactérias anaeróbicas metanogênicas. Esta conversão biológica de mercúrio inorgânico a mercúrio orgânico é particularmente importante devido seu extensivo uso na indústria e agricultura (McAuliffe, 1977). 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 (Branches *et alli*, 1993).

3.3 MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO

O interesse em determinar mercúrio para estimar o seu real impacto no meio ambiente, principalmente para o sistema aquático, a vegetação e os seres humanos, levou a um grande progresso no desenvolvimento de técnicas de análise para este metal. Além disso, a alta toxicidade aliada ao baixo nível de mercúrio em algumas amostras, bem como a sua natureza volátil e associação com outros compostos, faz com que sejam necessárias técnicas bastante sensíveis e precisas para a sua determinação em diferentes matrizes (Micaroni *et alli*, 2000).

Os métodos analíticos para a determinação de mercúrio são selecionados de acordo com a natureza da amostra e o nível de concentração de mercúrio esperado. Diversos são os métodos utilizados para determinação de compostos inorgânicos de mercúrio e organomercuriais. A Tabela 3.1 apresenta os métodos mais freqüentemente utilizados para a quantificação de mercúrio e seus respectivos limites de detecção (Horvat, 1996).

Tabela 3.1 – Métodos mais freqüentemente utilizados para a quantificação de mercúrio e seus respectivos limites de detecção (Horvat, 1996).

Método		Limite de Detecção Relatado
Método Colorimétrico		0,01 – 0,1µg/g
Espectroscopia de Absorção Atômica	- Forno de Grafite (GFAAS)	1 ng/g
	- Vapor Frio (CVAAS)	0,01 – 0,1ng/g
Espectroscopia de Fluorescência Atômica	- Vapor Frio (CVAFS)	0,001 – 0,01ng/g
Análise por Ativação de Nêutrons	- Instrumental (INAA)	1 –10ng/g
	- Radioquímica (RNAA)	0,01 – 1ng/g
Cromatografia Gasosa	- Detector de Captura Eletrônica	0,01 – 0,05ng/g
	- Detector de Emissão Atômica	~0,05ng/g
	- Espectrometria de Massa	0,1ng/g
	- CVAAS/ CVAFS	0,01 – 0,05ng/g
Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	- Detector de Ultra-Violeta	1ng/mL
	- CVAAS	0,5ng/mL
	- CVAFS	0,08 ng/mL
	- Eletroquímico	0,1 – 1 ng/mL
Plasma Acoplado Indutivamente	- Espectrometria de Massa (ICPMS)	0,01 ng/mL
	- Espectrometria de Emissão Atômica (ICPAES)	2 ng/mL
Espectrofotometria Foto-Acústica		0,05 ng
Fluorescência de Raios-X		5ng/g – 1 µg/g
Métodos Eletroquímicos		0,1 – 1µg/g
Analisador de Filme de Ouro		0,05µg/g

O método colorimétrico é considerado o mais tradicional para determinação de mercúrio, sendo bastante utilizado devido a sua simplicidade, baixo custo e rapidez. Entretanto, este método sofre interferência de alguns elementos, exigindo etapas de separação. O agente colorimétrico mais utilizado é a ditizona que reage com mercúrio para formar um complexo colorido que absorve na região do visível (490nm). O mercúrio também reage com tiocianato, formando um complexo incolor, que absorve no ultravioleta (281nm) (Snell *et alli*, 1959). Cetona Thio-Michler [4,4'-bis(dimetilamino)tiobenzofenona] é um reagente de cor altamente sensível para determinação de Hg(II). Forma-se um complexo a pH 3,2 e é medido a 560nm. Prata, ouro e paládio, são fortes interferentes (Cheng *et alli*, 1982).

A análise por ativação com nêutrons é um método não destrutivo, específico e sensível para a determinação do mercúrio. No entanto, esta técnica é muito lenta e cara. O método consiste na irradiação da amostra com um fluxo de nêutrons onde são produzidos cinco nuclídeos, mas somente o ^{197}Hg, com meia vida de 65 horas, e o ^{203}Hg, com uma meia vida de 47 dias, são determinados (Bueno, 1990; Canela, 1995; Horvat, 1996).

O método de absorção atômica convencional, utilizando chama, é bastante simples, baseando-se na absorção da radiação pelos átomos de mercúrio em 253,7nm. No entanto, é pouco sensível a alguns interferentes espectrais. Devido à volatilidade apresentada pelo Hg elementar, este pode ser determinado sem a necessidade de utilização de chama. Neste caso, os íons deste metal são primeiramente reduzidos à forma elementar e carregados por um gás até o caminho óptico, onde os átomos sofrem interação com a radiação. Por não utilizar chama, este método é denominado de absorção atômica do vapor frio (CVAAS) (Micaroni *et alli*, 2000).

A espectrofotometria de fluorescência atômica de vapor frio (CVAFS) consiste na detecção do sinal de fluorescência emitido pelo mercúrio. Os átomos de mercúrio são excitados no estado fundamental, ^1S_o, para o estado excitado, $^3P_1$, por uma radiação de comprimento de onda de 253,7nm. O mercúrio é considerado um bom elemento para a fluorescência porque absorve e emite no mesmo comprimento de onda. Este método é considerado mais sensível para a determinação do mercúrio que a CVAAS, pois a detecção

da energia emitida é feita perpendicularmente ao feixe de luz incidente, sendo medido com relação ao sinal de valor zero, e não como uma pequena variação de um sinal intenso, como no caso da CVAAS. Substâncias gasosas como CO/CO_2, O_2 e N_2 causam interferência neste método. Assim como a CVAAS, a CVAFS só detecta mercúrio na forma elementar (Hg^0) (Canela, 1995; Horvat, 1996).

Para a determinação de mercúrio total, tanto por CVAAS quanto por CVAFS, os compostos de mercúrio são normalmente convertidos a íons de Hg^{2+} com uma mistura de $HClO_4/HNO_3$, por exemplo, ou com os mais diversos tipos de agentes oxidantes. Posteriormente, o Hg^{2+} é reduzido a Hg^0, através do uso de $NaBH_4$ ou $SnCl_2$, podendo então ser pré-concentrado (ou não) em coluna de ouro (Horvat, 1996).

Pode-se observar os diversos métodos para quantificação de mercúrio em suas diversas formas. A seguir são descritas as principais formas de tratamento e recuperação desta espécie.

3.4 MÉTODOS DE TRATAMENTO PARA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS

Diversos são os métodos de tratamento convencionais utilizados para remover metais pesados de resíduos aquosos, incluindo dentre estes, a precipitação, redução, estabilização/solidificação, processos com troca iônica e adsorção. A aplicação de cada um destes métodos é restrita, levando-se em conta as considerações técnicas ou econômicas. A seguir é descrito cada um destes métodos de tratamento e alguns exemplificados quanto à eficiência de remoção destes íons de metais pesados.

3.4.1 - PRECIPITAÇÃO (Grosse, 1986)

A precipitação é um dos métodos de tratamento mais utilizados para remover metais pesados tóxicos de resíduos líquidos. É utilizado por aproximadamente 75% dos métodos de tratamentos de resíduos industriais. Os processos de precipitação geralmente são realizados através de um tratamento com sais de cálcio, óxidos ou sulfetos.

A precipitação com sais de cálcio é um processo bem conhecido e talvez o mais comumente utilizado para o tratamento de resíduos líquidos de metais. Cal (em forma

pastosa ou solução) ou soda cáustica é adicionada ao resíduo como fontes de íons de hidróxido, aumentando o pH a um nível adequado, até se obter um precipitado de hidróxido metálico. O hidróxido metálico precipita formando um floco o qual é posteriormente removido da solução por sedimentação ou filtração.

Um outro agente de precipitação que tem se mostrado promissor para remoção de íons de metais pesados é o óxido de magnésio. Este tem algumas vantagens sobre os sais de cálcio ou soda cáustica para precipitação de hidróxidos metálicos, devido à tendência de insolubilidade do MgO, gerando baixos volumes de sedimentos e um precipitado mais compacto. Entretanto, o custo do MgO é bem maior que os sais de cálcio, embora a economia no manuseio do sedimento possa compensar o custo do agente precipitante, para remoção de baixas concentrações de metais em resíduos aquosos.

Utiliza-se também, como agente precipitante, íons sulfetos (S^{2-}) que entram em contato com o íon metálico (M^{2+}), produzindo o sulfeto metálico (MS), de acordo com a reação abaixo:

$$M^{2+} + S^{2-} \longrightarrow MS$$

Os dois processos correntemente empregados para precipitar metais como sulfetos são a precipitação de sulfeto solúvel (SSP) e a precipitação de sulfeto insolúvel (ISP).

3.4.2 - REDUÇÃO (Grosse, 1986)

Um outro processo que tem ganhado aceitação na indústria é a redução química, que reduz metais complexados, como níquel, cobre, cromo hexavalente, chumbo solúvel, prata, e metais contendo cianeto e mercúrio. Este processo torna-se mais efetivo, quando o resíduo líquido de metal é relativamente livre de compostos orgânicos. Cromo é geralmente reduzido por sais de sulfeto de sódio, dióxido de enxofre e ácido sulfúrico, além de outros metais como ferro, alumínio e zinco. Este processo é bastante eficiente, produzindo um percentual de redução $\geq$ 90% em somente 1-2 horas. Entretanto, ele é limitado somente para resíduos líquidos devido à necessidade de uma superfície de contato entre o agente redutor e o constituinte a ser tratado. O tratamento de resíduos sólidos é mais difícil devido à reduzida superfície de contato.

3.4.3 - ESTABILIZAÇÃO/SOLIDIFICAÇÃO (E/S) (Grosse, 1986)

Materiais são misturados aos resíduos para imobilizá-los química e fisicamente. A estabilização tem a função de reduzir a solubilidade e/ou a reatividade química do resíduo, enquanto o processo de solidificação converte o resíduo em um sólido fixo e facilmente transportável com reduzido perigo de derramamento ao ambiente. O processo é geralmente utilizado para tratar resíduos sólidos concentrados, lamas e sedimentos, e efluentes líquidos. Dois tipos de agentes E/S são empregados: aditivos orgânicos e inorgânicos. Alguns destes orgânicos normalmente utilizados são sedimentos químicos, agentes termoplásticos, polímeros orgânicos e agentes vítreos. Materiais inorgânicos comumente utilizados incluem o cimento, a cal e agentes baseados em porcelana combinada com uma mistura de argilas e silicatos solúveis. Os processos orgânicos são caros e têm aplicações limitadas, enquanto os processos inorgânicos tendem a ser mais baratos e com grandes aplicações. Entretanto, os processos inorgânicos E/S são limitados pela quantidade orgânica do resíduo.

3.4.4 - TROCA IÔNICA (Grosse, 1986)

Trata-se de um processo através do qual os íons de uma dada espécie são deslocados, a partir de um material insolúvel, por íons de diferentes espécies em solução. Consiste em uma troca reversível entre o resíduo e a resina de troca iônica.

Muitas aplicações para estes sistemas de troca iônica têm sido demonstradas. O processo de abrandamento de águas domésticas, onde os íons de sódio proveniente de resinas trocadoras catiônicas substituem o cálcio e o magnésio na água tratada, reduzindo sua dureza, tem sido bastante utilizado. Para a redução dos sólidos totais dissolvidos, tanto resinas trocadoras catiônicas, quanto aniônicas podem ser utilizadas. O efluente passa então por um trocador aniônico, onde os ânions são substituídos por íons hidróxidos. Dessa forma, os sólidos dissolvidos são substituídos por íons hidrogênio e íons hidróxido, que reagem para formar moléculas de água. Geralmente são colunas de leito fixo compactado, de fluxo descendente. O leito é constituído por resinas trocadoras. O efluente entra pelo topo da coluna, sob pressão, passa através das resinas trocadoras em sentido descendente, e é removido pela sua parte inferior. Quando a capacidade máxima de retenção da resina é atingida, a coluna é então lavada para remover os sólidos residuais e então, regenerada. As

resinas trocadoras catiônicas são regeneradas com ácidos fortes, como ácido sulfúrico e ácido clorídrico, enquanto hidróxido de sódio é muito utilizado para regenerar resinas trocadoras aniônicas (Hayashi, 2001).

3.4.5 - PROCESSO DE MEMBRANA (Grosse, 1986)

Um processo de membrana tipicamente utilizado para tratar resíduos aquosos de metais é a osmose reversa e a eletrodiálise.

Osmose reversa (OR) é um processo de membrana governado pela pressão onde as moléculas de água são forçadas a passar por poros microscópicos de uma membrana semipermeável. A taxa de produção de uma membrana OR é função da concentração dos sólidos dissolvidos, temperatura, pressão, pH e química da solução a ser tratada. Os grandes problemas dos sistemas de OR vêm da saturação da membrana devido a sólidos precipitados revestindo a superfície da membrana, a precipitação de sais no concentrado, a deterioração da membrana devido a ataques químicos e alto níveis de sólidos dissolvidos no permeado.

Nos sistemas de eletrodiálise um potencial elétrico é aplicado através da membrana para fornecer uma força motriz para a passagem do íon através da membrana. As membranas utilizadas nestes processos são superfícies finas do mesmo material polimérico utilizado para fazer as resinas de troca iônica. Outra variância exibida pela eletrodiálise sobre o sistema OR é a tendência para separar água de sal por remoção seletiva do sal, preferivelmente concentrando o sal da solução.

3.4.6 - ADSORÇÃO

Íons de metais pesados, quando em pequenas quantidades (traços) são difíceis de serem removidos de soluções aquosas. Adsorção é uma das poucas alternativas disponíveis nesta situação (Chu, 2002). Deste modo, a adsorção tem sido bastante utilizada pelas mais diversas indústrias e conseqüentemente tem sido bastante estudada.

Longsdon e Symons (1975) estudaram a remoção de mercúrio durante um tratamento convencional de água e observaram que o mercúrio é adsorvido sobre partículas

de argila durante o processo de coagulação. Humenick e Schoor (1974) analisaram a capacidade de remoção de mercúrio a partir de uma solução aquosa utilizando carvão ativado como adsorvente e obtiveram bons resultados de adsorção tanto em batelada como em colunas. Chiarle *et alli* (2000) estudaram a remoção de íons de mercúrio utilizando uma resina quelante, Duolite GT-73, macro-reticular e com grupos funcionais tióis (S-H) e observaram que esta resina tem uma alta capacidade de adsorção e uma alta seletividade, sendo possível reduzir a concentração de mercúrio abaixo dos limites estabelecidos nas legislações ambientais (por exemplo, de 10ppb nos EUA (Ritter e Bibler,1992)).

Entretanto, a maioria destes adsorventes apresenta elevado custo, sendo preciso a busca por materiais de baixo custo e com alta capacidade de remoção dos íons de metais pesados. Neste ponto surge a bioadsorção, utilizando diversos materiais, desde a biomassa microbiológica a subprodutos derivados da indústria, da agricultura e de animais marinhos.

3.4.7 - BIOADSORÇÃO

A bioadsorção é um método de remoção que vem sendo bastante estudado para adsorção de metais pesados. Utilizam-se diversos materiais, como algas, bactérias, materiais poliméricos, etc. Este método traz algumas vantagens sobre os métodos de adsorção convencionais, pois a capacidade de remoção destes materiais é comparável a dos adsorventes convencionais (resinas de troca iônica, peneiras moleculares), destacando-se por possuir um custo bem inferior. Uma outra vantagem da bioadsorção é a seletividade mostrada por algumas biomassas com relação aos metais pesados, mesmo na presença de altas concentrações de outros íons (Saglam *et alli*, 2002). Este material pode também ser regenerado e reutilizado.

A bioadsorção de metais pesados é influenciada por muitos fatores experimentais como pH, força iônica, concentração de biomassa, temperatura e a presença de diferentes íons metálicos na solução. Devido à variabilidade destes fatores em resíduos líquidos reais, faz-se necessário conhecer como eles influenciam a performance de adsorção. Como conseqüência das possíveis interações múltiplas, a compreensão do fenômeno de bioadsorção é bastante complexa e requer um estudo tanto da química da solução como do mecanismo de remoção do metal.

Recentes estudos têm mostrado a capacidade de adsorção de íons Hg^{2+} sobre diferentes bioadsorventes como a carboximetilcelulose, biomassa imobilizada de *Phanerochaete chrysosporium,* tanto na forma ativa quanto inativa pelo calor (Saglam *et alli*, 2002), e quitosana (Covas *et alli*, 1992), um biopolímero obtido por desacetilação da quitina. A Tabela 3.2 mostra a máxima capacidade de adsorção destes bioadsorventes. Observa-se que a quitosana possui o maior valor de capacidade de adsorção para o íon Hg(II), indicando sua forte potencialidade de remoção de metais pesados para diferentes efluentes industriais. Entretanto, este não é um fator limitante, devendo-se considerar as questões de energia adsorção, natureza da adsorção, características mecânicas do adsorvente, propriedades cinéticas, etc.

Tabela 3.2 – Máxima capacidade de adsorção destes bioadsorventes para o íon Hg(II)

Material		Capacidade Máxima de Adsorção (mg/g)
Carboximetilcelulose		39,42
Biomassa	Ativa	83,10
	Inativa	102,15
Quitosana		430

3.5 QUITOSANA

A quitosana é a forma desacetilada da quitina, o segundo polímero natural mais abundante na natureza, depois da celulose, e com estrutura molecular muito semelhante a esta (Chu, 2002).

Mesmo tendo sido descrita pela primeira vez no século XIX por Oldier, a quitina e a quitosana não são tão bem conhecidas como a celulose. A figura 3.1, mostra a estrutura molecular dos segmentos de cadeia da quitina, quitosana e celulose. Como a celulose, a quitina é um polissacarídeo composto de 2-acetamida-2-deoxy-D-glucose (poli(N-acetil-D-glucosamina)), obtida a partir de crustáceos, insetos, paredes celulares de fungos, etc. O composto é insolúvel em água e em solventes orgânicos e sua disponibilidade, como segundo composto orgânico mais abundante na Terra, o faz potencialmente útil (Sandford, 1989).

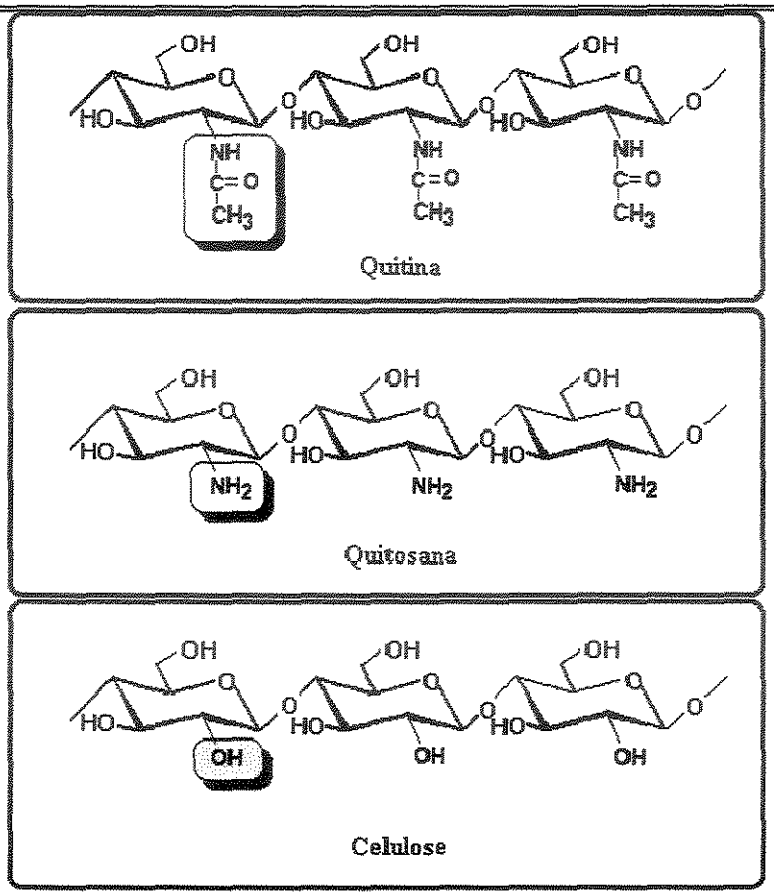


Figura 3.1 - Estrutura molecular dos segmentos de cadeia da quitina, quitosana e celulose.

A quitina é freqüentemente obtida de carapaças externas (exoesqueletos) de crustáceos como, por exemplo, de caranguejo e camarão. Um processo típico de recuperação inicia-se com a lavagem destas amostras, para que possam ser removidos alguns detritos, seguida de peneiração. A seguir, este material é colocado em uma solução aquosa fria de HCl 2%, etapa necessária para que minerais como carbonato de cálcio possam ser removidos. Em uma próxima etapa, este material é colocado em um banho quente com uma solução aquosa de NaOH 5%(w/w) para que possam ser removidas as proteínas. Nesta fase, obtém-se o produto denominado quitina, que geralmente exibe um valor médio de acetilação de 50% ou mais sobre a cadeia polimérica. Já para obter a quitosana, a quitina é normalmente sujeita a um processo de desacetilação, utilizando uma solução aquosa 50%(w/w) ou mais de NaOH a 60°C (Knaull *et alli*, 1999). O grau de desacetilação próximo a 100% pode ser obtido com passos repetidos do mesmo processo.

A quitina ocorre em três formas diferentes denominadas de α, β e γ. A forma α é encontrada em crustáceos, insetos e fungos e apresenta um arranjo alternado de cadeias paralelas e antiparalelas. A forma β, menos comum, é encontrada em lulas e algas marinhas microscópicas e possui um arranjo de cadeias paralelas. A forma γ não foi completamente caracterizada, mas sugeriu-se um arranjo de duas cadeias paralelas e uma antiparalela. A forma α é a dominante e mais estável, apesar de as outras duas formas poderem ser convertidas à forma α por tratamento adequado (Tonhi, 1999).

A quitosana (poli-D-glucosamina) foi descoberta em 1859, pelo professor C. Rouget, quando se colocaram em ebulição uma solução de hidróxido de potássio com quitina. Durante o curso da desacetilação alcalina, parte das ligações N-acetil do polímero são rompidas com formação de unidades de D-glucosamina que contém um grupo amínico livre. Entretanto, a quitosana não é uma entidade química uniforme, mas um grupo de polímeros parcialmente desacetilados, dos quais os que apresentam grau de desacetilação acima de 30% já podem ser considerados como quitosana, sendo que as aplicações e características do polímero dependem fundamentalmente do grau de desacetilação e tamanho da cadeia polimérica (Craveiro, 1999). Este biopolímero tem três tipos de grupos reativos funcionais, um grupo amino na posição C-2, e duas hidroxilas, uma primária e outra secundária, nas posições C-3 e C-6, respectivamente (Furusaki *et alli*, 1996). É solúvel em ácidos orgânicos diluídos (fórmico, acético, oxálico, malôncio, succínico, adípico, láctico, pirúvico, málico, tartárico e cítrico) e também em ácido clorídrico e nítrico a 1% em massa e soluções concentradas de ácido fosfórico e sulfúrico (Kumar, 2000).

A maioria das indústrias que produzem quitina e quitosana em escala comercial estão localizadas no Japão, onde mais de 100 bilhões de toneladas de quitosana são manufaturadas por ano, a partir de carapaças de caranguejo e camarão (Tsigos *et alli*, 2000). Nestas indústrias, a quitosana é produzida a partir da quitina via processo termoquímico por hidrólise alcalina que promove a desacetilação da quitina, normalmente com NaOH (40-50%(w/w)) a 110-115°C. Às vezes alguns aditivos como dodecil-sulfato de sódio (SDS) e borohidreto de sódio ($NaBH_4$) são utilizados no processo. A adição de $NaBH_4$, um agente redutor ao meio reacional, minimiza a ocorrência de despolimerização durante a reação de desacetilação da quitina em meio aquoso alcalino. Devido às diferentes

origens da quitina, não se pode definir uma condição padronizada para a realização dessa reação. Entretanto, acredita-se que os principais fatores que afetam o grau de desacetilação e, conseqüentemente, as características da quitosana obtida são: temperatura e tempo de reação, concentração da solução de álcali e adição de diluente (álcoois de cadeia curta e cetonas são empregados), razão quitina/álcali, tamanho das partículas de quitina, atmosfera da reação e presença de agentes que evitem a despolimerização (Campana e Signini, 2001).

Para produzir 1kg de quitosana 70% desacetilada a partir de carapaças de caranguejo, são necessários 6,3kg de HCl, 1,8kg de NaOH, 0,5t de água para o processo e 0,9t de água de resfriamento (Kumar, 2000)

Diversas são as aplicações da quitosana. Atualmente suas maiores aplicações estão centralizadas na purificação de água, no processamento de alimentos e na quelação de íons metálicos. Também tem sido utilizada para obtenção de produtos de alto valor agregado, como cosméticos, agentes de liberação de fármacos no organismo, aditivos alimentares, membranas semipermeáveis e produtos farmacêuticos.

Na agricultura, a quitosana pode ser usada como protetora de sementes, pois apresenta propriedade bactericida e fungicida, além de reter umidade e nutrientes. Pode ser utilizada como um filtro semipermeável sobre frutos, modificando a atmosfera interna do tecido e retardando o amadurecimento da fruta (El Ghaouth *et alli*, 1991 e El Ghaouth *et alli*, 1992). Pode também ser utilizada no clareamento e desacidificação de sucos de frutas. Sais de quitosana, os quais carregam uma forte carga positiva, têm-se mostrado efetivos como agentes clarificantes e no controle da acidez de sucos de frutas (Imeri e Knorr, 1988). Adicionando-se quitosana ao suco de uva, a uma concentração de 0,015g/mL, a acidez total foi reduzida em torno de 52,6% devido a um decréscimo na quantidade de ácido cítrico, oxálico, málico e ascórbico (Rwan e Wu, 1996).

Na indústria química, a quitosana tem sido largamente utilizada para aplicações em cosméticos, por sua natureza fungicida (Mark *et alli*, 1985); na produção de filmes fotográficos, por sua resistência à abrasão, características ópticas e facilidade de obtenção de filmes (Muzzarelli, 1997), na indústria papeleira, aumentando a resistência mecânica e a

impermeabilidade do papel, e também na curtição e acabamento da fabricação de artefatos de couro (Craveiro, 1999).

Na área médica vem sendo utilizada em diversas aplicações como biomaterial, incluindo pele artificial (Y. Le *et alli*, 1996; Olsen *et alli*, 1989), membranas renais, lentes de contato (Markey *et alli*, 1989) e outros produtos. No tratamento e regeneração de ferimentos (hemostáticos), a quitosana é aplicada na forma de bandagens, que, além de oferecer mais rápida cicatrização de ferimentos e abcessos, protege contra infecções por *Staphylococcus* (Wang, 1992). É utilizada também como agente imobilizador para liberação controlada de medicamentos, e como agente de imobilização de enzimas, na redução de peso em tratamento de obesidade, através da captura das gorduras contidas nos alimentos e ainda na remoção do vibrião da cólera em águas contaminadas (Craveiro, 1999).

No tratamento de efluentes industriais, a quitosana age como agente quelante na remoção de metais pesados e resíduos, devido à presença de diferentes grupos funcionais, que podem ser usados para aumentar a eficiência de remoção do íon metálico. O grupo NH_2 da quitosana é de grande interesse devido à habilidade de formar ligações coordenadas covalentes com o íon metálico. Diversos trabalhos têm sido feitos para remoção de metais pesados, como cobre, chumbo, cádmio, zinco, mercúrio, etc. (Bassi *et alli*, 2000; Chu, 2002; Chui *et alli*, 1996; Covas *et alli*, 1999; Hsien e Rorrer, 1995; Ngah *et alli*, 2002). Deste modo, seu uso para purificação de água potável foi aprovado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) acima de um nível de 10mg/L do biopolímero (Knorr, 1984).

3.6 MODIFICAÇÕES QUÍMICAS DA QUITOSANA

Depois de obtida a quitosana natural, diversos são os métodos de tratamento utilizados para modificá-la quimicamente, destacando-se a reticulação. Este processo objetiva melhorar a resistência mecânica, alterar a hidrofilicidade, biocompatibilidade e estabilidade química, ou seja, tornar o material estável a extremos de pH, propriedade esta, bastante importante para se definir um bom adsorvente (Ngah *et alli*, 2002).

Deste modo, para tornar a quitosana quimicamente mais inerte e resistente a meio ácido, costuma-se "bloquear" os grupos amino ou as hidroxilas da quitosana, reagindo-os com um determinado agente bifuncional. Esta reação pode ser feita homogeneamente (adicionando-se à solução de quitosana) ou heterogeneamente (adicionando à quitosana na forma de membranas, esferas, etc).

Esta modificação pode ser realizada com diferentes espécies químicas, tais como epicloridrina (1-cloro-2,3-epoxipropano) ou glutaraldeído (1,5-pentanodial), formando uma estrutura bastante complexa, para o qual diferentes mecanismos têm sido propostos na literatura e com muitas controvérsias. A figura 3.2 mostra uma representação esquemática da quitosana reticulada com glutaraldeído (a) e com epicloridrina (b). Observa-se que a reação de reticulação com glutaraldeído dá-se nos grupos amino e com epicloridrina nas hidroxilas.

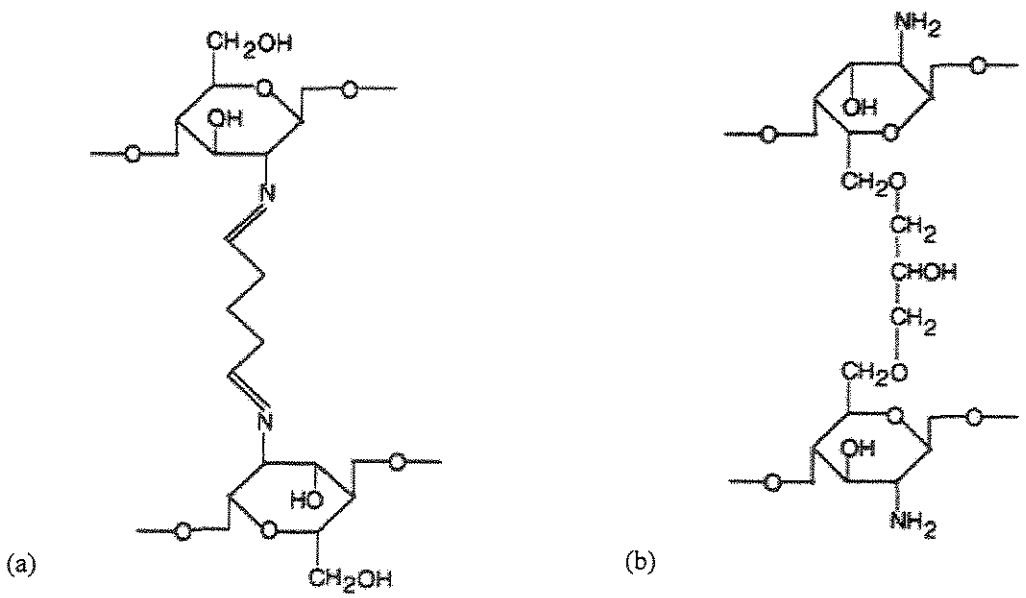


Figura 3.2 – Representação esquemática da quitosana reticulada com glutaraldeído (a) e com epicloridrina (b)

A ligação covalente entre o grupo amino e o grupo aldeído terminal do glutaraldeído é irreversível e resiste a extremos de pH e temperatura (Beppu, 1999). Diferentes mecanismos têm sido propostos para explicar a reação de glutaraldeído com a quitosana. Entretanto, o mecanismo e a estrutura dos compostos químicos formados pela reação do glutaraldeído com a quitosana ainda foram pouco estudados. A Figura 3.3 mostra um esquema de reações propostas entre grupos aldeídos e grupos amino (Simionescu *et alli*, 1991).

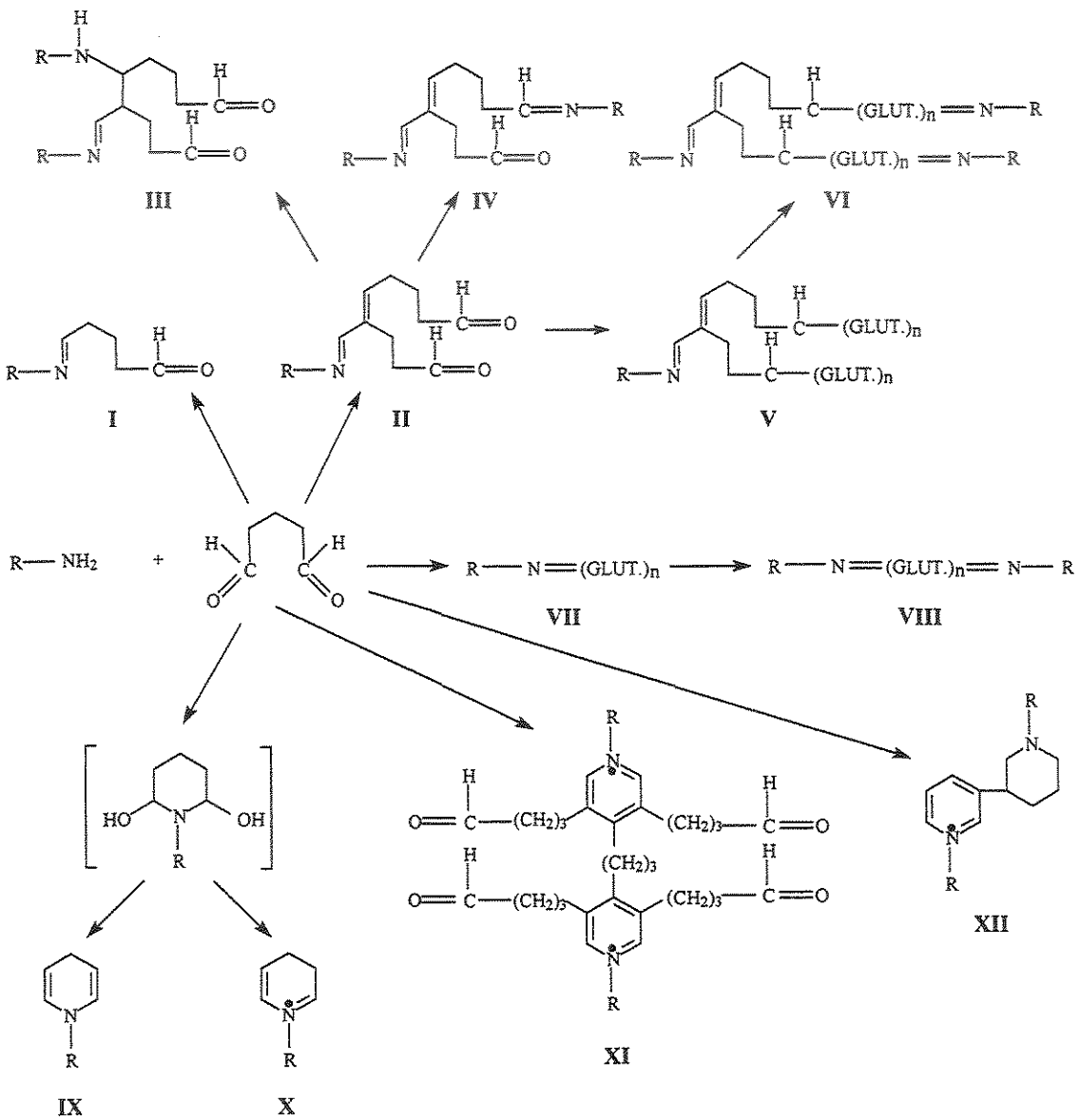


Figura 3.3– Esquema das reações aldo-amino; as estruturas III, IV, VI, VIII representam as reticulações entre cadeias poliméricas (Simionescu *et alli*, 1991)

Monteiro e Airoldi (1999), propuseram o mecanismo como sendo uma interação dos grupos amino livres da quitosana com o grupo aldeídico do glutaraldeído formando uma ligação imina, estabilizada pela ressonância estabelecida com a ligação etilênica dupla adjacente. Normalmente, três estruturas finais distintas são sugeridas. Para interpretar este comportamento, três hipóteses são consideradas:

a) há formação de uma base Schiff a partir do grupo aldeído e o outro permanece livre e seria utilizado para a reação subseqüente;

b) a reticulação é formada entre uma molécula de aldeído e duas unidades com grupo amino, resultando na formação de duas bases Schiff envolvendo na reação, os dois grupos aldeídicos da molécula de glutaraldeído;

c) a reticulação é formada não somente com uma molécula de glutaraldeído, mas por polimerização do glutaraldeído em um sítio aminado da cadeia e propagação subseqüente da reação ocorrendo a reticulação dos grupos amino das cadeias poliméricas.

Alguns poucos trabalhos mostram que as concentrações de quitosana, glutaraldeído e ácido acético, pH e temperatura do meio reacional são parâmetros importantes a serem considerados na reação, principalmente, quando se quer avaliar algumas propriedades físicas e químicas do polímero, como a eficiência de adsorção do íon metálico (Hsien e Rorrer, 1995; Ngah *et alli*, 2002), resistência mecânica e solubilidade (Hsien e Rorrer 1995), taxa de gelificação e formação de cor (Roberts e Taylor, 1989).

A qualidade da reticulação precisa ser avaliada quanto às variáveis concentração, tempo de contato, temperatura e pH. O tempo de contato e concentração para a fixação são importantes para determinação da natureza da estrutura produzida. O uso de altas concentrações gera extensas reticulações superficiais, resultando numa rápida polimerização do sítio. Este fato prejudica a difusão de novas moléculas fixantes para os interstícios por impedimento estérico (Beppu, 1999).

No estudo da reticulação de quitosana por glutaraldeído em sistema homogêneo, realizado por Monteiro e Airoldi (1999) com uma concentração de glutaraldeído variando

de 0,10 a 25,0 x 10^{-3} mols/L, observou-se que a reação não é afetada pelo pH do meio, no entanto, a concentração de glutaraldeído afetou as propriedades físico-químicas dos compostos. A concentração do glutaraldeído do meio promoveu a diminuição da cristalinidade e tamanho da partícula, com aumento da capacidade de adsorção de íons de Cu^{2+} em relação ao polímero natural. As propriedades físico-químicas não foram afetadas somente pelas interações quitosana-glutaraldeído, mas também pela dissolução e coagulação da quitosana natural.

Poucos trabalhos mostram a capacidade de adsorção de íons de metais pesados utilizando quitosana reticulada com epicloridrina (Ngah *et alli*, 2002), observando-se um decréscimo na capacidade de adsorção em relação à natural, outros mostram, um estudo na resistência mecânica de fibras e filmes de quitosana, que foi melhorada com o processo de reticulação (Wei *et alli*, 1992).

3.7 FUNDAMENTOS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO

A adsorção é baseada em um fenômeno de superfície no qual uma quantidade finita de moléculas de um fluido (adsorbato), por afinidade, adere à superfície de um sólido (adsorvente), devido a um não balanceamento de forças. É um fenômeno exotérmico, espontâneo e que, portanto, ocorre com uma diminuição da energia livre do sistema (Cavalcante Jr. e Azevêdo, 1995). É classificada em adsorção física e química de acordo com a intensidade da força adsorbato-adsorvente. A adsorção física envolve somente forças relativamente fracas, do tipo de van der Walls, enquanto na adsorção química é formada uma ligação química entre o adsorbato e um determinado componente da superfície sólida do adsorvente.

Deste modo, em um sistema adsorbato-adsorvente, o conhecimento das propriedades de equilíbrio e de cinética são importantes para a determinação das condições do processo (concentração, temperatura, pressão), do melhor adsorvente e do tempo para saturação e regeneração do adsorvente para cada sistema.

Experimentalmente, um sistema adsorbato-adsorvente é dito em equilíbrio quando não há mais variação na concentração do adsorbato (e.g. do íon metálico), sob condições

bem definidas. Para obtenção dos dados de equilíbrio, pode-se utilizar métodos estáticos ou dinâmicos.

O método estático (ou método do banho finito) utiliza uma série de frascos, com diferentes concentrações do íon metálico, pondo estes em contato com uma certa quantidade de adsorvente, sobre agitação, pH e temperatura controlada durante um tempo suficiente até que o equilíbrio seja alcançado. Depois de atingido o equilíbrio, as amostras são analisadas quanto à quantidade do íon metálico remanescente na fase fluida. A partir de um balanço de massa pode-se determinar a quantidade adsorvida a uma determinada concentração inicial do íon metálico, como mostra a Equação (3.1):

$$Q = \frac{V*(C_i - C_f)}{m_1} \tag{3.1}$$

onde Q é a massa adsorvida do íon metálico por grama de adsorvente, $mg.g^{-1}$, V é o volume da solução, C_i é a concentração inicial do íon metálico, C_f é a concentração de equilíbrio e m_1 é a massa úmida de adsorvente.

Este equilíbrio de fases pode ser representado por isotermas (curvas a temperatura constante que relacionam os dados entre a concentração da fase adsorvida em equilíbrio com a concentração da fase fluida), que podem se ajustar a um modelo matemático. Diversos são os modelos utilizados para representar as isotermas de adsorção, destacando-se os modelos de Henry, Langmuir e Freundlich, que serão descritos posteriormente.

Outra propriedade importante é o estudo da cinética de adsorção, que nos informa o tempo necessário para o sistema adsorbato-adsorvente atingir o equilíbrio, além de nos dizer que parâmetros são significativos na taxa de adsorção como: taxa de agitação na fase aquosa ou taxa de fluxo em um sistema dinâmico, pH, propriedades estruturais do adsorvente utilizado (porosidade), quantidade do adsorvente, propriedades do íon metálico (e.g. raio iônico hidratado, número de coordenação do complexo), concentração inicial do íon metálico e a existência de outros íons metálicos que podem competir com o íon metálico de interesse ao mesmo sítio ativo de adsorção (Ö Genc *et alli,* 2003). De posse

destas informações é também possível propor um mecanismo que descreva o processo de adsorção.

O método dinâmico para estudos de adsorção pode ser realizado utilizando-se uma coluna de leito fixo, contendo o adsorvente na temperatura desejada, submetendo-a a um "degrau" de concentração do íon metálico. A concentração do íon metálico na saída da coluna, acompanhada ao longo do tempo, provê a curva resposta do sistema. A resposta ao "degrau", normalmente conhecida como curva de ruptura, fornece informações relativas ao equilíbrio de adsorção do adsorbato contido na coluna, em relação à concentração de adsorbato no fluido de entrada (Cavalcante Jr., 1998).

Uma curva típica de ruptura apresenta uma forma sigmoidal típica, em resposta a um degrau de concentração na entrada, como mostra a Figura 3.4. Inicialmente, a concentração do íon metálico na saída da coluna (onde é feito o monitoramento) é nula e a curva toca no eixo das abscissas, indicando que o adsorvente está adsorvendo todo o metal que passa pelo leito. Após algum tempo, o adsorvente começa a atingir a saturação, iniciando-se a passagem do íon metálico não adsorvido pelo leito. Verifica-se nesse momento a elevação da curva, até o ponto em que o adsorvente já se encontra saturado e a concentração na saída da coluna passa a ser a concentração inicial da solução utilizada.

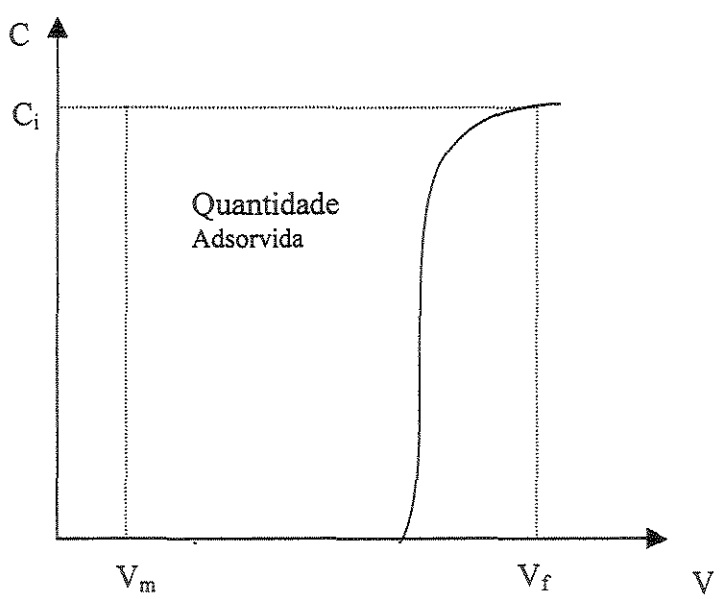


Figura 3.4 – Representação típica de uma curva de ruptura

A partir de um balanço de massa integral a quantidade adsorvida Q (mgmetal/gadsorvente) e que está em equilíbrio com C_i é dado pela equação 3.2:

$$Q = \frac{C_i(V_F - V_M) - \int_{V_M}^{V_F} C dV}{m_1} \tag{3.2}$$

Na Equação 3.2, a integral representa a área sob a curva de um gráfico de concentração da solução efluente em função do volume de solução injetada, enquanto V_F corresponde ao volume injetado até que C_F seja igual a C_i na solução efluente. V_M é o volume morto do sistema, correspondente ao volume ocupado inicialmente pela solução nos tubos de entrada e entre as partículas adsorventes.

A coluna contendo o bioadsorvente saturado pelo íon metálico pode então ser dessorvida, através de sucessivas lavagens com soluções eluentes podendo ser reutilizada para um novo ciclo de adsorção de metais. Assim, igualmente importante ao processo de adsorção da espécie metálica presente em solução, está o processo de dessorção, visando a recuperação destas espécies, principalmente no caso de metais estratégicos como é o caso do ouro, prata e outros metais utilizados como matérias primas em diversos setores industriais e ainda visando a reutilização do material bioadsorvente para novos ciclos de remoção de metais. A dessorção objetiva retirar o metal com a menor quantidade de solução eluente até obter a máxima concentração possível deste, sem destruir a capacidade do bioadsorvente, tornando-o reutilizável em vários ciclos adsorção/dessorção.

Objetivando-se obter curvas de ruptura adimensionais, de modo a possibilitar uma possível comparação quanto a capacidade de adsorção/dessorção do material nas diferentes geometrias, adimensionalizou-se o tempo e a concentração do seguinte modo (Perry's, 1999):

$$\tau = \frac{\varepsilon_L v_{sup} t}{H} \tag{3.3}$$

$$C^* = \frac{C_f}{C_i} \tag{3.4}$$

onde H e ε_L é o comprimento e a porosidade do leito, respectivamente, v_{sup} a velocidade intersticial na entrada do leito e τ (tempo adimensional) que corresponde fisicamente ao número de deslocamentos, que é igual a razão do volume total de fluido alimentado pelo volume de vazios do leito.

A capacidade de adsorção obtida em um experimento pelo método estático é útil para fornecer informações sobre a eficiência do sistema metal-bioadsorvente. Entretanto, os dados obtidos sob condição em batelada geralmente não são totalmente aplicáveis à maior parte dos sistemas de tratamento (tais como operações em coluna), onde o tempo de residência não é suficientemente longo para atingir o equilíbrio (Gaspar, 2003).

A seguir são descritos os modelos de Langmuir, Henry e Freundlich que são representativos para isotermas de bioadsorção.

3.7.1 - MODELO DE LANGMUIR

O modelo de Langmuir descreve a adsorção em monocamada, e é um dos modelos mais simples de adsorção. Este foi baseado na idealidade, conforme as seguintes suposições:

1) as moléculas são adsorvidas em um número fixo de sítios de localização bem definida,
2) cada sítio adsorve apenas uma única molécula,
3) todos os sítios são energeticamente equivalentes,
4) não há interação entre as moléculas adsorvidas entre sítios vizinhos.

De acordo com Langmuir (1916), a relação entre a concentração da fase adsorvida e a concentração do íon metálico na fase fluida, é dada pela Equação (3.5):

$$Q = \frac{Q_{max} * k * C_f}{1 + k * C_f} \quad (3.5)$$

em que Q ($mg.g^{-1}$) é a quantidade do íon metálico adsorvida por grama de adsorvente, C_f ($mg.mL^{-1}$) é a concentração de equilíbrio do adsorbato na solução, Q_{max}($mg.g^{-1}$) é a capacidade máxima do adsorvente para formação da monocamada e k ($mL.mg^{-1}$) é a constante de dissociação de Langmuir, está relacionada a energia de adsorção. O produto de $Q_{max} * k = K_L$, constante de equilíbrio de Langmuir ($mL.g^{-1}$)

3.7.2 - MODELO DE HENRY

Partindo-se de uma descrição termodinâmica e não experimental, como a isoterma de Gibbs, pode-se derivar uma isoterma linear como a equação de Henry (Equação 3.6), válida para sistemas com uma baixa concentração de equilíbrio.

$$Q = K_H * C_f \quad (3.6)$$

onde K_H é a constante de equilíbrio de Henry (coeficiente de partição) ($mL.g^{-1}$) e C_f é a é a concentração de equilíbrio do adsorbato na solução ($mg.mL^{-1}$).

A equação de Langmuir é um exemplo clássico de um modelo de adsorção que segue a lei de Henry. Para soluções bastante diluídas o termo $k * C_f$ (no denominador da equação 3.5) é << 1, reduzindo-se a Equação 3.6.

É possível fazer uma comparação entre as constantes de equilíbrio de Henry e de Langmuir, e a partir destes valores determinar a interação adsorbato-adsorvente em diferentes faixas de concentração. Caso a constante de equilíbrio de Henry seja maior que a de Langmuir, a adsorção se dá prioritariamente em sistemas a baixa concentração da fase fluida, caso o contrário seja observado, a adsorção se dá preferencialmente em sistemas sobre alta concentração da fase fluida.

3.7.3 - MODELO DE FREUNDLICH

A isoterma de adsorção descrita pelo modelo de Freundlich é uma equação empírica, como mostra a Equação 3.7, onde os parâmetros K_F e 1/n são obtidos a partir de ajustes a dados experimentais de adsorção. Não segue a lei de Henry para sistemas com uma baixa concentração de equilíbrio.

$$Q = K_F * C_f^{1/n} \tag{3.7}$$

Reescrevendo a equação 3.7 segundo uma relação linear, tem-se a equação 3.8:

$$\ln Q = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_f \tag{3.8}$$

onde: $\ln K_F$ = medida da capacidade do bioadsorvente

1/n = intensidade da bioadsorção

Estes modelos podem descrever as isotermas de bioadsorção, porém eles não modelam alguns termos ou parâmetros que deveriam ter uma interpretação física apropriada associada a eles. Tais modelos empíricos, invariavelmente, não são sensíveis aos diferentes mecanismos de bioadsorção e não podem predizer o desempenho da bioadsorção dependendo do pH, força iônica e outras variáveis do meio. Assim, o uso destes modelos ainda é bastante limitado, devido à complexidade dos sistemas utilizando biopolímeros como adsorvente.

Existem na literatura alguns modelos para bioadsorção de metais pesados, que levam em consideração efeitos de interação e competição das espécies metálicas (adsorção multicomponente), destacando-se os modelos estendidos de Langmuir e Langmuir-Freundlich multicomponentes (Ho e McKay, 2000).

3.8 ESTUDO DE ADSORÇÃO DE ÍONS Hg(II) EM DIFERENTES MATERIAIS

Diversos trabalhos têm sido encontrados na literatura para remoção de íons Hg(II), utilizando diferentes adsorventes. Entretanto, poucos têm tratado da adsorção destas espécies metálicas utilizando quitosana na forma natural ou reticulada. A Tabela 3.3 mostra alguns resultados de adsorção de íons Hg(II), sobre diferentes materiais.

Tabela 3.3 – Máxima capacidade de adsorção para o íon Hg(II) em diferentes materiais

Material	Q_{max} (mg/g)	Referência
Escherichia coli	17,6	Chen e Wilson, 1997
Esferas de poliestireno incorporadas com ditiocarbamato	33,2	Denizli *et alli*, 2000
Rhizopus arrhizus	71,0	Özer *et alli*, 1997
Resina *N*-hidroxi-metil tioamida	72,2	Liu *et alli*, 1990
Poli(vinil piridina) ancorado-ditizona	144,4	Shah e Devi, 1996
Sílica imobiliza em 3-trometoxisilil-1-propanotiol	186,55	Cestari e Airoldi, 1997

A utilização de quitosana como bioadsorvente para íons de Hg(II) ainda foi pouco explorada, principalmente em sua forma reticulada. Alguns trabalhos demonstram a adsorção de íons metálicos, como cobre, chumbo, cádmio, zinco e mercúrio, entretanto, estes estudos não focam a dessorção destas espécies e natureza do processo adsortivo.

Bassi (2000) estudou a remoção de diversos íons metálicos em fase aquosa utilizando quitosana. Observou-se que a capacidade de adsorção diminuiu na seguinte ordem: cobre, chumbo, cádmio, zinco. Avaliou o comportamento de adsorção variando alguns parâmetros como a massa de quitosana, concentração inicial do íon metálico, pH e taxa de agitação.

Chu (2000) estudou o equilíbrio e a cinética de adsorção de íons de cobre utilizando quitosana na forma de carapaças de caranguejo. Realizaram-se os experimentos em tanque

agitado e observou que a capacidade de remoção do íon cobre aumenta com o aumento de pH. Neste estudo, os dados de equilíbrio foram ajustados ao modelo estendido de Langmuir e o modelo estendido de Langmuir-Freundlich, que levam em conta parâmetros dependentes do pH, como a competição entre o íon metálico e o próton pelo sitio de adsorção. Bons ajustes foram obtidos, principalmente para o modelo estendido de Langmuir-Freundlich que possui cinco parâmetros ajustáveis. Quanto à cinética de adsorção investigou-se duas variáveis no sistema: a concentração inicial do íon metálico (C_i) e a razão massa de adsorvente/volume de solução (m/v). Observou, como esperado, que aumentar C_i e diminuir (m/v) resulta em um aumento no tempo de contato necessário para estabelecer um equilíbrio aparente.

Covas (1992) estudou a adsorção de íons mercúrio(II) em quitosana. Observou que máxima capacidade de adsorção da quitosana foi de 430mgHg(II)/g de quitosana utilizando o método estático e uma capacidade de adsorção de 80mgHg(II)/g de quitosana utilizando o método dinâmico, correspondendo a 20% da máxima capacidade avaliada sobre condições de equilíbrio.

Ngah *et alli* (2000) estudaram a remoção de íons de cobre em quitosana natural e reticulada com glutaraldeído, epicloridrina e etileno diglicil éter. Observou-se neste estudo que a quitosana natural apresentou uma capacidade maior de remoção que a reticulada, pois, este tratamento envolve um decréscimo no número de grupos amino, causando um decréscimo na acessibilidade aos sítios internos ou um bloqueio aos sítios de adsorção. Avaliaram também a capacidade de dessorção do íon metálico, utilizando EDTA como eluente e observaram que a quitosana reticulada possui uma maior facilidade de dessorção que a natural, confrontando com uma menor capacidade de adsorção.

Kawamura *et alli* (1997) estudaram a remoção de Hg(II) sobre esferas de quitosana altamente poliaminados em leito fixo e compararam sua capacidade de remoção com uma resina quelante comercial, que era a melhor resina para remoção de Hg(II) no Japão. Observaram que a capacidade de remoção e a difusividade efetiva intraparticular foram maiores que na resina comercial.

CAPÍTULO 4

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados neste trabalho, dividindo-o em seções: 1) preparação do bioadsorvente na forma de membranas e esferas de quitosana, 2) etapa de modificação química do material sintetizado com glutaraldeído e epicloridrina, 3) caracterização do material natural e modificado quimicamente (reticulado), 4) estudo de adsorção e dessorção dos íons Hg(II) pelo método estático e dinâmico.

4.1 PREPARAÇÃO DO BIOADSORVENTE

4.1.1 - PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE QUITOSANA

Uma solução 2,5% (em massa) foi preparada pela dissolução de 12,5g de quitosana extraída de casca de caranguejo, (adquirida da Sigma-E.U.A., número de produto C 3646, com no mínimo 85% de desacetilação), em 487,5mL de solução acética 3% em massa. Os flocos hidratados em meio ácido foram dispersos por agitação e mantidos por uma semana a 4°C para completa solubilização. A solução viscosa foi filtrada a vácuo, através de uma placa sinterizada (*MilliPore* – 40/35) para remoção do material insolúvel, obtendo-se um filtrado límpido e homogêneo.

Esta solução foi estocada a 4°C, em frasco de polietileno, para posterior uso na obtenção de membranas e esferas de quitosana.

4.1.2 - PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS DENSAS

Preparam-se membranas densas para serem utilizadas na etapa de caracterização do material. Estas foram obtidas, espalhando-se a solução de quitosana, preparada previamente, sobre placas de Petri. Estas placas foram previamente silanizadas, para diminuir a rugosidade da superfície do vidro. A silanização foi realizada utilizando-se óleo

de silicone e aquecendo-as a 180°C por 3h, em estufa. Em seguida, as placas foram lavadas para retirada do excesso de óleo. Após a adição de solução de quitosana, as placas foram postas em estufa para evaporação do solvente, a 60°C, até que não mais se observasse variação da massa de quitosana, obtendo-se uma película transparente e resistente mecanicamente. Estas películas foram então imersas em solução de NaOH 1M a 25 °C por 24h, para neutralização dos grupos amino da quitosana e em seguida, repetidamente lavadas com água para remover completamente o NaOH, e finalmente estocadas em água milli-Q a 4 °C (Beppu, 1999).

4.1.3 - PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS POROSAS

Similarmente à preparação das membranas densas, as placas de Petri foram inicialmente silanizadas a 180°C por 3horas e lavadas. Posteriormente, espalhou-se a solução de quitosana sobre as placas de Petri e as deixou a 60°C, para evaporação parcial do solvente, até uma redução de 50% da massa inicial da solução. Em seguida foram imersas em solução de NaOH 1M por 24h a 25°C. Após esse período, as membranas apresentavam um aspecto opaco, resultado da formação de poros, sendo então lavadas e estocadas a 4 °C em água milli-Q (Beppu, 1999).

4.1.4 - PREPARAÇÃO DAS ESFERAS DE QUITOSANA

Dois métodos foram utilizados para obtenção das esferas de quitosana: um por gotejamento da solução ácida de quitosana em solução coagulante e outro por atomização da mesma solução utilizando-se fluxo de nitrogênio controlado também sobre a solução coagulante.

Através do primeiro método, obteve-se partículas com diâmetro médio de 1,60mm, denominadas neste trabalho como esferas de quitosana, e com o segundo método (atomização) obtiveram-se micropartículas de cerca de 140μm de diâmetro, que denominamos microesferas de quitosana. A seguir são detalhadas as etapas para obtenção destas esferas e microesferas de quitosana.

1) Para obtenção das esferas de quitosana a solução era gotejada a vazão constante, através de um sistema formado por um funil de separação e ponteiras apropriadas, com o auxílio de uma bomba de vácuo, em uma solução de NaOH 1 M sobre agitação constante e deixadas em repouso por 24horas. Posteriormente, estas esferas eram retiradas da solução de NaOH 1M e repetidamente lavadas e acondicionadas em água milli-Q a 4°C. A Figura 4.1 mostra um desenho esquemático para produção das esferas de quitosana.

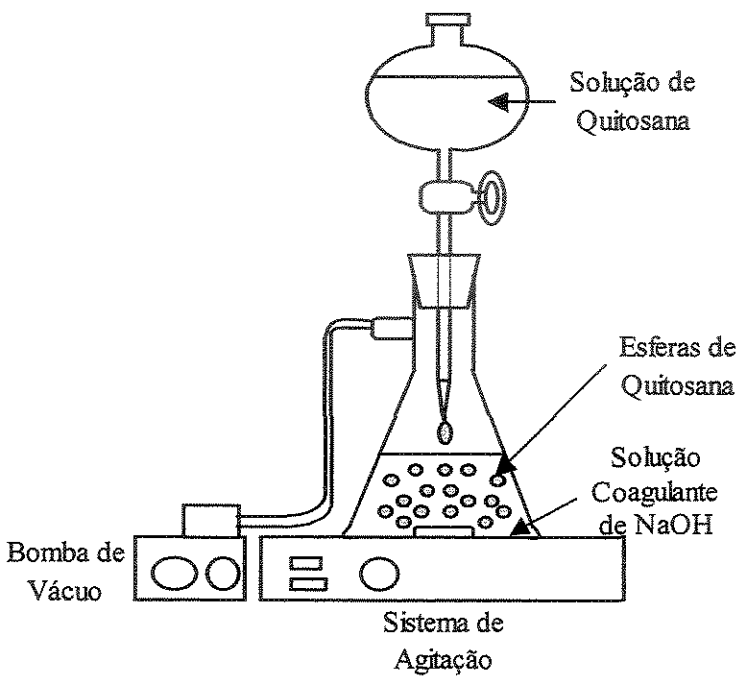


Figura 4.1 – Representação esquemática da produção de esferas de quitosana

2) Para preparação das microesferas de quitosana seguiu-se a metodologia apresentada por Arruda (1999), que consistiu principalmente de quatro etapas:

2.1) Atomização da solução de quitosana à vazão constante com fluxo de nitrogênio controlado, utilizando um sistema de atomização fornecido pela *Spray System* do Brasil (1/4JN-SS+SU11-SS). Esta solução era bombeada peristalticamente através de uma bomba *Cole Parm*er operando à vazão de 90 $mL.min^{-1}$ (calibração feita com água para uma pressão de saída de N_2 no atomizador de $2,25kgf/cm^2$).

2.2) Posteriormente, este *spray* formado era deixado em contato com uma solução coagulante de NaOH 1M por 24hs.

2.3) Após este período as microesferas eram separadas da solução coagulante utilizando um sistema de peneiras da marca *Granutest* (*Tyler* 270 e 100), com abertura de 0,053 milímetro e 0,150milímetro.

2.4) Finalmente, estas microesferas eram repetidamente lavadas e acondicionadas em água milli-Q a 4°C.

A Figura 4.2 mostra um desenho esquemático para o segundo método, mostrando a atomização da solução de quitosana (*spray*) e sua subseqüente coagulação para produção de matrizes de quitosana na forma de microesferas porosas.

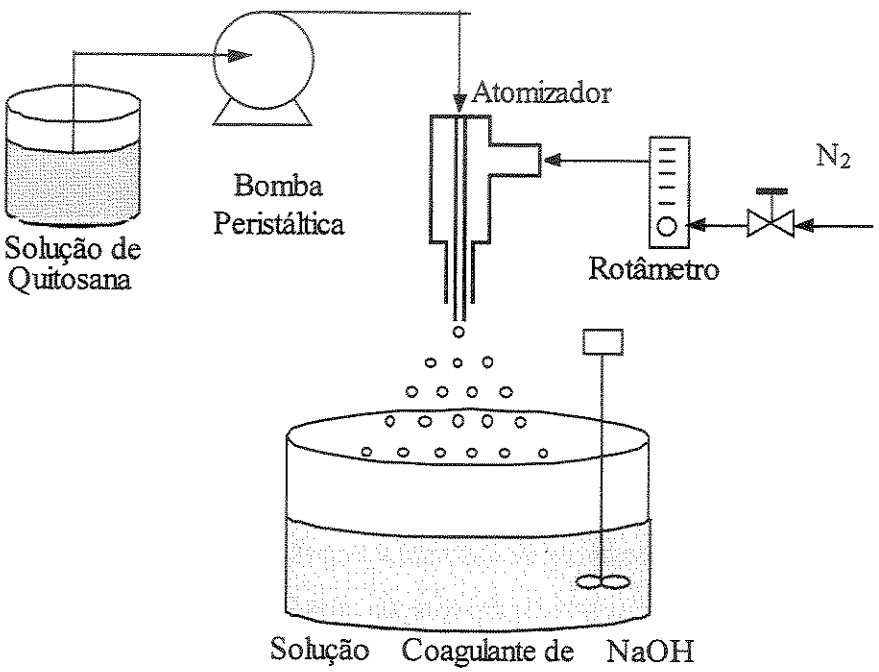


Figura 4.2 – Representação esquemática da produção de microesferas de quitosana

4.2 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA QUITOSANA

Diversos processos têm sido desenvolvidos para reforçar a estabilidade da quitosana em soluções ácidas através do tratamento de reticulação. Este processo pode ser realizado com diferentes espécies químicas como epicloridrina ou glutaraldeído, que são agentes bifuncionais que reagem com determinados grupos da quitosana, indisponibilizando-os para

interações. A essa indisponibilização, denominamos o termo "bloqueio" dos grupos. Tal bloqueio pode conferir diferentes características ao material, como aumento da resistência mecânica, hidrofilicidade, biocompatibilidade e estabilidade química (Ngah *et alli*, 2002). A seguir é descrito o processo de reticulação da quitosana com glutaraldeído e epicloridrina.

4.2.1 - RETICULAÇÃO DA QUITOSANA COM GLUTARALDEÍDO

Este processo consistiu na imersão de 3,0g de quitosana natural na forma de membrana ou 5,0g na forma de esferas/microesferas, a 50mL de uma solução de glutaraldeído 0,75% em peso por 2h, a temperatura ambiente e sem agitação, devido a natureza quebradiça do material reticulado obtido. Em seguida, este material era repetidamente lavado com água pura e estocado em água milli-Q a 4°C.

4.2.2 - RETICULAÇÃO DA QUITOSANA COM EPICLORIDRINA

O processo de reticulação com epicloridrina consistiu também na imersão de 3,0g de quitosana natural na forma de membrana ou 5,0g na forma de esferas/microesferas, em uma solução 0,01M de epicloridrina preparada em NaOH 0,067M a 40 °C por 2h sob continua agitação (Wei *et alli*, 1992). Posteriormente, este material foi lavado com água pura e estocado em água milli-Q a 4°C.

4.3 FLUXOGRAMA DA METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A Figura 4.3 mostra um fluxograma da metodologia experimental utilizada, desde a obtenção do bioadsorvente nas diferentes geometrias, a suas respectivas aplicações. Esse fluxograma auxiliará no entendimento de que tipo de material foi utilizado para determinado ensaio, e quais etapas foram realizadas com aquele material. Ao decorrer deste capítulo estas etapas serão descritas.

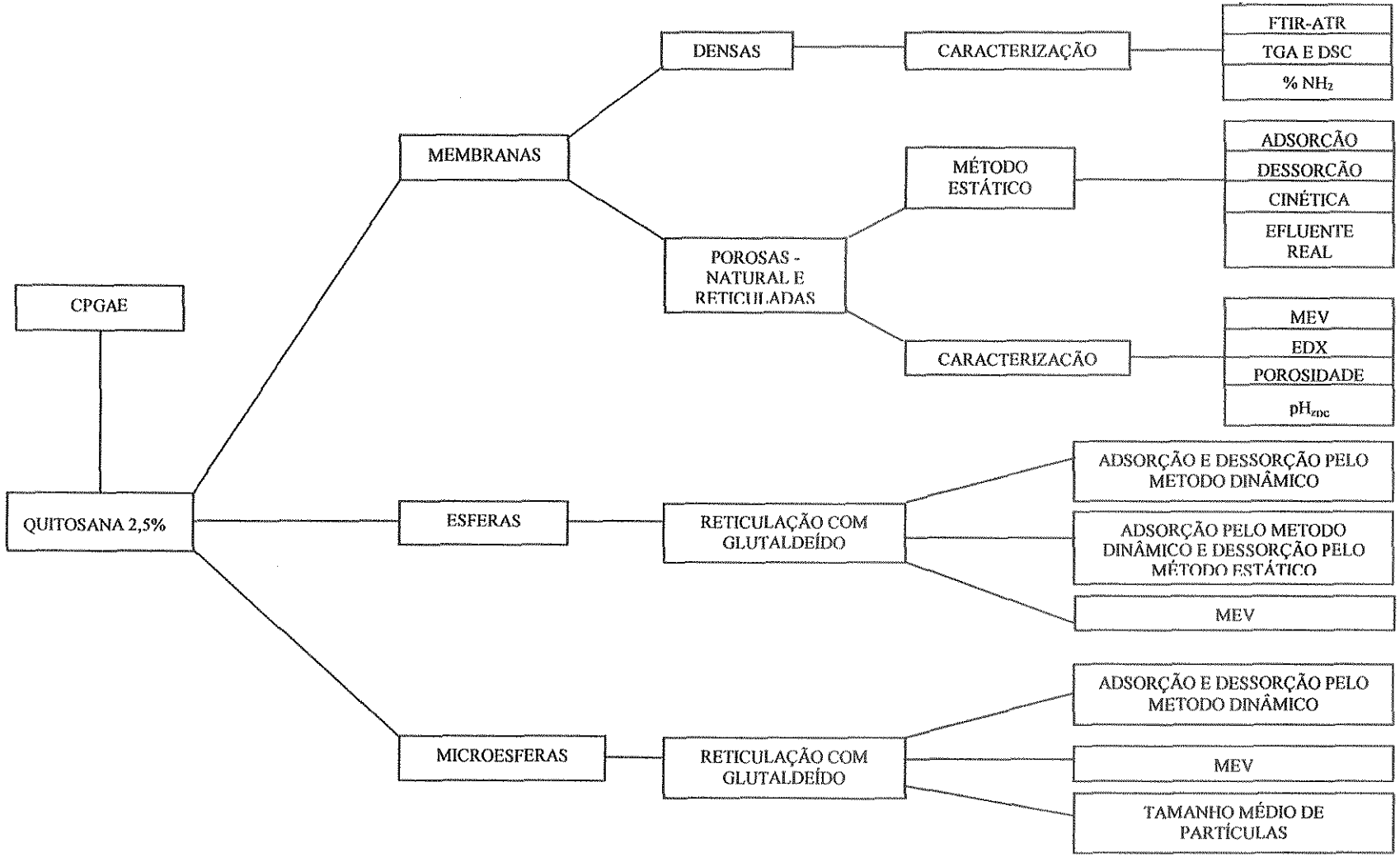


Figura 4.3 – Fluxograma da metodologia experimental

4.4 CARACTERIZAÇÃO DA QUITOSANA

4.4.1- DETERMINAÇÃO DO GRAU DE DESACETILAÇÃO DA QUITOSANA

A determinação precisa do grau de desacetilação da quitosana é essencial para a sua caracterização e adequação às diversas aplicações. Diversas são as técnicas propostas, incluindo espectroscopia de infravermelho e ressonância magnética nuclear, potenciometria, espectrometria de massa e de ultravioleta, cromatografia (Raymond *et alli*, 1993), apresentando grandes discrepâncias entre os valores por eles obtidos.

A titulação potenciométrica é uma técnica analítica bem conhecida para quantificar o percentual de grupos amino presentes na quitosana, apesar de se observar uma imprecisão relativamente grande. Este método é recomendável quando se trabalha com grau de desacetilação maiores que 5%, que é o nosso caso (~80%) (Raymond *et alli*, 1993).

O método consistiu em adicionar uma quantidade conhecida de solução de HCl (25mL - 0,02 M) em excesso, a uma determinada massa seca de quitosana (~0,80g) deixando-a tempo suficiente para protonar os grupos amino disponíveis (24h). Em seguida titulou-se a solução resultante com NaOH (0,1 M) para obter uma curva típica de titulação potenciométrica. Dessa forma, através das inflexões das curvas, é possível determinar a porcentagem de grupos amino na quitosana (Beppu, 1999). O número de grupos amino é calculado usando a Equação 4.1:

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

onde M_{NaOH} é a molaridade da solução de NaOH (mols/L), 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), 161 é a massa molecular da unidade monomérica de quitosana e m_2 a massa da amostra no estado seco tomada para titulação (g).

4.4.2 - DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR POR CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL DE ALTA EFICIÊNCIA (CPGAE)

A CPGAE tem como princípio, a separação das moléculas de acordo com seu tamanho em solução. A solução de amostra é inserida em coluna, que é preenchida por um gel poroso não carregado, e a amostra é carregada pelo solvente (fase móvel) através da coluna (Grigilon, 1999).

Uma das mais importantes aplicações da CPGAE é a determinação de massas molares, particularmente de proteínas e outros polímeros. Entretanto, devido à ausência de frações padrão de polissacarídeos, padrões secundários, constituídos de frações caracterizadas de outro polissacarídeo, podem ser utilizados na calibração.

Utilizou-se um sistema composto por uma bomba modelo 515, injetor automático de amostras modelo 717 plus e detector de índice de refração modelo 410, todos da marca Waters e software Millenium32® GPC utilizado como controlador do sistema cromatográfico. O estojo de colunas utilizado foi constituído das colunas Ultrahydrogel 1000 e Ultrahydrogel 500 (Waters), de poli-metacrilato hidroxilado, com volumes de exclusão de $1x10^6$ e $5x10^5$, respectivamente, conectadas em série. O volume da amostra injetado foi de 200μL. A fase móvel utilizada foi ácido acético 0,33M/ NaOH 0,1M em pH 3,9 ± 0,2, fluxo de 0,8mL/min e temperatura de 40°C, com detector índice de refração. Esta medida foi feita no Laboratório de Engenharia Bioquímica do DPQ/FEQ/UNICAMP.

Foram utilizados padrões de dextrana (*American Polymer*) em concentração de 2,5mg/mL com massa molar de 530.000, 260.000, 72.000, 38.000 e 11.000 $g.mol^{-1}$. Os padrões foram preparados em fase móvel ácido acético 0,33M/ NaOH 0,1M, filtrados para frascos especiais por membranas (0,45μm) millipore e mantidos em geladeira até injeção. A amostra de quitosana foi preparada na concentração de 1,0mg/mL em fase móvel de ácido acético 3% (v/v).

As massas molares médias foram calculadas empregando o software Millenium32®, pela integração dos perfis cromatográficos obtidos na região das massas molares entre 530.000 a 11.000 $g.mol^{-1}$. Para realizar estes cálculos, o software emprega a curva

cumulativa (gráfico percentual que representa a relação entre as massas molares e a sua fração mássica). Uma vez construída a curva cumulativa, é possível calcular relativamente às massas molar media numérica [M_n] e ponderal [M_w], como mostram as equações 4.2 e 4.3:

$$M_n = \sum_{i=0}^{n} \frac{n_i M_i}{n_t} \tag{4.2}$$

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i m_i M_i}{\sum_i m_i} \tag{4.3}$$

onde $n_i = N_i$ é o número de cadeias de um determinado tamanho, M_i é a massa molar de uma determinada cadeia e n_t é o número total de cadeias e m_i é a quantidade em gramas de material com massa molar igual a M_i . O índice de polidispersidade (IP) é definido como sendo a razão entre Mw e Mn (IP = Mw/Mn). Quanto maior for esse índice, mais ampla será a distribuição de tamanhos de cadeias.

É importante ressaltar que as massas médias molares obtidas por CPGAE são de natureza relativa, ou seja, são calculadas por uma relação indireta entre o tamanho das moléculas dos padrões utilizados na calibração e a amostra a ser analisada.

4.4.3 – DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA NULA (pH_{zpc}) DA QUITOSANA

As unidades moleculares da quitosana são constituídas por diferentes grupos funcionais ionizáveis como –OH, $COCH_3$, NH_3, etc, e a determinação do pH onde as cargas superficiais destas moléculas se igualam a zero (pH_{zpc}) é uma propriedade importante, pois com ela teremos uma idéia da distribuição das cargas no biopolímero. A maioria dos estudos realizados para determinação desta propriedade é feita para sólidos simples como óxidos (ou hidróxidos), já para o caso de sólidos naturais heterogêneos como polímeros, ainda pouco se tem tratado, pois é função das diferentes espécies iônicas presentes na molécula.

A metodologia utilizada para determinação da carga total da superfície do sólido, q (mol/g), foi a titulação potenciométrica, apresentada por Davranche *et alli* (2003). Seguiu-se o modelo descrito por Stumm (1992), que mostra que as cargas de superfície do sólido resultam de uma reação ácido-base (Modelo *Surface-Complexation*).

O procedimento experimental consistiu na titulação de duas suspensões contendo 10,0g de membranas de quitosana em 100mL de $NaNO_3$ como eletrólito suportante, uma com HNO_3 0,1M e outra com NaOH 0,1M. Esta titulação foi feita em uma ampla faixa de concentração do ácido e da base.

Deste modo, a carga total da superfície do sólido, q, pode então ser calculada como uma função do pH, através da diferença entre a base total adicionada ou ácido e o equilíbrio entre a concentração dos íons $\left[^{-}OH\right]$ e $\left[H^{+}\right]$ para uma dada quantidade de adsorvente, como mostra a equação 4.4.

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

onde C_A e C_B são as concentrações (mol/L) de ácido e base, respectivamente, e m é a concentração do sólido (g/L). Para uma adição de $\left[H^{+}\right]$ ou $\left[^{-}OH\right]$, q pode ser expresso como, mostram as equações 4.5 e 4.6, respectivamente.

$$q = \frac{C_A - \left[H^{+}\right]}{m} \qquad (4.5) \qquad q = \frac{\left[^{-}OH\right] - C_B}{m} \qquad (4.6)$$

A concentração de $\left[^{-}OH\right]$ e $\left[H^{+}\right]$ foram medidas utilizando um potenciômetro e os valores finais são estimados aplicando as seguintes equações 4.7 e 4.8.

$$pH = -\log\left[H^{+}\right] \qquad (4.7) \qquad K_w = \left[^{-}OH\right]\left[H^{+}\right] = 10^{-14} \qquad (4.8)$$

Segundo Davranche *et alli* (2003), um valor estimado do pH_{zpc} 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 com o eixo x.

Um valor mais exato poderia também ser obtido através das constantes de acidez da superfície (pK_{a1} e pK_{a2}), onde, $pH_{zpc} = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2}$. Entretanto, a obtenção destas constantes para o caso da quitosana não é fácil, pois neste caso, é preciso contabilizar a contribuição de cada uma das espécies iônicas (–OH, $COCH_3$, NH_3, etc), contribuindo para a concentração total de espécies na superfície (S_{tot}). Para o caso de sólidos simples como óxidos (ou hidróxidos) o valor de S_{tot} é assumido como sendo igual à capacidade de troca iônica do sólido (CEC). O valor de CEC normalmente é determinado seguindo o método ISO 11260 (Afnor, 1994), assumindo que todos os íons ligados à superfície do sólido são totalmente trocados por íons cobaltohexamino.

Assim, seguiu-se a metodologia aproximada proposta por Davranche *et alli* (2003), e a partir deste valor é possível fazer uma comparação aproximada com o pK_a da quitosana, o qual segundo Guzman *et alli* (2003), é uma função dos grupos amino em seu estado neutro, e não uma contribuição de todos os grupos ionizáveis da molécula. Portanto, o valor de pK_a é fortemente dependente do grau de desacetilação da quitosana.

4.4.4 - ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER NO MODO FTIR-ATR

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho (IR) é uma ferramenta muito utilizada na caracterização de compostos orgânicos, entre eles, os biopolímeros (Freeman, 1985). A análise vibracional de polímeros fornece informações sobre três características estruturais importantes: composição química, estrutura configuracional e conformacional e as forças interatômicas associadas às ligações de valência e interações intermoleculares. O espectro de um polímero é considerado relativamente simples, considerando-se o número de átomos envolvidos. As amostras podem ser preparadas de diversas maneiras (pastilhas, filmes, fitas, etc.). Os dados obtidos podem ser tratados com subtração, adição, análise de fatores, deconvolução espectral e podem também ser usados quantitativamente (Koening e Kormos, 1979).

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). Por esta técnica, denominada FTIR-ATR, é possível a obtenção de espectros de IR de diversos materiais, os quais, não poderiam ser obtidos facilmente por medidas de IR convencionais (Hlady, 1996).

Prepararam-se membranas densas de quitosana (após lavagem e secagem ao ar), que são mecanicamente mais resistentes que as porosas, obtendo-se filmes densos com pouca irregularidade de superfície, propiciando o uso do aparato ATR, permitindo o estudo químico da superfície do filme.

Os espectros foram obtidos na faixa de 4000-650 cm^{-1} utilizando-se o instrumento FTIR da Nicolet Protegé 460, com acessório ATR de cristal de germânio no Laboratório de Propriedades Coloidais e Reológicas do DPB/FEQ/UNICAMP. Estes espectros foram obtidos para filmes densos de quitosana na forma natural e reticulada com glutaraldeído e epicloridrina.

4.4.5 - ANÁLISES TÉRMICAS: TGA E DSC

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas para observação do comportamento e da estabilidade térmica do material. Baseia-se no estudo da variação da massa de uma amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação) em função do tempo ou da temperatura. Pode ser definida com um processo contínuo que mede a variação de massa (perda ou ganho) em função da temperatura e/ou tempo (Mothé e Azevedo, 2002). O gráfico da massa ou percentual da perda de massa com o tempo é chamado curva termogravimétrica. Estas curvas são características de um dado composto ou sistema em análise, devido ao caráter de especificidade das seqüências de reações físico-químicas que ocorrem numa banda definida de temperatura dependentes de uma cinética que é função da estrutura molecular. As variações de massa resultam da ruptura e formação de diferentes ligações físicas ou químicas, as quais conduzem à liberação de voláteis ou produtos de reação mais pesados (Tonhi, 1999).

Utilizou-se um analisador termogravimétrico TGA 50 - *Shimadzu* (DTF/FEQ/UNICAMP). Para este ensaio de estabilidade térmica utilizaram-se membranas

porosas que foram liofilizadas, utilizando o equipamento de liofilização *Freeze Dry System/ Freezone 4.5* no Grupo de Espectrometria, Preparo de Amostra e Mecanização (GEPAM/IQ/UNICAMP), a um vácuo de $35x10^{-3}$ e uma temperatura de –45°C. O aquecimento foi feito numa razão de aquecimento $10°C.min^{-1}$, em atmosfera dinâmica de N_2 vazão de $25mL.min^{-1}$, utilizando-se aproximadamente 3,500mg de amostra. A faixa de temperatura estuda foi de 25°C a 900°C.

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) mede a diferença de energia necessária à substância e a um material de referência, inerte de modo térmico, enquanto ambos são submetidos a uma variação controlada de temperatura, de maneira que a amostra e referência sejam mantidas em condições isotérmicas, uma em relação à outra, independente do evento térmico que esteja ocorrendo na amostra. Pode ser definido como uma técnica que mede as temperaturas e o fluxo de calor associado com as transições dos materiais em função da temperatura e do tempo. Tais medidas fornecem informações qualitativas e quantitativas sobre mudanças físicas e químicas que envolvem os processos endotérmicos, exotérmicos ou mudanças na capacidade calorífica (Mothé e Azevedo, 2002). As análises de calorimetria exploratória diferencial foram realizadas com aproximadamente 3,500mg de amostra num analisador térmico DSC 50 – *Shimadzu* (DTF/FEQ/UNICAMP), com prévia calibração, a partir da temperatura inicial de 25°C até a temperatura final de 450°C, com isoterma de 1,00 minuto em 25°C, rampa de $10°C.min^{-1}$, em cadinho de alumínio não-hermético em atmosfera dinâmica de N_2 com vazão de $50mL.min^{-1}$.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS E ESFERAS DE QUITOSANA

4.5.1 - MORFOLOGIA DAS MEMBRANAS DE QUITOSANA NATURAL E RETICULADA

As membranas de quitosana foram observadas quanto à cor e resistência mecânica ao manuseio. Para determinação da espessura das membranas, utilizou-se um micrômetro (*Digimess*, 0-25 ± 0,01mm), fazendo-se medidas em vários pontos ao longo da membrana e obtendo assim um valor médio.

Para determinação da porosidade das membranas de quitosana natural, utilizou-se o método desenvolvido por Zeng e Ruckenstein (1996), de modo indireto, quantificando a água que ocupa os poros da membrana. Para tal, pesou-se inicialmente as membranas úmidas de quitosana, que eram retiradas da água e colocadas em papel absorvente por 2 minutos para retirar o excesso de água da superfície, em seguida as colocou sob vácuo por um período de 30 minutos (tempo suficiente para garantir a retirada de toda a água presente nos poros da membrana), e quantificou-se seus pesos finais. A porosidade pode então ser calculada pela Equação 4.9. Este procedimento foi feito em duplicata, utilizando diferentes membranas, e o valor reportado é médio.

$$\varepsilon(\%) = \{(m_1 - m_2)/\rho_{água}\}100/v \qquad (4.9)$$

Onde ε é a porosidade da membrana, m_1 e m_2 são as massas das membranas no estado úmido e seco, respectivamente, $\rho_{água}$ é a massa específica da água pura a 20°C e v é o volume da membrana no estado úmido.

4.5.2 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA PARA MEMBRANAS E ESFERAS DE QUITOSANA

Para análise morfológica das membranas, esferas e microesferas de quitosana foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV). A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica para exame superficial de sólidos. O exame superficial é traduzido por um estreito feixe de elétrons que varre a superfície da amostra, ponto a ponto em seqüência de tempos determinados. Os sinais produzidos da incidência do feixe incluem elétrons secundários, retroespalhados, elétrons Auger, raios-X e fótons de várias energias. Os elétrons utilizados para a formação da imagem são os elétrons secundários, que captados por detectores especiais, geram um sinal elétrico, usado para produzir uma imagem de aspecto tridimensional em um anteparo de observação de até 500.000 vezes de aumento. As microscopias foram realizadas nos microscópios JEOL JXA-840^A *Electron Probe Microanalyzer*, do Departamento de Materiais (DEMA) da Faculdade de Engenharia Mecânica (FEM/UNICAMP) e no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração

(LRAC) da FEQ/UNICAMP, no microscópio eletrônico de varredura da *Leica*, modelo Leo440i.

4.5.2.1- Preparação das amostras para observação por MEV

As amostras foram liofilizadas, para retirada da água presente em seus poros sem destruí-los, congelando-as com N_2 líquido e utilizando-se o equipamento de liofilização *Freeze Dry System/ Freezone 4.5* (GEPAM/IQ/UNICAMP), a um vácuo de $35x10^{-3}$ e uma temperatura de –45°C.

Após esta etapa de liofilização as amostras eram fraturadas e cobertas por evaporação com uma fina camada de ouro utilizando o sistema de metalização (*Sputter Coater* – Fabricante BAL/TEC – Modelo SCD 050) no Departamento de Materiais (DEMA) da Faculdade de Engenharia Mecânica (FEM/UNICAMP) para observação no microscópico eletrônico de varredura. Utilizou-se uma tensão de 20kV, gerando o fluxo de elétrons secundários necessários para formação da imagem da superficial.

4.5.3 –ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDX) (Lawes e James, 1987)

Quando um feixe de elétrons incide sobre uma espécie raios-X são produzidos a partir da emissão de energias características. Esse fenômeno pode ser verificado através da técnica denominada de espectroscopia por dispersão de energia de raios-x, ou EDX. Este sistema de detecção está acoplado a um microscópio eletrônico de varredura e utiliza um cristal resfriado de SiLi para coletar a maior parte dos raios-x emitidos pela espécie, e um analisador multicanal conta o número de raios-x produzidos nos diferentes níveis energéticos. Deste modo, elementos podem ser identificados através de suas energias características e suas concentrações podem ser fornecidas através da taxa de contagem.

Esta técnica, além de permitir quantificar a concentração de um determinado elemento é possível também fazer seu mapeamento, mostrando como as espécies encontram-se distribuídas ao longo da amostra. Para tal, utilizando a microscopia eletrônica de varredura com detector de elétrons secundários, é possível obter a imagem superficial da amostra e com o analisador de raios-x pode-se detectar quais elementos estão presentes,

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

onde estão localizados e ainda ter uma idéia de sua concentração relativa. Caso os elementos presentes na espécie não sejam conhecidos, pode-se fazer primeiramente uma análise qualitativa, coletando raios-x sobre toda a faixa de energia e assim escolher qual dos elementos detectados serão utilizados no mapeamento. O mapa resultante consiste de pontos brilhantes, mostrando a localização de um elemento particular, e a freqüência dos pontos dá uma indicação de sua concentração.

Neste trabalho, utilizou-se a técnica de EDX para fazer o mapeamento de íons Hg(II) em membranas de quitosana reticuladas com glutaraldeído após o ensaio de adsorção. Estas membranas foram postas em contato com 25mL de uma solução de Hg(II) em duas concentrações (1225 e 375ppm), por 24h e agitação de 150rpm. Em seguida, estas membranas foram retiradas e liofilizadas.

O mapeamento foi feito no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da FEQ/UNICAMP, no microscópio eletrônico de varredura da Leica, modelo Leo440i com detector de EDX da Oxford modelo 7060. As amostras foram recobertas com ouro utilizando o metalizador (*Sputter Coater* – Fabricante BAL/TEC – Modelo SCD 050). Os parâmetros empregados para análise foram 20kV de tensão e um tempo para mapeamento de 20 minutos.

4.5.4- DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO MÉDIO DE PARTÍCULAS

Amostras das microesferas de quitosana, suspensas em água com aproximadamente 1% em massa, foram caracterizadas quanto ao tamanho e distribuição de partículas utilizando-se um analisador de distribuição de tamanho de partículas e imagem por dispersão da luz (*Mastersizer S, Malvern*) no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da FEQ/UNICAMP, numa faixa de 10 a 1000μm para as microesferas de quitosana. Esta análise é importante, pois nos fornece, através de uma curva de distribuição cumulativa, o diâmetro médio das microesferas de quitosana.

4.6 ESTUDO DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE ÍONS Hg(II) PELO MÉTODO ESTÁTICO

Os experimentos de adsorção em batelada foram feitos utilizando-se membranas porosas de quitosana natural e reticuladas com glutaraldeído e epicloridrina. O objetivo desta etapa foi verificar qual destes três tipos de quitosana propiciaria maiores níveis de dessorção do Hg(II) adsorvido, uma vez que buscamos a recuperabilidade do metal.

Para esta etapa, como visávamos verificar a influência dos tratamentos químicos na adsorção e dessorção de Hg(II), optamos por utilizar somente membranas porosas. Tal escolha baseou-se na sua facilidade de obtenção e separação com o sobrenadante e, ainda, segundo Ö. Genç *et alli* (2003), esta geometria elimina efeitos de compressibilidade e limitações de difusão interna.

Para a realização destes ensaios, preparou-se uma solução padrão de 375 ppm de íons de Hg(II), dissolvendo 0,500g de cloreto de mercúrio de grau analítico (Quimex – Lote 22393) em 1,0L de solução tampão fosfato de pH 5, 6 e 7. A solução tampão foi obtida misturando fosfato de sódio monobásico (0,2M) a fosfato de sódio dibásico (0,2M) até o pH desejado. Esta solução foi então diluída à concentração desejada, que variava de 375 a 37,5ppm de Hg(II).

4.6.1. – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Para obtenção das isotermas de adsorção, volumes conhecidos de soluções de Hg(II) (25mL), a uma concentração fixa (37,5-375ppm), foram postos em contato com uma quantidade conhecida de massa úmida de membrana de quitosana (~0,3000g) a temperatura ambiente. Após 24h de agitação (150rpm) as soluções foram analisadas utilizando-se um espectrofotômetro de UV-Visível da *Hewlett Packard* 8453 (DTF/FEQ/UNICAMP), conforme descrito no item 4.5.2..

A capacidade de adsorção foi obtida baseando-se na diferença de concentração na fase fluida antes e depois da adsorção como mostra a Equação 3.1. Todos estes experimentos foram feitos em triplicatas e os valores plotados são médios.

$$Q = \frac{V * (C_i - C_f)}{m_1} \qquad (3.1)$$

onde Q é a massa adsorvida de Hg(II) por grama de adsorvente, V é o volume da solução de Hg(II), C_i é a concentração inicial de Hg(II), C_f é a concentração final ou de equilíbrio e m_1 é a massa úmida da membrana de quitosana.

4.6.2. – ANÁLISE DOS ÍONS Hg(II) POR ESPECTROFOTOMETRIA

Este método de análise foi proposto por Snell *et alli*, 1959, e consiste na formação do complexo $Hg(CNS)_4^{2-}$, em excesso do íon tiocianato. Este complexo absorve no ultravioleta, sofrendo a interferência de alguns íons como nitrato, nitrito, cobre, cobalto, ferroso, férrico, etc. O procedimento consiste em adicionar 4mL de uma solução 5% de tiocianato de amônio e completar para 10mL com a amostra a ser analisada e ler a 281nm. Prepararam-se curvas de calibração nos diferentes valores de pH (5, 6 e 7), utilizando-se uma concentração de 3,75 a 45,0ppm de Hg(II). Estas curvas de calibração são mostradas no Apêndice 1.

4.6.3 – DESSORÇÃO DOS ÍONS DE Hg(II)

As membranas de quitosana tanto natural como reticuladas, após adsorção, foram colocadas em contato com 15mL de uma solução NaCl (1,0M) ou EDTA (ácido etilênicodiaminotetraacético) (10^{-4}M), de modo a avaliar a natureza do complexo formado entre o metal e o biopolímero, por 24h e agitação de 150rpm. Após esse período de tempo a concentração dos íons de Hg(II) na fase fluida dessorvida era também determinada utilizando o método espectrofotométrico. Estes experimentos também foram feitos em triplicatas e os valores reportados são médios. Entretanto, para calcular a quantidade dessorvida, é necessário diminuir o volume da solução de Hg(II) que se encontra nos macroporos ou vazios da membrana e não está adsorvido. Para tal, fez-se o seguinte balanço de massa, obtendo a equação 4.10:

$$Q_{des(mg)} = Q_{des(mg/gquitosana)} * m_{1(gquitosana)} - V_{(cm^3)} * C_{f\,(mg/cm^3)} \quad (4.10)$$

Q_{des} é a quantidade dessorvida, m_1 é massa de membrana úmida utilizada e C_f é a concentração de equilíbrio de Hg(II) e V o volume de solução de Hg(II) presente nos poros da membrana, dado pela equação 4.11:

$$V = \varepsilon * \pi * R^2 * L \quad (4.11)$$

onde ε é a porosidade da membrana, R o raio e L a espessura da membrana.

Segundo Huang *et alli* (1982) e Wu *et alli* (2001), íons de Hg(II) podem complexar com EDTA, em virtude da forte potencialidade do EDTA como agente quelante. Assim, ao se fazer à reação destas espécies formadas com íons tiocianato, seguindo a metodologia de Snell *et alli* (1959), pode-se alterar a formação do complexo $Hg(CNS)_4^{2}$, mascarando os resultados dos percentuais de dessorção dos íons Hg(II). Portanto, fez-se curvas de calibrações das espécies de Hg(II), a uma faixa de concentração de 3,75 a 45ppm, com e sem EDTA, para verificar se haveria influência na reação com íons de tiocianato.

4.6.4 – REGENERAÇÃO DAS MEMBRANAS DE QUITOSANA

Estudou-se também a capacidade de reutilização das membranas porosas de quitosana, naturais e reticuladas com glutaraldeído a uma concentração de 0,75%(v/v), submetendo-as a ciclos sucessivos de adsorção/dessorção sobre condições definidas. Para tal utilizou-se o método estático, colocando ~0,30g de quitosana em contato com 25mL de uma solução de Hg(II) 75ppm por 24hs, temperatura ambiente e agitação de 150rpm e analisando a concentração de Hg(II) no sobrenadante segundo a metodologia proposta por Snell *et alli*, 1959. Posteriormente, o Hg(II) retido era dessorvido utilizando 15mL de uma solução NaCl (1M) por 24hs e agitação de 150rpm e a concentração do sobrenadante era analisada utilizando o método espectrofotométrico (Snell *et alli*, 1959). Este procedimento foi repetido em ciclos sucessivos, objetivando determinar a capacidade de reutilização do bioadsorvente.

4.6.5 – CINÉTICA DE ADSORÇÃO DOS ÍONS DE Hg(II) EM MEMBRANAS DE QUITOSANA

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 dos íons a superfície externa do adsorvente, (ii) difusão dos íons aos poros do adsorvente, e (iii) adsorção destes íons à superfície interna do adsorvente (Ngah *et alli*, 2002).

Determinar qual destas etapas é limitante ao fenômeno de adsorção é importante. Segundo Ngah *et alli*, 2002, a primeira etapa da adsorção pode ser afetada pela concentração do íon metálico, taxa e período de agitação, enquanto o último pode ser considerado como um processo relativamente rápido. Em muitos casos práticos, a transferência de massa é controlada por uma combinação destas resistências e, conseqüentemente, cada passo deve ser considerado (Chiarle *et alli*, 2000).

Objetivando compreender a cinética de adsorção dos íons de Hg(II), determinou-se a taxa de adsorção destas espécies em função do tempo, utilizando-se membranas porosas de quitosana natural e reticuladas com glutaraldeído e epicloridrina. Com estas informações poderemos ter indícios da viabilidade do processo em função da taxa de adsorção.

O procedimento experimental consistiu em colocar 100mL de uma solução de Hg(II), nas concentrações de 75 e 225ppm, em contato com ~1,80g do bioadsorvente, em pH = 6,0, temperatura ambiente e uma agitação de 225rpm. Alíquotas de 0,3mL da solução eram retiradas em intervalos pré-determinados de tempo e a concentração do íon Hg(II) no tempo t era analisada utilizando o método espectrofotométrico descrito anteriormente. O objetivo deste ensaio foi determinar o tempo necessário para o sistema metal/bioadsorvente, nas diferentes concentrações do íon metálico e nas diferentes condições do biopolímero, atingir um possível patamar de equilíbrio. De posse destas informações é possível determinar como se dá o transporte de massa do íon Hg(II) ao interior do adsorvente e propor qual etapa é limitante ao processo.

4.7 ESTUDO DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE ÍONS Hg(II) EM QUITOSANA PELO MÉTODO DINÂMICO

Um dos sistemas mais efetivos para remoção e recuperação de metais pesados a partir de efluentes industriais é a adsorção/dessorção utilizando colunas de leito fixo. O sistema é composto por uma coluna na qual partículas do bioadsorvente são colocadas em contato com a solução a ser tratada, em fluxo ascendente ou descendente. Inicialmente, a concentração do íon metálico na saída da coluna é nula, indicando que o adsorvente está retendo todo o metal que passa pelo leito, após algum tempo, o adsorvente começa a atingir a saturação, iniciando-se a passagem do íon metálico não adsorvido pelo leito até o ponto em que o adsorvente já se encontra saturado e a concentração na saída da coluna passa a ser a concentração inicial da solução utilizada.

O procedimento experimental para realização dos ensaios de adsorção em leito fixo utilizou-se duas colunas de plástico, com diferentes razões de altura/diâmetro. Utilizou-se o adsorvente em diferentes geometrias (membranas, esferas e microesferas), objetivando comparar sua influência quanto a capacidade de adsorção, e ainda este fato limitou a utilização de uma única coluna, devido as diferentes razões de diâmetro do adsorvente /coluna. Um esquema dos experimentos de adsorção dinâmico é mostrado na Figura 4.4.

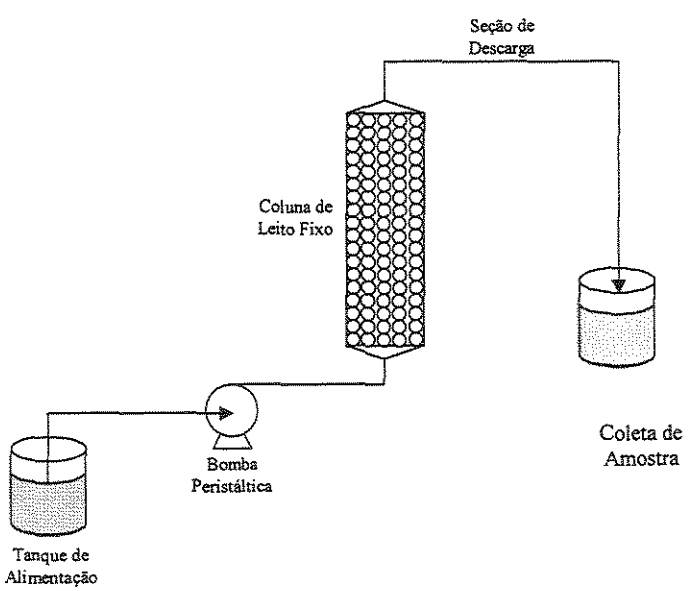


Figura 4.4 – Sistema experimental de adsorção em leito fixo

Inicialmente o adsorvente era acondicionado em solução tampão (pH = 6,0), por pelo menos 24hs antes do ensaio. Em seguida, a coluna era recheada com este material, enchendo-a inicialmente com a solução tampão e adicionando-se cuidadosamente o adsorvente, tendo o cuidado para não formar bolhas de ar no sistema de modo a evitar regiões de escoamento bifásico. Em seguida, com a coluna já recheada, o sistema era novamente estabilizado pela passagem contínua da solução tampão sobre fluxo por pelo menos uma hora. Após esta etapa, a bomba era rapidamente desligada e o tanque de alimentação era trocado, passando-se ao bombeamento da solução contendo os íons de Hg(II) a uma concentração definida e em sentido ascendente. Alíquotas na saída da coluna (seção de descarga) eram retiradas em tempos determinados e analisadas quanto à concentração do íon Hg(II), seguindo a metodologia proposta por Snell *et alli* (1959), até que se observasse que a concentração do íon Hg(II) estava igual ou próxima à concentração de mercúrio na entrada. Neste ponto, a bomba era novamente desligada e trocava-se a solução contendo os íons Hg(II) por uma solução eluente de NaCl (1M). A concentração de mercúrio era também quantificada nesta solução eluente, na saída da coluna, e esta etapa de eluição se repetia até que se observasse que a concentração do metal já estava bem baixa e que quase todo o mercúrio tinha sido dessorvido. Esta dessorção objetivava recuperar o íon metálico, concentrando-o em uma solução com volume reduzido.

Estes experimentos de adsorção/dessorção foram feitos em pH = 6,0 utilizando quitosana reticulada com glutaraldeído (0,75%v/v), tratamento químico que se mostrou mais propício segundo os ensaios de adsorção estática, embora tenha apresentados baixos percentuais de dessorção. A Tabela 4.1 mostra as principais propriedades das colunas (1 e 2) e os parâmetros utilizados em casa situação (experimentos de 1 a 6). Variou-se nestes casos a geometria do adsorvente, a vazão e a concentração da fase fluida. A massa específica do sólido foi determinada, quantificando sua massa e volume. Conhecendo a massa específica do sólido, a massa de sólidos do leito e o volume do leito foi possível determinar sua porosidade, como mostra a equação 4.12. A etapa de eluição em todos os casos foi feita com uma solução de NaCl (1M), sobre fluxo constante.

$$\varepsilon_L = 1 - \frac{m_S}{\rho_S V_L} \tag{4.12}$$

Onde ε_L a porosidade do leito, m_S a massa de adsorvente no leito, ρ_S a massa específica do adsorvente e V_L o volume do leito.

Tabela 4.1- Propriedades das colunas de leito fixo utilizadas

		D (cm)	H (cm)	Vazão (cm^3/min)	v_{sup} (cm/min)	C_i (mg/L)	Geometria do Adsorvente	ρ_s (g/cm^3)	ε_L
Coluna 1	1	1,35	20,0	2,70	1,886	1225	Membrana	1,496	0,596
	2						Esferas	1,339	0,412
Coluna 2	3	0,76	5,50	1,80	3,968	375	Microesferas	1,120	0,201
	4						Esferas	1,339	0,325
	5					225	Microesferas	1,120	0,221
	6						Esferas	1,339	0,363

4.8 ESTUDO DE ADSORÇÃO DE ÍONS Hg(II) EM QUITOSANA PELO MÉTODO DINÂMICO E DESSORÇÃO PELO MÉTODO ESTÁTICO

Objetivando a recuperabilidade da espécie metálica no menor volume possível de solução eluente, realizou-se o ensaio de adsorção pelo método dinâmico e o de dessorção pelo método estático. Esta metodologia traz as vantagens operacionais do método dinâmico de adsorção e uma possível concentração da espécie metálica em um volume reduzido.

O procedimento experimental de adsorção foi similar ao descrito no item 4.7, fazendo-se saturar o leito de esferas de quitosana reticuladas com glutaraldeído com os íons de Hg(II). Utilizou-se a coluna 2 (sobre as condições da Tabela 4.1) a uma concentração de 375ppm de Hg(II) e uma vazão de 1,80mL/min. Depois de saturado o leito, este material era transposto para um novo frasco e seguia-se com o método de dessorção estática. A metodologia consistiu em colocar este material (formado somente pela parte sólida do leito) em contato com 25mL de uma solução eluente, por 24h e 150rpm de agitação e em seguida quantificar a concentração do íon Hg(II) presente nesta solução. Este procedimento foi feito em duplicata. Para o caso da dessorção, utilizou-se dois eluentes NaCl (1M) e $CaCl_2$ (1M), objetivando compreender se a dessorção se dá preferencialmente por atração eletrostática

ou troca iônica. Sabe-se que os íons de Ca^{2+} são trocadores iônicos mais fortes que os íons de Na^{+} e deste modo, é interessante investigar se a capacidade de dessorção aumenta, utilizando estas espécies como eluente.

4.9 ESTUDO DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE ÍONS Hg(II) EM QUITOSANA A PARTIR DE UM EFLUENTE INDUSTRIAL REAL

O estudo das propriedades adsortivas de um efluente industrial real pode-se tornar bastante complexo, em virtude das diferentes espécies metálicas contidas nestas soluções. Estas espécies podem interagir ou competir entre si aos sítios de adsorção do bioadsorvente, tornando um sistema multicomponente de adsorção. Entretanto, esta consideração foge do escopo deste trabalho, que é a determinação das propriedades adsortivas somente para uma espécie metálica (íons Hg(II)), desconsiderando-se que existam interações entre as diferentes espécies metálicas e competição destas espécies pelos sítios de adsorção, nos levando a supor um sistema monocomponente de adsorção.

Os experimentos de adsorção/dessorção foram feitos pelo método estático. O procedimento experimental consistiu em colocar 50mL do efluente real em contato com ~1,00g de membrana de quitosana reticulada com glutaraldeído (por ter apresentado melhor performance de adsorção para as soluções sintéticas), sobre agitação de 150rpm, por um período de 24h, a temperatura ambiente e pH = 6,0 (ajustado com HNO_3). Ao final deste período a concentração final dos íons de Hg(II) da fase fluida era medida por espectroscopia de absorção atômica do vapor frio (CVAAS), uma técnica bastante utilizada para quantificação de mercúrio em baixas concentrações, sem a necessidade de utilização de chama como na espectroscopia de absorção atômica convencional. A dessorção era feita utilizando-se 25mL de uma solução de NaCl (1M), deixada em contato com o adsorvente por 24h, sob agitação e a concentração final da fase fluida era também quantificada por CVAAS.

A técnica de espectroscopia de absorção atômica do vapor frio (CVAAS) é adequada ao mercúrio devido a sua alta volatilidade, possuindo um limite de detecção de 0,02μg/L (Beaty e Kerber, 1993). As principais vantagens desta técnica, em relação ao método colorimétrico (utilizado para as soluções sintéticas), devem-se a sua sensibilidade e

ainda por ser menos sensível a interferentes como íons nitrato, nitrito, cobre, cobalto, ferroso, férrico, etc., os quais, segundo Snell *et alli*, 1959, são interferentes ao método colorimétrico.

Nesta técnica, os átomos de mercúrio são inicialmente reduzidos com um forte agente redutor como cloreto de estanho ou borohidreto de sódio em um vaso fechado, e em seguida, em sua forma elementar, são carreados, fazendo-se borbulhar ar à solução, ao caminho óptico do espectrofotômetro de AA e analisados sob determinado comprimento de onda (Beaty e Kerber, 1993).

O procedimento experimental para determinação da concentração dos íons Hg(II) seguiu o método EPA 7470. Inicialmente a amostra era acidificada com uma mistura de H_2SO_4/HNO_3; logo depois, adicionava-se uma solução de permanganato de potássio, para eliminar possíveis interferentes como sulfetos, e em seguida uma solução de sulfato de estanho. Neste ponto, a mistura era aerada, carreada ao caminho ótico e determinada a concentração dos íons de Hg(II) a 253,7nm. Utilizou-se o equipamento de absorção atômica da *Perkin Elmer Analyst* 300 e a unidade de geração de vapor frio também *Perkin Elmer* - MHS15. Para determinação da concentração destas espécies fez-se inicialmente uma curva de calibração, em uma faixa de concentração de 3,75 a 45,0 ppm, seguindo também a metodologia EPA 7470 e o resultado é mostrado no Apêndice 2.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS E ESFERAS DE QUITOSANA

Prepararam-se membranas densas e porosas de quitosana. Observou-se que as membranas porosas são menos resistentes mecanicamente que as densas, e que estas apresentam um aspecto opaco devido ao espalhamento de luz obtido pela existência de poros macroscópicos.

Tanto membranas densas quanto porosas de quitosana foram reticuladas com glutaraldeído e epicloridrina e observou-se que estas se apresentavam bastante quebradiças, principalmente aquelas reticuladas com glutaraldeído. Este resultado está de acordo com o apresentado por Nakatsuka e Andrady (1992), para membranas de quitosana reticuladas com glutaraldeído, onde observaram membranas bastante frágeis, principalmente aquelas com maior concentração da espécie reticulante. Sugeriu-se que a fragilidade pode resultar de um decréscimo da cristalinidade, oriundo do aumento na densidade de reticulação. Observou-se também, que estas membranas apresentaram uma cor amarelada, indicativa de formação de ligações duplas (Roberts e Taylor, 1989).

A espessura média da membrana natural foi de 1,10 ± 0,01 mm, medida com micrômetro e sua porosidade foi medida conforme descrito no item 4.5.1. Este ensaio foi feito em duplicata, com membranas diferentes, e os resultados são mostrados na Tabela 5.1. Segundo Beppu (1999), a porosidade destas membranas pode ser afetada pela concentração da solução de quitosana que é submetida à coagulação e pelo meio coagulante (concentração da solução básica). Deste modo, neste mesmo trabalho, membranas de quitosana foram imersas em diferentes concentrações da solução de NaOH, e observou-se que quanto maior a concentração desta espécie, mas rápida seria a neutralização e conseqüentemente maior os poros formados. Baseado neste estudo escolheu-se trabalhar com a concentração que propiciasse maior porosidade.

Tabela 5.1 – Porosidade média da membrana de quitosana natural

Amostra	Massa Úmida (g)	Massa Seca (g)	ε (%)	$\varepsilon_{média}$ (%)
1	0,8518	0,5220	52,36	51,0 ± 1,36
2	0,7525	0,4398	49,64	

As microesferas de quitosana, obtidas por atomização da solução em um bico *spray*, a uma vazão constante (90 $mL.min^{-1}$) e fluxo de nitrogênio controlado (2,25kgf/cm^2), foram caracterizadas quanto ao tamanho e distribuição de partículas utilizando um analisador de tamanho de partículas por difração a laser (*Mastersizer S, Malvern*) numa faixa de 10 a 1000μm. O resultado é mostrado na Figura 5.1. Obteve-se um diâmetro médio de partícula de Sauter de 140μm. Pôde-se também observar, utilizando microscopia eletrônica de varredura, o aspecto global das microesferas reticuladas com glutaraldeído, Figura 5.2, e concluiu-se que estas apresentam tamanhos bem diferentes e formatos não tão esféricos.

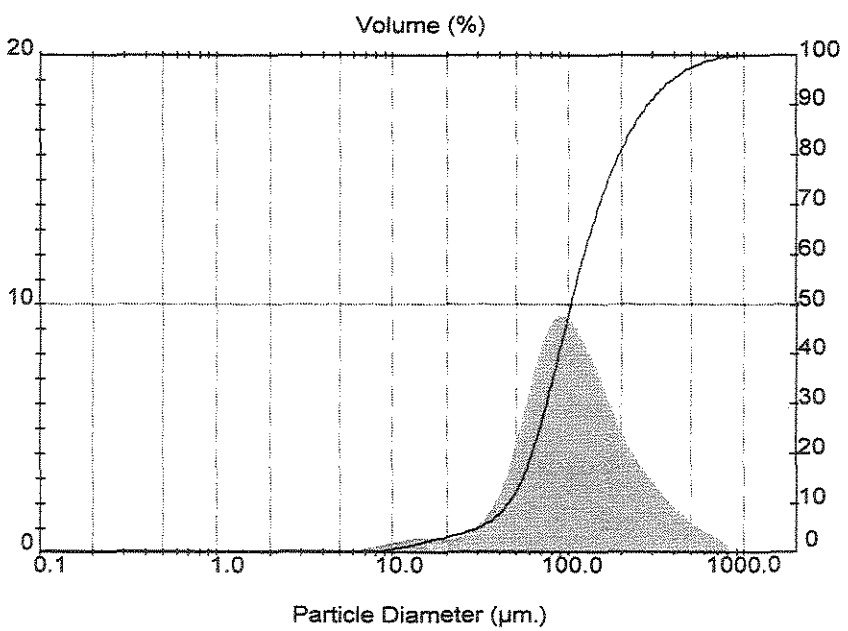


Figura 5.1 – Distribuição do tamanho de partículas para quitosana natural

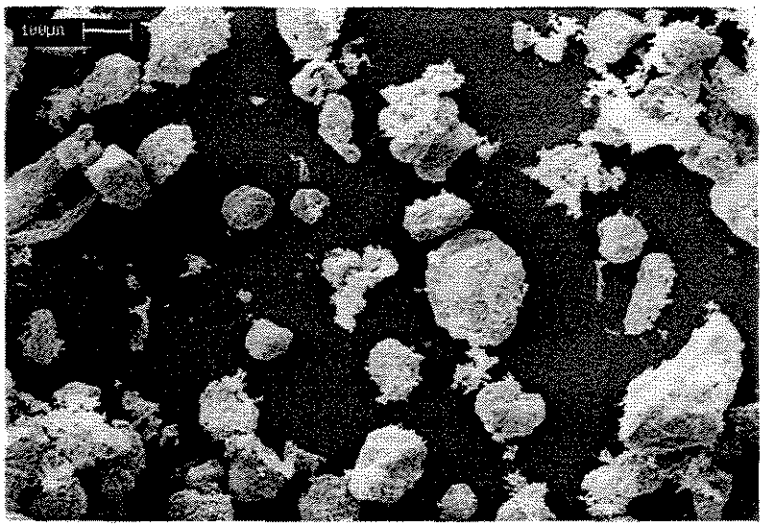


Figura 5.2 – Microscopia eletrônica de varredura para as microesferas de quitosana reticuladas com glutaraldeído

As esferas de quitosana obtidas por gotejamento da solução de quitosana não puderam ser caracterizadas quanto ao tamanho e distribuição de partículas pelo analisador de tamanho de partículas por difração a laser (*Mastersizer S, Malvern*) devido ao seu diâmetro, já está em uma faixa fora do limite das configurações do equipamento (máximo de 900μm). Assim, foi escolhida aleatoriamente uma esfera reticulada com glutaraldeído e observou-se por microscopia eletrônica de varredura (MEV) sua superfície, obtendo um diâmetro de aproximadamente 1,60mm, como mostra a Figura 5.3.

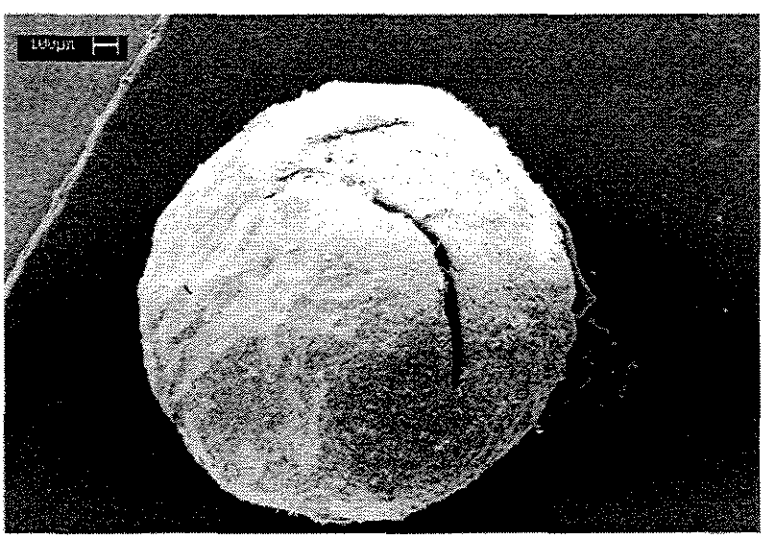


Figura 5.3 – Microscopia eletrônica de varredura para esfera de quitosana reticulada com glutaraldeído

5.2 CARACTERIZAÇÃO DA QUITOSANA

5.2.1 – GRAU DE DESACETILAÇÃO DA QUITOSANA

Uma propriedade bastante importante na caracterização da quitosana é a determinação do seu grau de desacetilação, que é essencial quando se estuda a relação entre a estrutura da quitosana e suas propriedades e ainda, suas possíveis aplicações industriais. A Figura 5.4 mostra a curva de titulação potenciométrica e a sua derivada primeira, obtida para a quitosana comercial (Sigma – C3646). É possível, através das inflexões desta curva, 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 porcentagem dos grupos amino presente na quitosana.

Estas titulações foram feitas em membranas densas e os resultados são mostrados na Tabela 5.2. Pode-se observar que a quitosana apresentou um grau de desacetilação médio em torno de 81%, estando próximo ao fornecido pela Sigma de 85%.

Tabela 5.2 – Determinação do grau de desacetilação da quitosana sigma

Massa de Quitosana (g)	Concentração de HCl (mol/L)	Concentração de NaOH (mol/L)	ΔV ($V_2 - V_1$) (mL)	% Molar de Desacetilação da Quitosana
0,2852	0,02	0,1	14.5	81,85
0,2821	0,02	0,1	15,0	80,18

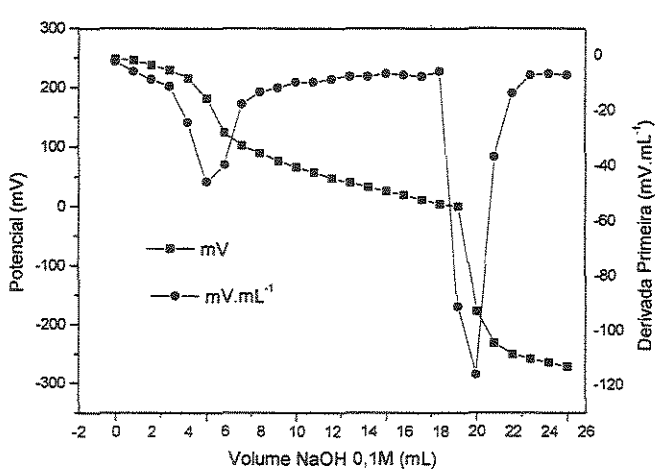


Figura 5.4 – Curva de titulação potenciométrica e sua derivada primeira para quitosana natural

5.2.2- DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR POR CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL DE ALTA EFICIÊNCIA (CPGAE)

A massa molar da quitosana comercial (Sigma C3646), foi determinada utilizando-se a técnica de CPGAE. Inicialmente, fez-se uma curva de calibração utilizando dextrana a uma concentração de 2,5mg/mL, com diferentes massas molares (530.000, 260.000, 72.000, 38.000 e 11.000 $g.mol^{-1}$) e preparados em fase móvel de tampão acetato de sódio (ácido acético 0,33M/ NaOH 0,1M). Uma curva de calibração de tempo de retenção versus log de M_w é mostrada na Figura 5.5. Os dados ajustaram-se a um modelo polinomial ($\log M_w = 6{,}025 + 2{,}831\times10^{-1}t_R - 2{,}488\times10^{-2}t_R^2 + 3{,}805\times10^{-4}t_R^3$) com um $R^2 = 0{,}9984$.

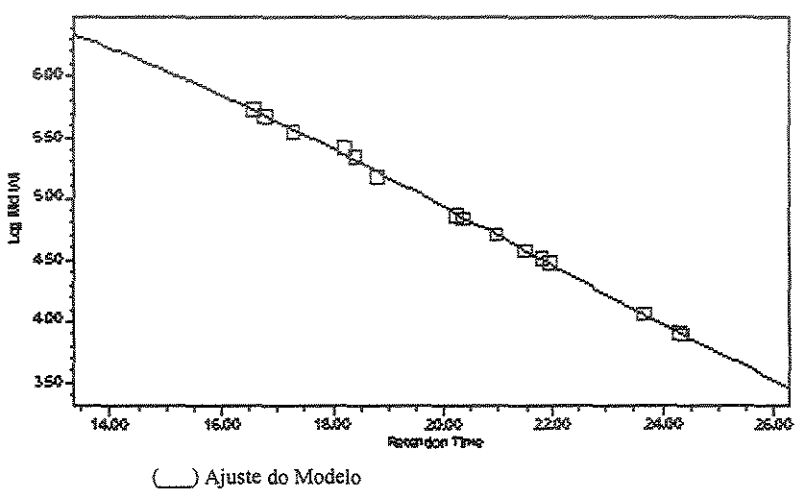


Figura 5.5 – Curva de calibração CPGAE para padrões de dextrana

A Figura 5.6 mostra as curvas cromatográficas para a quitosana (concentração de 1mg/mL), e para os padrões de dextrana. A Tabela 5.3 indica os resultados obtidos de M_n, M_W e o índice de polidispersidade (IP). Pode-se observar um valor de M_w já bem próximo do volume de exclusão da coluna (1×10^6), podendo este fato contribuir para uma curva não tão gaussiana como aquelas apresentadas para os padrões. Estes valores de M_n e M_w estão de acordo com Canela e Garcia (2001) que dizem que a massa molar da quitosana varia numa faixa de 10^4-$10^6 g.mol^{-1}$, e o conhecimento desta propriedade, associado ao seu grau

de desacetilação, é importante, pois muitas das propriedades destes polissacarídeos estão intimamente relacionadas a estes dois parâmetros.

O índice de polidispersão, que nos dá uma resposta quanto a distribuição dos tamanhos de cadeia do polímero, pode ser fortemente influenciado pelas condições da reação de desacetilação, impostas para obtenção da quitosana. A concentração da base utilizada na reação de desacetilação é importante, pois esta, pode promover reações de degradação no polímero, contribuindo para a formação de uma mistura de polímero de diferentes tamanhos (Canela e Garcia, 2001). Neste caso, observou-se um índice de polidispersão relativamente baixo, indicando uma boa distribuição de tamanhos de cadeias.

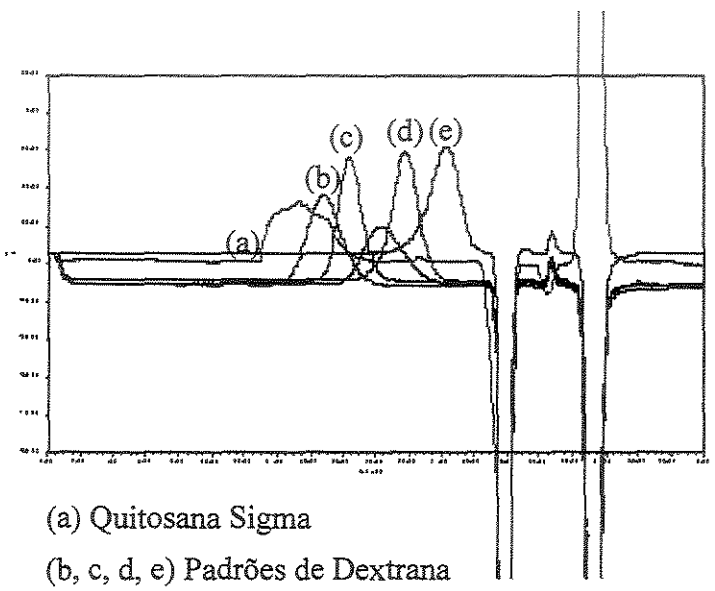


Figura 5.6 - Curva de CPGAE para padrões de dextrana e quitosana sigma

Tabela 5.3 – Massas médias molares obtidas por CPGAE

Amostra	Tempo de Retenção (min)	M_n	M_w	IP
Quitosana Sigma	15,31	$6,69x10^5$	$9,90x10^5$	1,48

5.2.3- DETERMINAÇÃO DO pH_{zpc} DA QUITOSANA

Seguindo o procedimento apresentado no item 4.4.3, foi possível determinar o pH_{zpc} da quitosana comercial (Sigma – C3646). Fazendo-se um gráfico da carga total da superfície do sólido em função do pH, é possível calcular o pH_{zpc}, através da interseção desta curva quando q for igual a zero. Este resultado é mostrado na Figura 5.7, podendo-se observar um pH_{zpc} em torno de 6,1. Este valor está próximo do pK_a da quitosana, que se situa em torno de 6,5 para uma quitosana com um grau de desacetilação de 87% (Guzman *et alli*, 2003) .

Pela Figura 5.7, 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 de pH. Em uma faixa de pH menor que o pH_{zpc} os sítios da superfície encontram-se protonados e a superfície encontra-se positivamente carregada, enquanto em pH maior que o pH_{zpc}, a superfície da quitosana perde seus prótons, tornando-se uma superfície básica.

Como o objetivo do nosso trabalho é obter a máxima remoção de íons Hg(II) a partir de uma solução aquosa, espera-se que se deve preferencialmente trabalhar em uma faixa de pH > pH_{zpc}, por apresentar uma superfície não-protonada.

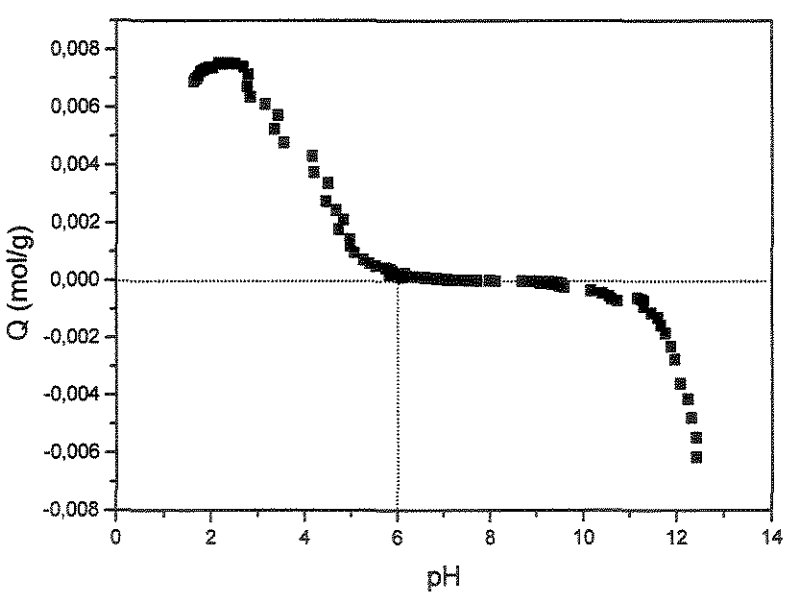


Figura 5.7 – Carga total da superfície da quitosana em função do pH

5.2.4- ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER NO MODO FTIR-ATR

A Figura 5.8 mostra o espectro de FTIR-ATR para a quitosana natural e reticulada com glutaraldeído e epicloridrina. Pode-se observar nesta figura, as seguintes bandas de absorções para a quitosana natural (Duarte *et alli*, 2000):

- 1060cm^{-1} – estiramento vibracional C-O do álcool primário;
- 1090cm^{-1} – estiramento vibracional do grupo éter;
- 1070-1100cm^{-1} – aminas alifáticas;
- 1654 cm^{-1} e 1380 cm^{-1} vibração de deformação de intensidade média N-H de amina primária e banda relativa à vibração de deformação angular simétrica de grupos metil (CH_3) do grupo acetamido respectivamente presentes em pequena proporção, pois a quitosana não está completamente desacetilada;
- 1400 cm^{-1} grupos alquilas e carboxilatos (O-C=O)
- 1450 cm^{-1} vibração de deformação angular de grupos metilênicos (CH_2);
- 1550 cm^{-1} bandas de sobreposição de aminas (N-H), amida (N-C=O) e carboxilato (O=C-O)
- 1725-1750 cm^{-1} e 1230-1277 cm^{-1} grupos ésteres (C-O-O);

A partir da Figura 5.8, pôde-se observar que a intensidade da banda devido à amina alifática (1100 cm^{-1}) foi diminuída, o que denota o bloqueio destes grupos pelo glutaraldeído. Observou-se também, o aparecimento de um pico a 1655 cm^{-1} que pode ser atribuído a ligação imina (N=C) e um outro pico a 1562 cm^{-1} associado à ligação etilênica (C=C) (Monteiro e Airoldi, 1999). Esta ligação N=C é formada no processo de reticulação com glutaraldeído. Ainda pôde-se observar o aparecimento de um pico a 1720cm^{-1}, relativo a ligação aldeídica livre, relacionado a alguns grupos aldeídicos não reagidos. Para a quitosana reticulada com epicloridrina observou-se um aumento na intensidade entre 1000-1300 cm^{-1}, indicando a formação da ligação (C-O), característico do processo de reticulação com epicloridrina.

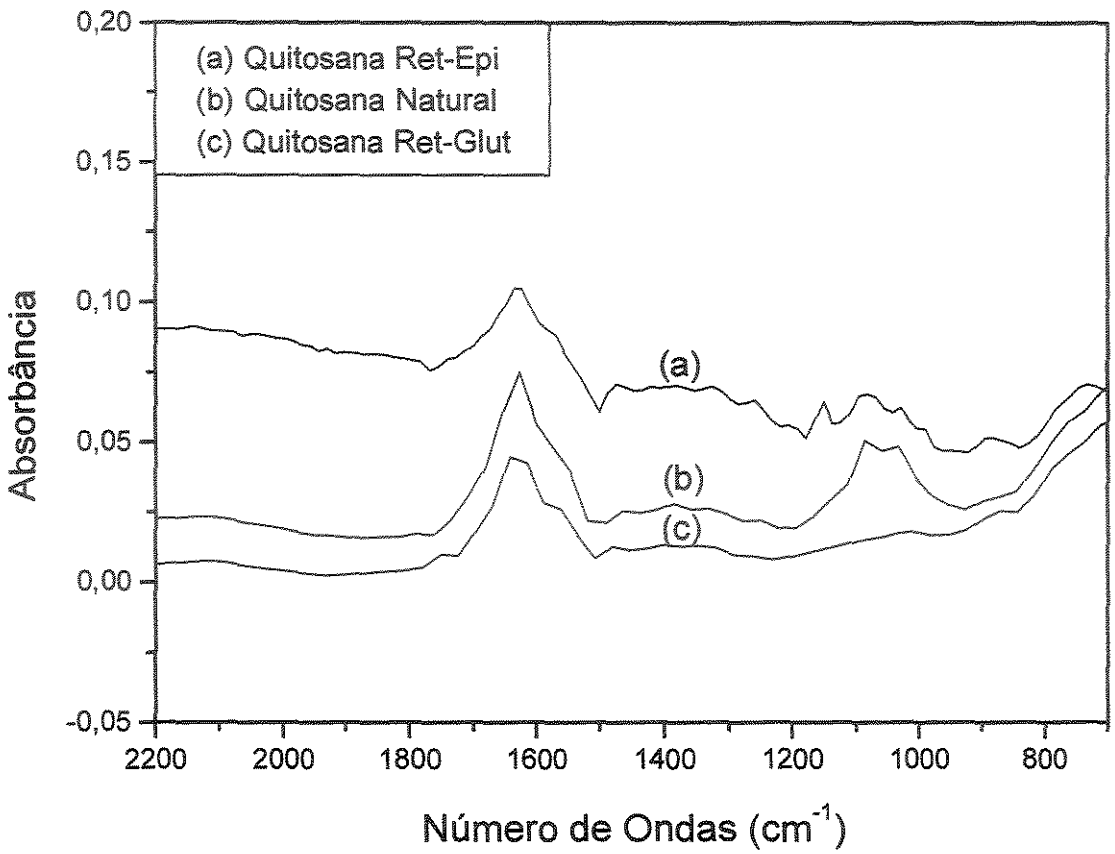


Figura 5.8 – Espectro de FTIR-ATR para a quitosana natural e reticulada com glutaraldeído e epicloridrina

5.2.5- ANÁLISES TÉRMICAS: TGA E DSC

Na Figura 5.9 são mostrados os perfis térmicos da quitosana natural e reticulada com glutaraldeído e epicloridrina na faixa de 25 a 450°C por calorimetria exploratória diferencial (DSC). Pode-se observar em todos os casos um pico endotérmico e outro exotérmico, com bastante similaridade entre a quitosana natural e a reticulada com epicloridrina e uma grande diferença para a reticulada com glutaraldeído. Os picos endotérmicos em todos os casos estão relacionados à evaporação de água, apresentando um menor valor para aquela reticulada com glutaraldeído, e os picos exotérmicos estão relacionados à degradação oxidativa da amostra (Ng *et alli*, 2002). A baixa intensidade do

pico exotérmico para a amostra reticulada com glutaraldeído, está associada à baixa capacidade de absorção de água pela amostra.

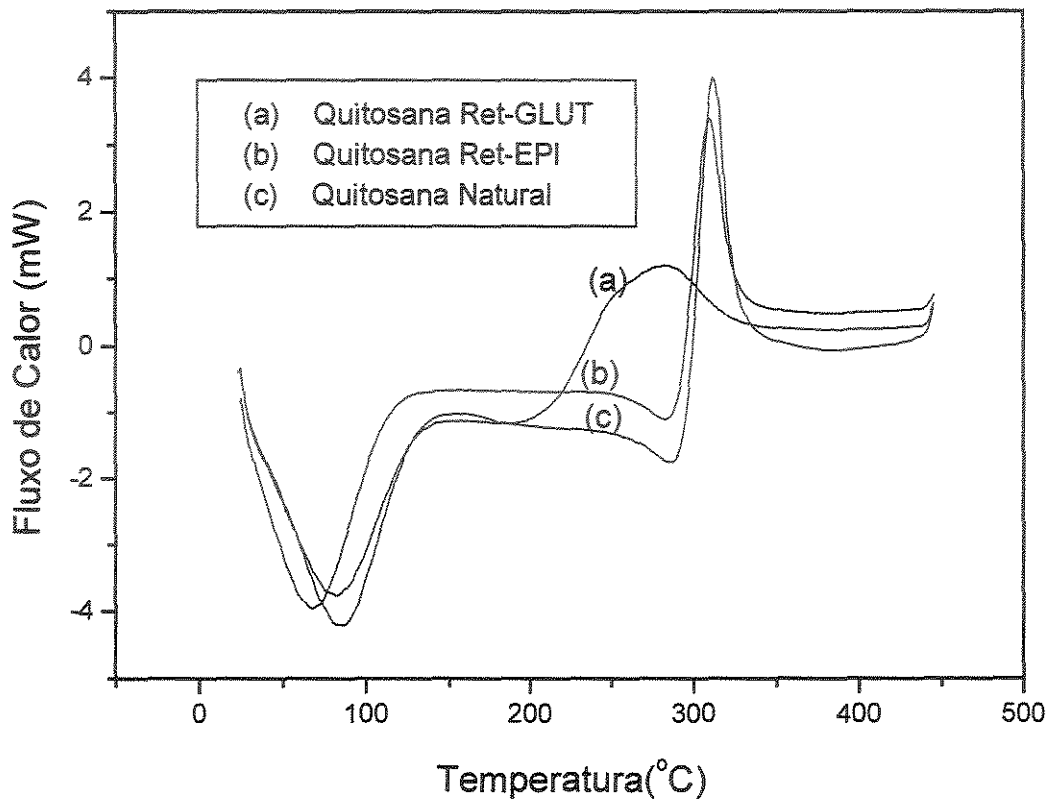


Figura 5.9 – Perfil térmico obtido por DSC para a quitosana natural e reticulada com glutaraldeído e epicloridrina

A Figura 5.10 mostra as análises termogravimétricas para as membranas porosas de quitosana natural e reticulada com glutaraldeído e epicloridrina. Observa-se que a degradação em todas as amostras ocorreu em dois estágios. O primeiro podendo ser referente à degradação da água adsorvida no material e um segundo uma já degradação quase completa da amostra.

Pode-se observar que o primeiro pico para a quitosana reticulada com glutaraldeído é maior que os demais indicando que a amostra tende a reter menos água e acaba volatilizado-se mais facilmente. Isto mostra que os grupos amino, hidrofílicos, estão realmente mais bloqueados na membrana com glutaraldeído. Comparando a quitosana natural com a reticulada com epicloridrina observa-se uma similaridade indicando que estas

devem possuir aproximadamente a mesma quantidade de monômeros acetilados, mantendo o mesmo caráter hidrofílico com o bloqueio apenas dos grupos hidroxilas pelo agente reticulante.

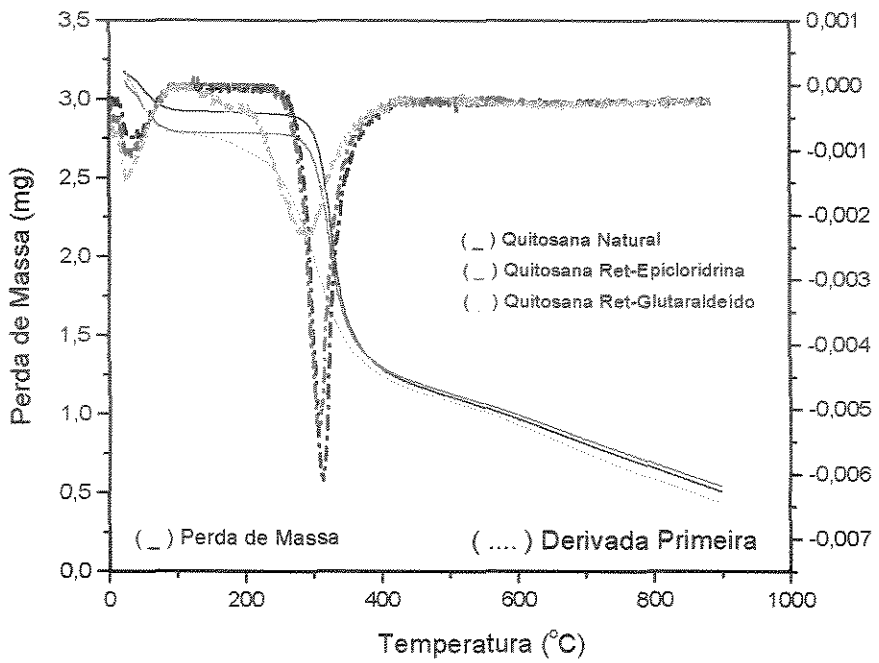


Figura 5.10 – Análise termogravimétrica de membrana porosa de quitosana natural e reticulada com glutaraldeído e epicloridrina

5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS DE QUITOSANA

5.3.1- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DAS MEMBRANAS DE QUITOSANA NATURAL E RETICULADAS

A morfologia da superficie das membranas de quitosana porosas, tanto natural quanto reticuladas pôde ser analisada por microscopia eletrônica de varredura com detector de elétrons secundários. Observou-se para a membrana natural que sua superficie pode facilmente colapsar ao ar ambiente quando liofilizadas, pois absorve muita água. Este fato pode ser observado na Figura 5.11 (a). Em razão disto às estruturas foram reticuladas com glutaraldeído 0,75% por 2horas e epicloridrina 0,01M a 45°C e 2horas. Pode-se observar que desta forma as estruturas mostraram-se auto-sustentáveis durante o manuseio ao

ambiente com umidade. As Figuras 5.11 (b), (c) e (d) mostram fissuras das membranas naturais e reticuladas com epicloridrina e glutaraldeído, respectivamente.

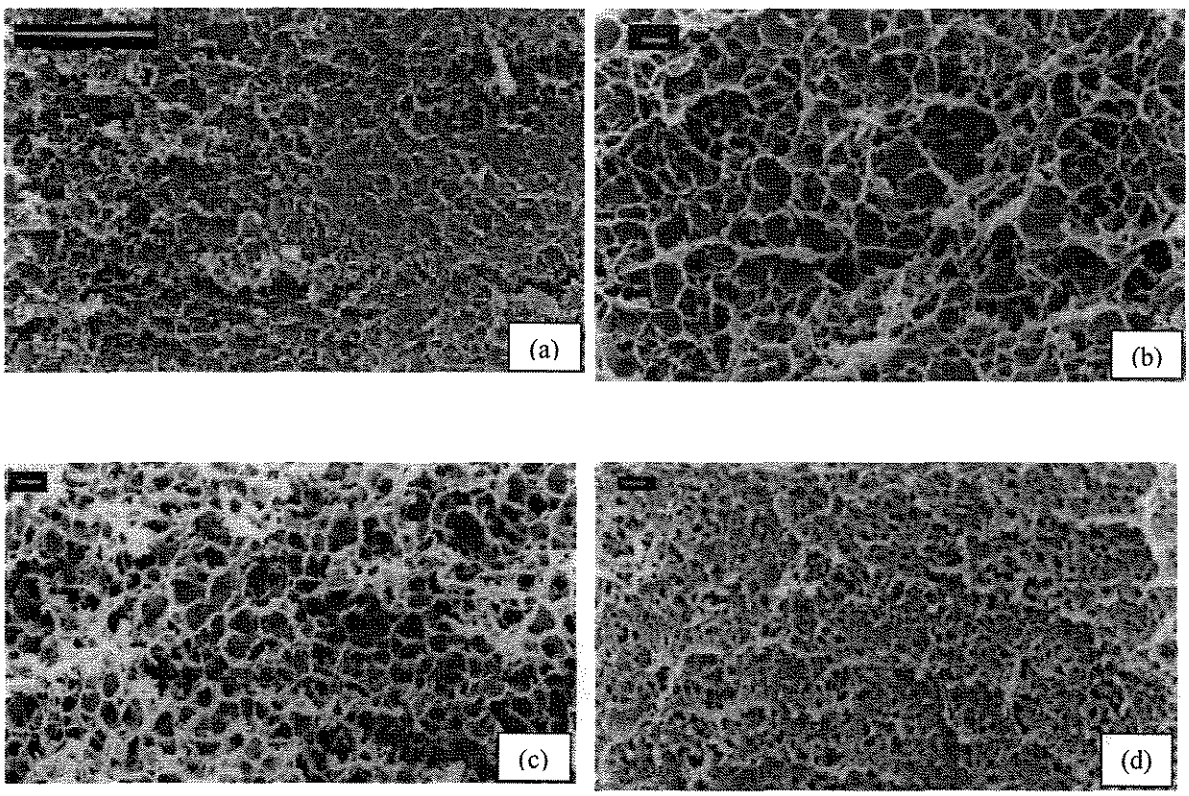
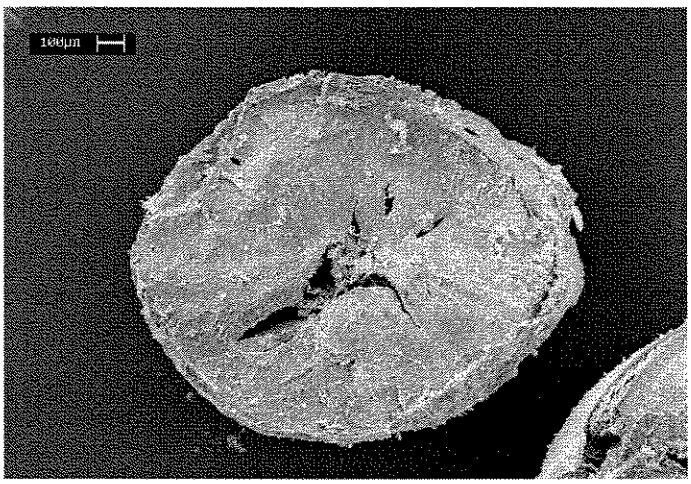
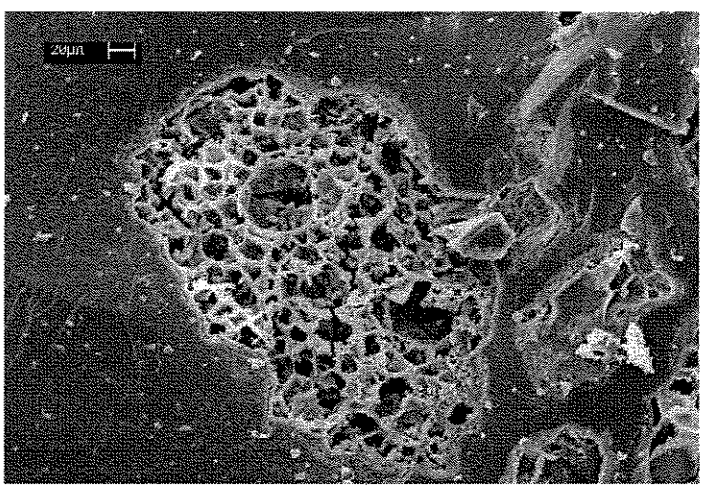


Figura 5.11 – Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura de membranas porosas naturais (a) e (b) e reticuladas com epicloridrina (c) e glutaraldeído (d). Em (a) (——) 10μm em (b), (c), (d) 1μm

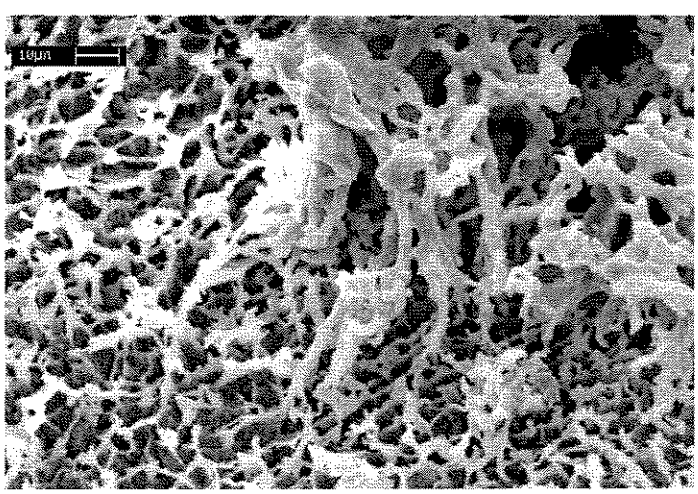
Observou-se também a superfície de fratura de esferas de quitosana reticuladas com glutaraldeído. Estas foram observadas de três modos, um por fratura a frio da superfície, como mostra a Figura 5.12 (a), outro, utilizando uma resina do tipo poliacriloamida, formando um conjunto (resina + esfera), de modo a se observar à estrutura interna inicial da esfera, Figura 5.12 (b), e outro através de uma análise superficial da esfera objetivando observar sua porosidade (Figura 5.12 (c)). Observa-se uma superfície tão porosa quanto aquela observada para a superfície de fratura das membranas reticuladas com glutaraldeído. A Figura 5.13 mostra uma superfície de fratura para microesferas de quitosana reticulada com glutaraldeído, utilizando a resina de poliacriloamida, e assim sendo possível a observação de sua estrutura interna sem destruição de seus poros.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.12 (a), (b), (c) – Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura de esferas de quitosana reticuladas com glutaraldeído

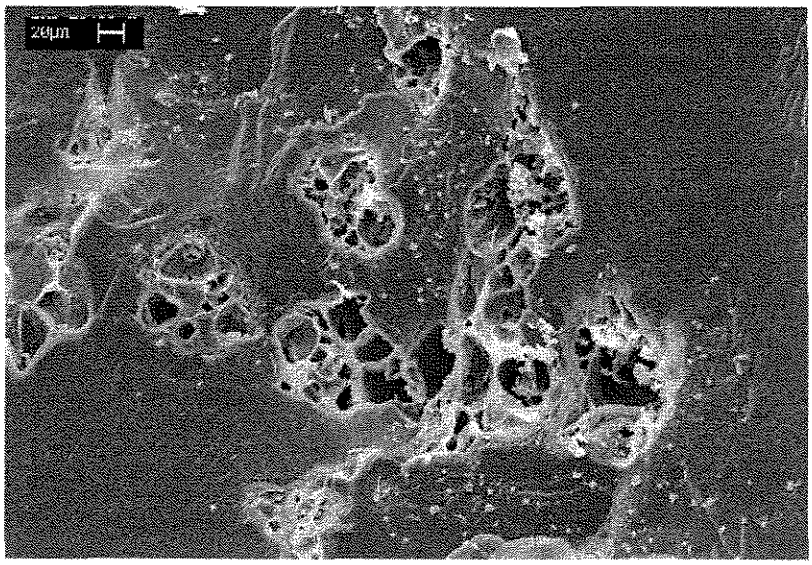
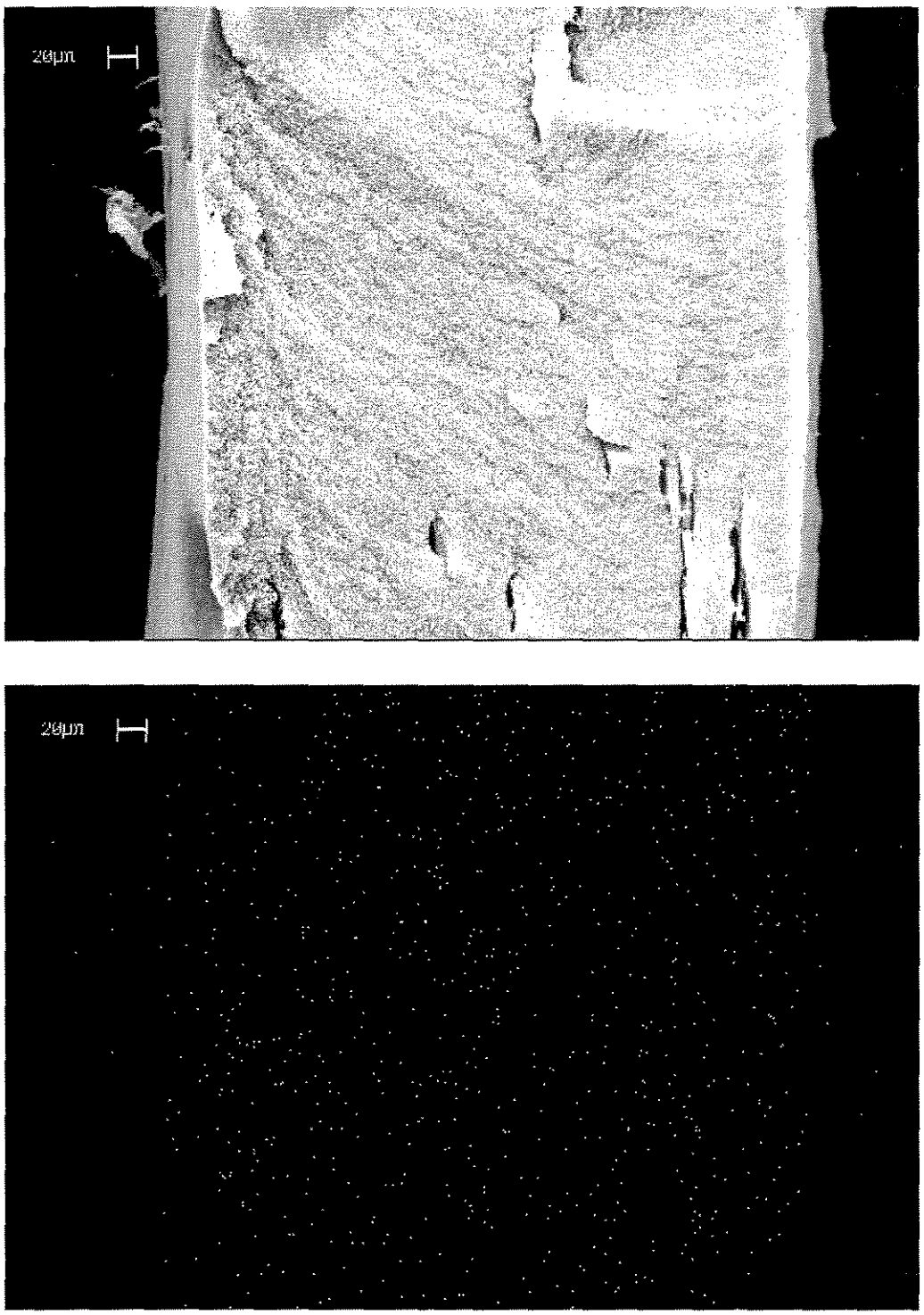


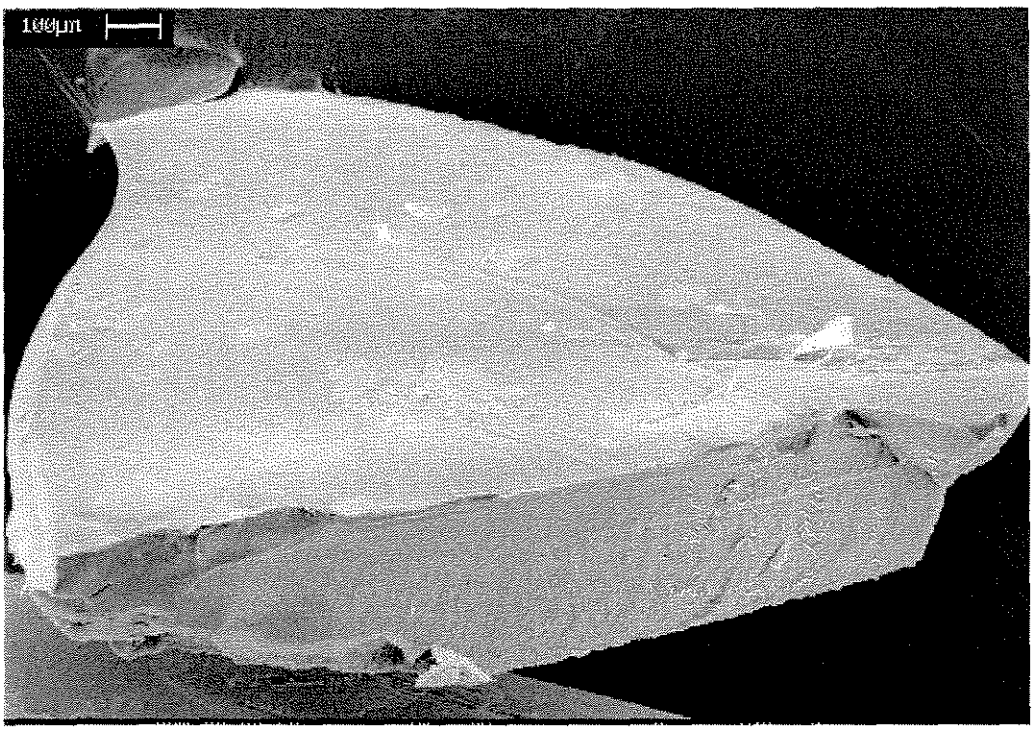
Figura 5.13 – Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura de microesferas de quitosana reticuladas com glutaraldeído

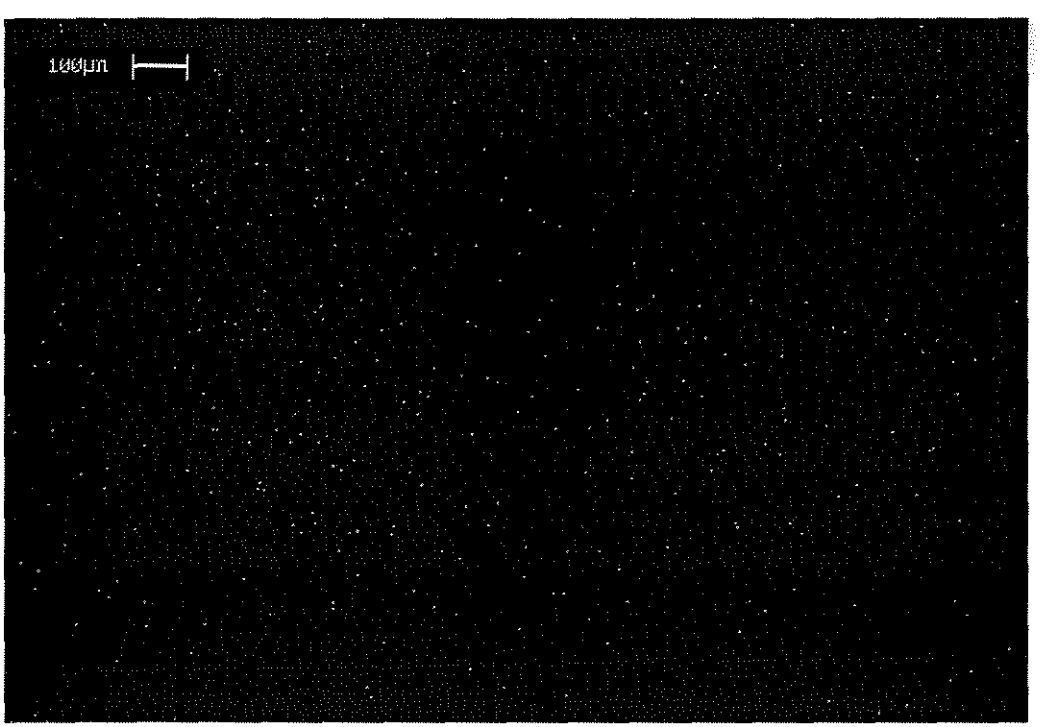
5.3.2 - ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA DE RAIOS-X (EDX) PARA O COMPLEXO Hg(II)-QUITOSANA

Utilizando a técnica de espectroscopia por dispersão de energia de raios-x (EDX), foi possível fazer um mapeamento dos íons de Hg(II) adsorvidos na superfície de membranas de quitosana natural e reticuladas com glutaraldeído. Utilizou-se duas concentrações de íons Hg(II) (1225 e 375ppm), as quais eram postas em contato com estas membranas por 24hs. Inicialmente, utilizando a microscopia eletrônica de varredura foram obtidas as imagens superficiais de fraturas e com o analisador de raios-x, pôde-se mostrar como estas espécies estão distribuídas e se ter uma idéia de suas concentrações relativas. As Figuras 5.14 (a), (b) e 5.15 (a), (b) mostram a microscopia obtida utilizando-se detector de elétrons secundários e o mapeamento utilizando raios-x, em quitosana natural, às concentrações de 1225 e 375ppm de Hg(II), respectivamente. As Figuras 5.16 (a), (b) e 5.17 (a), (b) mostram a imagem superficial destas fraturas e o mapeamento, em quitosana reticulada com glutaraldeído, às concentrações de 1225 e 375ppm de Hg(II), respectivamente. Pode-se observar a maior quantidade de pontos para a espécie mais concentrada e menos para a de menor concentração, além de se observar em todos os casos, que os pontos encontram-se bem distribuídos ao longo da membrana.

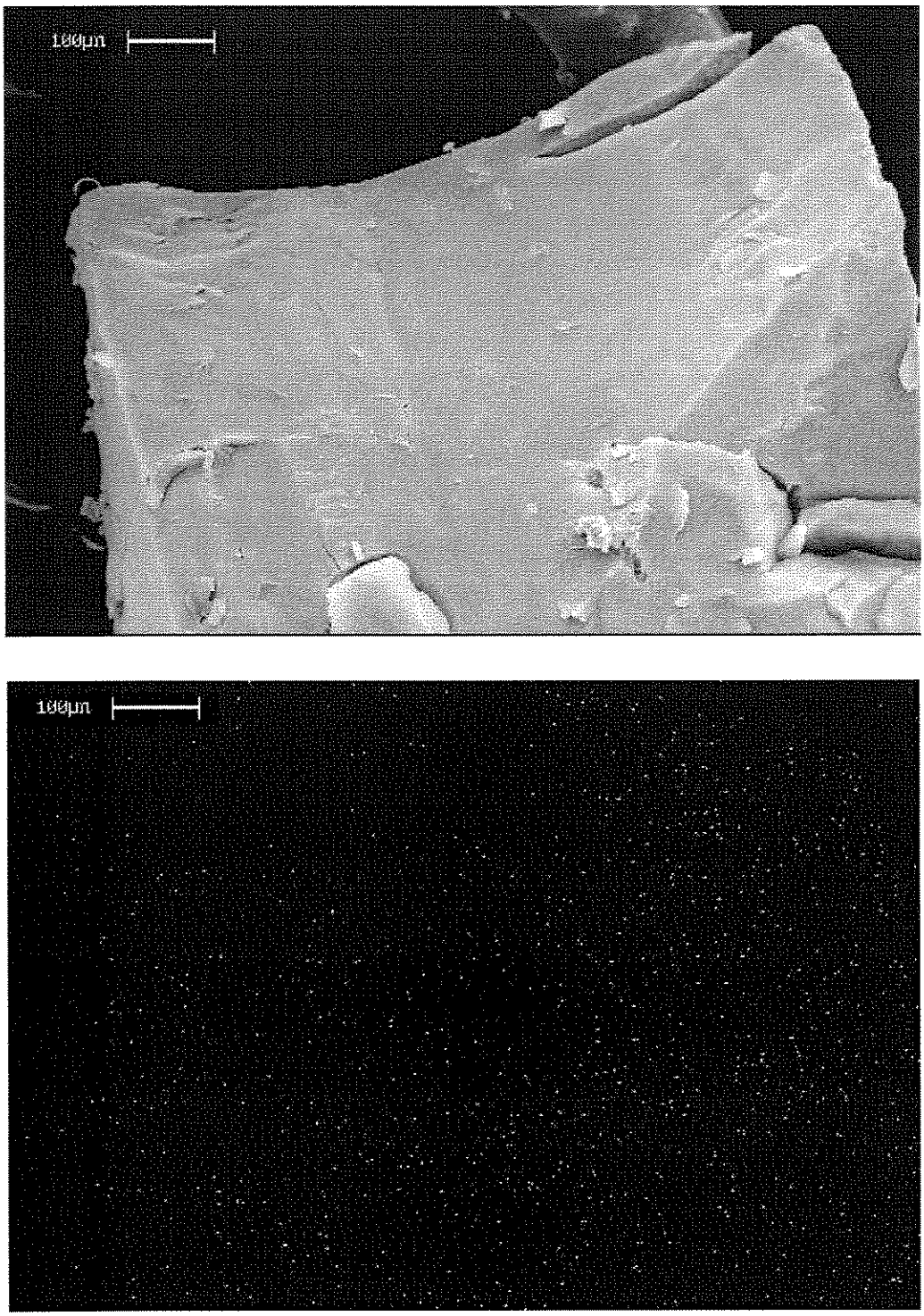


Figuras 5.14 (a) , (b) – Microscopia eletrônica de varredura para a superfície de fratura da quitosana natural e mapeamento por raios-x da espécie adsorvida (1225ppm de Hg(II)),respectivamente

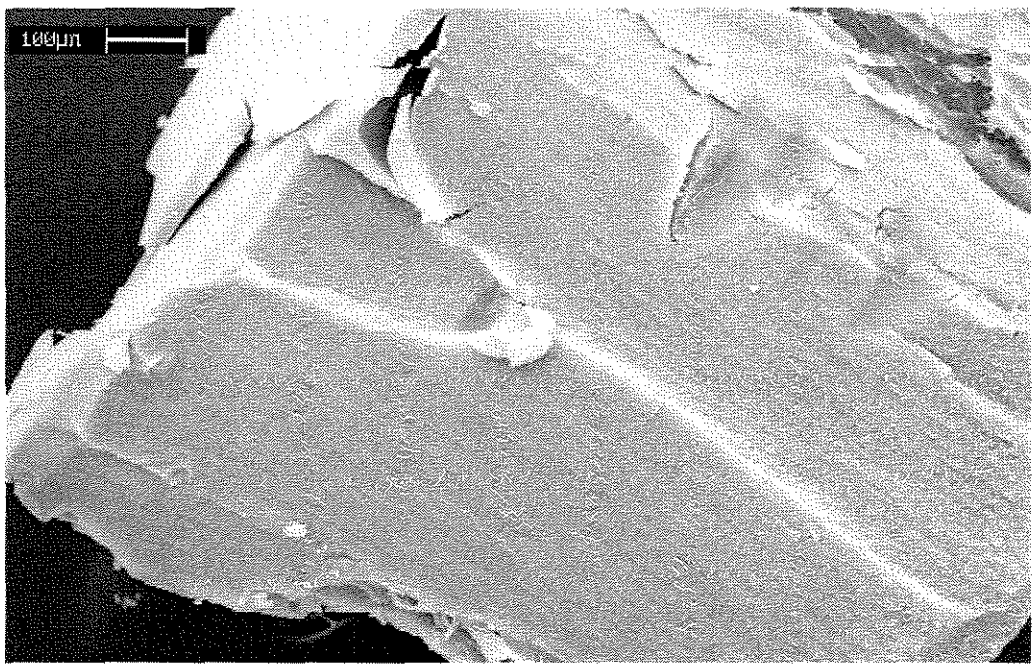


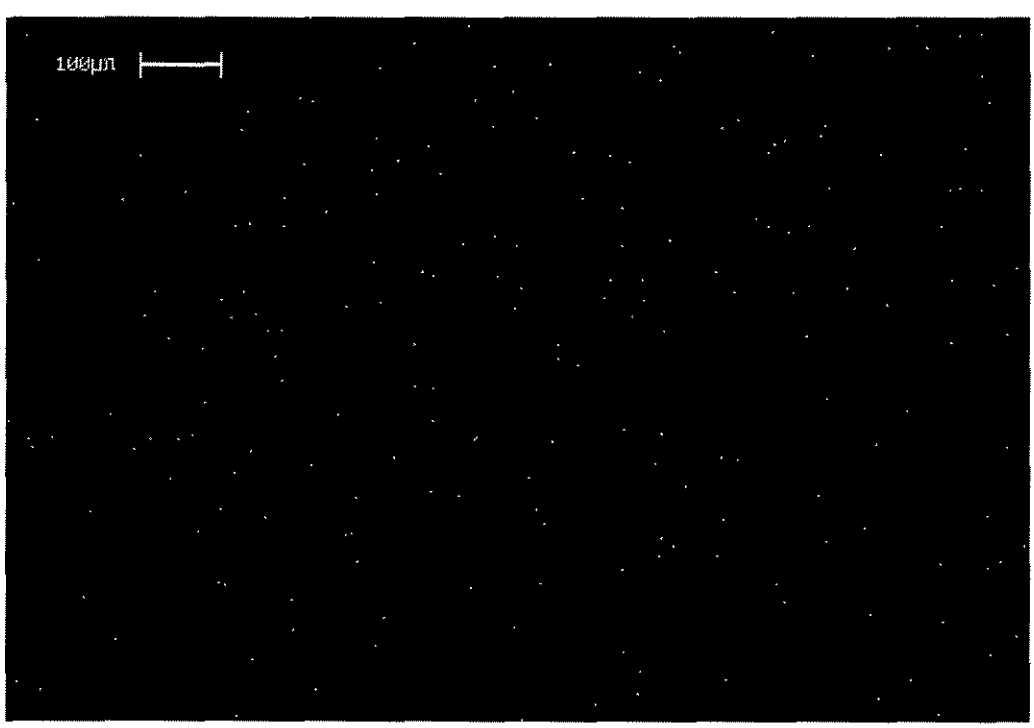


Figuras 5.15 (a), (b) – Microscopia eletrônica de varredura para a superfície de fratura da quitosana natural e mapeamento por raios-x da espécie adsorvida (375ppm de Hg(II)),respectivamente



Figuras 5.16 (a), (b) – Microscopia eletrônica de varredura para a superfície de fratura da quitosana reticulada com glutaraldeído e mapeamento por raios-x da espécie adsorvida (1225ppm de Hg(II)),respectivamente





Figuras 5.17 (a) ,(b) – Microscopia eletrônica de varredura para a superfície de fratura da quitosana reticulada com glutaraldeído e mapeamento por raios-x da espécie adsorvida (375ppm de Hg(II)),respectivamente

5.4 ESTUDO DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE ÍONS Hg(II) EM QUITOSANA PELO MÉTODO ESTÁTICO

Diversos estudos têm sido feitos para determinar a máxima capacidade de adsorção de diferentes cátions metálicos em vários materiais, os quais, podem variar dependendo da identidade do íon metálico e sua concentração e das condições experimentais (Bassi *et alli*, 2000). Entretanto, pouco ainda tem se tratado da adsorção e dessorção de íons de Hg(II) em quitosana natural e reticulada (com glutaraldeído e epicloridrina) sobre diferentes condições de equilíbrio. A seguir, são descritas as isotermas de equilíbrio de adsorção, obtidas para os diferentes bioadsorventes, seus percentuais de dessorção e capacidade de regeneração, e a cinética de adsorção dos íons de Hg(II) nos diferentes bioadsorventes.

5.4.1 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção descrevem como os adsorbatos interagem com os adsorventes, sendo de grande valia na caracterização destes materiais. Assim, a obtenção destes dados de equilíbrio, tanto por correlações teóricas ou empíricas, é essencial para o desenvolvimento e operação dos sistemas de adsorção.

Estas isotermas de adsorção para os íons Hg(II) foram obtidas para membranas porosas de quitosana natural e reticuladas a pH 5, 6 e 7, 25°C e agitação de 150rpm pelo método estático. Utilizou-se uma faixa de concentração de 37,5 a 375ppm e suas concentrações de equilíbrio foram lidas utilizando um método espectrofotométrico.

Seus comportamentos de adsorção foram descritos pelas isotermas de Langmuir e Henry, objetivando prever a adequação do fenômeno aos modelos de equilíbrio. A Tabela 5.4 mostra a constante de equilíbrio de Henry (K_H) e o respectivo coeficiente de correlação (R^2), obtido fazendo-se um ajuste linear dos primeiros pontos da isoterma de equilíbrio (pontos de mais baixa concentração de equilíbrio) em cada um dos bioadsorventes. Os pontos incluídos no cálculo foram aqueles que ainda forneciam um R^2 máximo ou aceitáveis (>0,8). Esta constante de equilíbrio (K_H) representa o coeficiente de partição, ou seja, a tendência do componente a se concentrar preferencialmente na superfície sólida. Quanto maior seu valor maior será a tendência do adsorbato a se concentrar na fase sólida, comparado à fase fluida.

A quantidade adsorvida (Q_{max}), a constante de dissociação de Langmuir (k), a constante de equilíbrio de Langmuir (K_L) e o respectivo coeficiente de correlação (R^2), obtido pelo método dos mínimos quadrados para o modelo de Langmuir, são mostrados na Tabela 5.4. As Tabelas 5.5 e 5.6 são similares. As Figuras 5.18 (a), (b), (c), 5.19 (a), (b), (c) e 5.20 (a), (b), (c), mostram as isotermas de adsorção de Hg(II) em quitosana natural, reticulada com epicloridrina, glutaraldeído em pH 5, 6 e 7, respectivamente, ajustadas pelo modelo de Langmuir.

Tabela 5.4 – Parâmetros obtidos pelos modelos de Langmuir e Henry em pH = 5,0

	Modelo de Langmuir				Modelo de Henry	
	Q_{max} ($mg.g^{-1}$)	k ($L.mg^{-1}$)	K_L ($L.g^{-1}$)	R^2	K_H ($L.g^{-1}$)	R^2
Quitosana Natural	16.13	$5.42x10^{-2}$	0.874	0,911	0.403	0,543
Quitosana Ret-Epi	16.26	$6.21x10^{-2}$	1.010	0,902	0.556	0,859
Quitosana Ret-Glut	22.30	$6.59x10^{-2}$	1.470	0,922	0.933	0,918

Tabela 5.5 – Parâmetros obtidos pelos modelos de Langmuir e Henry em pH = 6,0

	Modelo de Langmuir				Modelo de Henry	
	Q_{max} ($mg.g^{-1}$)	k ($mLmg^{-1}$)	K_L ($mL.g^{-1}$)	R^2	K_H ($mL.g^{-1}$)	R^2
Quitosana Natural	25,35	35,44	898,40	0,919	827,70	0,815
Quitosana Ret-Epi	30,33	46,07	1397,30	0,858	1431,86	0,785
Quitosana Ret-Glut	75,47	13,02	982,62	0,910	1035,67	0,901

Tabela 5.6 – Parâmetros obtidos pelos modelos de Langmuir e Henry em pH = 7,0

	Modelo de Langmuir				Modelo de Henry	
	Q_{max} ($mg.g^{-1}$)	k ($mLmg^{-1}$)	K_L ($mL.g^{-1}$)	R^2	K_H ($mL.g^{-1}$)	R^2
Quitosana Natural	24,70	72,55	1791,98	0,921	755,93	0,876
Quitosana Ret-Epi	22,88	151,11	3457,39	0,860	2417,04	0,869
Quitosana Ret-Glut	37,55	45,89	1723,17	0,806	1187,79	0,958

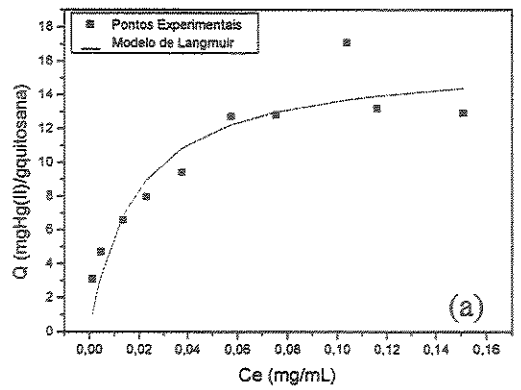
A partir dos resultados mostrados nas Tabelas 5.4 a 5.6, pode-se observar que a constante de equilíbrio de Langmuir normalmente é maior que a de Henry. Deste modo, pode-se concluir que o fenômeno de adsorção tenha outros fatores contribuintes, além daqueles previstos pela lei de Henry (termodinâmica). Pode-se também observar que coeficientes de regressão, obtidos pelo ajuste de Langmuir, normalmente foram maiores que aqueles obtidos pelo modelo de Henry, indicando uma melhor adequação aos dados experimentais.

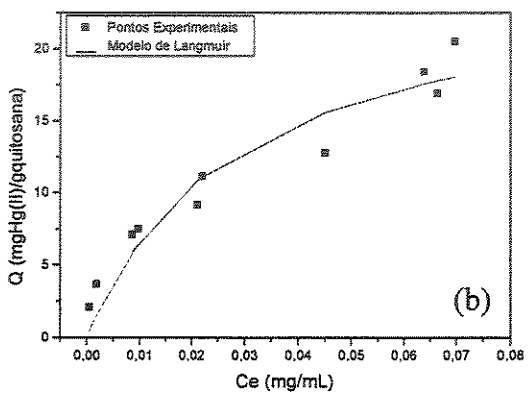
Comparando as Tabelas 5.4 a 5.6, pode-se observar que a capacidade máxima de adsorção aumenta no pH de 5 para 6 e diminui a pH 7, em todos os casos. Sabe-se que a pHs mais baixos os grupos amino da quitosana podem facilmente protonar, pois se encontram carregados positivamente, induzindo uma repulsão eletrostática. Deste modo, a competição aos sítios de adsorção entre os íons de Hg(II) e os prótons pode gerar um decréscimo na capacidade de adsorção, em virtude da repulsão eletrostática e do reduzido número de sítios ativos disponíveis para remoção destas espécies. Deste modo, a determinação do grau de protonação, que é função tanto do grau de desacetilação como do pK_a da quitosana (Jeon e Höll, 2003), é de grande importância. Portanto, determinou-se o pH_{zpc} de 6,1 para a quitosana utilizada, concluindo que em uma faixa de pH menor que este valor a superfície encontra-se protonada, nos fornecendo uma menor capacidade de adsorção em pH 5 a 6. A mais altos valores de pH (solução básica), a capacidade de adsorção pode decrescer com o aumento do pH. Segundo Juang e Shao (2002), isto é provavelmente devido aos grupos OH não coordenados da cadeia da quitosana tornarem-se

–O– a alto pH, levando a um aumento no grau de "solubilização" do complexo metal-quitosana, podendo ser este um fato para a diminuição da quantidade adsorvida em pH 7.

Observando o resultado da capacidade máxima de adsorção da quitosana natural com aquela reticulada com glutaraldeído vê-se um aumento na capacidade de adsorção mesmo com o bloqueio dos grupos amino. Segundo Hsien e Rorrer (1995), 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 pela reticulação (Koyama e Taniguchi, 1986). De acordo com Kurita *et alli* (1979), 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 propriedades adsortivas melhoradas. Beppu (1999) demonstrou, por medidas de difração de raios-X, que a cristalinidade das amostras de quitosana reticuladas foram diminuídas em relação à natural. Koyana e Taniguchi (1986) estudaram a adsorção de íons Cu^{2+} em quitosana reticulada homogeneamente com glutaraldeído, e observaram que a capacidade de adsorção aumentou até uma razão de $-CHO/NH_2$ de 0,7 e diminuiu quando esta razão foi aumentada. Este aumento na região inicial 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 Airoldi (1999), observaram que a capacidade de adsorção do íon 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 $1384cm^{-1}$, 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 epicloridrina observam-se resultados bem similares, indicando que possivelmente a formação do complexo metálico não ocorra no grupo hidroxila da quitosana, o qual está bloqueado pelo processo de reticulação.





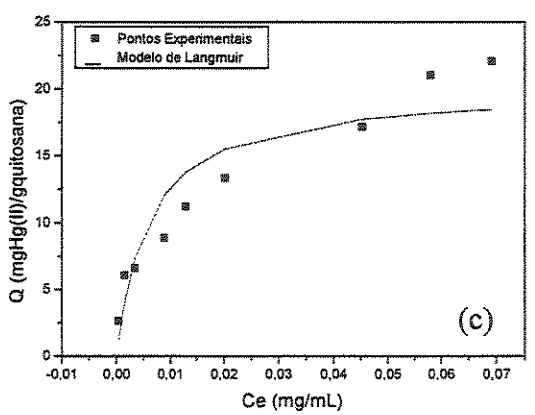
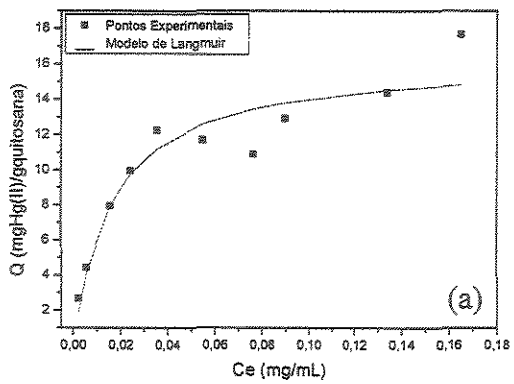
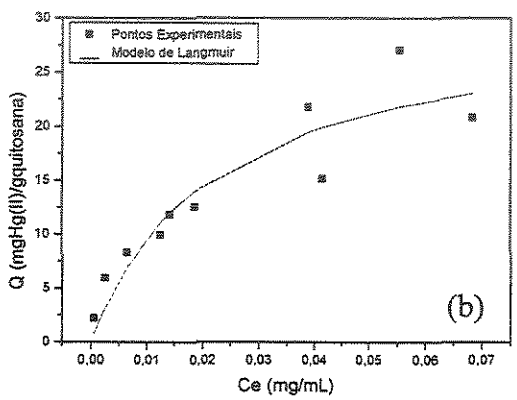


Figura 5.18 (a), (b), (c) – Isotermas de adsorção de Hg(II) em quitosana natural em pHs 5, 6 e 7, respectivamente. Os pontos são experimentais e a linha o ajuste de Langmuir





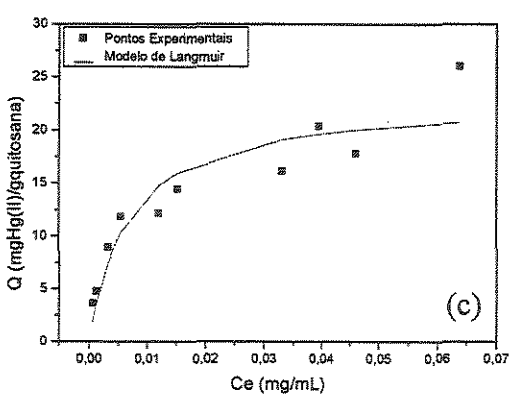
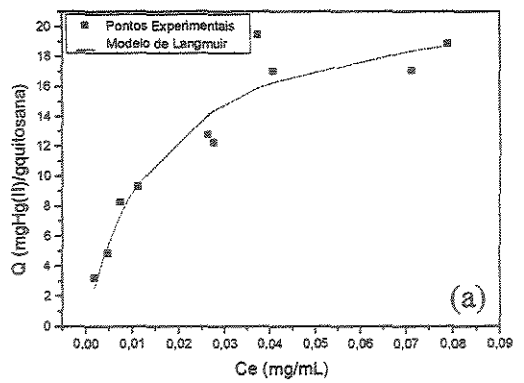
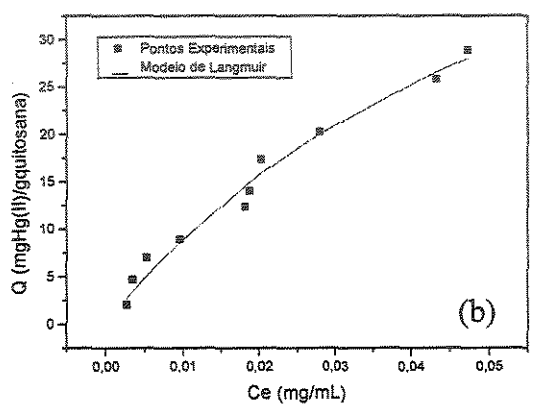


Figura 5.19 (a), (b), (c) – Isotermas de adsorção de Hg(II) em quitosana ret/epicloridrina em pHs 5, 6 e 7, respectivamente. Os pontos são experimentais e a linha o ajuste de Langmuir





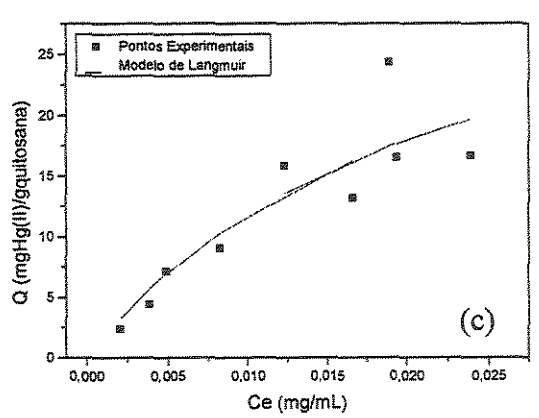


Figura 5.20 (a), (b), (c) – Isotermas de adsorção de Hg(II) em quitosana ret/glutaraldeído em pHs 5, 6 e 7, respectivamente. Os pontos são experimentais e a linha o ajuste de Langmuir

5.4.2 – CAPACIDADE DE DESSORÇÃO DAS MEMBRANAS DE QUITOSANA

A etapa de dessorção dos íons metálicos em quitosana poderá nos ajudar a entender o processo de adsorção bem como recuperar estas espécies metálicas, concentrando-as em um volume reduzido, e tê-las de volta ao processo original. Baseado nisto, foi feito o estudo de dessorção dos íons de Hg(II) em quitosana natural e reticulada com glutaraldeído e epicloridrina em pH = 6,0, utilizando EDTA (10^{-4}M) e NaCl (1M) como eluentes, objetivando compreender a força de adsorção e escolher um eluente que produza maior percentual de recuperabilidade destas espécies metálicas.

Segundo Huang *et alli* (1982) e Wu *et alli*, (2001), íons metálicos podem facilmente complexarem-se com EDTA, em virtude da forte potencialidade do EDTA como agente quelante. Deste modo, ao se fazer à reação destas espécies formadas com íons tiocianato, seguindo a metodologia de Snell *et alli*, 1959, pode-se alterar a formação do complexo $Hg(CNS)_4^{2}$, mascarando os resultados dos percentuais de dessorção dos íons Hg(II). Portanto, fez-se curvas de calibrações das espécies de Hg(II), com e sem EDTA, e os resultados são mostrados na Figura 5.21. Pode-se observar uma pequena diferença de absorbância para as duas situações, indicando que os íons tiocianato também complexam na presença de EDTA. Entretanto, ao se fazer às medidas para a amostra complexada com EDTA, utilizou-se à curva de calibração obtida para esta situação, fazendo-se sobre esta um ajuste linear.

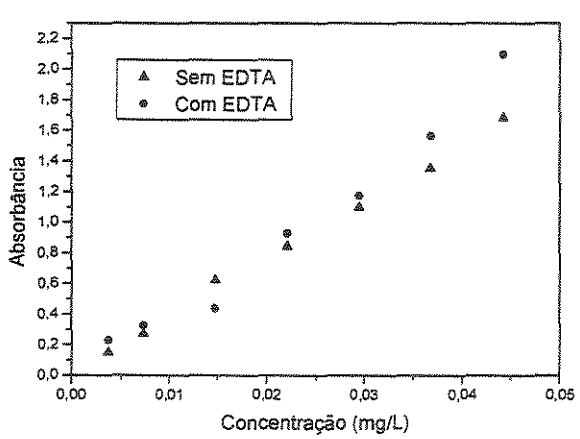


Figura 5.21 – Curva de Calibração para os íons Hg(II) com e sem EDTA

As Tabelas 5.7 (a), (b), (c) e 5.8 (a), (b), (c), mostram o percentual de dessorção em quitosana natural e reticulada com glutaraldeído e epicloridrina, utilizando EDTA (10^{-4} M) e NaCl (1,0M) como eluente, respectivamente. Observa-se um percentual de dessorção utilizando NaCl como dessorvente maior que para EDTA indicando possivelmente uma adsorção física. Pode-se perceber deste modo que os íons do sal influenciam fortemente no processo de dessorção, competindo pelos íons da espécie metálica por atração eletrostática. Entretanto, a utilização de EDTA como eluente, gera a formação de um complexo com a espécie metálica, desfavorecendo o processo de eluição. Assim, provavelmente, a interação entre íons Hg(II) e quitosana ocorra primordialmente através de interações eletrostáticas.

Comparando os percentuais de dessorção nos diferentes materiais, observa-se que a quitosana reticulada com glutaraldeído apresentou o menor percentual de dessorção em relação a natural e reticulada com epicloridrina, apesar desta ter apresentado a maior capacidade de adsorção. Este fato pode ser explicado pela diminuição no número de grupos amino disponíveis, aumentando a hidrofobicidade da quitosana e acarretando um maior efeito repulsivo das espécies negativas, e assim dificultando a dessorção destas espécies. A quitosana reticulada com epicloridrina apresentou alto percentual de eluição, trazendo a vantagem de material ser resistente quimicamente a baixos pH.

Poucos estudos têm demonstrado o percentual de dessorção utilizando quitosana como adsorvente. Ngah *et alli* (2002), estudaram a dessorção de íons Cu(II) em quitosana natural e reticulada com glutaraldeído e epicloridrina, utilizando EDTA como eluente e observaram altos percentuais de eluição, principalmente para a quitosana reticulada com epicloridrina, concordando com os resultados obtidos neste trabalho. McKay *et alli* (1987), estudaram a dessorção de íons Cu(II) 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, provavelmente devido à alta concentração de íons na água do mar, como sódio, magnésio e cloretos, que pode de alguma forma inibir o processo de dessorção. Ö Genç *et alli* (2003), estudaram a remoção de íons de 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.

Tabela 5.7 (a) – Percentual de dessorção utilizando EDTA (10^{-4} M) como eluente em quitosana natural

Concentração Inicial (mg/L)	Quantidade Adsorvida (mg Hg(II)/gdequitosana)	Quantidade Dessorvida (mg Hg(II)/gdequitosana)	% Dessorção
37,5	4,513	3,201	70,935
75,0	7,692	4,672	60,737
112,5	11,797	4,346	36,837
150,0	13,280	5,321	40,071
187,5	17,528	6,399	36,507
225,0	14,012	6,500	46,391
262,5	20,026	7,252	36,212
300,0	25,303	10,420	41,181
337,5	22,200	19,475	87,727
375,0	33,705	22,421	66,581
			52,318 ± 25,757

Tabela 5.7 (b) – Percentual de dessorção utilizando EDTA (10^{-4} M) como eluente em quitosana reticulada com epicloridrina

Concentração Inicial (mg/L)	Quantidade Adsorvida (mg Hg(II)/gdequitosana)	Quantidade Dessorvida (mg Hg(II)/gdequitosana)	% Dessorção
37,5	4,967	3,284	66,126
75,0	7,304	2,62	35,876
112,5	11,670	3,974	34,054
150,0	14,980	4,965	33,145
187,5	12,237	6,444	52,661
225,0	11,545	5,135	44,474
262,5	14,105	6,169	43,739
300,0	29,478	11,367	38,561
337,5	20,922	18,838	90,04
375,0	15,759	10,501	66,634
			50,531 ± 28,448

Tabela 5.7 (c) – Percentual de dessorção utilizando EDTA (10^{-4} M) como eluente em quitosana reticulada com glularaldeído

Concentração Inicial (mg/L)	Quantidade Adsorvida (mg Hg(II)/gdequitosana)	Quantidade Dessorvida (mg Hg(II)/gdequitosana)	% Dessorção
37,5	4,591	1,301	28,336
75,0	11,481	2,467	21,486
112,5	14,137	2,373	16,784
150,0	24,966	4,107	16,452
187,5	20,242	4,535	22,403
225,0	29,201	5,11	17,499
262,5	24,463	5,75	23,507
300,0	37,821	6,114	16,167
337,5	35,357	6,215	17,579
375,0	30,146	5,678	18,835
			19,905 ± 6,085

Tabela 5.8 (a) – Percentual de dessorção utilizando NaCl (1,0M) como eluente em quitosana natural

Concentração Inicial (mg/L)	Quantidade Adsorvida (mg Hg(II)/gdequitosana)	Quantidade Dessorvida (mg Hg(II)/gdequitosana)	% Dessorção
37,5	2,080	1,552	74,608
75,0	3,689	2,836	76,866
112,5	7,508	6,336	84,790
150,0	9,188	5,871	63,900
187,5	11,166	7,533	67,461
225,0	12,775	9,262	72,502
262,5	18,421	10,680	57,976
300,0	16,943	16,199	95,610
337,5	20,513	13,764	67,097
375,0	23,315	16,466	70,624
			73,143 ± 15,855

Tabela 5.8 (b) – Percentual de dessorção utilizando NaCl (1,0M) como eluente em quitosana reticulada com epicloridrina

Concentração Inicial (mg/L)	Quantidade Adsorvida (mg Hg(II)/gdequitosana)	Quantidade Dessorvida (mg Hg(II)/gdequitosana)	% Dessorção
37,5	2,235	1,814	81,061
75,0	5,955	4,808	81,236
112,5	8,318	7,234	87,133
150,0	9,941	8,523	85,731
187,5	11,853	10,053	84,727
225,0	12,562	11,019	87,723
262,5	21,803	20,152	92,911
300,0	15,204	13,797	90,655
337,5	27,089	24,243	89,419
375,0	20,809	17,834	85,896
			86,649 ± 5,925

Tabela 5.8 (c) – Percentual de dessorção utilizando NaCl (1,0M) como eluente em quitosana reticulada com glularaldeído

Concentração Inicial (mg/L)	Quantidade Adsorvida (mg Hg(II)/gdequitosana)	Quantidade Dessorvida (mg Hg(II)/gdequitosana)	% Dessorção
37,5	2,023	0,448	22,147
75,0	4,710	0,924	19,610
112,5	6,975	1,445	20,176
150,0	8,915	1,529	17,715
187,5	13,992	5,449	38,940
225,0	12,373	7,110	57,460
262,5	17,360	13,502	77,777
300,0	20,255	13,994	69,091
337,5	25,843	11,644	45,057
375,0	28,876	18,52	64,136
			43,210 ± 30,031

5.4.3 – REGENERAÇÃO DAS MEMBRANAS DE QUITOSANA

Uma outra etapa estudada foi a regeneração das membranas de quitosana, realizando-se ciclos sucessivos de adsorção/dessorção. Utilizou-se membranas de quitosana natural e reticuladas com glutaraldeído, por terem apresentado a maior capacidade de adsorção. Estes experimentos foram feitos utilizando o método estático, através da adsorção de 25mL de uma solução 75ppm de Hg(II) em pH = 6,0, sobre agitação de 150rpm, por 24hs, e em contato com ~0,300g do bioadsorvente. Após esta etapa, seguia-se a dessorção colocando o bioadsorvente em 15mL de uma solução de NaCl (1M) por 24hs e uma agitação de 150rpm. Este ciclo foi repetido sucessivamente como mostram as Figuras 5.22 e 5.23 para a quitosana reticulada com glutaraldeído e natural, respectivamente. A quantidade adsorvida e dessorvida no primeiro ciclo foi obtida usando as equações 3.1 e 4.10, respectivamente. A quantidade adsorvida do segundo ciclo foi obtida somando-se o adsorbato retido no ciclo anterior ao adsorvido neste ciclo, como mostra a equação 5.1. A quantidade dessorvida no segundo ciclo foi obtida considerando o que foi retido nos dois ciclos. Este procedimento pode-se seguir para sucessivos ciclos.

$$RETIDO_1 + ADSORVIDO_2 = EQUILÍBRIO \;\; COM \;\; C_{f_a}^{\,2}$$

$$\frac{V*(C_{f_a}^{\,1} - C_i^1 - C_{f_d}^{\,1}) + V*(C_{f_a}^{\,2} - C_i^2)}{m_1} = Q[C_{f_a}^{\,2}] \qquad (5.1)$$

Pode-se observar que a quitosana reticulada com glutaraldeído mantém a capacidade de adsorção/dessorção, podendo ser classificado como um bom adsorvente, enquanto a quitosana natural, apesar de ter mostrado boa capacidade de adsorção e principalmente de recuperação, já no segundo ciclo mostrava-se levemente solubilizada na solução pH = 6,0, sendo uma das desvantagens da utilização da quitosana natural. Pode-se observar que a quantidade adsorvida foi diminuída de um ciclo a outro, em função da quantidade de adsorbato já presente, minimizando a capacidade de adsorção do material. Este mesmo fato contribuiu para um aumento aparente na quantidade dessorvida.

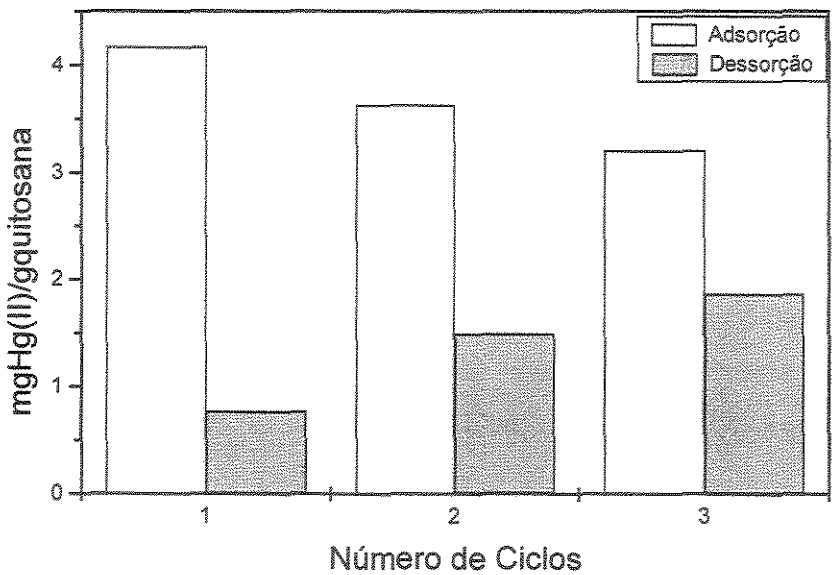


Figura 5.22 – Ciclos de Adsorção/Dessorção para a quitosana reticulada com glutaraldeído

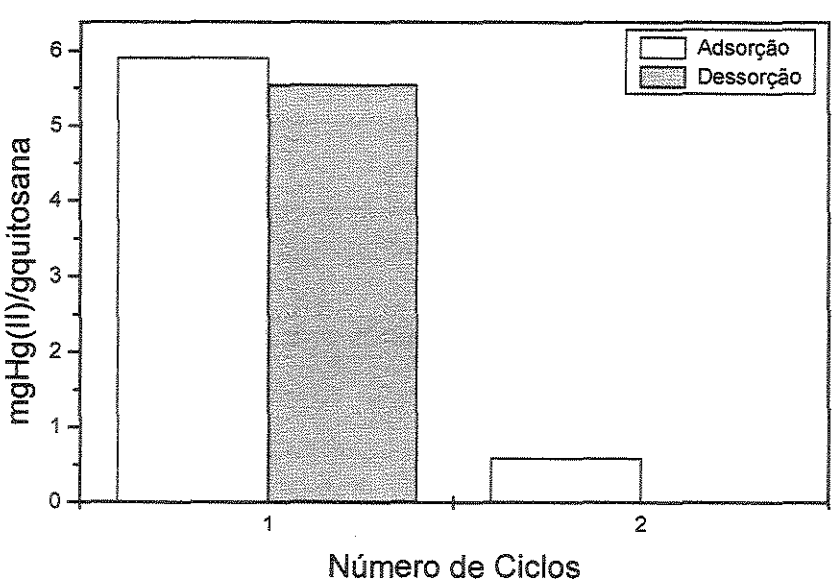


Figura 5.23 – Ciclos de Adsorção/Dessorção para a quitosana natural

5.4.4 – CINÉTICA DE ADSORÇÃO DOS ÍONS DE Hg(II) EM MEMBRANAS DE QUITOSANA

A cinética de adsorção é 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 a superfície externa do adsorvente (podendo ser limitada por efeitos de filme à superfície do adsorvente), (ii) difusão intraparticular, ou seja, a transferência dos íons metálicos da superfície aos sítios ativos intraparticular, e (iii) interação química; adsorção dos íons metálicos sobre os sítios ativos, via quelação, troca-iônica ou complexação (Lee *et alli*, 2001).

Deste modo, determinou-se a cinética de adsorção dos íons Hg(II) em quitosana natural e reticulada, objetivando-se compreender qual destas etapas é limitante ao fenômeno de adsorção e ainda determinar a taxa de adsorção das espécies metálicas em função do tempo. As Figuras 5.24, 5.25, 5.26, mostram a variação da concentração adimensional em função do tempo para quitosana natural e reticulada, a duas diferentes concentrações dos íons Hg(II) (75 e 225ppm), respectivamente. Pode-se observar que a cinética de adsorção é bastante brusca no início, tendendo a um estado de equilíbrio com o decorrer do tempo. Pode-se determinar se este estado de equilíbrio foi atingido, comparando-se as concentrações finais, obtidas a partir das curvas cinéticas, com as concentrações de equilíbrio obtidas pelas isotermas de adsorção para um determinado Q (quantidade adsorvida). A Tabela 5.9 faz esta comparação. Para um valor da concentração final determina-se a quantidade adsorvida, e compara-se com a concentração de equilíbrio, obtida pela isoterma. Caso a concentração final seja maior que a de equilíbrio, o sistema ainda não atingiu o equilíbrio.

Pode-se observar em todos os casos que a concentração final foi maior que a de equilíbrio, estando os sistemas ainda em uma região transiente. Observou-se para os três diferentes materiais que não existem diferenças significativas na taxa de adsorção das espécies metálicas. Deste modo, a velocidade de agitação pode ter sido significativa como uma etapa controladora do fenômeno de adsorção. Segundo Lee *et alli* (2001), o efeito de filme nesta região pode ser desconsiderado se for utilizada uma velocidade de agitação alta.

Tabela 5.9 – Comparação entre a concentração final e de equilíbrio para quitosana natural e reticulada

	Quitosana Natural	Quitosana Reticulada com Epicloridrina	Quitosana Reticulada com Glutaraldeído
$C_{inicial}$ = 75,0 mg/L	C_{final} = 9,86 mg/L Q = 4,93 mg/g $C_{equilíbrio}$ = 6,30 mg/L	C_{final} = 9,49 mg/L Q = 5,09 mg/g $C_{equilíbrio}$ = 4,50 mg/L	C_{final} = 16,56 mg/L Q = 4,60 mg/g $C_{equilíbrio}$ = 5,0 mg/L
$C_{inicial}$ = 225,0 mg/L	C_{final} = 42,82 mg/L Q = 14,12 mg/g $C_{equilíbrio}$= 37,50 mg/L	C_{final} = 42,38 mg/L Q = 14,71 mg/g $C_{equilíbrio}$= 21,50 mg/L	C_{final} = 37,97 mg/L Q = 14,49 mg/g $C_{equilíbrio}$ = 18,0 mg/L

Vários modelos cinéticos têm sido utilizados para determinar se etapas de transferência de massa ou de reação química controlam o processo de adsorção. Numerosos modelos matemáticos têm sido desenvolvidos para a adsorção de íons metálicos em sistemas de batelada, alguns com maiores níveis de dificuldades (Chu, 2002). Entretanto, este não foi objetivo deste trabalho, e a determinação precisa de qual etapa controla o processo de adsorção foge do escopo pretendido, podendo ser um trabalho realizado posteriormente.

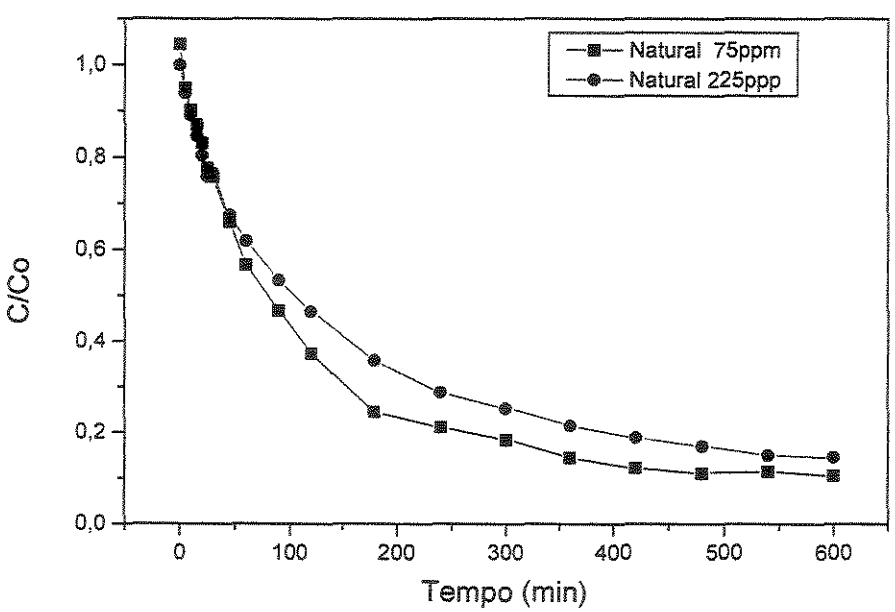


Figura 5.24 – Cinética de adsorção dos íons Hg(II) em quitosana natural

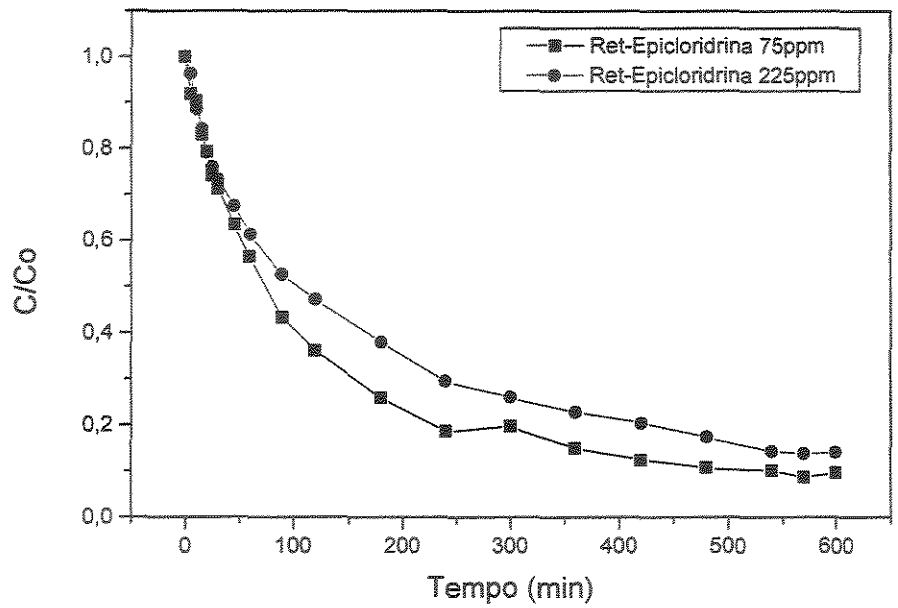


Figura 5.25 – Cinética de adsorção dos íons Hg(II) em quitosana reticulada com epicloridrina

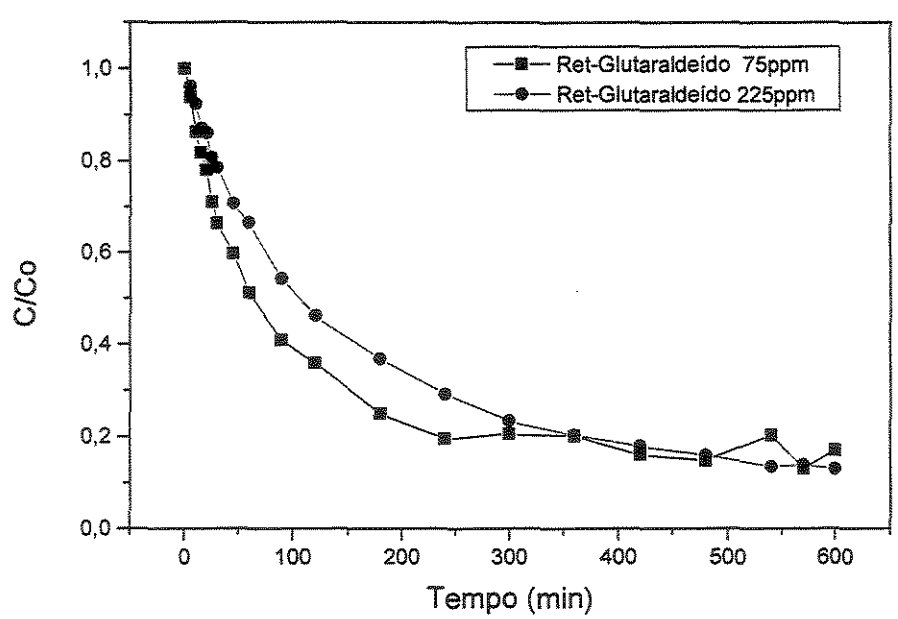


Figura 5.26 – Cinética de adsorção dos íons Hg(II) em quitosana reticulada com glutaraldeído

5.5 ESTUDO DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE ÍONS Hg(II) EM QUITOSANA PELO MÉTODO DINÂMICO

Os experimentos de adsorção em leito fixo foram realizados utilizando-se quitosana reticulada com glutaraldeído como adsorvente, por ter apresentado a maior capacidade de adsorção, obtida a partir das isotermas de adsorção pelo método estático, embora tenha apresentado menores percentuais de dessorção. Utilizou-se este material na forma de membranas, esferas e microesferas, de modo a avaliar as diferentes geometrias do bioadsorvente na capacidade de remoção e recuperação da espécie metálica, sobre diferentes concentrações e vazões do íon Hg(II) e leitos de diferentes tamanhos, como especificado na Tabela 4.1.

As Figuras 5.27, 5.28 e 5.29 mostram as curvas de adsorção e dessorção adimensional dos íons de Hg(II) utilizando-se as colunas 1 e 2, nas condições especificadas pela Tabela 4.1, para os experimentos de 1 a 6. A Tabela 5.10 mostra a quantidade adsorvida e dessorvida em cada um dos casos apresentados.

Os resultados dos experimentos 1 e 2 são mostrados na Figura 5.27. Pode-se observar na Tabela 5.10 a quantidade adsorvida e dessorvida, calculada a partir da equação 3.2, onde o termo V_M foi desprezado, devido seu pequeno valor comparado a V_F, e o termo $\int_{V_M}^{V_F} C dV$ foi obtido pela área sob a curva para a adsorção e dessorção. Pode-se observar que as membranas apresentaram uma capacidade de adsorção superior a das esferas, possivelmente pelo maior percentual de grupos amino nas membranas, em virtude de uma maior concentração mássica de quitosana, própria da metodologia de preparação. Entretanto, segundo Guibal (2003), membranas apresentam uma eficiência de adsorção menor que esferas, em função de uma menor superfície de contato, embora estas, tragam algumas vantagens hidrodinâmicas aos sistemas de leito fixo (redução na perda de carga, entupimento do leito e compressibilidade). Comparando o resultado de adsorção em membranas pelo método dinâmico com aquele obtido pelo método estático, pode-se observar uma maior capacidade de adsorção, em função do largo tempo de contato entre a fase fluida e sólida. Estes dados de adsorção estática podem ser utilizados para predição de

curvas de ruptura em condições maximizadas, embora, situações reais devam ser avaliadas para uma possível predição de *scaling-up* em uma unidade industrial (Sag e Aktay, 2001).

Comparando-se os experimentos 3 e 4, pode-se observar que a taxa de adsorção foi influenciada pelo tamanho da partícula, como mostram as Figuras 5.28 e 5.29, concordando com Macura *et alli* (1982), Jha *et alli.* (1988) e Rorrer *et alli* (1993), que dizem aumentar com a diminuição da área superficial externa. Assim, pode-se observar que as microesferas apresentaram uma capacidade de adsorção maior que as esferas, indicando que a taxa de adsorção seja possivelmente limitada por efeitos de superfície externa e que efeitos de difusão intrapartícula sejam reduzidos (Ng *et alli*, 2002). Outra variável que pode influenciar na capacidade de adsorção é a concentração inicial dos íons de Hg(II). Comparando os experimentos 3 e 5, pode-se observar que a capacidade de adsorção foi aumentada com o acréscimo de C_i, em função dos próprios efeitos de transferência de massa.

Pode-se observar um baixo percentual de dessorção, principalmente, na forma de microesferas em função de sua maior capacidade de adsorção. Estes resultados concordam com os resultados para a dessorção de íons Hg(II) em membranas de reticuladas com glutaraldeído pelo método estático. Este fato foi explicado por uma diminuição da estrutura cristalina do polímero, tornando os grupos amino mais acessíveis aos íons metálicos, acarretando em uma diminuição do percentual de dessorção.

Tabela 5.10 – Quantidade adsorvida e dessorvida em cada um dos casos

		Vazão (cm^3/min)	C_i (mg/L)	Geometria do Adsorvente	Quantidade Adsorvida (mg/g)	Quantidade Dessorvida (mg/g)
Coluna 1	Experimento 1	2,70	1225	Membrana	49,40	15,84
	Experimento 2			Esferas	23,83	9,19
Coluna 2	Experimento 3	1,80	375	Microesferas	36,04	6,63
	Experimento 4			Esferas	17,21	6,86
	Experimento 5		225	Microesferas	23,63	4,26
	Experimento 6			Esferas	17,14	6,45

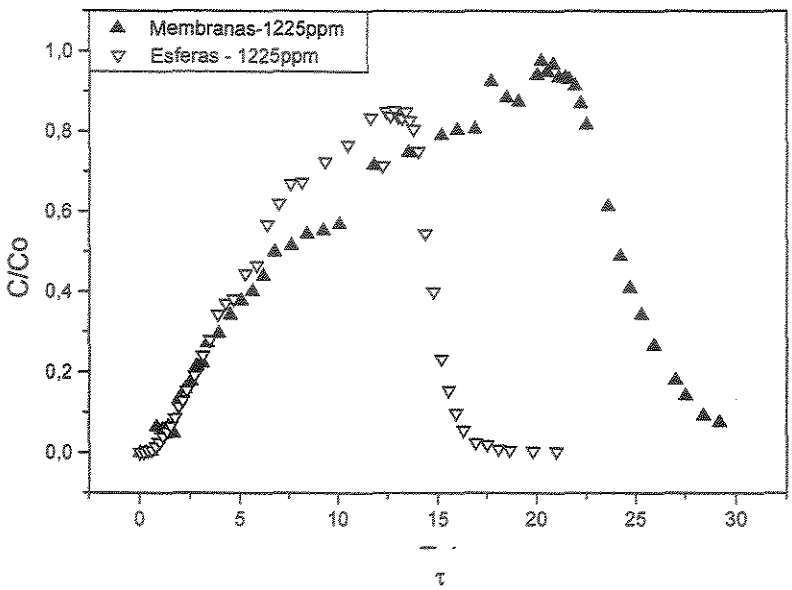


Figura 5.27 – Curva de adsorção e dessorção para os experimentos 1 e 2

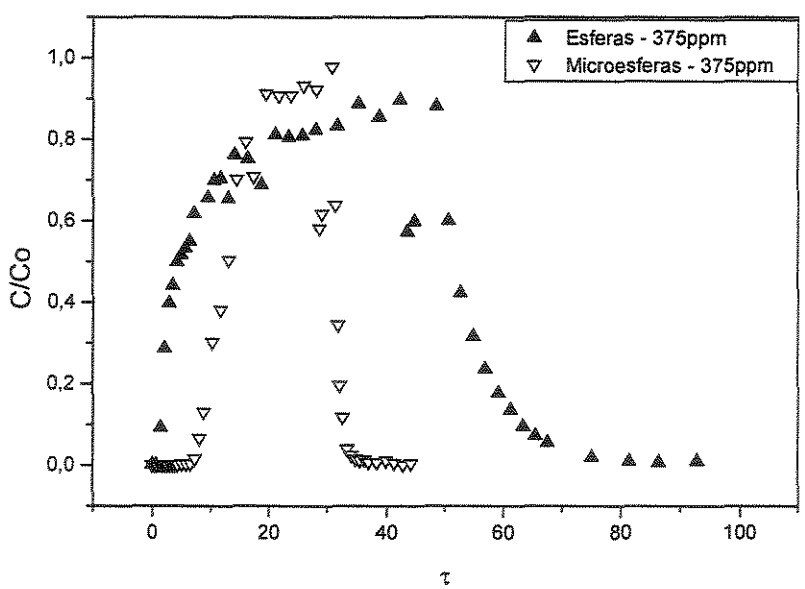


Figura 5.28 – Curva de adsorção e dessorção para os experimentos 3 e 4

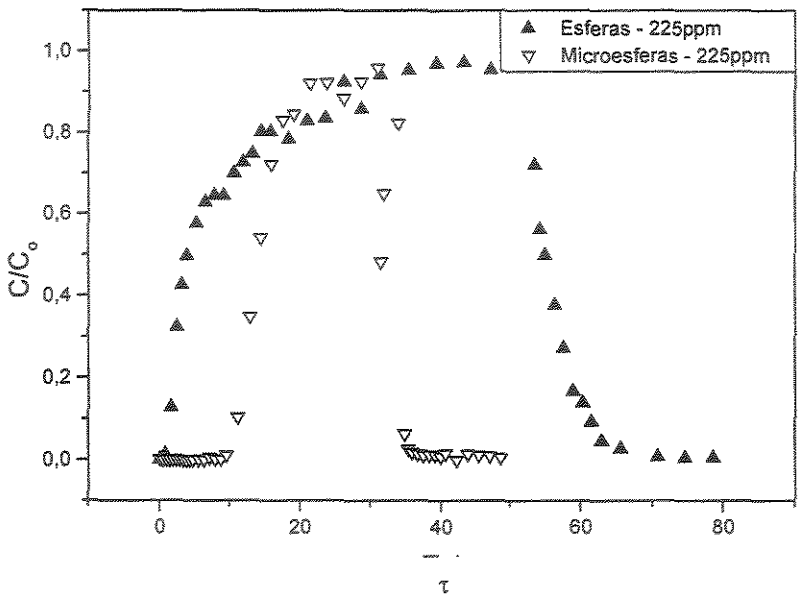


Figura 5.29 – Curva de adsorção e dessorção para os experimentos 5 e 6

5.6 ESTUDO DE ADSORÇÃO DE ÍONS Hg(II) EM QUITOSANA PELO MÉTODO DINÂMICO E DESSORÇÃO PELO MÉTODO ESTÁTICO

A adsorção pelo método dinâmico traz as vantagens operacionais deste método e a dessorção pelo método estático tem como objetivo concentrar as espécies metálicas em um volume reduzido. Assim, fez-se a adsorção dos íons de Hg(II) em colunas de leitos fixo, utilizando-se quitosana reticulada com glutaraldeído, uma concentração inicial dos íons de Hg(II) de 375ppm e uma vazão de 1,80mL/min. A dessorção foi feita pelo método estático, utilizando-se 25mL de NaCl (1M) ou $CaCl_2$ (1M) como eluente, a uma velocidade de agitação de 225rpm por 24h. Os resultados são mostrados na Tabela 5.11. Estes experimentos foram feitos em duplicata, podendo-se observar uma capacidade de eluição similar para o NaCl e o $CaCl_2$, levando a concluir que a etapa de dessorção não é regida por uma troca iônica, entre os íons Cl^- e os íons Hg(II), mas sim, primordialmente por forças de natureza eletrostática.

Como íons Ca^{2+} são trocadores iônicos mais fortes que Na^+, para que a etapa de dessorção fosse governada por uma troca iônica, a solução de $CaCl_2$ deveria dessorver bem mais que a solução de NaCl, e isto não foi o observado. Deste modo, e com os resultados

anteriores obtidos para a dessorção com EDTA, pode-se observar que a dessorção não se dá por quelação ou troca iônica, mas primordialmente por interações eletrostáticas, através do efeito de força iônica da solução salina.

Comparando a quantidade dessorvida obtida pelo método estático, com aquela apresentada na Tabela 5.8, pode-se observar resultados superiores em um volume reduzido (25mL). Neste caso, conseguiu-se concentrar em torno de 50% das espécies metálicas iniciais em um volume correspondente a 7% do volume inicial, concentrando as espécies em um fator próximo de sete. Ao analisarmos o resultado de dessorção da Tabela 5.11, pode-se observar um percentual de dessorção próximo a 40% utilizando cerca de 100mL de solução eluente (NaCl), concentrando a espécie em um fator próximo a 1,4. Deste modo, pode-se assegurar da vantagem da adsorção pelo método dinâmico e dessorção pelo método estático.

Tabela 5.11 – Capacidade de adsorção/dessorção de íons Hg(II) em NaCl e $CaCl_2$

Quantidade Adsorvida (mgHg(II)/gquitosana)	Quantidade Dessorvida (mgHg(II)/gquitosana)	
	NaCl (1M)	$CaCl_2$ (1M)
17,21 ± 0,85	8,788 ± 0,086	9,963 ± 0,488

5.7 ESTUDO DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE ÍONS Hg (II) EM QUITOSANA A PARTIR DE UM EFLUENTE INDUSTRIAL REAL

Efluentes industriais contendo metais pesados são considerados altamente perigosos, em função de sua alta toxicidade e não-biodegradabilidade, mesmo em baixas concentrações. Assim, o tratamento destas espécies poluidoras, é de grande valia em um processo industrial.

Esta etapa do trabalho objetivou o tratamento de uma amostra de um efluente industrial real, contendo íons de Hg(II), utilizando-se membranas de quitosana reticuladas com glutaraldeído como adsorvente. Estes experimentos de adsorção e dessorção foram

feitos conforme descritos no item 4.9, e os resultados são mostrados nas Tabela 5.12 e 5.13, respectivamente.

Tabela 5.12 – Quantidade adsorvida para o efluente real

C_o (mg/L)	C_f (mg/L)	$Q_{adsorção}$ (mgHg(II)/gquitosana)
3,41	0,20	0,1448

Tabela 5.13 – Quantidade dessorvida para o efluente real

C_o (mg/L)	C_f (mg/L)	$Q_{dessorção}$ (mgHg(II)/gquitosana)
0	0,01	$4,51x10^{-2}$

Pode-se observar neste caso, a pequena quantidade adsorvida em quitosana reticulada com glutaraldeído comparando com a máxima capacidade de adsorção determinada para as soluções sintéticas. Este fato pode ser explicado pela interação das diferentes espécies e uma possível competição destas aos sítios de adsorção, diminuindo a capacidade de adsorção em relação ao sistema monocomponente. As concentrações na fase fluida nestas medidas foram feitas por espectroscopia de absorção atômica do vapor frio, utilizado para quantificar a concentração destas espécies metálicas em baixas concentrações. A utilização da técnica espectrofotométrica de UV-Visível não seria viável, neste caso, devido ao fato de não conhecermos a composição da mistura e está exposta a possíveis interferentes, mascarando os resultados de absorbância.

A capacidade de dessorção dos íons de Hg(II), utilizando NaCl (1M) como eluente, foi bastante reduzida. Este fato pode ter sido devido à presença de íons Cl^-, que absorvem no mesmo comprimento de onda (253,7nm), sendo necessário um procedimento preliminar (EPA 7470), o qual, não foi realizado.

CAPÍTULO 6

DISCUSSÃO FINAL

Através dos resultados apresentados no capítulo 5, para a adsorção e dessorção de íons Hg(II) em quitosana, na sua forma natural ou reticulada, pode-se concordar com a viabilidade do uso deste material para tratamento de efluentes. A seguir, algumas considerações podem ser citadas como importantes no desenvolvimento do trabalho.

6.1-Caracterização da quitosana

Uma propriedade bastante importante é a determinação de seu pH_{zpc}, que é função de todos os grupos ionizáveis da molécula, sendo portanto, função do percentual de grupos amino disponíveis na molécula. O pH_{zpc} da quitosana em sua forma natural foi em torno de 6,1, que é diferente daquela reticulada em função da menor quantidade de grupos amino ou hidroxilas livres ionizáveis na amostra reticulada. Sabe-se também que a adsorção de íons metálicos em quitosana, é função do pH da fase fluida, assim, o conhecimento do pH_{zpc} também é de grande utilidade para escolha de uma condição que maximize a capacidade de adsorção e de dessorção. Em uma faixa de pH menor que o pH_{zpc} os sítios da superfície encontram-se protonados e a superfície encontra-se positivamente carregada, enquanto em pH maior que o pH_{zpc}, a superfície da quitosana perde seus prótons, tornando-se uma superfície básica. Deve-se preferencialmente trabalhar em uma faixa de $pH > pH_{zpc}$, por apresentar uma superfície não-protonada. Jha *et alli* (1988), estabeleceu que o pH_{zpc} da quitosana estava em torno de 8,6. Entretanto, este é um valor não comparativo, pois depende das características da molécula de quitosana utilizada.

Para determinação da distribuição de massa molar em polímeros, várias são as técnicas utilizadas, podendo-se citar a cromatografia de permeação em gel de alta eficiência (CPGAE), que foi a técnica utilizada neste trabalho. Obteve-se uma massa molecular relativa em torno de $9{,}90 \times 10^5 g.mol^{-1}$, estando de acordo com Canella e Garcia (2001), que

afirmam que a massa molar da quitosana varia numa faixa de $10^4 - 10^6 g.mol^{-1}$, embora este resultado seja bastante passível de erros. Na obtenção deste resultado utilizou-se padrões relativos de dextrana, embora, resultados mais confiáveis sejam obtidos utilizando-se padrões de calibração também de quitosana (Tsaih e Chen, 1999). Outro ponto importante para obtenção de resultados confiáveis é a escolha de um solvente adequado a ser utilizado na fase móvel. Na presença de soluções aquosas diluídas de ácidos, a quitosana comporta-se como polieletrólito, causando o surgimento de interações repulsivas eletrostáticas entre os grupos amino ionizados ao longo da cadeia polimérica. Deste modo, a polaridade do solvente deve ser suficientemente alta para (Barth e Regnier, 1980):

1. Eliminar interações eletrostáticas entre o polieletrólito e a fase estacionária, evitando os efeitos de exclusão e inclusão iônica, troca iônica e adsorção;

2. Reduzir ao máximo as repulsões eletrostáticas intermoleculares estabilizando o volume hidrodinâmico do polímero.

Quando o solvente não atende a estas condições, agregados poliméricos são formados, superestimando os resultados de M_n, M_w e IP. Uma forma de se verificar a formação destes agregados seria por espalhamento de luz, utilizando como fase fluida o solvente adequado. Neste caso utilizou-se como solvente tampão acetato de sódio (NaOH 0,1M e ácido acético 0,33), o qual, segundo Rinaudo *et alli* (1993), é um solvente adequado para reduzir o efeito de formação de agregados. Além disso, o baixo índice de polidispersão, indica uma distribuição de massa molar mais concentrada, nos levando a acreditar que não houve formação de agregados.

6.2- Obtenção do bioadsorvente na forma de membranas e esferas

A preparação do bioadsorvente foi possível tanto na forma de membranas densas e porosas, quanto de esferas, de modo que a confecção de cada uma dessas formas era definida principalmente pelas facilidades operacionais. Ambas objetivavam remover o máximo possível de íons Hg(II), a partir de uma solução aquosa.

Obtiveram-se membranas com porosidades razoavelmente bem controladas, de modo que, quanto maior a concentração do meio coagulante e quanto menor a concentração de quitosana na solução a ser coagulada, maior o tamanho de poros formados (Beppu, 1999). Obteve-se uma porosidade média da membrana em torno de 51,0%. Os filmes densos obtidos por secagem total, quando submetidos à neutralização com a solução de NaOH, já não constituem soluções, mas sim, quitosana pura, e foram de grande utilidade para ensaios de caracterização do biopolímero, pelo fato da obtenção de filmes com uma superfície bastante plana.

As microesferas de quitosana, obtidas por atomização, não apresentaram uma boa distribuição granulométrica, com aparecimento de alguns aglomerados, e partículas de baixa esfericidade. O aparecimento de aglomerados pode ser conseqüência de uma etapa de sonicação não suficiente. A baixa esfericidade das microesferas formadas deve-se em virtude de alguns parâmetros que futuramente serão otimizados, como: altura do bico atomizador a solução coagulante, concentração e densidade da solução coagulante, concentração da solução de quitosana e vazão desta solução e do fluido atomizador.

6.3- Modificação química do bioadsorvente

A modificação química do bioadsorvente objetivou principalmente, conferir algumas melhorias nas propriedades de adsorção e dessorção do material. Esta modificação foi feita através de uma reação de reticulação heterogênea com glutaraldeído ou epicloridrina.

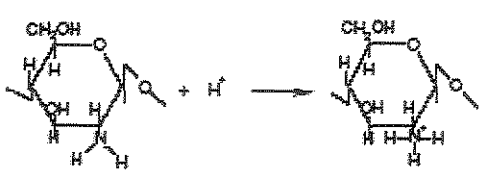
A reação de reticulação com glutaraldeído tornou a membrana mais hidrofóbica, fato confirmado pelas análises térmicas de TGA e DSC, por difração de raios-x e medidas de absorção de água (Beppu, 1999). Quanto às amostras reticuladas com epicloridrina observou-se que estas possuem a mesma quantidade de monômeros desacetilados, em relação à natural, mantendo o mesmo caráter hidrofílico, mesmo com as hidroxilas indisponíveis, devido a etapa de reticulação.

A caracterização por FTIR-ATR nos mostrou qualitativamente o "bloqueio" dos grupos amino da quitosana pela reação de reticulação com glutaraldeído e das hidroxilas com a reação de reticulação com epicloridrina, através do aparecimento de picos em determinados comprimentos de onda.

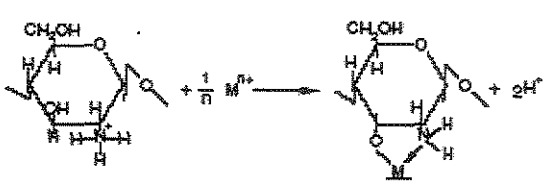
6.4- Adsorção e Dessorção de Íons Hg(II) em Quitosana

De acordo com Onsoyen e Skaugrud (1990), as interações de íons metálicos com quitosana são complicadas e provavelmente dominadas simultaneamente pela adsorção, troca iônica e quelação. A determinação de qual destas etapas governa a formação do complexo entre o íon metálico e a quitosana, torna-se uma tarefa extremamente importante. Inoue *et alli*, (1993), propôs que na adsorção de íons metálicos sobre quitosana, duas reações consecutivas são seguidas: 1) protonação dos grupos amino, 2) formação de ligações queladas coordenadas pelos átomos dos grupos amino e dos grupos hidroxila da quitosana e liberação de íons hidrogênio ao mesmo tempo. Um esquema simplificado destas reações, supondo troca iônica ou quelação das espécies metálicas, é mostrado na Figura 6.1 (a) e (b), respectivamente.

Passo 1 - Protonação



Passo 2 – Quelação acompanhada com troca iônica



Reação Total

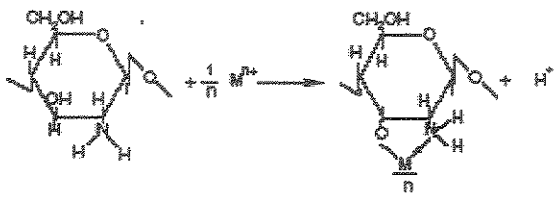


Figura 6.1 (a) – Remoção do íon metálico da quitosana por troca iônica

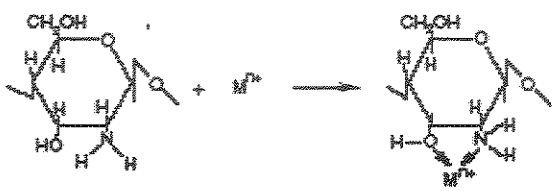


Figura 6.1 (b) – Remoção do íon metálico da quitosana por quelação

Uma maneira de determinar a força de adsorção e assim conhecer o mecanismo dominante do processo adsortivo, seria fazendo ensaios de dessorção das espécies metálicas adsorvidas. Assim, utilizou-se três eluentes (NaCl, $CaCl_2$ e EDTA) e observou-se que a adsorção dos íons de Hg(II) é prioritariamente de natureza eletrostática, pois o NaCl apresentou um maior percentual de remoção que o EDTA, indicativo da influência da força iônica da solução salina. O baixo percentual de dessorção utilizando EDTA, associado ao fato dos íons de Hg(II) facilmente complexarem-se com EDTA, sugere que o mecanismo não seja por quelação das espécies metálicas na quitosana. Um outro ponto investigado foi se a adsorção não se dava por troca iônica, deste modo, fez-se experimentos de dessorção com NaCl e $CaCl_2$ (Ca é conhecido por ser um trocador iônico melhor que o Na, Bassi *et alli*, 2000) e observou-se resultados de dessorção similares, indicando que provavelmente a adsorção não ocorra por troca iônica. Deste modo, a partir dos altos percentuais de dessorção utilizando NaCl, pode-se afirmar que a adsorção seja preferencialmente de natureza eletrostática, através da compressão da dupla camada elétrica dos íons de Hg(II) pelas espécies carregadas provenientes do sal e uma subseqüente eluição.

Observou-se também o baixo percentual de dessorção nas amostras de quitosana reticuladas com glutaraldeído. Este fato pode ser explicado pela diminuição no número de grupos amino disponíveis, aumentando a hidrofobicidade da quitosana e acarretando um maior efeito repulsivo das espécies negativas.

6.5- Cinética de Adsorção Íons Hg(II) em Quitosana

Outro ponto de destaque é o comportamento cinético dos íons de Hg(II) nas membranas de quitosana natural e reticuladas. Pôde-se observar que não houve diferenças nas capacidades de adsorção nos diferentes materiais, embora, tenha-se observado o contrário pelas isotermas de equilíbrio (obtidas em uma ampla faixa de concentração e um longo tempo de contato). Observou-se que os sistemas encontravam-se em estado transiente, devido a concentração final obtida pelas curvas cinéticas, serem menores que aquelas obtidas pelas isotermas de equilíbrio.

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 (efeito de filme), (ii) difusão dentro da partícula, e (iii) adsorção à superfície interna do adsorvente.

Em alguns casos a transferência de massa é controlada por uma combinação destas resistências e conseqüentemente cada passo deve ser considerado, embora em outros, uma destas etapas é limitante ao processo de adsorção.

Uma possível explicação para o comportamento cinético não diferenciado entre os materiais seria um possível efeito de filme na região transiente, ocasionado pela baixa velocidade de agitação imposta no experimento e um curto tempo de contato, não o suficiente para que o equilíbrio seja atingido, tornando um passo limitante na cinética de adsorção. Segundo Helferich (1962), o efeito de filme pode ser considerado como um passo limitante para sistemas na região transiente, com baixa agitação, baixa concentração do adsorbato, partículas do adsorvente de pequeno tamanho, e alta afinidade entre o adsorvente e adsorbato.

De acordo Lee *et alli* (2001), este efeito de filme pode ser desconsiderado utilizando-se uma velocidade de agitação alta. Uma forma de verificar este efeito seria fazendo-se experimentos com diferentes taxas de agitação e construindo-se um gráfico de concentração de íons Hg(II) x tempo. Caso haja variações nos coeficientes angulares destas curvas, pode-se indicar que o efeito de filme esteja controlando o processo de adsorção. Caso contrário, a etapa limitante poderá ser a difusão dentro da partícula ou a adsorção dos íons à superfície interna do adsorvente.

6.6 – Adsorção Estática X Dinâmica

Colunas de leito fixo são largamente utilizadas em sistemas de adsorção, devido a sua praticidade e facilidades operacionais, embora apresentem uma menor quantidade adsorvida que o método estático, devido ao curto tempo de contato entre o adsorbato e o adsorvente.

Deste modo, objetivando-se comparar a capacidade de adsorção em membranas de quitosana reticuladas com glutaraldeído, fez-se experimentos de adsorção pelo método estático e dinâmico, e observou-se, como esperado, que a capacidade de adsorção esteve em torno de 75% daquela avaliada sobre condições de equilíbrio para o método estático.

Entretanto, este valor pode ser maximizado, pois, o desempenho de uma coluna de leito fixo depende de parâmetros como: vazão da fase fluida, tamanho da coluna (tempo de residência), concentração do soluto e tamanho da partícula do adsorvente.

Assim, realizaram-se experimentos variando estes parâmetros e observaram-se suas influências sobre a capacidade de adsorção. Pôde-se observar que a geometria do adsorvente influenciou na taxa de adsorção. As membranas apresentaram maior capacidade de adsorção que as esferas, em virtude da metodologia de preparação. Observou-se também que a taxa de adsorção aumentou com a diminuição do tamanho da partícula. Concordando com diversos trabalhos (Macura *et alli* (1982), Jha *et alli*. (1988) e Rorrer *et alli* (1993)), indicando que a adsorção dinâmica é limitada por efeitos de difusão intrapartícula e que os efeitos de superfície externa são reduzidos (Ng *et alli*, 2002). Observou-se também

observar que a capacidade de adsorção foi aumentada com o acréscimo de C_i, em função dos próprios efeitos de transferência de massa.

O método estático é também bastante útil na etapa de dessorção das espécies metálicas adsorvidas, pois deste modo, é possível concentrá-las em um volume reduzido, embora traga algumas desvantagens práticas. Uma possibilidade seria o estudo de adsorção pelo método dinâmico (sobre condições maximizadas de capacidade de adsorção) e a dessorção pelo método estático. Baseado nisto, fez-se o estudo de adsorção (para esferas de quitosana a uma concentração inicial de 375ppm de íons Hg(II)) e conseguiu-se concentrar 50% destas espécies metálicas em um volume final correspondente a 7% do volume inicial da solução, concentrando a espécie em um fator maior que sete. Esta é uma grande vantagem, tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental, pois deste modo, é possível ter tanto o soluto como o adsorvente de volta ao processo inicial.

Ao final desta etapa, foi possível determinar tanto a forma física quanto química do bioadsorvente, com a melhor capacidade de adsorção e dessorção e maior estabilidade a vários ciclos do processo. Determinou-se que as membranas de quitosana reticuladas com glutaraldeído possuem a maior capacidade de adsorção e a maior estabilidade química e mecânica a vários ciclos de adsorção, embora tenham apresentado baixo percentual de dessorção. Observou-se que o pH da fase fluida de máxima capacidade de adsorção foi igual a 6,0, estando próximo ao pH_{zpc} da quitosana. Este resultado será útil para um possível aumento de escala e para tratamento de efluentes industriais reais.

6.7 – Adsorção e Dessorção de Íons Hg(II) a partir de um Efluente Industrial

A partir deste estudo, escolheu-se membranas de quitosana reticuladas com glutaraldeído para o tratamento de uma amostra proveniente de um efluente real, com baixa concentração de íons Hg(II).

Pôde-se observar a baixa capacidade de adsorção deste material para os íons de Hg(II) (comparando com as soluções sintéticas), possivelmente, em função da presença de outras espécies metálicas no efluente real.

Amostras provenientes de efluentes industriais são na maioria das vezes, soluções multicomponentes, onde parâmetros de interação e competição aos sítios de adsorção devem ser considerados. Assim, a determinação precisa da máxima capacidade de adsorção para estes sistemas torna-se um tanto mais complicada, pois modelos matemáticos mais sofisticados (agregando termos de competição e/ ou interação) são requeridos, necessitando-se de um estudo mais aprofundado.

A partir destas informações será possível determinar a seletividade do bioadsorvente a determinadas espécies metálicas e assim, determinar a potencialidade deste material para o tratamento de qualquer efluente industrial, conhecendo-se somente os principais metais presentes na solução.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES

Deste trabalho conclui-se que:

- O estudo de adsorção de íons Hg(II) nos mostrou a forte potencialidade do uso da quitosana como adsorvente, principalmente aquela reticulada com glutaraldeído, trazendo ainda a vantagem desta ser estável quimicamente a extremos de pH.

- A etapa de dessorção nos mostrou que os íons de Hg(II) podem facilmente ser recuperados, principalmente utilizando-se NaCl como eluente, indicando que a força de adsorção é primordialmente de natureza eletrostática.

- A utilização da adsorção pelo método dinâmico e dessorção pelo método estático mostrou ser viável, pois, conseguiu-se concentrar as espécies metálicas em um fator próximo a sete, trazendo a possibilidade de recuperabilidade do soluto e do adsorvente de volta ao processo inicial.

- Partindo de um efluente industrial com baixa concentração de íons Hg(II), observou-se uma baixa capacidade de adsorção e dessorção, possivelmente, em função da presença de outras espécies metálicas no efluente real, concorrendo aos sítios de adsorção, sendo necessário um estudo mais complexo para adsorção de misturas.

CAPÍTULO 8

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Visando melhorar e entender mais precisamente o mecanismo de adsorção de metais pesados em quitosana, sugere-se:

- Aplicação de modelos matemáticos cinéticos para determinação precisa de que mecanismos controlam o processo de adsorção (transferência de massa ou reação química).

- Estudo da adsorção competitiva entre os íons Hg(II) e os íons H^+, em soluções a baixo pH, competindo aos mesmos sítios de adsorção. Neste caso, modelos dependentes do pH devem ser utilizados para determinação da quantidade adsorvida, como o modelo estendido de Langmuir.

- Adsorção binária de diferentes espécies metálicas, de modo a determinar parâmetros de interação, competição e seletividade de cada uma destas espécies ao biopolímero.

APÊNDICE 1

CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA O Hg(II) NO UV-VISIVEL

Para determinação das curvas de calibração para os íons de Hg(II) no UV-Visivel, preparou-se inicialmente soluções de cloreto de mercúrio a uma concentração de 3,5 a 45,0ppm de íons Hg(II) em tampão fosfato (0,2M) em pH 5, 6 e 7 e seguindo a metodologia proposta por Snell *et alli*, 1959, utilizando um espectrofotômetro de UV-Visível da *Hewlett Packard* 8453. Fazia-se a reação dos íons de Hg(II) com íons de tiocianato, formando o complexo $Hg(CNS)_4^{2}$. O procedimento consistiu em adicionar 4mL de uma solução 5% de tiocianato de amônio e completar para 10mL com a amostra a ser analisada e ler a 281nm. Deste modo, determinou-se as curvas de calibrações a serem utilizadas para quantificação da concentração de Hg(II) na fase fluida adsorvida e dessorvida.

As curvas de calibrações para quantificação do íons de Hg(II) adsorvido nos diferentes pH e seus respectivos coeficientes de ajustes são mostrados nas Figuras Ap. (1), (2) e (3) para pH 5, 6 e 7, respectivamente. A solução tampão foi preparada com fosfato monobásico e dibásico 0,2M.

Para quantificação do dessorvido preparou-se uma curva de calibração preparando a solução de íons Hg(II) em NaCl (1M) a pH = 6,0 e o resultado é mostrado na Figura Ap. (4). Observa-se diferença entre as Figuras Ap. (2) e Ap (4), indicando que o sal influencia na leitura. Observa-se que todas as curvas de calibração de ajustam a um modelo linear, seguindo a lei de Lambert Beer.

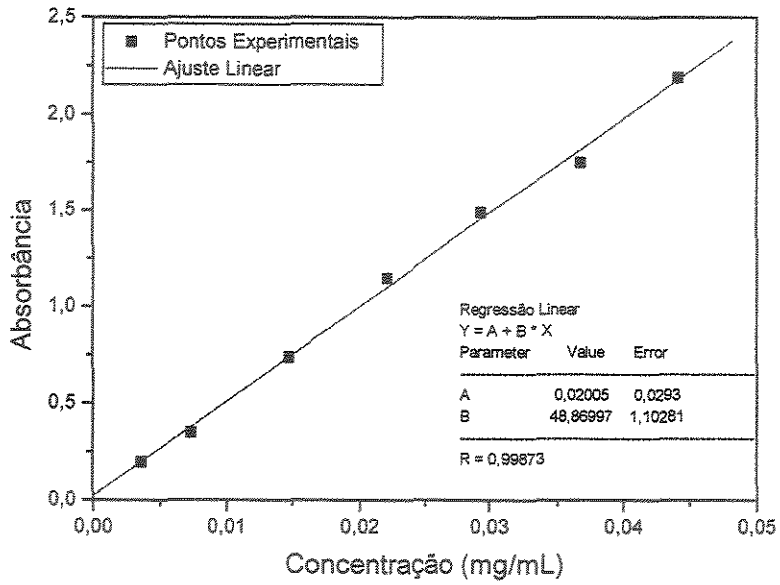


Figura Ap. (1) – Curva de calibração para adsorção de Hg(II) em pH = 5,0 por UV-Visível

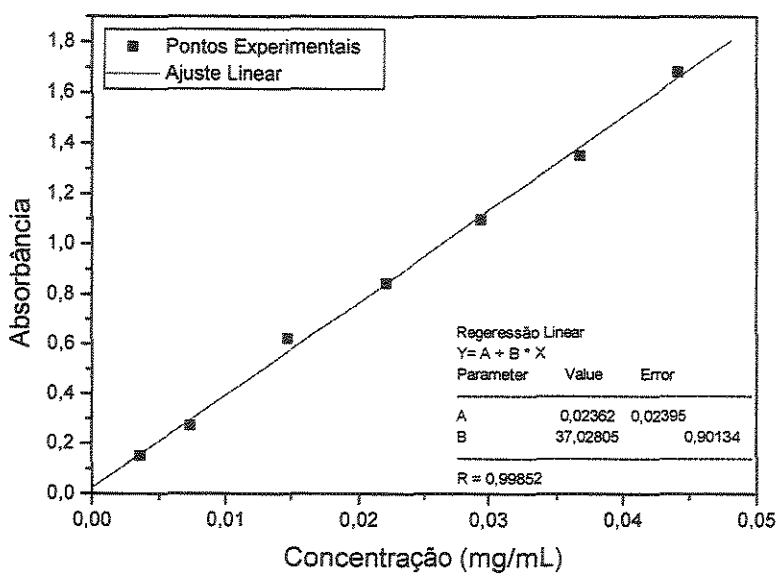


Figura Ap. (2) – Curva de calibração para adsorção de Hg(II) em pH = 6,0 por UV-Visível

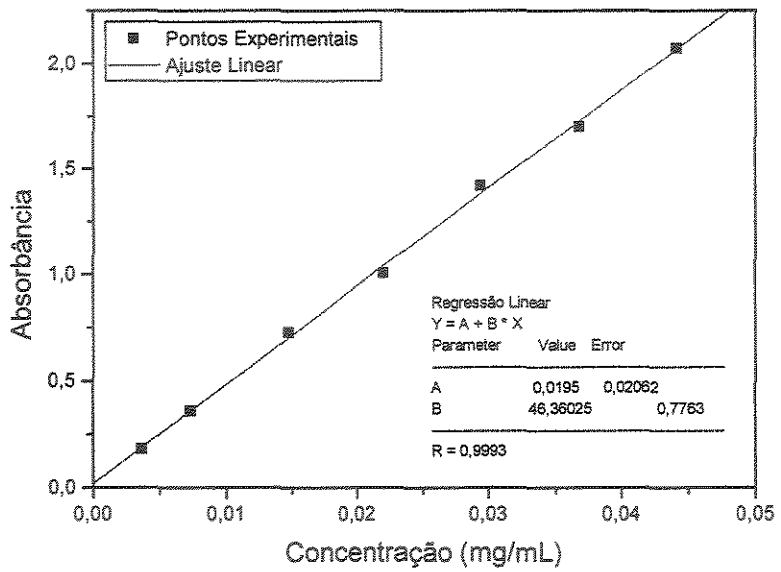


Figura Ap. (3) – Curva de calibração para adsorção de Hg(II) em pH = 7,0 por UV-Visível

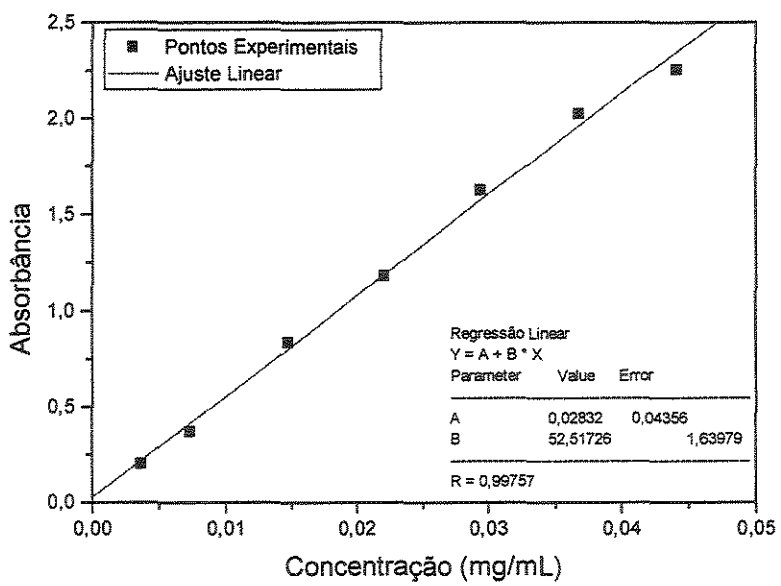


Figura Ap. (4) – Curva de calibração para dessorção de Hg(II) na presença de NaCl (1M) em pH = 6,0 por UV-Visível

APÊNDICE 2

CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O Hg(II) UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DO VAPOR FRIO

Para determinação da curva de calibração preparou-se soluções de Hg(II) a uma concentração de 3,5 a 45,0ppm em tampão fosfato (0,2M) pH 6,0 e analisou-se as concentrações destas espécies seguindo a metodologia EPA 7470. Utilizou-se o equipamento de absorção atômica da *Perkin Elmer Analyst* 300 e a unidade de geração de vapor frio também *Perkin Elmer* - MHS15, e o procedimento experimental foi similar ao descrito no Capítulo 4. A curva de calibração é mostrada na Figura Ap (5), podendo-se observar um ajuste não tão linear, possivelmente em virtude das altas concentrações utilizadas.

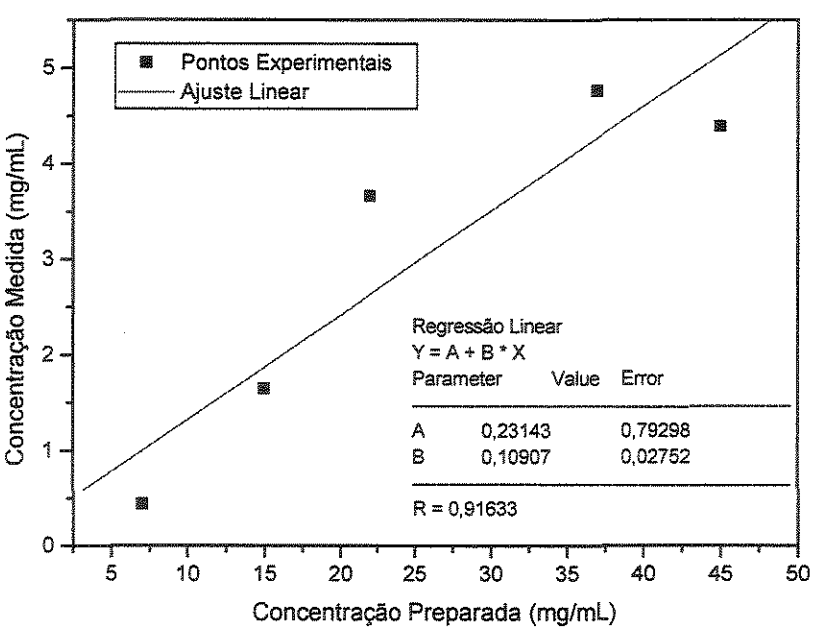


Figura Ap. (5) – Curva de calibração para os íons Hg(II) em pH = 6,0 por CVAAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFNOR, "Qualité des Sols", Afnor, Paris, 1994.

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.

ARRUDA, E.J., "Concentração e Purificação de β-amilase de Extrato de Soja por Adsorção em Gel de Afinidade Quitosana-fenilboronato", Campinas: FEQ, UNICAMP, 1999. Tese de Doutorado – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1999.

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, pp.2469-2479, 1999.

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, pp.439-443, 2001.

BARTH, H.G., REGNIER, F.E., " High-Performance Gel Permeation Chromatography of Water-Soluble Cellulosics" Journal Chromatography, 192, pp.275-293, 1980.

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), pp.547-560, 2000.

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.

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, pp.295, 1993.

BUENO, M.I.M.S., "Determinação de Traços de Mercúrio em Fluxo Contínuo, por Emissão Atômica em Plasma de Hélio de Baixa Potência", Campinas: IQ, UNICAMP, 1990. Tese de Doutorado – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1990.

CAMPANA, S.P., SIGNINI, R., "Efeito de Aditivos na Desacetilação da Quitina", Polímeros: Ciência e Tecnologia, 11(4), pp.169-173, 2001.

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.

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.

CARVALHO, B.A., "Glossário de Sedimentos e Ecologia, 1981, apud PEREIRA, ELCY DE SOUZA, "Emprego de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia na Determinação de Cromo (III) e Cromo (VI) em Águas Naturais", Campinas: FEC, UNICAMP, 1998. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, 1998.

CAVALCANTE JR., C.L., "Separação de Misturas por Adsorção: dos Fundamentos ao Processamento em Escala Comercial", Tese submetida a Concurso Público para Professor Titular, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, 1998.

CAVALCANTE JR, C. L. e AZEVÊDO, D. C. S., "Adsorção em Peneiras Moleculares: um Novo Processo de Separação". Revista Engenharia – Fortaleza, 12, pp.61-66, 1995.

CESTARI, A.R., AIROLDI, C., "Chemisorption on Thiol-Silicas: Divalent Cations as a Function of pH and Primary Amines on Thiol-Mercury Adsorbed", Journal Colloid and Interface Science, 195, pp. 338-342, 1997.

CHEN, S., WILSON, D.B., "Genetic Engineering of Bacteria and their Potential for Hg(2+) Bioremediation", Biodegradation, 8, pp.97-103, 1997.

CHENG, K.L., UENO, K., IMAMURA, T., "Handbook of Organic Analytical Reagents", CRC Press, Boca Raton, FL, 1982.

CHIARLE, S., RATTO, M., ROVATTI, M., "Mercury Removal from Water by Ion Exchange Resins Adsorption", Water Research, 34(11), pp.2971-2978, 2000.

CHU, K.H., "Removal of Copper from Aqueous Solution by Chitosan in Prawn Shell: Adsorption Equilibrium and Kinetics", Journal of Hazardous Materials, B90, pp.77-95, 2002.

CHUI, V.W.D., MOK, K.W., NG, C.Y., LUONG, B.P., MA, K.K., "Removal and Recovery of Copper(II), Chromium(III), and Nickel(II) from Solutions Using Crude Shrimp Chitin Packed in Small Columns", Environmental International, 22, pp. 463-468, 1996.

CLARKSON, T.W., "Mercury: Major Issues in Environmental Health", Environmental Health Perspectives, 100, pp.31-38, 1992.

CLEARY D., THORNTON I., BROWN N., KARANTZIS G., DELVES T.T., WORTHINGTON S., "Mercury in Brazil", Nature, 369, pp.613-614, 1994.

COONEY, D.O., "Adsorption Design for Wastewater Treatment", Lewis Publishers, Londres, 190p, 1999.

COVAS, P.C., ALVAREZ L.W., ARGÜELLES-MONAL W., "The Adsorption of Mercuric Ions by Chitosan", Journal of Applied Polymer Science, 46, pp.1147-1150, 1992.

CRAVEIRO, A.A., CRAVEIRO, A.C., QUEIROZ, D.C., "Quitosana – A Fibra do Futuro", PADETEC, Fortaleza, Ceará, Brasil, 122p, 1999.

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), pp.76-78, 2003.

DENIZLI, A., KESENCI, K., ARICA, Y., ERHAN, P., "Dithiocarbamate-Incorporated Monosize Polystyrene Microspheres for Selective Removal of Mercury Ions", Reactive Functional Polymer, 44, pp.235-243, 2000.

DI IGLIA, R.A., "A Redução de Cr(VI) sobre Carbono Vítreo Reticulado: Ensaios Preliminares de sua Remoção Eletrolítica", Campinas: FEM, UNICAMP, Dissertação de Mestrado – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1997.

DUARTE, M.L., FERREIRA, M.C., MARVÃO, M.R., "A Statistical Evaluation of IR Spectroscopic Methods to Determine Degree of Acetylation of α-Chitin and Chitosan", Peter, M.G., Domard, A., Muzzarelli, R.A.A. (Eds.), University of Potsdam, pp.367-374, 2000.

DUFFUS, J.H., "Heavy Metals – A Meaningless Term", Chemistry International, 23(6), pp.163-167, 2001.

EL GHAOUTH, A., ARUL, J., PONNAMPALAM, R., BOULET, M., "Chitosan Coating Effect on Storability and Quality of Fresh Strawberries", Journal of Food Science, 56, pp.1618-1620, 1991.

EL GHAOUTH, A., PONNAMPALAM, R., CASTAIGNE, F., ARUL, J., "Chitosan Coating to Extend the Storage Life of Tomatoes", Hortscience, 27, pp.1016-1018, 1992.

EPA 7470, "Mercury in Liquid Waste (Manual Cold-Vapor Technique)", pp.1-6, 1994.

FADINI, P.S., JARDIM, W.F., "Is the Negro River Basin (Amazon) Impacted by Naturally Occurring Mercury", Science Total Environmental, 275, pp.71-82, 2001.

FORSTNER, U., WITTMANN, G.T.W., "Metal Pollution in the Aquatic Environment", Segunda Edição Revisada, Springer-Verlab, Berlin Heidelberg, New York, pp.120-135, 1983.

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.

FURUSAKI, E., UENO, Y., SAKAIRI, N., NISHI, N., TOKURA, S., "Facile Preparation and Inclusion Abiliti of a Chitosan Derivative Bearing Carboxymethyl-β-Cyclodextrin", Carbohydarate Polymers, 29, pp.29-34, 1996.

GASPAR, A.T.F.S., "Bioadsorção de Cromo em Algas Marinhas Utilizando Coluna Extratora", Campinas: FEQ, UNICAMP, 2003. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2003.

GRIGILON, L.B., "Modificação de Quitina e Quitosana por via Enzimática", Campinas: FEQ, UNICAMP, 2001. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2001.

GROSSE, D.W., "A Review of Alternative Treatment Processes for Metal Bearing Hazardous Waste Streams", Journal of Air Pollution Control Association, 36(5), pp.603-614, 1986.

GUIBAL, E., "Interactions of Metal Ions with Chitosan-Based Sorbents: A Review", Separations Purification Technology, 2003, (Article in Press).

GUZMAN, J., SAUCEDO, I., REVILLA, J., NAVARRO, R., GUIBAL, E., "Copper Sorption by Chitosan in the Presence of Citrate Ions: Influence of Metal Speciation on Sorption Mechanism and Uptake Capacities", International Journal Biological Macromolecules, 33, pp.57-63, 2003.

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, pp.209-216, 1997.

HAYASHI, A.M., "Remoção de Cromo Hexavalente Através de Processos de Biossorção em Algas Marinhas", Campinas: FEQ, UNICAMP, 2001. Tese de Doutorado – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2001.

HELFFERICH, F., "Ion Exchange", McGraw-Hill, Nova York, 1962.

HLADY, V. "Spectroscopic and Other Techniques for Studyng Adsorption of Bioproducts at Interfaces". In Interfacial Phenomena and Products. Marcel Dekker (Ed.), Nova York, Capítulo 9,1996.

HO, Y.S., MCKAY, G., "Correlative Biosorption Equilibria Model for a Binary Batch System", Chemical Engineering Science, 55, pp.817-825, 2000.

HORVAT, M., "In Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances, Baeyens, W. et. al., pp.1, 1996.

HSIEN, T.Y. e 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.

HUANG, C.P., BLAKENSHIP, D.W., "The Removal of Mercury(II) from Dilute Aqueous Solution By Activated Carbon", Water Research, 18(1), pp. 37-46, 1984

HUMENICK Jr, M.J., SCHOOR, J.L., "Improving Hg(II) Removal by Activated Carbon", Journal of Environmental Engineering Division: American Society of Civil Engineers, 100(EE6), pp.1249-1262, 1974.

IMERI, A.G., KNORR, D., "Efeect of Chitosan on Yield and Compositional Data of Carrot and Apple Juice", Journal of Food Science, 53, pp.1707-1709, 1988.

INOUE, K., BABA, Y., YOSHIZUKA, K., "Adsorption of Metal Ions on Chitosan and Crosslinked Copper(II)-Complexed Chitosan", Bulletin of Chemical Society Japan, 66, pp.2915-2921, 1993.

JARDIM, W.F., "Contaminação por Mercúrio: Fatos e Fantasias", Ciência Hoje, 41, 78, 1988.

JEON, C., HÖLL, W.H., "Chemical Modification of Chitosan and Equilibrium Study for Mercury Ion Removal", Water Research, 37, pp.4770-4780, 2003.

JHA, I.N., IYENGAR, L., RAO, A.V.S., "Removal of Cadmium Using Chitosan", Journal of Environmental Engineering, 114, pp.962-974, 1988.

JUANG, R.S., SHAO, H.J., "A Simplified Equilibrium Model for Sorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution on Chitosan", Water Research, 36, pp.2999-3008, 2002.

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), pp.97-105, 1997.

KNAULL, Z.J., HUDSON, S.M., CREBER, A.M.K., "Crosslinking of Chitosan Fibers with Dialdehydes: Proposal of a New Reaction Mechanism", Journal of Polymer Science – Part B – Polymer Physics, 37(11), pp.1079-1094, 1999.

KNORR, D., "Use of Chitinuous Polymers in Food-A Challenge in Food Research and Development", Food Technology, 38, pp.85-97, 1984.

KOENING, J.L. E KORMOS, D., "Quantitative Infrared Spectroscopic Measurements of Mixtures without External Calibration", Applied Spectroscopy, 33, pp.349-350, 1979.

KOYAMA, Y., TANIGUCHI, A., HUANG, C.P., BLAKENSHIP, D.W., "Studies on Chitin. X. Homogeneous Cross-linking of Chitosan for Enhanced Cupric Ion Adsorption", Journal of Applied Polymer Science, 31, pp.1951-1954, 1986.

KUDO A., MIYAHARA S., "A Case History: Minamata Mercury Pollution in Japan – From Loss of Human Lives to Decontamination", Water Science Technology, Vol. 23, pp.283-290, 1991.

KUMAR, M.N.V.R., "A Review of Chitin and Chitosan Applications", Reactive and Functional Polymers, 46, pp.1-27, 2000.

KURITA, K., SANNAN, T., IWAKURA,Y., "Studies on Chitin. VI. Binding of Metal Cations", Journal of Applied Polymer Science, 23, pp.511-515, 1979.

LANGMUIR, I., "The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids", Journal of American Chemistry Society, 30, pp.2263-2295, 1916.

LAWES, G. E JAMES, A.M., "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis", John Wiley & Sons, Nova York, 102p, 1987.

LEBEL J., MERGLER D., BRANCHES F., LUCOTTE M., AMORIM M., LARRIBEF, DOLBEC J., "Neurotoxic Effects of Low-Level Methymercury Contamination in the Amazonian Basin", Environmental Research Section, A 79, pp.20-32, 1998.

LEE, M.Y, LEE, S.H., SHIN, H.J., KAJIUCHI, T., YANG, J.W., "Characteristics of Lead Removal by Crab Shell Particles", Process Biochemistry, 33, pp.749-753, 1998.

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, pp.1879-1892, 2001.

LESTER, J.N., "Heavy metals in Waste and Sludge Treatment Process" Volume 2, J.N. Lester (Ed.), CRC Press INC., Nova York, pp.2, 1987.

LIU, C.Y., CHANG, H.T., HU, C.C., "Complexation Reactions in a Heterogeneous System", Inorganic Chimica Acta, 172, pp.151-158, 1990.

LONGSDON, G.S., SYMONS, J.M., "Mercury Removal by Conventional Water Treatment Techniques", Journal of American Water Works Association, 65, pp.554-561,1975.

MACURA, R., SUDER, B. J., WIGHTMAN, J. P., "Interaction of Heavy Metals With Chitin and Chitosan III Chromium", Journal of Applied Polymer Science, 27, pp.4827-4837, 1982.

MARK, H.F., BIKALES, N.M., OVERBERGER, C.G., MENGES, G., (Eds.), " Encyclopedia of Polymer Science and Engineering" Volume 1, John Wiley & Sons, Nova York, pp.20, 1985.

MARKEY, M.L., BOWMAN, M.L., BERGAMINE, M.V.W. (Eds.), "Chitin and Chitosan", Elsevier Applied Science, Londres, 713p,1989.

MCAULIFFE, C.A., "The Chemistry of Mercury", University of Manchester, Institute of Science and Technology, 1977.

MCKAY, G., "Use of Adsorbents for the Removal of Polluants from Wastewaters" CRC Press, Londres, 186p, 1996.

MCKAY, G., BLAIR, H.S., GRANT, S., "Desorption of Copper from a Copper-Chitosan Complex", Journal Chemical Technology Biotechnology, 40, pp.63-74, 1987.

MICARONI, R.C.C.M., BUENO, M.I.M.S., JARDIM, W.F., "Compostos de Mercúrio. Revisão dos Métodos de Determinação, Tratamento e Descarte", 23(4), Química Nova, pp.487-495, 2000.

MONTEIRO Jr., O.A.C., AIROLDI C., "Some Studies of Crosslinking-Glutaraldehyde Interaction in a Homogeneous System", International Journal of Biological Macromolecules, 26, pp.119-128, 1999.

MOORE, J.W., RAMAMOORTHY, S., "Heavy Metals in Natural Waters – Applied Monitoring and Impact Assessment", Springer-Verlag, Nova York, pp.123-160, 1984.

MOTHÉ, C.G., AZEVEDO, A.D., "Análise Térmica de Materiais", iEditora, São Paulo, 299p, 2002.

MUZZARELLI, R.A.A. "Human Enzimatic Activiites Related to the Therapeutical Administration of Chitin Derivatives", Cellular and Molecular Life Sciences, 53, pp.131-140, 1997.

NAKATSUKA, S., ANDRADY, A.L., "Permeability of Vitamin B-12 in Chitosan Membranes. Effect of Crosslinking and Blending with Poly(vinyl alcohol) on Permeability", Journal of Applied Polymer Science, 44, pp.17-28, 1992.

NG., J.C.Y., CHEUNG, W.H., MCKAY, G., "Equilibrium Studies of the Sorption of Cu(II) Ions onto Chitosan", Journal of Colloid and Interface Science, 255, pp.64-74, 2002.

NGAH, W.S.W., ENDUD, C.S., MAYANAR, R., "Removal of Copper(II) Ions from Aqueous onto Chitosan and Crosslinked Chitosan Beads", Reactive & Functional Polymers, 50, pp181-190, 2002.

NRIAGU, J.O., PFEIFFER W.C., MALM O., SOUZA C.M.N., MIERLE G., "Mercury Pollution in Brazil", Nature, 356, pp.389, 1992.

Ö., GENÇ, SOYSAL, L., BAYRAMOGLU, G, ARICA, M.Y, BETKAS, S., "Procion Green H-4G Imobilized Poly(hydroxyethylmethacrylate/chitosan) Composite Membranes for Heavy Metal Removal", Journal of Hazardous Materials, 3963, pp.1-15, 2003. (Article in Press).

OLSEN, R., SCHWARTZMILLER, D., WEPPNER, W., WINANDY, R., G, "Chitin and Chitosan: Sources, Chemistry, Biochemistry, Physical Properties and Applications", Skjak-Brack, T.Anthonsen, P.A. Sanford (Eds.), Elsevier Applied Science, Nova York, 1989.

ONSOYEN, E. e SKAUGRUD, O., "Metal Recovery Using Chitosan", Journal Chemical Technology Biotechnology, 49, pp.395-404, 1990.

ÖZER, A., EKIZ, H.I., ÖZER, D., KUTSAL, T., CAGLAR, A., "A Staged Purification Process to Remove Heavy Metal Ions from Wastewater Using *Rhizopus arrhizus*", Process Biochemistry, 32, pp.319-326, 1997.

PERRY, R.H., "Perry's Chemical Engineers' Handbook", Seção 16-30, 1999.

PORTARIA 1469, "Ministério da Saúde", pp1-17, 29 de dezembro de 2000.

RAYMOND, L., MORIN, F.G. e MARCHESSAULT, R.H., "Degree of Deacetilation of Chitosan using Conductimetric Titration and Solid-State NMR", Carbohydrate Research, 246, pp.331-336, 1993.

RINAUDO, M., MILAS, M., DUNG, P.L., "Characterization of Chitosan. Influence of Ionic Strength and Degree of Acetylation on Chain Expansion", International Journal Biological Macromolecules, 15, pp.281-285, 1993.

RITTER, J.A., BIBLER, J.P., "Removal of Mercury from Waste Water: Large-Scale Performance of an Ion Exchange Process", Water Science Technology, 25, pp.165-172, 1992.

ROBERTS GAF E TAYLOR, K.E., "The Formation of Gels by Reactions of Chitosan with Glutaraldehyde", Makromolecules Chemical, 190, pp.951-960, 1989.

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 Chemical Research, 32, pp.2170-2178, 1993.

RWAN, J., WU, J., "Deacidification of Grapefruit Juice with Chitosan", Food Science, 23, pp.509-519, 1996.

SAG, Y., AKTAY, Y., "Application of Equilibrium and Mass Transfer Models to Dynamic Removal of Cr(VI) Ions by Chitin in Packed Column Reactor", Process Biochemistry, 36, pp.1187-1197, 2001.

SAGLAM, A., YALCHINKAYA, Y., DENIZLI, A., ARICA, M.Y., GENC, Ö., BEKTAS, S., "Biosorption of Mercury by Carboxymethylcellulose and Immobilizes *Phanerochaete chrysosporium*", Microchemical Journal, 71, pp.73-81, 2002.

SANDFORD, P.A., "Chitosan: comercial uses and potential applications". In: Chitin and Chitosan, Skjaek-Braek, G. Anthonsen, T. Sandford, P. (Eds.), Elsevier Applied Science, pp.51-69, 1989.

SHAH, R., DEVI, S., "Preconcentration of Mercury(II) on Dithizone Anchored Poly(vinyl pyridine) support", Reactive Functional Polymer, 31, pp.1-9, 1996.

SIMIONESCU, A., SIMIONESCU, D., DEAC, R., "Lysine-Enhanced Glutaraldehyde Crosslinking of Collagenous Biomaterials", Journal of Biomedical Materials Research, 25, pp.1495-1505, 1991.

SNELL, F.D., SNELL, C.T., SNELL, C.A., "Colorimetric Methods of Analysis, Including Photometric Methods", Volume IIA, D. Van Nostrand Company, pp.39-41, 1959.

STUMM, W., "Chemistry of the Solid-Water Interface", John Wiley & Sons, Nova York, 1992.

TONHI, E., "Obtenção e Caracterização de Blendas Colágeno: Quitosana para Utilização como Biomaterial", São Carlos: IQ, USP, 1999. Dissertação de Mestrado – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 1999.

TSAIH, M.L., CHEN, R.H., "Molecular Wight Determination of 83% Degree of Decetylation Chitosan with Non-Gaussian and Wide Range Distribution by High-Performance Size Exclusion Chromatography and Capillary Viscometry",,Journal Applied Polymer Science, 71, pp.1905-1913, 1999.

TSIGOS, I., MARTINOU, A., KAFETZOPOULOS, D., BOURIOTIS, V., "Chitin Deacetylases: New, Versatile Tools in Biotechnology", Trends in Biotechnology, 18(7), pp.305-312, 2000.

WANG, G., "Inhibition and Inactivation of Five Species of Foodborne Pathogens by Chitosan", Journal Food Protection, 55, pp.916-919, 1992.

WASE, J., FORSTER, C., "Biosorbents for Metal Ions", Taylor & Francis Ltda, Londres, 238p, 1997.

WEI, Y.C., HUDSON, S.M., MAYER, J.M., KAPLAN, D.L., "The Crosslinking of Chitosan Fibers", Journal Polymers Science – Part A: Polymers Chemistry, 30, pp.2187, 1992.

WINTERINGHAM, F.P.W., "Mercury Contamination in Man and his Environment", Capítulo 1, Technical Reports Series, N° 137, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1972.

WORKSHOP – AVALIAÇÃO GLOBAL DO MERCÚRIO, "A Influência da Indústria de Cloro-Soda na Baixada Santista: Visão do Trabalhador", São Paulo – Brasil – 20 e 21 de fevereiro de 2002.

WORLD HEALTH ORGANIZATION, Environmental Health Criteria 86, "Mercury – Environmental Aspects", Gêneva, 1986.

WU, F.C., TSENG, R.L., JUANG, R.S., "Kinetic Modeling of Liquid-Phase Adsorption of Reactive Dyes and Metal Ions on Chitosan", Water Research, 35(3), pp.613-618, 2001.

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.

ZENG, X., RUCKENSTEIN, E., "Control of Pore Size in Macroporous Chitosan and Chitin Membranes", Industrial Engineering Chemical Research, 35, pp.4169-4175, 1996.

http://www.unep.org/unep/gpa/pol2a10.htm (Acessada em 10/04/03)

http://www.geotrack.hpg.ig.com.br/pnov019.htm (Acessada em 10/04/03)