



**FERNANDA CONDI DE GODOI**

**“MEMBRANA DENSA DE QUITOSANA CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE  
COBRE: CARACTERIZAÇÃO E POSSÍVEIS APLICAÇÕES”**

**Campinas**

**2013**





**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**FERNANDA CONDI DE GODOI**

**“MEMBRANA Densa DE QUITOSANA CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE  
COBRE: CARACTERIZAÇÃO E POSSÍVEIS APLICAÇÕES”**

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. D<sup>ra</sup> Marisa Masumi Beppu

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

Este exemplar corresponde a versão final da Tese de doutorado em Engenharia Química defendida por Fernanda Condi de Godoi em 06 de Fevereiro de 2013.

  
Prof. Dr<sup>ª</sup>. Marisa Masumi Beppu - Orientadora

**CAMPINAS**

**2013**

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

G547m Godoi, Fernanda Condi de  
Membrana densa de quitosana contendo nanopartículas de cobre: caracterização e possíveis aplicações / Fernanda Condi de Godoi. --Campinas, SP: [s.n.], 2013.

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

1. Quitosana. 2. Nanopartículas. 3. Adsorção. 4. Quitosana - Secagem. I. Beppu, Marisa Masumi, 1975-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Chitosan membrane containing copper nanoparticles: characterization and possible applications

Palavras-chave em Inglês: Chitosan, Nanoparticles, Adsorption, Chitosan - Drying

Área de concentração: Engenharia de Processos

Titulação: Doutora em Engenharia Química

Banca examinadora: Diana Cristina Silva de Azevedo, Sérgio Paulo Campana Filho, Meuris Gurgel Carlos da Silva, Ângela Maria Moraes

Data da defesa: 06-02-2013

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

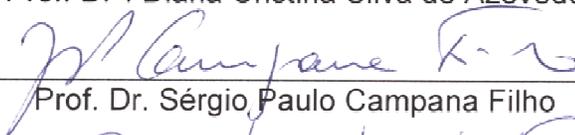
Tese de Doutorado defendida por Fernanda Condi de Godoi e aprovada em 06 de Fevereiro de 2013 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr<sup>a</sup>. Marisa Masumi Beppu - Orientadora



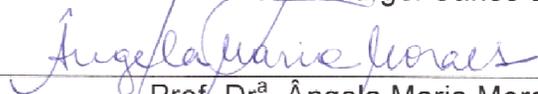
Prof. Dr<sup>a</sup>. Diana Cristina Silva de Azevedo



Prof. Dr. Sérgio Paulo Campana Filho



Prof. Dr<sup>a</sup>. Meuris Gurgel Carlos da Silva



Prof. Dr<sup>a</sup>. Ângela Maria Moraes



*Ao meu querido esposo Adriano  
e à minha filha Mariana.*



## AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que acompanharam o desenvolvimento deste trabalho:

- toda minha família, especialmente meu marido pelo incentivo em todas as etapas.
- Prof.<sup>a</sup> Marisa Masumi Beppu, pela orientação, dedicação e confiança depositada em todas as etapas.
- Prof.<sup>a</sup> Maria Aparecida Silva (UNICAMP), pela disponibilização do equipamento DVS.
- Prof. Éric Guibal (École des Mines d'Alés, França) pela disponibilização de seu laboratório e orientação durante o estudo da adsorção de Cr(VI) e V(V).
- Prof. Enrique Rodrigues-Castellón (Universidade de Málaga, Espanha), pela colaboração na etapa de caracterização das amostras.
- Professores que compuseram as bancas dos exames de Qualificação I (Sandra Cristina dos Santos Rocha e Sônia Maria Alves Bueno) e Qualificação II (Cláudio Airoidi e Liliane Maria Ferrareso Lona), pelas valiosas sugestões.
- Rodrigo Balloni Rabelo pela constante colaboração durante a realização dos experimentos.
- Caroline Bertagnolli pela colaboração durante a realização dos experimentos de adsorção no laboratório da École des Mines d'Alés, França.
- Colegas de laboratório do LEQUIP.
- Funcionários e amigos da FEQ.
- Equipe do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

A CAPES (bolsa de doutorado sanduíche, processo: 457511-3), CNPQ (bolsa de doutorado, processo: 142247/2009-0) e UNICAMP.



## RESUMO

Dentre os biopolímeros que têm maior capacidade em formar complexos metálicos, a quitosana (QUI) ocupa posição de destaque. Os materiais feitos de quitosana-metal podem ter aplicações em diferentes campos, tais como: na engenharia ambiental, na medicina, na catálise e até no desenvolvimento de biosensores. A quitosana pode atuar como um agente redutor e estabilizante de nanopartículas metálicas. O presente estudo aborda o tema que envolve o estudo de nanopartículas metálicas tendo como suporte quitosana. Escolheu-se como metal o cobre, pois a adsorção deste pela quitosana já é bem conhecida pela comunidade científica. Neste contexto, objetivou-se: (1) Sintetizar e caracterizar membrana QUI contendo nanopartículas de cobre; (2) avaliar o comportamento higroscópico e a (3) influência da presença de nanopartículas de cobre na adsorção de Cr(VI) e V(V) em membrana QUI. As nanopartículas de cobre foram sintetizadas pela reação de oxi-redução entre os cátions Cu(II), adsorvidos previamente à membrana de quitosana, e o agente redutor NaBH<sub>4</sub>. Verificou-se, por meio da técnica Espectroscopia de Absorção de Raios X Dispersiva (DXAS), que ao final do processo de redução as espécies de cobre eram compostas por 63% de Cu(0) e 37% de Cu(I). O comportamento higroscópico das membranas de quitosana com e sem cobre foi avaliado por curvas isotérmicas (25 °C) de sorção de água em equipamento DVS. As curvas foram analisadas pelo Modelo GAB e pela teoria de Zimm-Lundberg. De acordo com a segunda teoria, a formação de “clusters” de água ocorre para umidade relativa > 60% na estrutura das membranas testadas. A obtenção da curva isotérmica sob atmosfera de ar sintético mostrou que a quitosana previne ou retarda a oxidação do cobre. Além disso, avaliou-se o efeito do cobre na adsorção de Cr(VI) e V(V) em membrana de quitosana, por meio de curvas cinéticas e isotérmicas (pHs 4 e 6) e ensaios de caracterização (XPS, FTIR, EDX, ESEM e TEM). Diferentemente do Cr(VI), o comportamento cinético para o V(V) foi caracterizado pelo período de difusão interna. Para as membranas com cobre, observou-se existência de dois sítios de adsorção associados a: (1) reações de oxi-reduções entre os pares Cr(VI)/Cu(I) ou Cu(0) e V(V)/Cu(I) ou Cu(0) e (2) atração eletrostática entre os ânions cromato/vanadato e a quitosana. Nas melhores condições testadas (pH=4), a membrana com cobre apresentou capacidade máxima de adsorção igual a 4,36 e 12,2 mmol g<sup>-1</sup> para a adsorção de Cr(VI) e V(V), respectivamente, segundo o modelo de Langmuir Duplo-sítio. A membrana de quitosana com nanopartículas de cobre mostrou-se um produto com promissora aplicação como adsorvente em soluções de Cr(VI) e V(V).

Palavras-chave: quitosana, nanopartículas de cobre, comportamento higroscópico, adsorção, Cr(VI), V(V).



## ABSTRACT

Among the biopolymers that have better capacity to form metal complexes, chitosan (CHI) occupies a prominent position. Materials made from chitosan-metal may have applications in different fields such as: engineering environment, medicine, catalysis and even the development of biosensors. Chitosan can act as a reducing agent and stabilizer for metal nanoparticles. The present study reports about the study of metal nanoparticles supported by chitosan. The objectives can be summarized as follows: (1) to synthesize and characterize membrane CHI containing copper nanoparticles, (2) to explore the hygroscopic behavior and (3) the influence of the presence of copper nanoparticles in the adsorption of Cr(VI) and V(V) on CHI membrane. Copper nanoparticles were synthesized by oxidation-reduction reaction between Cu(II), previously adsorbed on CHI membrane and the reducing agent NaBH<sub>4</sub>. It was found, by DXAS technique, that the copper species were composed of 63% Cu(0) and 37% Cu(I) after the reduction process. The hygroscopic behavior of CHI membrane, with and without copper, was evaluated by isotherms (25 °C) of water sorption in DVS equipment. The curves were analyzed by the GAB model and the theory of Zimm-Lundberg. According to the second theory, the formation of water clusters occurs at relative humidity > 60%. The attainment of isothermal curve under synthetic air atmosphere showed that chitosan prevents or delays the oxidation of copper. In addition, we evaluated the effect of copper on the adsorption of Cr(VI) and V(V) on CHI membrane by means of kinetic/isothermal (pH 4 to 6) curves and laboratory characterization (XPS, FTIR, EDX, ESEM and TEM). Differently of Cr(VI), the kinetic behavior for V(V) was characterized by internal diffusion. For membranes with copper it was observed the existence of two adsorption sites that were associated with: (1) redox reactions between pairs Cr(VI)/Cu(I) or Cu(0) and V(V)/Cu(I) or Cu(0) and (2) electrostatic attraction between the anions chromate/vanadate and chitosan. Under the best conditions tested (pH = 4), the membrane with copper showed maximum adsorption capacity equal to 4.36 and 12.2 mmol g<sup>-1</sup> for the adsorption of Cr(VI) and V(V), respectively, according to the Bi-site Langmuir model. The CHI membrane with copper nanoparticles can be a promising product with application as an adsorbent for Cr(VI) and V(V) metallic solutions.

Key words: chitosan, copper nanoparticles, hygroscopic behaviour, adsorption, Cr(VI), V(V).



# ÍNDICE

AGRADECIMENTOS.....	ix
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xiii
ÍNDICE.....	xv
LISTA DE FIGURAS.....	xxiii
LISTA DE TABELAS.....	xxxiii
NOMENCLATURA.....	xxxvii
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	41
1.1 Justificativa e relevância.....	41
1.2 Objetivos.....	44
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	45
2.1 Quitosana.....	45
2.2 Quitosana como Adsorvente de Íons Metálicos.....	49
2.2.1 Mecanismos de interação quitosana-íon metálico.....	49
2.2.2 Avaliação da eficiência de adsorção de íons metálicos em quitosana.....	50
2.2.2.1 Cinéticas de adsorção.....	50
2.2.2.2 Isotermas de adsorção.....	52



2.2.3 Adsorção de Cu(II) em quitosana.....	57
2.2.4 Adsorção de Cr(VI) em quitosana .....	60
2.2.5 Adsorção de V(V) em quitosana .....	64
2.3 Quitosana como suporte para nanopartículas metálicas .....	67
2.3.1 Mecanismos de formação de nanopartículas metálicas tendo como suporte matrizes poliméricas .....	70
2.3.2 Comportamento químico do agente redutor borohidreto de sódio.....	72
2.4 Comportamento higroscópico.....	73
2.4.1 Isotermas de sorção de água.....	73
2.4.2 Modelo de Guggenheim-Anderson-de Boer e Teoria de Zimm e Lundberg aplicados as Isotermas de sorção de água.....	75
<b>CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>77</b>
3.1 Preparo de solução de quitosana .....	78
3.2 Preparo de membranas densas de quitosana .....	78
3.3 Adsorção de Cu(II) às membranas densas de quitosana .....	78
3.4 Acompanhamento da síntese de nanopartículas de cobre em membrana densa de quitosana .....	79
3.5 Síntese de nanopartículas de cobre em membrana densa de quitosana.....	81
3.5.1 Produção de nanopartículas de cobre em membrana de quitosana sob atmosfera ambiente – MÉTODO I .....	81
3.5.2 Produção de nanopartículas de cobre em membrana de quitosana sob atmosfera inerte – MÉTODO II .....	82



3.6 Comportamento higroscópico da membrana QUI-RED* .....	82
3.7 Influência das nanopartículas de cobre na adsorção de Cr(VI) e V(V) em membrana densa de quitosana .....	83
3.7.1 Experimentos de Adsorção de Cr(VI) e V(V) .....	83
3.7.2 Ensaios de caracterização antes/após adsorção de Cr(VI) e V(V) .....	85
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	89
4.1 Acompanhamento do processo de redução dos íons de Cu(II) adsorvidos em membrana de quitosana.....	89
4.2 Comportamento higroscópico da membrana QUI-RED* .....	93
4.3 Estudo da adsorção de Cr(VI) e V(V) em membrana densa de quitosana contendo nanopartículas de cobre .....	98
4.3.1 Estudo cinético.....	98
4.3.2 Estudo de equilíbrio (Isotermas de Adsorção).....	102
4.3.3 Avaliação da mudança de pH da solução de adsorvato após adsorção .....	111
4.3.4 FTIR-ATR .....	113
4.3.5 Difração de Raios X.....	115
4.3.6 ESEM-EDX .....	116
4.3.7 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	122
4.3.8 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios (XPS).....	124
4.4 Discussão final .....	140



CAPÍTULO 5 - CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	145
5.1 Conclusão .....	145
5.2 Sugestões para trabalhos futuros .....	146
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	147
APÊNDICE A .....	155



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Evolução do número de publicações para cada ano (de 1993 a 2012) relacionadas ao tema: nanopartículas de metais. Fonte: <i>Web of Science</i> <sup>®</sup> (pesquisa realizada em 07/02/2013).....	42
Figura 1.2: Interesse em elementos específicos Cu, Au, Ag, Fe, Pt, Pd e Zn na preparação de nanopartículas metálicas. Fonte: <i>Web of Science</i> <sup>®</sup> (pesquisa realizada em 07/02/2013).....	42
Figura 2.1: Estrutura molecular da quitina e quitosana. Fonte: Pillai <i>et al.</i> , 2009.....	46
Figura 2.2: Porcentagem de grupos amino protonados da quitosana em função do pH. Fonte: Navarro <i>et al.</i> , 2003. ....	47
Figura 2.3: Tipos de isotermas de adsorção. Fonte: McCabe <i>et al.</i> , 2001.....	55
Figura 2.4: Complexo formado pelo Cu(II) adsorvido em quitosana, segundo Dormard (1987). Fonte: Domard, 1987.....	58
Figura 2.5: Complexo formado pelo Cu(II) adsorvido em quitosana, segundo Rhazi e colaboradores (2002 <sup>b</sup> ).....	59
Figura 2.6: Diagrama de especiação para o sal sulfato de cobre, $[Cu^{2+}]$ e $[SO_4^{2-}] = 1,57$ mmol/L segundo o <i>software</i> HYDRA.....	59
Figura 2.7: Diagrama de especiação para o cromo hexavalente: (a) apresentado por Tandon e colaboradores (1984), citado por Kotas e Stasicka (2000), (b) obtido por Brito <i>et al.</i> (1997) para $[Cr(VI)]_0 = 50$ mmol L <sup>-1</sup> e (c) obtido por Lee <i>et al.</i> (2005) usando-se o <i>software</i> MINTEQA2/PRODEFA2 <sup>3</sup> .....	61
Figura 2.8: Mecanismos de adsorção de Cr(VI) em biomassa segundo Park e colaboradores (2005). ....	62
Figura 2.9: Porcentagem de remoção de cromo por quitosana em função do pH obtida por: (a) Bosinco <i>et al.</i> (1998) e (b) Rojas <i>et al.</i> (2005).....	63



Figura 2.10: Diagrama de predominância do V(V) em função do pH. Fonte: Baes e Mesmer, 1976. ....	65
Figura 2.11: Isoterma de adsorção considerando-se a quantidade de vanádio total, decavanadato e polivanadato, para os pHs: 3, 4,5, 5,2 e 6. Fonte: Guzmán <i>et al.</i> , 2002. ....	66
Figura 2.12: Representação sistemática da formação de nanopartículas metálicas em matrizes poliméricas: (A) nucleação e (B) crescimento de partícula por processo eletroquímico, ad = adsorvido. Fonte: Wagner <i>et al.</i> , 2008. ....	71
Figura 2.13: Isoterma de sorção generalizada. Fonte: Labuza, 1968. ....	74
Figura 3.1: Fluxograma das etapas realizadas neste estudo. ....	77
Figura 3.2: Curva cinética de adsorção de Cu(II) em membrana QUI. ....	79
Figura 3.3: Representação esquemática da linha DXAS do LNLS. Fonte: Cezar <i>et al.</i> , 2010. ...	80
Figura 3.4: (A) Configuração experimental aplicada para a realização das medidas DXAS e (B) visualização do porta-amostra. ....	81
Figura 3.5: Fluxograma referente ao estudo da influência das nanopartículas de cobre na adsorção de Cr(VI) e V(V) em membrana densa de quitosana. ....	83
Figura 4.1: Espectros de absorção de raios-x na região XANES registrados durante o experimento DXAS. ....	89
Figura 4.2: Espectros XANES (coluna da esquerda) obtidos para o primeiro e último minuto do experimento DXAS; e os compostos de referência: CuSO <sub>4</sub> , CuO, Cu <sub>2</sub> O e Cu metálico. Coluna da direita – primeira derivada dos respectivos espectros XANES. ....	91
Figura 4.3: Espectros XANES (linha pontilhada) registrados para o (A) primeiro e (B) último minuto do experimento DXAS com as respectivas curvas de ajuste (linha contínua) obtidas por meio de combinação linear entre os espectros padrões. ....	92



Figura 4.4: Evolução das composições do Cu adsorvido em membrana QUI durante o experimento DXAS. ....	92
Figura 4.5: Ajuste do modelo GAB às isotermas de adsorção de água para membrana QUI e membrana QUI-RED*, sob atmosfera inerte de N <sub>2</sub> . ....	93
Figura 4.6: N <sub>c</sub> em função da atividade de água, 25 °C. ....	96
Figura 4.7: Membrana QUI-RED*: (A) antes e (B) após o ensaio em equipamento DVS, (C) antes e (D) após exposição à umidade ambiente. ....	97
Figura 4.8: Espectros XANES (linha pontilhada) registrados para as membranas QUI-RED* com as respectivas curvas de ajuste (linha contínua) obtidas por meio de combinação linear entre os espectros padrões: (A) antes e (B) após exposição ambiente. ....	97
Figura 4.9: Modelos (A) pseudo-primeira e (B) pseudo-segunda ordem aplicados aos dados cinéticos de adsorção de Cr(VI) em membranas QUI e QUI-RED. ....	98
Figura 4.10: Modelo de difusão interna aplicado aos dados cinéticos de adsorção de V(V) em membranas (A) QUI e (B) QUI-RED. ....	101
Figura 4.11: Modelos de Langmuir e Langmuir Duplo-sítio aplicados aos dados isotérmicos de adsorção de Cr(VI) em membranas (a) QUI e (b) QUI-RED. ....	102
Figura 4.12: Modelos de Langmuir e Langmuir Duplo-sítio aplicados aos dados isotérmicos de adsorção de V(V) em membranas (A) QUI e (B) QUI-RED. ....	103
Figura 4.13: Modelo de Freundlich aplicado aos dados isotérmicos de adsorção de Cr(VI) em membranas (A) QUI e (B) QUI-RED. ....	105
Figura 4.14: Modelo de Freundlich aplicado aos dados isotérmicos de adsorção de V(V) em membranas (A) QUI e (B) QUI-RED. ....	105
Figura 4.15: Modelo de Langmuir-Freundlich aplicado aos dados isotérmicos de adsorção de Cr(VI) em membranas (A) QUI e (B) QUI-RED. ....	107



Figura 4.16: Modelo de Langmuir-Freundlich aplicado aos dados isotérmicos de adsorção de V(V) em membranas (A) QUI e (B) QUI-RED. ....	107
Figura 4.17: pH final medido para cada ponto da isoterma de adsorção em função da concentração inicial da solução de adsorvato: (A) pH0=4, Cr-QUI e Cr-QUI-RED; (B) pH0=6, Cr-QUI e Cr-QUI-RED; (C) pH0=4, V-QUI e V-QUI-RED; (D) pH0=6, V-QUI e V-QUI-RED.....	112
Figura 4.18: Espectros FTIR-ATR obtidos para as membranas: (A1) QUI-Cu(II), (A2) QUI-RED, (B1) Cr-QUI-pH4, (B2) Cr-QUI-RED-pH4, (C1) V-QUI-pH4 e (C2) V-QUI-RED-pH4.....	114
Figura 4.19: Difractogramas de Raios X obtidos para as membranas: (A1) QUI-Cu(II), (A2) QUI-RED, (B1) Cr-QUI-pH4, (B2) Cr-QUI-RED-pH4, (C1) V-QUI-pH4 e (C2) V-QUI-RED-pH4. ....	115
Figura 4.20: Imagens das superfícies das membranas (A e C) QUI-Cu(II) e (B e D) QUI-RED obtidas pela técnica ESEM, com ampliações de (A e B) 3000 e (C e D) 500 vezes do tamanho original. ....	117
Figura 4.21: ESEM-EDX da superfície da membrana QUI-RED destacando-se as áreas A (em vermelho, menor concentração de cristalitos) e B (em amarelo, maior concentração de cristalitos). ....	118
Figura 4.22: Imagens da seção transversal das membranas (A) QUI-Cu(II) e (B) QUI-RED obtidas pela técnica ESEM com seus respectivos perfis de concentração e mapeamento das espécies de Cu em (C) e (D). ....	119
Figura 4.23: Imagens das superfícies das membranas (A) Cr-QUI-pH4 e (B) Cr-QUI-RED-pH4 obtidas pela técnica ESEM com ampliação de 3000 vezes do tamanho original.....	120
Figura 4.24: ESEM-EDX da superfície da membrana Cr-QUI-RED-pH4 destacando-se as áreas A (em vermelho, menor concentração de cristalitos) e B (em amarelo, maior concentração de cristalitos). ....	121
Figura 4.25: Imagens da superfície obtidas para as membranas (A) V-QUI-pH4 e (B) V-QUI-RED-pH4 pela técnica ESEM com ampliação de 3000 vezes do tamanho original.....	122



Figura 4.26: (A) e (B) Micrografias TEM obtidas em uma escala de 100 e 6 nm, respectivamente. ....	123
Figura 4.27: Difratoograma de elétrons para as membranas (A) QUI-RED, (B) Cr-QUI-RED-pH4 e (C) V-QUI-RED-pH4. ....	124
Figura 4.28: (A) Deconvolução do espectro de XPS Cu 2p e (B) espectro Auger da transição Cu LMM para a membrana QUI-RED.....	126
Figura 4.29: Gráfico de Wagner para o Cu 2p <sub>3/2</sub> – Membrana QUI-RED. ....	127
Figura 4.30: Deconvoluções dos espectros de XPS C 1s, N 1s e O 1s para a membrana QUI-RED.....	129
Figura 4.31: Deconvolução do espectro de XPS Cu 2p para as membranas (A) Cr-QUI-RED-pH4 e (B) Cr-QUI-RED-pH6 e (C) seus respectivos espectros Auger da transição Cu LMM...	132
Figura 4.32: Gráfico de Wagner para o Cu 2p – Membrana QUI-RED após adsorção de Cr(VI), pHs 4 e 6. ....	133
Figura 4.33: Deconvolução do espectro de XPS Cr 2p para as membranas: (1) Cr-QUI-RED-pH4, (2) Cr-QUI-RED-pH6 e (3) Cr-QUI-pH4. ....	134
Figura 4.34: Deconvoluções dos espectros de XPS C 1s, N 1s e O 1s para as membranas: (1) Cr-QUI-RED-pH4, (2) Cr-QUI-RED-pH6, (3) Cr-QUI-pH4 e (4) Cr-QUI-pH6. ....	136
Figura 4.35: Deconvolução do espectro de XPS V 2p para as membranas: V-QUI-RED-pH4, V-QUI-RED-pH6, V-QUI-pH4 e V-QUI-pH6. ....	139
Figura 4.36: Deconvoluções dos espectros de XPS C 1s, N 1s e O 1s para as membranas: (1) V-QUI-RED-pH4, (2) V-QUI-RED-pH6, (3) V-QUI-pH4 e (4) V-QUI-pH6.....	140



## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Exemplos de aplicações da quitosana.....	48
Tabela 2.2: Valores de $qm$ e $kL$ retirados da literatura, obtidos para adsorção de Cr(VI) em quitosana. ....	64
Tabela 4.1: Parâmetros GAB para as membranas QUI e QUI-RED* . ....	94
Tabela 4.2: Parâmetros cinéticos e coeficientes de regressão (R <sup>2</sup> ) aplicados aos dados de adsorção de Cr(VI) em membranas QUI e QUI-RED. ....	99
Tabela 4.3: Parâmetros cinéticos de difusão interna e coeficientes de regressão (R <sup>2</sup> ) aplicados aos dados de adsorção de V(V) em membranas QUI e QUI-RED com os respectivos valores de coeficientes de difusão D <sub>s</sub> . ....	101
Tabela 4.4: Parâmetros isotérmicos do modelo de Langmuir e coeficientes de regressão (R <sup>2</sup> ) aplicados aos dados de adsorção de Cr(VI) e V(V) em membranas QUI e QUI-RED. ....	103
Tabela 4.5: Parâmetros isotérmicos do modelo Langmuir Duplo-sítio e coeficientes de regressão (R <sup>2</sup> ) aplicados aos dados de adsorção de Cr(VI) e V(V) em membranas QUI e QUI-RED. ....	104
Tabela 4.6: Parâmetros isotérmicos do modelo de Freundlich e coeficientes de regressão (R <sup>2</sup> ) aplicados aos dados de adsorção de Cr(VI) e V(V) em membranas QUI e QUI-RED. ....	106
Tabela 4.7: Parâmetros isotérmicos do modelo Langmuir-Freundlich e coeficientes de regressão (R <sup>2</sup> ) aplicados aos dados de adsorção de Cr(VI) e V(V) em membranas QUI e QUI-RED. ....	108
Tabela 4.8: Valores de $\Delta G^0$ calculados para os pares eletrônicos Cr(aq) <sup>6+</sup> /Cu(s) <sup>0</sup> , V(aq) <sup>5+</sup> /Cu(s) <sup>0</sup> , Cr(aq) <sup>6+</sup> /Cu(s) + 1 e V(aq) <sup>5+</sup> /Cu(s) + 1. ....	111
Tabela 4.9: Atribuições dos picos deconvolucionados com base em suas energias de ligação (BE) e concentrações atômicas (AR) para a membrana QUI-RED. ....	125



Tabela 4.10: Parâmetros eletrônicos do C 1s, N 1s e O 1s – Quitosana pura (valores fornecidos pela literatura).....	128
Tabela 4.11: Parâmetros eletrônicos do C 1s, N 1s e O 1s – Quitosana com Cu(II) adsorvido (valores fornecidos pela literatura).....	129
Tabela 4.12: Atribuições dos picos deconvolucionados com base em suas energias de ligação (BE) e concentrações atômicas (CA) para as membranas Cr-QUI-pH4, Cr-QUI-RED-pH4 e Cr-QUI-RED-pH6.....	130
Tabela 4.13: Valores de $I_{satIpp}$ , $\alpha$ e $0'$ e CuI(%) calculados para as membranas QUI-RED, Cr-QUI-RED-pH4 e Cr-QUI-RED-pH6. ....	131
Tabela 4.14: Atribuições dos picos deconvolucionados com base em suas energias de ligação (BE), e concentrações atômicas (CA) para as membranas QUI-RED.....	138



## NOMENCLATURA

$m$	Massa	g
$V$	Volume	L
$t$	Tempo	min
$C_t$	Concentração em função de $t$	mmol L <sup>-1</sup>
$C_0$	Concentração inicial	mmol L <sup>-1</sup>
$q_e$	Capacidade de adsorção no equilíbrio e no tempo $t$	mmol g <sup>-1</sup>
$q_t$	Capacidade de adsorção no tempo $t$	mmol g <sup>-1</sup>
$k_1$	Constante cinética de primeira ordem	min <sup>-1</sup>
$k_2$	Constante cinética de segunda ordem	g (mmol min) <sup>-1</sup>
$k$	Constante taxa constante de difusão interna	mmol (g min <sup>1/2</sup> ) <sup>-1</sup>
$q_m$	Capacidade máxima de adsorção	mmol g <sup>-1</sup>
$k_L$	Constante de Langmuir	L mmol <sup>-1</sup>
$k_{L1}, k_{L2}$	Constantes de Langmuir Duplo-sítio	L mmol <sup>-1</sup>
$q_{m1}, q_{m2}$	Capacidades máxima de adsorção, Langmuir Duplo-sítio	mmol g <sup>-1</sup>
$k_F$	Constante de Freundlich	L g <sup>-1</sup>
$n_F$	Constante de Freundlich	-
$q_{m\_LF}$	Capacidade de adsorção, Langmuir-Freundlich	mmol g <sup>-1</sup>
$k_{LF}$	Constante de equilíbrio, Langmuir-Freundlich	L mmol <sup>-1</sup>
$n$	Constante exponencial, Langmuir-Freundlich	-
$a_w$	Atividade de água	-
$T_0$	Temperatura de equilíbrio do sistema	°C
$M_e$	Umidade de equilíbrio	kg água/kg sólido seco
$M_m$	Quantidade de água na monocamada	kg água/kg sólido seco
$C_G$	Constante, modelo GAB	-
$K$	Constante, modelo GAB	-
		-
QUI	Quitosana	-



QUI-Cu(II)	Membrana QUI contendo Cu(II) adsorvido
QUI-RED	Membrana QUI contendo nanopartículas de cobre
Cr-QUI-pH4	Membrana QUI após adsorção em solução de $[Cr(VI)]_0=9,6$ mM, sob pH 4
Cr-QUI-pH6	Membrana QUI após adsorção em solução de $[Cr(VI)]_0=9,6$ mM, sob pH 6
Cr-QUI-RED-pH4	Membrana QUI-RED após adsorção em solução de $[Cr(VI)]_0=9,6$ mM, sob pH 4
Cr-QUI-RED-pH6	Membrana QUI-RED após adsorção em solução de $[Cr(VI)]_0=9,6$ mM, sob pH 6
V-QUI-pH4	Membrana QUI após adsorção em solução de $[V(V)]_0=9,8$ mM, sob pH 4
V-QUI-pH6	Membrana QUI após adsorção em solução de $[V(V)]_0=9,8$ mM, sob pH 6
V-QUI-RED-pH4	Membrana QUI-RED após adsorção em solução de $[V(V)]_0=9,8$ mM, sob pH 4
V-QUI-RED-pH6	Membrana QUI-RED após adsorção em solução de $[V(V)]_0=9,8$ mM, sob pH 6



## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

#### 1.1 Justificativa e relevância

A quitosana é um polissacarídeo obtido da desacetilação da quitina (segundo biopolímero mais abundante após a celulose): um biopolímero obtido de fontes naturais tais como carapaças de caranguejo. Dentre os biopolímeros que têm maior capacidade em formar complexos metálicos, a quitosana ocupa posição de destaque. Os íons metálicos podem ser ligados aos grupos amino da quitosana por quelação (cátions metálicos, em solução neutra, envolvendo o par de elétrons não-compartilhados do nitrogênio) ou por atração eletrostática (ânions metálicos, em soluções ácidas, e os grupos amino protonados). Consequentemente, ao longo dos anos, muitas pesquisas foram realizadas com o objetivo de se buscar aplicabilidade a essa característica (Jansson-Charrier *et al.*, 1996; Bassi *et al.* 2000; Guibal, 2004; Vieira *et al.* 2007). Até o presente momento, o foco das pesquisas relacionadas ao estudo quitosana-metal tem sido principalmente no tratamento de efluentes (descontaminação de metais tóxicos) ou recobrimento de metais nobres (como por exemplo, ouro e prata).

Todo conhecimento em torno do assunto que envolve a interação quitosana-metal abriu uma nova rota para a aplicação da quitosana na preparação de novos materiais com alto valor agregado. O material resultante das matrizes poliméricas de quitosana com metal adsorvido pode ter aplicações ambientais, catalíticas e até o desenvolvimento de biosensores. A literatura reporta que a quitosana pode atuar como um agente redutor e estabilizante de nanopartículas metálicas (Murugadoss *et al.*, 2009).

Recentemente, considerável interesse tem sido voltado para nanopartículas metálicas. A Figura 1.1 ilustra que o número de publicações sobre nanopartículas metálicas aumentou quase que exponencialmente ao longo últimos anos, com mais de 39.000 publicações até o ano de 2012. Para o levantamento foi utilizado a base de dados *Web of Science*<sup>®</sup>, os seguintes critérios de busca foram selecionados: “*article*”, “*proceedings paper*”, “*review*”, “*meeting*”

*abstract*”, “*letter*” e “*book chapter*”. Por meio da Figura 1.2 é possível identificar uma tendência de interesse na preparação de nanopartículas de metais específicos. Dados coletados, a cada 4 anos, de 1997 a 2012 mostram que Au e Ag lideram as pesquisas relacionadas ao tema nanopartículas metálicas, seguido de Cu, Pt, Pd, Fe e Zn. Diante da quantidade de estudos publicados nas últimas décadas, torna-se evidente a importância das nanopartículas metálicas associada à tecnologia e a ciência em nanoescala.

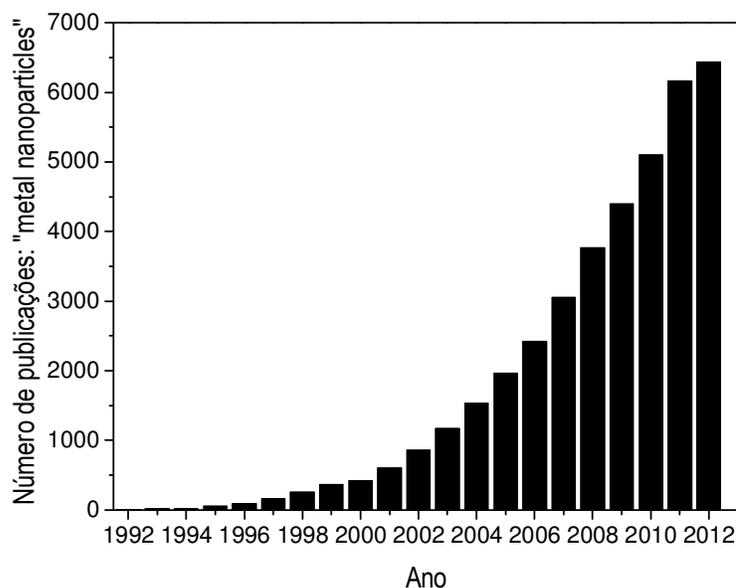


Figura 1.1: Evolução do número de publicações para cada ano (de 1993 a 2012) relacionadas ao tema: nanopartículas de metais. Fonte: *Web of Science*<sup>®</sup> (pesquisa realizada em 07/02/2013).

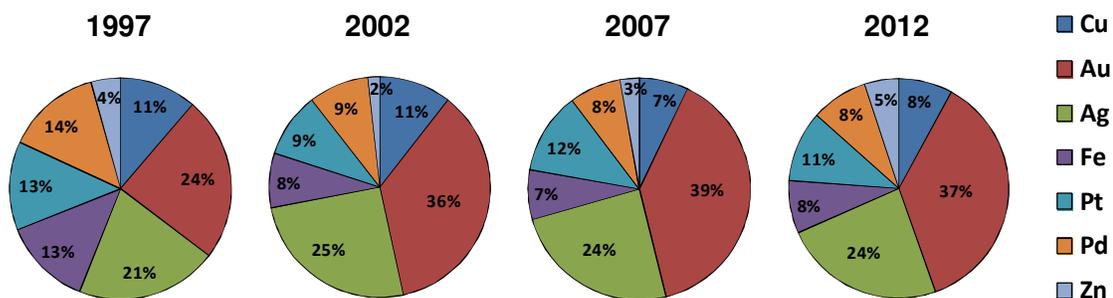


Figura 1.2: Interesse em elementos específicos Cu, Au, Ag, Fe, Pt, Pd e Zn na preparação de nanopartículas metálicas. Fonte: *Web of Science*<sup>®</sup> (pesquisa realizada em 07/02/2013).

A adsorção de íons de cobre em quitosana é um assunto já dominado pela comunidade científica, no entanto, existem poucas pesquisas sobre as nanopartículas de cobre tendo como suporte matrizes poliméricas de quitosana (Kanninen *et al.*, 2008; Wu *et al.*, 2009). No presente estudo foram propostos métodos para síntese de nanopartículas de cobre em membrana densa de quitosana (membrana QUI) baseados na reação de redução dos íons Cu(II) adsorvidos na membrana com o agente redutor borohidreto de sódio (NaBH<sub>4</sub>).

Ao sintetizar nanopartículas metálicas, tais como as de cobre, que são suscetíveis às reações de oxidação quando expostas ao ar úmido, é importante se preocupar com o comportamento higroscópico do produto final: polímero + metal. Com informações extraídas da isoterma de adsorção de água é possível saber qual é a umidade a ser mantida durante o armazenamento do produto. Ou seja, o valor de umidade ambiente em que o material apresenta (no equilíbrio) quantidade de água interna equivalente à primeira camada de adsorção: água fortemente ligada e não disponível para reações químicas. Um armazenamento seguro pode garantir a aplicabilidade do produto.

Ao longo dos últimos anos, alguns grupos de pesquisa tem incorporado nanopartículas metálicas às matrizes poliméricas de quitosana com o objetivo de melhorar a adsorção de Cr(VI). Geng *et al.* (2009<sup>a,b</sup>) obtiveram bons resultados de remoção de Cr(VI) utilizando-se nanopartículas de ferro estabilizadas por quitosana. As nanopartículas de quitosana com Fe(0) foram preparadas por redução dos íons Fe(II) por KBH<sub>4</sub>. Wu *et al.* (2009) sintetizaram nanocompósitos de quitosana-Cu(0) e afirmam que este material, ao ser utilizado como adsorvente, apresentou melhores resultados no processo de adsorção de Cr(VI), quando comparado a esferas puras de quitosana. A melhora na adsorção está relacionada à diferença entre os potenciais de redução dos pares Cu(II)/Cu(0) ( $E^0 = 0,34 \text{ V}$ ) ou Cu(II)/Cu(I) ( $E^0 = 0,16 \text{ V}$ ) e os pares Cr(VI)/Cr(III) ( $E^0 = 1,33 \text{ V}$ ).

Os exemplos citados no parágrafo anterior são focados principalmente em ensaios de caracterização antes e após redução química do metal (Fe ou Cu) e adsorção de Cr(VI). O processo de síntese *in situ* das nanopartículas metálicas tendo como suporte quitosana ainda não foi reportado, assim como não foi encontrado um estudo cinético e de equilíbrio de adsorção mais detalhado utilizando-se o compósito quitosana-metal como adsorvente de Cr(VI). A tentativa de se aplicar esse material como adsorvente em outras soluções diluídas de metais com potenciais de redução próximos ao apresentado pelo Cr(VI), por exemplo, o V(V) (V(V)/V(IV) ( $E^0 = 1,00 \text{ eV}$ )) também seria de grande valia.

O presente estudo apresenta resultados referentes a caracterização material quitosana contendo nanopartículas de cobre. Conhecer as características de um determinado material representa o primeiro passo para a busca de aplicações do mesmo. O estudo do comportamento higroscópico possibilitou obter informações sobre as características de armazenamento do material e abriu rota para possíveis alternativas de aplicação deste material como indicador de presença de água. Além disso, ensaios de adsorção em solução de Cr(VI) e V(V) (estudo cinético e de equilíbrio) mostraram potencial aplicação na área de tratamento de efluentes.

## **1.2 Objetivos**

O objetivo geral deste trabalho é contribuir para os estudos na linha de pesquisa que envolve o tema “Síntese de nanopartículas metálicas tendo como suporte quitosana”. Os objetivos específicos podem ser listados da seguinte forma:

- Acompanhar o processo de redução química do Cu(II), previamente adsorvido à membrana QUI, pela técnica de Espectroscopia de Absorção de Raios-X Dispersivo;
- Sintetizar e caracterizar a membrana QUI contendo nanopartículas de cobre;
- Avaliar o comportamento higroscópico da membrana de quitosana contendo nanopartículas de cobre;
- Avaliar a influência da presença de nanopartículas de cobre na adsorção de Cr(VI) e V(V) em membrana QUI.

## CAPÍTULO 2

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo descrevem-se conceitos básicos que foram essenciais para o desenvolvimento desse trabalho, bem como uma revisão bibliográfica atualizada sobre o tema da pesquisa, destacando-se os seguintes itens:

- Quitosana
- Quitosana como adsorvente de íons metálicos
- Quitosana como suporte para nanopartículas metálicas
- Comportamento higroscópico

#### **2.1 Quitosana**

A quitosana é um heteropolissacarídeo obtido da desacetilação da quitina. Ambos biopolímeros apresentam estrutura química composta por unidades de 2-acetamida-2-desoxi-D-glicose (GlcNAc) e 2-amino-2-desoxi-D-glicose (GLcN) unidas por ligações glicosídicas  $\beta(1\rightarrow4)$ , conforme ilustrado pela Figura 2.1. Na obtenção de quitosana via N-desacetilação da quitina, os grupos acetamido ( $-\text{NHCOCH}_3$ ) das unidades de GlcNAc são convertidos em grupos amino ( $-\text{NH}_2$ ). Em geral, o produto N-desacetilado da quitina passa a ser considerado quitosana quando o grau de conversão dos grupos  $-\text{NHCOCH}_3$  em  $-\text{NH}_2$  é superior a 50%, valor a partir do qual o biopolímero se torna solúvel em soluções ácidas diluídas. A Figura 2.1 ilustra as estruturas moleculares da quitina e da quitosana.

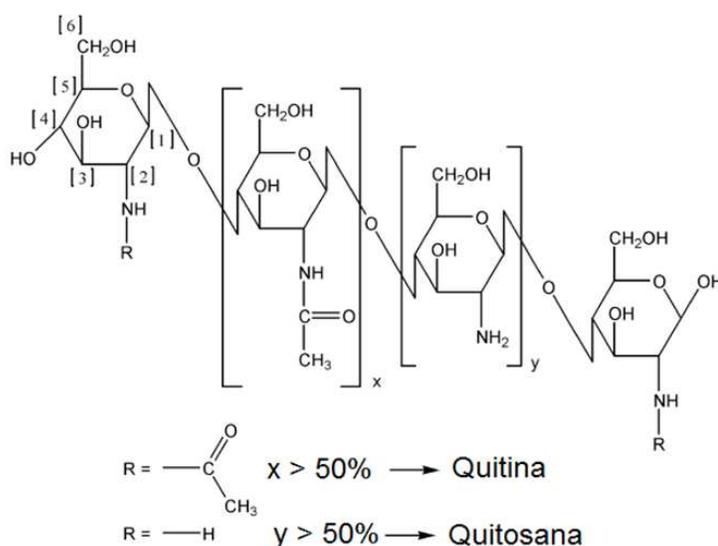


Figura 2.1: Estrutura molecular da quitina e quitosana. Fonte: Pillai *et al.*, 2009.

O grau médio de desacetilação da quitosana (GD) pode ser medido por diferentes técnicas, tais como: espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio ou de carbono, espectroscopia de UV-Visível ou de infravermelho, titulação potenciométrica, análise elementar e dicroísmo circular. O GD da quitosana comercial é geralmente inferior a 95%, valores maiores podem ser alcançados por meio de processos complementares de desacetilação. Entretanto, esses processos envolvem custos e quitosana altamente desacetilada é geralmente reservada para aplicações biomédicas (Guibal, 2004).

A quitosana atua como uma base fraca cuja constante de dissociação é obtida pela reação:  $quitosana - NH_2 + H_3O^+ \rightleftharpoons quitosana - NH_3^+ + H_2O$ , e é calculada pela Eq. 2.1 (Rhazi *et al.*, 2002<sup>a</sup>).

$$k_a = \frac{[-NH_2][H_3O^+]}{[-NH_3^+]} \quad \text{Eq. 2.1}$$

O  $pK_a$  do poli-eletrólito varia com a densidade de cargas e pode ser calculado pela Eq. 2.2 (Rhazi *et al.*, 2002<sup>a</sup>):

$$pK_a = pH + \log \left[ \frac{x}{(1-x)} \right] \quad \text{Eq. 2.2}$$

Em que  $x$  é o grau de neutralização dos grupos amino. Quando  $pH = pK_a$  considera-se que metade dos grupos amino estão protonados. Para a quitosana, o  $pK_a$  varia de 6,3 a 7,2. O  $pK_a$  tende a diminuir com o aumento do GD. Estas propriedades são parâmetros-chave para a compreensão das propriedades eletrostáticas da quitosana e seu comportamento catiônico (Rhazi *et al.*, 2002<sup>a</sup>; Guibal, 2004).

Outra maneira de se avaliar a distribuição de cargas na superfície da quitosana é através da determinação do  $pH$  em que as cargas superficiais das moléculas se igualam a zero, chamado de  $pH_{zpc}$ . Vieira (2008) observou valores de  $pH_{zpc}$  para membranas de quitosana naturais e reticuladas em uma faixa de 6-10. Para valores de  $pH$  menores que o  $pH_{zpc}$ , os grupos amino da superfície encontram-se protonados e a superfície encontra-se positivamente carregada, enquanto que em  $pH$  maiores que o  $pH_{zpc}$ , a superfície da quitosana perde seus prótons, tornando-se uma superfície básica. De acordo com Navarro *et al.* (2003) a protonação dos grupos amino da quitosana pode ser ilustrada pela Figura 2.2 (Navarro *et al.*, 2003).

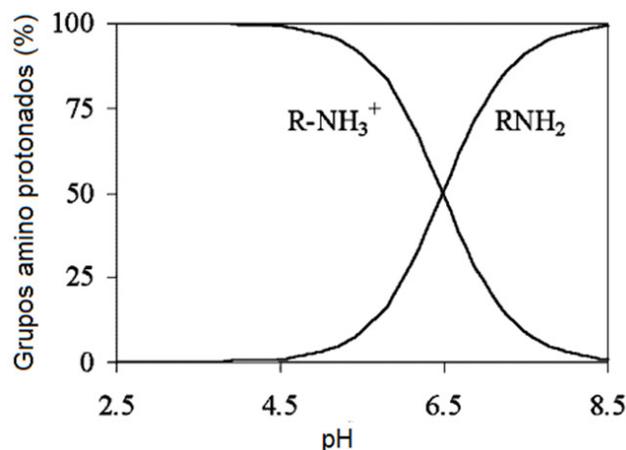


Figura 2.2: Porcentagem de grupos amino protonados da quitosana em função do pH. Fonte: Navarro *et al.*, 2003.

A versatilidade química da quitosana está associada à presença de grupos amino que promovem diversas possibilidades de modificações químicas, tais como: N-acetilação, N-alquilação, N-carboxilação, N-sulfonação e formação de bases de Schiff com aldeídos e cetonas. Apesar das modificações químicas da quitosana ocorrerem principalmente nos grupos amino, as hidroxilas localizadas nos carbonos [3] e [6] do biopolímero também são susceptíveis a reações (Figura 2.1), sendo a posição [3] estericamente mais impedida. Logo, os carbonos localizados nas unidades de Glc-N da quitosana podem ser listados em ordem decrescente de reatividade da seguinte forma: [2] > [6] > [3] referindo-se, respectivamente, aos carbonos onde

estão ligados os grupos amino, hidroxila primário e secundário. Para o último caso (posição [3]) há necessidade de um forte agente de desprotonação para torná-lo pré-disponível às reações subsequentes.

A quitosana é insolúvel em água, em solventes orgânicos e em bases, sendo solúvel na maioria das soluções de ácidos orgânicos com pH inferior a 6,0. Os ácidos acético e fórmico são os mais usados na solubilização do biopolímero. Após dissolução em meio ácido, os grupos amino livres da quitosana tornam-se protonados ( $-NH_3^+$ ), o que facilita sua solvatação em água.

A quitosana apresenta um amplo campo de aplicações. Alguns exemplos de aplicações encontram-se descritos na Tabela 2.1. A versatilidade de aplicações está relacionada às principais características da quitosana, por exemplo (Tsigos *et al.*, 2000):

- Possui uma estrutura química definida;
- Pode ser quimicamente e enzimaticamente modificada;
- É fisicamente e biologicamente funcional;
- É biodegradável e biocompatível com muitos organismos, tecidos e células;
- Pode ser processada resultando em numerosos produtos, incluindo flocos, pós finos, membranas, fibras e géis.

Tabela 2.1: Exemplos de aplicações da quitosana.

Área	Aplicações
Agricultura	Recobrimento de frutas e sementes, ação fungicida e bactericida <sup>1</sup> .
Tratamento de efluentes industriais	Ação floculante, remoção de íons metálicos, redução de odores <sup>2-6</sup> .
Indústria química	Aplicações em cosméticos, produção de filmes fotográficos, indústria papeleira <sup>4</sup> .
Indústria de alimentos	Filmes para embalagens alimentícias <sup>7</sup> , aumento de <i>shelf-life</i> para alguns alimentos <sup>8</sup> .
Área médica	Aplicações como biomaterial: pele artificial, membranas renais, lentes de contato, regeneração de ferimentos <sup>9</sup> , liberação controlada de medicamentos <sup>10</sup> , agente coagulante para o sangue <sup>11</sup> .

Fonte: <sup>1</sup>Bautista-Banos *et al.*, 2006, <sup>2</sup>Crini, 2005, <sup>3</sup>Miretzky e Cirelli, 2009, <sup>4</sup>Vieira, 2004, <sup>5</sup>Bassi *et al.*, 2000, <sup>6</sup>Chu, 2002, <sup>7</sup>Ham-Pichavant *et al.*, 2005, <sup>8</sup>Martín-Diana *et al.*, 2009, <sup>9</sup>Tsigos *et al.*, 2000, <sup>10</sup>Khor e Lim, 2003, <sup>11</sup>Okamoto *et al.*, 2003.

## **2.2 Quitosana como Adsorvente de Íons Metálicos**

Do ponto de vista químico, especial atenção é dada à quitosana devido à presença de grupos amino fortemente reativos com íons metálicos. A grande habilidade para formar complexos com diversos íons metálicos é favorecida pela estrutura flexível da cadeia polimérica da quitosana, o que possibilita ao polímero adotar configuração adequada para a complexação.

### *2.2.1 Mecanismos de interação quitosana-íon metálico*

Os pares de elétrons não-compartilhados dos átomos de nitrogênio são capazes de atrair cátions metálicos por um mecanismo de quelação. Entretanto, grupos amino são facilmente protonados em soluções ácidas e a protonação pode causar atração eletrostática de compostos aniônicos.

#### Quelação de metais

A quelação metálica é explicada pela adsorção de cátions metálicos sobre o par de elétrons livres de nitrogênio, em pH neutro. Esse fenômeno é controlado pelo pH: para valores de pH menores que 4-4,5 ocorre competição entre os cátions metálicos e os íons  $H^+$ , reduzindo drasticamente a adsorção dos cátions metálicos. A afinidade da quitosana pelos íons metálicos também é fortemente influenciada pelas condições ambientais das funções aminas. Desta forma, a ligação cruzada (“*crosslinking*”) entre a quitosana e agentes reticulantes (tais como glutaraldeído, epiclorigrina) diminui a disponibilidade dos grupos amino para a quelação dos cátions metálicos. Um elevado grau de reticulação é capaz de reduzir consideravelmente a capacidade de adsorção (Guibal, 2004).

#### Atração eletrostática

Para o caso de ânions metálicos, o mecanismo de adsorção é interpretado pela atração eletrostática entre os ânions e os grupos amino protonados. O intervalo de pH ótimo de adsorção e estabilidade no polímero é 2-4. Esse intervalo de pH ótimo pode ser explicado por duas razões: (1) a especiação dos ânions metálicos (formação de espécies fáceis de serem

adsorvidas: predominância de polinuclear) e (2) a protonação dos grupos amino (Chassary *et al.*, 2004; Guibal, 2004).

Em pH neutro, cerca de 50% dos grupos amino permanecem protonados e, teoricamente disponíveis para a adsorção de ânions metálicos. No entanto, a existência de grupos amino livres propicia a quelação de cátions metálicos (que podem coexistir com espécies aniônicas dependendo da especiação do metal). Diminuindo-se o pH, a protonação dos grupos amino aumenta juntamente com a eficiência de adsorção (Chassary *et al.*, 2004; Guibal, 2004).

### 2.2.2 Avaliação da eficiência de adsorção de íons metálicos em quitosana

A avaliação do desempenho da adsorção de íons metálicos em quitosana envolve o conhecimento da cinética e propriedades de equilíbrio do sistema. Por meio da cinética de adsorção é possível acompanhar mudanças nas propriedades físico-químicas do sistema no decorrer do tempo. O estudo de equilíbrio é feito traçando-se curvas que relacionam a capacidade de adsorção da quitosana com a concentração de equilíbrio do metal na solução (isotermas de equilíbrio).

#### 2.2.2.1 Cinéticas de adsorção

As curvas cinéticas de adsorção são geralmente obtidas acrescentando-se uma massa conhecida de adsorvente ( $m$  [g]) a um determinado volume ( $V$  [L]) de adsorvato (com concentração inicial igual a  $C_0$  [mmol L<sup>-1</sup>]). Alíquotas de solução são retiradas em função do tempo ( $t$ [min]) para realizar medidas de concentração ( $C_t$  [mmol L<sup>-1</sup>]). Ressalta-se que para esse procedimento o volume total retirado ao longo do ensaio cinético não deve ultrapassar o valor correspondente a 8% do volume inicial. As curvas cinéticas de adsorção de soluções de metal em quitosana podem ser representadas pela capacidade de adsorção ( $q_t$ ) em função do tempo, em que,  $q_t$  é calculado conforme descrito pela Eq. 2.3.

$$q_t = \frac{V (C_0 - C_t)}{m} \quad \text{Eq. 2.3}$$

Em geral, o fenômeno de adsorção envolve uma ou mais das seguintes etapas até que o equilíbrio de adsorção seja atingido (Lazaridis e Asouhidou, 2003):

- (1) Transferência de massa externa (camada limite) entre a superfície externa do adsorvente e a fase fluida circundante. A força motriz é o gradiente de concentração na camada limite em torno de cada partícula de adsorvente. A limitação à transferência de massa externa na primeira fase pode ser eliminada por agitação.
- (2) A segunda etapa está relacionada com a difusão das moléculas de adsorvato entre os poros do adsorvente. Quando a resistência à difusão é promovida pelo sólido, significa que os poros são suficientemente pequenos para que as moléculas adsorvidas nunca escapem do campo de força da superfície adsorvente.
- (3) Adsorção do adsorvato nos sítios ativos do adsorvente. No caso de quimissorção, a taxa de adsorção é geralmente controlada pela cinética de formação de ligação.

A interpretação das curvas cinéticas de adsorção é feita pelo ajuste de modelos que consideram a cinética de adsorção como um processo controlado pela difusão externa (modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens) ou pela difusão do adsorvato entre os poros do adsorvente (modelo de difusão interna).

#### Modelo pseudo-primeira ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem foi proposto por Lagergren (1898), e foi empregado para descrever a cinética de adsorção de ácido oxálico e ácido malônico em carvão vegetal (Lagergren, 1898). A Eq. 2.4 define a velocidade de adsorção de acordo com o modelo de pseudo-primeira ordem.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{Eq. 2.4}$$

Em que  $q_e$  e  $q_t$  [mmol g<sup>-1</sup>] são as capacidades de adsorção no equilíbrio e no tempo  $t$  [min], respectivamente.  $k_1$  [min<sup>-1</sup>] é a constante cinética de remoção. Integrando-se a Eq. 2.4, com as condições de contorno:  $q_t=0$  em  $t = 0$  e  $q_t=q_t$  em  $t = t$ , temos:

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad \text{Eq. 2.5}$$

Para a maioria dos casos relatados na literatura, a equação de pseudo-primeira ordem não se ajusta bem ao longo dos primeiros 20-30 minutos do processo de adsorção (Ho e Mckay, 1998).

Modelo pseudo-segunda ordem

Nos casos em que o comportamento de adsorção é regido por forças não lineares tem-se o modelo de pseudo-segunda ordem, dado pela Eq. 2.6. Supõe-se que a capacidade de adsorção é proporcional ao número de sítios ativos do adsorvente (Ho e Mckay, 1998; 1999).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Eq. 2.6}$$

Em que  $k_2$  [g (mmol min)<sup>-1</sup>] é a constante cinética de pseudo-segunda ordem. Integrando-se a Eq. 2.6, com as condições de contorno:  $q_t=0$  em  $t = 0$  e  $q_t=q_t$  em  $t = t$ , temos:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad \text{Eq. 2.7}$$

Modelo de difusão interna

Para os casos em que a resistência à difusão das moléculas de adsorvato é promovida pelos poros do adsorvente assume-se que o fenômeno de difusão segue a segunda lei de Fick (Eq. 2.8) (Cranck, 1975):

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 q}{\partial x^2} \quad \text{Eq. 2.8}$$

Em que  $D_s$  [cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>] é a difusividade na superfície do adsorvente. Para uma placa plana (analogia ao sistema em estudo, membrana), a Eq. 2.8 pode ser reescrita da seguinte forma (Cranck, 1975):

$$\frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{D_s(2n+1)^2\pi^2 t}{h^2}\right) \quad \text{Eq. 2.9}$$

Em que  $q_e$  e  $q_t$  [mmol g<sup>-1</sup>] são as capacidades de adsorção no equilíbrio e no tempo  $t$  [min], respectivamente.  $h$  é a espessura do adsorvente. Para tempos curtos a Eq. 2.9 pode ser apresentada como:

$$\frac{q_t}{q_e} = \frac{4}{h} \left[ \frac{D_s t}{\pi} \right]^{1/2} \quad \text{Eq. 2.10}$$

Ou ainda, fazendo-se uma analogia ao Modelo de difusão intrapartícula que é frequentemente aplicado para os casos em que o adsorvente apresenta forma esférica. A Eq. 2.10 pode ser reescrita como:

$$q_t = k t^{1/2} \quad \text{Eq. 2.11}$$

Em que,  $k$  [ $\text{mmol (g min}^{-1/2})^{-1}$ ], para uma placa plana é dado por:

$$k = \frac{4 q_e D_s^{1/2}}{\pi^{1/2} h} \quad \text{Eq. 2.12}$$

Para o Modelo de difusão intra-partícula,  $k_{int}$  é chamado de constante de difusão intra-partícula e é representado pela .

$$k_{int} = \frac{6 q_e D_s^{1/2}}{\pi^{1/2} r} \quad \text{Eq. 2.13}$$

A Eq. 2.13 apresentada para  $k_{int}$  é também proveniente da segunda lei de Fick, só que aplicada para esfera:

$$\frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D_s n^2 \pi^2 t}{r^2}\right) \quad \text{Eq. 2.14}$$

Sendo  $r$  o raio da partícula.

De acordo com Weber and Morris (1963) o gráfico de  $q_t$  contra  $t^{1/2}$  pode apresentar multiplas linearidades, sendo que cada parte deste representa um diferente mecanismo de transferência de massa. Assim, o modelo de difusão intra-partícula pode ser reescrito como (Weber e Morris, 1963):

$$q_t = k_{int} t^{1/2} + C \quad \text{Eq. 2.15}$$

A constante  $C$  está relacionada com a resistência à difusão externa. Ou seja, quanto maior for o valor de  $C$  maior será a resistência à difusão externa e, conseqüentemente, a espessura da camada limite será maior. O valores de  $k_{int}$  e  $C$  são obtidos pela inclinação e

intersecção (com o eixo das ordenadas) da reta ajustada à curva cinética (Weber e Morris, 1963). A mesma consideração pode ser feita para os casos em que o adsorvente apresenta forma de placa plana.

#### 2.2.2.2 Isotermas de adsorção

As curvas de isotermas são representadas pela capacidade de adsorção ( $q$ ) em função da concentração de equilíbrio do metal na solução ( $C_{eq}$ ). O método utilizado para gerar cada ponto de uma curva de adsorção segue um procedimento muito simples. Sob temperatura constante, uma massa conhecida de adsorvente ( $m$  [g]) é adicionada a um determinado volume ( $V$  [L]) de adsorvato (com concentração também conhecida,  $C_0$  [mmol L<sup>-1</sup>]). Após atingir o equilíbrio (o tempo é determinado pelas curvas cinéticas) é medida a concentração residual ou de equilíbrio do metal em solução ( $C_{eq}$  [mmol L<sup>-1</sup>]). Nessas curvas, a capacidade de adsorção é calculada pela Eq. 2.16, utilizando-se o parâmetro  $C_{eq}$ .

$$q = \frac{V (C_0 - C_{eq})}{m} \quad \text{Eq. 2.16}$$

A Figura 2.3 ilustra as formas mais comuns de isotermas, de acordo com McCabe *et al.* (2001). O pH e a temperatura são parâmetros que influenciam significativamente a forma da isoterma. Uma isoterma é considerada favorável quando apresenta valores elevados de  $q$  para baixos valores de  $C_{eq}$ , como é o caso das curvas convexas. As isotermas côncavas são desfavoráveis, pois altas concentrações de adsorvato são necessárias para que se consiga uma boa capacidade de adsorção pelo adsorvente. A isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato. Isotermas irreversíveis são representadas por uma função constante.

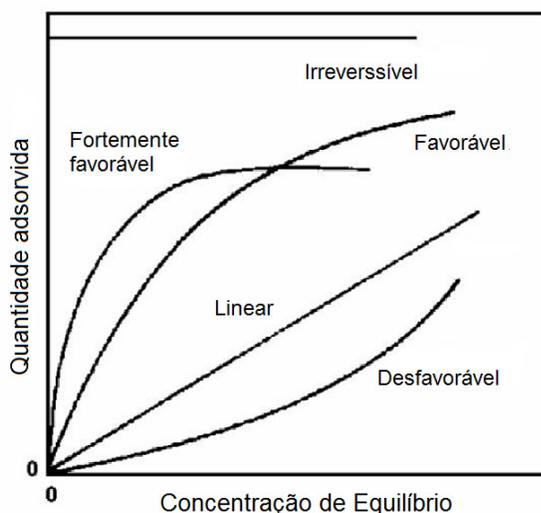


Figura 2.3: Tipos de isotermas de adsorção. Fonte: McCabe *et al.*, 2001.

Diversos modelos teóricos, semiteóricos e empíricos têm sido propostos para prever o comportamento das isotermas de adsorção (Langmuir, Freundlich, Brunauer–Emmett–Teller, Redlich–Peterson, Dubinin–Radushkevich, Temkin, Toth, Koble–Corrigan, Sips, Khan, Hill, Flory–Huggins e Radke–Prausnitz) (Foo e Hameed, 2010). Dentre os mais frequentemente aplicados, para o sistema quitosana-metal, encontram-se o Modelo de Langmuir, o Modelo de Freundlich e o Modelo de Langmuir-Freundlich. No entanto, é importante salientar que esses modelos foram inicialmente desenvolvidos para gases e adsorvatos orgânicos. Logo, são baseados na hipótese de adsorção física. No presente estudo, a adsorção se dá por íons metálicos em quitosana, ou seja, um processo mais químico do que físico. De acordo com Guibal (2004), seria mais apropriado ajustar um modelo baseado nas reações químicas ou formação de complexos que ocorrem na adsorção. Entretanto, os modelos existentes na literatura que tentam explicar o fenômeno de forma mais real são muito sofisticados, exigem simplificações e raramente são utilizados para prever a adsorção de soluções metálicas em quitosana.

### Modelo de Langmuir

Em 1918, Langmuir propôs uma teoria para explicar a adsorção de gases em superfícies planas de vidro, mica e platina. Ao longo dos anos, essa teoria foi adaptada para adsorção líquido-sólido, respeitando as hipóteses estabelecidas inicialmente por Langmuir (Langmuir, 1918):

- a adsorção é monomolecular;

- a superfície é energeticamente homogênea;
- as moléculas são adsorvidas em pontos discretos da superfície, denominados “sítios” de adsorção;
- a quantidade máxima de adsorção corresponde à monocamada.

A expressão da isoterma de Langmuir é representada pela Eq. 2.17:

$$q = \frac{q_m k_L C_{eq}}{1 + k_L C_{eq}} \quad \text{Eq. 2.17}$$

Em que,  $q$  [mmol g<sup>-1</sup>] é capacidade de adsorção obtida para cada concentração de equilíbrio  $C_{eq}$  [mmol L<sup>-1</sup>];  $q_m$  [mmol g<sup>-1</sup>] corresponde à capacidade máxima de adsorção, ou seja, quantidade de sítios ativos para adsorção (monocamada completa). E,  $k_L$  [L mmol<sup>-1</sup>] representa a razão entre as taxas de adsorção e dessorção. Portanto, na equação de Langmuir, a constante  $k_L$  estima a afinidade entre o adsorvente e a espécie adsorvida. Quanto mais elevado é o valor de  $k_L$ , significa que maior é a afinidade adsorvente-adsorvato.

#### Modelo de Langmuir Duplo-sítio

O modelo de Langmuir Duplo-sítio é utilizado quando a adsorção acontece simultaneamente em dois sítios de adsorção com diferentes energias de adsorção. Esse modelo é descrito pela Eq. 2.18 (Escudero *et al.*, 2009).

$$q = \frac{q_{m1} k_{L1} C_{eq}}{1 + k_{L1} C_{eq}} + \frac{q_{m2} k_{L2} C_{eq}}{1 + k_{L2} C_{eq}} \quad \text{Eq. 2.18}$$

#### Modelo de Freundlich

O modelo empírico de Freundlich foi o primeiro a descrever o processo de adsorção não-ideal e reversível. Esse modelo pode ser aplicado em sistemas heterogêneos e onde ocorre adsorção multicamadas. Nesta perspectiva, a quantidade adsorvida corresponde à soma de adsorção em todos os sítios. A representação matemática do Modelo de Freundlich é dada pela Eq. 2.19 (Freundlich, 1906):

$$q = k_F C_{eq}^{1/n_F} \quad \text{Eq. 2.19}$$

Em que,  $k_F$  [L g<sup>-1</sup>], é uma constante associada a capacidade de adsorção relativa e  $1/n_F$  refere-se a afinidade entre adsorvente-adsorvato.

Recentemente, a isoterma de Freundlich tem sido criticada por não possuir embasamento termodinâmico, sob baixas concentrações não segue a lei de Henry. Além disso, por meio desse modelo não é possível estimar uma capacidade máxima de adsorção, pois as curvas traçadas não atingem um patamar de estabilidade.

### Modelo de Langmuir-Freundlich

O modelo de Langmuir-Freundlich representa uma forma combinada entre equações de Langmuir e Freundlich (Eq. 2.20). Por meio desse modelo é possível prever a adsorção em sistemas heterogêneos, contornando a limitação de aumento exponencial da capacidade de adsorção associada ao modelo de Freundlich (Sips, 1948).

$$q = \frac{q_{m\_LF} k_{LF} C_{eq}^{1/n}}{1 + k_{LF} C_{eq}^{1/n}} \quad \text{Eq. 2.20}$$

Em que,  $q_{m\_LF}$  [mmol g<sup>-1</sup>],  $k_{LF}$  [L mmol<sup>-1</sup>] e  $n$  indicam a capacidade de adsorção, constante de equilíbrio e coeficiente exponencial do modelo, respectivamente. Em baixas concentrações a Eq. 2.20 se reduz à curva isotérmica de Freundlich, enquanto em concentrações elevadas, prevê uma adsorção em monocamada característica da isoterma de Langmuir.

#### 2.2.3 Adsorção de Cu(II) em quitosana

A maioria dos estudos sobre mecanismos de quelação envolvidos na adsorção de cátions pela quitosana são focados no processo de adsorção de Cu(II) em quitosana (Monteiro e Airoidi, 1999; Chu, 2002; Vieira *et al.*, 2007). Inúmeras hipóteses têm sido propostas para a interpretação dos mecanismos de adsorção, sendo essas classificadas em dois grupos: (a) “modelo de ponte” (em inglês: *bridge model*) e (b) “modelo pendente” (em inglês: *pendant model*). No “modelo de ponte”, íons metálicos de Cu são combinados com dois ou mais grupos

amino da mesma cadeia ou de diferentes cadeias, via complexação inter ou intra-molecular. Ao contrário do “modelo pendente” que envolve apenas um grupo amino na ligação. (Gerente *et al.*, 2007).

Domard (1987) mostrou que o Cu(II) forma um complexo do tipo  $[Cu NH_2 (OH)_2]^0$  quando adsorvido em quitosana. Como pode ser visto na Figura 2.4, esse complexo possui como ligantes 2 grupos hidroxila e 1 grupo amino. O carbono C-3 pode ser ligado às moléculas de  $H_2O$  ou  $OH$ . A formação desse complexo segue as duas equações de equilíbrio descritas abaixo:

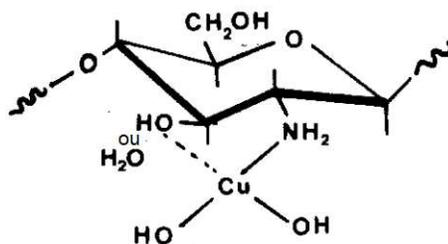


Figura 2.4: Complexo formado pelo Cu(II) adsorvido em quitosana, segundo Dormard (1987).

Fonte: Domard, 1987.

Em 2002<sup>b</sup>, Rhazi e colaboradores sugeriram a formação de dois diferentes complexos quitosana-Cu(II):  $[Cu(-NH_2)]^{2+}$  e  $[Cu(-NH_2)_2]^{2+}$ . Sendo que o primeiro complexo é mais estável em uma faixa de pH entre 5-5,8 e a segunda estrutura é predominante para valores de pH maiores que 5,8. A Figura 2.5 mostra os complexos quitosana-Cu(II) propostos por Rhazi *et al.* (2002<sup>b</sup>).

Diagramas de especiação metálica são frequentemente usados para ajudar a explicar o fenômeno de adsorção dos metais em quitosana. É importante ressaltar que estes diagramas de especiação consideram somente as propriedades das soluções aquosas (concentração, pH, força iônica), embora as propriedades do sólido (forma, carga, massa etc.) influenciem na especiação metálica. O objetivo é encontrar a faixa de pH em que o metal encontra-se dissociado, favorecendo, dessa forma, a adsorção.

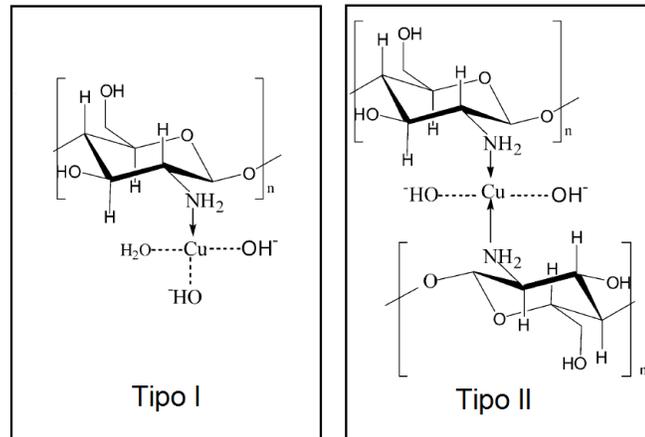


Figura 2.5: Complexo formado pelo Cu(II) adsorvido em quitosana, segundo Rhazi e colaboradores (2002<sup>b</sup>).

Baseado em diagramas de especiação do cobre (um exemplo é ilustrado pela Figura 2.6) e no valor de  $pK_a \sim 6$  da quitosana, a literatura tem reportado melhores condições de adsorção do Cu(II) em quitosana sob  $pH \sim 4,5$ . Para valores de  $pH$  menores que 4,5 ocorre protonação dos grupos amino da quitosana e conseqüente repulsão dos cátions Cu(II). Já para valores de  $pH$  muito maiores que 4,5, o cobre não se encontra na sua forma dissociada Cu(II).

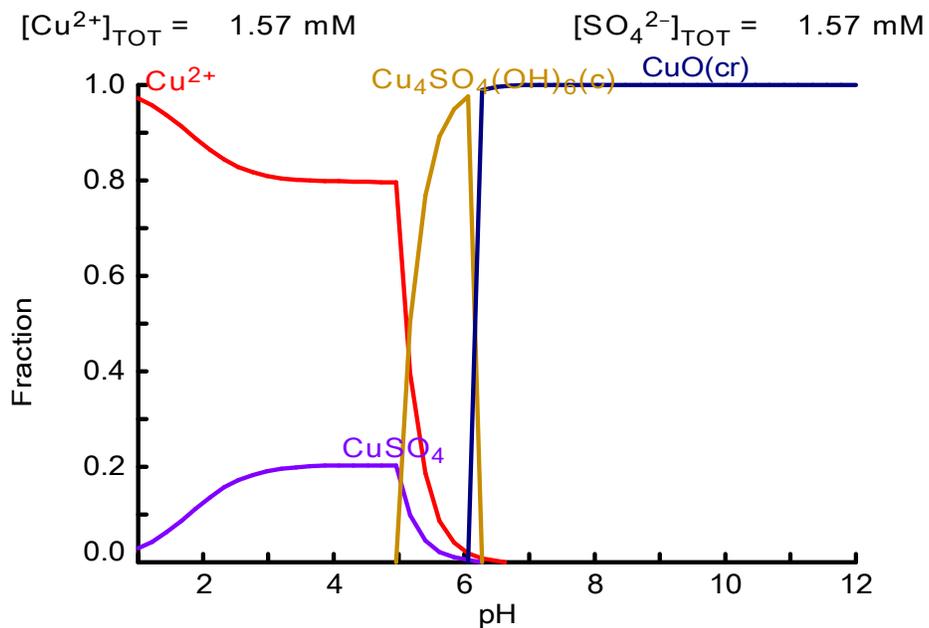
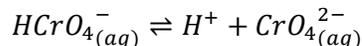
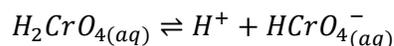
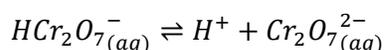
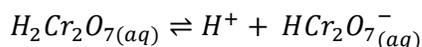
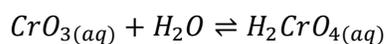
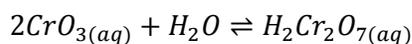


Figura 2.6: Diagrama de especiação para o sal sulfato de cobre,  $[Cu^{2+}]$  e  $[SO_4^{2-}] = 1,57 \text{ mmol/L}$  segundo o *software* HYDRA.

#### 2.2.4 Adsorção de Cr(VI) em quitosana

O elemento Cr pode existir em formas químicas diversas, entretanto somente o cromo trivalente e hexavalente são suficientemente estáveis para ocorrer no ambiente. (Kotaš e Stasicka, 2000). O Cr(VI), menos estável que o Cr(III), apresenta-se em solução aquosa na forma de oxianions tais como:  $HCr_2O_7^-$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $HCrO_4^-$  e  $CrO_4^{2-}$ . A proporção das possíveis espécies varia de acordo com o pH e concentração do Cr(VI) em solução. As equações de equilíbrio para formação dessas espécies são descritas abaixo (Rao e Sastri, 1980):



A determinação da especiação metálica do Cr(VI) em função do pH é tema de considerável discussão na literatura. É possível encontrar inúmeras técnicas e softwares que ajudam a prever o comportamento dessas espécies em solução. A Figura 2.7 ilustra alguns exemplos de diagramas de especiação das espécies Cr(VI).

Espécies de Cr(VI) não dão origem a extensas e complexas formas de iso e heteropoliânions característicos de alguns óxidos menos ácidos tais como V(V), Mo(VI) e W(VI). Isso acontece provavelmente devido à presença de múltiplas ligações  $Cr = O$  (Brito *et al.*, 1997). De acordo com Brito *et al.* (1997), para o intervalo  $2 < \text{pH} < 6$  os oxianions  $CrO_4^{2-}$  e  $HCrO_4^-$  prevalecem. Íons dicromato ( $HCr_2O_7^-$ , cor laranja-vermelho) são predominantes somente em soluções extremamente ácidas ( $\text{pH} < 1$ ). Além disso, em soluções básicas ( $\text{pH} > 8$ ) a principal espécie formada é o cromato tetraédrico amarelo ( $CrO_4^{2-}$ ) (Brito *et al.*, 1997; Kotaš e Stasicka, 2000; Lee *et al.*, 2005).

O dicromato de potássio, sal comumente utilizado para estudos de adsorção de Cr(VI) em quitosana, é um agente oxidante forte muito utilizado na oxidação de compostos orgânicos e inorgânicos. Embora o Cr(VI) seja relativamente estável, seu alto potencial de redução indica

que ele se reduz em meio ácido, na presença de doadores de elétrons tais como  $Fe^{2+}$ ,  $H_3AsO_3$ , e moléculas orgânicas com grupos oxidáveis tais como alcanos, alquenos, álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, entre outros, conforme a reação descrita pela Eq. 2.23 .



Em meio básico, o poder oxidante é reduzido, de acordo com a Eq. 2.24.

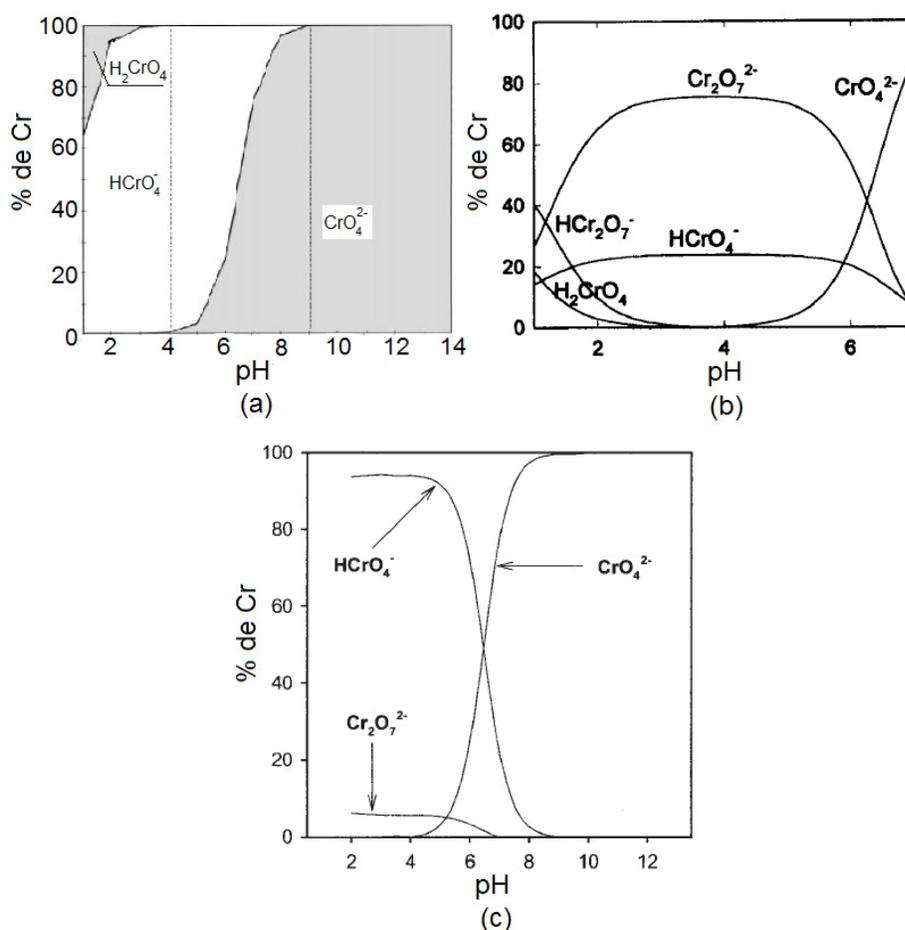


Figura 2.7: Diagrama de especiação para o cromo hexavalente: (a) apresentado por Tandon e colaboradores (1984), citado por Kotas e Stasicka (2000), (b) obtido por Brito *et al.* (1997) para  $[Cr(VI)]_0 = 50 \text{ mmol L}^{-1}$  e (c) obtido por Lee *et al.* (2005) usando-se o software MINTEQA2/PRODEFA2<sup>3</sup>.

De acordo com Park *et al.* (2005) o processo de adsorção de cromo em biomassa pode ocorrer por meio de dois mecanismos, conforme ilustrado pela Figura 2.8. Pelo Mecanismo I (mecanismo de redução direta), o Cr(VI) é diretamente reduzido para Cr(III) na fase aquosa por contato com grupos doadores de elétrons do material, e a forma reduzida Cr(III) pode permanecer na fase aquosa ou formar complexos com grupos ligantes. Já o Mecanismo II (mecanismo de redução indireta) consiste em três etapas: (1) ligação entre os ânions cromato e os grupos positivamente carregados presentes na superfície biomaterial, (2) a redução do Cr(VI) para Cr(III) por grupos adjacentes doadores de elétrons, e (3), a liberação da forma reduzida Cr(III) para a fase aquosa via repulsão eletrostática entre os grupos carregados positivamente e o Cr(III), ou a complexação do Cr(III) com grupos adjacentes. Os grupos amino e carboxila podem tomar parte na reação (2) do mecanismo II. À medida que o pH da fase aquosa é reduzido, um grande número de íons  $H^+$  pode facilmente coordenar-se com os grupos amino e carboxila presentes na superfície do biomaterial. Assim, um pH baixo faz com que a superfície do material seja mais positiva. Quanto mais positiva a carga da superfície do material, mais rápida será a taxa de remoção de Cr(VI) a partir da fase aquosa, uma vez que a ligação dos ânions cromato com os grupos carregados positivamente é melhorada.

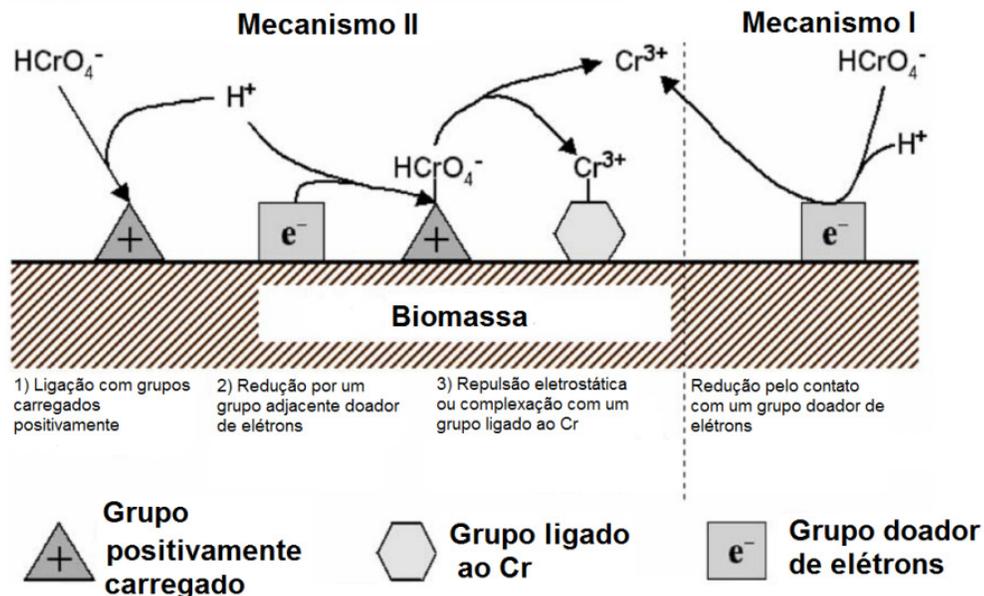


Figura 2.8: Mecanismos de adsorção de Cr(VI) em biomassa segundo Park e colaboradores (2005).

O efeito do *pH* na remoção de cromo hexavalente por quitosana já foi estudado por diversos pesquisadores (Guibal, 2004). Portanto, já é bem conhecido que a adsorção dos

oxiânions cromato por quitosana diminui com o aumento do  $pH$ . O fenômeno pode ser explicado relacionando-se o valor de  $pH_{ZPC}$  (na faixa de 6-10) da quitosana e a especiação metálica do cromo hexavalente. Abaixo do  $pH_{ZPC}$  da quitosana, os grupos amino encontram-se protonados e o adsorvato carregado negativamente. Esses dois fatores conduzem à uma forte atração eletrostática entre o adsorvente e o adsorvato (Udaybaskar *et al.*, 1990). Embora seja previsto uma remoção mais eficaz para  $pH$  menor que 3, sob essas condições experimentais a quitosana pode ser dissolvida, caso seja utilizado  $HCl$  durante o controle do  $pH$ . Guibal (2004) aconselha que o ajuste de  $pH$  extremamente baixo seja feito com o ácido sulfúrico para evitar a dissolução da quitosana.

Além disso, em  $pH$  menor que 3 a literatura relata redução de  $Cr(VI)$  para  $Cr(III)$  durante o processo de adsorção em quitosana. Os testes são efetuados geralmente antes de se iniciar o estudo de adsorção, com objetivo de se trabalhar em uma faixa de  $pH$  onde ocorra apenas o processo de adsorção do  $Cr(VI)$ , com ausência de reações de redução. Esses testes são realizados da seguinte forma: para uma determinada concentração de  $Cr(VI)$  varia-se o  $pH$  de adsorção, após o equilíbrio são feitas medidas de  $Cr$  total e  $Cr(VI)$ . Considerando-se que em solução existem somente  $Cr(VI)$  e  $Cr(III)$ , calcula-se a quantidade de  $Cr(III)$  pela diferença entre a quantidade de  $Cr$  total e  $Cr(VI)$ . Obtem-se gráficos semelhantes aos exemplos apresentados pela Figura 2.9, em que a porcentagem de remoção é composta pela soma entre as porcentagens de adsorção e redução, cada uma delas obtidas por meio das concentrações em solução de  $Cr(VI)$  e  $Cr(III)$ , respectivamente (Bosinco *et al.*, 1998; Rojas *et al.*, 2005).

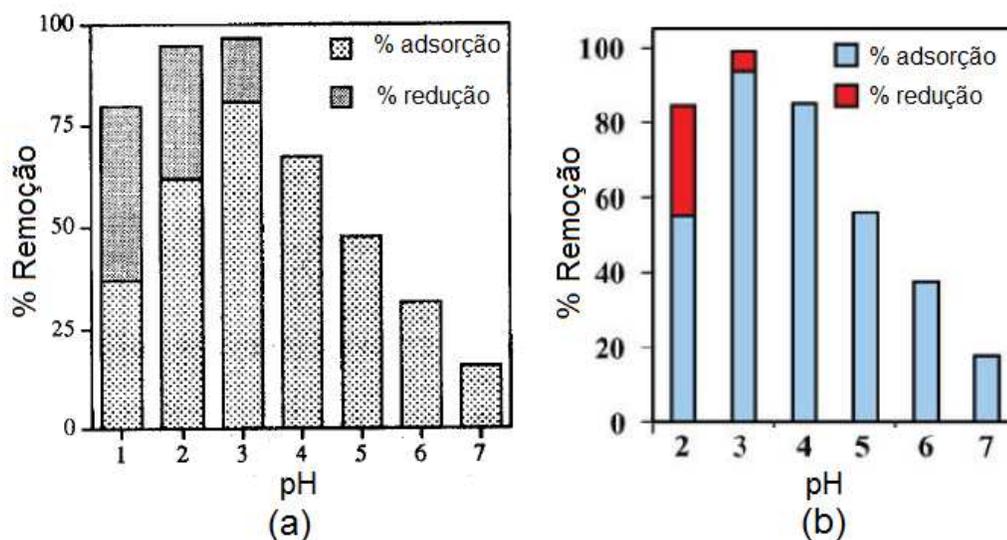


Figura 2.9: Porcentagem de remoção de cromo por quitosana em função do  $pH$  obtida por: (a) Bosinco *et al.* (1998) e (b) Rojas *et al.* (2005).

A quantidade de cromo total é geralmente medida por Espectrometria de absorção atômica ou Espectrometria de Emissão à Plasma Induzida por Alta Frequência (ICP). Já a quantidade de Cr(VI) é avaliada por métodos colorimétricos por meio da complexação do Cr(VI) em solução usando-se difenilcarbazida e acetona. A reação entre Cr(VI) e a difenilcarbazida resulta em uma solução de coloração púrpura medida em Espectrofotômetro U-Vis em 540 nm.

Sendo o modelo de Langmuir o mais frequentemente aplicado em processos de adsorção de metais em quitosana (com a vantagem de apresentar parâmetros com significado físico), a Tabela 2.2 resume valores de  $q_m$  e  $k_L$ , obtidos para adsorção de Cr(VI) em quitosana.

Tabela 2.2: Valores de  $q_m$  e  $k_L$  retirados da literatura, obtidos para adsorção de Cr(VI) em quitosana.

Forma física	Forma química	Condições experimentais	$q_m$ [mmol g <sup>-1</sup> ]	$k_L$ [L mmol <sup>-1</sup> ]	Referências
Pó	QN	pH=4 T=28°C	0,7	32	Udaybaskar <i>et al.</i> , 1990
Esferas	QR	pH=5,8 T=20°C	1,5	15	Bosinco <i>et al.</i> , 1998
Pó	QN	pH=5 T=25°C	1,5	0,2	Schmuhl <i>et al.</i> , 2001
Grânulos	QR	pH=4 T=25°C	2,9	NI	Boddu <i>et al.</i> , 2003
Flocos	QM	pH=4 T=NI	4,1	11	Rojas <i>et al.</i> , 2005
Esferas	QR	pH=3 T=25°C	0,7	0,1	Sankararamakrishnan, <i>et al.</i> , 2006
Flocos	QN	pH=3 T=30°C	0,2	2,6	Aydın e Aksoy, 2009

Abreviaturas: QN: quitosana natural, QM: quitosana quimicamente modificada e QR: quitosana reticulada para formação de membranas ou esfera; ou quitosana deposita em um composto mineral, NI: não informado.

### 2.2.5 Adsorção de V(V) em quitosana

A adsorção do V(V) pela quitosana acontece principalmente via atração eletrostática entre os ânions vanadato e os grupos amino protonados da quitosana (Guzmán *et al.*, 2002; Navarro *et al.*, 2003; Qian *et al.*, 2004). Entretanto, Niu e Volesky (2003) afirmam que a adsorção de V(V) também pode ser atribuída à adsorção de algumas espécies catiônicas, adsorção de partículas coloidais e precipitação de moléculas neutras, dependendo da solução.



considerando-se a concentração total de vanádio, a concentração das espécies decavanadato e a concentração das espécies polinucleares, conforme ilustrado pela Figura 2.11.

De acordo com a Figura 2.11, as espécies de decavanadato são as mais favoráveis para a adsorção. O fenômeno foi principalmente observado para o pH = 6, que apresenta uma curva isotérmica com apenas uma inclinação muito íngreme inicial (sem região desfavorável) quando a capacidade de sorção é traçada em função da concentração de decavanadato. As cinéticas de adsorção obtidas por Guzmán e colaboradores também foram fortemente controladas pelo pH e a concentração de metal. A predominância da espécie decavanadato foi atribuída a uma cinética de adsorção mais rápida.

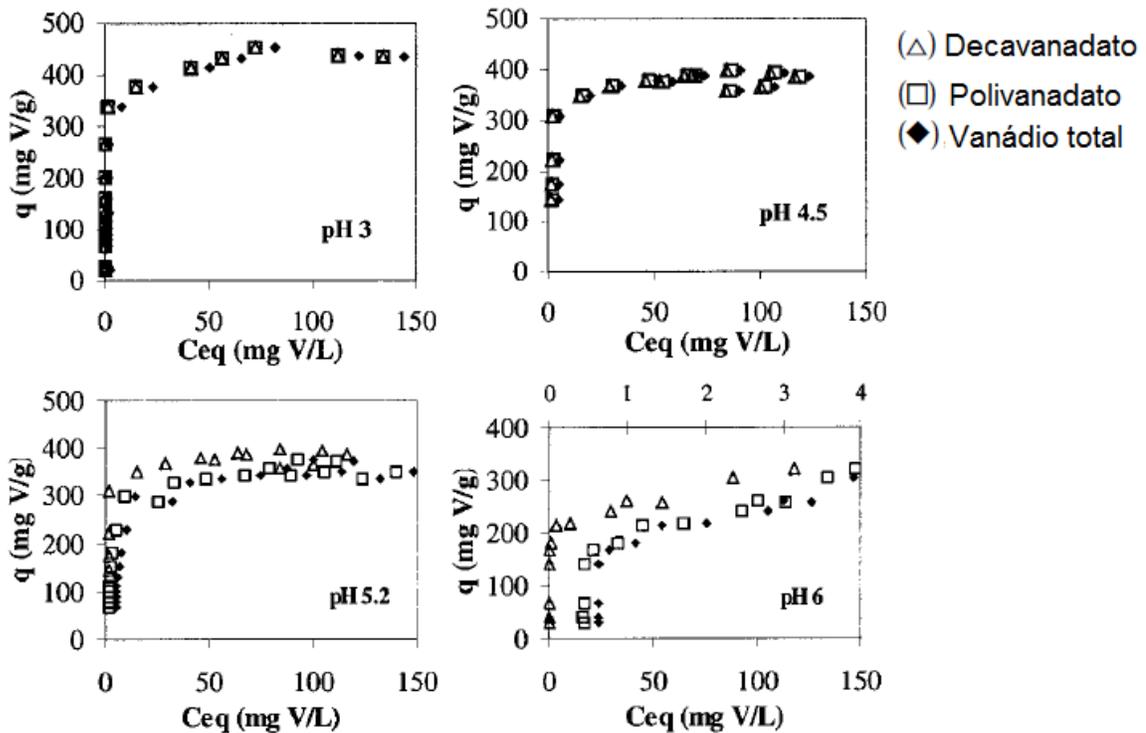


Figura 2.11: Isoterma de adsorção considerando-se a quantidade de vanádio total, decavanadato e polivanadato, para os pHs: 3, 4,5, 5,2 e 6. Fonte: Guzmán *et al.*, 2002.

### 2.3 Quitosana como suporte para nanopartículas metálicas

O termo “nanopartículas metálicas” é normalmente usado para descrever metais com dimensões (comprimento, largura ou espessura) dentro da escala de tamanho nanométrica (1-100 nm). As propriedades das nanopartículas metálicas são diretamente relacionadas ao seu tamanho e forma. Na literatura, é possível encontrar vários métodos para a preparação de nanopartículas metálicas, incluindo processos realizados em solução e secos, por exemplo: (1) redução química de sais de metais, (2) a decomposição térmica, fotoquímica, ou sonoquímica, (3) redução do ligante e deslocamento a partir de compostos organometálicos, e (4) redução electroquímica.

As nanopartículas metálicas se tornam particularmente estáveis com ligantes orgânicos. Baseado nisso, durante a última década, uma variedade de biopolímeros tem sido usado como suporte para a síntese de nanopartículas metálicas. Dentre os biopolímeros que têm maior capacidade de formar complexos metálicos, a quitosana ocupa uma posição de destaque. De acordo com Murugadoss e Chattopadhyay (2008), a quitosana pode atuar como um agente redutor e estabilizante de nanopartículas metálicas.

Dos Santos *et al.* (2004) fabricaram filmes de quitosana biocompatíveis e biodegradáveis contendo nanoestruturas de ouro. Os filmes finos eram formados a partir das soluções resultantes do nanocompósito ouro-quitosana. A caracterização foi realizada por análises espectrofotométricas (UV-Visível), microscopia eletrônica de transmissão, microscopia de força atômica, absorção no infravermelho (FTIR), e medidas de espalhamento Raman. Os resultados demonstram controle sobre o tamanho e a distribuição das nanopartículas produzidas, sendo um indicativo promissor para várias aplicações, incluindo o desenvolvimento de biossensores (Dos Santos *et al.*, 2004).

Huang *et al.* (2005) sintetizaram nanopartículas de ouro em matrizes de quitosana via redução com borohidreto de sódio. Solução aquosa de  $HAuCl_4$  (1 mL, 10 mM) foi adicionada em solução de quitosana (2 mL, 1% em ácido acético), sob agitação magnética constante por 30 minutos. Em seguida foi adicionada solução aquosa recém-preparada de  $NaBH_4$  (0,4 mL, 0,1 M) gota a gota. Imediatamente após a adição de  $NaBH_4$  a solução tornou-se marrom, a agitação continuou, até que uma solução vinho tinto-transparente foi obtida (aproximadamente 2 h). O nanocompósito resultante foi mantido à temperatura ambiente para posterior caracterização (Huang *et al.*, 2005).

Murugadoss e Chattopadhyay (2008) publicaram um artigo que descreve a síntese de nanopartículas de prata por meio da mistura entre solução de quitosana (0,1 g em 50 mL de

água Milli-Q®) e  $AgNO_3$  (1 mL de solução aquosa 20 mM), sob agitação em banho de óleo a temperatura de 95 °C e pH = 10,4. Os autores ressaltaram que a redução de  $Ag^{2+}$  para  $Ag$  pela quitosana só ocorreu devido as condições de temperatura e pH empregadas. Teste de estabilidade feito por meio da dissolução do compósito quitosana-Ag em solução de ácido acético (0,1% v/v) mostrou que nenhuma precipitação ou mudança no espectro UV-visível ocorreu por meses, ou seja, provavelmente os grupos amino e hidroxila da quitosana atuaram como um estabilizante das nanopartículas formadas.

A maioria das nanopartículas sintetizadas pelo método proposto por Murugadoss e Chattopadhyay (2008) apresentou tamanho inferior a 5 nm (determinado por Microscopia Eletrônica de Transmissão). A atividade catalítica dos compostos foi investigada por espectrofotometria monitorando-se a redução do 4-nitrofenol (4NP) para 4-aminofenol (4AP) em solução aquosa na presença de  $NaBH_4$  em excesso, tanto em condições heterogêneas e micro-heterogêneas. As nanopartículas de prata no compósito mantiveram suas atividades catalíticas, mesmo depois de usá-las por dez ciclos (propriedade alcançada supostamente pela quitosana).

Wei e Qian (2008) sintetizaram nanopartículas de Ag e Au usando quitosana como um agente mediador. Nesse caso, soluções de  $AgNO_3$  e  $HAuCl_4$  foram adicionadas à solução de quitosana, para a síntese das nanopartículas de Ag e Au, respectivamente. As misturas (acondicionadas em cubetas de 12,5 cm × 2 cm) eram colocadas em banho-maria sob temperatura de 45-95 °C durante 6-12 (Ag) ou 3 horas (Au). Espectros de infravermelhos com transformada de Fourier (FTIR) combinado com medição do potencial zeta revelaram que os grupos amino foram ligados às nanopartículas provocando estabilidade das mesmas (Wei e Qian, 2008).

Geng *et al.* (2009<sup>a</sup> e 2009<sup>b</sup>) sintetizaram nanopartículas de  $Fe^0$  estabilizadas por quitosana com objetivo de aplicá-las no processo de remoção de cromo hexavalente em água. As nanopartículas denominadas por quitosana- $Fe^0$  foram preparadas por meio da redução *in situ* dos cátions  $Fe^{2+}$  com  $KBH_4$  na presença de quitosana, conforme procedimento descrito a seguir. Primeiramente, 10 mL de solução contendo 0,2978 g de  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  foi misturada com 3 mL de solução de quitosana (0,5%) sob agitação (30 minutos) e atmosfera de nitrogênio. Em seguida, foi adicionado à mistura, 5 mL de solução contendo 0,3467 g de  $KBH_4$ . Nesta fase houve a formação de um precipitado preto. Mais uma vez, a mistura foi agitada por 90 minutos. O precipitado preto foi coletado e lavado com água desoxigenada por três vezes consecutivas. As nanopartículas preparadas foram armazenadas a temperatura ambiente à espera de caracterizações. (Geng *et al.*, 2009a; b).

Na literatura encontram-se poucos trabalhos sobre nanopartículas de cobre tendo como suporte matrizes poliméricas de quitosana. Apesar de o cobre ser um metal com grande aplicabilidade nas indústrias, particularmente no setor elétrico devido ao baixo custo. Além disso, o estudo a adsorção de íons Cu(II) em quitosana é um assunto já dominado cientificamente.

Chen *et al.* (2008) investigaram a deposição de Cu<sub>2</sub>O com diferentes morfologias em nanopartículas de quitosana por método electroquímico. Por meio de análises tais como SEM, DRX, FTIR e XPS os pesquisadores verificaram que as nanopartículas de Cu<sub>2</sub>O interagem com os grupos -NH<sub>2</sub> e -OH da quitosana, sem alterar a estrutura do Cu<sub>2</sub>O. Em 2008, esses mesmos pesquisadores publicaram um artigo sobre o desempenho fotocatalítico de nanocompósitos de quitosana/Cu<sub>2</sub>O ativados pela luz visível. O artigo relatava que os nanocompósitos quitosana/Cu<sub>2</sub>O (fabricados via deposição eletrolítica), quando ativados por uma luz visível, podem ser usados como fotocatalisador na degradação de vermelho brilhante X-3B (concentração inicial definida como 50 mg L<sup>-1</sup>). Os melhores resultados foram obtidos para a proporção em massa de Cu<sub>2</sub>O em nanocompósitos quitosana/Cu<sub>2</sub>O de 50%. Depois da reação fotocatalítica, a concentração do elemento residual de cobre pode ser eliminado de 1,545 mg L<sup>-1</sup> a 0,337 mg L<sup>-1</sup>, valor que se encontra dentro do limite êxito pela organização mundial da saúde (OMS) (Chen *et al.*, 2007; Chen *et al.*, 2008).

Zhang *et al.* (2009) prepararam membranas de quitosana contendo nanopartículas de Cu<sub>2</sub>O. A síntese consistia em duas etapas: (1) imersão da membrana de quitosana em solução de acetato cúprico (50 mL, concentração 0,01 mol L<sup>-1</sup>) e (2) imersão da membrana com cobre adsorvido em solução de glicose sob 80 °C. Os filmes obtidos exibiram excelente atividade fotocatalítica para a degradação metilorange (MO) sob a luz visível. Quando comparadas as nanopartículas de Cu<sub>2</sub>O a granel, os nanocristais Cu<sub>2</sub>O incorporados na membrana de quitosana apresentaram-se altamente estáveis, quase sem redução mesmo após repetição de 10 ciclos de reação (Zhang *et al.*, 2009).

Wu *et al.* (2009) sintetizaram nanopartículas de cobre metálico dispersas em esferas de quitosana reticuladas por tripolifosfato. O processo de fabricação foi realizado em duas etapas: (1) adsorção de Cu(II) às esferas de quitosana reticuladas por tripolifosfato seguida da (2) redução química dos íons Cu(II) adsorvidos na etapa anterior. O processo de redução consistiu em adicionar gradualmente solução de NaBH<sub>4</sub> (0,4 mol L<sup>-1</sup>) em um recipiente contendo 1 g de esferas de quitosana-tripolifosfato-Cu(II) e 100 mL de água, sob agitação e temperatura igual a 10 °C. Após a redução, os nanocompósitos quitosana- tripolifosfato-Cu(0) foram filtrados e rapidamente lavados com água desionizada. Todos os nanocompósitos foram secos a vácuo e armazenados em

ambiente seco. Nesse trabalho foi investigada a capacidade de adsorção de Cr(VI) das esferas quitosana-tripolifosfato-Cu(0). Por meio de uma cinética de adsorção ( $[Cr(VI)] = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ) os autores afirmaram que os nanocompósitos quitosana-tripolifosfato-Cu(0) apresentam melhor capacidade de adsorção de Cr(VI) que as esferas de quitosana-tripolifosfato puras (Wu *et al.*, 2009).

Gouda e Hebeish (2010) sintetizaram nanocompósitos de quitosana-óxido cúprico em solução aquosa. As nanopartículas de quitosana-óxido cúprico foram formadas pela oxidação da espécie  $Cu(OH)_2$  usando-se gotas de  $H_2O_2$  (30%) seguida de agitação com um homogeneizador de alta velocidade (10.000 rpm durante 30 minutos). Os nanocompósitos quitosana/CuO foram aplicados em tecidos de algodão, pelo método *pad-dry* (impregnação a seco). Foram investigadas a durabilidade e a atividade antimicrobiana contra bactérias Gram-positivas (*Staphylococcus Aurous*) e bactérias Gram-negativas (*Escherichia Coli*) das amostras de tecido tratadas com os nanocompósitos quitosana/CuO (Gouda e Hebeish, 2010).

### 2.3.1 Mecanismos de formação de nanopartículas metálicas tendo como suporte matrizes poliméricas

Em 2008, Wagner *et al.* propuseram um modelo sistemático para a formação de nanopartículas metálicas em matrizes poliméricas. De acordo com esses pesquisadores, a formação de nanopartículas metálicas a partir de íons metálicos ou compostos coordenados, por meio da reação de oxi-redução com um agente redutor em solução, é um processo considerado complexo que depende das propriedades eletroquímicas dos íons metálicos e dos mecanismos de oxidação e redução dos agentes redutores. A Figura 2.12 ilustra de forma simples esse processo.

O mecanismo de nucleação, ilustrado pela Figura 2.12 (a), é fortemente controlado pelas propriedades químicas das espécies envolvidas. Acontece em um local específico da solução homogênea e é determinado pela combinação entre a mudança do íon metálico do ligante (L) em direção ao ambiente e a transferência de carga. A Eq. 2.25 é proposta para descrever o mecanismo de nucleação (Wagner *et al.*, 2008):



Em que:  $M$ ,  $R$  e  $L$  são respectivamente, o metal, o agente redutor e o ligante. Os coeficientes estequiométricos são dados por  $a$ ,  $m$  e  $n$ .

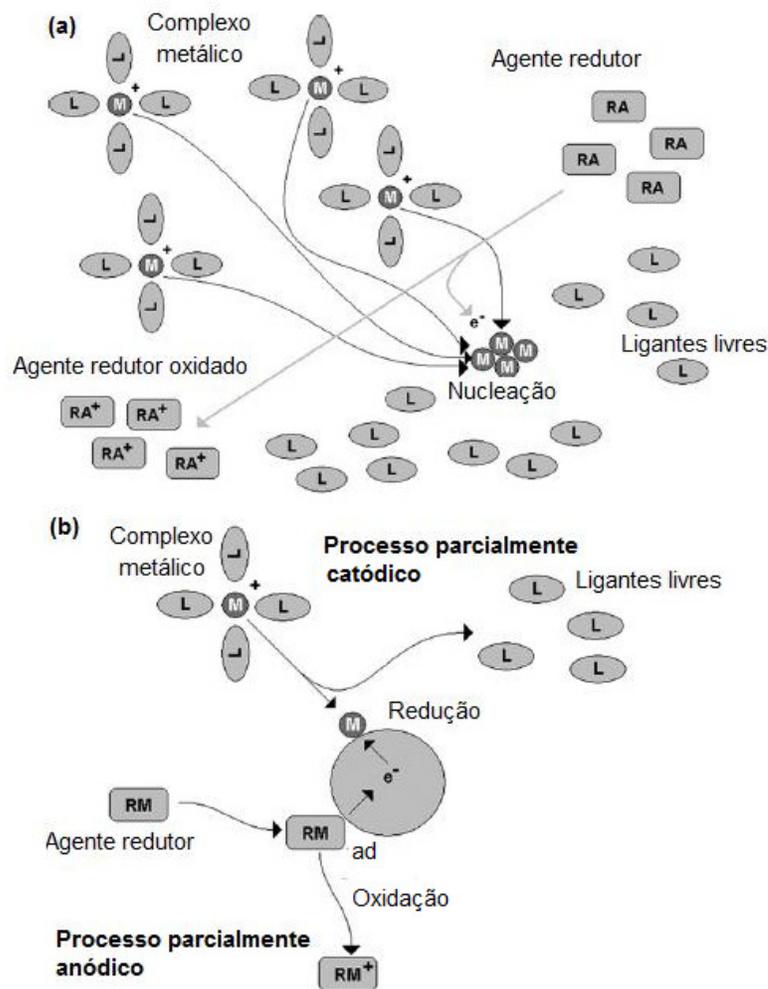


Figura 2.12: Representação sistemática da formação de nanopartículas metálicas em matrizes poliméricas: (A) nucleação e (B) crescimento de partícula por processo eletroquímico, ad = adsorvido. Fonte: Wagner *et al.*, 2008.

Ao contrário do mecanismo de nucleação, o crescimento de nanopartículas também pode ser entendido como dois processos eletroquímicos separados, que são unidos pelo potencial eletroquímico do crescimento das nanopartículas metálicas, Figura 2.12 (B). A transição dos íons metálicos para átomos metálicos na superfície das nanopartículas representa o processo parcialmente catódico (Wagner *et al.*, 2008):



### 2.3.2 Comportamento químico do agente redutor borohidreto de sódio

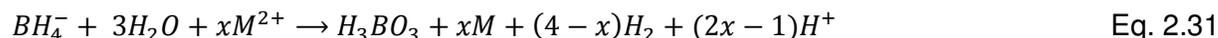
O borohidreto de sódio, também conhecido como tetrahidroborato de sódio, é sólido branco, usualmente encontrado como um pó. É solúvel em metanol e água, mas reage com ambos na ausência de uma base. O comportamento químico do borohidreto de sódio é um pouco complexo devido ao fato de que íons metálicos servem como catalisador para oxidação de  $BH_4^-$  em água, conforme descrito pela Eq. 2.27 (Glavee *et al.*, 1992).



Nos últimos 30 anos, a redução de íons metálicos por  $BH_4^-$  tem sido muito empregada para a formação de partículas metálicas (Glavee *et al.*, 1992). A um pH menor que 9,24, a espécie  $H_3BO_3$  é dominante no processo, então a reação de oxi-redução pode ser descrita pela Eq. 2.28. Para um pH maior que 9,24, a quantidade de  $B(OH)_4^-$  prevalece e a reação passa a ser descrita pela Eq. 2.29 (Lu *et al.*, 1997):



A redução de íons metálicos com borohidreto é sensível às condições de reação. Para um pH menor que 9,24, a reação de redução de metais divalentes ( $M^{2+}$ ) é geralmente descrita pela Eq. 2.30. Usualmente acontece uma combinação de reações de redução e hidrólise, que depende das condições reacionais, concentração, eficiência de mistura e cinéticas das reações que estão competindo. A combinação dessas reações pode ser expressa pela Eq. 2.31 (Lu *et al.*, 1997).



Gupta (2006) estudou a formação de nanopartículas de Fe por meio da redução do Fe(II) presente no sal  $FeCl_2$  por  $NaBH_4$ . Concluiu que o pH neutro oferece melhores condições de síntese, uma vez que em pH ácido ocorre competição entre as reações do  $NaBH_4$  com a água e o  $NaBH_4$  com o  $FeCl_2$ . Em pH básico, o  $NaBH_4$  é mais estável, entretanto nessas condições pode-se formar complexos indesejados tais como,  $FeB$  e  $Fe_2B$ .

## 2.4 Comportamento higroscópico

### 2.4.1 Isotermas de sorção de água

Quando um material biológico é exposto a um certo valor mínimo de umidade relativa ambiente, ele reage no sentido de ajustar sua própria umidade a uma condição de equilíbrio com o ambiente. Isto ocorre quando a pressão de vapor da água na superfície do material se iguala à pressão de vapor de água presente no ar que o envolve (Treyball, 1968).

O teor de água livre é expresso pela atividade de água ( $a_w$ ) que é dada pela relação entre a pressão de vapor de água em equilíbrio sobre o material, e a pressão de vapor de água pura, à mesma temperatura. A atividade de água também pode ser entendida como a umidade relativa em equilíbrio com o produto na temperatura considerada, conforme descrito pela Eq. 2.32 (Labuza, 1968):

$$a_w = \frac{P}{P_0} = \% \frac{URE}{100} \quad \text{Eq. 2.32}$$

Em que,  $P$  = pressão de vapor exercida pelo material,  $P_0$  = pressão de vapor da água pura a temperatura  $T_0$ , sendo  $T_0$  = temperatura de equilíbrio do sistema.

As isotermas de sorção fornecem informações sobre a umidade de equilíbrio do produto a uma dada temperatura e umidade relativa. O conhecimento destas curvas de sorção é indispensável para determinar o teor de água final necessário para estabilizar o produto, possibilitando seu armazenamento. A representação gráfica das isotermas de sorção de um material é descrita pelo conteúdo de umidade em função da atividade do vapor de água na região ao redor do produto.

As isotermas de sorção podem ser obtidas em duas direções: adsorção e dessorção. Uma isoterma de adsorção é obtida colocando-se um material completamente seco em diferentes atmosferas de maior umidade relativa e medindo-se o aumento de massa do material devido à quantidade de água adquirida. A isoterma de dessorção é obtida colocando-se um material inicialmente úmido sob as mesmas condições de umidade relativa, mas neste caso medindo-se a redução da massa devido à perda de água. A diferença entre as isotermas de adsorção e dessorção é conhecida como o fenômeno de histerese que é associado à existência de água livre no produto (Labuza, 1968) .

Cada produto possui um conjunto particular de isotermas de adsorção sob diferentes temperaturas. A forma precisa dessa isoterma é resultado das diferenças na estrutura física, composição química e quantidade de água ligada ao produto. Apesar disso, inúmeras isotermas possuem uma forma característica, similar à mostrada na Figura 2.13.

A primeira parte da curva até o ponto A, representa a água da monocamada, esta água está fortemente ligada a sítios individuais e não está disponível para reações. A segunda parte da curva (B), representa a água adsorvida nas múltiplas camadas dentro do material, sendo que esta água encontra-se mais fracamente ligada. A terceira região (C) é a água livre condensada dentro da estrutura capilar que se encontra mecanicamente presa dentro do material e é mantida apenas por forças fracas, sendo facilmente removida por secagem.

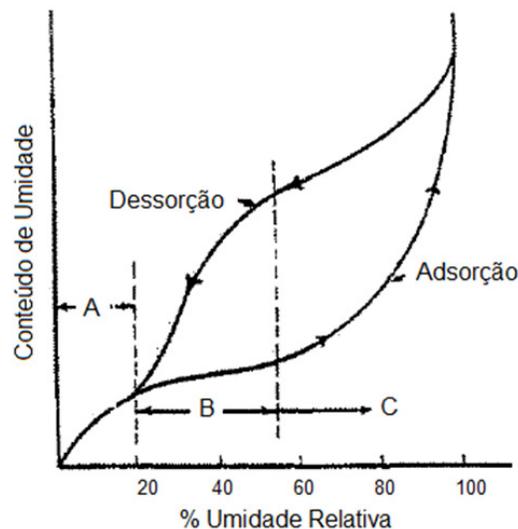


Figura 2.13: Isoterma de sorção generalizada. Fonte: Labuza, 1968.

Na prática, existem muitas técnicas para a determinação de isotermas de sorção. A escolha de uma técnica depende do alcance, do erro, custos, tempo de resposta, precisão, e necessidade de calibração (Nguyen *et al.*, 2004). Strumillo e Kudra (1986) mencionam os métodos estático e dinâmico para a determinação do conteúdo de umidade de equilíbrio no material. Baseado nestes autores, a descrição dos métodos estático e dinâmico pode ser apresentada da seguinte forma:

- Método estático: consiste em se colocar pequenas quantidades de amostras do material em dessecadores contendo soluções de ácido ou sais de várias concentrações que estabelecem atmosferas com umidades relativas

conhecidas. As amostras são pesadas periodicamente até atingir massas constantes, que corresponde à unidade de equilíbrio.

- Método dinâmico: consiste em promover o escoamento do ar pela amostra, com umidade relativa e temperatura controlada, até que não ocorra variação de massa da mesma.

#### 2.4.2 Modelo de Guggenheim-Anderson-de Boer e Teoria de Zimm e Lundberg aplicados as Isotermas de sorção de água

Equações que modelam curvas isotérmicas de sorção de água são úteis, pois podem prever o comportamento higroscópico da quitosana. A literatura reporta que a quitosana apresenta comportamento higroscópico similar a maioria dos alimentos e polímeros naturais, com uma curva isotérmica do tipo II (S ou sigmoidal), de acordo com a classificação BDDT (Figura 2.13). Existem inúmeros modelos matemáticos para a descrição de curvas isotérmicas de sorção de água. O modelo de GAB (Guggenheim-Anderson-de Boer), descrito pela Eq. 2.33, é um dos mais populares e apresenta sucesso de ajuste inclusive para valores de atividade de água próximos a 0,80.

Despond *et al.* (2001) mostraram que a curva isotérmica de filmes de quitosana se ajustaram bem ao modelo GAB (Despond *et al.*, 2001). Para o modelo GAB (Eq. 2.33),  $M_m$  é o conteúdo de umidade quando a superfície do material está totalmente recoberta por uma camada de umidade (monocamada), esse parâmetro indica a quantidade de água fortemente adsorvida nos sítios ativos.  $C_G$  e  $K$  são fatores entrópicos (Koc *et al.*, 2010).

$$M_e = \frac{M_m C_G K a_w}{(1 - K a_w) (1 - K a_w + C_G K a_w)} \quad \text{Eq. 2.33}$$

A sorção de água em elevados valores de atividade de água pode ser discutida em termos de formação de “clusters” de moléculas de água. A Teoria de Zimm e Lundberg descreve uma aproximação matemática (Eq. 2.34) para a determinação da tendência de moléculas penetrantes formarem “clusters” em polímeros (Zimm e Lundberg, 1956):

$$\frac{G_{11}}{V_1} = -(1 - \phi_w) \left[ \frac{\partial \left( \frac{a_w}{\phi_w} \right)}{\partial a_w} \right]_{P,T} - 1 \quad \text{Eq. 2.34}$$

em que  $V_1$  e  $\phi_w$  são respectivamente o volume parcial molar do polímero e a fração volumétrica da água penetrante. A uma determinada atividade de água o valor de  $\phi_w$  é calculado

diretamente dos dados de sorção pela Eq. 2.35, em que  $M_e$  é a umidade de equilíbrio (kg água/kg sólido seco),  $\rho_{QUI}$  e  $\rho_W$  são as densidades da água e da quitosana, respectivamente.

$$\phi_w = \frac{\frac{M_e}{\rho_W}}{\frac{M_e}{\rho_W} + \frac{1}{\rho_{CHI}}} \quad \text{Eq. 2.35}$$

Para uma solução ideal, o coeficiente de atividade dado por  $a_w/\phi_w$  não varia com a concentração, ou seja, a atividade de água é proporcional a fração volumétrica e a Eq. 2.34 resulta na Eq. 2.36:

$$\frac{G_{11}}{V_1} = -1 \quad \text{Eq. 2.36}$$

Entretanto, para soluções não ideais, o coeficiente de atividade diminui com o aumento da atividade de água e  $\frac{G_{11}}{V_1}$  torna-se maior que -1.  $\phi_w \frac{G_{11}}{V_1}$  é o número de moléculas de água em excesso da concentração média de água na vizinhança de uma dada molécula de água. Logo, o “*clustering*” das moléculas de água ocorre quando  $\phi_w \frac{G_{11}}{V_1} > 0$  (Miguel e Iruin, 1999). O número médio de moléculas em um *cluster* é descrito pela Eq. 2.37:

$$N_c = \phi_w \frac{G_{11}}{V_1} + 1 \quad \text{Eq. 2.37}$$

Em que  $N_c$  é chamado de número de *cluster*. Para uma solução ideal  $N_c$  é igual a 1, significando que não há formação de clusters. De acordo com Zhang *et al.* (1999), os valores de  $N_c$  podem ser deduzidos do modelo de GAB, resultando na Eq. 2.38:

$$N_c = -(1 - \phi_w) \left[ \frac{\phi_w}{M_m C_G} (-2 C_G K a_w + 2 K a_w + C_G - 2) - 1 \right] \quad \text{Eq. 2.38}$$

## CAPÍTULO 3

### MATERIAIS E MÉTODOS

O fluxograma ilustrado pela Figura 3.1 mostra as etapas realizadas neste estudo.

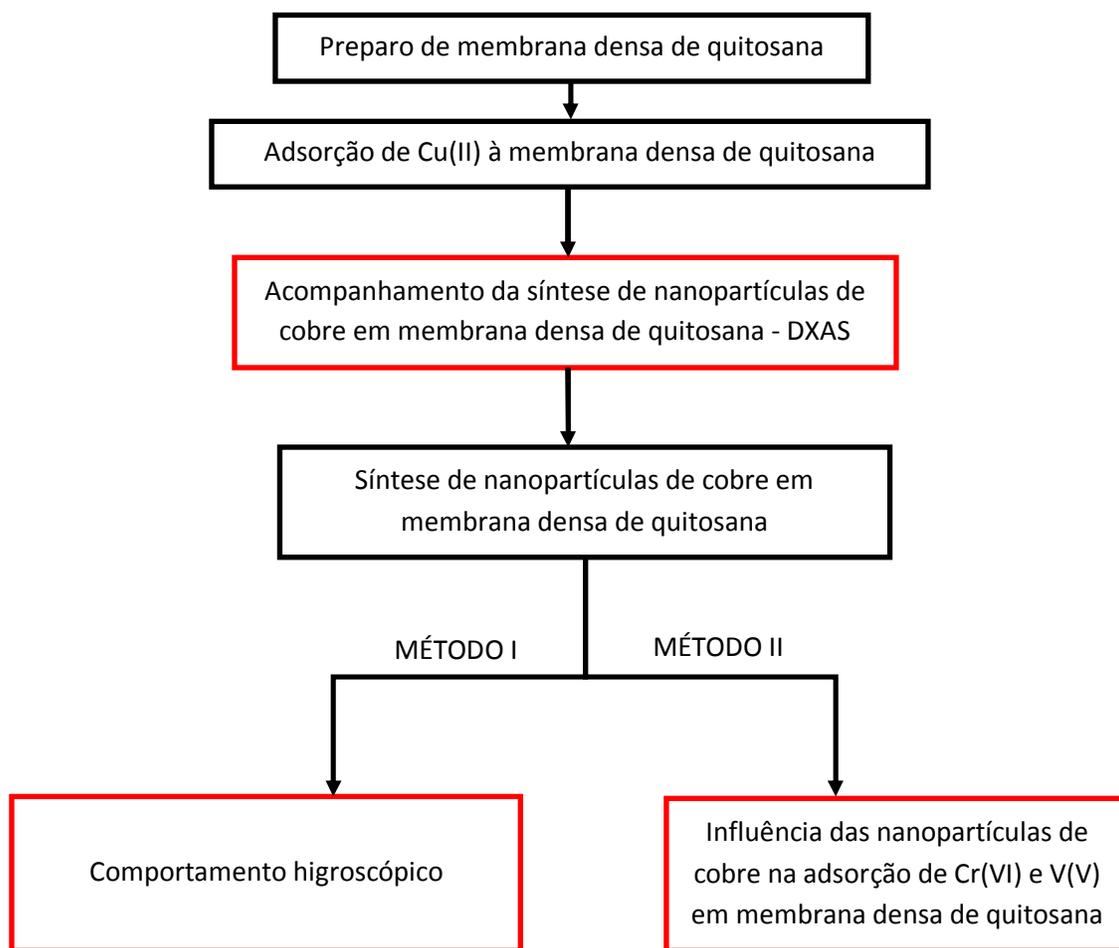


Figura 3.1: Fluxograma das etapas realizadas neste estudo.

Inicialmente prepararam-se membranas de quitosana que foram submetidas à adsorção de Cu(II). Por meio do experimento DXAS foi possível monitorar o processo de redução do Cu(II) adsorvido na membrana com borohidreto de sódio. Baseado na literatura, foi desenvolvido um procedimento de redução das membranas com Cu(II) adsorvido. Para as membranas contendo nanopartículas de cobre foram realizadas duas diferentes investigações: (1) comportamento higroscópico e (2) influência das nanopartículas de cobre na adsorção de Cr(VI) e V(V) em membrana densa de quitosana. Os próximos itens desse capítulo descrevem detalhadamente cada etapa apresentada no fluxograma da Figura 3.1.

### **3.1 Preparo de solução de quitosana**

Solução 1,5% (m/v) foi preparada pela dissolução de 7,5 g de quitosana (adquirida da Sigma-E.U.A., com grau de desacetilação de no mínimo 85%), em 492 mL de solução de ácido acético glacial (3% v/v). Os flocos hidratados em meio ácido foram dispersos por agitação durante 1 semana em média. Após, a solução viscosa foi filtrada a vácuo, obtendo-se um filtrado límpido e homogêneo que era estocado a 4 °C até ser utilizado no preparo de membranas densas de quitosana.

### **3.2 Preparo de membranas densas de quitosana**

Membranas densas foram preparadas por meio da adição de 7 g de solução de quitosana (ver item 3.1) em placa de Petri (9 cm de diâmetro), seguida por total evaporação do solvente em estufa a 60 °C. Os grupos funcionais da quitosana foram neutralizados por meio da imersão das membranas em solução alcalina ([NaOH]=1M) por 24 horas. Em seguida, as membranas de quitosana foram excessivamente lavadas e acondicionadas em água ultrapura a 4 °C. Adotou-se a nomenclatura QUI para se referir às membranas densas obtidas.

### **3.3 Adsorção de Cu(II) às membranas densas de quitosana**

A adsorção de Cu(II) foi feita por meio da imersão de membrana QUI (0,1 g) em uma solução de sulfato de cobre com [Cu (II)]=1,57 mM, durante 48 horas (pH = 4,5, T = 20 °C). A escolha dos parâmetros de adsorção do Cu(II) foi baseada na especiação metálica do cobre

(Figura 2.6) e em ensaios preliminares cinéticos de adsorção (Figura 3.2). As membranas QUI após o processo de adsorção de Cu(II) foram denominadas por QUI-Cu(II).

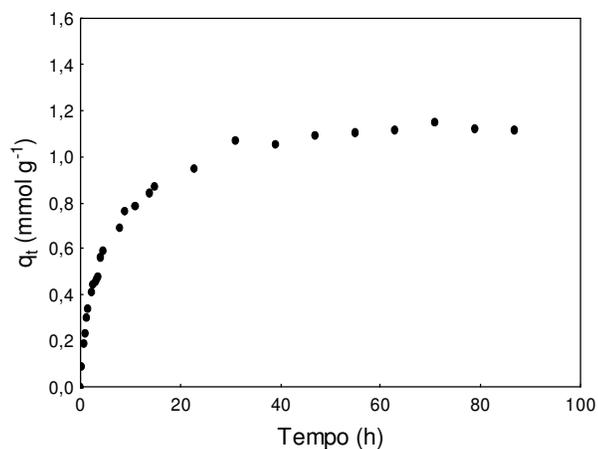


Figura 3.2: Curva cinética de adsorção de Cu(II) em membrana QUI.

### **3.4 Acompanhamento da síntese de nanopartículas de cobre em membrana densa de quitosana**

Por meio técnica de Espectroscopia de Absorção de Raios-X Dispersivo (DXAS) foi possível quantificar as espécies de cobre formadas em função do tempo durante o processo de redução química do cobre adsorvido à membrana QUI-Cu(II), com borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ). A técnica DXAS usa a óptica dispersiva, por meio da utilização de um único cristal, que uma vez curvado, permite a obtenção de um feixe de raios-x policromático, com largura de banda de energia suficiente para a medida simultânea de todas as energias de um espectro de absorção completo. Essa característica permite a inserção de outras variáveis em um espectro de absorção de Raios-X (XAS), como por exemplo, tempo, pressão, temperatura. A Figura 3.3 ilustra como funciona a linha DXAS (D06A-DXAS) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS – Campinas, Brasil), local onde foi realizado o ensaio. A curvatura do cristal propicia a focalização do feixe sobre a amostra, e a consequente divergência do feixe transmitido, de maneira que um detector sensível à posição (formado por um cristal cintilador acoplado a uma câmara CCD) possa discriminar entre as diferentes energias que formam o feixe policromático (Cezar *et al.*, 2010).

Para a obtenção dos espectros de absorção de raios X na linha de luz DXAS duas medidas foram necessárias: (1) uma medida sem amostra ou com uma amostra padrão, que resultou na medida

da intensidade incidente  $I_0$ , e (2) outra medida com a amostra posicionada no ponto de focalização, que correspondeu à medida de  $I$ . As medidas foram realizadas no modo de transmissão.

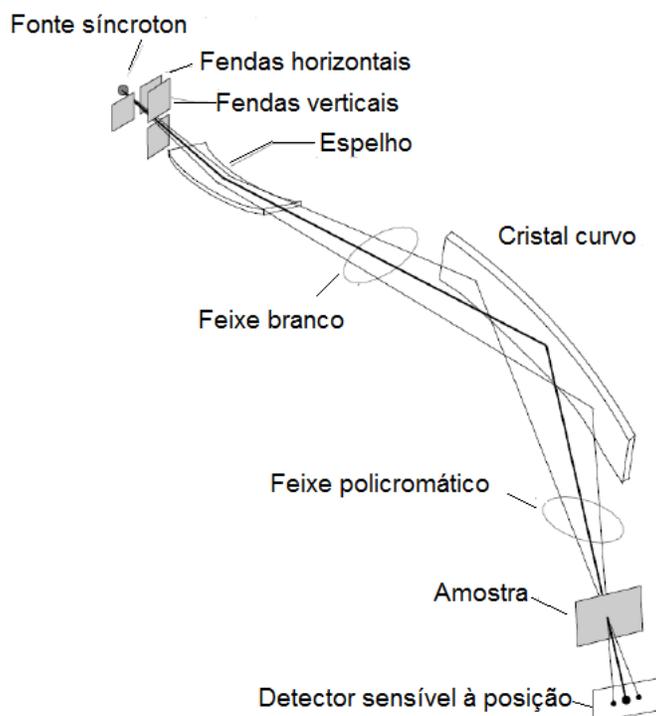


Figura 3.3: Representação esquemática da linha DXAS do LNLS. Fonte: Cezar *et al.*, 2010.

A Figura 3.4 (A) ilustra a configuração experimental aplicada para a realização das medidas DXAS, que consistia em um porta-amostra ligado a um recipiente contendo solução de  $\text{NaBH}_4$ . Por meio da Figura 3.4 (B) é possível visualizar o porta-amostra: um círculo compacto com as extremidades seladas por flanges de alumínio. Na parte central, frente e verso do porta-amostra, havia uma janela de Kapton por onde atravessava o feixe de Raios-X. Para o experimento DXAS, um pedaço de membrana QUI-Cu(II) com diâmetro igual a 1 cm foi fixado no centro do porta-amostra e este, por sua vez colocado na linha de luz conforme mostrado pela Figura 3.4 (A). Em seguida, uma solução aquosa de  $\text{NaBH}_4$  (recém-preparada, com  $[\text{NaBH}_4] = 0,1 \text{ g}/100 \text{ mL}$ ) foi introduzida no porta-amostra durante os 5 primeiros minutos de análise até completar o porta-amostra. Esse procedimento foi possível de ser realizado por meio de um fluxo de gás  $\text{N}_2$ , que empurrava a solução de  $\text{NaBH}_4$  para dentro do porta-amostra. O espectros da camada K do cobre foram gravados no modo de transmissão com 15 ms de tempo de exposição e 150 acumulações para cada medida. O equipamento foi programado

para gravar 120 espectros. Devido a uma atraso (*delay*) entre uma medida e outra, o tempo de obtenção de cada espectro foi de aproximadamente 1 min.

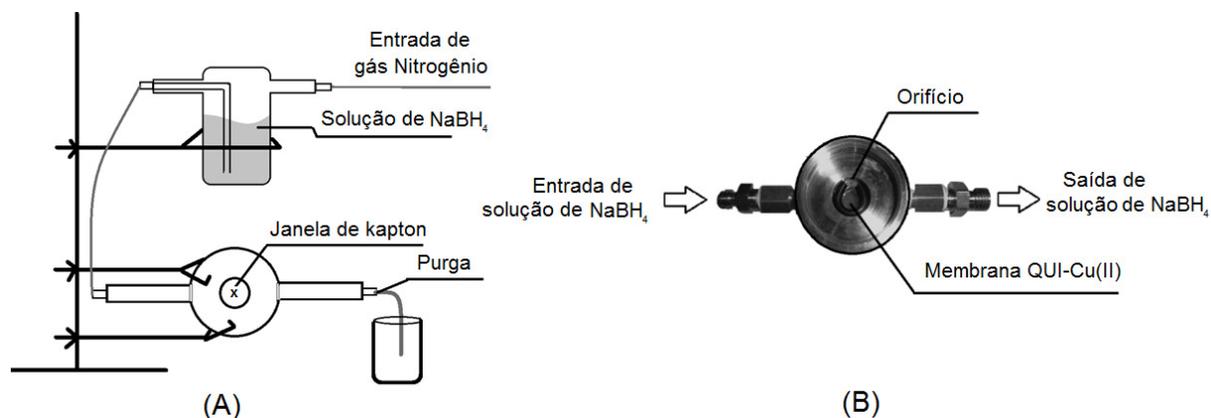


Figura 3.4: (A) Configuração experimental aplicada para a realização das medidas DXAS e (B) visualização do porta-amostra.

A análise dos dados foi realizada utilizando-se o software WINXAS<sup>®</sup> v. 3.2. Todos os espectros XANES foram normalizados com relação ao valor de energia correspondente à borda de absorção da folha metálica de cobre (8979 eV). Com o objetivo de se quantificar as espécies de Cu na membrana, foi feita uma combinação linear entre espectros obtidos para a amostra e para os compostos de cobre escolhidos como referência (Cu metálico, Cu<sub>2</sub>O, CuO e Cu<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Para a combinação linear, o algoritmo do software WINXAS<sup>®</sup> utiliza o procedimento de mínimos quadrados como ferramenta de ajuste.

### 3.5 Síntese de nanopartículas de cobre em membrana densa de quitosana

A produção de nanopartículas de cobre tendo como suporte membranas de quitosana foi realizada por meio do processo de redução química do Cu(II) previamente adsorvido na membrana QUI (ver item 3.3).

#### 3.5.1 Produção de nanopartículas de cobre em membrana de quitosana sob atmosfera ambiente – MÉTODO I

Pelo MÉTODO I, a produção de nanopartículas de cobre em membranas de quitosana consistiu em imergir 0,1 g de membrana QUI-Cu(II) em solução recém-preparada de borohidreto de

sódio (0,1 g em 100 mL). A mistura foi agitada até que ocorresse mudança de coloração da membrana de azul para castanho-escuro (aproximadamente 3 minutos). Após o processo de redução, a então denominada membrana QUI-RED\* foi rapidamente lavada com água MilliQ®, seca com papel adsorvente e submetida ao ensaio de comportamento higroscópico.

### *3.5.2 Produção de nanopartículas de cobre em membrana de quitosana sob atmosfera inerte – MÉTODO II*

Pelo MÉTODO II, o procedimento consistiu em imergir 0,1 g de membrana QUI-Cu(II) em 80 mL de água ultra-pura, com agitação constante à temperatura ambiente, sob atmosfera de N<sub>2</sub> (pH = 8, durante 2 min). Em seguida, uma solução recém preparada de NaBH<sub>4</sub> (0,1 g em 20 mL) foi adicionada à mistura até que ocorresse mudança de coloração da membrana para de azul para castanho-escuro (aproximadamente 1,5 minutos, sob atmosfera de N<sub>2</sub>).

## **3.6 Comportamento higroscópico da membrana QUI-RED\***

O método dinâmico de sorção de vapor de água já é bem estabelecido para a determinação de curvas isotérmicas de sorção de água. Utilizou-se um equipamento denominado Dynamic Vapor Sorption System (DVS-2, London, UK). Para os ensaios em DVS, uma micro-balança foi utilizada para medir a adsorção e perda de vapor de água por gravimetria. Os ensaios foram conduzidos sob atmosfera inerte de N<sub>2</sub> e AR sintético (ambos os gases foram fornecidos pela Air Liquide, com especificação N50, sendo que o AR sintético apresentava composição de AR atmosférico para aplicações industriais e laboratoriais. Aproximadamente 0,02 g de amostra das membranas QUI e QUI-RED\* (imediatamente após a síntese) foram colocadas em um pequeno suporte, sendo este inicialmente colocado no equipamento DVS a 25 °C e 0% de umidade relativa do ar (UR), até que se atingisse o equilíbrio de massa. Após o alcance de um patamar de estabilidade, a amostra foi exposta ao seguinte perfil de UR: 10,6%, 21,1%, 31,7%, 42,2%, 52,8%, 63,3%, 73,9%, 84,4% e 95%. Os valores do teor de água no equilíbrio em função da UR (ou atividade de água ambiente) foram utilizados para traçar a curva isotérmica de sorção de água.

Uma análise de regressão não linear foi aplicada aos dados experimentais das isotermas de adsorção de água para as membranas de QUI e QUI-RED\*, utilizando-se o

software Statistica 7.0<sup>®</sup> para a estimativa dos parâmetros do modelo de Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB). A formação de “clusters” de água sob valores elevados de UR foi avaliada pela teoria de Zimm & Lundberg.

### 3.7 Influência das nanopartículas de cobre na adsorção de Cr(VI) e V(V) em membrana densa de quitosana

A Figura 3.5 apresenta as etapas envolvidas no estudo da influência das nanopartículas de cobre na adsorção de Cr(VI) e V(V) em membrana densa de quitosana.

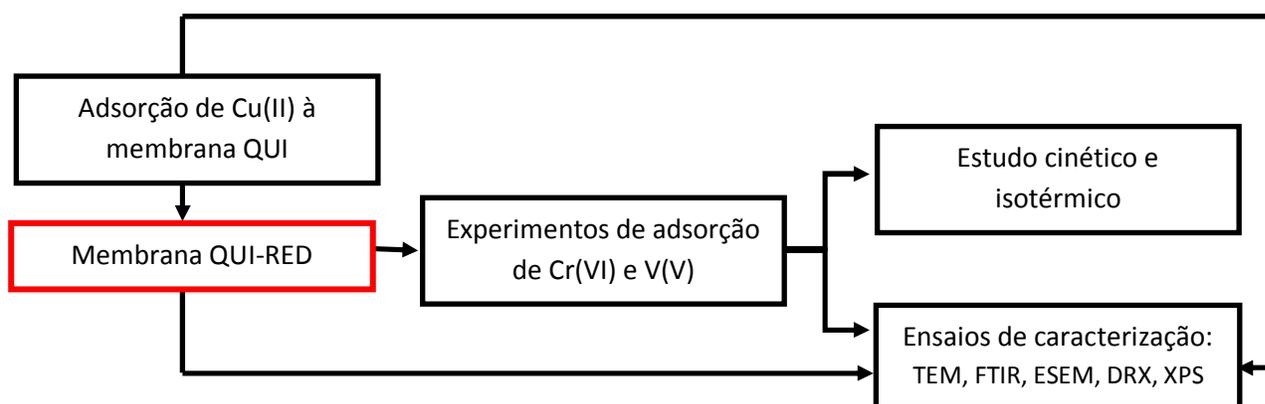


Figura 3.5: Fluxograma referente ao estudo da influência das nanopartículas de cobre na adsorção de Cr(VI) e V(V) em membrana densa de quitosana.

#### 3.7.1 Experimentos de Adsorção de Cr(VI) e V(V)

Foram efetuados ensaios de adsorção de Cr(VI) e V(V) em membranas QUI-RED (sintetizadas sob atmosfera inerte, ver item 3.5.2) e QUI. As soluções foram preparadas utilizando-se os sais de dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) e meta-vanadato de sódio ( $NaVO_3$ ). Com o objeto de se avaliar o efeito da especiação metálica foram obtidas curvas cinéticas e isotérmicas de adsorção em pH 4 e 6, sob temperatura de 20 °C (ensaios realizados em ambiente climatizado – temperatura constante). A concentração dos metais em solução foi medida por Espectrometria de Emissão à Plasma Induzida por Alta Frequência (ICP-AES).

Utilizou-se o espectrômetro JY 2000 (Jobin-Yvon, Longjumeau, France) pertencente à École des Mines d'Alès.

As curvas cinéticas de adsorção foram obtidas acrescentando-se 1,3 g de adsorvente a 650 mL de adsorvato ( $[V(V)]_0=1,96 \text{ mmol L}^{-1}$  ou  $[Cr(VI)]_0=1,92 \text{ mmol L}^{-1}$ ), sob agitação magnética constante. Alíquotas foram retiradas em função do tempo ( $t[\text{min}]$ ) para realizar medidas de concentração ( $C_t [\text{mmol L}^{-1}]$ ). Ressalta-se que o volume retirado não ultrapassou o valor correspondente a 8% do volume inicial. A capacidade de adsorção ( $q_t$ ) em função do tempo foi calculada pela Eq. 2.3.

$$q_t = \frac{V (C_0 - C_t)}{m} \quad \text{Eq. 2.3}$$

Os dados de equilíbrio foram obtidos pelo método estático de adsorção. Uma série de soluções (50 mL) com diferentes concentrações do íon metálico (Cr(VI) ou V(V)), foram postas em contato com 0,1 g de adsorvente (membrana QUI-RED ou QUI) até atingir equilíbrio, sob agitação constante de 150 rpm. O pH da solução era ajustado antes de entrar em contato com o adsorvente e durante o experimento não foi corrigido. Após atingir o equilíbrio (o tempo foi determinado pelas curvas cinéticas) foi medido o pH e a concentração de equilíbrio do metal em solução. A capacidade de adsorção foi calculada pela Eq. 2.16. Dessa forma, foram obtidas as curvas de capacidade de adsorção em função da concentração de equilíbrio.

$$q = \frac{V (C_0 - C_{eq})}{m} \quad \text{Eq. 2.10}$$

Deve-se ressaltar a possibilidade de redução do Cr(VI) para a forma Cr(III) durante os ensaios cinéticos e isotérmicos. Logo, a concentração de cromo em solução medida por ICP refere-se à soma das concentrações das espécies Cr(VI) e Cr(III). A avaliação do processo de redução do Cr(VI) foi feita pela técnica de XPS aplicada às membranas após o processo de adsorção.

3.7.2 Ensaios de caracterização antes/após adsorção de Cr(VI) e V(V)

O Quadro 3.1 descreve em detalhes as amostras selecionadas para cada técnica aplicada nesse estudo. A escolha das amostras, em alguns casos, foi baseada nas melhores condições de adsorção.

Quadro 3.1: Descrição das amostras selecionadas para os ensaios de caracterização.

Amostras	Descrição	Técnicas de caracterização aplicadas				
		XPS	FTIR	DRX	ESEM-EDX	TEM
QUI-Cu(II)	Membrana QUI contendo Cu(II) adsorvido					
QUI-RED	Membrana QUI contendo nanopartículas de cobre					
Cr-QUI-pH4	Membrana QUI após adsorção em solução de [Cr(VI)] <sub>0</sub> =9,6 mM, sob pH 4					
Cr-QUI-pH6	Membrana QUI após adsorção em solução de [Cr(VI)] <sub>0</sub> =9,6 mM, sob pH 6					
Cr-QUI-RED-pH4	Membrana QUI-RED após adsorção em solução de [Cr(VI)] <sub>0</sub> =9,6 mM, sob pH 4					
Cr-QUI-RED-pH6	Membrana QUI-RED após adsorção em solução de [Cr(VI)] <sub>0</sub> =9,6 mM, sob pH 6					
V-QUI-pH4	Membrana QUI após adsorção em solução de [V(V)] <sub>0</sub> =9,8 mM, sob pH 4					
V-QUI-pH6	Membrana QUI após adsorção em solução de [V(V)] <sub>0</sub> =9,8 mM, sob pH 6					
V-QUI-RED-pH4	Membrana QUI-RED após adsorção em solução de [V(V)] <sub>0</sub> =9,8 mM, sob pH 4					
V-QUI-RED-pH6	Membrana QUI-RED após adsorção em solução de [V(V)] <sub>0</sub> =9,8 mM, sob pH 6					

*Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)*

A técnica FTIR foi empregada para verificar se ocorreram mudanças nos grupos funcionais da quitosana após o processo de redução e adsorção dos metais Cr(VI) e V(V). Os espectros foram analisados na faixa de 2000-650  $\text{cm}^{-1}$  utilizando-se um equipamento FTIR da Nicolet Protegé 460 acoplado a um elemento de Reflexão Total Atenuada (ATR) feito de cristal de germânio. O equipamento utilizado pertence ao Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC), situado na Faculdade de Engenharia da UNICAMP.

*Microscopia Eletrônica de Varredura Ambiental (ESEM)*

Foi realizada análise de Microscopia Eletrônica de Varredura Ambiental (ESEM, do inglês *Environmental Scanning Electron Microscopy*) usando-se um equipamento FEI Quanta 200 (FEI Company, França) pertencente à École des Mines d'Alès. Para a realização dessa análise não se fez necessário recobrir as amostras com uma fina camada de ouro ou carbono conforme prática padrão em ensaios de microscopia. As amostras foram somente fixadas em um porta-amostra por uma fita adesiva de carbono.

*Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX)*

A técnica de EDX foi empregada com o objetivo de se avaliar de forma qualitativa a presença de espécies metálicas na superfície das membranas de quitosana. Utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura Quanta 200 (FEI Company, França) pertencente à École des Mines d'Alès, acoplado a um cristal resfriado de SiLi (usado para coletar a maior parte dos raios-x emitidos pelas espécies) e um analisador multicanal que conta a intensidade de raios-x produzidos nos diferentes níveis energéticos. Por meio do software Inca Energy Program 350 foi possível identificar as espécies presentes na superfície. Os parâmetros empregados para análise foram 20 kV de tensão e um tempo para mapeamento de 20 minutos.

### Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

Micrografias eletrônicas de transmissão foram obtidas usando-se um microscópio eletrônico de transmissão JEM-1400 (JEOL Company, Japão) pertencente à “*Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI)*” da Universidade de Málaga - Espanha. O objetivo dessa análise é identificar as nanopartículas (ou aglomerados destas) formadas quanto ao seu tamanho e forma.

As imagens de campo claro, assim como os difratogramas de elétrons foram obtidos em Microscópio Eletrônico de Transmissão de Alta Resolução (abreviatura em inglês: HRTEM) da marca Philips, modelo CM-200, com canhão termo-iônico emissor de hexaborreto de lantânio ( $\text{LaB}_6$ ), utilizando uma voltagem de aceleração de 200KV (0,025 Å e 0,7 C). As amostras tiveram como suporte grades de cobre (malha do tipo Oyster 100/100). As imagens foram adquiridas com uma câmera CCD TVIPS F-114 “*fastscan*” de 1024 x 1024 pixels, usando-se o software de processamento de imagens EM-Menu 4.0. Para as imagens de campo claro utilizou-se uma lente com abertura de 100  $\mu\text{m}$  e área de 90 nm com o feixe de emissão 15 mA. Para os difratogramas de elétrons foi utilizada a técnica de seleção de área (SAED), com uma abertura de malha de 200  $\mu\text{m}$  de difração para a obtenção de anéis de difração policristalinos.

### Difração de Raios X - DRX

Os dados de difração de Raios X foram obtidos usando-se um difratômetro Philips X'Pert PRO pertencente à “*Servicios Centralizados de Apoyo a la Investigación (SCAI)*” da Universidade de Málaga (Espanha). No caminho do feixe ótico incidente utilizou-se um monocromador Johansson do tipo primário com um cristal de Ge(111) que forneceu uma radiação estritamente monocromática para o  $\text{CuK}\alpha_1$ . As medições foram registradas de 5° a 80° (2  $\theta$ ) por 30 min a cada 0,0167°. As condições para aquisição dos dados foram: 45 kV e 40 mA.

### Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X - XPS

A técnica Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS, do inglês *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) foi empregada com o objetivo de se investigar o mecanismo de adsorção de Cr(VI) e V(V) em membrana QUI-RED. As medidas de XPS foram realizadas no

“Servicios Centralizados de Apoyo a la Investigación (SCAI)” da Universidade de Málaga (Espanha). Foi utilizado um espectrômetro (modelo Electrônica Física 5700) acoplado a uma fonte de Raios X de Mg-K $\alpha$  (1253,6 eV) (modelo 04-548 dupla Ânodo Source Raios X). A fonte de raios-x operou com uma potência de 300 W (10 keV e 30 mA). A pressão no interior da câmara de vácuo foi de  $6,7 \times 10^{-6}$  Pa. A técnica de XPS opera na faixa de Raios X moles (< 1 KeV) e, assim como a técnica Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS), baseia-se na interação de Raios X com as camadas mais internas dos átomos. Entretanto, na técnica XPS, a energia cinética produzida pela interação dos elétrons com o raio-x é da ordem de 100-1400 eV, conferindo a eles um livre caminho médio da ordem de dezenas de angstroms. Essa faixa de livre caminho médio torna a técnica XPS sensível apenas ao estudo de superfícies. Os fótons tem um poder de penetração no material da ordem de 1-10  $\mu\text{m}$ . Por se tratar de um técnica de superfície é necessária a utilização de sistemas de ultra-vácuo para que a superfície esteja livre de gases adsorvidos.

Neste caso, as amostras foram primeiramente fixadas em um suporte e em seguida colocadas na câmara de introdução onde era exposta ao vácuo durante aproximadamente 12 horas. Esta etapa refere-se à preparação das amostras, com o objetivo de se remover materiais voláteis ou possíveis contaminantes da superfície. Após a etapa de preparação, o suporte foi introduzido na câmara de análise (sob ultra-vácuo:  $10^{-11}$  a  $10^{-9}$ ) onde as amostras eram irradiadas com uma fonte mono-energética de Raios X, com análise simultânea da energia dos elétrons detectados.

Dois tipos de medições foram realizadas: (1) uma medição sob baixa resolução que permitiu identificar os elementos presentes na superfície da amostra, e (2) outra medição sob alta resolução com tempo de irradiação de 35 min que permitiu que a determinação do estado químico dos elementos interpretado pela largura da linha e da distância entre os picos. Para as amostras contendo Cu e V, uma primeira aquisição foi realizada com 8 min de exposição apenas para evitar a foto-redução das espécies de Cu(II) e V(V). Todos os espectros foram obtidos considerando-se uma área com 720  $\mu\text{m}$  de diâmetro de análise. As energias de ligação (BE) dos espectros tiveram como referência o pico 1s do átomo de carbono em 284,8 eV (determinado com a resolução de  $\pm 0,1$  eV). Os espectros foram ajustados assumindo uma distribuição Gaussiana-Lorentziana para cada pico, a fim de se determinar a energia de ligação dos diferentes elementos próximos ao núcleo de forma mais precisa.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.1 Acompanhamento do processo de redução dos íons de Cu(II) adsorvidos em membrana de quitosana

A Figura 4.1 mostra uma visão geral do processo de redução (em solução aquosa de  $\text{NaBH}_4$ ) dos íons de Cu(II) adsorvidos em membrana QUI, por meio da aquisição de espectros na região XANES em função do tempo durante o experimento DXAS. Nota-se que o equilíbrio foi atingido após cerca de 30 minutos de experimento. Algumas irregularidades na medição devem-se provavelmente à formação de bolhas de  $\text{H}_2$  durante o procedimento de redução.

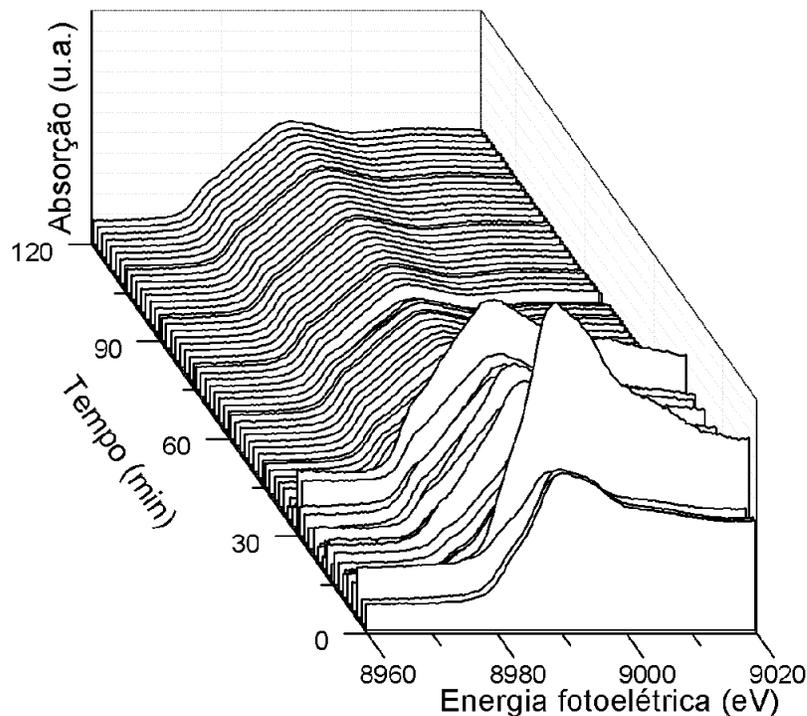


Figura 4.1: Espectros de absorção de raios-x na região XANES registrados durante o experimento DXAS.

A Figura 4.2 mostra uma comparação entre os espectros na região XANES obtidos para a membrana QUI-Cu(II) durante o primeiro (antes da inserção de  $\text{NaBH}_4$ ) e o último minuto do experimento DXAS, com os compostos-referência de cobre escolhidos: Cu metálico,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , CuO e  $\text{CuSO}_4$ . Na Figura 4.2, a coluna da esquerda representa os espectros de XANES na borda K do Cu e a coluna da direita apresenta as correspondentes primeira-derivada desses espectros.

O sal  $\text{CuSO}_4$  apresentou um pico largo com a energia fotoelétrica variando de 8986,3 a 8990,2 eV. No caso do  $\text{Cu}_2\text{O}$ , foi detectado um pico na pré-borda em aproximadamente 8982,3 eV que já bem reconhecido como característico de Cu(I). Esse pico é atribuído à transição  $\text{Cu } 1s \rightarrow 4p$ , uma vez que as espécies de Cu(I) têm tendência para formar complexos trigonais ou tetraédricos distorcidos, permitindo troca entre os orbitais s-p (Fulton *et al.*, 2000). A curva derivada-primeira do espectro XANES para o CuO foi caracterizada por dois picos agudos em 8983,0 e 8989,5 eV. Já a primeira-derivada do espectro de Cu(0) apresentou três picos agudos em 8977,2, 8988,8 e 8998,8 eV, respectivamente.

De acordo com a Figura 4.2, o deslocamento observado para a esquerda dos picos obtidos no último minuto é um primeiro indicativo de redução dos íons Cu(II). Outro indício de redução dos íons Cu(II) pode ser mostrado pela diferença de picos detectados para o primeiro e último minuto do experimento DXAS. Antes da inserção de solução  $\text{NaBH}_4$  o pico menos intenso em 8981,7 eV pode ter sido influenciado pela presença de  $\text{Cu}_2\text{O}$ ; já o pico mais intenso em 8987,4 eV é caracterizado pela presença de Cu(II). Para o último minuto, foi detectado um pico estreito em 8976,3 eV que é associado à presença de Cu(0). Além disso, um segundo pico mais largo pode ser observado com a energia fotoelétrica variando de 8981,4 a 8987,3 eV, provavelmente representando uma mistura de óxidos de cobre.

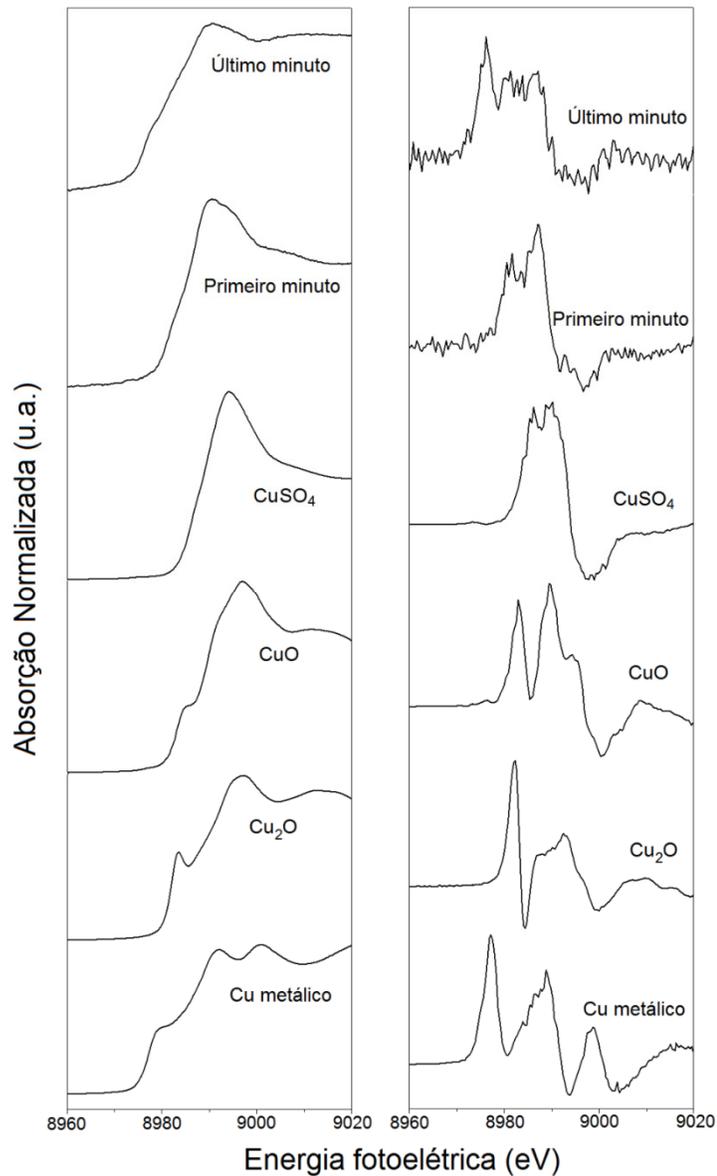


Figura 4.2: Espectros XANES (coluna da esquerda) obtidos para o primeiro e último minuto do experimento DXAS; e os compostos de referência: CuSO<sub>4</sub>, CuO, Cu<sub>2</sub>O e Cu metálico. Coluna da direita – primeira derivada dos respectivos espectros XANES.

As Figuras 4.3 (A) e (B) mostram os espectros de XANES (linha pontilhada) obtidos no primeiro e último minuto do experimento DXAS, respectivamente. Junto com os espectros XANES, estão apresentados as curvas de ajuste (linha contínua) que foram obtidas por meio de combinação linear entre os espectros padrões (apresentados na Figura 4.2). Desta forma, foi possível quantificar as espécies de Cu adsorvidas na membrana QUI durante o processo de redução.

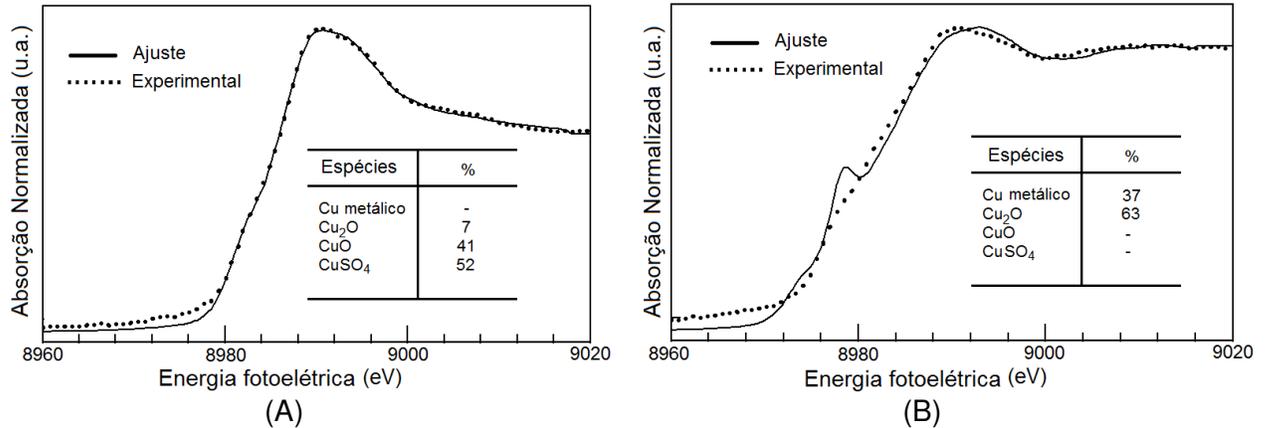


Figura 4.3: Espectros XANES (linha pontilhada) registrados para o (A) primeiro e (B) último minuto do experimento DXAS com as respectivas curvas de ajuste (linha contínua) obtidas por meio de combinação linear entre os espectros padrões.

O mesmo ajuste foi aplicado para determinados espectros da Figura 4.1 (gráficos não mostrados). A composição das espécies de Cu em função do tempo está representada na Figura 4.4. Após o equilíbrio (alcançado aproximadamente após 30 minutos), a composição de cobre oscilou predominantemente entre as espécies Cu(I) e Cu(0) com proporção igual a 63 e 37 %, respectivamente.

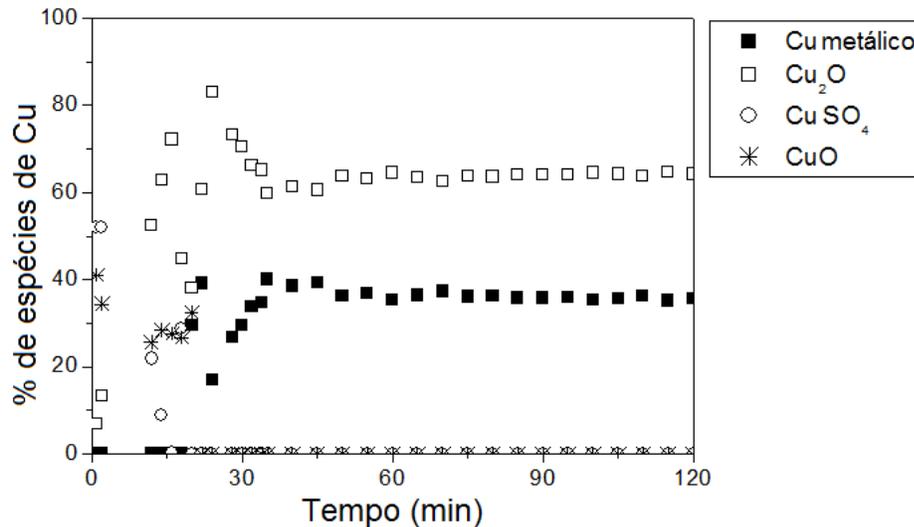


Figura 4.4: Evolução das composições do Cu adsorvido em membrana QUI durante o experimento DXAS.

## 4.2 Comportamento higroscópico da membrana QUI-RED\*

As Figuras 4.5 (A) e (B) mostram as isotermas de adsorção de água obtidas para as membranas QUI e QUI-RED\* sob atmosfera de N<sub>2</sub>, a 25 °C. Com o objetivo de se prever o comportamento higroscópico da membrana QUI-RED\* na presença de O<sub>2</sub>, uma curva isotérmica de adsorção foi obtida empregando-se AR sintético em lugar do usual N<sub>2</sub> (Figura 4.5 (C)).

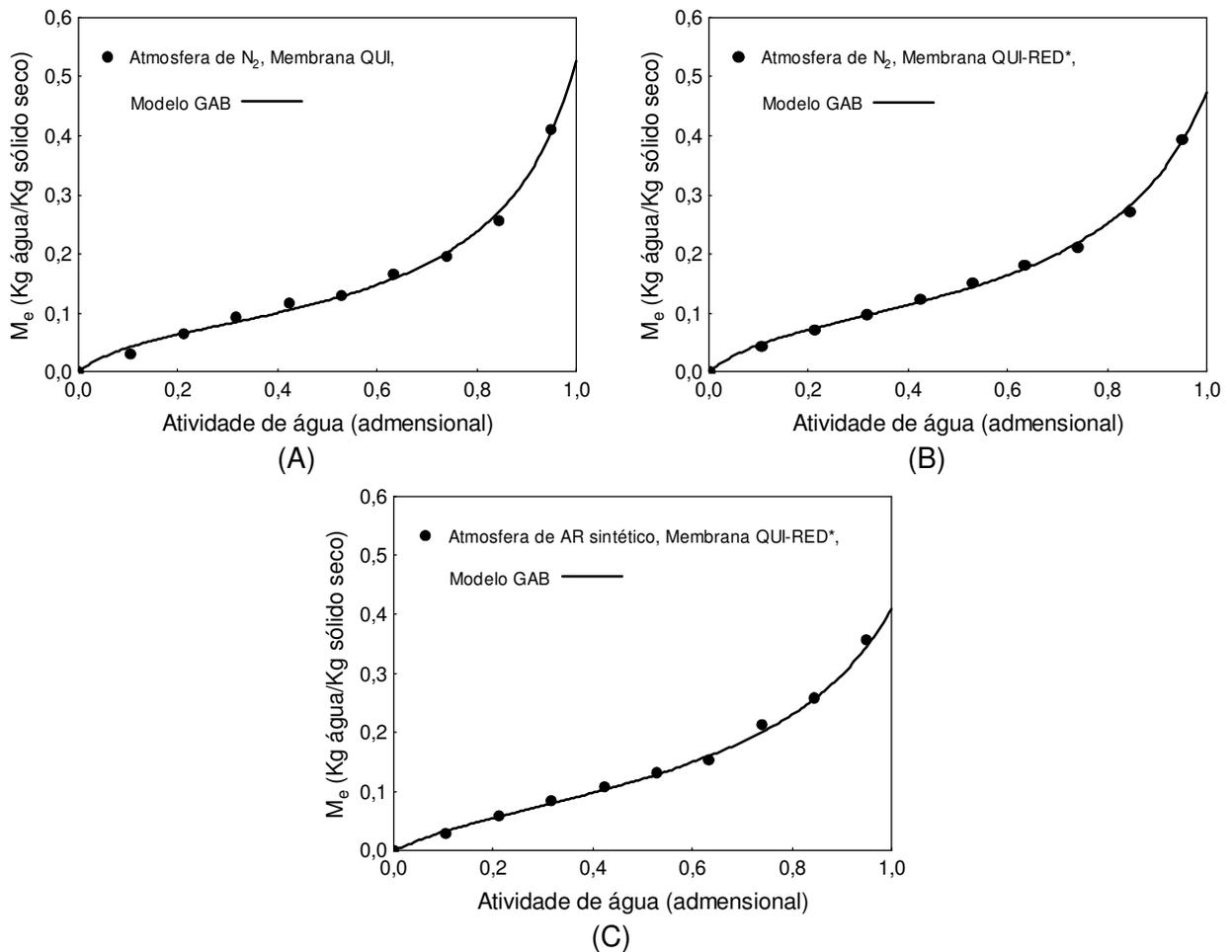


Figura 4.5: Ajuste do modelo GAB às isotermas de adsorção de água para membrana QUI e membrana QUI-RED\*, sob atmosfera inerte de N<sub>2</sub>.

Todas as curvas exibiram comportamento similar, sendo classificadas como Tipo II, de acordo com a classificação de BDDT (Brunauer *et al.*, 1940). As isotermas de adsorção ilustradas na Figura 4.5 foram analisadas de acordo com o modelo Guggenheim-Anderson-De Boer (GAB) (Eq. 2.33) (Labuza, 1968). Os parâmetros característicos da equação de GAB para

as membranas foram obtidos usando o método de regressão não-linear do programa Statistica® 7.0. Os resultados descritos na Tabela 4.1 mostram que os pontos experimentais foram bem ajustados pelo modelo GAB (com valores elevados de  $R^2$ ).

$$M_e = \frac{M_m C_G K a_w}{(1 - K a_w) (1 - K a_w + C_G K a_w)} \quad \text{Eq. 2.33}$$

O conteúdo de umidade na monocamada ( $M_m$ ) foi aproximadamente 20% maior para a membrana QUI-RED\*, indicando que essa membrana possui maior quantidade de água fortemente adsorvida, resultado de uma possível atração entre as nanopartículas de cobre e as moléculas de água.

O valor de  $K$  está relacionado às interações das moléculas de água presentes na multicamada com o adsorvente. Quando  $K = 1$ , a multicamada apresenta propriedades da água pura. Os valores de  $K$  não sofreram influência da presença de cobre ou atmosfera empregada no comportamento higroscópico da membrana densa de quitosana.

A constante  $C_G$  apresentou um considerável decréscimo para o experimento de adsorção de água em membrana QUI-RED\* conduzido sob atmosfera de AR sintético. Essa diminuição do valor de  $C_G$  é geralmente atribuída ao decréscimo da energia de ligação da primeira camada adsorvida.

Tabela 4.1: Parâmetros GAB para as membranas QUI e QUI-RED\*.

Parâmetros GAB	Atmosfera		
	N <sub>2</sub>		AR sintético
	Membrana QUI	Membrana QUI-RED*	Membrana QUI-RED*
$M_m$	0,079	0,095	0,101
$C_G$	9,7	9,0	4,7
$K$	0,853	0,805	0,774
$R^2$	0,997	0,999	0,999

Analisando a Figura 4.5, é possível observar que para o processo de adsorção, depois de completada a monocamada, a umidade de equilíbrio atingida pelo material varia pouco a medida em que se aumenta o valor de atividade de água ambiente. Isso ocorre, pois, no período correspondente a  $0,35 < a_w < 0,60$ , a água é adsorvida nas múltiplas camadas dentro

do material. A partir de  $a_w$  aproximadamente igual a 0,60 alguns pontos experimentais apresentaram desvios da curva de ajuste GAB e ocorreu um grande salto na sorção de água. De acordo com Brunauer *et al.* (1940), esse salto da curva está relacionado à presença de água livre condensada dentro da estrutura capilar que encontra-se mecanicamente presa dentro do material e é mantida apenas por forças fracas, sendo facilmente removida por secagem.

O comportamento higroscópico de biopolímeros não envolve apenas o processo de adsorção, mas também mudanças estruturais na matriz do polímero à medida que se aumenta o valor da atividade de água ambiente. No presente estudo, a sorção de água em elevados valores de atividade de água foi discutida em termos de formação de “clusters” de moléculas de água, de acordo com a Teoria de Zimm e Lundberg (Eq. 2.34) para a determinação da tendência de moléculas penetrantes formarem “clusters” em polímeros (Zimm e Lundberg, 1956).

O número de “cluster” ( $N_c$ ) foi calculado substituindo-se os parâmetros de GAB e os dados isotérmicos na Eq. 2.38.

$$N_c = -(1 - \phi_w) \left[ \frac{\phi_w}{M_m C_G} (-2 C_G K a_w + 2 K a_w + C_G - 2) - 1 \right] \quad \text{Eq. 2.38}$$

Conforme indicado pela Figura 4.6, os valores  $N_c > 1$  indicam que a formação de “cluster” de água se inicia a partir de  $a_w$  em torno de 0,60 para todas as membranas testadas, valor semelhante ao apresentado na literatura por Despond *et al.* (2001 e 2005). De acordo com esses pesquisadores, para os níveis mais baixos de atividade de água, as moléculas de água estão distribuídas predominantemente pelas matrizes poliméricas da quitosana, provavelmente adsorvidas às ligações de hidrogênio. Quando a atividade de água é elevada, as moléculas de água irão formar “clusters” principalmente nessas ligações de hidrogênio, resultando na plasticização do polímero. As moléculas de água que inicialmente entraram na estrutura polimérica provavelmente abrem a estrutura para facilitar a adsorção das moléculas de água subsequentes na vizinhança às moléculas inicialmente adsorvidas (Despond *et al.*, 2001).

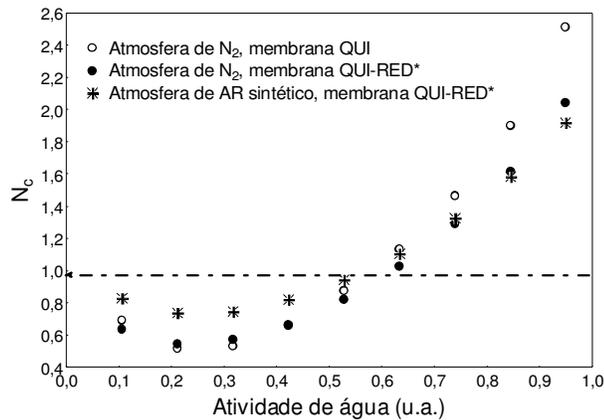


Figura 4.6:  $N_c$  em função da atividade de água, 25 °C.

Para o ensaio em DVS, a membrana QUI-RED\* foi inicialmente seca (até massa constante) e então exposta ao perfil de umidade 0%, 10,6%, 21,1%, 31,7%, 42,2%, 52,8%, 63,3%, 73,9%, 84,4% e 95% (3 horas em cada ponto, totalizando 30 horas). Ao término do experimento a membrana QUI-RED\* não sofreu alteração de cor de marrom escuro para azul claro. Ou seja, por observação visual não foi possível afirmar que ocorreu oxidação das espécies de cobre (Glavee *et al.*, 1992). Inclusive, na Figura 4.7 (B), a membrana apresenta-se em cor marrom com uma tonalidade mais escura, devido ao encolhimento proporcionado pela etapa inicial de secagem. Evidentemente, não podemos afirmar que a oxidação do cobre jamais ocorreria, estando este dentro da estrutura polimérica da quitosana. Entretanto, podemos afirmar que para as condições testadas, a quitosana preveniu ou provocou um retardamento na cinética de oxidação do cobre.

Ensaio de laboratório mostraram que ao se expor a membrana QUI-RED\* recém-preparada (sem submetê-la a procedimentos de secagem) à umidade ambiente por um período equivalente a 24 horas, a membrana sofre alteração na cor de marrom escuro para azul, conforme ilustrado nas Figuras 4.7 (C) e (D). Isso significa que além da presença de oxigênio, é necessário haver excesso de água livre no interior da amostra para que se inicie o processo de oxidação do cobre.

As amostras ilustrada nas Figura 4.7 (C) e (D) foram submetidas ao ensaio de caracterização XANES com o objetivo de se confirmar que a alteração da cor é resultante do processo de oxidação das nanopartículas de cobre. Seguiu-se os procedimentos de análise descritos no item 3.3, com a diferença de que, neste caso, os experimentos foram conduzidos na linha de luz D04B-XAS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS – Campinas,

Brasil). Nota-se, pela Figura 4.8, que após a exposição em ambiente úmido, a porcentagem de Cu metálico foi drasticamente reduzida de 27 % para 11 %. O mesmo aconteceu para a quantidade das espécies Cu<sub>2</sub>O que teve seu valor reduzido de 19 % para 10 %. A mudança no estado de oxidação das espécies de cobre presentes na membrana de quitosana é associada à presença de água e oxigênio, conforme descrito pela Equação 4.1 (Glavee *et al.*, 1992).

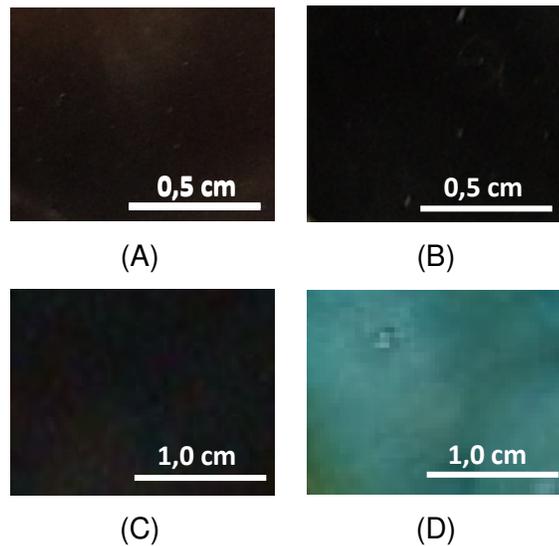


Figura 4.7: Membrana QUI-RED\*: (A) antes e (B) após o ensaio em equipamento DVS, (C) antes e (D) após exposição à umidade ambiente.

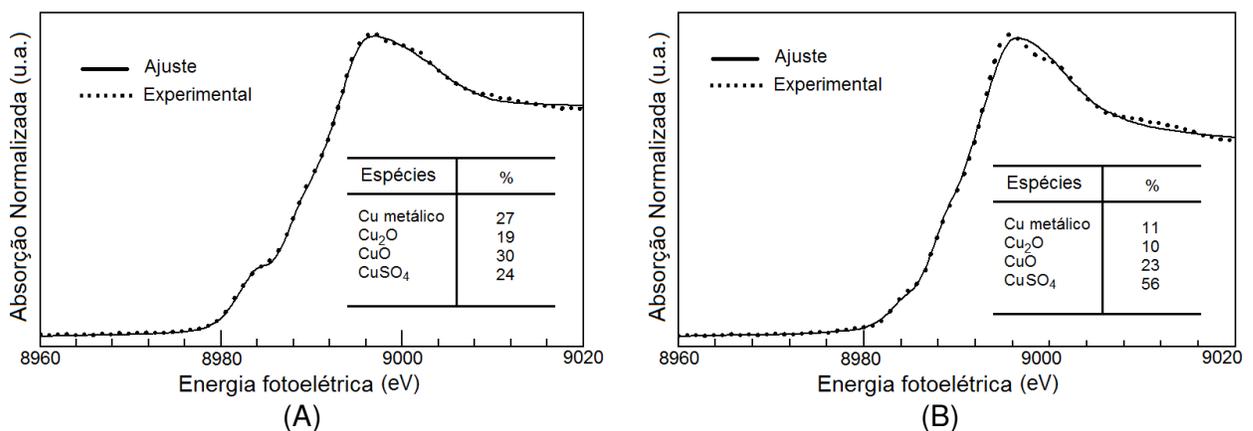


Figura 4.8: Espectros XANES (linha pontilhada) registrados para as membranas QUI-RED\* com as respectivas curvas de ajuste (linha contínua) obtidas por meio de combinação linear entre os espectros padrões: (A) antes e (B) após exposição ambiente.

### 4.3 Estudo da adsorção de Cr(VI) e V(V) em membrana densa de quitosana contendo nanopartículas de cobre

#### 4.3.1 Estudo cinético

##### Adsorção de Cr(VI)

As Figuras 4.9 (A) e (B) mostram as curvas de cinética de adsorção obtidas para a incorporação de Cr(VI) em membrana QUI e QUI-RED, respectivamente. A Tabela 4.2 lista os parâmetros de ajuste obtidos aplicando-se os modelos de pseudo-primeira (Eq. 2.5) e pseudo-segunda ordens (Eq. 2.7) com seus respectivos coeficientes de regressão ( $R^2$ ).

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad \text{Eq. 2.5}$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad \text{Eq. 2.7}$$

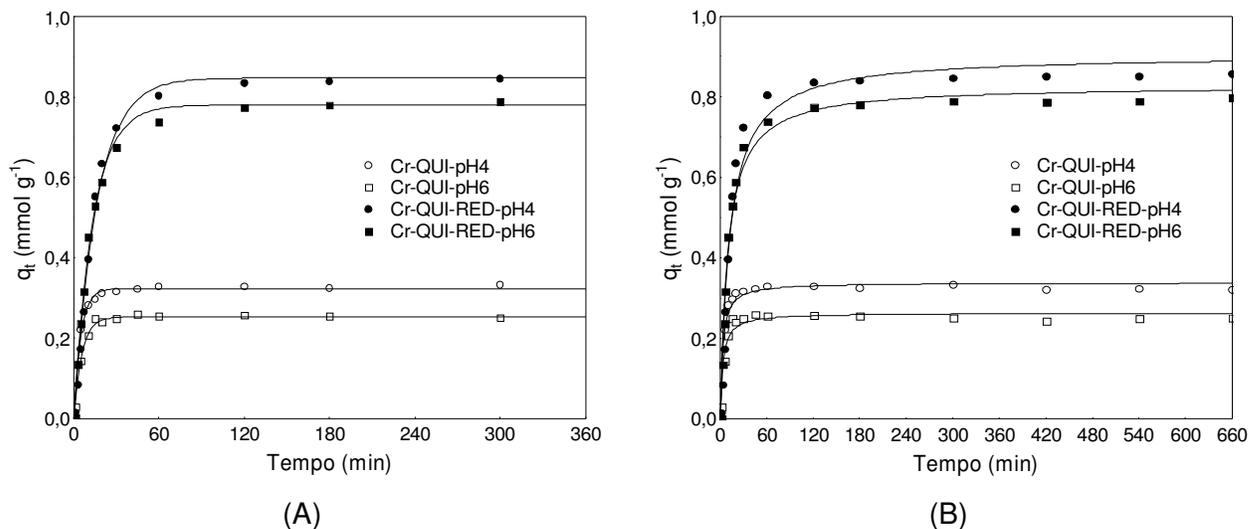


Figura 4.9: Modelos (A) pseudo-primeira e (B) pseudo-segunda ordem aplicados aos dados cinéticos de adsorção de Cr(VI) em membranas QUI e QUI-RED.

Tabela 4.2: Parâmetros cinéticos e coeficientes de regressão ( $R^2$ ) aplicados aos dados de adsorção de Cr(VI) em membranas QUI e QUI-RED.

Condições		Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem			Experimental
Membrana	pH	$q_{e1}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$q_{e2}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$k_2$ (g (mmol min) <sup>-1</sup> )	$R^2$	$q_e$ (mmol g <sup>-1</sup> )
QUI	4	0,32	0,20	0,99	0,34	1,01	0,98	0,32
QUI	6	0,25	0,17	0,99	0,26	1,18	0,98	0,24
QUI-RED	4	0,85	0,06	0,99	0,91	0,09	0,98	0,85
QUI-RED	6	0,78	0,07	0,99	0,83	0,12	0,99	0,79

Para a adsorção de Cr(VI) não foi possível distinguir o período de difusão interna, uma vez que todas as membranas testadas apresentaram um curto período de tempo para alcançar a concentração de equilíbrio: aproximadamente 1 e 1,5 h para as membranas QUI e QUI-RED, respectivamente. Ambos os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens apresentaram um elevado coeficiente de regressão e concordância entre os valores de capacidade de equilíbrio experimental ( $q_e$ ) e ajustada ( $q_{e1}$  e  $q_{e2}$ ). Entretanto, nota-se, através da análise de resíduos (ver Figs. A1-A8 do APÊNDICE A), que os modelos não são plenamente adequados para a descrição do comportamento experimental.

As taxas de adsorção ( $k_1$  e  $k_2$ ) apresentaram valores bem menores para a membrana QUI-RED (Tabela 4.2) para o caso de adsorção de Cr(VI) em solução aquosa. Provavelmente, a presença de estruturas cristalinas dificultou a difusão do adsorvato pela membrana QUI-RED. Para as membranas QUI e QUI-RED, as cinéticas mostraram que com o aumento do pH ocorre uma diminuição nos valores de  $q_e$  que pode ser explicada pela relação entre a especiação do Cr(VI) e a protonação dos grupos amino da quitosana. Abaixo do  $pH_{ZPC}$  da quitosana (na faixa de 6-10), os grupos amino encontram-se protonados e o adsorvato carregado negativamente. Esses dois fatores conduzem à uma forte atração eletrostática entre o adsorvente e o adsorvato (Udaybhaskar *et al.*, 1990).

### Adsorção de V(V)

O comportamento cinético de adsorção do V(V) apresentado pelas membranas testadas mostrou-se completamente diferente do Cr(VI). A Figura 4.10 mostra claramente que o comportamento cinético de adsorção de V(V) pelas membranas QUI e QUI-RED é limitado pelo período de difusão interna. Ou seja, neste caso, é a estrutura do adsorvente que fornece resistência à difusão. Fato que, de acordo com Niu (2002), pode estar associado à adsorção de ânions vanadato no biopolímero envolvendo mecanismos mais complexos além da atração eletrostática entre o adsorvato carregado negativamente e o adsorvente carregado positivamente, uma vez que espécies coloidais podem estar presentes em solução.

O modelo de difusão interna foi aplicado no intervalo de tempo identificado entre o período de difusão externa e o alcance da capacidade de equilíbrio. A Tabela 4.3 descreve os valores de  $k$  e  $C$  obtidos para as condições experimentais testadas, juntamente com os respectivos coeficientes de regressão.

Para as membranas QUI, a Eq. 2.11 foi ajustada para o intervalo de tempo entre 3 e 660 min, conforme ilustrado pela Figura 4.10 (A). Neste caso ocorreu primeiramente uma adsorção instantânea (constante  $C$ , associada à adsorção na superfície externa) seguida pelo processo de difusão interna.

$$q_t = k t^{1/2} + C$$

Para as membranas QUI-RED, o efeito da difusão externa pôde ser desconsiderado. Os melhores coeficientes de ajuste foram obtidos aplicando-se a Eq. 2.11 no intervalo de tempo de 20 a 660 minutos em pH = 4; e de 7 a 660 minutos em pH = 6.

$$q_t = k t^{1/2}$$

De acordo com a Figura 4.10, para a região de difusão interna, a variação do pH exerceu influência somente para as membranas QUI. Fenômeno que pode ser justificado pela relação entre a especiação do V(V) e a protonação dos grupos amino da quitosana.

Com o valor de espessura da membrana ( $h = 50 \mu\text{m}$ ) e os valores experimentais de  $q_e$  foi possível calcular os coeficientes de difusão ( $D_s$ ) considerando-se a geometria de uma placa plana, conforme explicito pela Eq. 2.10.

$$\frac{q_t}{q_e} = \frac{4}{h} \left[ \frac{D_s t}{\pi} \right]^{1/2}$$

Eq. 2.10

Os valores encontram-se descritos na Tabela 4.3. Observa-se que  $D_s$  foi maior para as membranas QUI-RED, indicando uma possível interação entre as nanopartículas de cobre e os ânions vanadato. Hipótese que será confirmada pelo estudo de equilíbrio e ensaios de caracterização descritos a seguir

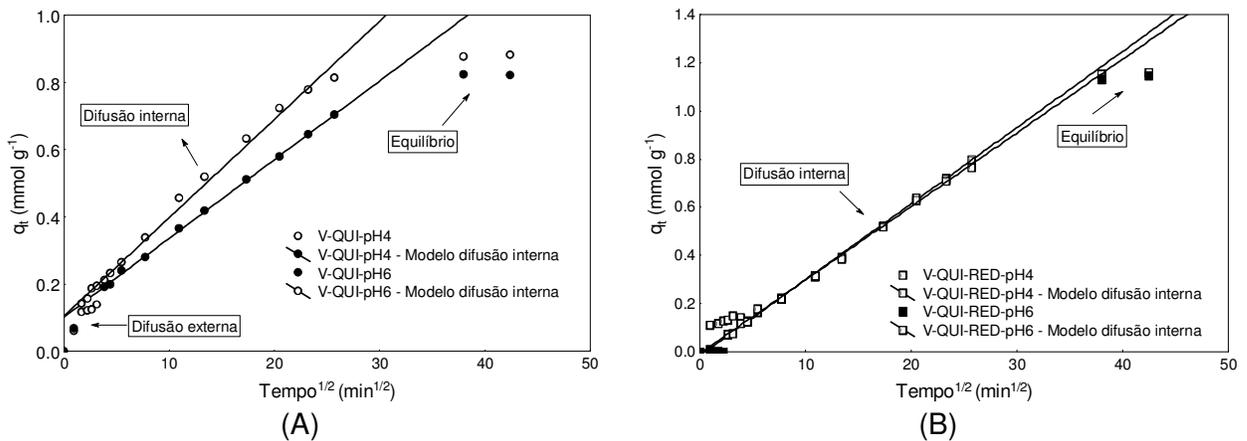


Figura 4.10: Modelo de difusão interna aplicado aos dados cinéticos de adsorção de V(V) em membranas (A) QUI e (B) QUI-RED.

Tabela 4.3: Parâmetros cinéticos de difusão interna e coeficientes de regressão ( $R^2$ ) aplicados aos dados de adsorção de V(V) em membranas QUI e QUI-RED com os respectivos valores de coeficientes de difusão  $D_s$ .

Condições		Difusão interna			$q_e$ mmol g <sup>-1</sup>	$D_s$ cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
Membrana	pH	$k$ (mmol g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )	$C$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$R^2$		
QUI	4	0,03	0,11	0,99	0,88	0,46
QUI	6	0,02	0,10	0,99	0,82	0,36
QUI-RED	4	0,03	0	0,99	1,16	0,53
QUI-RED	6	0,03	0	0,99	1,14	0,52

4.3.2 Estudo de equilíbrio (Isotermas de Adsorção)

Ajuste de modelos isotérmicos

As isotermas de adsorção obtidas para o processo de adsorção de Cr(VI) e V(V) em membranas QUI e QUI-RED sob pHs 4 e 6 foram primeiramente ajustadas pelos modelos de Langmuir (Eq. 2.17) e Langmuir Duplo-sítio (Eq. 2.18). As Figuras 4.11 e 4.12 ilustram os dados experimentais e as curvas de ajustes. As Tabelas 4.4 e 4.5 descrevem os parâmetros das equações dos modelos aplicados.

$$q = \frac{q_m k_L C_{eq}}{1 + k_L C_{eq}} \quad \text{Eq. 2.17}$$

$$q = \frac{q_{m1} k_{L1} C_{eq}}{1 + k_{L1} C_{eq}} + \frac{q_{m2} k_{L2} C_{eq}}{1 + k_{L2} C_{eq}} \quad \text{Eq. 2.18}$$

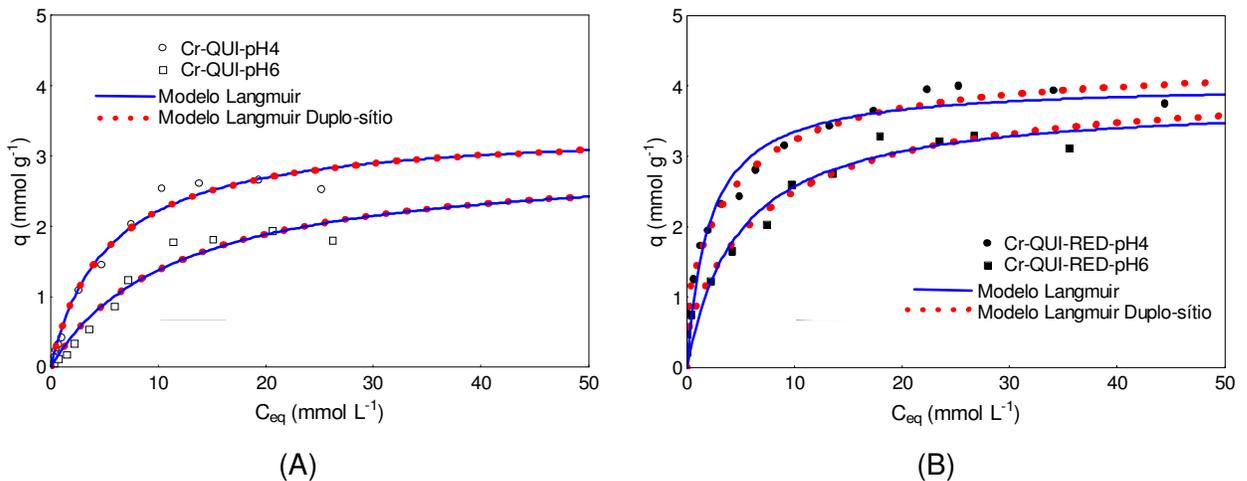


Figura 4.11: Modelos de Langmuir e Langmuir Duplo-sítio aplicados aos dados isotérmicos de adsorção de Cr(VI) em membranas (a) QUI e (b) QUI-RED.

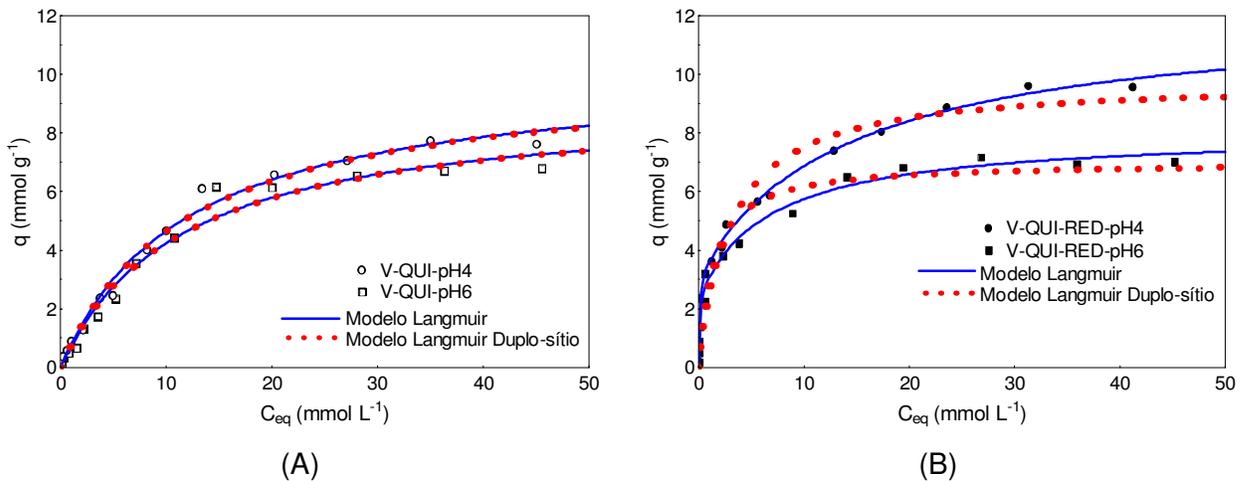


Figura 4.12: Modelos de Langmuir e Langmuir Duplo-sítio aplicados aos dados isotérmicos de adsorção de V(V) em membranas (A) QUI e (B) QUI-RED.

De acordo com as Tabelas 4.4 e 4.5, ambos os modelos apresentam um bom coeficiente de regressão (em todos os casos maiores ou iguais a 0,97). Entretanto, a adequação dos modelos usados pode ser questionada ao destacarmos o comportamento dos resíduos de ajuste (ver Figs. A9-A42 do APÊNDICE A). A comparação entre os modelos testados permitiu identificar a presença de duplo-sítios de adsorção para as membranas QUI-RED. Uma vez que os modelos Langmuir e Langmuir Duplo-sítio se sobrepunham quando aplicados às membranas QUI (Figuras 4.11 (A) e 4.12 (A)), ou seja, os parâmetros de afinidade  $k_{L1}$  e  $k_{L2}$  eram iguais nesses casos. E o mesmo comportamento não foi observado quando aplicados às membranas QUI-RED (Figuras 4.11 (B) e 4.12 (B)).

Tabela 4.4: Parâmetros isotérmicos do modelo de Langmuir e coeficientes de regressão ( $R^2$ ) aplicados aos dados de adsorção de Cr(VI) e V(V) em membranas QUI e QUI-RED.

		Condições		$q_m$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$k_L$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$
		Membrana	pH			
Solução metálica	Cr(VI)	QUI	4	3,42	0,184	0,99
		QUI	6	2,99	0,085	0,98
		QUI-RED	4	4,04	0,483	0,98
		QUI-RED	6	3,81	0,207	0,97
	V(V)	QUI	4	10,2	0,084	0,99
		QUI	6	9,11	0,087	0,99
		QUI-RED	4	9,80	0,329	0,97
		QUI-RED	6	7,00	0,738	0,97

Tabela 4.5: Parâmetros isotérmicos do modelo Langmuir Duplo-sítio e coeficientes de regressão ( $R^2$ ) aplicados aos dados de adsorção de Cr(VI) e V(V) em membranas QUI e QUI-RED.

		Condições		$q_{m1}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$k_{L1}$ (L mmol <sup>-1</sup> )	$q_{m2}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$k_{L2}$ (L mmol <sup>-1</sup> )	$q_{m\_BL}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$R^2$
		Membrana	pH						
Solução metálica	Cr(VI)	QUI	4	1,71	0,184	1,71	0,184	3,42	0,99
		QUI	6	1,50	0,085	1,50	0,085	3,00	0,98
		QUI-RED	4	3,43	0,205	0,93	40,7	4,36	0,99
		QUI-RED	6	3,54	0,127	0,52	66,7	4,06	0,98
	V(V)	QUI	4	5,08	0,084	5,08	0,084	10,2	0,99
		QUI	6	4,55	0,087	4,55	0,087	9,10	0,98
		QUI-RED	4	8,89	0,068	3,30	10,7	12,2	0,99
		QUI-RED	6	5,44	0,138	2,61	11,8	8,05	0,99

As isotermas de adsorção obtidas para o processo de adsorção de Cr(VI) e V(V) em membranas QUI e QUI-RED (sob pHs 4 e 6) também foram ajustadas pelo modelo de Freundlich (Eq. 2.19). Os parâmetros de Freundlich,  $k_F$  e  $n_F$ , encontram-se descritos na

Tabela 4.6. As curvas experimentais e de ajuste apresentam-se ilustradas pelas Figuras 4.13 e 4.14.

$$q = k_F C_{eq}^{1/n_F}$$

Eq. 2.19

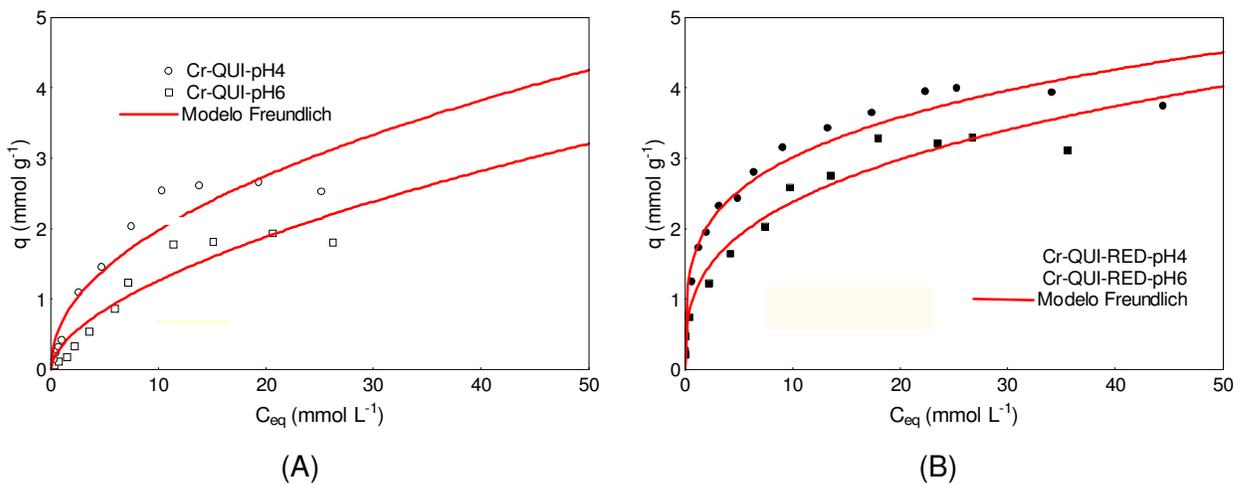


Figura 4.13: Modelo de Freundlich aplicado aos dados isotérmicos de adsorção de Cr(VI) em membranas (A) QUI e (B) QUI-RED.

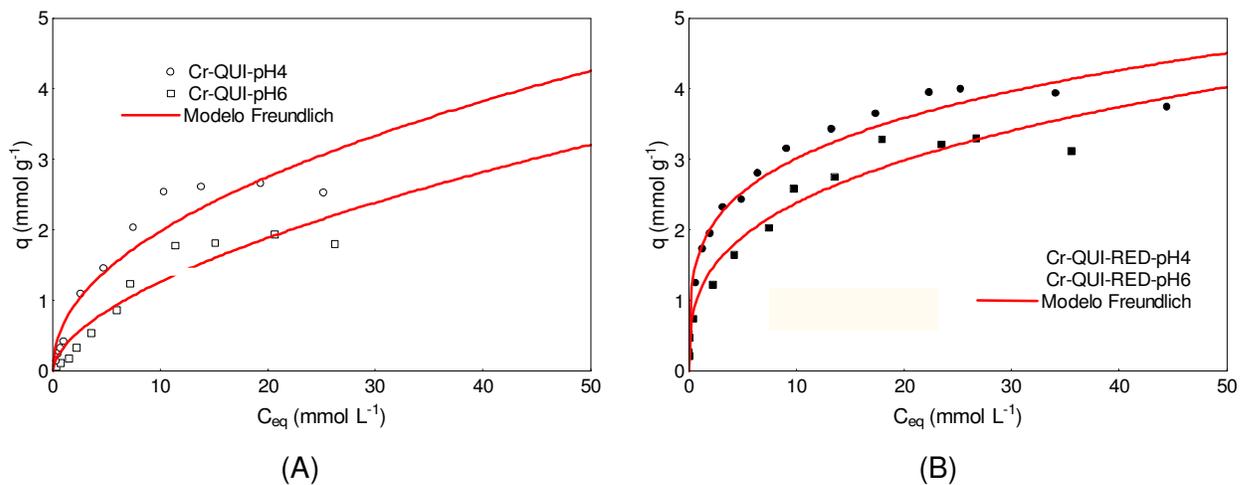


Figura 4.14: Modelo de Freundlich aplicado aos dados isotérmicos de adsorção de V(V) em membranas (A) QUI e (B) QUI-RED.

Tabela 4.6: Parâmetros isotérmicos do modelo de Freundlich e coeficientes de regressão ( $R^2$ ) aplicados aos dados de adsorção de Cr(VI) e V(V) em membranas QUI e QUI-RED.

		Condições		$k_F$ (L g <sup>-1</sup> )	$n_F$ -	$R^2$
		Membrana	pH			
Solução metálica	Cr(VI)	QUI	4	0,66	2,10	0,96
		QUI	6	0,33	1,72	0,95
		QUI-RED	4	1,69	3,99	0,98
		QUI-RED	6	1,12	3,06	0,97
	V(V)	QUI	4	1,36	2,05	0,96
		QUI	6	1,22	2,04	0,96
		QUI-RED	4	3,36	3,34	0,99
		QUI-RED	6	2,93	3,88	0,98

As Figuras 4.13 e 4.14 mostram que o modelo de Freundlich apresentou os piores ajustes, de acordo com a análise de resíduos (ver Figs. A9-A42 do APÊNDICE A) e coeficientes de regressão listados na

Tabela 4.6, quando aplicado nas isotermas obtidas para o processo de adsorção de Cr(VI) e V(V) em membranas QUI. Fato que era esperado, pois é possível observar visualmente que as curvas obtidas para as membranas QUI apresentam uma ampla faixa linear seguida por um patamar de estabilidade caracterizado pela capacidade máxima de adsorção. O modelo de Freundlich é bem ajustado em sistemas que não apresentam períodos lineares em baixas concentrações, sendo que a curva permanece côncava em relação ao eixo da concentração. Para as membranas QUI-RED as curvas apresentam certa concavidade que torna viável o ajuste pelo modelo Freundlich. Entretanto, esse modelo não é capaz de prever uma capacidade máxima de adsorção.

Com o objetivo de se encontrar um modelo que apresentasse uma melhor correspondência entre os dados experimentais e de ajuste, escolheu-se o Modelo de Langmuir-Freundlich (Eq. 2.20) para ser ajustado às isotermas de adsorção obtidas para o processo de adsorção de Cr(VI) e V(V) em membranas QUI e QUI-RED (sob pHs 4 e 6). Esse modelo

apresenta a vantagem em relação ao modelo de Freundlich de ser capaz de prever um valor de capacidade máxima de adsorção.

$$q = \frac{q_{m\_LF} k_{LF} C_{eq}^{1/n}}{1 + k_{LF} C_{eq}^{1/n}} \quad \text{Eq. 2.20}$$

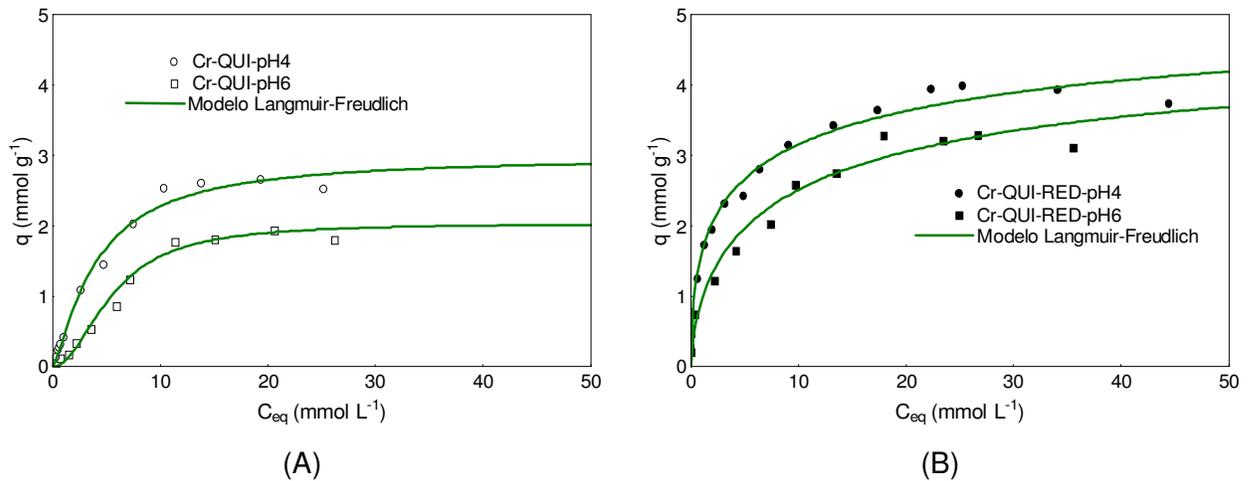


Figura 4.15: Modelo de Langmuir-Freundlich aplicado aos dados isotérmicos de adsorção de Cr(VI) em membranas (A) QUI e (B) QUI-RED.

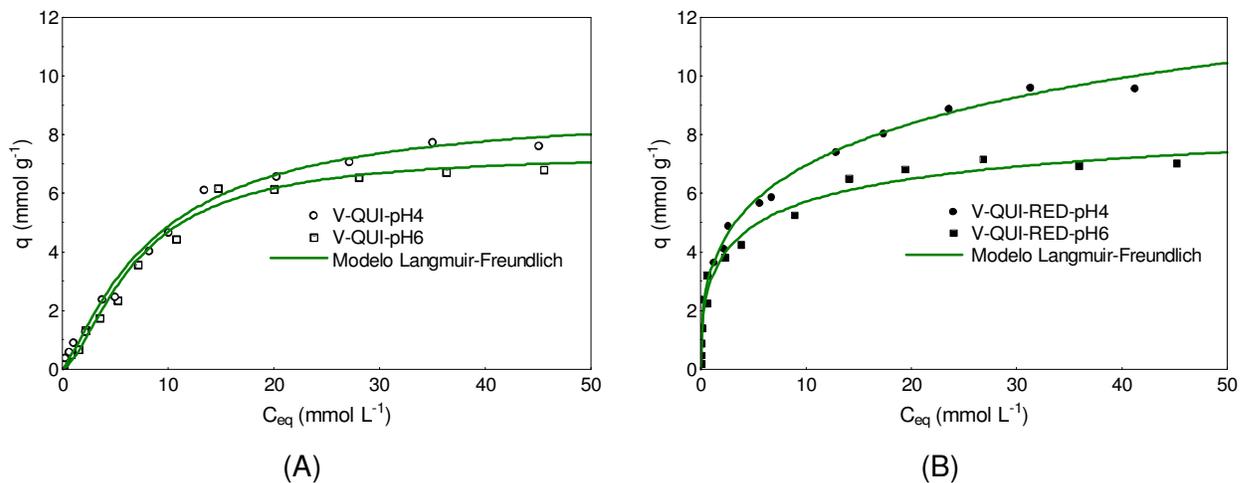


Figura 4.16: Modelo de Langmuir-Freundlich aplicado aos dados isotérmicos de adsorção de V(V) em membranas (A) QUI e (B) QUI-RED.

Tabela 4.7: Parâmetros isotérmicos do modelo Langmuir-Freundlich e coeficientes de regressão ( $R^2$ ) aplicados aos dados de adsorção de Cr(VI) e V(V) em membranas QUI e QUI-RED.

		Condições		$q_{m\_LF}$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$k_{LF}$ (L mmol <sup>-1</sup> )	$n$	$R^2$
		Membrana	pH				
Solução metálica	Cr(VI)	QUI	4	2,99	0,16	0,77	0,99
		QUI	6	2,04	0,03	0,49	0,99
		QUI-RED	4	5,73	0,39	2,01	0,99
		QUI-RED	6	5,00	0,23	1,56	0,98
	V(V)	QUI	4	8,94	0,07	0,81	0,99
		QUI	6	7,40	0,05	0,65	0,99
		QUI-RED	4	24,7	0,16	2,57	0,99
		QUI-RED	6	9,86	0,45	2,06	0,99

As Figuras 4.15 e 4.16 mostram, pela análise de resíduos (ver Figs. A9-A42 do APÊNDICE A), que o modelo de Langmuir-Freundlich pode não ser adequado, apesar dos elevados valores de regressão listados na Tabela 4.7. Nota-se que a membrana QUI-RED apresentou valores elevados de  $n$  quando comparada à membrana QUI. Confirmando o fato de que as para as membranas QUI-RED o modelo de Freundlich foi bem ajustado. Visto que, de acordo com a Eq. 2.20, quanto maior o valor de  $n$ , mais o modelo de Langmuir-Freundlich se aproxima do modelo de Freundlich.

Por meio do modelo de Langmuir-Freundlich também foi possível verificar o efeito exercido pelas espécies de cobre presentes nas membranas no processo de adsorção de Cr(VI) e V(V). Para todos os casos  $q_{m\_LF}$  e  $k_{LF}$  apresentaram valores maiores para a membrana QUI-RED.

#### Adsorção de Cr(VI)

Os parâmetros do modelo de Langmuir foram comparados com os valores provenientes da literatura, apresentados pela Tabela 2.2. Para as membranas QUI-RED os valores de capacidade máxima de adsorção encontram-se entre os valores obtidos por Boddu

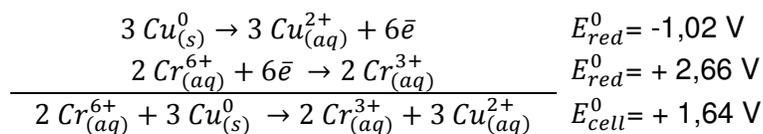
*et al.* (2003) e Rojas *et al.* (2005). Os valores de  $k_L$  encontram-se mais próximos aos obtidos por Schmuhl *et al.* (2001) e Sankararamakrishnan *et al.* (2006).

De acordo com Park *et al.* (2005), o processo de adsorção de Cr(VI) em biomassas pode ocorrer por meio de dois mecanismos:

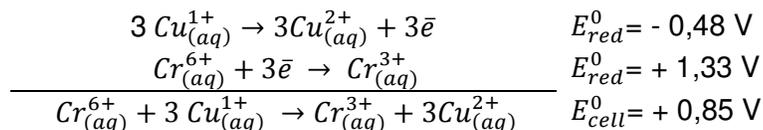
- Mecanismo 1: redução direta do Cr(VI) por contato com grupos doadores de elétrons do biomaterial. A forma reduzida Cr(III) pode permanecer na fase aquosa ou formar complexos com grupos ligantes;
- Mecanismo 2: redução indireta do Cr(VI) que consiste em 3 etapas: (1) ligação entre os ânions cromato e os grupos positivamente carregados presentes na superfície do biomaterial, (2) redução do Cr(VI) para Cr(III) por grupos doadores de elétrons e (3) liberação da forma reduzida Cr(III) para a fase aquosa via repulsão eletrostática entre os grupos carregados positivamente e o Cr(III), ou a complexação do Cr(III) com grupos adjacentes carregados positivamente.

Para valores menores de pH, a quitosana encontra-se positivamente carregada e o mecanismo 2 é favorecido. Fato que explica valores maiores de capacidade máxima de adsorção obtidos para membrana QUI em pH=4 (ver Tabelas 4.4, 4.5 e 4.7).

Para a membrana QUI-RED, pode-se afirmar que, a quantidade de grupo doadores de elétrons é maior devido a presença de nanopartículas de Cu(0) e Cu(I). Favorecendo-se, desta forma, o mecanismo de redução direta dos ânions cromato por meio das seguintes reações de oxi-redução:



ou

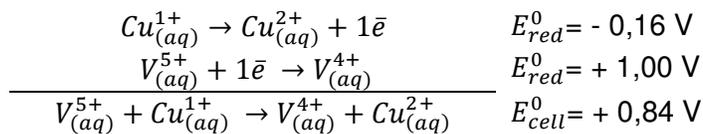
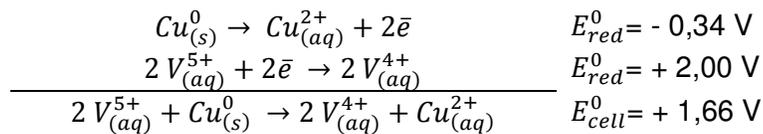


#### Adsorção de V(V)

A literatura reporta que o processo de adsorção de vanádio pela quitosana acontece principalmente via atração eletrostática entre os ânions vanadato e os grupos amino protonados

da quitosana. Guzman *et al.* (2002) reportaram valores considerados elevados de capacidade máxima de adsorção (8-9 mmol g<sup>-1</sup>) em pH=3. No presente estudo, o processo de adsorção de V(V) em membranas QUI e QUI-RED apresentou valores de capacidade máxima de adsorção semelhante: 9-10 mmol g<sup>-1</sup>, em pH=4.

Para a adsorção de V(V), a presença de nanopartículas de cobre pouco influenciou a capacidade máxima de adsorção, apesar de ter sido identificado a presença de duplo-sítio de adsorção (Figura 4.12), provavelmente ocasionado pelas seguintes reações de oxi-redução:



A diferença entre o comportamento de adsorção de Cr(VI) e V(V) pela membrana QUI-RED pode ser explicado por meio dos valores da diferença de energia livre de Gibbs padrão ( $\Delta G^0$ ) obtidos para as reações de oxi-redução ocorridas entre as espécies de cobre e Cr(VI)/V(V), conforme descrito pela Eq. 4.1 e exemplificado para o caso  $\text{Cr}_{(aq)}^{6+}/\text{Cu}_{(s)}^0$ :

$$\Delta G^0 = -n F E_{cell}^0 \quad \text{Eq. 4.1}$$

Logo, para o caso  $\text{Cr}_{(aq)}^{6+}/\text{Cu}_{(s)}^0$ , temos:

$$\Delta G^0 = -(6 \text{ mols de } \bar{e} \text{ transferidos}) \times \left( \frac{9,65 \times 10^4 \text{ C}}{\text{mol de } \bar{e}} \right) \left( \frac{1 \text{ J}}{1 \text{ V} \times 1 \text{ C}} \right) \left( \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} \right) (+1.66) = -961 \text{ kJ/mol}$$

Em que,  $n$  é o número de elétrons transferidos durante a reação de oxi-redução;  $F$  é a constante de Faraday igual a  $9,65 \times 10^4 \text{ C} (\text{mol de } \bar{e})^{-1}$  e  $E_{pe}^0$  é o potencial de redução padrão do par eletrônico, neste caso,  $\text{Cr}_{(aq)}^{6+}/\text{Cu}_{(s)}^0$ ,  $\text{V}_{(aq)}^{5+}/\text{Cu}_{(s)}^0$ ,  $\text{Cr}_{(aq)}^{6+}/\text{Cu}_{(s)}^{+1}$  ou  $\text{V}_{(aq)}^{5+}/\text{Cu}_{(s)}^{+1}$ .

Os valores de  $\Delta G^0$  calculados entre os produtos e reagentes de uma reação eletroquímica determina se esta é favorável ou não para acontecer. Ou seja, para que a reação ocorra é necessário:  $\Delta G^0 < 0$  e conseqüentemente,  $E_{cell}^0 > 0$ . A Tabela 4. lista os valores de  $\Delta G^0$

obtidos para todas as possíveis reações de oxidação que ocorrem durante o processo de adsorção de Cr(VI) e V(V) em membrana QUI-RED.

Tabela 4.8: Valores de  $\Delta G^0$  calculados para os pares eletrônicos  $\text{Cr}_{(\text{aq})}^{6+}/\text{Cu}_{(\text{s})}^0$ ,  $\text{V}_{(\text{aq})}^{5+}/\text{Cu}_{(\text{s})}^0$ ,

$\text{Cr}_{(\text{aq})}^{6+}/\text{Cu}_{(\text{s})}^{+1}$  e  $\text{V}_{(\text{aq})}^{5+}/\text{Cu}_{(\text{s})}^{+1}$ .

Pares eletrônicos	$\Delta G^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
$\text{Cr}_{(\text{aq})}^{6+}/\text{Cu}_{(\text{s})}^0$	-961
$\text{V}_{(\text{aq})}^{5+}/\text{Cu}_{(\text{s})}^0$	-320
$\text{Cr}_{(\text{aq})}^{6+}/\text{Cu}_{(\text{s})}^{1+}$	-246
$\text{V}_{(\text{aq})}^{5+}/\text{Cu}_{(\text{s})}^{1+}$	-81

Nota-se, pelos valores de  $\Delta G^0$  descritos na Tabela 4.8, que as reações de oxi-redução entre os pares  $\text{V}_{(\text{aq})}^{5+}/\text{Cu}_{(\text{s})}^0$  e  $\text{V}_{(\text{aq})}^{5+}/\text{Cu}_{(\text{s})}^{1+}$  são menos favorecidas quando comparadas aos pares  $\text{Cr}_{(\text{aq})}^{6+}/\text{Cu}_{(\text{s})}^0$  e  $\text{Cr}_{(\text{aq})}^{6+}/\text{Cu}_{(\text{s})}^{1+}$ , respectivamente. Fato que explica a maior influência exercida pelas nanopartículas de cobre para o caso da adsorção de Cr(VI).

#### 4.3.3 Avaliação da mudança de pH da solução de adsorvato após adsorção

Neste estudo uma especial atenção foi dada à variação do pH durante os experimentos de adsorção. O pH não foi controlado durante a adsorção, mas foi medido ao final de cada experimento. As Figuras 4.17 (A) a (D) mostram o pH final medido para cada ponto das isotermas de adsorção de Cr(VI) (A e B) e V(V) (C e D) em função da concentração inicial.

De acordo com Guibal *et al.* (2005), a mudança do pH no decorrer dos experimentos de adsorção é diretamente influenciada pelas condições experimentais, tais como: pH e concentração inicial da solução de adsorvato escolhida. Quando o pH inicial da solução se aproxima do valor de pKa da quitosana, a mudança de pH é menor. Este fenômeno pôde ser confirmado pelas Figuras 4.17 (A) a (D), e foi atribuído ao efeito tampão que a quitosana exerce sobre a solução: próximo ao pKa da quitosana, a protonação/deprotonação dos grupos amino tende a diminuir e o pH da solução não é significativamente afetado.

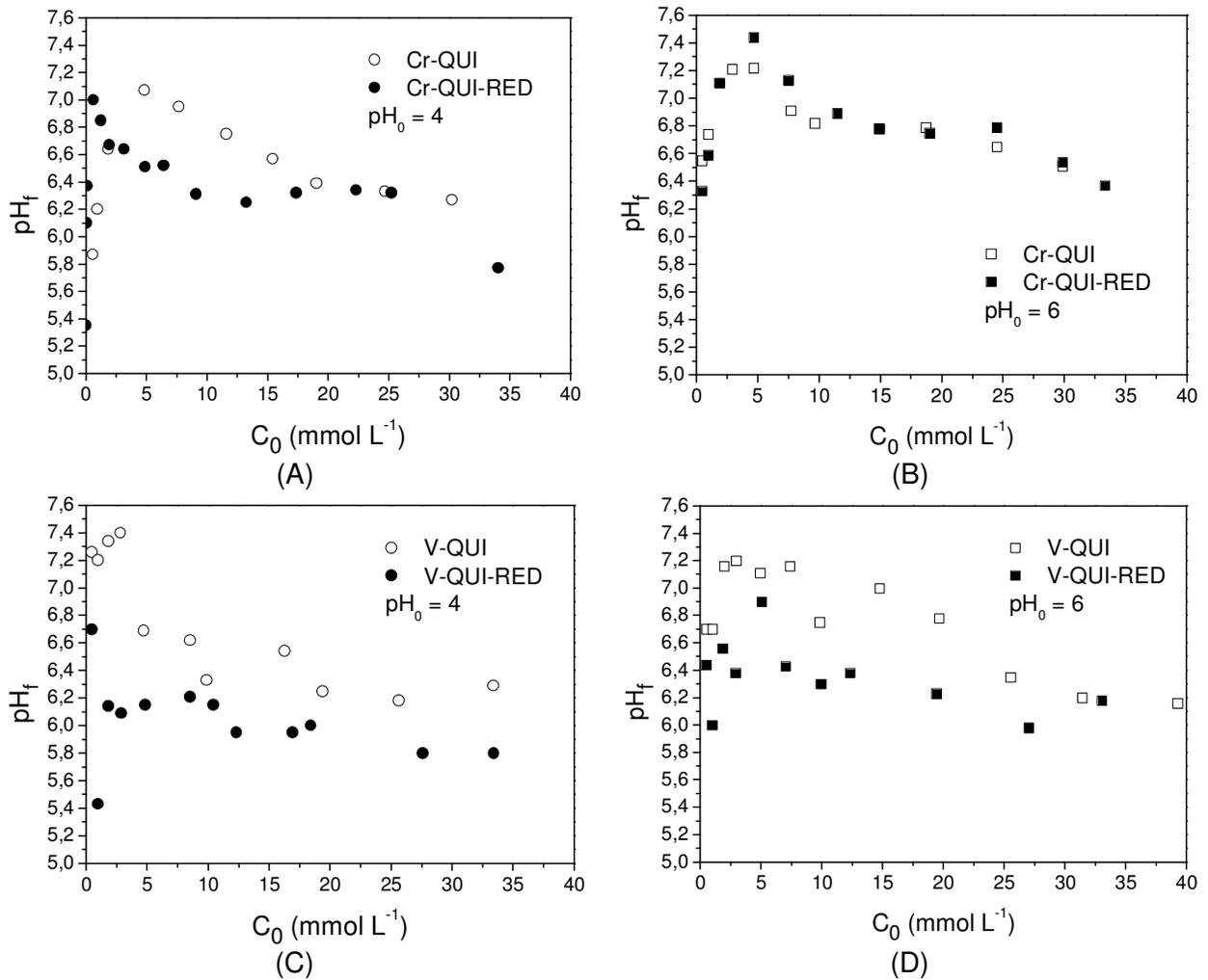


Figura 4.17: pH final medido para cada ponto da isoterma de adsorção em função da concentração inicial da solução de adsorvato: (A)  $pH_0=4$ , Cr-QUI e Cr-QUI-RED; (B)  $pH_0=6$ , Cr-QUI e Cr-QUI-RED; (C)  $pH_0=4$ , V-QUI e V-QUI-RED; (D)  $pH_0=6$ , V-QUI e V-QUI-RED.

Para o caso da membrana QUI-RED, o efeito descrito no parágrafo anterior é completado pelas reações de oxi-redução entre o cobre e a solução de adsorvato que podem contribuir para a mudança de pH durante a adsorção. Para todos os casos, a variação de pH foi mais importante quando aplicado pH inicial igual a 4.

Além disso, percebe-se que a variação do pH foi mais pronunciada para solução de Cr(VI) que V(V), especialmente em baixas concentrações. Para soluções mais concentradas, a variação do pH apresentou tendência à diminuição e estabilização (considerando-se pH e concentração inicial e tipo de adsorvato).

#### 4.3.4 FTIR-ATR

A Figura 4.18 (A) ilustra o espectro FTIR-ATR obtido para a membrana QUI-RED (A1) em comparação com a membrana QUI-Cu(II) (A2). As bandas visualizadas em 1156 e 1060  $\text{cm}^{-1}$  para ambas as membranas referem-se às ligações glicosídicas -C-O-C-. Também foram observadas bandas características da quitosana em 1644-1646  $\text{cm}^{-1}$  (C=O em grupo amida) e 1568  $\text{cm}^{-1}$  (vibração da flexão NH- em grupo amida) praticamente com a mesma intensidade de absorbância para as duas membranas (Pawlak e Mucha, 2003).

Nota-se que a membrana QUI-RED apresentou uma nova banda em 1737  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente ao estiramento vibracional carbonila (C=O) em cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos. Por meio dessa banda pode-se interpretar que para redução dos íons Cu(II) está associada à oxidação dos grupos hidroxila e/ou hidrolisados da quitosana (Wei e Qian, 2008).

As bandas observadas em 1379 e 1314  $\text{cm}^{-1}$ , para as membranas QUI-Cu(II), correspondem ao  $\text{CH}_3$  ligado a grupo amino e às vibrações OH, respectivamente (Pawlak e Mucha, 2003). Para a membrana QUI-RED, a banda associada ao  $\text{CH}_3$  ligado a grupo amino apareceu um pouco mais intensa em 1374  $\text{cm}^{-1}$ , a banda em 1314  $\text{cm}^{-1}$  não foi observada e a banda em 1252  $\text{cm}^{-1}$  observada para a membrana QUI-Cu(II) foi deslocada para 1215  $\text{cm}^{-1}$ , sendo essa banda associada ao estiramento C-N (aminas alifáticas). Isso significa que o processo de formação das nanopartículas de cobre também envolve interação com os grupos amino da quitosana.

A Figura 4.18 (B) ilustra os espectros FTIR obtidos para as membranas Cr-QUI-pH4 (B1) e Cr-QUI-RED-pH4 (B2). O espectro FTIR apresentado pela membrana Cr-QUI-pH4 foi muito semelhante ao espectro obtido para a membrana QUI-Cu(II), com exceção da banda suave em 1740  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente ao estiramento vibracional carbonila (C=O) geralmente observada em cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos (Wei e Qian, 2008). Já a membrana Cr-QUI-RED-pH4 apresentou as bandas características da membrana QUI-RED com maior intensidade em 1738, 1366 e 1215  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas características da quitosana (em 1643 e 1524  $\text{cm}^{-1}$ ) obtiveram baixa intensidade de absorbância. A diferença expressiva entre os espectros obtidos para as membranas Cr-QUI-pH4 e Cr-QUI-RED-pH4 revela que a interação entre os ânions cromato e a quitosana torna-se diferente em presença de nanopartículas de cobre. A principal diferença está relacionada ao surgimento da banda em 1215  $\text{cm}^{-1}$  correspondente ao estiramento C-N (aminas alifáticas).

A Figura 4.18 (C) ilustra os espectros obtidos para as membranas V-QUI-pH4 (C1) e V-QUI-RED-pH4 (C2). A presença das bandas localizadas em 948 e 743  $\text{cm}^{-1}$  correspondentes às vibrações de ligação V=O e V-O-V, respectivamente, confirmam a presença de espécies polivanadatos (Zhetcheva e Pavlova, 2011). Em nenhum dos espectros referentes as membranas V-QUI-pH4 e V-QUI-RED-pH4 observou-se a banda em torno de 1740  $\text{cm}^{-1}$ , relacionada ao estiramento vibracional carbonila (C=O) geralmente observada em cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos. Os espectros da Figura 4.18 (C) mostraram-se semelhantes entre si, indicando que é acentuada a interação entre os ânions vanadato e a quitosana, mesmo sob a presença de nanopartículas de cobre. A principal diferença entre os dois espectros encontra-se na banda detectada para a membrana V-QUI-pH4 em 1254  $\text{cm}^{-1}$ . Essa banda não foi apresentada pela membrana V-QUI-RED-pH4 e corresponde ao estiramento C-N (aminas alifáticas).

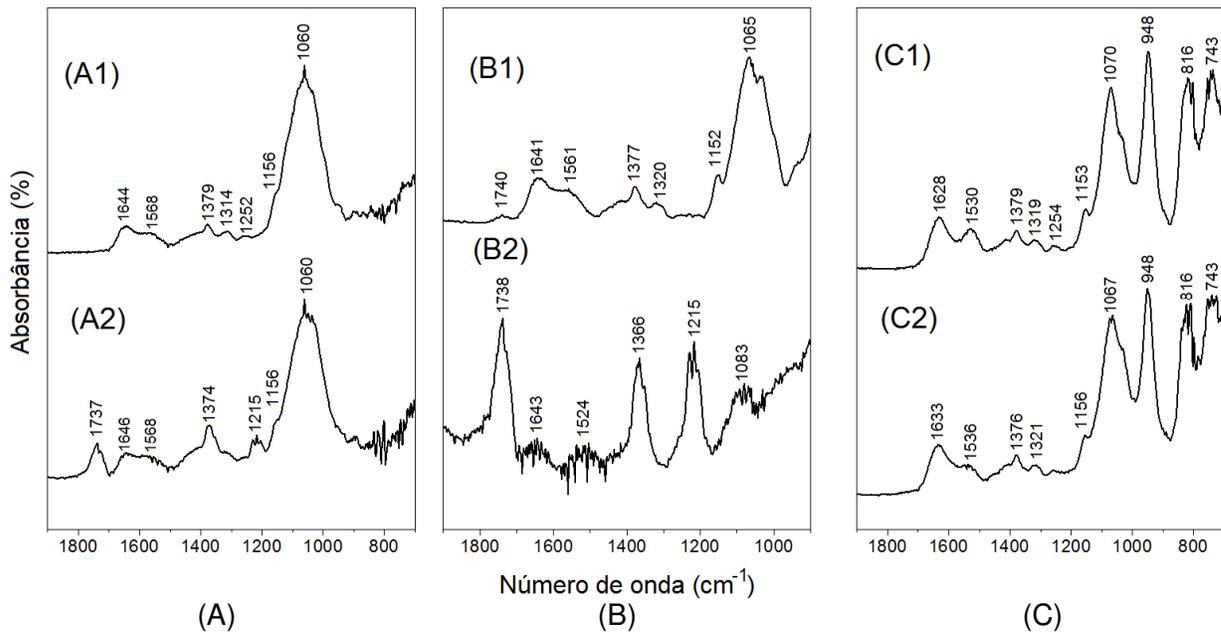


Figura 4.18: Espectros FTIR-ATR obtidos para as membranas: (A1) QUI-Cu(II), (A2) QUI-RED, (B1) Cr-QUI-pH4, (B2) Cr-QUI-RED-pH4, (C1) V-QUI-pH4 e (C2) V-QUI-RED-pH4.

#### 4.3.5 Difração de Raios X

A Figura 4.19 mostra que todas as amostras analisadas apresentaram um alto nível de material não-difratante, ou seja, amorfo. Entretanto, para as amostras que continham cobre reduzido (Figuras 4.19 (A), (B) e (C)) foram observados picos mais definidos que caracterizam um aumento de cristalinidade.

Após adsorção de Cr(VI) (difratograma B2), houve diminuição da cristalinidade da membrana QUI-RED, associado ao processo de oxidação das nanopartículas de cobre. Ao contrário o comportamento observado após adsorção de V(V), onde se observa a presença de picos bem definidos no difratograma C2. Esses picos podem estar relacionados à presença de estruturas cristalinas de cobre ou óxidos de vanádio.

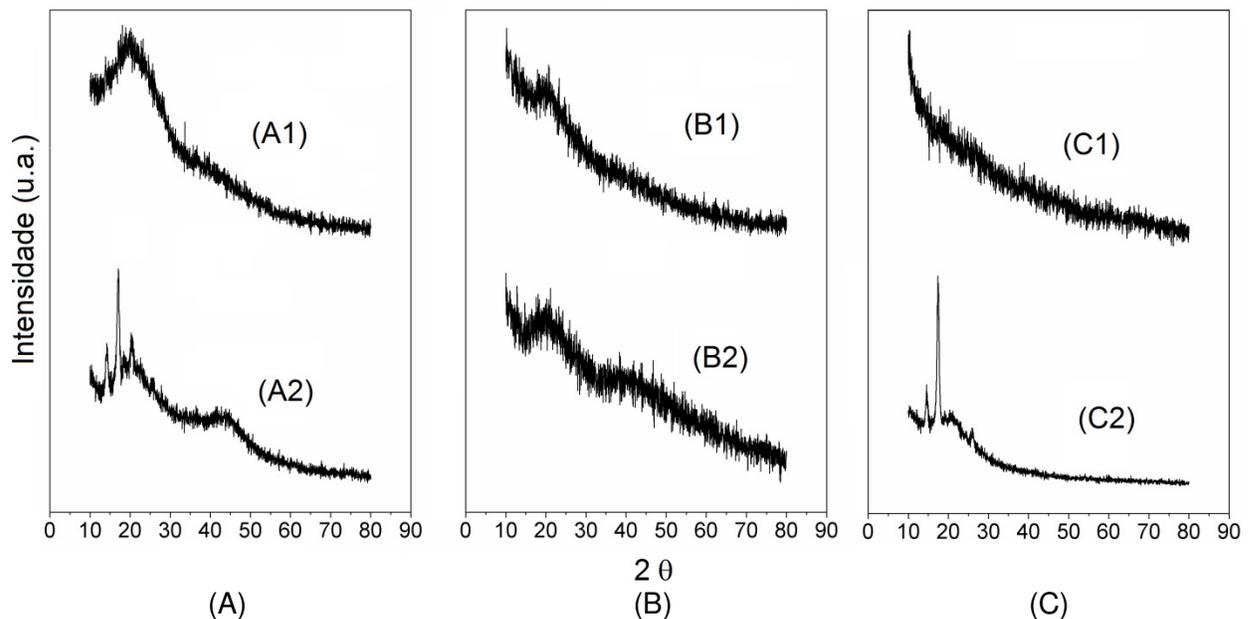


Figura 4.19: Difratogramas de Raios X obtidos para as membranas: (A1) QUI-Cu(II), (A2) QUI-RED, (B1) Cr-QUI-pH4, (B2) Cr-QUI-RED-pH4, (C1) V-QUI-pH4 e (C2) V-QUI-RED-pH4.

#### 4.3.6 ESEM-EDX

##### Membranas QUI-Cu(II) e QUI-RED

As Figuras 4.20 (A) e (B) ilustram as imagens obtidas pela técnica ESEM para as membranas QUI-Cu(II) e QUI-RED, respectivamente, com uma ampliação de 3000 vezes o tamanho original. Ambas as membranas apresentaram cristalitos distribuídos de forma heterogênea sobre a superfície lisa da membrana (melhor visualização da distribuição dos cristalitos com uma ampliação de 500 vezes o tamanho original nas Figuras 4.20 (C) e (D)).

Com o auxílio da técnica EDX foi possível constatar (qualitativamente) que esses cristalitos eram referentes à precipitação do sal de sulfato de cobre durante o processo de adsorção de Cu(II). Conforme ilustrado pela Figura 4.21, a região selecionada na imagem ESEM com cristalitos (B, em amarelo) apresentava concentração de Cu mais acentuada que a região sem cristalitos (A, em vermelho).

Por meio da técnica ESEM-EDX também foi possível observar como as espécies de cobre encontravam-se distribuídas na região correspondente à seção transversal das membranas QUI-Cu(II) e QUI-RED, conforme ilustrado pelas Figuras 4.22 (A) e (B). Os perfis de concentração de cobre indicaram, em ambos os casos, que as zonas carregadas de metal se deslocavam do interior para os lados direito e esquerdo das membranas. Isto significa que a adsorção de Cu(II) foi principalmente superficial e após o processo de redução com  $\text{NaBH}_4$ , a membrana apresentou o mesmo comportamento. As informações obtidas analisando-se os perfis de concentração são confirmadas pelos mapeamentos de cobre ilustrados nas Figuras 4.22 (C) e (D), onde as zonas carregadas são caracterizadas pela maior quantidade de pontos brancos por área da imagem.

O mesmo procedimento de análise foi empregado para a caracterização das membranas Cr-QUI-RED-pH4 e V-QUI-RED-pH4 (dados não mostrados). Entretanto, para essas membranas, a técnica EDX não foi sensível na detecção das espécies metálicas. Vale ressaltar que o objetivo de se utilizar a técnica EDX no presente estudo foi realizar uma análise qualitativa da distribuição das espécies metálicas na seção transversal das amostras. A falta de sensibilidade na detecção das espécies metálicas para as membranas Cr-QUI-RED-pH4 e V-QUI-RED-pH4 foi considerado como uma limitação da técnica empregada.

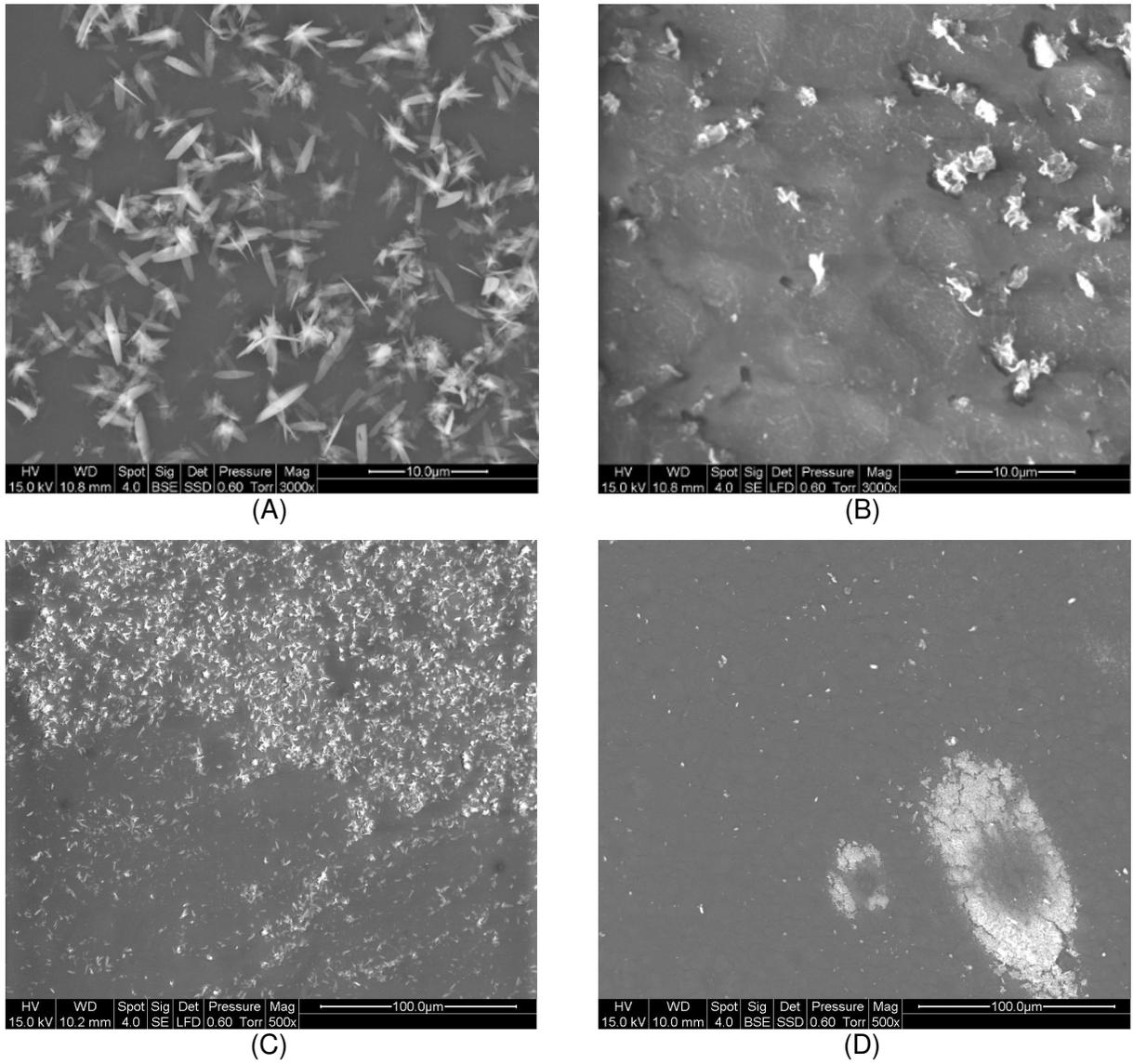


Figura 4.20: Imagens das superfícies das membranas (A e C) QUI-Cu(II) e (B e D) QUI-RED obtidas pela técnica ESEM, com ampliações de (A e B) 3000 e (C e D) 500 vezes do tamanho original.

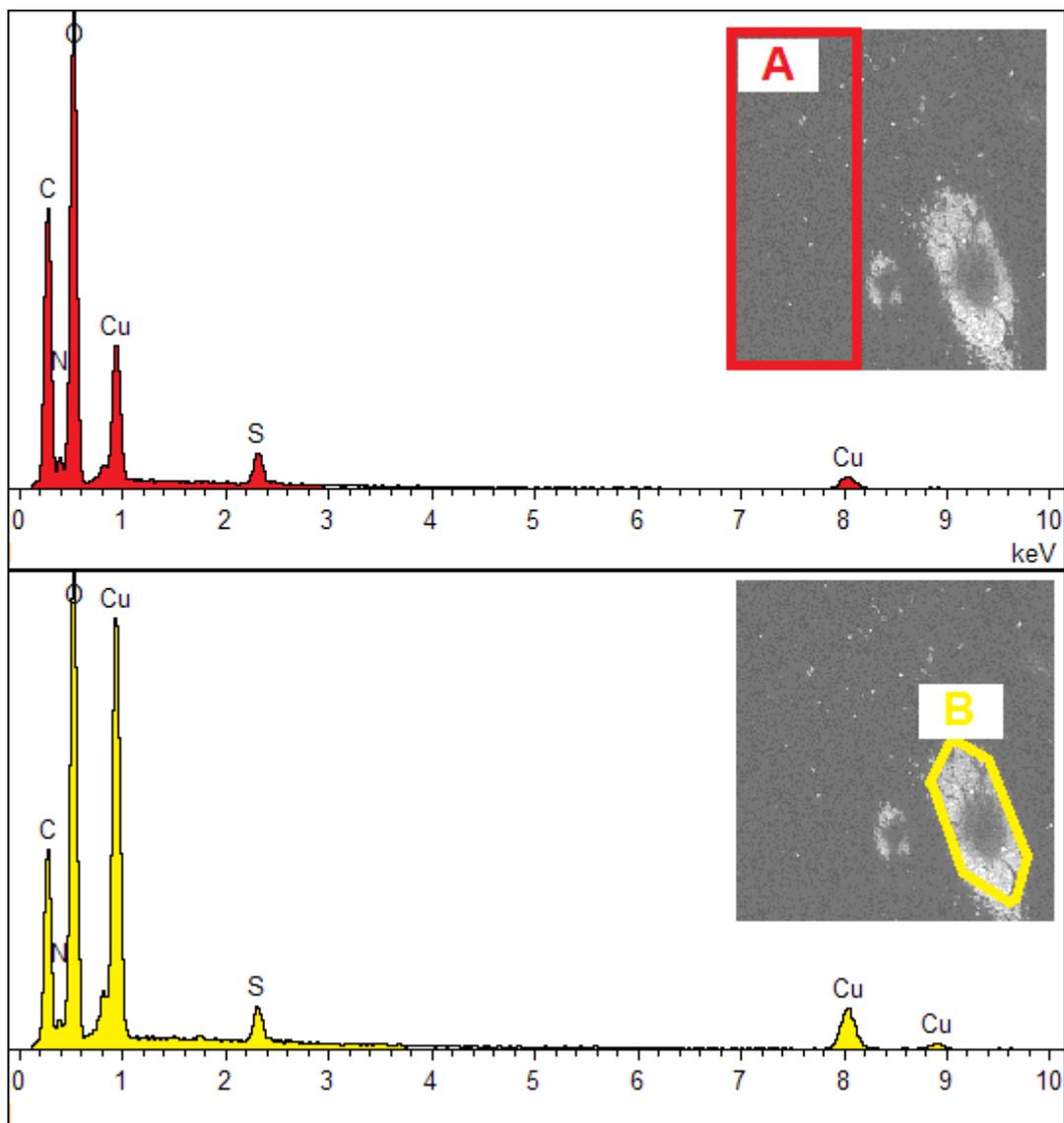


Figura 4.21: ESEM-EDX da superfície da membrana QUI-RED destacando-se as áreas A (em vermelho, menor concentração de cristalitos) e B (em amarelo, maior concentração de cristalitos).

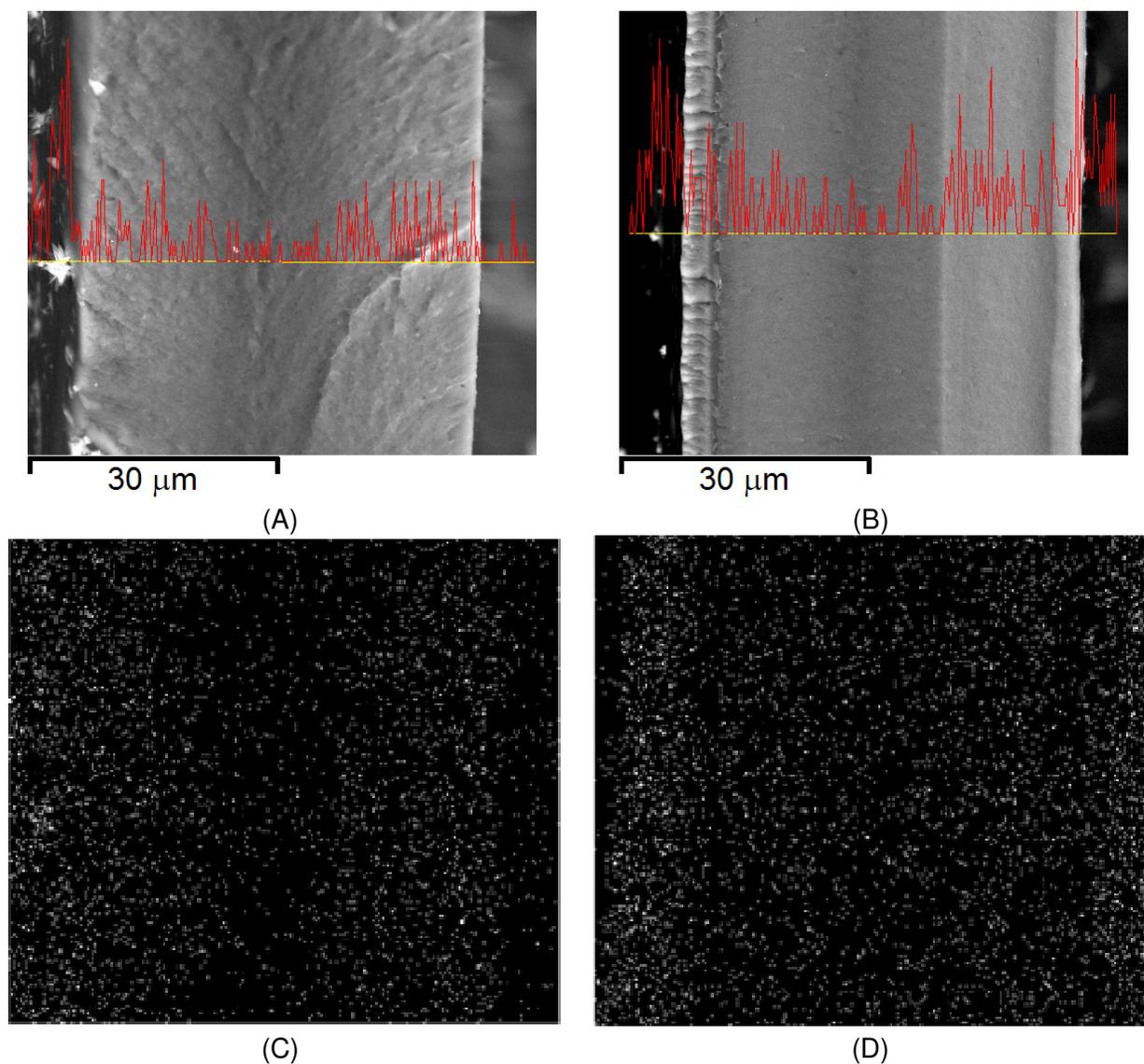


Figura 4.22: Imagens da seção transversal das membranas (A) QUI-Cu(II) e (B) QUI-RED obtidas pela técnica ESEM com seus respectivos perfis de concentração e mapeamento das espécies de Cu em (C) e (D).

Membrana QUI-RED após adsorção de Cr(VI)

As Figuras 4.23 (A) e (B) ilustram as imagens obtidas para as membranas Cr-QUI-pH4 e Cr-QUI-RED-pH4, respectivamente, com 3000 vezes de ampliação do tamanho original. Para a membrana Cr-QUI-pH4, a superfície apresentou-se lisa e sem cristalitos. Já a membrana Cr-QUI-RED-pH4 apresentou uma superfície irregular (provavelmente resultante do tratamento químico de redução) com presença de cristalitos.

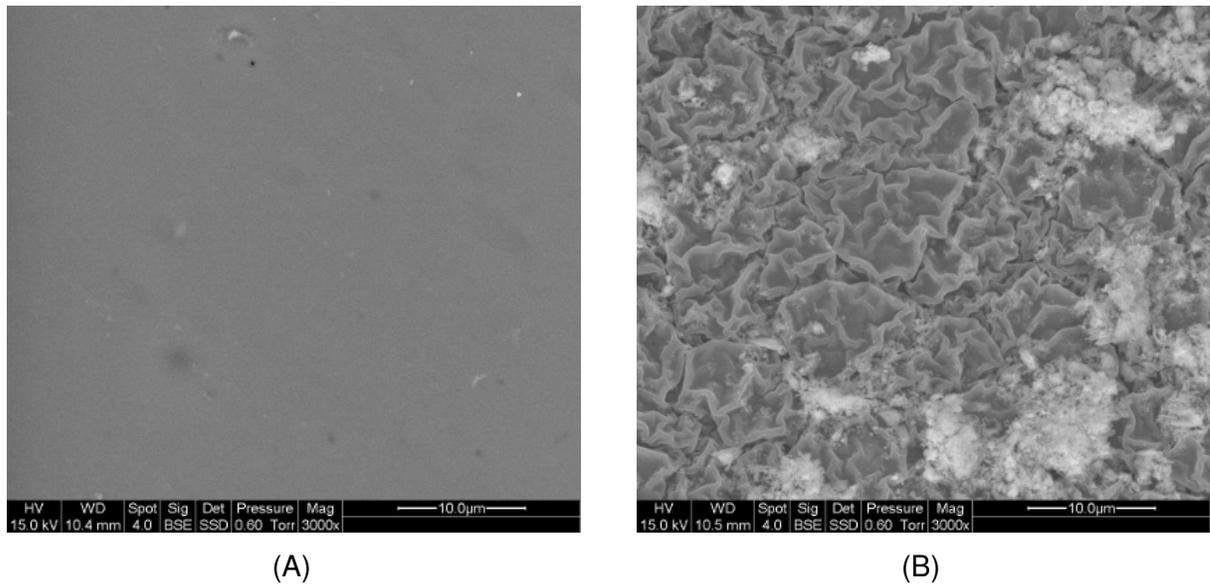


Figura 4.23: Imagens das superfícies das membranas (A) Cr-QUI-pH4 e (B) Cr-QUI-RED-pH4 obtidas pela técnica ESEM com ampliação de 3000 vezes do tamanho original.

Com o objetivo de se avaliar qualitativamente a influência dos cristalitos na adsorção de Cr(VI) empregou-se a técnica ESEM-EDX em regiões de maior e menor concentração de cristalitos para a membrana Cr-QUI-RED-pH4. Conforme ilustrado pela Figura 4.24, as regiões A e B apresentam concentração de Cr semelhantes, descartando-se, desta forma, a influência dos cristalitos na adsorção de Cr(VI) na membrana QUI-RED.

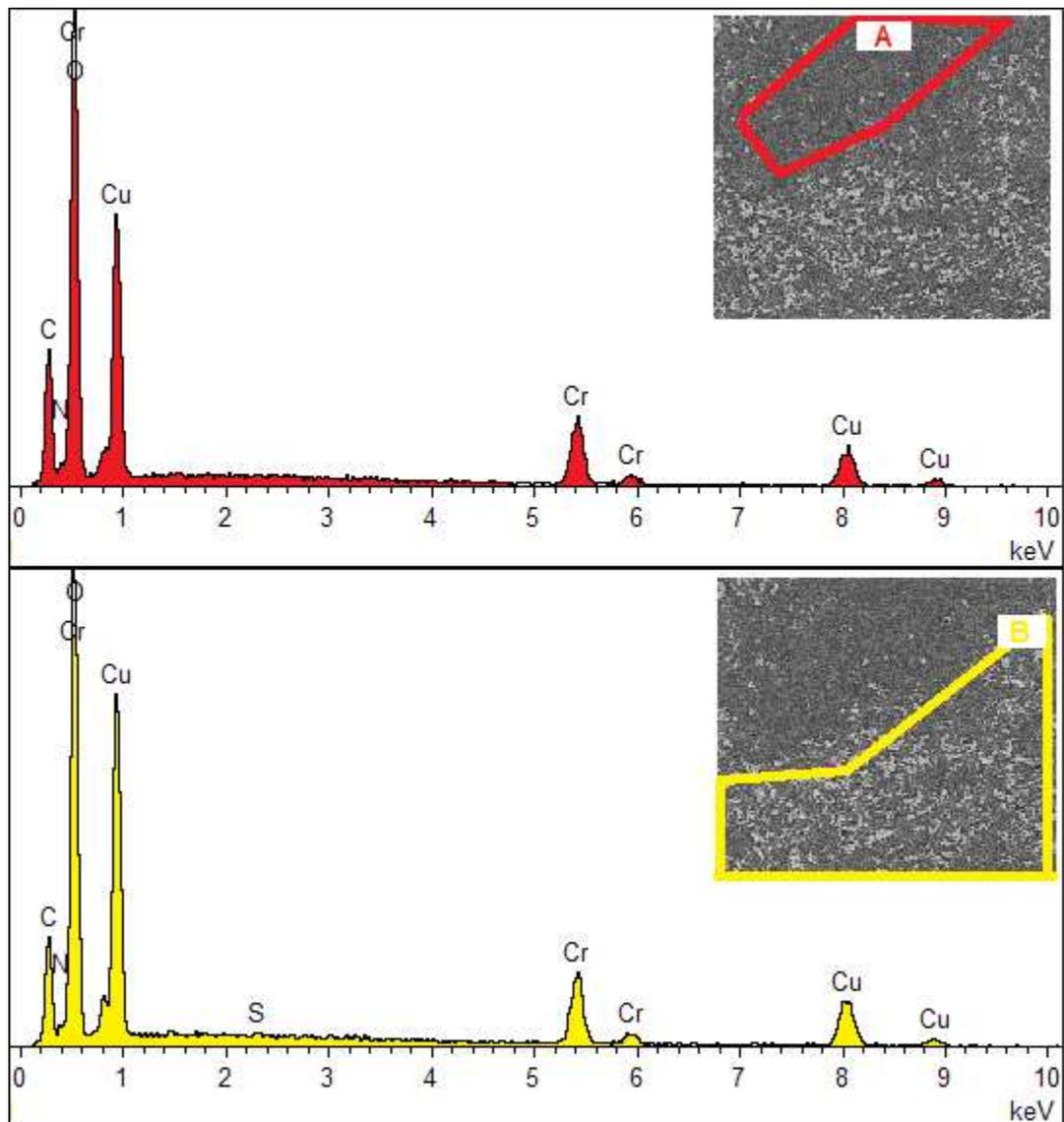


Figura 4.24: ESEM-EDX da superfície da membrana Cr-QUI-RED-pH4 destacando-se as áreas A (em vermelho, menor concentração de cristalitos) e B (em amarelo, maior concentração de cristalitos).

#### Membrana QUI-RED após adsorção de V(V)

As Figuras 4.25 (A) e (B) mostram as imagens obtidas pela técnica ESEM para as membranas V-QUI-pH4 e V-QUI-RED-pH4, respectivamente, com 3000 vezes de ampliação do tamanho original. A membrana V-QUI-pH4 apresentou superfície lisa e sem cristalitos. Já a membrana V-QUI-RED-pH4 apresentou uma superfície irregular (resultante do tratamento químico de redução), porém diferente da superfície observada no caso da membrana Cr-QUI-

RED-pH4. Nesse caso, têm-se a impressão de que a superfície encontra-se recoberta por um filme muito fino que impossibilita a visualização em detalhes da irregularidade da superfície. Como a membrana V-QUI-RED-pH4 apresentou uma superfície homogênea, não foi necessário utilizar a técnica EDX acoplada à ESEM. Sendo a técnica EDX qualitativa, nesse estudo utilizada somente para realizar comparações em regiões heterogêneas.

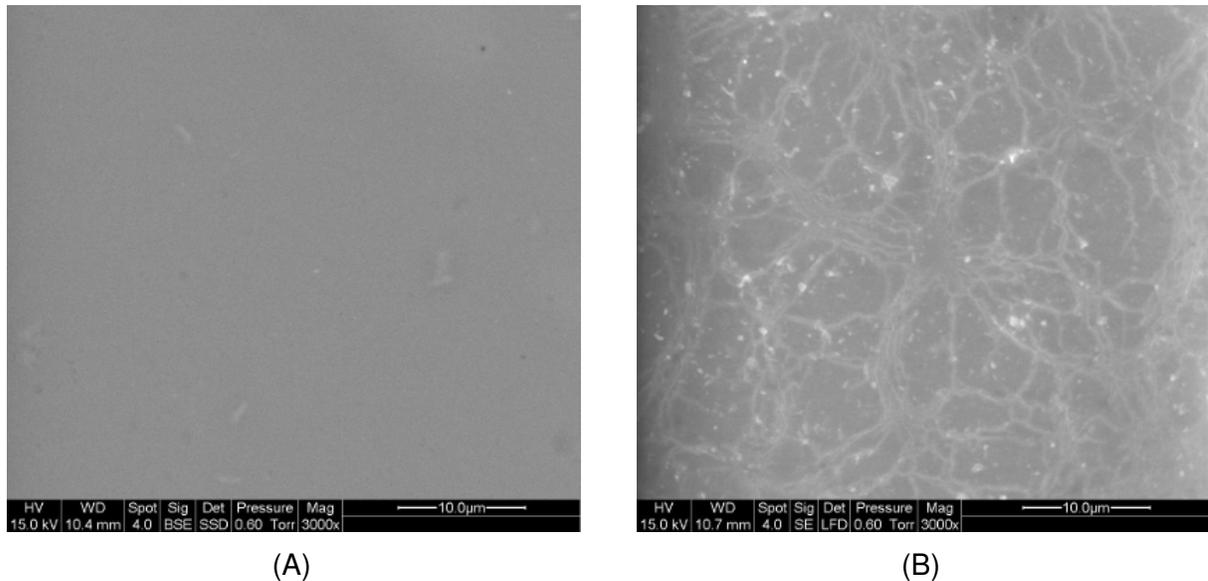


Figura 4.25: Imagens da superfície obtidas para as membranas (A) V-QUI-pH4 e (B) V-QUI-RED-pH4 pela técnica ESEM com ampliação de 3000 vezes do tamanho original.

#### 4.3.7 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

##### Membrana QUI-RED

Micrografias TEM obtidas para a membrana QUI-RED são ilustradas pelas Figuras 4.26 (A) e (B). A imagem ilustrada na Figura 4.26 (A) mostra agregados de partículas medindo no máximo 500 nm (salientando-se o tamanho dos agregados pode sofrer alterações de acordo com o processo de preparação das amostras). Por meio da Figura 4.26 (B), sob uma escala de 6 nm, foi possível visualizar a organização das partículas no interior da membrana QUI-RED.

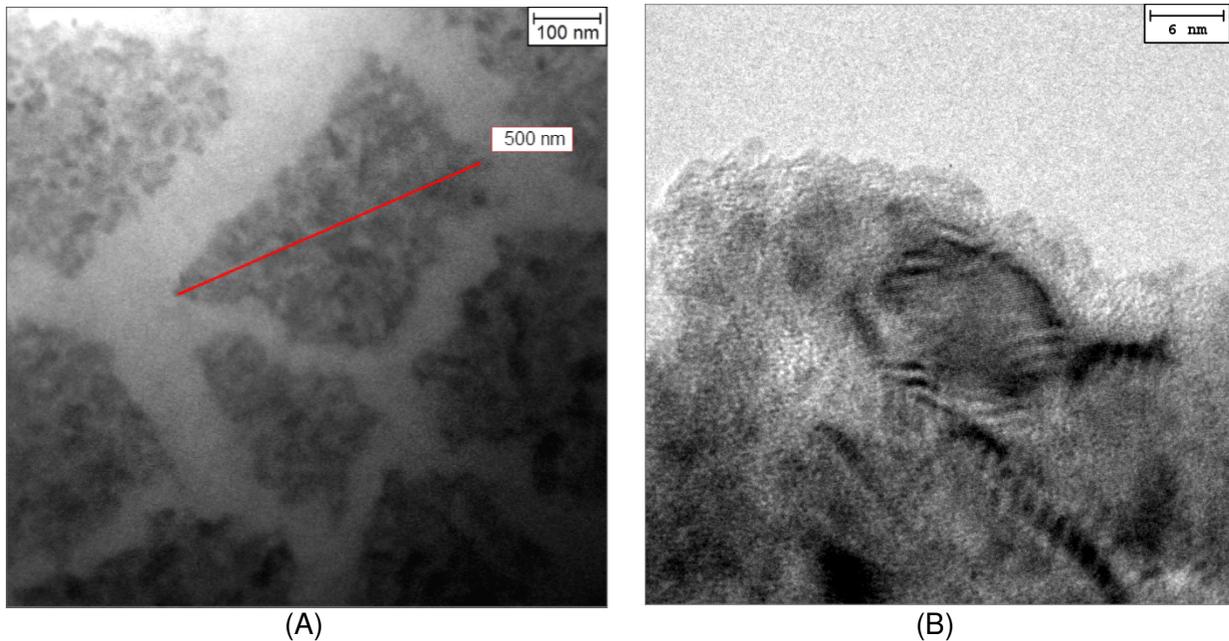


Figura 4.26: (A) e (B) Micrografias TEM obtidas em uma escala de 100 e 6 nm, respectivamente.

#### Membrana QUI-RED após adsorção de Cr(VI) e V(V)

Com o objetivo de se confirmar a presença de espécies cristalinas (supostamente sendo de cobre) nas amostras analisadas, foram obtidos difratogramas de elétrons para as membranas QUI-RED, Cr-QUI-RED-pH4 e V-QUI-RED-pH4. Para todas as amostras analisadas, a continuidade dos anéis de difração nos difratogramas de elétrons confirmam a presença de estruturas cristalinas orientadas aleatoriamente (Figuras 4.27 (A), (B) e (C)). As Figuras 4.27 (B) e (C) apresentam halos mais definidos, que também poderiam ser associados à formação de óxidos de cromo e vanádio, respectivamente. Um estudo mais aprofundado sobre a distância entre os halos poderia desvendar a presença desses compostos por meio desta técnica.

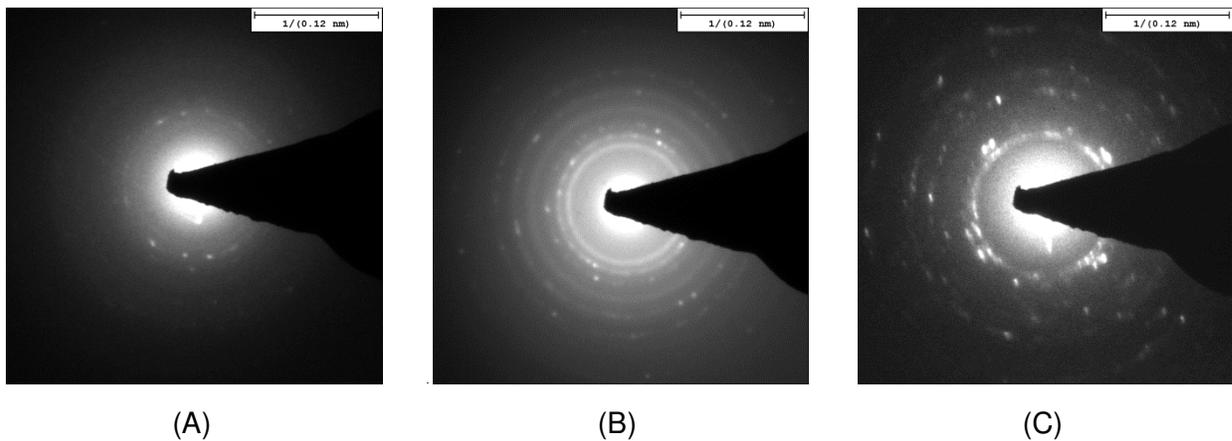


Figura 4.27: Difratograma de elétrons para as membranas (A) QUI-RED, (B) Cr-QUI-RED-pH4 e (C) V-QUI-RED-pH4.

#### 4.3.8 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios (XPS)

##### Membrana QUI-RED

A análise de XPS foi realizada para investigar o estado de oxidação superficial das espécies de cobre adsorvidas em membrana QUI-RED. Além de se avaliar as possíveis modificações na estrutura da quitosana após adsorção e redução dos íons Cu(II) com NaBH<sub>4</sub>. Tabela 4.9 resume as atribuições dos picos deconvolucionados (utilizando-se o software Multipack<sup>®</sup>) com base em suas energias de ligação (BE) e as porcentagens relativas das áreas ocupadas por cada pico para a membrana QUI-RED.

As Figuras 4.28 (A) e (B) ilustram os espectros Cu 2p e Cu LMM, respectivamente, para a membrana QUI-RED. Observou-se um grande sinal de ruído devido ao curto tempo de exposição da amostra à radiação. Esse curto tempo de exposição foi aplicado a fim de evitar a foto-redução do cobre pela ação dos raios-x durante a aquisição do espectro.

Para a banda Cu 2p<sub>3/2</sub> da Figura 4.28 (A) pôde-se observar um largo pico assimétrico e esse foi decomposto por duas contribuições a 933,0 e 935,2 eV. As linhas de “shake-up” para o nível 2p<sub>3/2</sub> (944,5 eV) e 2p<sub>1/2</sub> (962,0 eV) são indícios de uma camada aberta 3d<sup>9</sup> para o Cu(II) (Novakov, 1971). Baseado em valores fornecidos pela literatura, podemos atribuir aos picos 2p<sub>3/2</sub> = 933,0 e 2p<sub>1/2</sub> = 952,6 eV à presença de Cu(0) ou Cu(I). Para os picos 2p<sub>3/2</sub> = 935,2 e 2p<sub>1/2</sub> = 955,2 eV uma provável existência de Cu(II) (Fleisch e Mains, 1982; Ghijsen *et al.*, 1988; Li e

Mayer, 1992). Com os valores das áreas ocupadas por cada deconvolução (Tabela 4.9) foi possível calcular a razão entre a intensidade do pico satélite e o pico principal ( $I_{sat}/I_{pp}$ ) conforme descrito pela Eq. 4.2. O valor de  $I_{sat}/I_{pp}$  obtido igual a 0,29 indica presença majoritária de Cu(0) ou Cu(I). Uma vez que para o estado de oxidação Cu(II),  $I_{sat}/I_{pp}$  é igual a 0,55 (Ghijssen *et al.*, 1988).

$$\frac{I_{sat}}{I_{pp}} = \frac{15}{38 + 15} = 0,29 \quad \text{Eq. 4.2}$$

Tabela 4.9: Atribuições dos picos deconvolucionados com base em suas energias de ligação (BE) e concentrações atômicas (AR) para a membrana QUI-RED.

Elementos	Energia de ligação (eV) [CA (%)]	
	QUI-RED	Atribuições
C 1s	284,8 [76]	C-C ou C contaminado
	286,3 [13]	C-N ou C-O ou C-O-C
	287,7 [11]	C=O ou O-C-O
N 1s	399,8 [100]	-NH <sub>2</sub> ou -NH-
O 1s	532,4 [87]	>C-O ou O-H ou H <sub>2</sub> O ligada
	530,5 [12]	Cu <sub>2</sub> O
Cu 2p <sub>3/2</sub>	933,0 [38]	Cu(0) ou Cu(I)
	935,2 [15]	Cu(II)
Cu 2p <sub>2/3</sub> (Shake-up)	944,5 [15]	-
Cu 2p <sub>1/2</sub>	952,6 [19]	Cu(0) ou Cu(I)
	955,2 [7]	Cu(II)
Cu 2p <sub>1/2</sub> (Shake-up)	962,0 [7]	-

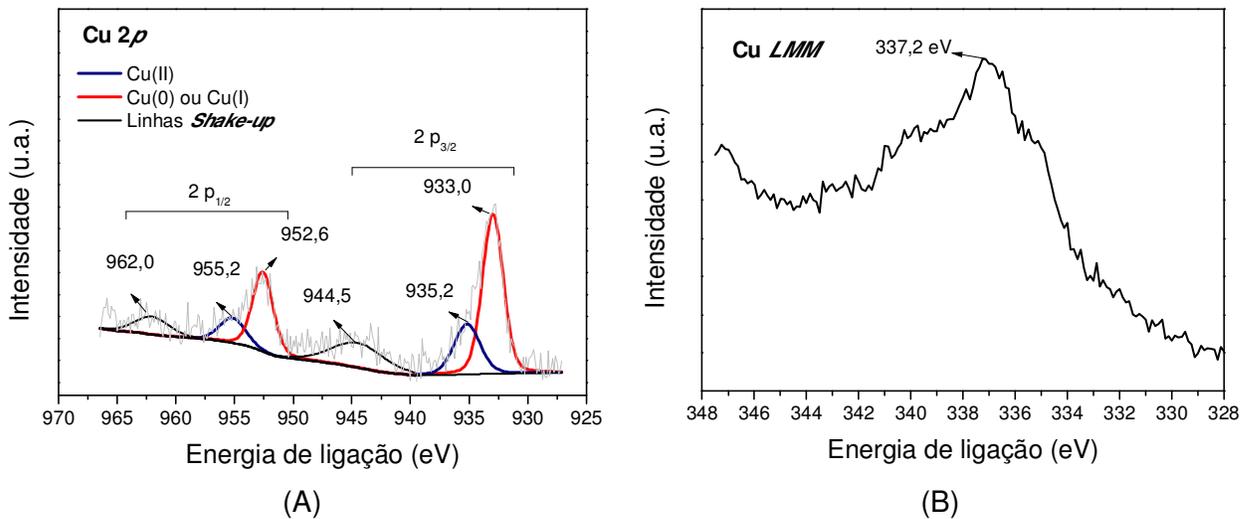


Figura 4.28: (A) Deconvolução do espectro de XPS Cu 2p e (B) espectro Auger da transição Cu LMM para a membrana QUI-RED.

Como os espectros de XPS são praticamente indistinguíveis para as espécies Cu(0) e Cu(I), utilizou-se o Gráfico de Wagner para identificar as espécies Cu(0) e Cu(I) (Wagner *et al.*, 1979). O parâmetro Auger modificado ( $\alpha'_0$ ) foi calculado utilizando-se informações extraídas dos espectros Cu 2p (Figura 4.28 (A)) e Auger Cu LMM (Figura 4.28 (B)) conforme segue:

- 1) Primeiramente, foram calculadas as energias cinéticas para as bordas Cu LMM e Cu 2p<sub>3/2</sub> ( $EK_{CuLMM}$  e  $EK_{Cu2p3/2}$ ) substituindo-se os valores de energia de ligação  $BE_{LMM}$  e  $BE_{Cu2p3/2}$  nas Eqs. 4.3 e 4.4, respectivamente, obtendo-se:

$$EK_{CuLMM} = h\nu - BE_{CuLMM} \quad \text{Eq. 4.3}$$

$$EK_{CuLMM} = 1253,6 - 337,2 = 916,4 \text{ eV}$$

$$\text{Eq. 4.4}$$

$$EK_{Cu2p3/2} = h\nu - BE_{Cu2p3/2}$$

$$EK_{Cu2p3/2} = 1253,6 - 933,0 = 320,6 \text{ eV}$$

Em que  $h\nu$  é a energia da fonte de raios-x de Mg-K $\alpha$ .

- 2) Em seguida,  $EK_{CuLMM}$  e  $EK_{Cu2p3/2}$  foram substituídos na Eq. 4.5 para o cálculo de  $\alpha'_0$ :

$$\alpha'_0 = EK_{CuLMM} - EK_{Cu2p3/2} + h\nu \quad \text{Eq. 4.5}$$

$$\alpha'_0 = 916,4 - 320,6 + 1253,6 = 1849,4 \text{ eV}$$

Os parâmetros  $EK_{CuLMM}$ ,  $EK_{Cu2p3/2}$  e  $\alpha'_0$  foram localizados no Gráfico de Wagner (ilustrado pela Figura 4.29) e ficou explícito que a espécie de Cu presente trata-se de Cu(I). Logo, pela razão entre as intensidades dos picos, foi possível determinar que as espécies de cobre eram compostas por 72% de Cu(I) e 28% de Cu(II). Apesar de o gráfico apresentado na Figura 4.4 mostrar que após o equilíbrio da reação de redução as espécies de cobre eram compostas por cerca de 63% de Cu(0) e 37% de Cu(I) (ver item 4.1). Isso pode ser explicado, pois já é bem conhecido que o estado de oxidação das nanopartículas de cobre é altamente influenciado pela presença de ar. A exposição à atmosfera, antes da análise XPS, provavelmente promoveu uma oxidação superficial do Cu(0).

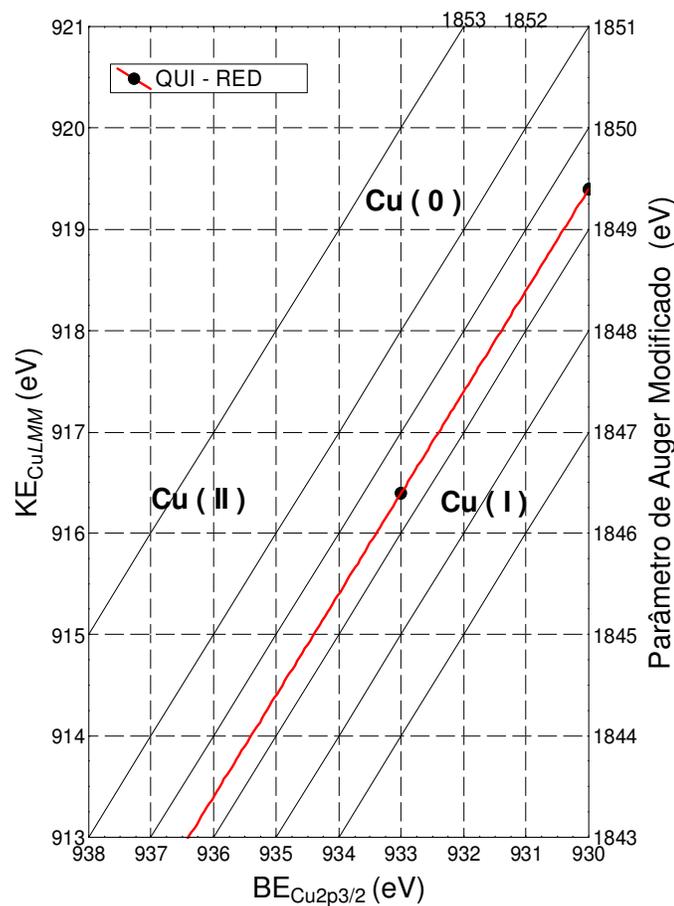


Figura 4.29: Gráfico de Wagner para o Cu 2p3/2 – Membrana QUI-RED.

A Figura 4.30 mostra os espectros obtidos para os elementos de C, N e O, com os seus respectivos picos deconvolucionados pelo software Multipack<sup>®</sup>. Cada contribuição descrita

na Tabela 4.9 foi comparada com valores existentes na literatura para a quitosana pura (Tabela 4.10) e após adsorção de Cu(II) (Tabela 4.11).

Conforme observado pelos autores citados nas Tabelas 4.10 e 4.11, não ocorre significativa alteração no sinal de C 1s após adsorção de Cu(II). Comparando-se esses resultados retirados da literatura com valores dos picos característicos C 1s da membrana QUI-RED pode-se concluir que o processo de redução também não provoca mudanças significativas para as contribuições referentes ao C 1s. A Figura 4.30 mostra que a membrana QUI-RED apresentou um pico simétrico em 399,8 eV para o N 1s. Este pico foi atribuído aos átomos de nitrogênio nos grupos -NH<sub>2</sub> e/ou -NH- da quitosana pura (Tabela 4.10). Isso significa que os grupos amino da membrana QUI-RED encontram-se não-protonados, o que pode ser explicado pelo fato que o processo de redução ocorreu a pH ~ 8. O espectro O 1s da Figura 4.30 confirma a presença de Cu<sub>2</sub>O (revelada anteriormente pelo Gráfico de Wagner) por meio do pico em 530,5 eV (Ghijsen *et al.*, 1988). O pico localizado na 532,4 eV pode ser atribuído à ligação C-O (que corresponde à energia de álcool e/ou éter). Grupos hidroxila e éter podem formar complexos metálicos com cobre, no qual os átomos de oxigênio doam elétrons para o Cu (Kang *et al.*, 2010).

Tabela 4.10: Parâmetros eletrônicos do C 1s, N 1s e O 1s – Quitosana pura (valores fornecidos pela literatura).

Elementos	Autores/Picos				Atribuições
	Dambies, <i>et al.</i> (2001)	Liu e Bai (2006)	Kang <i>et al.</i> (2010)	Vieira <i>et al.</i> (2011)	
C 1s	284,6	284,6	284,8	284,6	C-C ou C contaminado
	286,1	286,0	286,4	286,2	C-N ou C-O ou C-O-C
	288,4	287,5	288,2	288,0	C=O ou O-C-O
N 1s	399,5	399,0	399,5	399,4	-NH <sub>2</sub> ou -NH-
	-	400,7	-	-	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
O 1s	531,7	531,1	531,7	-	C=O ou C-O-C ou água quimissorvida
	532,7	532,2	532,8	532,4	>C-O ou O-H ou H <sub>2</sub> O ligada

Tabela 4.11: Parâmetros eletrônicos do C 1s, N 1s e O 1s – Quitosana com Cu(II) adsorvido (valores fornecidos pela literatura).

Elementos	Autores/Picos (eV)				Atribuições
	Dambies <i>et al.</i> (2001)	Liu e Bai (2006)	Kang <i>et al.</i> (2010)	Vieira <i>et al.</i> (2011)	
C 1s	284,6	284,6	284,8	284,8	C-C ou C contaminado
	286,3	286,3	286,5	286,0	C-N ou C-O ou C-O-C
	288,0	287,8	288,2	288,0	C=O ou O-C-O
N 1s	-	399,7	-	397,4	-NH <sub>2</sub> ou -NH-
	400,0	-	400,0	-	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
	401,8	401,7	401,9	-	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
O 1s	531,3	531,1	531,2	531,8	C=O ou C-O-C ou água quimissorvida
	532,8	532,4	532,9	-	>C-O ou O-H ou H <sub>2</sub> O ligada

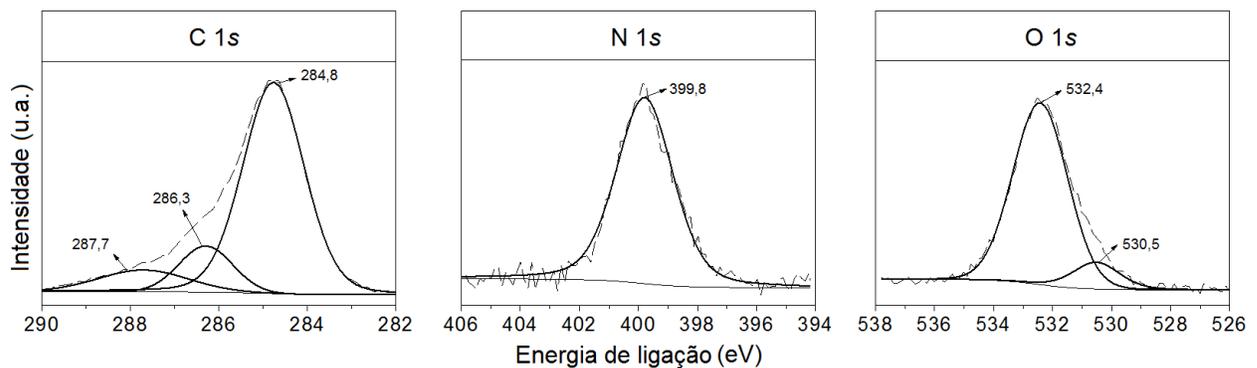


Figura 4.30: Deconvoluções dos espectros de XPS C 1s, N 1s e O 1s para a membrana QUI-RED.

Membrana QUI-RED após adsorção de Cr(VI)

A Tabela 4.12 lista as energias de ligações e as porcentagens relativas das áreas ocupadas por cada pico para as membranas Cr-QUI-pH4, Cr-QUI-pH6, Cr-QUI-RED-pH4 e Cr-QUI-RED-pH6. Os valores obtidos foram comparados com as bases de dados existentes na

literatura. Além disso, as Figuras 4.31, 4.33 e 4.34 ilustram os espectros com os respectivos picos deconvolucionados para cada um dos elementos detectados pela técnica XPS.

Tabela 4.12: Atribuições dos picos deconvolucionados com base em suas energias de ligação (BE) e concentrações atômicas (CA) para as membranas Cr-QUI-pH4, Cr-QUI-pH4, Cr-QUI-RED-pH4 e Cr-QUI-RED-pH6.

Elementos	Energia de ligação (eV) [CA (%)]				Atribuições
	Cr-QUI-pH4	Cr-QUI-pH6	Cr-QUI-RED-pH4	Cr-QUI-RED-pH6	
C 1s	284,8 [69]	284,8 [85]	284,8 [73]	284,8 [89]	C-C ou C contaminado
	286,3 [22]	286,2 [9]	286,2 [16]	286,4 [6]	C-N ou C-O ou C-O-C
	288,0 [9]	288,0 [6]	288,0 [11]	288,1 [5]	C=O ou O-C-O
N 1s			398,5 [44]	397,6 [36]	-NH <sub>2</sub> ou -NH-
	399,8 [100]	399,4 [100]	399,8 [56]	399,4 [64]	
O 1s	531,5 [100]	-	531,4 [100]	-	C=O ou C-O-C ou água quimissorvida
	-	532,2 [100]	-	532,5 [100]	>C-O ou O-H ou H <sub>2</sub> O ligada
Cu 2p <sub>3/2</sub>	-	-	933,1 [12]	933,3 [12]	Cu(0) ou Cu(I)
	-	-	935,1 [30]	935,3 [28]	Cu(II)
Cu 2p <sub>2/3</sub> (Shake-up)	-	-	941,6 [11]	941,4 [6]	
	-	-	944,1 [8]	944,2 [10]	-
Cu 2p <sub>1/2</sub>	-	-	953,0 [6]	953,2 [6]	Cu(0) ou Cu(I)
	-	-	955,0 [15]	955,2 [14]	Cu(II)
Cu 2p <sub>1/2</sub> (Shake-up)	-	-	962,4 [18]	961,4 [12]	
	-	-	-	963,9 [12]	-
Cr 2p <sub>3/2</sub>	577,3 [67]	-	577,2 [67]	577,1 [67]	
Cr 2p <sub>1/2</sub>	587,1 [33]	-	587,0 [33]	586,9 [33]	

As Figuras 4.31 (A) e (B) ilustram os espectros Cu 2p para as membranas Cr-QUI-RED-pH4 e Cr-QUI-RED-pH6, respectivamente. O aumento da área ocupada pelas linhas

*shake-up* após adsorção de Cr(VI) é o primeiro indicativo de oxidação das espécies Cu(I). Na Figura 4.31 (C) encontram-se os espectros Auger da transição Cu *LMM* para as membranas Cr-QUI-RED-pH4 e Cr-QUI-RED-pH6. Foi adotado o mesmo procedimento de cálculo da membrana QUI-RED para determinação da razão entre a intensidade do pico satélite e o pico principal ( $I_{sat}/I_{pp}$ ), do parâmetro Auger modificado ( $\alpha'_0$ ) e da porcentagem de Cu(I) nas membranas Cr-QUI-RED-pH4 e Cr-QUI-RED-pH6. Os valores obtidos encontram-se listados na Tabela 4.13 em comparação com a membrana QUI-RED.

Tabela 4.13: Valores de  $\frac{I_{sat}}{I_{pp}}$ ,  $\alpha'_0$  e  $Cu(I)(\%)$  calculados para as membranas QUI-RED, Cr-QUI-RED-pH4 e Cr-QUI-RED-pH6.

	QUI-RED	Cr-QUI-RED-pH4	Cr-QUI-RED-pH6
$\frac{I_{sat}}{I_{pp}}$	0,28	0,46	0,40
$\alpha'_0$ (eV)	1849,4	1851,6	1851,9
$Cu(I)(\%)$	72	28	29

De acordo com a Tabela 4.13, os valores de  $I_{sat}/I_{pp}$  mais próximos de 0,55 após adsorção de Cr(VI) indicam a predominância de Cu(II) (Ghijssen *et al.*, 1988). A confirmação dessa hipótese foi obtida por meio da localização das membranas QUI-RED, Cr-QUI-RED-pH4 e Cr-QUI-RED-pH6 no gráfico de Wagner ilustrado na Figura 4.32, onde observou-se um deslocamento para a região de predominância de Cu(II) após a adsorção de Cr(VI). Conseqüentemente, a Tabela 4.13 revela que a porcentagem de Cu(I) diminuiu de 72% (membrana QUI-RED) para 28 e 29% após adsorção de Cr(VI) sob pHs 4 e 6, respectivamente.

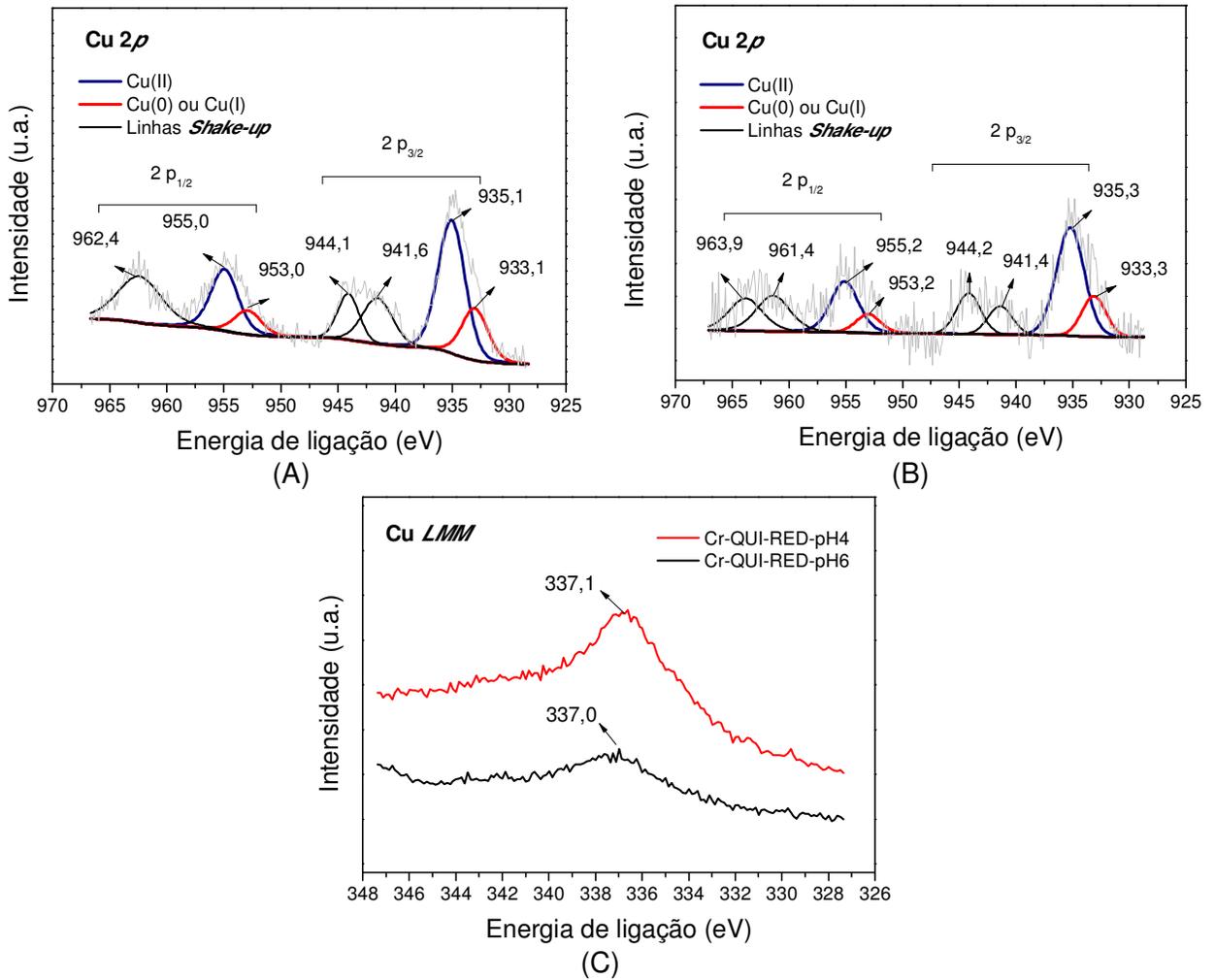


Figura 4.31: Deconvolução do espectro de XPS Cu 2p para as membranas (A) Cr-QUI-RED-pH4 e (B) Cr-QUI-RED-pH6 e (C) seus respectivos espectros Auger da transição Cu LMM.

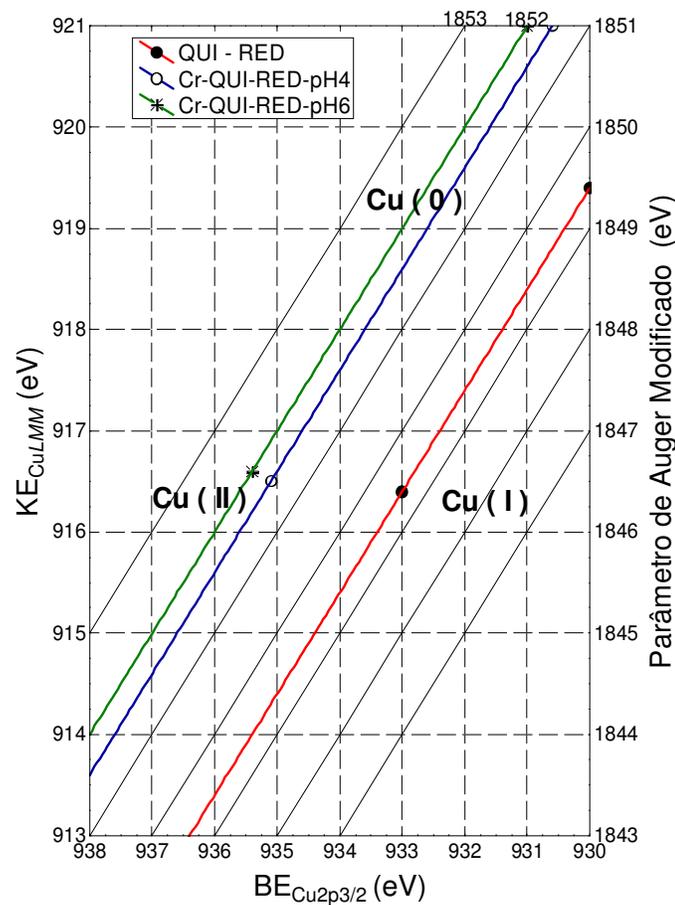


Figura 4.32: Gráfico de Wagner para o Cu 2p – Membrana QUI-RED após adsorção de Cr(VI), pHs 4 e 6.

A Figura 4.33 apresenta os espectros XPS do Cr 2p para as membranas: Cr-QUI-RED-pH4, Cr-QUI-RED-pH6 e Cr-QUI-pH4. Para a membrana Cr-QUI-pH6 não foi possível obter o espectro Cr 2p, pois a quantidade adsorvida não foi suficiente para ser detectada as espécies de Cr na superfície. Os picos principais do Cr 2p<sub>3/2</sub> apresentaram valores entre 577,1-577,3 eV os quais foram atribuídos às espécies de Cr(III), apresentando-se nas formas Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (para o caso das membranas que continham espécies de cobre) (Capece *et al.*, 1982). Contribuições em torno de 580,0 eV, tipicamente relacionadas às espécies de Cr(VI), não foram observadas. Ou seja, ocorreu um mecanismo de oxi-redução Cr(VI) → Cr(III) na superfície das membranas Cr-QUI-RED-pH4, Cr-QUI-RED-pH6 e Cr-QUI-pH4.

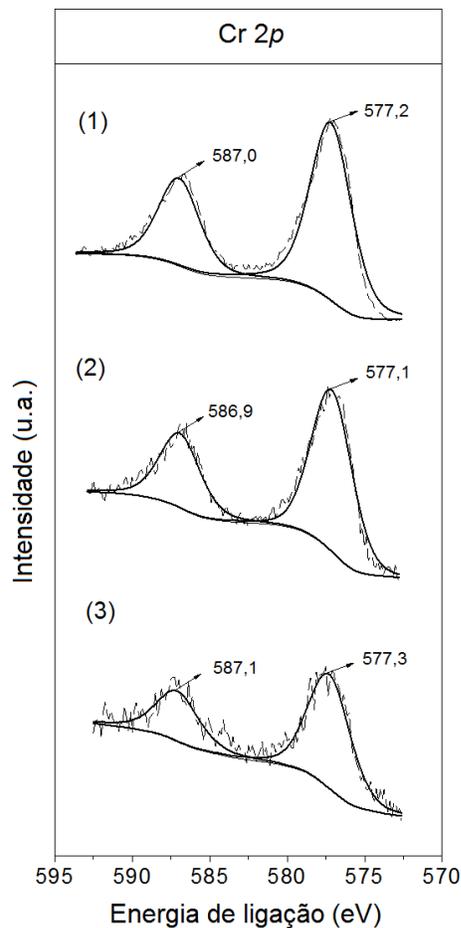


Figura 4.33: Deconvolução do espectro de XPS Cr 2p para as membranas: (1) Cr-QUI-RED-pH4, (2) Cr-QUI-RED-pH6 e (3) Cr-QUI-pH4.

Dambies *et al.* (2001) reportaram resultados semelhantes ao adsorver Cr(VI) em solução sob esferas de quitosana reticuladas com glutaraldeído. Assim como Vieira e colaboradores (2011) para o processo de adsorção de Cr(VI) em membranas de quitosana naturais e reticuladas com epícloridrina e glutaraldeído também reportaram todo o Cr(VI) reduzido para a forma Cr(III) (Dambies *et al.*, 2001; Vieira *et al.*, 2011).

Wu *et al.* (2009) mostraram que o Cr(VI) foi parcialmente reduzido para a forma Cr(III) após adsorção sob esferas de quitosana reticuladas com tripolifosfato contendo nanopartículas de cobre metálico (Wu *et al.*, 2009). Além disso, esses autores reportaram que após a adsorção de Cr(VI) ocorreu oxidação das nanopartículas de cobre metálico para a forma Cu(II). Geng *et al.* (2009) adsorveram Cr(VI) em solução sob quitosana contendo nanopartículas de Fe(0) e mostraram, pela técnica XPS, que no processo acontecia duas reações simultâneas: (1) oxidação das nanopartículas de Fe(0) e (2) redução do Cr(VI) para Cr(III).

De acordo com a Figura 4.34, os espectros C 1s não apresentaram diferença significativa entre si para as membranas QUI-RED, Cr-QUI-RED-pH4, Cr-QUI-RED-pH6, Cr-QUI-pH4 e Cr-QUI-pH6. Para as membranas Cr-QUI-RED-pH4 e Cr-QUI-RED-pH6, observou-se a presença de um segundo pico (398,5-397,6 eV) deslocado para a direita no espectro N 1s. Vieira *et al.* (2009) encontraram um pico de mesmo nível de energia ao adsorver Cu(II) em quitosana. Logo pode-se deduzir que o cobre, antes na forma  $\text{Cu}_2\text{O}$  na membrana QUI-RED, após adsorção de Cr(VI) é oxidado e encontra-se quelado pelo grupo amino da quitosana. Os picos entre 399,4-399,8 eV encontrados para todas as membranas QUI-RED, Cr-QUI-RED-pH4, Cr-QUI-RED-pH6, Cr-QUI-pH4 e Cr-QUI-pH6 foram associados a presença de  $-\text{NH}_2$  ou  $-\text{NH}-$ .

A Figura 4.34 mostrou que o pico localizado em 530,5 eV no espectro O 1s para a membrana QUI-RED desapareceu após o processo de adsorção de Cr(VI). Isso confirma que o Cu não se encontra mais na forma  $\text{Cu}_2\text{O}$  para as membranas Cr-QUI-RED-pH4 e Cr-QUI-RED-pH6 e sim quelado pelo grupo amino da quitosana. Os espectros de O 1s apresentaram o mesmo comportamento para todas as membranas Cr-QUI-RED-pH4, Cr-QUI-RED-pH6, Cr-QUI-pH4 e Cr-QUI-pH6. Para os ensaios realizados em pH inicial igual a 4 foram encontrados picos em 531,4-531,5 eV associados às ligações C=O ou C-O-C ou água quimissorvida. Sob condições de pH inicial igual a 6 foram detectados picos entre 532,2-532,5 eV associados às ligações >C-O ou O-H ou  $\text{H}_2\text{O}$  ligada.

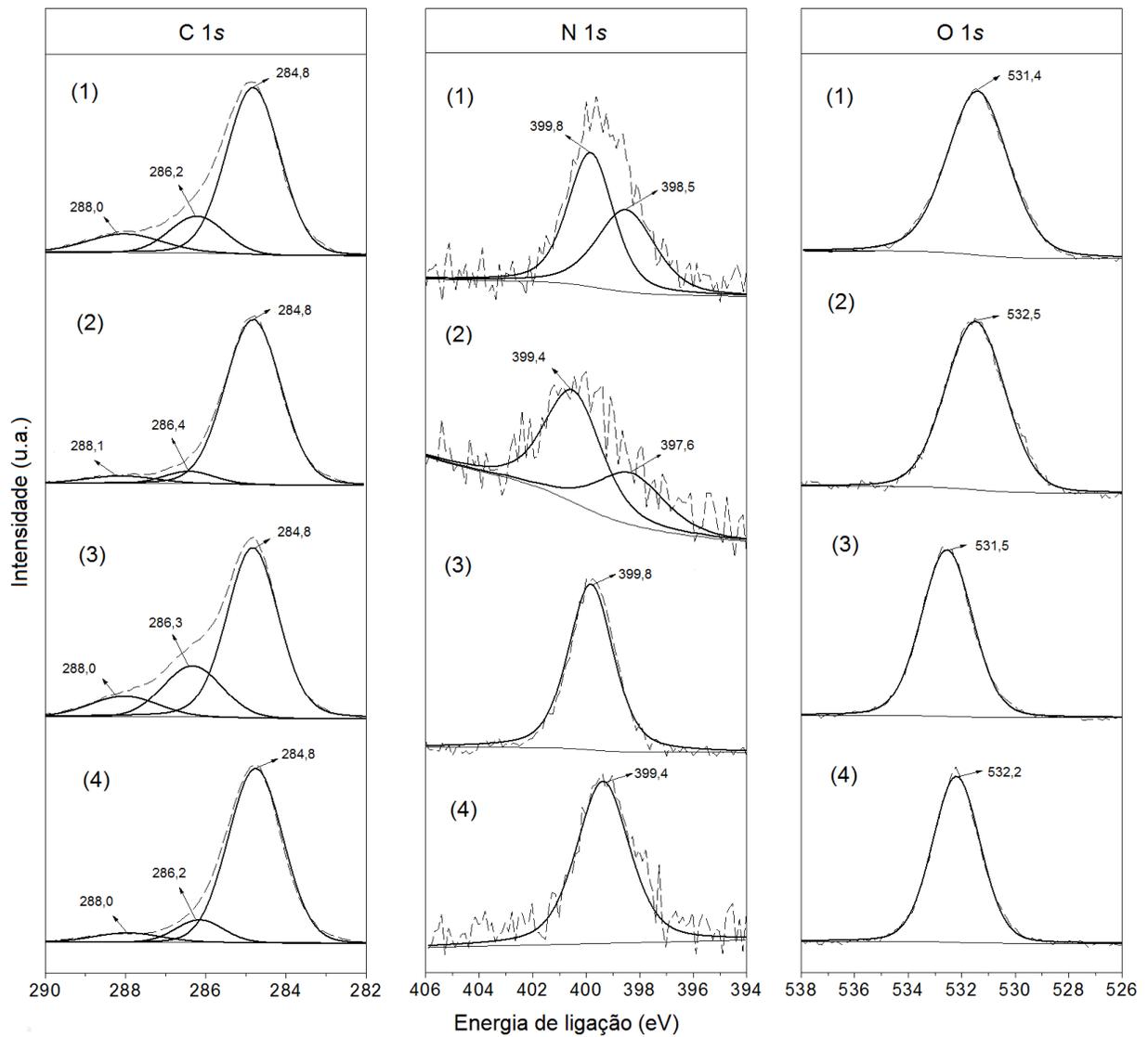


Figura 4.34: Deconvoluções dos espectros de XPS C 1s, N 1s e O 1s para as membranas: (1) Cr-QUI-RED-pH4, (2) Cr-QUI-RED-pH6, (3) Cr-QUI-pH4 e (4) Cr-QUI-pH6.

Membrana QUI-RED após adsorção de V(V)

A Tabela 4.14 resume as energias de ligações e concentrações atômicas dos picos deconvolucionados para as membranas V-QUI-pH4, V-QUI-pH4, V-QUI-RED-pH4 e V-QUI-RED-pH6. Os valores obtidos foram comparados com as bases de dados existentes na literatura. Além disso, as Figuras 4.36 e 4.37 ilustram os espectros com os respectivos picos deconvolucionados para cada um dos elementos detectados pela técnica XPS.

Os espectros do Cu 2p registrados para as membranas V-QUI-RED-pH4 e V-QUI-RED-pH6 apresentaram uma excessiva quantidade de ruído que impossibilitou o procedimento de deconvolução dos picos (espectros não mostrados). Entretanto, para essas membranas, conseguiu-se identificar picos em torno de 342,0 eV na região de transição do espectro Auger (camada Cu LMM), evidência que confirma a presença de cobre (não ocorrência de dessorção).

Quando comparados aos ânions cromato, os ânions vanadato são mais difíceis de serem oxidados. Apesar de o V(V) poder ser reduzido para as formas V(IV), V(III) ou V, na presença de ar o estado mais estável é o V(V). Consequentemente não era esperada uma redução significativa dos ânions vanadato para os sistemas testados no presente estudo. A Tabela 4.14 e a Figura 4.35 mostram que dentre as espécies de vanádio, a porcentagem de V(IV) chegou a um máximo de 18% para a membrana V-QUI-pH6.

De acordo com a Figura 4.36, os espectros C 1s não apresentaram diferença significativa entre si para as membranas V-QUI-RED-pH4, V-QUI-RED-pH6, V-QUI-pH4 e V-QUI-pH6. Entretanto, informações relevantes puderam ser interpretadas pelos espectros N 1s e O 1s.

Para as membranas V-QUI-pH4 e V-QUI-pH6 o espectro N 1s pôde ser deconvolucionado em dois picos, sendo um pico em 399,7-399,9 eV e outro pico, com menor proporção, em 401,8 eV. Esse segundo pico foi associado a presença de grupos amino protonados NH<sub>3</sub>. Resultados similares foram obtidos por Zhetcheva e Pavlova (2011) ao caracterizarem o complexo quitosana/decavanadato (Zhetcheva e Pavlova, 2011). As V-QUI-RED-pH4 e V-QUI-RED-pH6 apresentaram espectros N 1s iguais ao espectro N 1s da membrana QUI-RED com somente um pico simétrico em 399,7-399,9 eV (associado presença –NH<sub>2</sub> ou –NH–). Ou seja, nesse caso não foi observado o pico característico da ligação entre os ânions vanadato e a quitosana mostrado pelos espectros das membranas V-QUI-pH4 e V-QUI-pH6. Isso indica que os ânions vanadatos reagiram com as nanopartículas de cobre presentes nas membranas V-QUI-RED-pH4 e V-QUI-RED-pH6.

Para todas as membranas V-QUI-pH4, V-QUI-pH4, V-QUI-RED-pH4 e V-QUI-RED-pH6 o espectro O 1s pôde ser deconvolucionado em dois picos: em 530,2-530,3 eV e 532,5 eV que foram associados à presença de óxidos de vanádio (na forma V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) (Zhetcheva e Pavlova, 2011).

Tabela 4.14: Atribuições dos picos deconvolucionados com base em suas energias de ligação (BE), e concentrações atômicas (CA) para as membranas QUI-RED.

Elementos	Energia de ligação (eV) [CA (%)]				Atribuições
	V-QUI-pH4	V-QUI-pH6	V-QUI-RED-pH4	V-QUI-RED-pH6	
C 1s	284,7 [68]	284,8 [71]	284,8 [78]	284,8 [79]	C-C ou C contaminado
	286,3 [25]	286,4 [22]	286,4 [14]	286,3 [14]	C-N ou C-O ou C-O-C
	288,1 [7]	288,1 [8]	287,7 [8]	287,9 [6]	C=O ou O-C-O
N 1s	399,7 [69]	399,7 [81]	399,9 [100]	399,8 [100]	-NH <sub>2</sub> ou -NH-
	401,8 [31]	401,8 [19]	-	-	NH <sub>3</sub>
O 1s	530,2 [6]	530,5 [16]	530,3 [10]	530,2 [5]	
	532,5 [94]	532,5 [84]	532,5 [90]	532,5 [95]	>C-O ou O-H ou H <sub>2</sub> O ligada
V 2p <sub>3/2</sub>	516,2 [13]	516,5 [18]	516,3 [3]	516,4 [14]	V(IV)
	517,4 [87]	517,5 [82]	517,3 [97]	517,3 [86]	V(V)

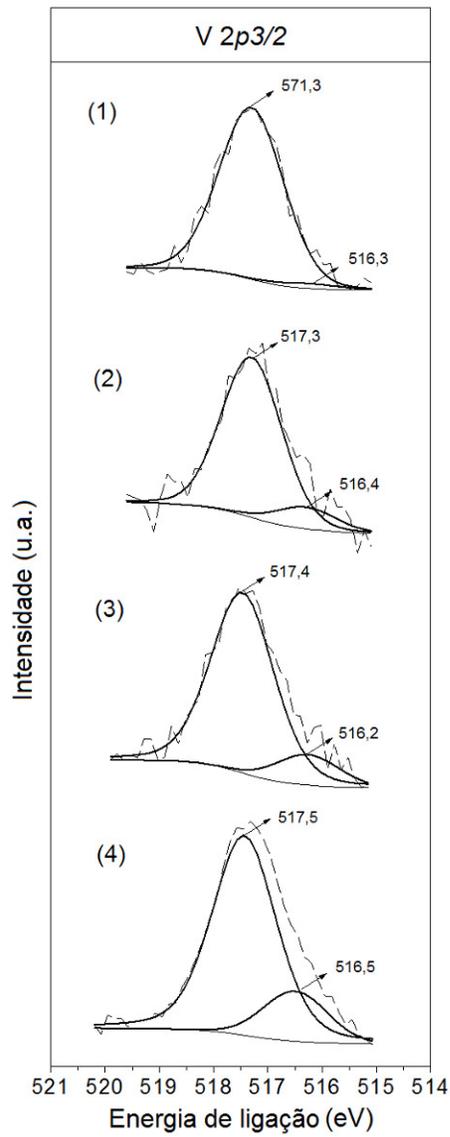


Figura 4.35: Deconvolução do espectro de XPS V 2p para as membranas: V-QUI-RED-pH4, V-QUI-RED-pH6, V-QUI-pH4 e V-QUI-pH6.

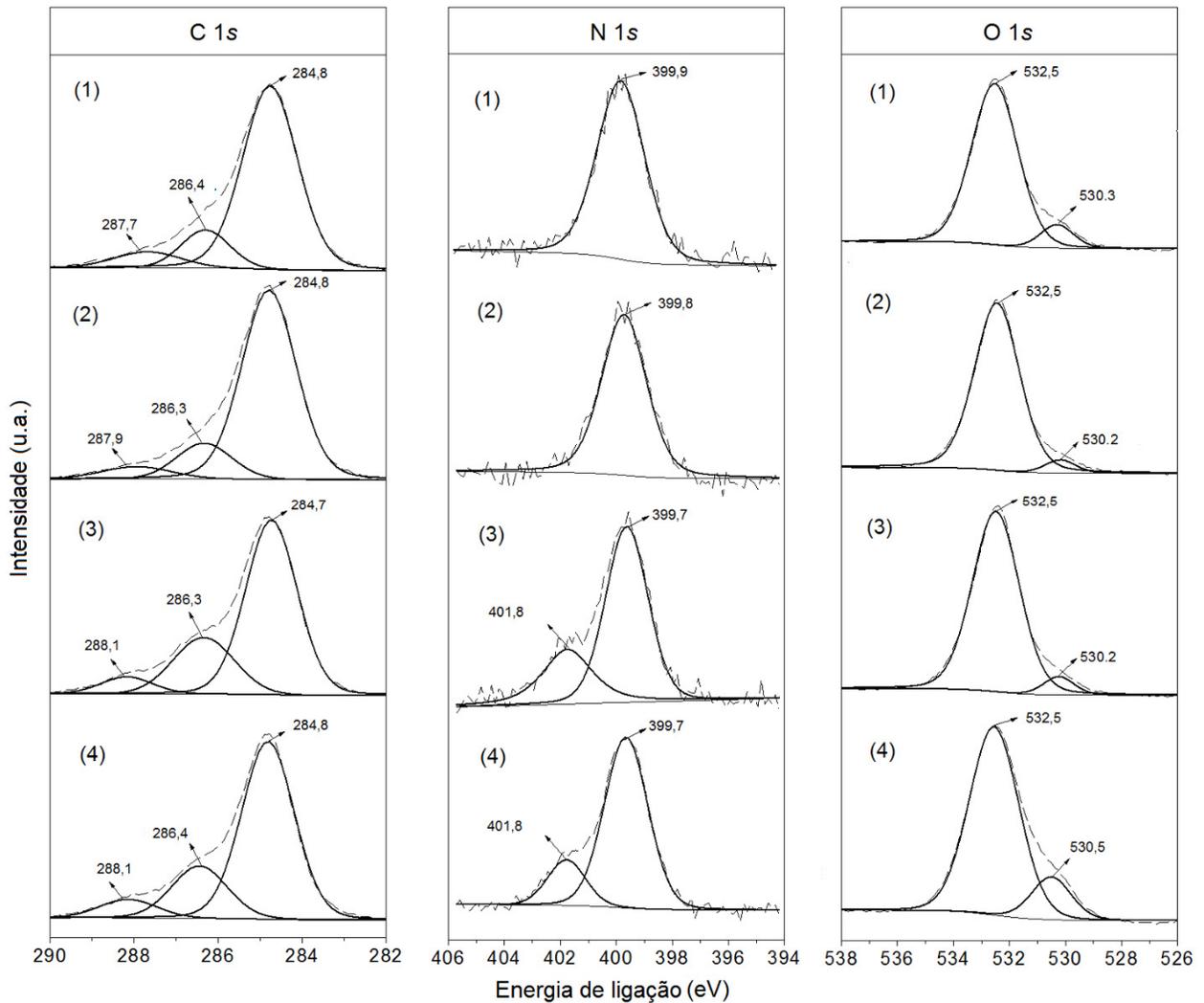


Figura 4.36: Deconvoluções dos espectros de XPS C 1s, N 1s e O 1s para as membranas: (1) V-QUI-RED-pH4, (2) V-QUI-RED-pH6, (3) V-QUI-pH4 e (4) V-QUI-pH6.

#### 4.4 Discussão final

Para o tema que envolve a interação entre nanopartículas metálicas e quitosana, o sistema escolhido foi o metal cobre tendo como suporte membrana densa de quitosana. Primeiramente, cátions de Cu(II) foram adsorvidos em membrana densa de quitosana seguida de redução química desses cátions com borohidreto de sódio. Os resultados obtidos mostram que essa pesquisa explorou três vertentes, sendo:

- 1) acompanhamento da síntese de nanopartículas de cobre em membrana densa de quitosana;
- 2) comportamento higroscópico da membrana densa de quitosana contendo nanopartículas de cobre;
- 3) influência das nanopartículas de cobre na adsorção de Cr(VI) e V(V) em membrana densa de quitosana.

Este trabalho abordou, de forma inédita, o acompanhamento do processo de síntese de nanopartículas de cobre, tendo como suporte matriz polimérica de quitosana, pela técnica DXAS. Os resultados, descritos no item 4.1, mostraram que a reação de redução dos cátions Cu(II) com NaBH<sub>4</sub> atingiu equilíbrio após aproximadamente 30 min e que, ao final da reação, as espécies de cobre eram constituídas por 37% de cobre metálico e 63% de Cu(I).

A incorporação de nanopartículas de cobre à membrana QUI não alterou significativamente a tendência da curva isotérmica de sorção de água. Para ambas as amostras QUI e QUI-RED\*, o modelo de GAB apresentou um excelente ajuste. Além disso, por meio da aplicação da teoria de Zimm-Lundberg, foi possível identificar que a partir de  $a_w$  aproximadamente 0,60 começam a se formar “clusters” de moléculas de água na estrutura polimérica das membranas QUI e QUI-RED\*.

Por meio da observação da mudança de cor da membrana QUI-RED\* (de marrom escuro para azul claro) é possível detectar se ocorreram reações de oxidação das espécies Cu(0) e/ou Cu(I). Após o experimento em DVS, sob atmosfera de N<sub>2</sub> e AR sintético, não ocorreu alteração de cor na membrana, ou seja, aparentemente não houve oxidação das nanopartículas de cobre. Isso quer dizer que quando a membrana QUI-RED\* encontra-se completamente seca, as nanopartículas de cobre tornam-se mais estáveis. A quitosana age como um agente retardador ou protetor contra reações de oxidação do cobre. É necessária a presença de O<sub>2</sub> e água livre em excesso no interior da membrana para que as espécies Cu(0) e/ou Cu(I) sejam oxidadas. Essa membrana poderia ter aplicação como um indicador de contato com água. Por exemplo, ao se aderir a membrana QUI-RED\* em equipamentos ou produtos que não podem ser mergulhados em água, a mesma indicaria, por alteração de cor, que a quitosana absorveu água em excesso (presença de água livre) e, em contato com AR, ocorreria oxidação das nanopartículas de cobre.

Outra vertente de aplicação da membrana de quitosana com nanopartículas de cobre seria como adsorvente de soluções metálicas. No item 4.3 foi avaliada a influência das nanopartículas de cobre na adsorção de soluções diluídas de Cr(VI) e V(V) em membrana

densa de quitosana. A escolha desses metais foi baseada em dois fatores: (1) potenciais de redução dos pares metálicos cromo/cobre e vanádio/cobre e (2) interações cromo/quitosana e vanádio quitosana. A presença das nanopartículas de cobre favoreceu muito a adsorção dos ânions cromato pela quitosana (principalmente no parâmetro de afinidade adsorvente/adsorvato). O mesmo comportamento não foi observado ao submeter a membrana QUI-RED em solução aquosa de ânions vanadato. Esse fenômeno foi explicado pela atração exercida pelas reações de oxi-redução ocorridas entre o cobre e os metais testados.

O efeito das nanopartículas de cobre na adsorção de Cr(VI) foi mais efetivo pois o cromo apresenta maior potencial de redução que o vanádio. Além disso, conforme reportado pela literatura, a interação vanádio-quitosana é muito forte, logo o acréscimo de um fator para atrair mais ânions em solução pouco influenciou no aumento da capacidade de adsorção e afinidade do adsorvato pelo adsorvente.

As cinéticas de adsorção do V(V) apresentaram período de difusão interna como etapa limitante do processo, sendo possível a determinação da constante de difusão interna igual à  $0,03 \text{ min}^{-1/2}$  em ambos os pHs testados. Já as cinéticas de adsorção do Cr(VI) foram melhor ajustadas pelos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens, nesse caso, obteve-se capacidades de adsorção de equilíbrio iguais a 0,85 (pH=4) e 0,79 (pH=6) mMol/L. Para a adsorção do V(V) as capacidades de adsorção de equilíbrio foram em torno de 1,16 mMol/L para ambos os pHs testados.

O estudo de equilíbrio de adsorção consistiu em ajustar os modelos de Langmuir, Langmuir Duplo-sítio, Freundlich e Langmuir Freundlich às curvas isotérmicas de adsorção de Cr(VI) e V(V) em membranas QUI e QUI-RED. Observou-se que para o caso das membranas QUI os modelos de Langmuir e Langmuir Duplo-sítio se sobrepunham, caracterizando-se a existência de dois sítios com diferentes energias de adsorção. O sítio com elevado coeficiente de atividade foi associado às reações de oxi-redução entre Cr(VI)/Cu(II) e V(V)/Cu(II), sendo o outro sítio associado à atração eletrostática entre os ânions cromatos e vanadatos e a quitosana. A diferença expressiva identificada entre os espectros FTIR obtidos para as membranas Cr-QUI-pH4 e Cr-QUI-RED-pH4 revelou que a interação entre os ânions cromato e a quitosana torna-se diferente em presença de nanopartículas de cobre. O mesmo comportamento não foi observado pela análise FTIR após adsorção de V(V). Fato que confirma a forte interação entre os ânions vanadato e a quitosana. As técnicas DRX e TEM mostraram a presença de estruturas cristalinas nas membranas QUI-RED, Cr-QUI-RED e V-QUI-RED, que foram associadas às nanopartículas de cobre.

Pela técnica XPS, foi mostrado que após o processo de adsorção de Cr(VI) às membranas QUI-RED, as espécies de cobre eram oxidadas e as de Cr(VI) eram reduzidas. Aliando-se os dados do estudo de equilíbrio de adsorção com os resultados XPS foi possível propor um mecanismo de adsorção para as membranas QUI-RED. Nesse mecanismo, as espécies atuavam como doadoras de elétrons para os ânions cromato ao adsorverem na quitosana e para os prótons  $H^+$  em solução. Em ambos os casos ocorre a formação de Cr(III) que pode permanecer em solução ou ser adsorvido aos grupos não protonados da quitosana.

Para a adsorção de V(V), baseado nos valores dos potenciais de redução esperava-se que a membrana V-QUI-RED apresentaria maior quantidade de V(IV) que as membranas V-QUI. Entretanto, essa expectativa não foi verificada pela técnica XPS. Além disso, não foi possível obter-se espectros para o Cu 2p. Esse resultado foi associado à forte interação quitosana-vanádio aliada complexa especiação metálica do Vanádio (com formação de espécies coloidais que dificulta a obtenção de espectros sem ruídos).



## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

#### 5.1 Conclusão

Todos os objetivos listados no Capítulo 1 foram atingidos. Foi realizado um estudo completo sobre a síntese e interação das nanopartículas de cobre tendo como suporte membrana densa de quitosana.

Após síntese das nanopartículas, as investigações foram direcionadas em dois sentidos: (1) comportamento higroscópico da membrana de quitosana contendo nanopartículas de cobre e (2) influência dessas na adsorção de Cr(VI) e V(V) em membranas densas de quitosana.

O comportamento higroscópico da membrana com nanopartículas de cobre foi estudado. Por meio da teoria de Zimm Lundberg constatou-se a formação de “clusters” de água a partir de 0,60 de atividade de água. Observando-se a alteração de cor, pode-se concluir que a quitosana atua como um agente protetor ou retardador da oxidação das nanopartículas de cobre. Para isso é necessário assegurar que a mesma não apresente água livre em excesso.

Com a presença das nanopartículas de cobre foi verificado um expressivo aumento do parâmetro de afinidade de Langmuir, principalmente para a adsorção de Cr(VI). Para os dois metais testados (Cr(VI) e V(V)) as nanopartículas de cobre resultaram em uma adsorção duplo-sítio, sendo as energias de adsorção relacionadas à interação quitosana-Cr(VI) ou V(V) e atração eletrostática ocasionada pelas reações de oxi-redução entre o Cu e Cr(VI) ou V(V).

Diante dos resultados obtidos, o produto desenvolvido (membrana de quitosana com nanopartículas de cobre) mostra-se promissor para utilização na área ambiental. O próximo item descreve algumas sugestões para trabalhos futuros com o objetivo de dar continuidade a esta pesquisa.

## **5.2 Sugestões para trabalhos futuros**

A pesquisa desenvolvida nesta tese de doutorado abre diferentes rotas de estudos que envolvem o tema “nanopartículas metálicas/quitosana”. Os seguintes tópicos podem ser citados como sugestões para trabalhos futuros:

- estudo do processo de síntese (experimento DXAS) e interação entre nanopartículas de diferentes metais (tais como: ouro, prata, ferro) com a quitosana;
- estudo da aplicabilidade das nanopartículas de cobre em quitosana (nas diferentes formas: membranas, esferas, entre outras) como diversos produtos, tais como, sensores de umidade, catalisadores e adsorção de metais.
- Estudar os parâmetros termodinâmicos no processo de adsorção de metais em membranas de quitosana contendo nanopartículas de cobre, por meio da variação de temperatura e pH dos experimentos.
- Estudar processos de recuperação da membrana QUI-RED após utilização como adsorvente.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- Aydın, Y.A.; Aksoy, N.D. (2009) Adsorption of chromium on chitosan: Optimization, kinetics and thermodynamics. *Chemical Engineering Journal*, 151:188-194.
- Baes, C.F.Jr.; Mesmer, R.E. (1976) *Hydrolysis of Cations*. Wiley & Sons, New York.
- Bassi, R.; Prasher, S.O.; Simpson, B.K. (2000) Removal of selected metal ions from aqueous solutions using chitosan flakes. *Separation Science and Technology*, 35:547-560.
- Bautista-Banos, S.; Hernandez-Lauzardo, A.N.; Velazquez-del Valle, M.G.; Hernandez-Lopez, M.; Barka, E.A.; Bosquez-Molina, E.; Wilson, C.L. (2006) Chitosan as a potential natural compound to control pre and postharvest diseases of horticultural commodities. *Crop Protection*, 25:108-118.
- Boddu, V.M.; Abburi, K.; Talbott, J.L.; Smith, E.D. (2003) Removal of hexavalent chromium from wastewater using a new composite chitosan biosorbent. *Environmental Science and Technology*, 37:4449-4456.
- Bosinco, S.; Guibal, E.; Roussy, J.; Leclourec, P. (1998) Adsorption of Hexavalent Chromium on Chitosan Beads: Sorption Isotherms and Kinetics. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal*, 19:277-291.
- Brito, F.; Ascanio, J.; Mateo, S.; Hernández, C.; Araujo, L.; Gili, P.; Martín-Zarza, P.; Domínguez, S.; Mederos, A. (1997) Equilibria of chromate(VI) species in acid medium and ab initio studies of these species. *Polyhedron*, 16:3835-3846.
- Brunauer, S.; Deming, L.S.; Deming, W.E.; Teller, E. (1940) On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *Journal of the American Chemical Society*, 62:1723-1732.
- Capece, F.M.; Castro, V.D.; Furlani, C.; Mattogno, G.; Fragale, C.; Gargano, M.; Rossi, M. (1982) "Copper chromite" Catalysts: XPS structure elucidation and correlation with catalytic activity. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 27:119-128.

- Cezar, J. C.; Souza-Neto, N. M.; Piamonteze C.; Tamura, E.; Garcia, F.; Carvalho, E. J.; Neueschwander, R. T.; Ramos, A. Y.; Tolentino, H. C. N.; Caneiro, A.; Massa, N. E.; Martinez-Lopez, M. J.; Alonso, J. A.; Iltié, J. (2010) Energy-dispersive X-ray absorption spectroscopy at LNLS: investigation on strongly correlated metal oxides. *Journal of Synchrotron Radiation*, 17:93-102.
- Chassary, P.; Vincent, T.; Guibal, E. (2004) Metal anion sorption on chitosan and derivative materials: a strategy for polymer modification and optimum use. *Reactive and Functional Polymers*, 60:137-149.
- Chen, J-Y.; Zhou, P-J.; Li, J-L.; Li, S-Q. (2007) Depositing Cu<sub>2</sub>O of different morphology on chitosan nanoparticles by an electrochemical method. *Carbohydrate Polymers*, 67:623-629.
- Chen, J-Y.; Zhou, P-J.; Li, J-L.; Wang, Y. (2008) Studies on the photocatalytic performance of cuprous oxide/chitosan nanocomposites activated by visible light. *Carbohydrate Polymers*, 72:128-132.
- Chu, K.H. (2002) Removal of copper from aqueous solution by chitosan in prawn shell: adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 90:77-95.
- Crini, G. (2005) Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science*, 30:38-70.
- Cranck, J. *The mathematics of diffusion*. Pergamon Press, Oxford, 1975.
- Dambies, L.; Guimon, C.; Yiacoumi, S.; Guibal, E. (2001) Characterization of metal ion interactions with chitosan by X-ray photoelectron spectroscopy. *Colloids and Surfaces a- Physicochemical and Engineering Aspects*, 177:203-214.
- Despond, S; Espuche, E; Domard, A (2001) Water sorption and permeation in chitosan films: Relation between gas permeability and relative humidity. In: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 39: 3114–3127.
- Despond, S; Espuche, E; Cartier, N.; Domard, A (2005) Hydration Mechanism of Polysaccharides: A Comparative Study. In: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 43: 48–58.
- Domard, A. (1987) pH and c.d. measurements on a fully deacetylated chitosan: application to Cull—polymer interactions. *International Journal of Biological Macromolecules*, 9:98-104.

- Dos Santos, D.S.; Goulet, P.J.G.; Pieczonka, N.P.W.; Oliveira Jr, O.N.; Aroca, R.F. (2004) Gold nanoparticle embedded; self-sustained chitosan films as substrates for surface-enhanced Raman scattering. *Langmuir*, 20:10273-10277.
- Eren, E. (2008) Removal of copper ions by modified Unye clay; Turkey. *Journal of Hazardous Materials*, 159:235-244.
- Escudero, R.R.; Robitzer, M.; Di Renzo, F.; Quignard, F. (2009) Alginate aerogels as adsorbents of polar molecules from liquid hydrocarbons: Hexanol as probe molecule. *Carbohydrate Polymers*, 75:52-57.
- Fleisch, T.H.; Mains, G.J. (1982) Reduction of copper oxides by UV radiation and atomic hydrogen studied by XPS. *Applications of Surface Science*, 10:51-62.
- Foo, K.Y.; Hameed, B.H. (2010) Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156:2-10.
- Fulton, J.L.; Hoffmann, M.M.; Darab, J.G.; Palmer, B.J.; Stern, E.A. (2000) Copper(I) and Copper(II) Coordination Structure under Hydrothermal Conditions at 325 °C: An X-ray Absorption Fine Structure and Molecular Dynamics Study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104:11651-11663.
- Freundlich, H. M. F. (1906) Over the adsorption in solution, *The Journal of Physical Chemistry*, 57: 385–471.
- Geng, B.; Jin, Z.H.; Li, T.L.; Qi, X.H. (2009a) Preparation of chitosan-stabilized Fe-0 nanoparticles for removal of hexavalent chromium in water. *Science of the Total Environment*, 407:4994-5000.
- Geng, B.; Jin, Z.H.; Li, T.L.; Qi, X.H. (2009b) Kinetics of hexavalent chromium removal from water by chitosan-Fe-0 nanoparticles. *Chemosphere*, 75:825-830.
- Gerente, C.; Lee, V.K.C.; Le Cloirec, P.; McKay, G. (2007) Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption - Mechanisms and models review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 37:41-127.
- Ghijsen, J.; Tjeng, L.H.; Van Elp, J.; Eskes, H.; Westerink, J.; Sawatzky, G.A.; Czyzyk, M.T. (1988) Electronic structure of Cu<sub>2</sub>O and CuO. *Physical Review B*, 38:11322-11330.

- Glavee, G.N.; Klabunde, K.J.; Sorensen, C.M.; Hadjapanayis, G.C. (1992) Borohydride reductions of metal-ions – a new understanding of the chemistry leading nanoscale particles of metals, borides; and metal borates. *Langmuir*, 8:771-773.
- Gouda, M.; Hebeish, A. (2010) Preparation and evaluation of CuO/chitosan nanocomposite for antibacterial finishing cotton fabric. *Journal of Industrial Textiles*, 39:203-214.
- Guibal, E. (2004) Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. *Separation and Purification Technology*, 38:43-74.
- Guibal, E.; Touraud, E.; Roussy, J. (2005) Chitosan interactions with metal ions and dyes: Dissolved-state vs. solid-state application. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, 21:913-20.
- Guzmán, J.; Saucedo, I.; Navarro, R.; Revilla, J.; Guibal, E. (2002) Vanadium interactions with chitosan: Influence of polymer protonation and metal speciation. *Langmuir*, 18:1567-1573.
- Ham-Pichavant, F.; Sebe, G.; Pardon, P.; Coma, V. (2005) Fat resistance properties of chitosan-based paper packaging for food applications. *Carbohydrate Polymers*, 61:259-265.
- Ho, Y.S.; McKay, G. (1998) A Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Safety and Environmental Protection*, 76:332-340.
- Ho, Y.S.; McKay, G. (1999) Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34:451-465.
- Huang, H; Yuan, Q.; Yang, X. (2005) Morphology study of gold-chitosan nanocomposites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 282:26-31.
- Jansson-Charrier, M.; Guibal, E.; Roussy, J.; Delanghe, B.; Le Cloirec, P. (1996) Vanadium (IV) sorption by chitosan: Kinetics and equilibrium. *Water Research*, 30:465-475.
- Kang, J.; Liu, H.; Zheng, Y-M.; Qu, J.; Chen, J.P. (2010) Systematic study of synergistic and antagonistic effects on adsorption of tetracycline and copper onto a chitosan. *Journal of Colloid and Interface Science*, 344:117-125.
- Kanninen, P.; Johans, C.; Merta, J.; Kontturi, K. (2008) Influence of ligand structure on the stability and oxidation of copper nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 318:88-95.

- Khor, E.; Lim, L.Y. (2003) Implantable applications of chitin and chitosan. *Biomaterials*, 24:2339-2349.
- Koc, B.; Yilmazer, M.S.; Balkir, P.; Ertekin, F.K. (2010) Moisture Sorption Isotherms and Storage Stability of Spray-Dried Yogurt Powder. *Drying Technology*, 28:816-822.
- Kotaś, J.; Stasicka, Z. (2000) Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environmental Pollution*, 107:263-283.
- Labuza, T.P. (1968) Sorption phenomena in foods. *Food Technology*, 22:15-&.
- Lagergren, S. (1898) About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, 24: 1-39.
- Langmuir, I. (1918) The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40:1361-1403.
- Lazaridis, N.K.; Asouhidou, D.D. (2003) Kinetics of sorptive removal of chromium(VI) from aqueous solutions by calcined Mg–Al–CO<sub>3</sub> hydrotalcite. *Water Research*, 37:2875-2882.
- Lee, M.Y.; Hong, K.J.; Shin-Ya, Y.; Kajiuchi, T. (2005) Adsorption of hexavalent chromium by chitosan-based polymeric surfactants. *Journal of Applied Polymer Science*, 96:44-50.
- Li, J.; Mayer, J.W. (1992) Oxidation and reduction of copper oxide thin films. *Materials Chemistry and Physics*, 32:1-24.
- Liu, C.; Bai, R. (2006) Adsorptive removal of copper ions with highly porous chitosan/cellulose acetate blend hollow fiber membranes. *Journal of Membrane Science*, 284:313-322.
- Lu, J.M.; Dreisinger, D.B.; Cooper, W.C. (1997) Cobalt precipitation by reduction with sodium borohydride. *Hydrometallurgy*, 45:305-322.
- McCabe, W.L.; Smith, J.C.; Harriott, P. (2001) *Operations of Chemical Engineering*.
- Miguel, O.; Iruin, J.J. (1999) Water transport properties in poly(3-hydroxybutyrate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) biopolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 73:455-468.
- Miretzky, P.; Cirelli, A.F. (2009) Hg(II) removal from water by chitosan and chitosan derivatives: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 167:10-23.
- Monteiro, O.A.C.; Airoidi, C. (1999) Some thermodynamic data on copper-chitin and copper-chitosan biopolymer interactions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 212:212-219.

- Murugadoss, A.; Chattopadhyay, A. (2008) A 'green' chitosan–silver nanoparticle composite as a heterogeneous as well as micro-heterogeneous catalyst. *Nanotechnology*, 19:2-9.
- Navarro, R.; Guzmán, J.; Saucedo, I.; Revilla, J.; Guibal E. (2003) Recovery of Metal Ions by Chitosan: Sorption Mechanisms and Influence of Metal Speciation. *Macromolecular Bioscience*, 3:552-561.
- Nguyen, T.A.; Verboven, P.; Daudin, J.D.; Nicolai, B.M. (2004) Measurement and modelling of water sorption isotherms of 'Conference' pear flesh tissue in the high humidity range. *Postharvest Biology and Technology*, 33:229-241.
- Niu, H. (2002) Biosorption of anionic metal species. Tese de Doutorado; McGill University; Montreal, 177 p.
- Niu, H.; Volesky, B. (2003) Characteristics of anionic metal species biosorption with waste crab shells. *Hydrometallurgy*, 71:209-215.
- Novakov, T. (1971) X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Solids; Evidence of Band Structure. *Physical Review B*, 3:2693-2698.
- Okamoto, Y.; Yano, R.; Miyatake, K.; Tomohiro, I.; Shigemasa, Y.; Minami, S. (2003) Effects of chitin and chitosan on blood coagulation. *Carbohydrate Polymers*, 53:337-342.
- Park, D.; Yun, Y-S.; Park, J.M. (2005) Studies on hexavalent chromium biosorption by chemically-treated biomass of *Ecklonia* sp. *Chemosphere*, 60:1356-1364.
- Pawlak, A.; Mucha, M. (2003) Thermogravimetric and FTIR studies of chitosan blends. *Thermochimica Acta*, 396:153-166.
- Pillai, C.K.S.; Paul, W.; Sharma, C.P. (2009) Chitin and chitosan polymers: Chemistry; solubility and fiber formation. *Progress in Polymer Science*, 34:641-678.
- Qian, S.; Wang, H.; Huang, G.; Mo, S.; Wei, W. (2004) Studies of adsorption properties of crosslinked chitosan for vanadium(V); tungsten(VI). *Journal of Applied Polymer Science*, 92:1584-1588.
- Qiu, H.; Lv, L.; Pan, B.C.; Zhang, Q.J.; Zhang, W.M.; Zhang, Q.X. (2009) Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University: Science A*, 10:716-724.
- Rao, V.M.; Sastri, M.N. (1980) Solvent extraction of chromium: A review. *Talanta*, 27:771-777.

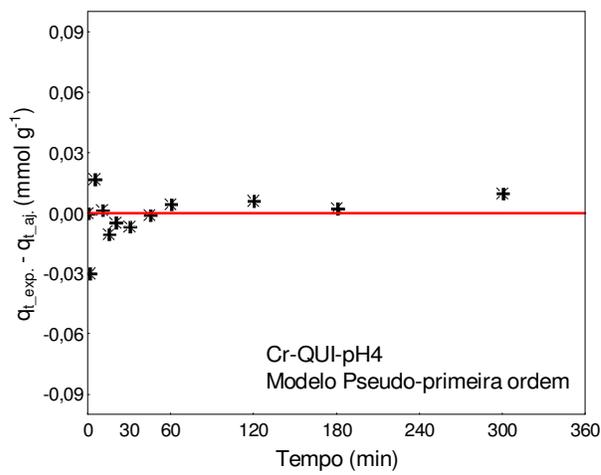
- Rhazi, M.; Desbrieres, J.; Tolaimate, A.; Rinaudo, M.; Vottero, P.; Alagui, A.; El Meray, M. (2002a) Influence of the nature of the metal ions on the complexation with chitosan. Application to the treatment of liquid waste. *European Polymer Journal*, 38:1523-1530.
- Rhazi, M.; Desbrières, J.; Tolaimate, A.; Rinaudo, M.; Vottero, P.; Alagui, A. (2002b) Contribution to the study of the complexation of copper by chitosan and oligomers. *Polymer*, 43:1267-1276.
- Rojas, G.; Silva, J.; Flores, J.A.; Rodriguez, A.; Ly, M.; Maldonado, H. (2005) Adsorption of chromium onto cross-linked chitosan. *Separation and Purification Technology*, 44:31-36.
- Sankararamakrishnan, N.; Dixit, A.; Iyengar, L.; Sanghi, R. (2006) Removal of hexavalent chromium using a novel cross linked xanthated chitosan. *Bioresource Technology*, 97:2377-2382.
- Schmuhl, R.; Krieg, H.M.; Keizer, K. (2001) Adsorption of Cu(II) and Cr(VI) ions by chitosan: Kinetics and equilibrium studies. *Water SA*, 27:1-7.
- Sips, R. (1948) Combined form of Langmuir and Freundlich equations, *The Journal of Physical Chemistry*, 16: 490–495.
- Strumillo, C.; Kudra, T. (1986) *Drying: principles, applications and design*. New York:Gordon and Breach Science Publishers.
- Treyball, R.B. (1968) *Drying. Mass Transfer Operations*. New York: McGraw-Hill.
- Tsigos, I.; Martinou, A.; Kafetzopoulos, D.; Bouriotis, V. (2000) Chitin deacetylases: new; versatile tools in biotechnology. *Trends in Biotechnology*, 18:305-312.
- Udaybhaskar, P.; Iyengar, L.; Rao, A.V.S.P. (1990) Hexavalent chromium interaction with chitosan. *Journal of Applied Polymer Science*, 39:739-747.
- Vieira, R.S. (2004) *Remoção e recuperação de íons Hg(II) utilizando quitosana natural e reticulada*. Dissertação de mestrado; Universidade Estadual de Campinas; Campinas, 150 p.
- Vieira, R.S.; Oliveira, M.L.M.; Guibal, E.; Rodríguez-Castellón., E; Beppu, M.M. (2011) Copper; mercury and chromium adsorption on natural and crosslinked chitosan films: An XPS investigation of mechanism. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 374:108-114.

- Wagner, C.D.; Gale, L.H.; Raymond, R.H. (1979) Two-dimensional chemical state plots: a standardized data set for use in identifying chemical states by x-ray photoelectron spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 51:466-482.
- Wagner, J.; Tshikhudo, T.R.; Koehler, J.M. (2008) Microfluidic generation of metal nanoparticles by borohydride reduction. *Chemical Engineering Journal*, 135:S104-S109.
- Weber, W. J.; Morris, J. C. (1963) Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89:31-60.
- Wei, D.; Qian, W. (2008) Facile synthesis of Ag and Au nanoparticles utilizing chitosan as a mediator agent. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 62:136-142.
- Wu, S.J.; Liou, T.H.; Mi, F.L. (2009) Synthesis of zero-valent copper-chitosan nanocomposites and their application for treatment of hexavalent chromium. *Bioresource Technology*, 100:4348-4353.
- Zhang, A.; Zhang, N.; Hong, S.; Zhang, M. (2009) Nanocrystalline cuprous oxide in chitosan membrane: Preparation; characterization; and photocatalytic properties. *Kinetics and Catalysis*, 50:748-751.
- Zhang, Z.; Britt, I.J.; Tung, M.A. (1999) Water Absorption in EVOH Films and Its Influence on Glass Transition Temperature. *Journal of Polymer Science; Part B: Polymer Physics*, 37:691-699.
- Zhetcheva, V.D.K.; Pavlova, L.P. (2011) Synthesis and spectral characterization of a decavanadate/chitosan complex. *Turkish Journal of Chemistry*, 35:215-223.
- Zimm, B.H.; Lundberg, J.L. (1956) Sorption of Vapors by High Polymers. *The Journal of Physical Chemistry*, 60:425-428.

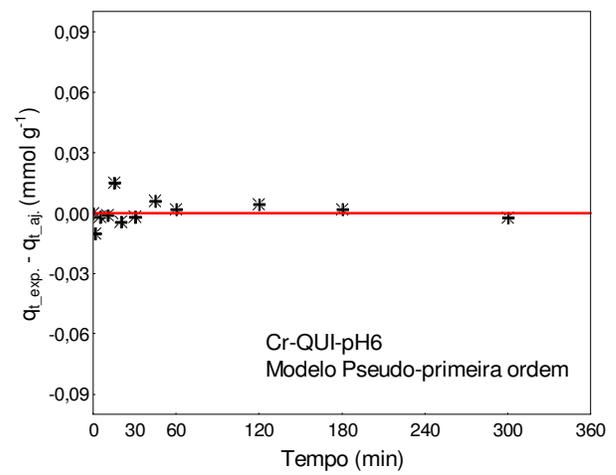
## APÊNDICE A

## ANÁLISE DE RESÍDUOS DOS MODELOS AJUSTADOS PARA AS CURVAS CINÉTICAS E ISOTÉRMICAS

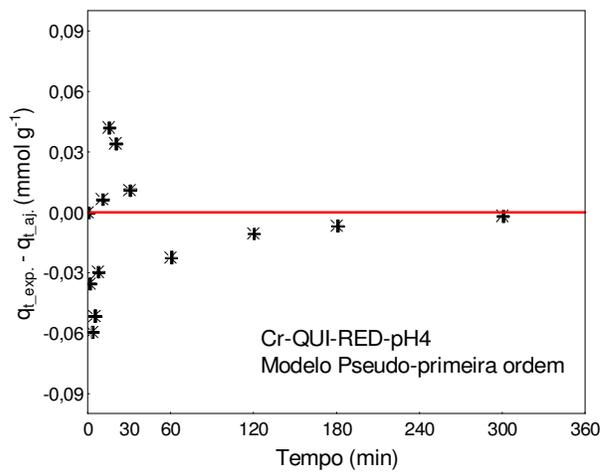
Modelo pseudo-primeira ordem



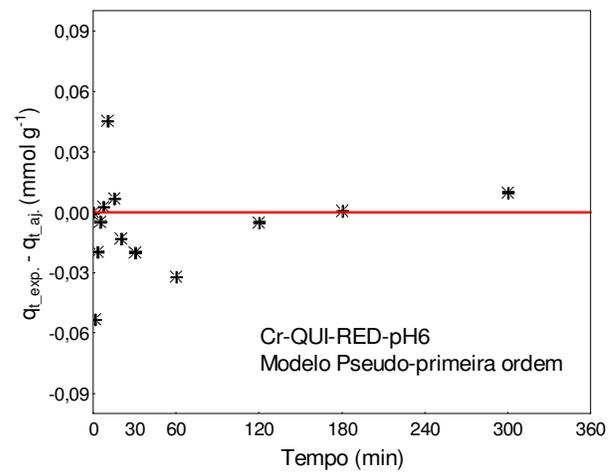
A1



A2

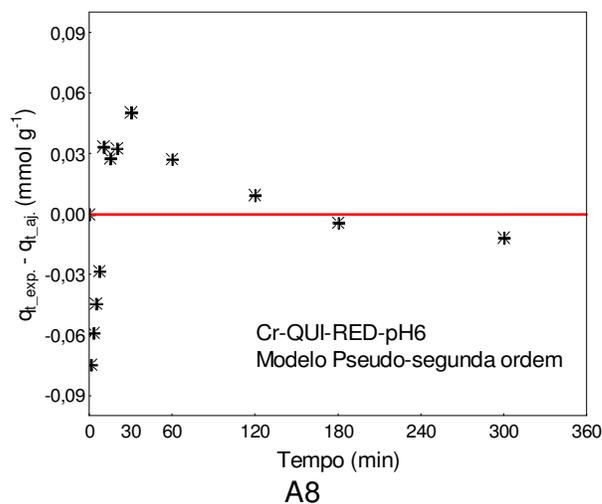
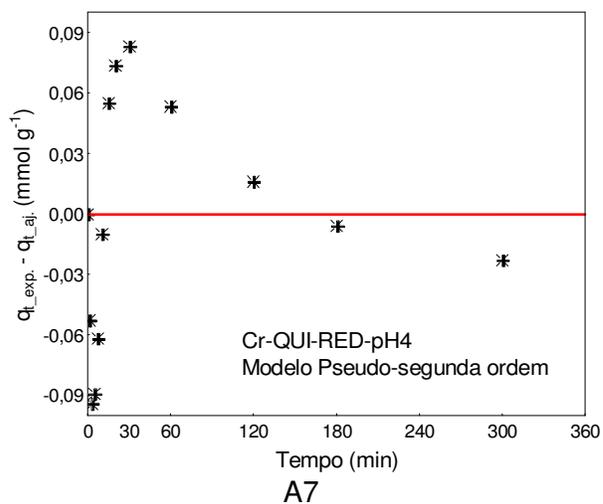
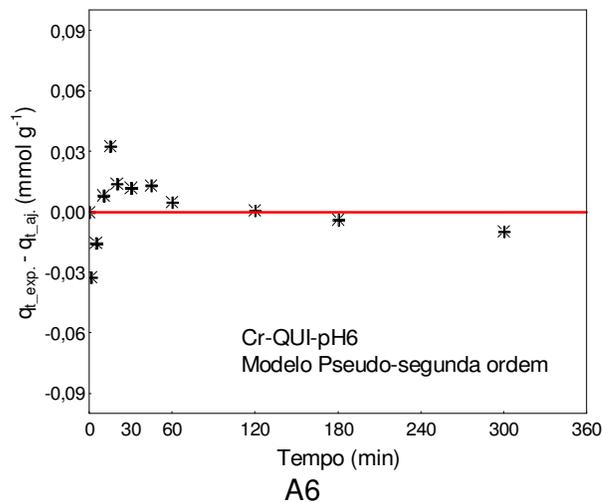
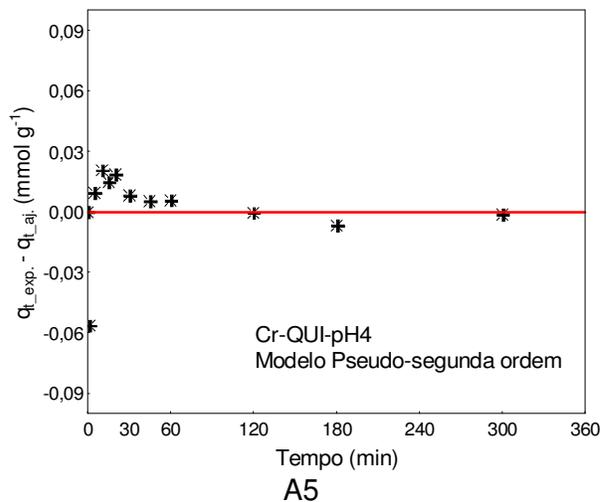


A3

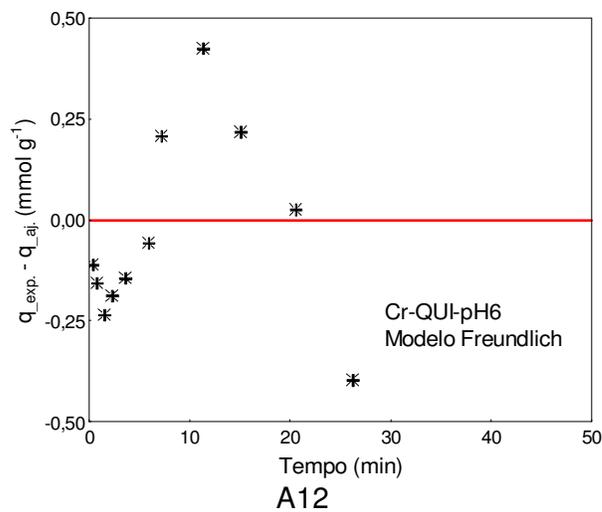
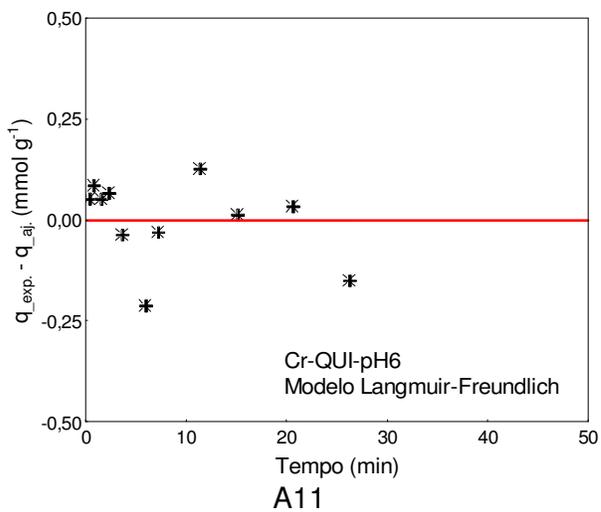
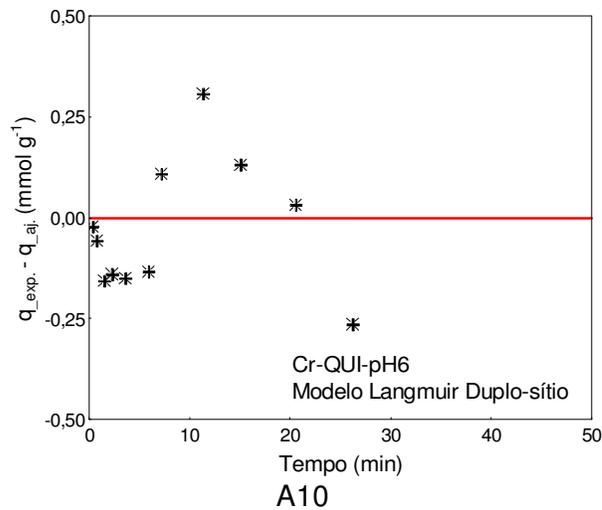
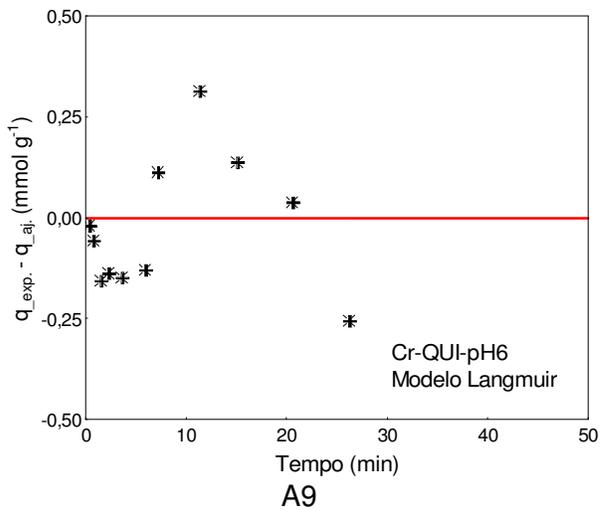


A4

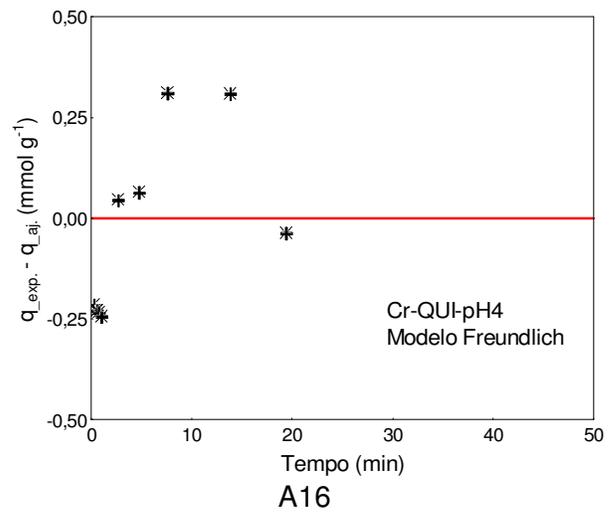
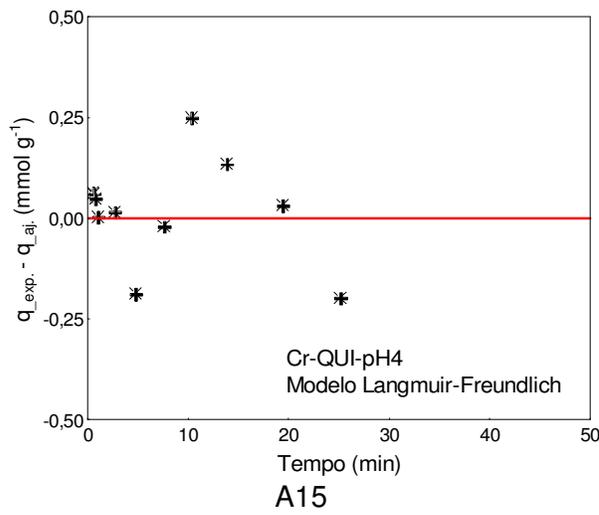
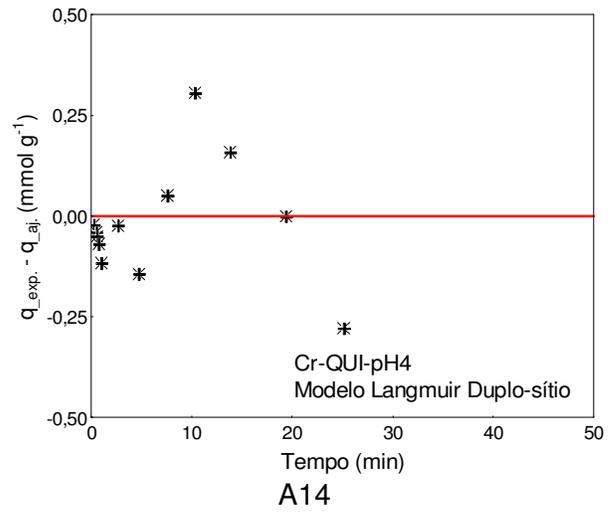
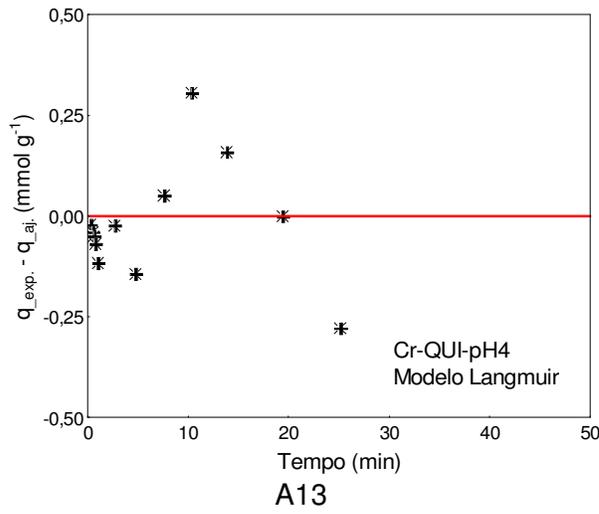
Modelo pseudo-segunda ordem



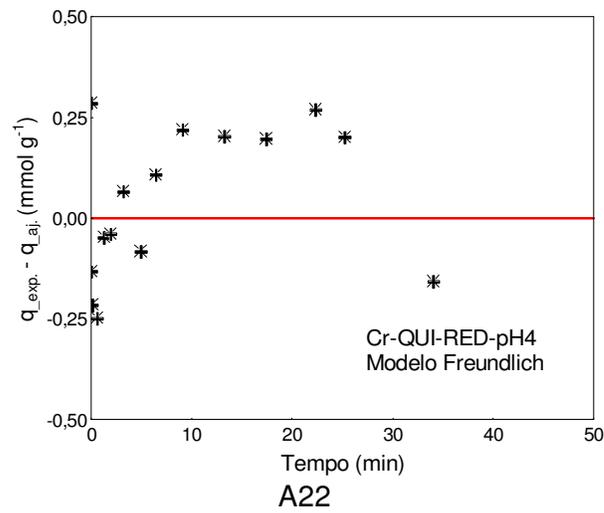
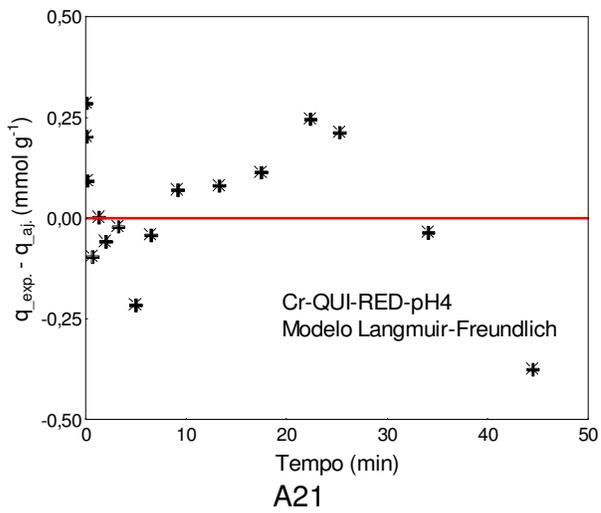
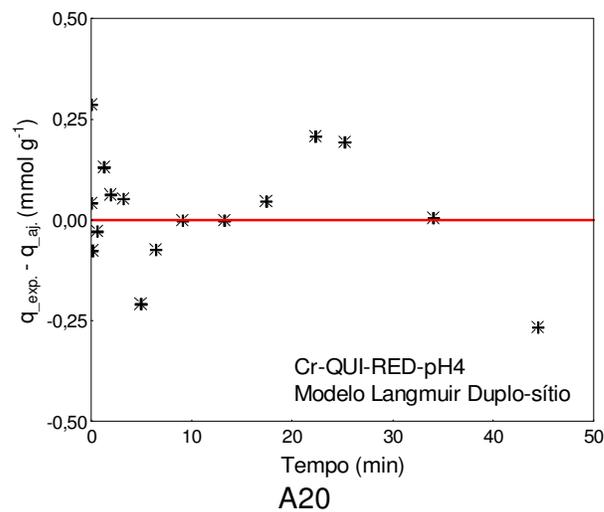
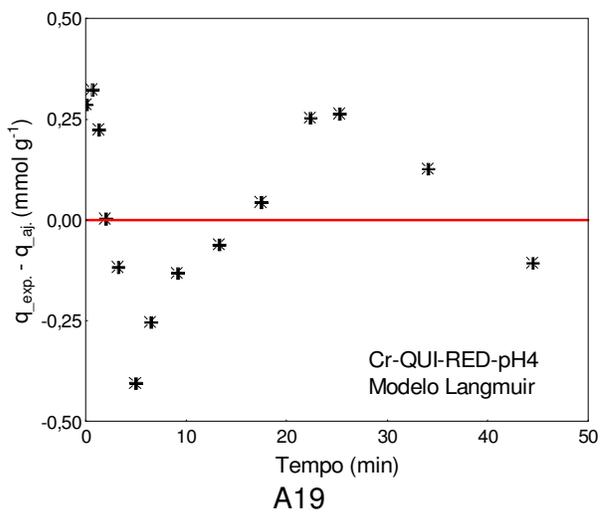
Cr-QUI-pH6



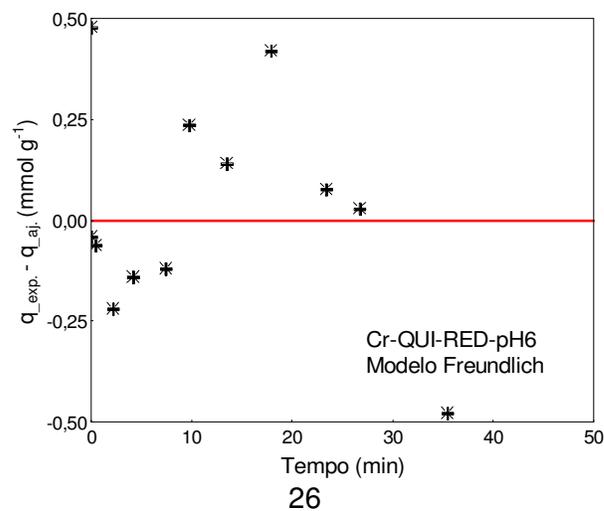
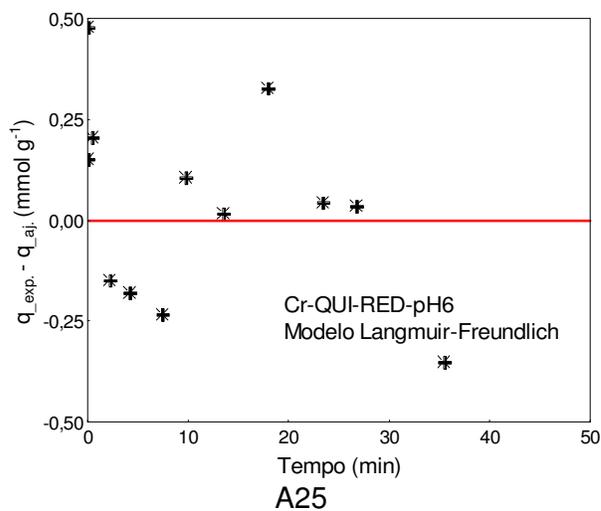
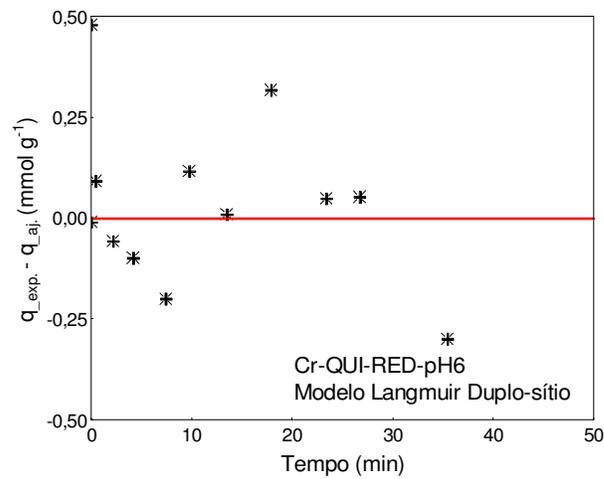
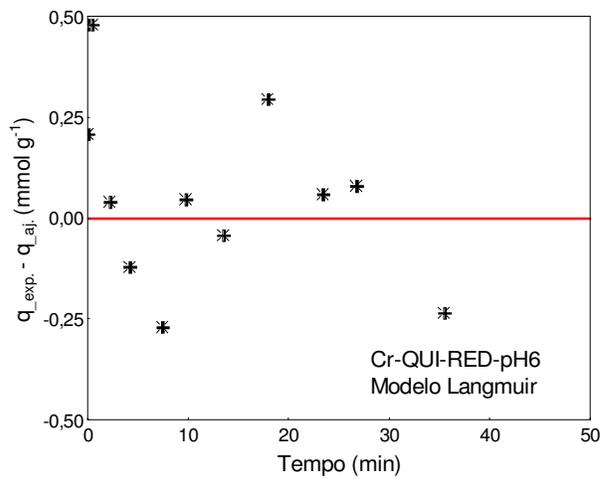
Cr-QUI-pH4



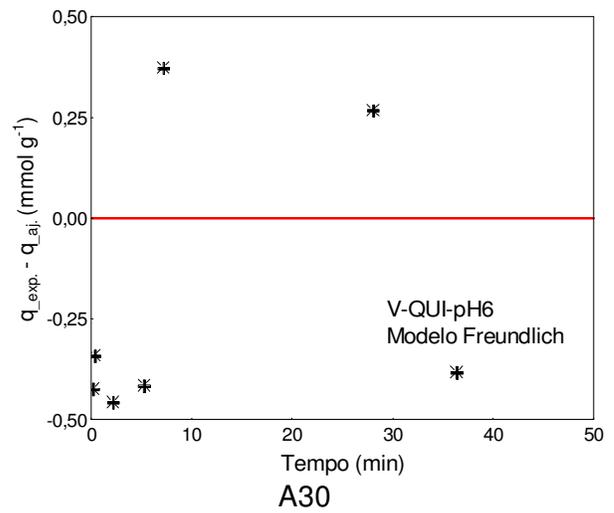
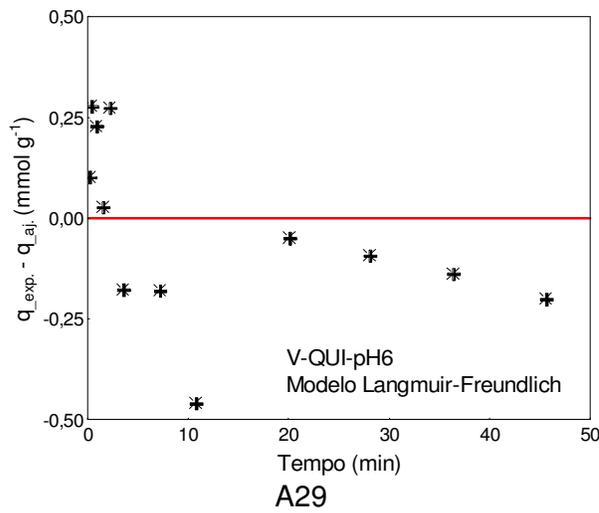
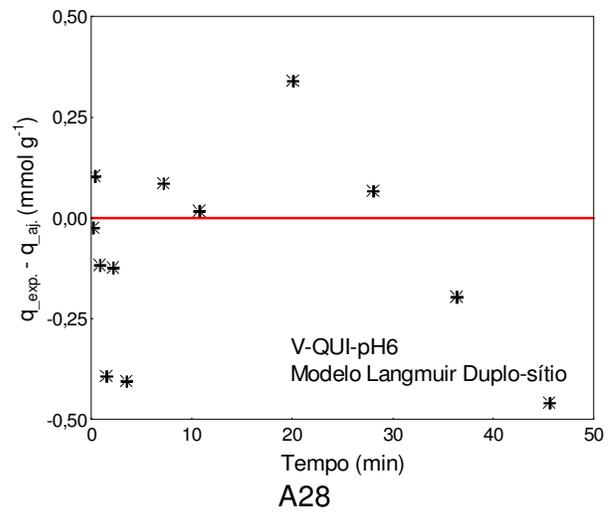
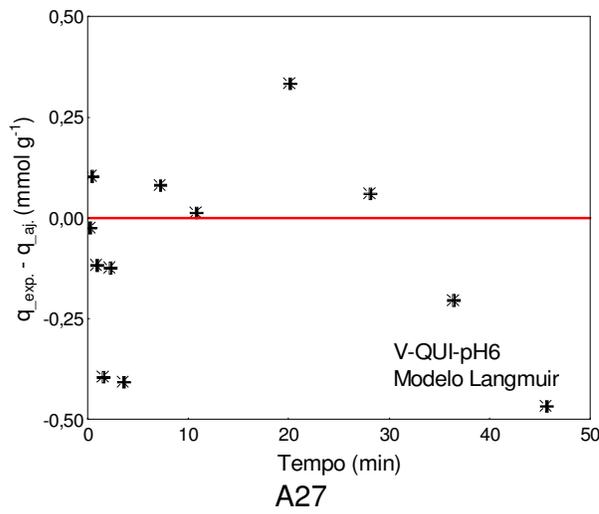
Cr-QUI-RED-pH4



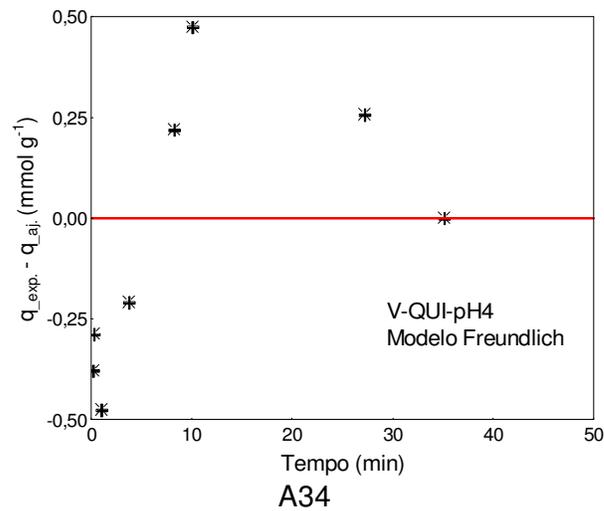
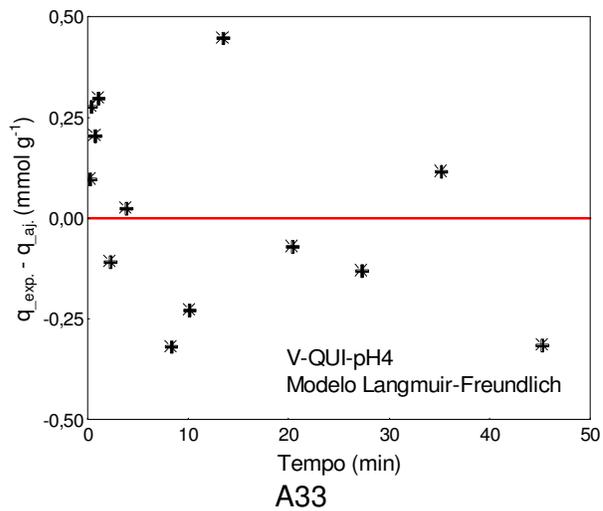
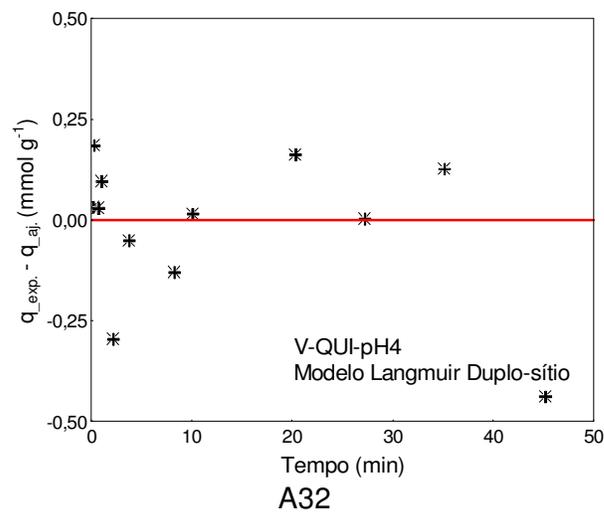
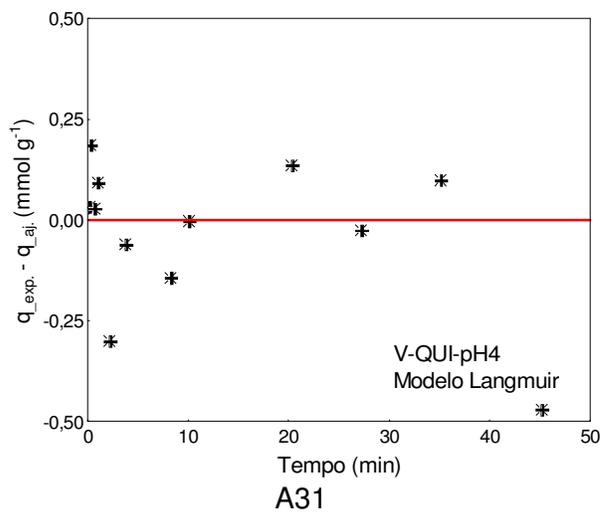
Cr-QUI-RED-pH6



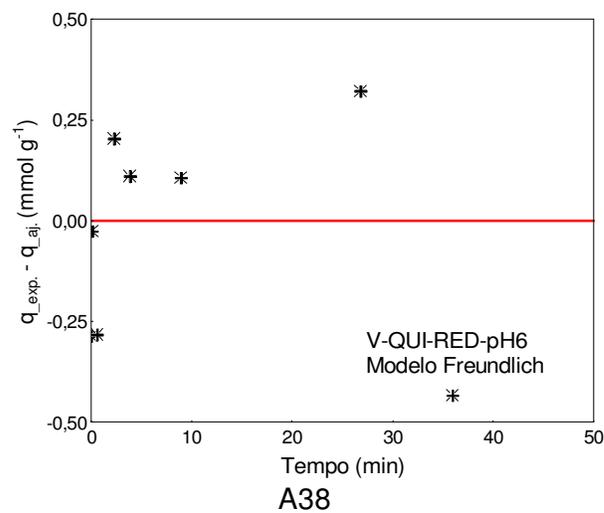
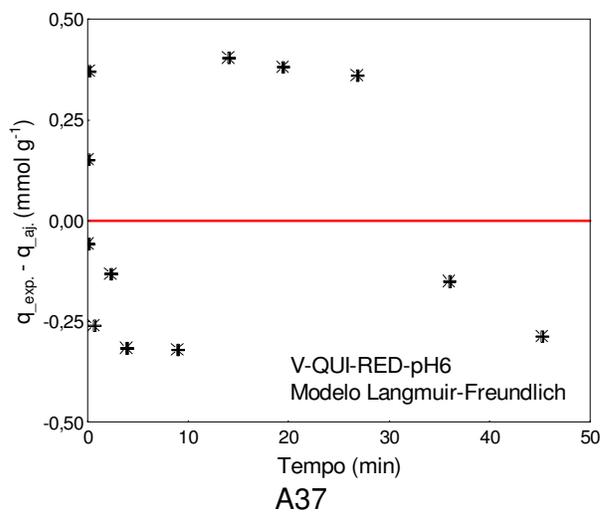
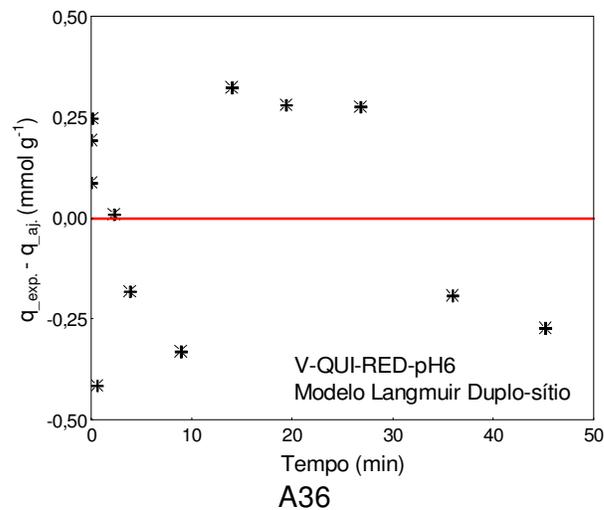
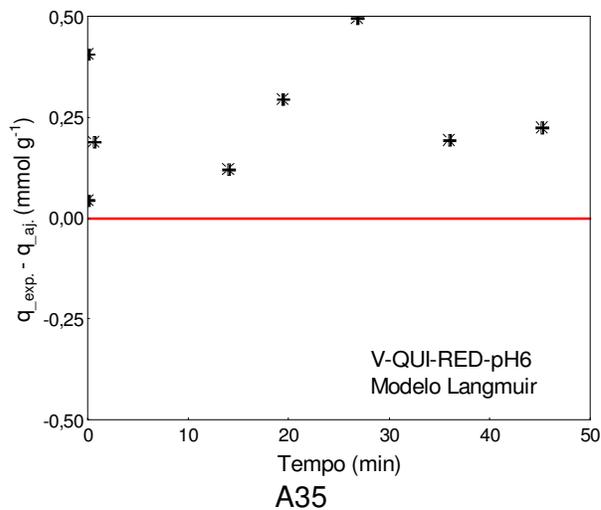
V-QUI-pH6



V-QUI-pH4



V-QUI-RED-pH6



V-QUI-RED-pH4

