



BRUNO DA SILVA CUNHA

**ADSORÇÃO DE ÍONS COBRE EM ESFERAS POROSAS
DE QUITOSANA NA PRESENÇA DE LÍQUIDOS
IÔNICOS**

CAMPINAS

2013



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

BRUNO DA SILVA CUNHA

ADSORÇÃO DE ÍONS COBRE EM ESFERAS POROSAS
DE QUITOSANA NA PRESENÇA DE LÍQUIDOS
IÔNICOS

Orientadora: Prof^a. Dr^a Marisa Masumi Beppu

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

Este exemplar corresponde a versão final da dissertação de mestrado em Engenharia Química defendida por Bruno da Silva Cunha em 28 de junho de 2013.

Marisa Masumi Beppu

CAMPINAS

2013

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

C914a Cunha, Bruno da Silva, 1986-
Adsorção de íons cobre em esferas porosas de quitosana na presença de líquidos iônicos / Bruno da Silva Cunha. – Campinas, SP : [s.n.], 2013.

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

1. Quitosana. 2. Líquidos iônicos. 3. Cobre. 4. Adsorção. 5. Tratamento de efluentes. I. Beppu, Marisa Masumi, 1975-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Adsorption of copper ions into porous beads of chitosan in the presence of ionic liquids

Palavras-chave em inglês:

Chitosan

Ionic liquids

Copper

Adsorption

Wastewater treatment

Área de concentração: Engenharia de Processos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora:

Marisa Masumi Beppu [Orientador]

Adriano Rodrigues Azzoni

Edson Tomaz

Data de defesa: 28-06-2013

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

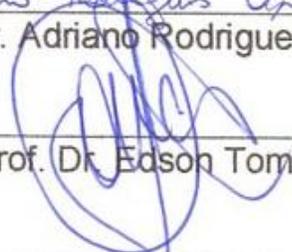
Dissertação de Mestrado defendida por Bruno da Silva Cunha e aprovada em (28) de Junho de 2013, pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr^a. – Marisa Masumi Beppu



Prof. Dr. Adriano Rodrigues Azzoni



Prof. Dr. Edson Tomaz

Prof.Dr.(titular)

Prof. Dr.(titular)

“Se, a princípio, a ideia não é absurda, então não há esperança para ela”.

Albert Einstein

Dedico este trabalho aos meus pais, Aufisberto e Maria e minha namorada Francislane pelo apoio e incentivo diante das mais adversas situações.

AGRADECIMENTOS

- A Deus, por exercer toda a fortaleza desta caminhada;
- Meus pais, Aufisberto e Maria, e meus irmãos, que nunca hesitaram em me apoiar;
- A minha namorada Francislane, que está sempre ao meu lado nesta caminhada;
- A professora Marisa, que acreditou em meu potencial e me fez acreditar ser capaz, e com quem aprendo muito;
- Companheiros de Convívio: Ivanei, Vicente, Alex, Ênio, Jackinei, Vinicius, Jailson.
- Colegas de laboratório: Cynthia, Thiago Taketa, Mariana Moraes, Tiago Martins, Rodrigo Baloni, Rogério, Giovana, Juliana, Fernando.
- FAPEAM e CNPq, pelo apoio financeiro;
- Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, pelas análises de EXAFS;
- Prof. Martín Aznar, por disponibilizar os líquidos iônicos para realização deste estudo;
- Todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a execução deste trabalho.

Resumo

A contaminação do meio ambiente por metais tóxicos tem levado ao desenvolvimento de pesquisas que busquem adsorventes que possibilitem a retirada em concentrações baixas (“refinada”) destes metais com boa eficiência. A quitosana é um polímero natural já estabelecido na literatura como um material que tem a capacidade de adsorver íons metálicos. Transformações químicas, físicas ou a combinação com outros materiais são alternativas utilizadas como mecanismo de viabilizar melhorias. Associar quitosana com outros materiais já é uma técnica utilizada atualmente, porém, devido as necessidades de adequação as tendências de conservação dos ecossistemas e viabilidade de processo, faz-se necessário o uso de substâncias mais corretas ambientalmente e com uma boa eficiência. Uma classe pouco conhecida por muitos pesquisadores são os líquidos iônicos, estas substâncias possuem propriedades únicas e podem ser aplicados para diferentes fins, inclusive a captura de íons metálicos de sistemas contaminados. Esta pesquisa busca avaliar o efeito dos líquidos iônicos (Formiato de 2-Hidroxi-etilamônio, Butirato de n-metil-2-Hidroxi-etilamônio e Hexanoato de n-metil-2-Hidroxi-etilamônio) combinado à esferas de quitosana porosas na adsorção de íons cobre. Foram realizados estudos cinéticos, isotérmicos e a determinação dos parâmetros termodinâmicos para um melhor entendimento dos sistemas. Os resultados cinéticos demonstram que para todos sistemas a etapa limitante da taxa de adsorção é a quimissorção e que é necessário um período de 100 horas para se alcançar um equilíbrio. O estudo de isoterma define uma adsorção monocamada com sítios energeticamente homogêneos para as esferas de quitosana e o sistema com o Butirato de n-metil-2-Hidroxi-etilamônio adicionado, já para os sistemas com os líquidos iônicos Formiato de 2-Hidroxi-etilamônio e Hexanoato de n-metil-2-Hidroxi-etilamônio é definida uma adsorção multicamada com sítios energeticamente heterogêneos. A mudança de energia livre de Gibbs demonstra a natureza espontânea de todos os sistemas. A técnica EXAFS confirmou que a adsorção de íons Cu^{2+} se dá nos grupos amino e hidroxilas, embora não tenha sido possível diferenciá-los e apresenta modificações nas esferas de coordenação indicando mudanças no mecanismo de adsorção. Concluiu-se que a adição de líquidos iônicos em esferas porosas de quitosana aumentou a capacidade de adsorção de íons Cobre (II).

Palavras-Chave: Quitosana, Líquidos Iônicos, Cobre, Adsorção, Tratamento de Efluentes

Abstract

Contamination of the environment by toxic metals has led to the development of research on changes in the properties and characteristics of materials that allow satisfactory efficiency for a withdrawal "refined" these metals. Chitosan is a natural polymer as defined in the literature as a material that has the ability to adsorb metal ions. Chemical, physical transformations or combination with other alternative materials are used as a mechanism to enable improvements. Join chitosan with other materials is a technique already widely used, however, because the needs of fitness trends in ecosystem conservation and sustainability of the process, it is necessary the use of substances and more environmentally correct with a good efficiency. A class little known by many researchers are ionic liquids, these substances have unique properties and can be applied for different purposes, including the capture of metal ions doped systems. This study aims to assess the effect of ionic liquids (2-hydroxyethylammonium formate, n-methyl-2-hydroxyethylammonium butyrate and n-methyl-2-hydroxyethylammonium hexanoate) combining the chitosan beads in the adsorption of copper ions. Kinetic studies were carried out, isothermal and determination of thermodynamic parameters for a better understanding of the systems. The kinetic results show that for all systems the rate limiting step for adsorption and chemisorption is that it takes a period of 100 hours to reach equilibrium. The study defines an adsorption isotherm monolayer with energetically homogeneous sites for systems sphere of chitosan and with n-methyl-2-hydroxyethylammonium butyrate added, for systems with ionic liquids 2-hydroxyethylammonium formate and n-methyl-2-hydroxyethylammonium hexanoate is assigned a multilayer adsorption with energetically heterogeneous sites. The change free energy of Gibbs demonstrates the spontaneous nature of all systems. The EXAFS technique confirmed that the adsorption of Cu^{2+} occurs in the amino and hydroxyl groups, although it was not possible to differentiate them from each other, showing changes in the coordination spheres indicating changes in the adsorption mechanism. It was concluded that the insertion of ionic liquids in porous beads of chitosan increased the adsorption of ions copper (II).

Keywords: Chitosan, Ionic Liquids, Copper, Adsorption, Effluent Treatment

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURA -----	xii
ÍNDICE DE TABELA -----	xiii
NOMENCLATURA -----	xiii
CAPITULO 1 – INTRODUÇÃO -----	01
CAPITULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRAFICA -----	04
2.1 - Quitosana -----	04
2.2 - Líquidos Iônicos-----	07
2.3 - Metais Pesados-----	10
2.4 - Adsorção -----	11
2.4.1 – Isoterma de Adsorção -----	12
2.4.1.1 – Modelo Langmuir -----	12
2.4.1.2 – Modelo Freundlich -----	12
2.4.2- Cinética do processo de Adsorção -----	13
2.4.2.1 – Modelo pseudo-primeira ordem -----	13
2.4.2.2 – Modelo pseudo-segunda ordem -----	13
2.4.2.3 – Modelo difusão intrapartícula -----	14
CAPITULO 3 - MATERIAIS E METODOS -----	16
3.1 - Preparação da Solução de Quitosana-----	16
3.2 - Preparação das Esferas de Quitosana -----	16
3.3 - Preparação da Solução de Cobre -----	17
3.4 - Preparação dos Sistemas: líquido iônico, quitosana e solução de cobre(II)---	17

3.4.1. Sistema com o Líquido Iônico Formiato de 2-hidroxi-etilamônio (2-HEAF) ---	17
3.4.2 Sistema com o Líquido Iônico Butirato de n-metil-2-hidroxi-etilamônio (m-2-HEAB) -----	18
3.4.3 Sistema com o Líquido Iônico Hexanoato de n-metil-2-hidroxi-etilamônio (m-2-HEAH) -----	18
3.5 Especificação Metálica -----	19
3.6 Adsorção em Esferas de Quitosana -----	19
3.6.1 Isoterma de Adsorção para os íons Cobre(II)-----	19
3.6.2 - Parâmetros Termodinâmicos -----	20
3.7 Cinética de adsorção dos íons Cobre (II) -----	21
3.8 Caracterizações -----	22
3.8.1 Determinação da quantidade de metal -----	22
3.8.2 Avaliação do comportamento térmico das amostras -----	22
3.8.3 Porcentagem C,H e N -----	22
3.8.4 Morfologia -----	23
3.8.5 Composição química e mapa de pontos -----	23
3.8.6 Grupos funcionais -----	24
3.8.7 Cristalinidade -----	24
3.8.8 Avaliação da esfera de coordenação -----	25
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO -----	26
4.1 - Especificação Metálica -----	36

4.2 – Cinética de Adsorção -----	38
4.3 – Isotermas de Adsorção -----	44
4.3.1 - Estudo do Comportamento dos Líquidos Iônicos na presença de Íons Cobre (II) -----	49
4.3.2 - Isoterma de Adsorção de Langmuir -----	52
4.3.3 - Isoterma de Adsorção de Freundlich -----	54
4.3.4 - Parâmetros Termodinâmicos -----	59
4.4 - Espectroscopia de FTIR-ATR -----	62
4.5 - Análise Termogravimétrica (TGA) -----	65
4.6 - Calorimetria diferencial exploratória (DSC) -----	68
4.7 - Difração de Raio-X -----	70
4.8 - Análise Elementar -----	72
4.9 - Microscopia Eletrônica de Varredura -----	73
4.10 - Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDX) -----	76
4.11 - Estrutura Fina Estendida de absorção de Raios-X (EXAFS) -----	80
4.12 - Discussão Final -----	82
CAPITULO 5 – CONCLUSÃO -----	84
CAPITULO 6 - SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS -----	85
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS -----	86

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Estruturas químicas da celulose, quitina e quitosana -----	05
Figura 2 – Mecanismo de interação do íon cobre com o líquido iônico Aerosil 300 -	08
Figura 3 – Esquema de interação da quitosana com líquido iônico -----	09
Figura 4: Diagrama de especiação de nitrato de cobre -----	16
Figura 5: Diagrama de especiação de sulfato de cobre -----	16
Figura 6 - Esquema de fabricação das esferas de quitosana -----	17
Figura 7 – Estruturas e íons presentes no sistema com o Formiato de 2-Hidroxi-etilamônio -----	18
Figura 8 – Estruturas e íons presentes no sistema com o Butirato de n-metil-2-Hidroxi-etilamônio -----	19
Figura 9 – Estruturas e íons presentes no sistema com o Hexanoato de n-metil-2-Hidroxi-etilamônio -----	19
Figura 10 - Esquema do procedimento de obtenção da cinética de adsorção de cobre(II) -----	22
Figura 11 – esferas de quitosana com o Formiato de 2-hidroxi-etilamônio antes e após a adsorção de íons Cobre -----	27
Figura 12 – esfera de quitosana com o Butirato de n-metil-2-hidroxi-etilamônio antes e após a adsorção de íons cobre -----	28
Figura 13 - sistema com o Hexanoato de n-metil-2-hidroxi-etilamônio antes e após a adsorção de íons Cobre -----	28
Figura 14: Cinética de adsorção para o íon Cu^{2+} a uma concentração inicial de 20 mg.L^{-1} -----	31
Figura 15 – Porcentagem de remoção em função do tempo para os sistemas com e sem líquidos iônicos -----	32

Figura 16 – Ajuste não linear dos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudo segunda ordem para cinética do cobre nos sistemas Esfera quitosana, Esfera quitosana_2-HEAF, Esfera quitosana_m-2-HEAB e Esfera quitosana_m-2-HEAH --	34
Figura 17: Cinética de adsorção ajustadas ao modelo linear difusão intrapartícula para todos sistemas -----	35
Figura 18: Isotermas de adsorção para os sistemas: esfera de quitosana_Cu ²⁺ , esfera de quitosana_Cu ²⁺ _2-HEAF e esfera de quitosana_Cu ²⁺ _m-2-HEAB à 25 °C (A), mesmos sistemas de A à 40 °C (B), mesmos sistemas de A à 60 °C (C), e esfera de quitosana_Cu ²⁺ _m-2-HEAH à 25, 40 e 60 °C (D) -----	37
Figura 19: Precipitado formado entre o Líquido iônico m-2-HEAH e o íons Cobre(II) -----	39
Figura 20: Porcentagem de remoção: esfera de quitosana_Cu ²⁺ , esfera de quitosana_Cu ²⁺ _2-HEAF, esfera de quitosana_Cu ²⁺ _m-2-HEAB e esfera de quitosana_Cu ²⁺ _m-2-HEAH à 25 °C (A), mesmos sistemas à 40 °C (B), mesmos sistemas à 60 °C (C) -----	40
Figura 21: Comparação da interação do íon metálico (1000 mg L ⁻¹) com os líquidos iônicos a 25 °C, (A) 2-HEAF_Cu ²⁺ , (B) m-2-HEAB_Cu ²⁺ , (C) m-2-HEAH_Cu ²⁺ ----	42
Figura 22: Comparação dos sistemas em % de Remoção, (A) Esfera quitosana_Cu ²⁺ ; 2-HEAF_Cu ²⁺ ; Esfera quitosana_Cu ²⁺ _2-HEAF, (B) Esfera quitosana_Cu ²⁺ ; m-2-HEAB_Cu ²⁺ ; Esfera quitosana_Cu ²⁺ _m-2-HEAB e (C) Esfera quitosana_Cu ²⁺ ; m-2-HEAH_Cu ²⁺ ; Esfera quitosana_Cu ²⁺ _m-2-HEAH -----	43
Figura 23: Regressão não linear do modelo de Langmuir e Freundlich para o equilíbrio da remoção de íons Cobre(II) sobre a esfera de quitosana a 25 °C (A), 40 °C (B) e 60 °C (C) -----	47
Figura 24: Regressão não linear do modelo de Langmuir e Freundlich para o equilíbrio da remoção de íons Cobre(II) para o sistema de esfera quitosana_Cu ²⁺ _2-HEAF a 25 °C (A), 40 °C (B) e 60 °C (C) -----	48
Figura 25: Regressão não linear do modelo de Langmuir e Freundlich para o equilíbrio da remoção de íons Cobre(II) para o sistema de esfera quitosana_Cu ²⁺ _m-2-HEAB a 25 °C (A), 40 °C (B) e 60 °C (C) -----	49
Figura 26: Regressão não linear do modelo de Langmuir e Freundlich para o equilíbrio da remoção de íons Cobre(II) para o sistema de esfera quitosana_Cu ²⁺ _m-2-HEAH a 25 °C (A), 40 °C (B) e 60 °C (C) -----	50

Figura 27: ajuste linear de $\ln(b)$ versus $1/T$ para estimar os parâmetros termodinâmicos para a adsorção de Cu(II) em esferas quitosana_ Cu^{2+} (A), esferas quitosana_ Cu^{2+} _2-HEAF (B), esferas quitosana_ Cu^{2+} _m-2-HEAB (C), esferas quitosana_ Cu^{2+} _m-2-HEAH (D) -----	52
Figura 28 - Espectros de FTIR-ATR antes da adsorção (a) e após a adsorção de íons cobre (b) -----	55
Figura 29 - Espectros de FTIR-ATR antes da adsorção (c) e após a adsorção de íons cobre (d) -----	55
Figura 30: Espectros de FTIR-ATR antes da adsorção (e) e após a adsorção de íons cobre (f) -----	57
Figura 31: Curvas de TG e DTG sem íons cobre adsorvido, (A) Esfera de quitosana, (B) Esfera de Quitosana_2-HEAF, (C) Esfera de Quitosana_m-2-HEAB e (D) Esfera de Quitosana_m-2-HEAH -----	59
Figura 32: Curvas de TG e DTG, com íons cobre adsorvido. (A) Esfera de quitosana_Cobre, (B) Esfera de Quitosana_2-HEAF_Cobre, (C) Esfera de Quitosana_m-2-HEAB_Cobre, (D) Esfera de Quitosana_m-2-HEAH_Cobre -----	61
Figura 33: Curvas de DSC (A) sistemas sem cobre adsorvido e (B) sistemas com cobre adsorvido -----	62
Figura 34: Difractogramas de raio-X de esfera de quitosana (a), esfera de quitosana_2-HEAF (b), esfera de quitosana_m-2-HEAB (c) e esfera de quitosana_m-2-HEAH (d) -----	63
Figura 35: Difractogramas de raio-X de esfera de quitosana_ Cu^{2+} (A), esfera de quitosana_2-HEAF_ Cu^{2+} (B), esfera de quitosana_m-2-HEAB_ Cu^{2+} (C) e esfera de quitosana_m-2-HEAH_ Cu^{2+} (D) -----	63
Figura 36: Micrografias para Esfera de quitosana (A), Esfera de quitosana_2-HEAF (B), Esfera de quitosana_m-2-HEAB (C) e Esfera de quitosana_m-2-HEAH (D) ----	66
Figura 37: Micrografias para Esfera de quitosana (a), Esfera de quitosana_2-HEAF (b), Esfera de quitosana_m-2-HEAB (c) e Esfera de quitosana_m-2-HEAH (d) -----	67
Figura 38: Gráfico da porcentagem dos elementos antes da adsorção de íons Cobre-	68
Figura 39: Gráfico da porcentagem dos elementos após da adsorção de íons Cobre -	69

Figura 40: Micrografia e mapa de pontos da Esfera de Quitosana_Cu ²⁺ -----	70
Figura 41: Micrografia e mapa de pontos da Esfera de Quitosana_Cu ²⁺ _2-HEAF ---	70
Figura 42: Micrografia e mapa de pontos da Esfera de Quitosana_Cu ²⁺ _m-2-HEAB	71
Figura 43: Micrografia e mapa de pontos da Esfera de Quitosana_Cu ²⁺ _m-2-HEAH	71
Figura 44 - Espectro de EXAFS bruto para todos sistemas-----	72
Figura 45 – Espectro de EXAFS contendo as distâncias das esferas de coordenação do cobre através dos dados tratados para todos sistemas -----	73

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Equações termodinâmicas e seus parâmetros -----	22
Tabela 2: Constantes da taxa de adsorção para os íons Cu^{2+} e seus respectivos coeficientes de correlação R^2 para os modelos cinéticos de adsorção -----	35
Tabela 3: Constantes das isotermas de Langmuir e Freundlich e coeficientes de correlação para a adsorção de Cu^{2+} -----	44
Tabela 4: Parâmetros termodinâmicos para adsorção de Cu^{2+} -----	53
Tabela 5: Resultados de análise elementar de C, H e N para todos os sistemas -----	64

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A contaminação do meio ambiente está em constante discussão, principalmente a poluição das águas, o que desperta preocupação e interesse no estudo de novos mecanismos renováveis para diminuir os impactos causados pelas contaminações antropogênicas. “A rápida industrialização e crescimento populacional anormal aumentaram os aspectos graves da poluição da água” (Logsdon and Cullote, 1972), havendo um aumento contínuo de sub-produtos orgânicos e inorgânicos despejados principalmente nos corpos de água, sendo os metais tóxicos alguns desses agentes contaminadores inorgânicos que pioram o problema, fato justificado pelos seus efeitos adversos aos sistemas naturais em que são inseridos, pois além de não serem degradáveis, apresentam uma alta taxa de toxicidade aos seres vivos, mesmo quando em baixas concentrações.

“Os efluentes que frequentemente entram no fluxo natural da água incluem águas agrícolas, industriais e domésticas. A poluição por metais tóxicos está sendo considerada mais importante que qualquer outro tipo de poluição da água uma vez que provoca graves efeitos nocivos” (Junli and Trost, 2008). Devido a essas razões, nos últimos anos muitas pesquisas foram realizadas envolvendo a recuperação de efluentes contaminados por íons metálicos e corantes, muitas vezes provenientes de indústrias têxteis, de couro ou curtumes, papéis, plásticos e etc (Airoldi, 2009).

As principais técnicas que tem sido usadas para reduzir o conteúdo de metal pesado de efluentes incluem precipitação química, troca iônica, adsorção em carbono ativado, processos de membrana e métodos eletrolíticos. Estes métodos tem encontrado limitações, devido ao fato de envolverem, frequentemente, elevados custos operacionais ou podem ser insuficientes para satisfazer os rigorosos requisitos regulamentares (Reddad et al. 2002).

As limitações de tais técnicas despertam a importância da busca de novos materiais de fontes renováveis que tenham uma boa disponibilidade, que apresentem propriedades atraentes e que possam ser usados em métodos com um perfil de custo relativamente baixo e com resultados satisfatórios em adsorção de metais tóxicos.

Os polímeros naturais recebem um destaque por parte da academia e da indústria devido suas propriedades e características, pois eles oferecem um grau de funcionalidade que não está

indisponível em muitos dos polímeros sintéticos existentes. Neste contexto, a quitosana se insere como um polímero natural com propriedades satisfatórias para adsorção de íons metálicos.

Um das vantagens da quitosana é que ela pode ser facilmente modificada por processos químicos ou físicos para preparar derivados de quitosana (obtido pela inserção de novos grupos funcionais) ou pelo condicionamento do polímero (pela preparação de membranas, esferas, fibras, fibras ocas). Estes processos podem ser usados para controlar a reatividade do polímero (melhor a afinidade do sorvente com o metal, mudar as series de seletividades para sorção, mudar a faixa de pH ótimo para sorção) ou melhorar cinética de sorção (controlando propriedades de difusão, por exemplo).

Neste aspecto, associar ou combinar quitosana a novos materiais torna-se interessante para a busca de resultados que sustentem uma melhoria na capacidade de adsorção. Um material que tem surgido atualmente como potencial para atuar na captura de íons metálicos são os líquidos iônicos, estes apresentam características e propriedades atraentes neste campo e exibem a possibilidade de combiná-los a polímeros naturais a fim de se obter uma matriz promissora na adsorção de íons metálicos.

Este estudo busca investigar a ação que líquidos iônicos podem desempenhar em esferas de quitosana quanto a capacidade de adsorção de íons cobre, avaliando parâmetros importantes para compreensão dos fenômenos que estarão envolvidos.

OBJETIVOS

Geral:

Estudar o efeito de alguns líquidos iônicos no processo de adsorção do íon metálico cobre (II) pelo adsorvente quitosana, analisando se há melhorias no desempenho, na busca por sistemas adsorptivos que apresentem maior capacidade de captura (*uptake*) desses íons.

Específicos:

- Estudar e selecionar líquidos iônicos solúveis em água que possam ter interação com a quitosana e metais pesados;
- Comparar as isotermas de adsorção dos metais na quitosana pura e da mistura metal + líquido iônico na quitosana;
- Analisar o mecanismo de interação dos líquidos iônicos com os metais em quitosana.

CAPITULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta conceitos básicos que serão aplicados no trabalho e faz uso da fundamentação teórica necessária ao seu desenvolvimento.

2.1 – QUITOSANA

A quitosana foi isolada em 1859 através do aquecimento da quitina em solução concentrada de hidróxido de potássio, resultando na sua desacetilação (Freepons, 1986). A quitosana também é um polissacarídeo que ocorre naturalmente em alguns fungos, mas que geralmente é obtido pela desacetilação da quitina, uma reação que pode ser executada em diferentes condições empregando diferentes álcalis (Campana & Desbrières, 2000).

Quitina e quitosana são polímeros naturais de disponibilidade notável, sendo amplamente distribuídos pela terra. Os termos quitina e quitosana não correspondem a um composto específico, mas a uma série de composições de copolímeros contendo anidro-N-acetil-D-glicosamina e anidro-D-glicosamina como monômeros (Beppu, 2004).

A quitosana é a forma desacetilada da quitina, um dos polímeros naturais mais abundantes na natureza, e com estrutura molecular muito semelhante a essa (Chu, 2002). Quitosana é geralmente obtida a partir de resíduos da indústria de processamento de pescado, principalmente do exoesqueleto de caranguejos e camarões.

O efetivo estudo e aplicação da quitina só vieram a se intensificar por volta de 1970, quando se começou a perceber seu grande potencial de aplicação e iniciou-se a produção em escala industrial no Japão. Atualmente, esses polissacarídeos são bastante utilizados devido à grande versatilidade e campos de aplicações que eles oferecem, sendo considerados os mais promissores. Além do Japão, os Estados Unidos também produzem esses biopolímeros em grande escala, sendo esses países os maiores produtores, consumidores e pesquisadores desses polissacarídeos e derivados, seguidos da China, Noruega, Islândia, Canadá, Itália, Brasil e outros (Laranjeira, 2009).

Uma característica fundamental da quitosana é que ela possui grupos aminos disponíveis, que lhe confere propriedades diferentes da quitina e celulose e natureza policatiônica, sendo

solúvel em soluções ácidas diluídas. Estes grupos também conferem propriedades como polieletrólito e agente quelante e também com possibilidade de conformações diferentes. A figura 1 apresenta uma comparação entre as estruturas da quitina, quitosana e celulose.

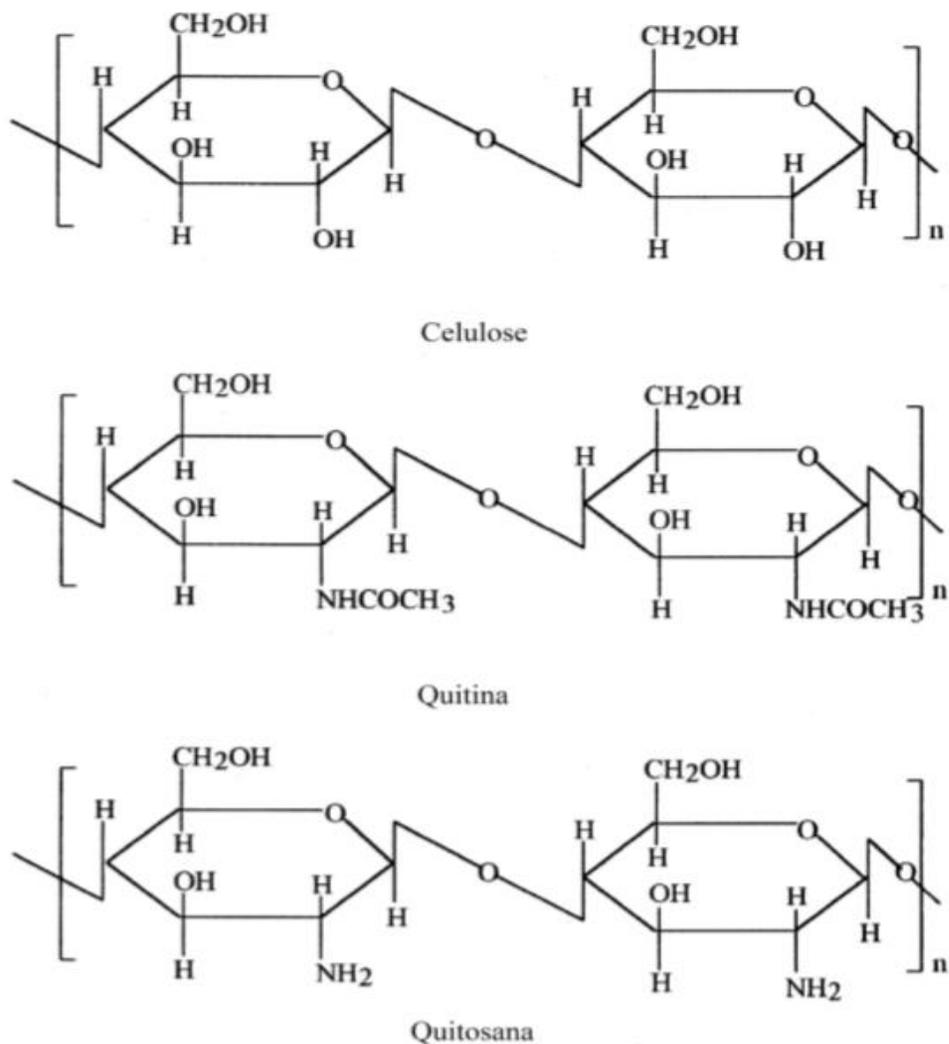


Figura 1 - Estruturas químicas da celulose, quitina e quitosana. Fonte: Nosal, 2005.

A quitosana tem como propriedades principais a não-toxicidade, boa capacidade de formação de filmes e fibras, adsorção de íons metálicos, entre outras. Além disso, tem a vantagem de ser um material natural, biodegradável e não poluente. Assim, a quitosana tem sido largamente estudada para aplicação nos mais diversos fins: purificação de água, processamento

de alimentos, quelação de íons metálicos, agente de liberação controlada de fármacos, membranas semipermeáveis, produtos cosméticos e farmacêuticos (Kumar, 2000).

Outro fator bastante atraente na quitosana é a possibilidade de modificação química ou física, e também a sua associação a outros materiais buscando melhorias em suas propriedades (Beppu, 2004). A literatura gerada em nosso grupo de pesquisa relata a utilização de quitosana modificada ou associada a outros materiais para adsorção de íons metálicos: Beppu (2004), estudou o uso de membranas de quitosana porosas funcionalizadas com histidina para adsorção de íons Cu (II); Vieira (2008), realizou estudos com membranas de quitosana natural e reticulada para adsorção competitiva dos íons cobre e mercúrio, Albarelli (2009), verificou a utilização de esferas de vidro como substrato para quitosana na adsorção de íons metálicos.

Quitosana é um biosorvente bem conhecido de íons metálicos. Vários estudos foram realizados com sua capacidade de sorção, usando quitina nativa ou quitosana ou formas mais sofisticadas resultantes da inserção de grupos funcionais específicos (Muzzarelli et al. 1984 e Guibal et al. 1995). A difusividade dos íons metálicos em quitosana no estado natural é bastante reduzida pela sua baixa porosidade e alta cristalinidade (Piron, 1997), portanto, muitos trabalhos têm utilizado a técnica de formação de esferas de quitosana gel, para melhorar a acessibilidade do soluto para o centro das partículas do sorvente (Inoue et al. 1993 e Guibal et al. 1998).

Quitosanas no formato de esferas e microsferas têm sido produzidas e amplamente empregadas em diversas áreas de biotecnologia, principalmente como veículos de transporte e liberação de drogas ou substâncias no organismo (Genta, 1998). O formato esférico é preferencialmente desejado por apresentar a vantagem de uma melhor caracterização superficial, permitindo o estabelecimento de parâmetros geométricos úteis para reprodutibilidade do processo para comparações, além de aspectos como otimização de empacotamento em reatores e dispositivos de filtração (Goy, 2004).

Apesar das técnicas de modificações existentes, dos diferentes reagentes químicos utilizados para melhorar as propriedades químicas e mecânicas da quitosana, da combinação com diferentes materiais como para formação de compósitos e blendas, algumas limitações ao processo de adsorção de íons metálicos ainda são encontrados, uma alternativa pode ser a inserção de Líquidos Iônicos na matriz de quitosana, sendo que em adsorção de metais tóxicos, para estes sistemas que foram formados resultante da combinação destes materiais, pouco ou nada se conhece.

2.2 – LÍQUIDOS IÔNICOS (LIs)

Os líquidos iônicos são substâncias que vem sendo utilizadas para diferentes aplicações há algumas décadas, sendo alguns deles conhecidos há muitos anos, com o nome de sais fundidos (Alvarez, 2010).

Líquidos Iônicos são sais que existem no estado líquido a temperaturas ambientes (Zhao et al. 2002), são compostos unicamente de íons, com um cátion orgânico e um ânion orgânico ou inorgânico (Bennet and Leo, 2004). Estes compostos estão sendo explorados como potenciais solventes ambientalmente menos agressivos, devido a sua a baixa pressão de vapor em comparação com os solventes orgânicos voláteis frequentemente usados na indústria química e mecânica (Iglesias, 2008).

A baixa pressão de vapor permite o uso de líquidos iônicos em um grande número de aplicações diferentes, tais como solventes de reações orgânicas e catalises, eletrodeposição, energia e dispositivos de captura de CO₂ (Welton, 1999 & Armand et al. 2009). Líquidos iônicos apresentam baixa pressão de vapor, boa condutividade elétrica e estabilidade térmica, bem como alta mobilidade iônica e viscosidade (Bonhôte et al. 1996).

O desenvolvimento de aplicações de líquidos iônicos em processos de extração remonta a meados dos anos de 1960, quando os primeiros estudos de líquidos iônicos baseados em extrações foram publicados. Desde então, o interesse da comunidade acadêmica e industrial no desenvolvimento de tecnologias baseadas em líquidos iônicos está em crescimento contínuo (Stojanovic and bernhard, 2011).

A atual tendência para a comercialização de líquidos iônicos cria oportunidades para novos pesquisadores trabalharem com materiais de pureza conhecida (o que é uma preocupação fundamental). Coincidente com esta evolução existe uma crescente percepção de que existe uma infinidade de sais de baixo ponto de fusão, nunca antes explorados como sais fundidos, oferecendo novas oportunidades para exploração e descoberta. Não há então nenhuma dúvida de que a investigação sobre o uso de líquidos iônicos como solventes, reagentes, catalisadores e materiais continuará a crescer (Davis and Fox, 2003).

Além disso, é possível escolher entre diferentes íons para fazer um líquido iônico que se adapte para uma necessidade específica, como dissolver certas substâncias químicas em uma reação ou extração de moléculas específicas desde uma solução (Huddleston 1998), e dependendo do

processo, muitos líquidos iônicos podem ser reciclados e reutilizados repetidamente (Renner, 2001).

Atualmente, alguns estudos tem investigado a utilização de líquidos iônicos para captura de metais pesados, Nurul e colaboradores (2012), avaliou o comportamento de extração de íon Cu (II) com líquidos iônicos hidrofóbicos usando 1,10-fenantrolina, Stojanovic e Bernhard (2011), formularam um estudo de líquidos iônicos como agentes extratores de metais pesados e Rattaya e colaboradores (2010), combinaram o hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio com 2-aminotiofenol para extração de Ni(II), Cu(II) e Pb(II) da água.

Lee (2006), apresenta o mecanismo de interação entre o líquido iônico Aerosil 300 e o íon Cobre (figura 2), demonstrando a interação do íon metálico com os íons cloro, formando uma conformação quadrado planar característica do cobre.

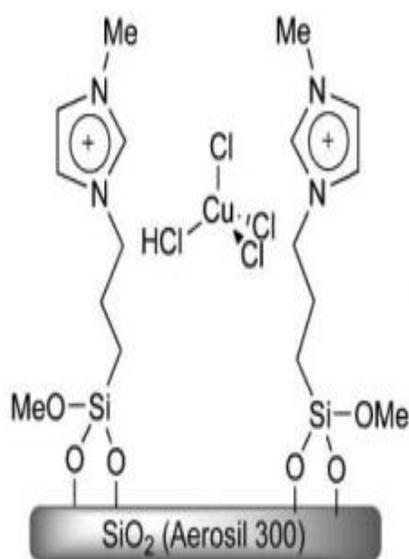


Figura 2 – Mecanismo de interação do íon cobre com o líquido iônico Aerosil 300

Porém a perda de líquido iônico para a fase aquosa devido ao mecanismo de troca iônica é a principal limitação para utilização de LIs em aplicações de separação, assim não podendo ser considerado com um processo verde (Dietz et al. 2001). Recentemente, várias investigações tem encontrado que troca iônica não é a única maneira de transferência de cátions ou ânions em um LI (Hyarayama et al. 2005 & Cocalia et al. 2006 & Kozoni and Ikeda, 2007), a combinação certa de LI e ligante para obter comportamento similar aos de solventes orgânicos (Cocalia et al. 2006)

ou para controlar a composição aquosa (Dietz, 2008) é necessário para encontrar um processo de separação mais adequado ambientalmente.

Um estudo realizado por Sun (2012), demonstra a quitosana como um suporte para líquidos iônicos numa reação de catálise para ciclo adição de CO_2 . Isto é possível devido a estrutura altamente regular da quitosana, com três grupos reativos, tendo amplo potencial na concepção de materiais avançados (Ifuku, 2011). A figura 3 apresenta o esquema entre a quitosana e o líquido iônico.

Desta forma é possível combinar as propriedades químicas e físicas dos líquidos iônicos com as da quitosana e avaliar sua eficiência quanto a capacidade de adsorção de íons metálicos.

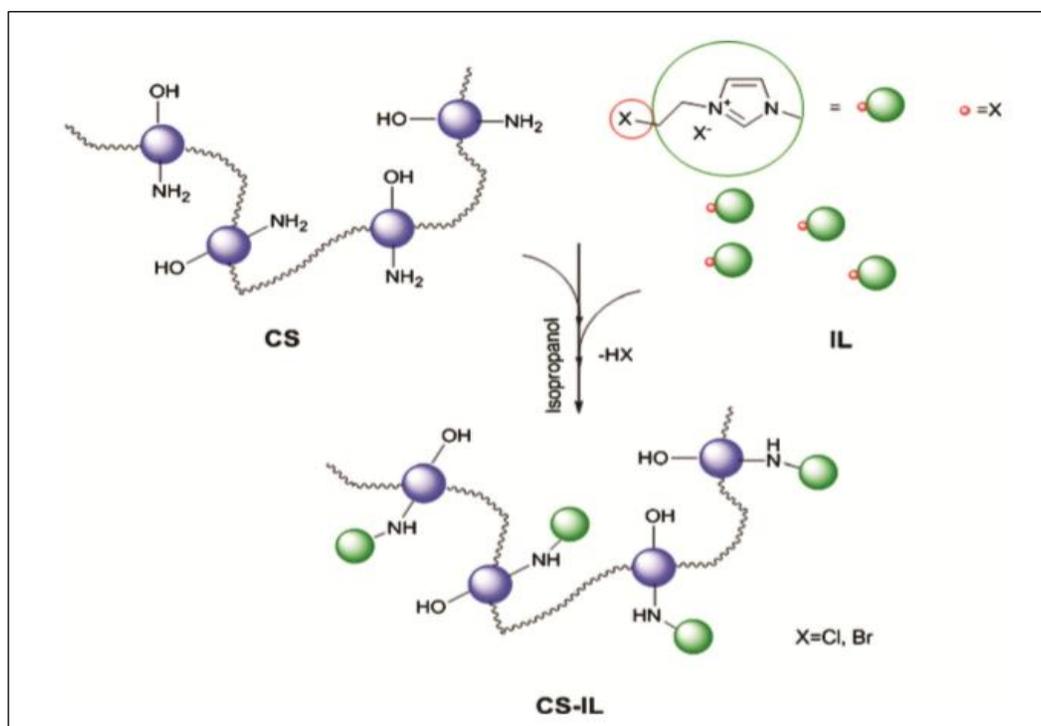


Figura 3 – Esquema de interação da quitosana com líquido iônico. Fonte: Sun (2012)

2.3 – METAIS PESADOS

O rápido desenvolvimento do uso industrial de metais pesados tais como em instalações de galvanoplastia, mineração, curtumes, baterias, fertilizantes, etc. inevitavelmente levou ao crescimento da emissão de metal em ambiente aquático e solos, especialmente em países em desenvolvimento (Stajanovic and Bernhard, 2011).

Ao contrário de muitos poluentes orgânicos que são facilmente degradados, metais pesados (cádmio, chumbo, cromo, cobre, zinco, níquel, etc) não são biodegradáveis e tendem a acumular em diferentes compartimentos ambientais, particularmente em sedimentos (Wang et al. 2009).

Os principais setores industriais que têm problemas de descarga de efluente contendo metais pesados são: mineração, galvanoplastia, geração de energia elétrica e outros. Essas indústrias mostram-se clientes potenciais para a remoção e recuperação de metais de suas águas residuárias, principalmente devido à progressiva implantação de legislações mais rigorosas com relação às descargas de efluentes contendo contaminantes (Volesky, 2001). Uma terminologia hoje, mais adequada aos metais objeto de estudos de tratamentos, é a de metais tóxicos, uma vez que há metais com número atômico elevado que não possuem natureza tóxica (muitas vezes são inertes) e há metais mais “leves” que são alvo de constante estudo de remoção devido a sua toxicidade.

Várias técnicas são aplicadas para remoção de metais pesados tais como precipitação química, extração por solvente, troca iônica, tecnologia de membranas, eletrólise, contudo, apesar das várias técnicas mencionadas, a aplicação delas em situações práticas são limitadas devido a várias interferências, desenvolvimento, controle de custos e limitações dos processos.

O método de tratamento recomendado para remoção de metais pesados depende do tipo de efluente, volume, concentração, teor de resíduos sólidos valiosos, toxicidade dos elementos, possibilidade de transporte ao local de tratamento, entre outros. E ainda aspectos relacionados ao modo de operação, à reutilização, à disposição e às leis e regulamentos existentes para cada caso (Volesky, 1990).

Algumas técnicas apresentam limitações especialmente para os casos de tratamento de efluentes com baixas concentrações de metais, a adsorção surge como uma alternativa atraente, se levando em consideração não somente os fatores ambientais mas também os econômicos.

2.4 – ADSORÇÃO

O fenômeno da adsorção corresponde a uma operação de transferência de massa, onde as moléculas de um fluido (gás, vapor ou líquido) se concentram espontaneamente sobre uma camada interfacial, tendo sua origem nas interações ou forças atrativas existentes entre as moléculas do sistema. A adsorção é um fenômeno espontâneo, logo ocorre com a diminuição da energia livre de Gibbs (ΔG°). Há também uma diminuição da desordem do sistema, isto é, as espécies adsorvidas perdem graus de liberdade e, portanto, há uma diminuição de entropia, ΔS (CIOLA, 1981).

Visto que a adsorção é um fenômeno de superfície, só os sólidos que contenham grandes porções de superfície interna é que tem probabilidades de serem úteis como adsorventes comerciais (RUTHVEN, 1984).

As forças atrativas da adsorção estão condicionadas aos grupos funcionais existentes nos adsorventes e aos íons metálicos. Segundo Guibal et al. 1995 e Tobin et al. 2001, vários grupos funcionais estão envolvidos na imobilização do íon metálico dependendo da natureza do sorvente, o pH da solução e a especiação dos íons metálicos (de acordo com a concentração). Estes grupos incluem hidroxila, fosfato, carboxílico ou funções amino.

A adsorção pode ser classificada em adsorção física ou química de acordo com a natureza da interação adsorbato-adsorvente. A fisissorção ocorre através de forças intermoleculares entre as espécies, como forças de van der Waals. Ocorre a baixas temperaturas com possibilidade de formação de multicamada de moléculas na fase adsorvida. Por serem interações de fraca intensidade a fisissorção é um processo reversível. Em decorrência das altas capacidades de retenção alcançadas com a multicamada e a facilidade de recuperação do adsorvente, a fisissorção é empregada na maioria dos processos de separação e purificação por adsorção (RUTHVEN, 1984).

Na quimissorção ocorre uma interação química entre o sólido adsorvente e o soluto a ser adsorvido, o adsorbato, ou seja, ocorre transferência de elétrons entre as espécies. Esta ligação química gera a formação de uma monocamada sobre a superfície do adsorvente. A quimissorção é um processo irreversível, já que altera a natureza química do adsorbato (Neto, 2011).

Alguns fatores são relacionados ao sistema, que acabam controlando o fenômeno da adsorção. Segundo Erosa (2001), devido à baixa porosidade da quitosana, os desempenhos de

sorção são frequentemente controlados pela resistência à transferência de massa. A influência de mecanismos de difusão é também controlada pela química do metal e pelo condicionamento do biopolímero.

Dois fatores são considerados fundamentais no fenômeno de adsorção, a área superficial e a porosidade do sólido, independentemente do tipo de superfície. O fenômeno de adsorção pode ser mono ou multicamada.

Para a compreensão de um processo de adsorção é importante conhecer tanto suas propriedades de equilíbrio como sua cinética. O termo “cinética”, em seu sentido literal, trata das mudanças nas propriedades químicas ou físicas do processo com o tempo. Já a análise de equilíbrio determina o estado para o qual o sistema tende a se deslocar e é fundamental para avaliação da afinidade ou capacidade do adsorvente (Vieira, 2008).

2.4.1 - Isotermas de adsorção

Os dados experimentais obtidos serão tratados pelas modelos de Langmuir e Freundlich.

2.4.1.1 - Modelo Langmuir

As isotermas de Langmuir descrevem a cobertura monocamada do adsorbato sobre sítios homogêneos específicos dentro de um adsorvente (Langmuir, 1916). A equação 1 apresenta o modelo de Langmuir.

$$q_e = \frac{q_{max}bC_e}{1+bC_e} \quad \text{Equação 1}$$

Onde C_e é a concentração de equilíbrio de íons de metal remanescente na solução (mg/L), q_e é a quantidade de íon metálico adsorvido por unidade de massa do adsorvente (mg/g), q_{max} é a quantidade de íons de metal na monocamada (mg/g) e b é a constantes de Langmuir relacionadas com a afinidade dos sítios de ligação (mL/mg).

2.4.1.2 - Modelo Freundlich

A isoterma de Freundlich sugere que a energia de sorção diminui exponencialmente na conclusão dos centros sortivos de um adsorvente e descreve sistemas heterogêneos (Freundlich, 1906). A equação 2 apresenta o modelo de Freundlich.

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Equação 2}$$

Onde C_e é a concentração de íon metálico no equilíbrio em solução (mmol/L), q_e é a quantidade de íon metálico adsorvido em equilíbrio específico (mmol/g), K_f e $1/n$ são as constantes de Freundlich características indicando a capacidade de adsorção (mg/g) e intensidade de adsorção, respectivamente.

2.4.2 - Cinética do processo de adsorção

A cinética de adsorção do metal foi modelada aplicando-se os modelos pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem expressados pela equações 3 e 4 (Cheung, 2001), respectivamente e o modelo de difusão intrapartícula expressado pela equação 5 (Chen et al. 2003).

2.4.2.1 - Modelo pseudo-primeira ordem

A equação de Lagergren foi a primeira equação utilizada para a adsorção de líquidos em sólidos baseada na capacidade do sólido. É uma das equações de velocidade mais aplicadas para adsorção de um soluto de um líquido (HO & MCKAY, 1999).

Nos casos em que a resistência à transferência de massa no sólido é dominante, tem-se que a taxa de remoção é representada pela Equação 3.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = K_1(q_e - q) \quad \text{Equação 3}$$

Resolvendo a Equação 8 pelo método de separação de variáveis e sabendo que a concentração do íon metálico no sólido em $t = 0$ é dada por $q = 0$, tem-se a cinética de pseudoprimeira ordem dada pela Equação 3.1.

$$qt = q_e(1 - \exp(-K_1 t)) \quad \text{Equação 3.1}$$

Onde, q_e é o valor da quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio, qt a quantidade de massa adsorvida em qualquer tempo t e k_1 (1/hora) é a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (Popuri et al. 2009).

2.4.2.2 - Modelo pseudo-segunda ordem

Este modelo defini que a etapa limitante do processo é adsorção química, envolvendo forças de valência através do compartilhamento de elétrons devido a forças covalentes existentes entre o adsorvente e o adsorbato (HO & MCKAY, 2000).

Nos casos em que o sistema cinético segue um comportamento de forças impulsoras não lineares tem-se o modelo de pseudosegunda ordem dado pela Equação 4.

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad \text{Equação 4}$$

Por integração, tem-se:

$$qt = (q_e^2 K_2 t) / (1 + q_e K_2 t) \quad \text{Equação 4.1}$$

Onde k_2 ($\text{g mmol}^{-1} \text{ hora}^{-1}$) é a constate da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem (Santos et al. 2008).

2.4.2.3 - Modelo difusão intrapartícula

Quando a etapa limitante do processo de remoção é consequência de um mecanismo de difusão intrapartícula muito lento, sendo a etapa de difusão superficial um processo instantâneo, a taxa constante de difusão intrapartícula (k_{int}) pode ser obtida pela Equação 5.

Equação 5

Onde k_{int} ($\text{mmol g}^{-1} \text{ hora}^{1/2}$) é a constante deste modelo sendo este parâmetro característico da taxa do processo de adsorção no início (Srivastava et al. 2008). Neste caso, a difusão intrapartícula tem um efeito significativo no controle da cinética do processo de remoção. O gráfico de q versus $t^{1/2}$ fornece uma linha reta passando pela origem com inclinação igual ao valor de k_{int} , em $\text{mmol/g} \cdot \text{hora}^{1/2}$.

Segundo Neto (2011), este modelo (difusão intrapartícula) assume que a remoção é controlada por três estágios: estágio linear que começa com uma rápida difusão na superfície externa da partícula; estágio linear que começa com um estágio de adsorção gradual, onde a difusão intrapartícula é a taxa limitante, e estágio final que começa no equilíbrio onde a difusão intrapartícula começa decair devido à baixa concentração de soluto na solução, bem como uma menor disponibilidade de sítios para adsorção.

2.4.2.4 - Diagramas de equilíbrio químico (Software Hydra/Medusa) Puigdomenech, I. (2012)

O software Hydra/Medusa são pacotes de dados utilizados para definir um sistema químico de interesse, a partir deles é possível construir um diagrama de equilíbrio químico.

Hydra contém uma base de dados com os dados de $\log K$ a 25 °C e Medusa é capaz de criar muitos tipos de diagramas. A figura 4 e 5 demonstra os diagramas do nitrato de cobre e do sulfato de cobre.

A influência da especiação do metal tem recebido atenção limitada de pesquisadores. Recentemente, poucos artigos tem dado foco na influência da especiação do metal em propriedades de sorção e mecanismos de captura (Guibal, 2004).

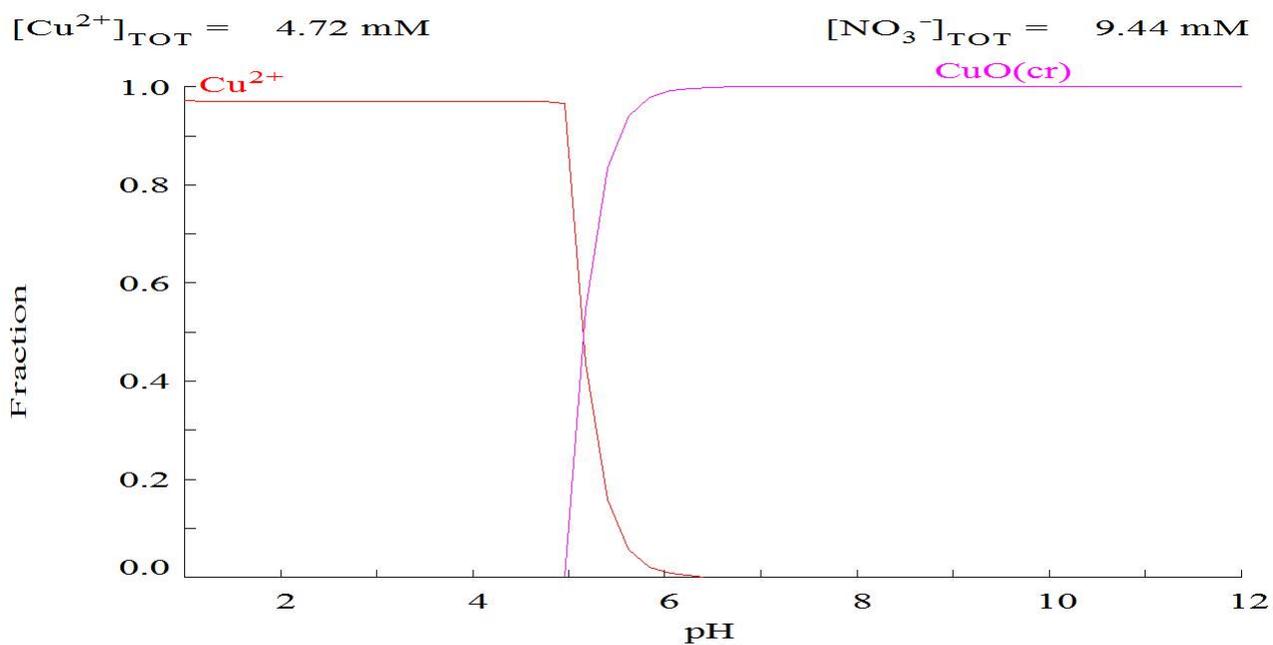


Figura 4: Diagrama de especiação de nitrato de cobre.

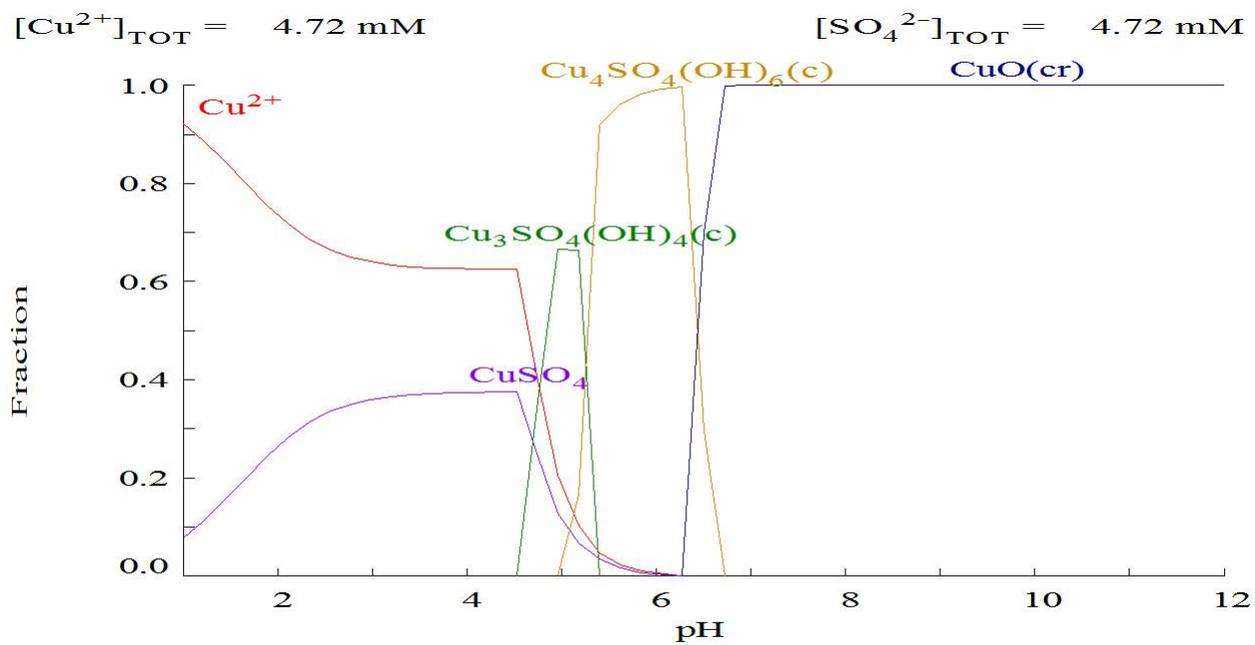


Figura 5: Diagrama de especiação de sulfato de cobre.

CAPITULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais, equipamentos e os métodos experimentais aplicados para obter os dados experimentais na caracterização dos sistemas proposto no trabalho.

3.1 – Preparação da solução de quitosana

Uma solução de 2,5% (em massa) foi preparada pela dissolução de 20 g de quitosana extraída de casca de caranguejo (Sigma – E.U.A., número do produto C 3646, com no mínimo 85% de desacetilação) em 975 mL de solução de ácido acético 5% (v/v) (Beppu, 1999).

Os flocos hidratados em meio ácido, foram dispersos por agitação por um período de uma semana e guardados a 4 °C para completa solubilização. A solução viscosa foi filtrada a vácuo, através de um sistema de filtragem para a remoção da matéria insolúvel, obtendo-se um filtrado límpido e homogêneo. Essa solução foi estocada sob refrigeração a 4 °C em frasco de polietileno (Beppu, 1999).

3.2 – Preparação das esferas de quitosana

No procedimento para obtenção das esferas porosas, a solução de quitosana foi despejada a uma vazão constante, através de um sistema de gotejamento, em uma solução de hidróxido de sódio (1,0 mol/L) sob agitação constante e deixadas em repouso por 24 horas. Posteriormente, as esferas são retiradas da solução de hidróxido de sódio e lavadas repetidamente (para ajuste do pH a 7) e acondicionadas em água Milli-Q a 4°C. O esquema da figura 4 demonstra o aparato para fabricação das esferas.

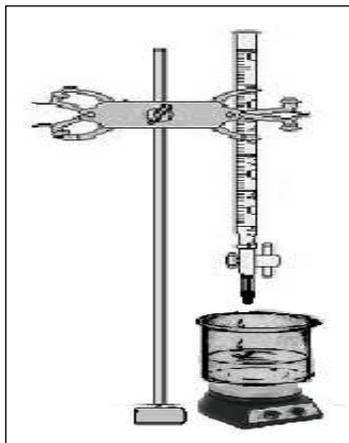


Figura 6 - Esquema de fabricação das esferas de quitosana.

3.3 – Preparação da solução de cobre (II)

Foi preparada uma solução padrão de nitrato de cobre $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ (Merck) numa concentração de 1000 mg/L pela dissolução de 3,80 g de sal em 1L de água Milli-Q. A partir da solução padrão de 1000 mg/L foram realizadas diluições para obtenção das concentrações de 20, 50, 100, 130, 170, 200, 230, 270 e 300 mg/L para realização dos experimentos de isoterma e cinética.

3.4 - Preparação dos sistemas: líquido iônico, quitosana e solução de cobre(II)

Para preparação dos sistemas foi levado em consideração a necessidade de caracterização das diferentes constituições para se ter uma compreensão das características e propriedades de cada uma e as interações que eventualmente possam ocorrer entre eles.

Todos os líquidos iônicos foram disponibilizados pelo Laboratório de Equilíbrio de Fases do Professor Martín Aznar, da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, sendo que nenhum é disponibilizado comercialmente.

3.4.1 – Sistema com o Líquido Iônico Formiato de 2-hidroxi-etilamônio (2-HEAF)

Para preparação deste sistema foi inserido um volume de 100 μL do líquido iônico Formiato de 2-hidroxi-etilamônio em 0,3 g de esferas de quitosana contidas em um tubo de ensaio à temperatura ambiente e deixados em contato por um período aproximado de uma hora, em seguida foi adicionado um volume de 25 mL da solução de cobre. A figura 7 apresenta as estruturas dos constituintes deste sistema.

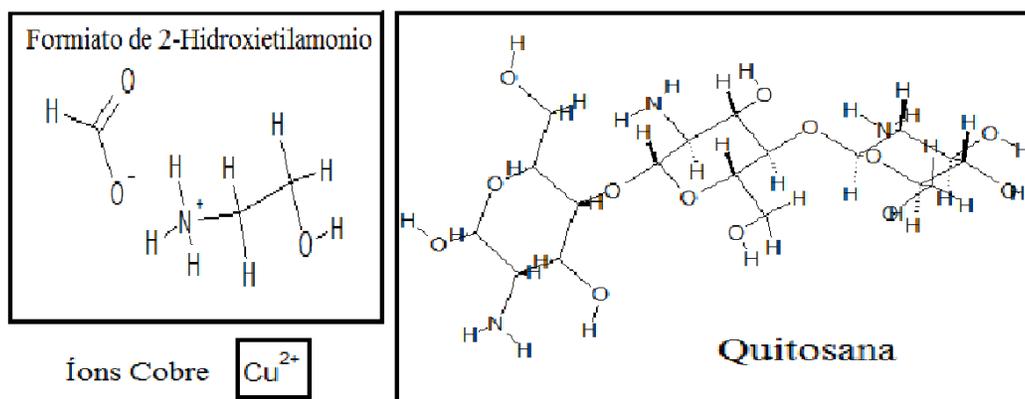


Figura 7 – Estruturas e íons presentes no sistema com o Formiato de 2-Hidroxi-etilamônio.

3.4.2 - Sistema com o Líquido Iônico Butirato de n-metil-2-hidroxietilamônio (m-2-HEAB)

A metodologia de preparação deste sistema é a mesma do sistema anterior, foram mantidas o volume de líquido iônico (100 μL de Butirato de n-metil-2-hidroxietilamônio) adicionados nas esferas sob as mesmas condições de massa de esferas, volume de solução de metal e temperatura. A figura 8 apresenta as estruturas dos constituintes deste sistema.

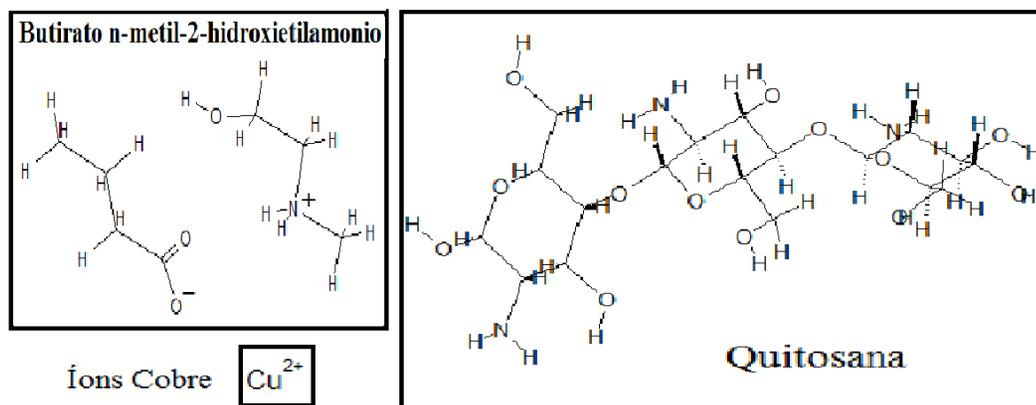


Figura 8 – Estruturas e íons presentes no sistema com o Butirato de n-metil-2-Hidroxietilamônio.

3.4.3 - Sistema com o Líquido Iônico Hexanoato de n-metil-2-hidroxietilamônio (m-2-HEAH)

A metodologia de preparação deste sistema é a mesma dos sistema anteriores, foram mantidas o volume de líquido iônico (100 μL de Hexanoato de n-metil-2-hidroxietilamônio) adicionados nas esferas sob as mesmas condições de massa de esferas, volume de solução de metal e temperatura. A figura 9 apresenta as estruturas dos constituintes deste sistema.

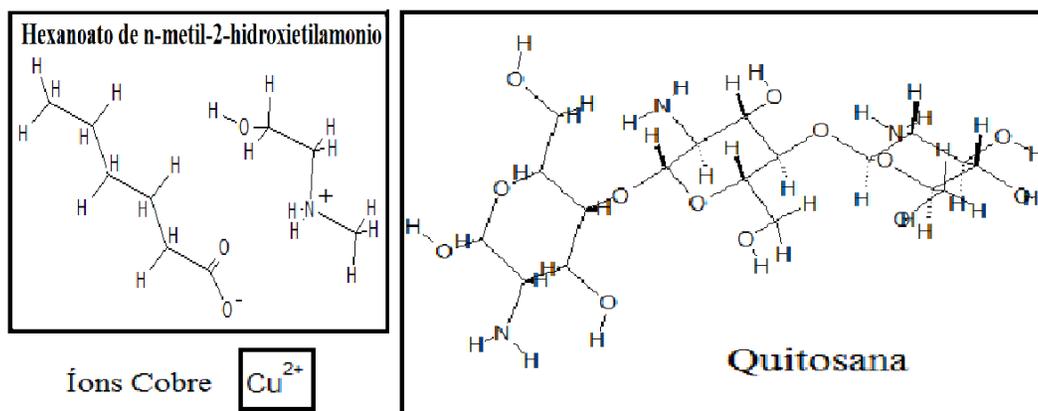


Figura 9 – Estruturas e íons presentes no sistema com o Hexanoato de n-metil-2-Hidroxietilamônio.

3.5 – Especiação metálica

Diagramas de especiação metálica para os íons de metal pesado em função do pH serão simulados usando-se os programas Hydra e Medusa para se conhecer as diferentes espécies presentes em meio aquoso. Estes diagramas foram construídos com base nas concentrações máximas de espécies químicas iônicas nos ensaios de remoção. A especiação foi realizada considerando as razões estequiométricas dos sais de metal utilizados.

Deve-se considerar que os diagramas de especiação simulados basearam-se somente nas propriedades da solução aquosa do metal (concentração, pH, força iônica), porém as características e propriedades do adsorvente (forma, massa, tamanho, carga, etc) exercem influência nos resultados de especiação. Desta forma, os diagramas construídos podem ter uma variação da situação real do sistema levando em consideração o contato dos íons metálicos com o adsorvente.

3.6 - Adsorção em esferas de quitosana

3.6.1- Isoterma de adsorção para os íons cobre(II)

Os dados de equilíbrio de adsorção foram obtidos utilizando-se o método estático, que consiste em adicionar um volume definido de soluções de nitrato de cobre (25 mL) com concentrações de íons cobre variada a uma massa úmida de adsorvente (esferas de quitosana) de 0,30g. Os sistemas foram submetidos a condições de temperaturas de 25 °C, 40 °C e 60 °C a uma agitação de 100 rpm em um banho termostático agitador (Marca Fisaton, Modelo: 752A/ 753A/ 753R2/753T3/ 754A/ 754R2) e pH de 5,5. O valor do pH da solução de metal foi escolhido de acordo com os resultados de especiação metálica, objetivando-se uma maior presença de íons Cobre (II) disponíveis para a adsorção.

O ajuste do pH da solução foi realizado pela adição de hidróxido de sódio (NaOH 0,1 mol/L) e ácido nítrico (HNO₃ 0,1 mol/L), considerando-se que o ajuste foi realizado somente no início do experimento. Não se utilizou solução tampão para evitar o efeito competitivo de diferentes espécies iônicas aos sítios de adsorção.

A variação da concentração inicial de íons de cobre foi estabelecida numa faixa de 20 a 300 mg/L e após atingir o equilíbrio (100 horas), definidos pelos experimentos de cinética, analisou-se a concentração dos íons metálicos resultantes na solução por espectrometria de absorção atômica.

A quantidade de íons cobre (II) adsorvida no equilíbrio será calculada usando a equação 6 de balanço de massa (Nghah et al. 2004):

$$(Capacidade\ de\ Adsorção)\ qe = \left(\frac{C_o - C_e}{w}\right) V \quad \text{Equação 6}$$

Onde C_o é a concentração inicial de íons cobre(II) em (mg/L), C_e é a concentração final de íons cobre(II) em (mg/L) na solução, V é o volume da solução de íons Cobre(II) em (mL) e w é a massa de esferas de quitosana.

A percentagem de remoção (% Rem) foi calculada pela equação 7:

$$\% Rem = \left(\frac{C_o - C_e}{C_o}\right) \cdot 100 \quad \text{Equação 7}$$

Em que, C_e é a concentração de íon metálico na solução, em ppm, no tempo de equilíbrio e C_o é a concentração inicial de íons cobre (II) em ppm.

3.6.2 - Parâmetros Termodinâmicos

Em particular, as características do processo adsorptivo pode ser expresso em parâmetros termodinâmicos tal como ΔG (mudança de energia livre de Gibbs), ΔH (mudança de entalpia) e ΔS (mudança de entropia). Estes parâmetros podem ser calculados usando-se os coeficientes de equilíbrio termodinâmico obtido a diferentes temperaturas e concentrações. A avaliação destes parâmetros dá uma ideia dos possíveis mecanismos de adsorção (Crini and Badot, 2008).

Pelo uso da constante de equilíbrio obtido para cada temperatura do modelo de Langmuir, ΔG pode ser calculado pela expressão de Gibbs (tabela 1). É importante observar que ΔG é estimado a partir de dados de adsorção no equilíbrio sob o pressuposto de a adsorção de uma molécula ser reversível e que uma condição de equilíbrio é estabelecida no sistema em batelada, (Crini and Badot, 2008).

Os valores de ΔH e ΔS de uma reação de adsorção podem ser determinados usando-se a equação de Van't Hoff (tabela 1) e são estimados pela determinação da isoterma a diferentes temperaturas assumindo que estes parâmetros são independentes da temperatura, (Crini and Badot, 2008).

Tabela 1: Equações termodinâmicas e seus parâmetros.

Expressão	Forma Linear da equação	Parametros
Gibbs	$\Delta G = -RT \ln K_L$	Mudança de Energia Livre
Van't Hoff	$\ln K_L = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$	Com $K_L = qe/Ce$ Mudança de Entalpia

3.7 – Cinética de adsorção para os íons cobre (II)

Para os ensaios cinéticos dos íons cobre (II), a metodologia adotada foi semelhante aos ensaios de isoterma, porém sem a variação de temperatura e com a coleta de pontos em intervalos de tempos definidos. Vale ressaltar que o volume das alíquotas retiradas eram de 1 mL para concentrações menores e de 0,5 mL para as concentrações de 230, 270 e 300 mg/L, totalizando 20 pontos coletados. Nota-se que a somatória do volume total das alíquotas retiradas não ultrapassa o limite máximo de 5% do volume total da solução, não havendo mudanças significativas nas propriedades do sistema. O esquema da figura 11 apresenta os procedimentos adotados no estudo cinético.

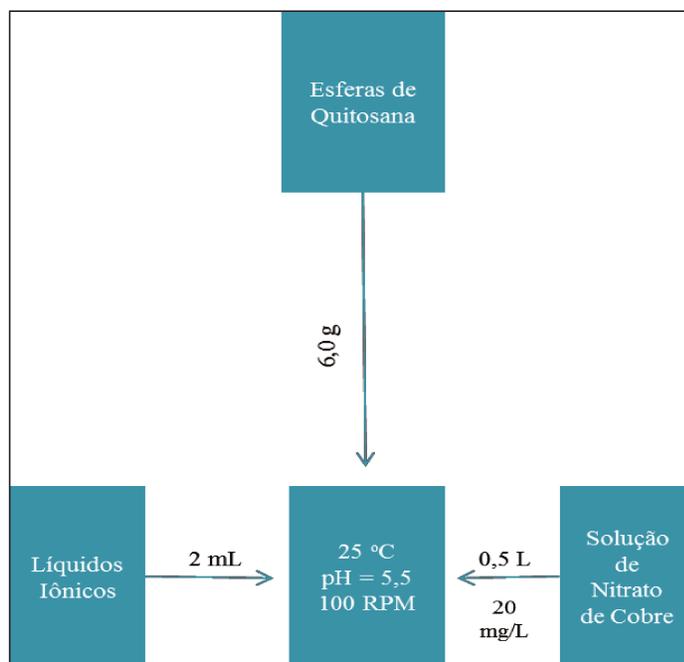


Figura 10 - Esquema do procedimento de obtenção da cinética de adsorção de cobre(II).

3.8- Caracterizações

3.8.1 - Determinação da quantidade de metal na solução

A espectrometria de absorção atômica é uma técnica extremamente sensível, pode ser utilizada de forma qualitativa ou quantitativa, no caso deste estudo para determinação da concentração de íons cobre (II) das soluções analisadas. O equipamento Perkin Elmer AA Analyst 100 com chama oxidante de ar-acetileno, pertence ao laboratório de saneamento da Faculdade de Engenharia Civil da Unicamp (Campinas –SP).

Neste estudo a espectroscopia de absorção atômica foi realizada para determinação da concentração de íons cobre após os experimentos de isoterma de adsorção e cinética. O equipamento opera dentro de uma faixa de concentração (1 a 5 mg/L), desta forma, alíquotas das amostras eram retiradas e diluídas para serem estabelecidas dentro da faixa de leitura do equipamento.

3.8.2 – Avaliação do comportamento térmico das amostras

O objetivo básico para análise termogravimétrica é medir a variação de massa em função do aumento da temperatura sob uma programação controlada. A calorimetria exploratória diferencial é usada para medir algumas propriedades características da amostra, é possível observar eventos como a fusão, cristalização e a temperatura de transição vítrea.

As propriedades térmicas dos sistemas gerados neste trabalho foram caracterizadas por TGA e DSC. Para o DSC as amostras serão aquecidas de 25 °C a 500 °C com uma taxa de aquecimento de 10°/min sobre atmosfera de N₂ a uma vazão de 30 mL/min durante a análise. As análises foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da Unicamp.

3.8.3 – Porcentagem de C, H e N

A análise de CHN permite determinar o percentual de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) do material em estudo. O princípio da técnica é a combustão da amostra, que é totalmente queimada e seus produtos são analisados.

Os produtos da combustão dos materiais são o CO₂, H₂O e NO para carbono, hidrogênio e nitrogênio, respectivamente. A partir daí, por diferença é calculada a massa adsorvida e então convertida em porcentagem.

A análise elementar CHN será realizada conforme manual de operação do equipamento. Equipamento Analisador Elementar CHN – Perkin Elmer 2400. Central Analítica do Instituto de Química – UNICAMP.

3.8.4 - Morfologia

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que fornece informações sobre a morfologia de uma amostra sólida, sendo um instrumento muito versátil para a observação e análise de características micro estruturais de objetos sólidos. Sua grande vantagem é a alta resolução que podem alcançar valores da ordem de 2 a 5 nanômetros.

As amostras a serem analisadas (esfera de quitosana, esfera de quitosana + LI e esfera de quitosana + LIs + Cobre (II)) foram recobertos por uma fina camada de ouro utilizando o sistema de metalização marca Polaron modelo SC7620 (Inglaterra) para observação no microscópico eletrônico de varredura (MEV) de alto vácuo da marca LEO (Inglaterra), modelo 440i, pertencente ao Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, Campinas-SP. Utilizou-se uma tensão de 10 kV, para gerar o fluxo de elétrons secundários necessários para formação da imagem superficial.

3.8.5 – Composição química e mapa de pontos

A espectroscopia de energia dispersiva de raios-X é uma técnica analítica usada para a análise elementar ou caracterização química de uma amostra. É uma das variantes da espectroscopia por fluorescência de raio X que se baseia na investigação de uma amostra através de interações entre partículas ou radiação eletromagnética e matéria, analisando os raios X emitidos pela matéria em resposta à incidência de partículas carregadas. A técnica fornece informações pontuais quanto a composição química de amostras e também é capaz de gerar um mapa de pontos das espécies metálicas na superfície do adsorvente, caracterizando-se como uma análise qualitativa. O mapa resultante consiste de pontos luminosos, mostrando a localização de uma região de concentração pontual. Esta análise foi realizada no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp (Campinas – SP), utilizando-se o equipamento MEV marca Leica modelo LEO 440i (Inglaterra). O equipamento foi operado numa tensão de 20 kV e tempo para mapeamento de 10 min.

3.8.6 – Grupos Funcionais

A espectroscopia de infravermelho é um tipo de espectroscopia de absorção a qual usa a região do infravermelho do espectro eletromagnético, podendo ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra.

A espectroscopia no infravermelho se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados nesse caso de níveis vibracionais). Tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e eventualmente do acoplamento vibrônico.

As análises de infravermelho foram realizadas no intuito de se observar os grupos funcionais nas esferas de quitosana e modificações nestes grupos com a adição de líquidos iônicos com e sem a presença de íons de Cobre (II).

Os espectros de Infravermelho foram obtidos por espectrômetro de infravermelho com transformada de fourier (FT-IR), modelo Nicolet 6700 pertencente ao Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, Campinas-SP. A medida será no modo ATR com o acessório SMART OMNI-SAMPLER, na faixa de $4000 - 675 \text{ cm}^{-1}$ com resolução de $4,0 \text{ cm}^{-1}$.

3.8.7 – Cristalinidade

A técnica de difração de raio-x é usada para se obter informações importantes sobre a estrutura da amostra, a mesma será aplicada para verificar modificações de cristalinidade na estrutura das esferas de quitosana, quando adicionado líquido iônico ou metal.

Para todas as condições de amostras foram feitas a difração de raio-X. O equipamento utilizado será um difratômetro da marca Philips Analytical X Ray, modelo X'Pert-MPD, pertencente ao Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp (Campinas – SP), utilizando-se Cu-K α como fonte de radiação, com voltagem de 40 kV e corrente de 40 pA, 2 Teta de 5-90 graus, sendo a varredura feita num de passo de $0,02^\circ$.

3.8.8 – Avaliação da esfera de coordenação

A partir da técnica de estrutura fina estendida de absorção de raio x, é possível obter informações estruturais do sistema estudado, como por exemplo, o número de vizinhos de uma determinada esfera de coordenação, a distância destes vizinhos ao átomo estudado, além de uma estimativa da desordem do sistema pelo cálculo do fator de Debye Waller (César, 1998).

As medidas foram realizadas na linha de luz D04B - XAS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), com as seguintes especificações técnicas: Fonte de luz : imã defletor D04B (15°), $\alpha_y = 0,222\text{mm}$; Feixes na amostra (dimensões e fluxo): vertical : 0,5 - 1,5 mm e horizontal : 1,0 - 10,0 mm, Fluxo na amostra: 3×10^9 fótons/(s.mrad.100mA) 6 keV; Monocromador : cristal sulcado de silício Si(111) ($2d = 6,271 \text{ \AA}$): 3 000 - 12 000 eV, Si(220) ($2d = 3,840 \text{ \AA}$): 5 000 - 24 000 eV; Resolução em energia ($E/\Delta E$): 5.000 - 10.000; Detectores: câmaras de ionização, detector de elétrons em atmosfera de He, cintilador para altas contagens, detector de estado sólido Si(Li), detector de estado sólido Ge (15 elementos); instalações experimentais: criostato com circuito fechado de He : 8K - 300 K criostato/forno : 80K - 700 K.

As medidas foram feitas em triplicata para cada tipo de sistema (esferas de quitosana e esferas contendo os líquidos iônicos) com metal adsorvido. Foram realizadas também medidas (em triplicata) de compostos padrões (óxido de cobre, nitrato de cobre e acetato de cobre), os quais eram peneirados e compactados sob a forma de finas pastilhas.

CAPITULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Aparência das esferas de quitosana com líquidos iônicos antes e após a adsorção

4.1.1 - Esfera de quitosana e formiato de 2-hidroxi-etilamônio

A figura 11 apresenta as esferas de quitosana com o líquido iônico Formiato de 2-hidroxi-etilamônio inserido antes e após a adsorção de íons cobre. Um efeito hidrofóbico pode ser observado na esfera, com redução do seu tamanho ao inserir o líquido iônico.

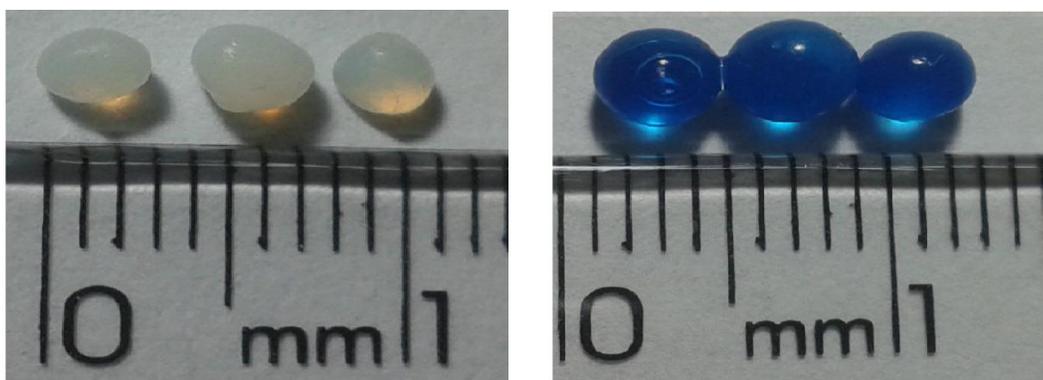


Figura 11 – esferas de quitosana com o Formiato de 2-hidroxi-etilamonio antes e após a adsorção de íons Cobre.

4.1.2 - Esfera de quitosana e Butirato de n-metil-2-hidroxi-etilamônio

A figura 12 apresenta as esferas de quitosana com o líquido iônico Butirato de n-metil-2-hidroxi-etilamonio inserido antes e após a adsorção de íons cobre. Pode –se observar uma perda da estrutura da esfera ao se adicionar o liquido iônico, porém após a adsorção, o íon metálico é capaz de estabilizar esta estrutura.

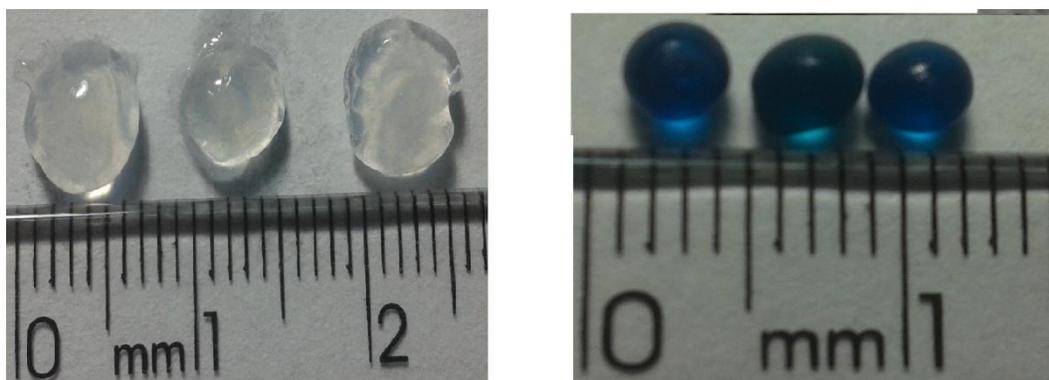


Figura 12 – esfera de quitosana com o Butirato de n-metil-2-hidroxi-etilamônio antes e após a adsorção de íons cobre.

4.1.3 - Esfera de quitosana e Hexanoato de n-metil-2-hidroxi-etilamônio

A figura 13 apresenta as esferas de quitosana com o líquido iônico Hexanoato de n-metil-2-hidroxi-etilamônio inserido antes e após a adsorção de íons Cobre. Nota-se que a inserção do líquido iônico gera um leve aumento do tamanho das esferas, isto pode ser ocasionado pelo aumento da hidroflicidade do sistema.

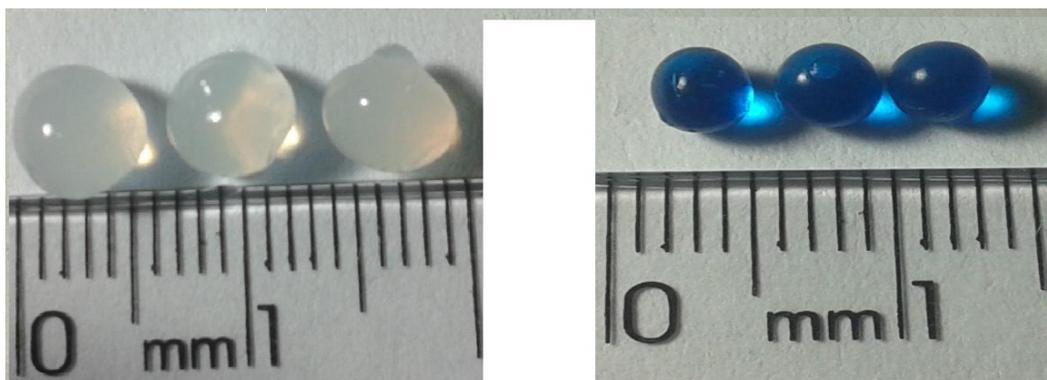


Figura 13 - sistema com o Hexanoato de n-metil-2-hidroxi-etilamônio antes e após a adsorção de íons Cobre.

4.2 - Especificação Metálica

As figuras 4 e 5 apresentam os diagramas de distribuição das frações de espécies de cobre dissociadas em função do pH para as soluções de sais de nitrato de cobre e sulfato de cobre à uma concentração de 300 mg.L^{-1} , sendo simulados usando software de diagrama de equilíbrio químico (HYDRA/MEDUSA).

Um estudo comparativo do resultado dos diagramas de especiação foi realizado para os sais de nitrato e sulfato de cobre (figura 4 e 5 respectivamente) para se determinar os melhores resultados com relação a faixa de pH que estabelece a maior fração de íons Cu^{2+} dissociados. Os melhores resultados foram obtidos para o diagrama do sal de nitrato de cobre que apresenta uma fração exclusiva da espécie Cu^{2+} dissociada para uma faixa de pH de 1 a 5, na concentração estudada.

Segundo Guibal (2004), o pH ótimo para sorção de cobre está em torno de 5. Devido ao fenômeno de precipitação, dependendo da concentração total de cobre, é impossível investigar a sorção a altos pHs. Dependendo do pH da solução, o mecanismo pode mudar: atração eletrostática de quelato aniônicos e/ou coordenação de Cu(II) com grupos amino não protonados.

Para este estudo, baseado no resultado dos diagramas, foi estabelecido a utilização do sal de nitrato de cobre a um pH aproximado de 5,5.

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

4.3 - Cinética de Adsorção

A compreensão de um processo de adsorção está intimamente interligada com o entendimento de suas propriedades de equilíbrio, como também sua cinética. É fundamental desvendar o comportamento cinético dos sistemas e de que forma as características do adsorvente afeta as taxas de adsorção do processo.

Segundo Lee (2001), quatro passos podem ser enumerados e aplicados a remoção de íons cobre com relação a cinética de adsorção:

- 1- Difusão *Bulk*: transferência de íons cobre da solução bulk para o filme de fronteira da superfície adsorvente.
- 2- Difusão de filme: transporte de íons cobre a partir do filme de fronteira para a superfície do adsorvente.
- 3- Difusão intraparticular: transferência dos íons cobre (II) da superfície para os sítios ativos intraparticular.
- 4- Reação química: captura dos íons metálicos nos sítios ativos via quelatação, troca iônica ou complexação.

A figura 14, mostra a variação da concentração adimensional em função do tempo para os íons Cu^{2+} nos sistemas com esferas de quitosana e esferas de quitosana contendo líquidos iônicos a uma concentração inicial do íon metálico de 20 mg.L^{-1} (ppm). Nota-se que há um estágio inicial em que a cinética de adsorção é mais rápida e um segundo estágio cinético mais demorado que tende ao estado de equilíbrio com o decorrer do tempo. Pelos resultados é possível verificar que um tempo de contato entre a fase fluida e a sólida de aproximadamente 100 horas foi necessário para que os sistemas alcançassem o equilíbrio na remoção dos íons cobre. Um fato que deve ser levado em consideração para biopolímeros em estudos cinéticos muito prolongados é a sua degradabilidade, uma vez que este fator pode afetar diretamente os resultados.

Vieira (2009), realizou um estudo para verificar a adsorção competitiva de íons Cobre e mercúrio em membranas de quitosana natural e reticulada, onde para os resultados de íons cobre em membranas natural (resultados semelhantes aos deste estudo) ele observa que há um maior gradiente de concentração mesmo em uma região mais próxima a saturação do adsorvente, indicando que o adsorbato penetra e se difunde na partícula do adsorvente. A segunda etapa é caracterizada por um decréscimo mais lento no gradiente de concentração. Deste modo pode-se supor que a difusão intraparticular seja significativa para os íons cobre (II).

Pode-se observar que a inserção de líquidos iônicos em esferas de quitosana aumentou a taxa de adsorção para os íons Cu^{2+} .

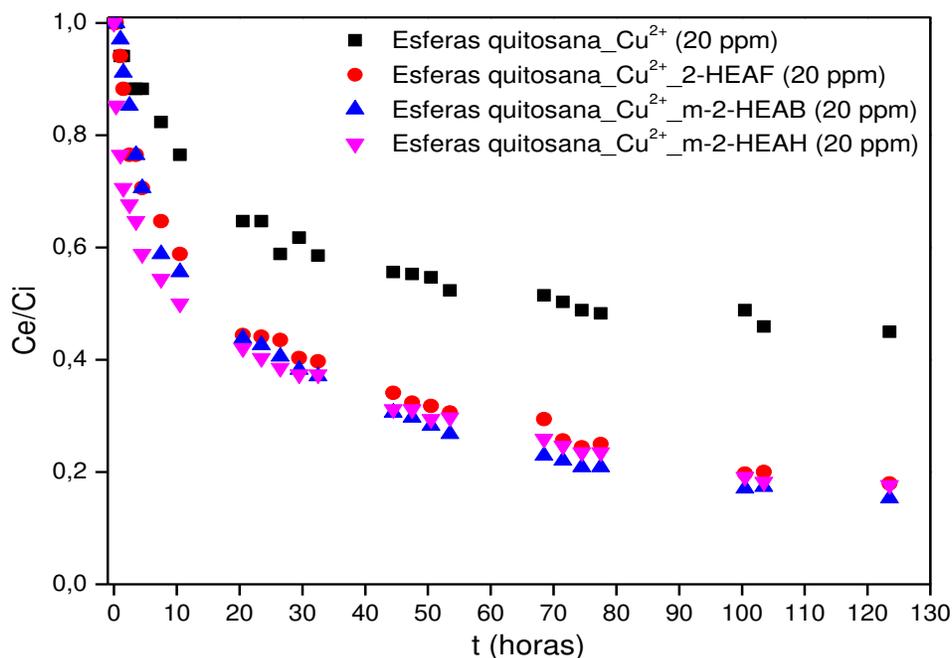


Figura 14: Cinética de adsorção para o íon Cu^{2+} a uma concentração inicial de 20 mg.L^{-1} .

A figura 15 apresenta a porcentagem de remoção em função do tempo, observa-se que a capacidade de remoção, no tempo de equilíbrio, do íon metálico cobre pelos sistemas contendo líquidos iônicos é superior em comparação com o sistema constituído somente da esfera de quitosana. Nota-se que os sistemas com líquidos iônicos possuem uma capacidade de remoção de aproximadamente 80%, enquanto as esferas de quitosana pura tem uma capacidade em torno de 50%, evidenciando um aumento de quase 30% que é bastante considerável.

As curvas cinéticas do processo de adsorção foram ajustadas aos modelos pseudoprimeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, como descrito pelas equações 5.1, 6.1 e 7, respectivamente. Para os de modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foi aplicada uma regressão não linear. A figura 16 mostra a aplicação dos modelos pseudoprimeira ordem e pseudo-segunda ordem e a figura 17 o modelo difusão intrapartícula para os íons Cu^{2+} nos sistemas com e sem líquidos iônicos.

Um gráfico da capacidade de adsorção (q_t , mmol/g) versus o tempo foi construído para os modelos pseudoprimeira e pseudo-segunda ordem. No caso do modelo de difusão intrapartícula foi construído um gráfico da quantidade adsorvida (q_t , mmol/g) em função do tempo elevado $\frac{1}{2}$.

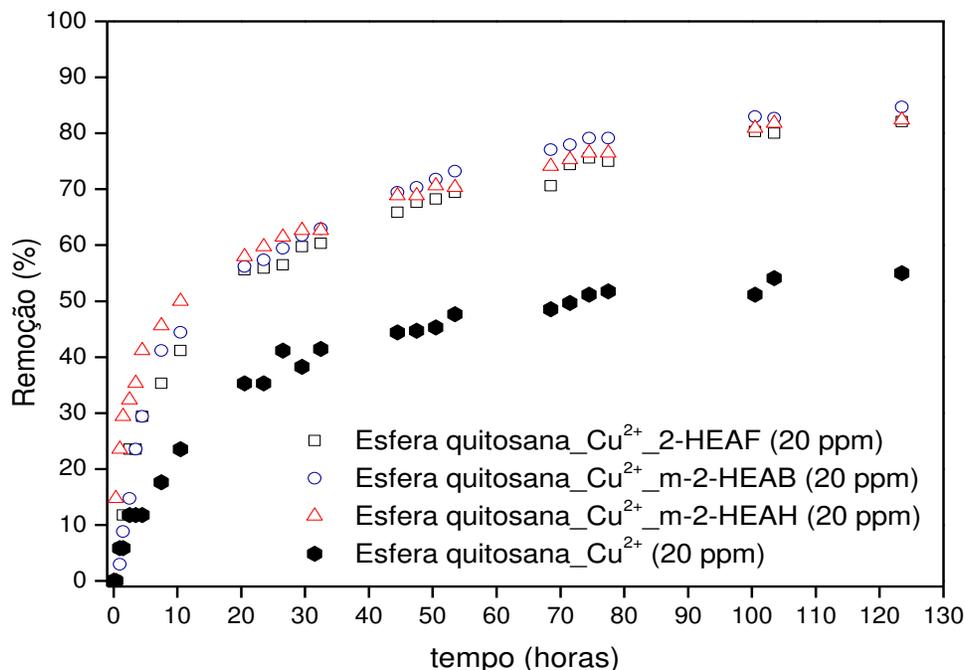


Figura 15 – Porcentagem de remoção em função do tempo para os sistemas com e sem líquidos iônicos.

As constantes das taxas de adsorção k_1 , k_2 e k_i obtidas dos ajustes dos modelos, estão apresentadas na tabela 2, que também dispõe os valores da capacidade de adsorção experimental e ajustado (obtida dos modelos pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem) e os coeficientes de correlação, R^2 , obtidos pelo método dos mínimos quadrados.

Nota-se que os valores de q_e (teórico) obtidos pelos modelos pseudoprimeira ordem e pseudo-segunda ordem estão bem próximos dos valores de q_e (experimental) e que os resultados do coeficiente de correlação (R^2) são maiores que 0,90 para ambos modelos, indicando um bom ajuste para os dados modelados.

O processo cinético de primeira ordem tem sido usado para a descrição de um equilíbrio reversível entre a fase líquida e sólida, enquanto que o modelo cinético segunda ordem assume que a etapa limitante da taxa pode ser adsorção química (Ho et al. 2000) e o mecanismo pode

envolver compartilhamento de forças de valência ou através da troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorbato.

Os valores das constantes cinéticas indicam que só houve mudança nas propriedades cinéticas de pseudoprimeira e pseudo-segunda ordens para o sistema com o líquido iônico Hexanoato de n-metil-2-hidroxiethylamônio, apresentando um aumento em comparação com os outros sistemas. Este aumento dos parâmetros cinéticos pode estar sendo influenciado por uma modificação na morfologia das esferas, observado nos resultados de MEV para este sistema, outro fator que também pode estar influenciando é uma rápida complexação apresentada pelo líquido iônico com os íons metálicos cobre, em que este fato pôde ser observado em testes realizados com o m-2-HEAH e soluções de cobre de diferentes concentrações.

Baseado na figura 17, o gráfico apresenta uma correlação multilinear que indica que duas etapas ($K_{i,1}$ e $K_{i,2}$) ocorrem durante o processo de adsorção. A primeira região linear representa uma difusão instantânea (correspondente a transferência de massa de moléculas de adsorbato do *bulk* para a superfície do adsorvente), acontecendo num intervalo de tempo menor e a segunda região linear representa a difusão intrapartícula no adsorvente, seguida de um “platô” que corresponde ao equilíbrio. Segundo Yadav (2012), a difusão intrapartícula pode ser a etapa que controla a taxa de adsorção se a linha passar pela origem, contudo, os resultados apresentados pela figura 12 demonstram que a difusão intrapartícula não é a etapa limitante dos sistemas estudados, pois as linhas não passam pela origem para todos os sistemas estudados.

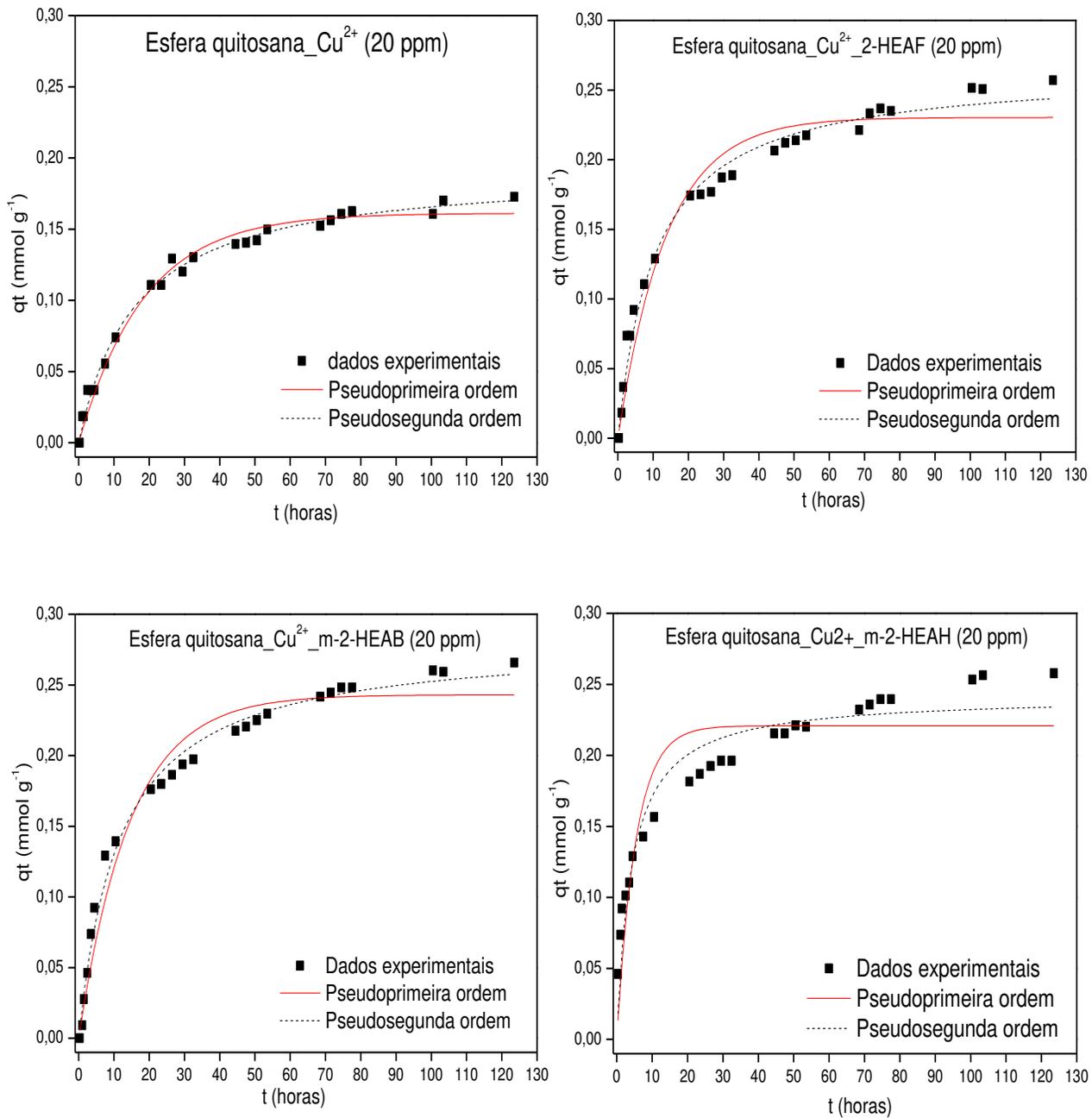


Figura 16 – Ajuste não linear dos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudo segunda ordem para cinética do cobre nos sistemas Esfera quitosana, Esfera quitosana_2-HEAF, Esfera quitosana_m-2-HEAB e Esfera quitosana_m-2-HEAH.

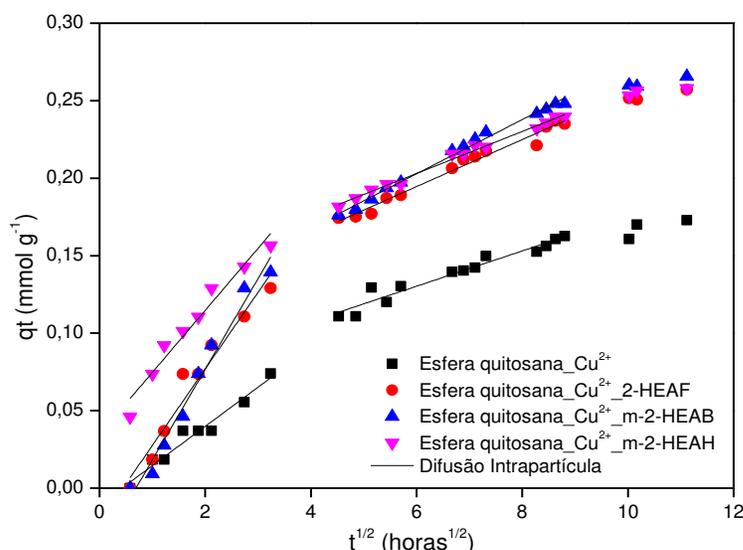


Figura 17: Cinética de adsorção ajustadas ao modelo linear difusão intrapartícula para todos sistemas.

Tabela 2: Constantes da taxa de adsorção para os íons Cu^{2+} e seus respectivos coeficientes de correlação R^2 para os modelos cinéticos de adsorção.

Adsorvente	Concentração (mg/L)	Modelo pseudoprimeira ordem				Modelo pseudosegunda ordem			
		qe (exp. mmol/g)	qe (mod. mmol/g)	k_1 (hora ⁻¹)	R^2	qe (exp. mmol/g)	qe (mod. mmol/g)	k_2 (g/mmol.h)	R^2
Esfera de quitosana_Cu ²⁺	20	0,173	0,161	0,054	0,99	0,173	0,192	0,324	0,99
Esfera de quitosana_Cu ²⁺ _2-HEAF	20	0,257	0,230	0,072	0,98	0,257	0,265	0,354	0,99
Esfera de quitosana_Cu ²⁺ _m-2-HEAB	20	0,266	0,243	0,068	0,98	0,266	0,282	0,304	0,99
Esfera de quitosana_Cu ²⁺ _m-2-HEAH	20	0,258	0,221	0,187	0,91	0,258	0,242	1,001	0,93

Adsorvente	Concentração (mg/L)	Modelo difusão intrapartícula			
		$k_{i,1}$ (mmol/g.h ^{1/2})	R^2_1	$k_{i,2}$ (mmol/g.h ^{1/2})	R^2_2
Esfera de quitosana_Cu ²⁺	20	0,0254	0,99	0,0114	0,94
Esfera de quitosana_Cu ²⁺ _2-HEAF	20	0,0493	0,95	0,0152	0,98
Esfera de quitosana_Cu ²⁺ _m-2-HEAB	20	0,0584	0,97	0,0175	0,99
Esfera de quitosana_Cu ²⁺ _m-2-HEAH	20	0,040	0,95	0,0135	0,99

4.4 - Isotermas de Adsorção

Isotermas de adsorção traçam a capacidade de adsorção, q , versus a concentração residual do metal em solução no equilíbrio (C_{eq}). Esta distribuição de equilíbrio do adsorbato (o íon metálico) entre a fase sólida e a líquida é obtida pela variação dos parâmetros experimentais simétricos (concentração inicial de metal, C_0 ; volume da solução, V ; e a massa de adsorvente, m) (Guibal, 2004).

As isotermas de equilíbrio obtidas para o processo de adsorção de Cu^{2+} , foram ajustadas pelos modelos de Langmuir (Eq. 3) e Freundlich (Eq. 4).

Os resultados estão apresentados em base seca, sendo deste modo, possível fazer uma comparação entre os diferentes materiais sobre a mesma base. Estes experimentos foram todos feitos em pH inicial de ~5,5, o qual não era ajustado ao longo do experimento. Este ajuste de pH não foi feito, visto que a adição de solução de hidróxido de sódio ou ácido nítrico, poderia ser mais prejudicial à adsorção que a variação do pH ao longo do processo.

A figura 18 apresenta as isotermas de adsorção para os sistemas (esfera quitosana e esfera quitosana com o líquido iônico 2-HEAF, m-2-HEAB E m-2-HEAH) a temperatura de 25, 40 e 60 °C, uma análise destas isotermas foi realizada antes da aplicação dos modelos no intuito de se verificar alguns comportamentos, visto que os dados são muitos dispersos. Observando-se os resultados da figura 18 (A), o sistema com o líquido iônico m-2-HEAB a 25 °C apresenta melhores resultados com relação a capacidade de adsorção, em toda faixa de concentração estudada, quando comparado com os outros dois sistemas (esfera quitosana_ Cu^{2+} e esfera quitosana_ Cu^{2+} _2-HEAF). Comparando o sistema contendo o 2-HEAF e o da esfera de quitosana é possível notar que em uma determinada faixa de concentração mais baixa, a presença do líquido iônico melhora a capacidade de adsorção do sistema, porém com o aumento desta concentração é possível verificar que a esfera de quitosana tem um rendimento igual ou superior. Pagnanelli et al. (2002), comenta que a baixa concentração de metal, o adsorbato é adsorvido através de interações específicas, enquanto que a alta concentração de metal a saturação destes sítios específicos leva a um aumento da contribuição do mecanismo de troca iônica.

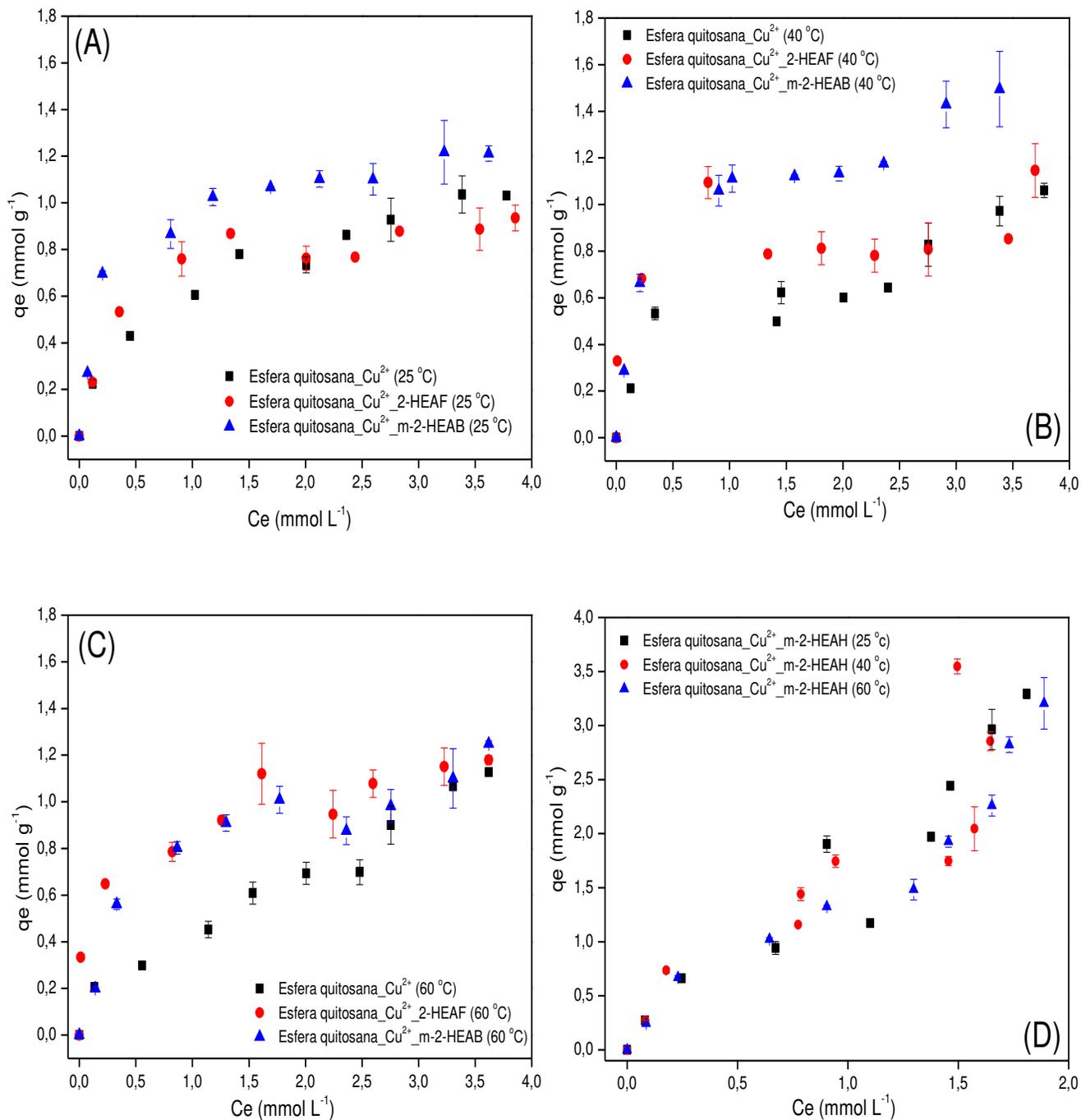


Figura 18: Isothermas de adsorção para os sistemas: esfera de quitosana_ Cu^{2+} , esfera de quitosana_ Cu^{2+} _2-HEAF e esfera de quitosana_ Cu^{2+} _m-2-HEAB à 25 °C (A), mesmos sistemas de A à 40 °C (B), mesmos sistemas de A à 60 °C (C), e esfera de quitosana_ Cu^{2+} _m-2-HEAH à 25, 40 e 60 °C (D).

Isto pode explicar porque em concentrações menores obtiveram-se resultados melhores, onde foi verificado pelas análises de infravermelho que os líquidos iônicos ficam retidos nas esferas, e como cada sistema vai interagir de forma distinta com o íon metálico, como demonstram os resultados de EXAFS, a concentrações mais elevadas gera esta redução.

Analisando o resultado da figura 18 (B) é possível notar que o aumento de temperatura de 25 para 40 °C é favorável para os sistemas com os líquidos iônicos (2-HEAF e m-2-HEAB), gerando um aumento em sua capacidade de adsorção. Para concentrações mais baixas, o sistema com o 2-HEAF tem resultados semelhantes aos do sistema que tem o m-2-HEAB, porém com o aumento da concentração o segundo acaba tendo um desempenho melhor. Com relação ao sistema constituído somente pela esfera de quitosana, o aumento de temperatura para 40 °C não influenciou basicamente na capacidade de adsorção, tendo resultado semelhante ao de 25 °C. Esta figura parece indicar uma mistura de mecanismos sobretudo, de uma região linear abaixo de 1,5 mmol/L e outra, mais constante, acima desse valor de C_e . Pode ocorrer, na verdade, o envolvimento de múltiplos mecanismos que preponderam um sobre os outros, dependendo da C_e .

Para a figura 18 (C), que corresponde a temperatura de 60 °C, observa-se que o sistema com o líquido iônico m-2-HEAB tem uma redução em sua capacidade de adsorção, apresentando resultado semelhante ao de 25 °C. Nota-se que para o sistema de esfera de quitosana esta variação de temperatura foi pouco significativa para os valores de capacidade de adsorção. O sistema que apresentou melhores resultados relacionados a capacidade em função do aumento de temperatura foi o sistema com o 2-HEAF, que para a temperatura de 60 °C, tem-se resultados melhores em alguns pontos de concentração específicos demonstrados no gráfico.

A figura 18 (D), apresenta os resultados para o sistema com o líquido iônico m-2-HEAH para as temperaturas de 25, 40 e 60 °C. Nota-se que o comportamento deste sistema é distinto em relação aos sistemas citados anteriormente, apresentando uma isoterma diferente. Este comportamento de isoterma está relacionado a um acontecimento “independente”, que é uma forte e rápida interação entre o líquido iônico excedente (que não está na matriz adsorvente) e os íons metálicos em solução formando um complexo que precipita e se fixa na parede do frasco. Este comportamento é visível em concentrações acima de 100 mg L⁻¹ (ppm) e pode ser visualizado na figura 19. É possível observar que a variação de temperatura não gera grandes alterações nos resultados de capacidade de adsorção, sendo para este sistema obtido as maiores

capacidades, gerado pela contribuição da adsorção no sistema esfera_Cu²⁺_m-2-HEAH e da complexação no sistema m-2-HEAH_Cu²⁺.

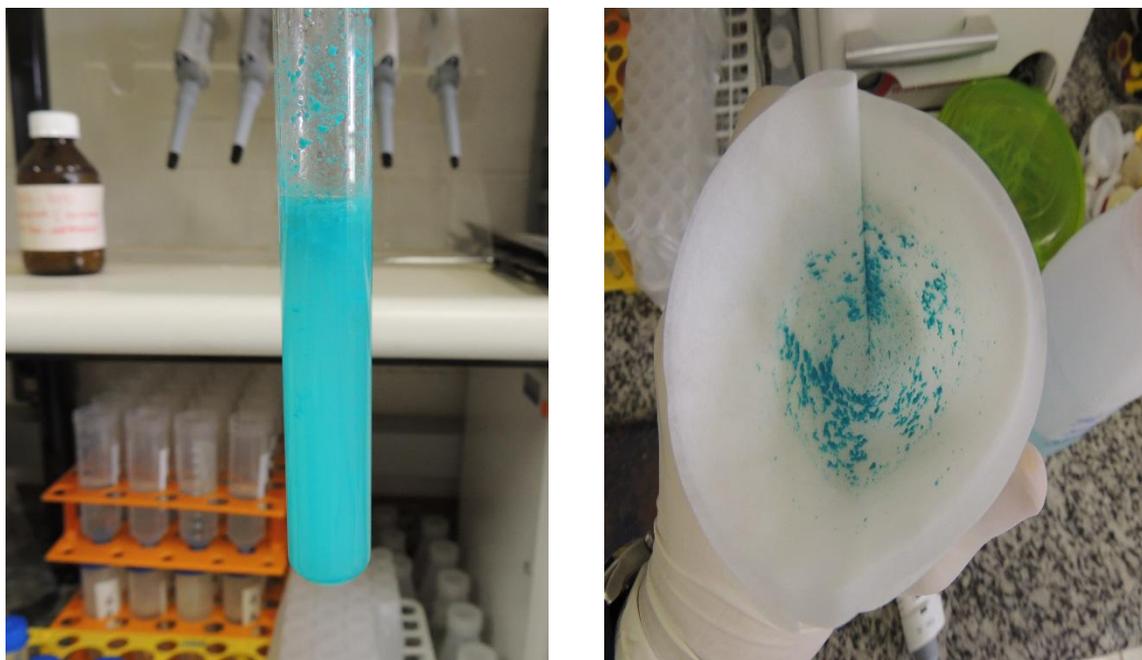


Figura 19: Precipitado formado entre o líquido iônico m-2-HEAH e o íons cobre(II).

Uma forma de avaliar o comportamento dos sistemas quanto a eficiência na adsorção é pela porcentagem de remoção dos íons metálicos da solução. A figura 20 apresenta os resultados de porcentagem de remoção em função da concentração inicial a temperaturas de 25, 40 e 60 °C para os sistemas de esferas de quitosana e esferas de quitosana contendo os líquidos iônicos (2-HEAF, m-2-HEAB e m-2-HEAH), pelos resultados é possível notar que o comportamento está de acordo com os resultados das isotermas apresentados anteriormente. Nota-se que para o sistema que contém o líquido iônico m-2-HEAH, a faixa de porcentagem de remoção está entre 50-80% em todas as condições de temperatura e concentração estudada. Isto denota um comportamento distinto dos demais sistemas, em que mesmo com o aumento da concentração, o sistema mantém a faixa de porcentagem de remoção, evidenciando a contribuição de um fator externo para concentrações mais elevadas que é a formação do complexo metal-líquido iônico.

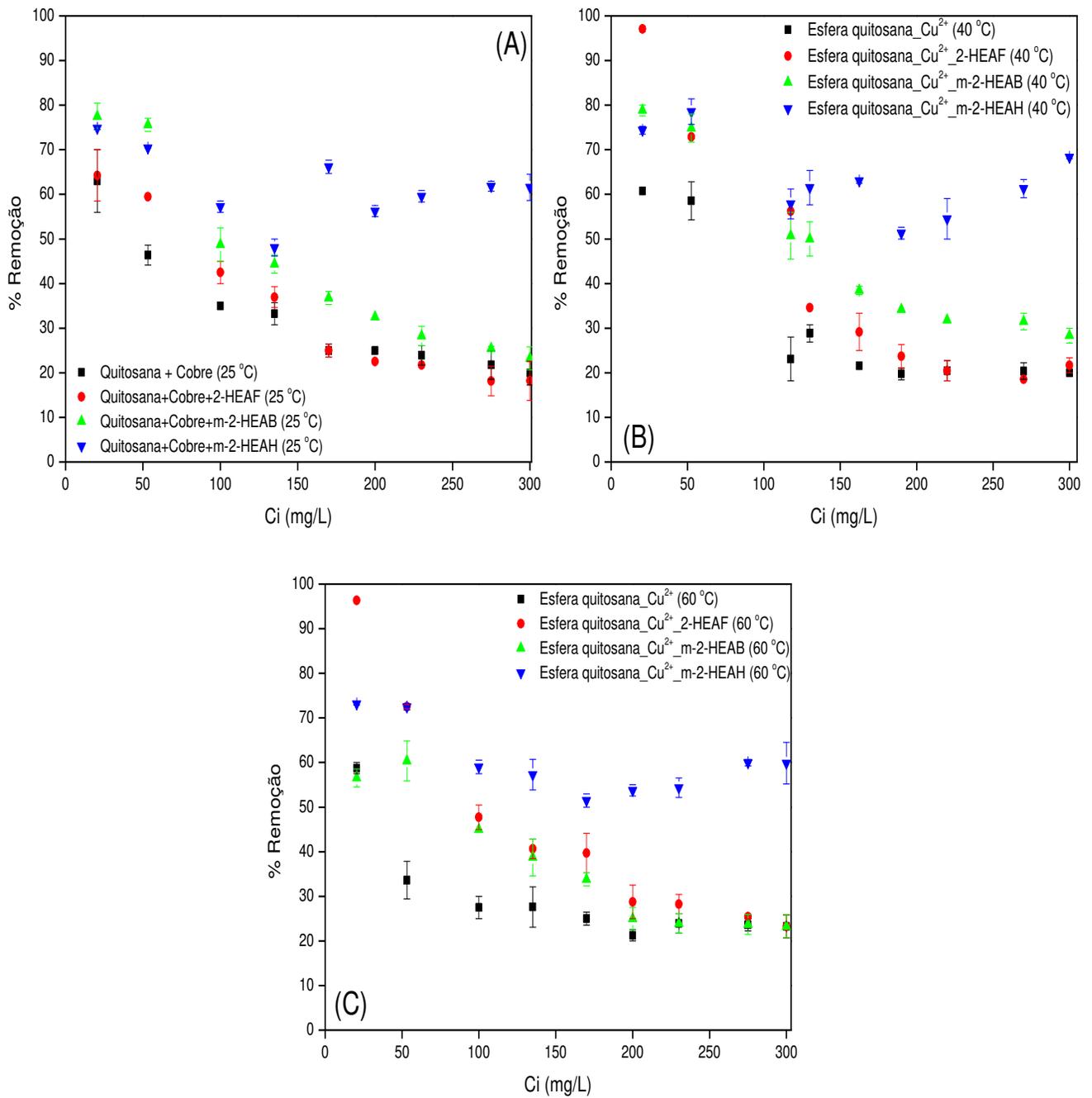


Figura 20: Porcentagem de remoção: esfera de quitosana_Cu²⁺, esfera de quitosana_Cu²⁺_2-HEAF, esfera de quitosana_Cu²⁺_m-2-HEAB e esfera de quitosana_Cu²⁺_m-2-HEAH à 25 °C (A), mesmos sistemas à 40 °C (B), mesmos sistemas à 60 °C (C).

O sistema com o líquido iônico m-2-HEAB (figura 20) apresenta os melhores resultados para as temperaturas de 25 e 40 °C, demonstrando uma eficiência de remoção de até 80% a concentrações mais baixas, porém quando submetido a temperatura de 60 °C, observa-se uma perda da capacidade de remoção, demonstrando que a esta temperatura o sistema é desfavorecido.

Nota-se que conforme a concentração vai aumentando, a capacidade de remoção vai diminuindo, este comportamento é observado para esferas de quitosana e os sistema com os líquidos iônicos 2-HEAF e m-2-HEAB, este fato é explicado pelo excesso de íons metálicos na solução e a ocupação dos sítios de adsorção.

Analisando os resultados da figura 20 para o sistema com o 2-HEAF é possível notar que há um aumento da capacidade de remoção em função do aumento da temperatura. Observa-se que para as temperaturas de 40 e 60 °C, a uma concentração inicial de aproximadamente 20 mg.L⁻¹, o sistema apresenta uma capacidade de remoção de até 97%, evidenciando a eficiência deste sistema para os íons cobre.

4.4.1 - Estudo do Comportamento dos Líquidos Iônicos na Presença de Íons Cobre (II)

Realizaram-se testes com os líquidos iônicos 2-HEAF, m-2-HEAB e m-2-HEAH (um volume de 100 µL) na presença de íons cobre(II) (um volume de 25 mL de solução) nas concentrações de 20, 100 e 200 mg.L⁻¹ a uma temperatura de 25 °C. Os resultados estão dispostos na figura 22, que apresenta a porcentagem de remoção (%) em função da concentração de equilíbrio (C_e mmol.L⁻¹).

A figura 22 (A e B) apresenta os resultados do líquido iônico 2-HEAF e m-2-HEAB, da esfera de quitosana e da esfera de quitosana com os líquidos iônicos 2-HEAF e m-2-HEAB inserido, em contato com os íons Cu²⁺. É possível notar que a porcentagem de remoção do íon metálico pelo líquido iônico, a baixas concentrações, é mais considerável do que a uma concentração mais elevada, resultados compatíveis com as isotermas obtidas, isto indica que o líquido iônico interage com o metal e que esta interação pode ocorrer via mecanismos distintos. Mezger et al. (2008), estudou a estrutura de [BMIM]⁺[PF₆]⁻ próximo a interface sólido/líquido e concluiu que a ordenação interfacial é dominada pelas mesmas interações eletrostáticas íon - íon dominantes na correlação *bulk*, com ligações hidrogênio e interações de dispersão que desempenham um menor papel. Segundo Lo et al. (1983) & Rydberg et al. (1992), geralmente a

extração de metal usando solventes orgânico molecular se procede via mecanismo par iônico, entretanto resultados anteriores afirmam que a extração de metal usando líquidos iônicos pode envolver mecanismo de troca iônica.

O comportamento do líquido iônico m-2-HEAH para remoção do metal demonstra ser diferente do 2-HEAF e do m-2-HEAB, apresentando um maior valor, aproximadamente 40% de remoção, para concentrações mais elevadas, evidenciando uma interação com o íon metálico cobre(II) mais intenso. O sistema que contem este líquido iônico, nos estudos de isoterma, apresentou resultados distintos não demonstrando um platô de saturação.

A figura 21 apresenta uma comparação para os três líquidos iônicos na presença de solução de cobre (1000 mg.L^{-1}) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Nota-se que, mesmo em uma concentração elevada não se tem alterações visíveis para o 2-HEAF e o m-2-HEAF (figura 21 A e B) ao serem adicionados na solução metálica, porém é evidente a formação de um complexo do metal com o líquido iônico m-2-HEAH, demonstrando possíveis diferenças nos mecanismos de interação com o metal em virtude das características e propriedades de cada líquido iônico.

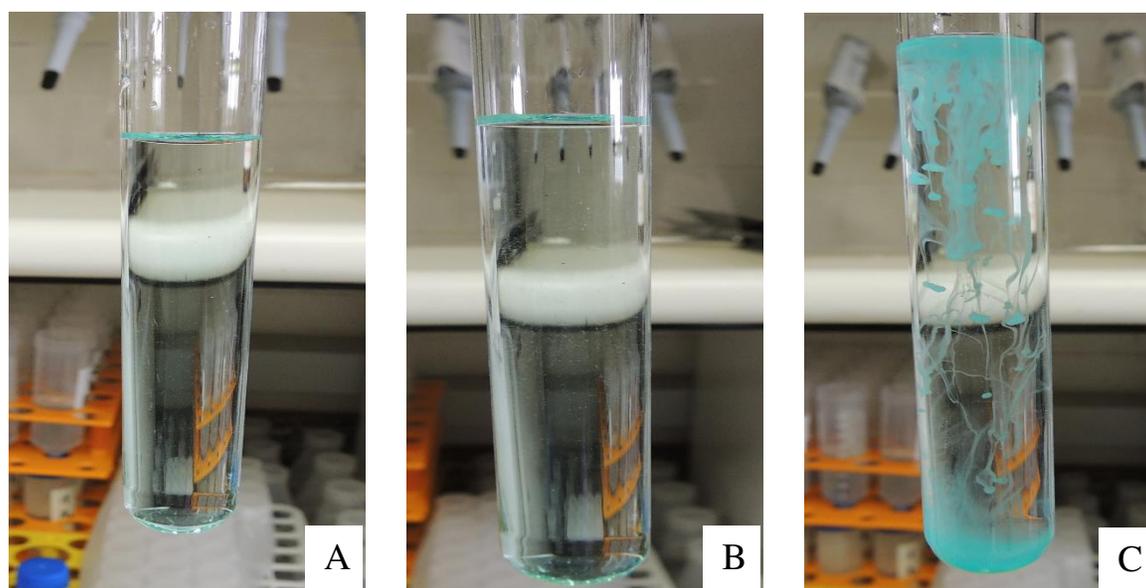


Figura 21: Comparação da interação do íon metálico (1000 mg L^{-1}) com os líquidos iônicos a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, (A) 2-HEAF_ Cu^{2+} , (B) m-2-HEAB_ Cu^{2+} , (C) m-2-HEAH_ Cu^{2+} .

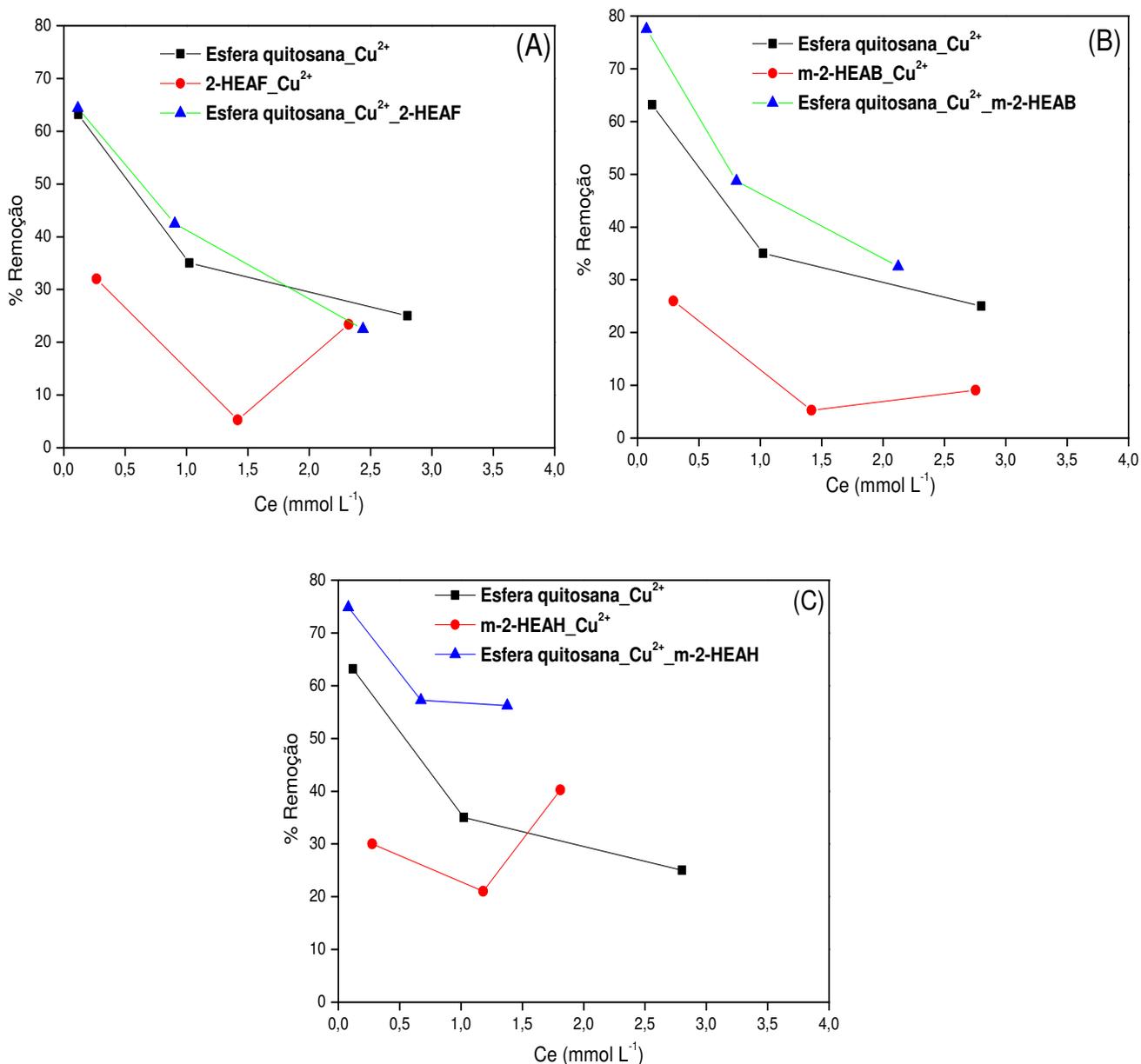


Figura 22: Comparação dos sistemas em % de Remoção, (A) Esfera quitosana_Cu²⁺; 2-HEAF_Cu²⁺; Esfera quitosana_Cu²⁺_2-HEAF, (B) Esfera quitosana_Cu²⁺; m-2-HEAB_Cu²⁺; Esfera quitosana_Cu²⁺_m-2-HEAB e (C) Esfera quitosana_Cu²⁺; m-2-HEAH_Cu²⁺; Esfera quitosana_Cu²⁺_m-2-HEAH.

Analisando-se todos os sistemas, observa-se que há uma contribuição real do líquido iônico no aumento da capacidade de adsorção das esferas de quitosana na qual foram adicionados, fica evidente que todos interagem com o metal de formas distintas e que a

concentração pode ser um fator limitante ou favorável para interação com o metal. Porém, se deve considerar que cada sistema tem suas particularidades, onde a inserção de materiais diferentes (quitosana, líquidos iônicos, cobre(II)) gera condições de atuação diferentes, onde um líquido iônico que pode capturar metal via mecanismo de troca iônica ou par iônico, em sistemas com quitosana pode gerar nos centros adsorptivos quelatos diferentes daqueles apresentados pela quitosana e cobre (II) ou uma somatória de sistemas de quelação e troca iônica ou par iônico.

4.4.2 - Isoterma de Adsorção de Langmuir

A isoterma de Langmuir determina que a adsorção ocorre a sítios homogêneos específicos, assumindo que acontece uma adsorção monocamada e ocorrendo adsorção máxima quando as moléculas adsorvidas na superfície do adsorvente forma uma camada saturada (Unlu and Ersoz, 2006).

Tabela 3: Constantes das isotermas de Langmuir e Freundlich e coeficientes de correlação para a adsorção de Cu^{2+} .

Adsorvente	Temperatura	Modelo Langmuir				Modelo Freundlich		
		Qmax (mmol g ⁻¹)	b (L mmol ⁻¹)	R _L	R ²	K _F (mmol ^{1-1/n} g ⁻¹ l ^{1/n})	1/n	R ²
Esfera de quitosana_Cu ²⁺	25 °C	1,252	1,037	0,170	0,99	0,603	0,420	0,99
	40 °C	1,144	0,917	0,188	0,90	0,529	0,433	0,94
	60 °C	3,124	0,147	0,590	0,98	0,432	0,716	0,99
Esfera de quitosana_Cu ²⁺ _2-HEAF	25 °C	0,956	3,447	0,058	0,99	0,666	0,260	0,96
	40 °C	0,889	53,174	0,004	0,92	0,804	0,135	0,91
	60 °C	1,143	5,264	0,039	0,95	0,880	0,219	0,99
Esfera de quitosana_Cu ²⁺ _m-2-HEAB	25 °C	1,226	4,662	0,043	0,99	0,897	0,264	0,98
	40 °C	1,441	3,381	0,059	0,98	0,991	0,315	0,98
	60 °C	1,257	1,948	0,098	0,98	0,747	0,353	0,97
Esfera de quitosana_Cu ²⁺ _m-2-HEAH	25 °C	103,330	0,016	0,928	0,96	1,586	1,134	0,96
	40 °C	13,050	0,157	0,574	0,90	1,782	0,803	0,90
	60 °C	91,640	0,017	0,927	0,97	1,427	1,098	0,97

Os valores da capacidade máxima de adsorção (Q_{max}), da constante de adsorção de Langmuir (b) e dos coeficientes de correlação (R^2), obtidos pelo método dos mínimos quadrados, são mostrados na Tabela 3. Estes valores foram obtidos por regressão não linear utilizando o software Origin 8.5.

Analisando-se a constante de adsorção de Langmuir (b), observa-se que para o sistema constituído pela esfera de quitosana e o sistema com o m-2-HEAB, o seu valor tende a diminuir com o aumento da temperatura. Sendo b influenciado pela temperatura, esta redução indica que a força de interação entre adsorvente/adsorbato diminui.

Observa-se que o sistema que contém o líquido iônico 2-HEAF apresenta os maiores valores da constante de Langmuir (b) em comparação com os outros sistemas e que o aumento da temperatura gera um aumento de b , demonstrando um valor expressivo na temperatura de 40 °C, avaliando este resultado juntamente com o valor obtido pela constante adimensional (R_L) é possível afirmar que este sistema tem uma isoterma irreversível para os íons Cobre. Segundo Guibal et al. (1999), um alto valor de b está refletido no declive inicial acentuado da isoterma de adsorção, indicando alta afinidade para o adsorbato.

O modelo de Langmuir para os sistemas de esferas de quitosana e os com o 2-HEAF e o m-2-HEAH inserido, apesar de apresentarem valores de $R^2 > 0,90$, não apresentam um bom ajuste para os valores de Q_{max} , pois não refletem o comportamento observado nos dados experimentais. Para o sistema de esfera de quitosana, esta incoerência é observado para a isoterma a temperatura de 60 °C, apresentando um valor de Q_{max} muito maior que o valor experimental, isto acontece devido à ausência do platô de saturação na isoterma (figura 23 c), isto também ocorre para o sistema com o m-2-HEAH, em toda faixa de temperatura estudada, onde a ausência de um platô de saturação impede o ajuste adequado do modelo de Langmuir. Para o segundo sistema (com o 2-HEAF) isto acontece devido a dispersividade dos dados (figura 24), em que o modelo não engloba os dados mais afastados de seu ajuste.

Apesar do sistema constituído da esfera de quitosana não ter apresentado um bom ajuste para o modelo de Langmuir para a temperatura de 60 °C, baseado nos resultados de cinética e dos parâmetros termodinâmicos, que indicam a quimissorção como o processo que controla este sistema e que o sistema com o líquido iônico -2-HEAB teve um bom ajuste dos dados, apresentando bons coeficiente de correlação com os dados experimentais de equilíbrio de

adsorção para os íons metálicos, conclui-se que Langmuir se adequa a ambos sistemas, sugerindo adsorção homogênea, que significa uma adsorção monocamada, (Justi et al. 2005).

Segundo Yadav et al. 2012, o valor de R_L indica se a isoterma pode ser não favorável ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$), favorável ($0 < R_L < 1$) ou irreversível ($R_L = 0$). Pelos resultados obtidos de R_L , todos os sistemas tem uma isoterma favorável, sendo que os sistemas com os líquidos iônicos 2-HEAF e m-2-HEAB apresentam valores baixos tendendo a irreversibilidade e que o aumento da temperatura influencia a isoterma para uma tendência não favorável para o sistemas esferas de quitosana.

4.4.3 - Isoterma de Adsorção de Freundlich

O modelo de isoterma de Freundlich pode ser usado para descrever a adsorção em superfícies heterogêneas, bem como uma adsorção multicamada. 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, (Ewecharoen et al. 2008). Por descrever processos de adsorção em superfícies heterogêneas, considera-se que os sítios de adsorção possuem energias de adsorção diferentes, que apresentam variação em função da cobertura da superfície (Walker, 2001).

Os valores das constantes empíricas de Freundlich K_f e n e dos coeficientes de correlação (R^2), obtidos pelo método dos mínimos quadrados, são mostrados na tabela 3. Estes valores foram obtidos por regressão não linear utilizando o software Origin 8.5.

Observa-se que os valores de $1/n$ (tabela 3) para o sistema com o 2-HEAF apresenta valores menores que 1, indicando uma superfície mais heterogênea, para o sistema com o m-2-HEAH, os valores de $1/n$ são maiores que 1 nas temperaturas de 25 e 60 °C, supondo uma superfície com sítios de ligação mais homogêneo. Segundo Chen et al. (2007), um pequeno valor $1/n$ indica uma superfície mais heterogênea, enquanto um valor próximo ou igual a 1 indica que o adsorvente tem relativamente mais sítios de ligações homogêneas.

Baseado nos resultados de K_f e R^2 da tabela 3, os sistemas com os líquidos iônicos 2-HEAF e m-2-HEAH foram melhores ajustados pelo modelo Freundlich, isto é compreensível uma vez que este modelo não leva em consideração a saturação do sistema. De acordo com Ngah (2010), este modelo é uma equação empírica adequada para uma faixa de alta e média

concentração. No entanto, esta isoterma não é adequada para faixas de concentrações baixas, não cumprindo a lei de Henry. Desta forma, sendo o modelo de Freundlich mais adequado aos dois sistemas, conclui-se que se tem uma adsorção multicamada e uma superfície energeticamente heterogênea.

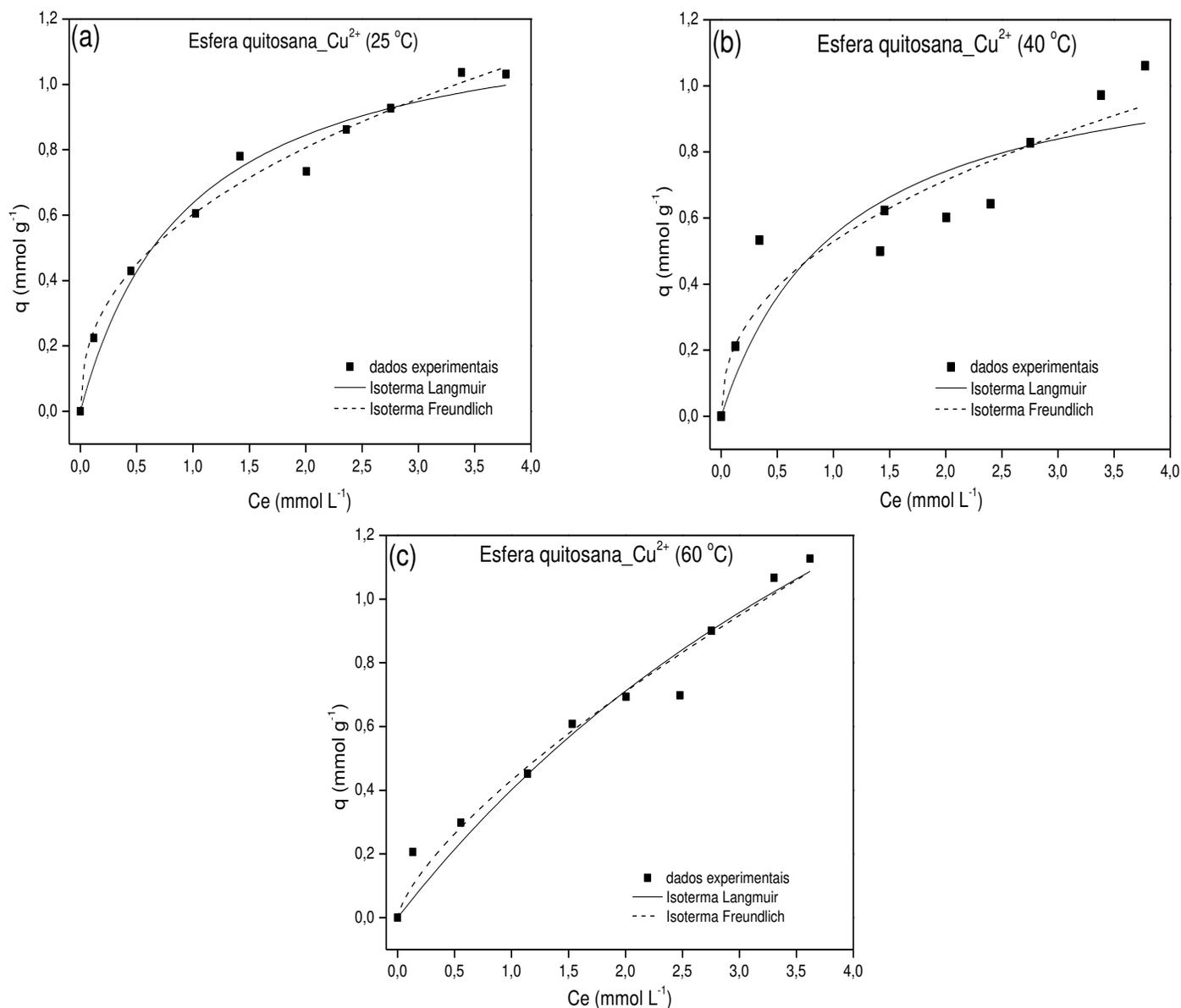


Figura 23: Regressão não linear do modelo de Langmuir e Freundlich para o equilíbrio da remoção de íons Cobre(II) sobre a esfera de quitosana a 25 °C (A), 40 °C (B) e 60 °C (C).

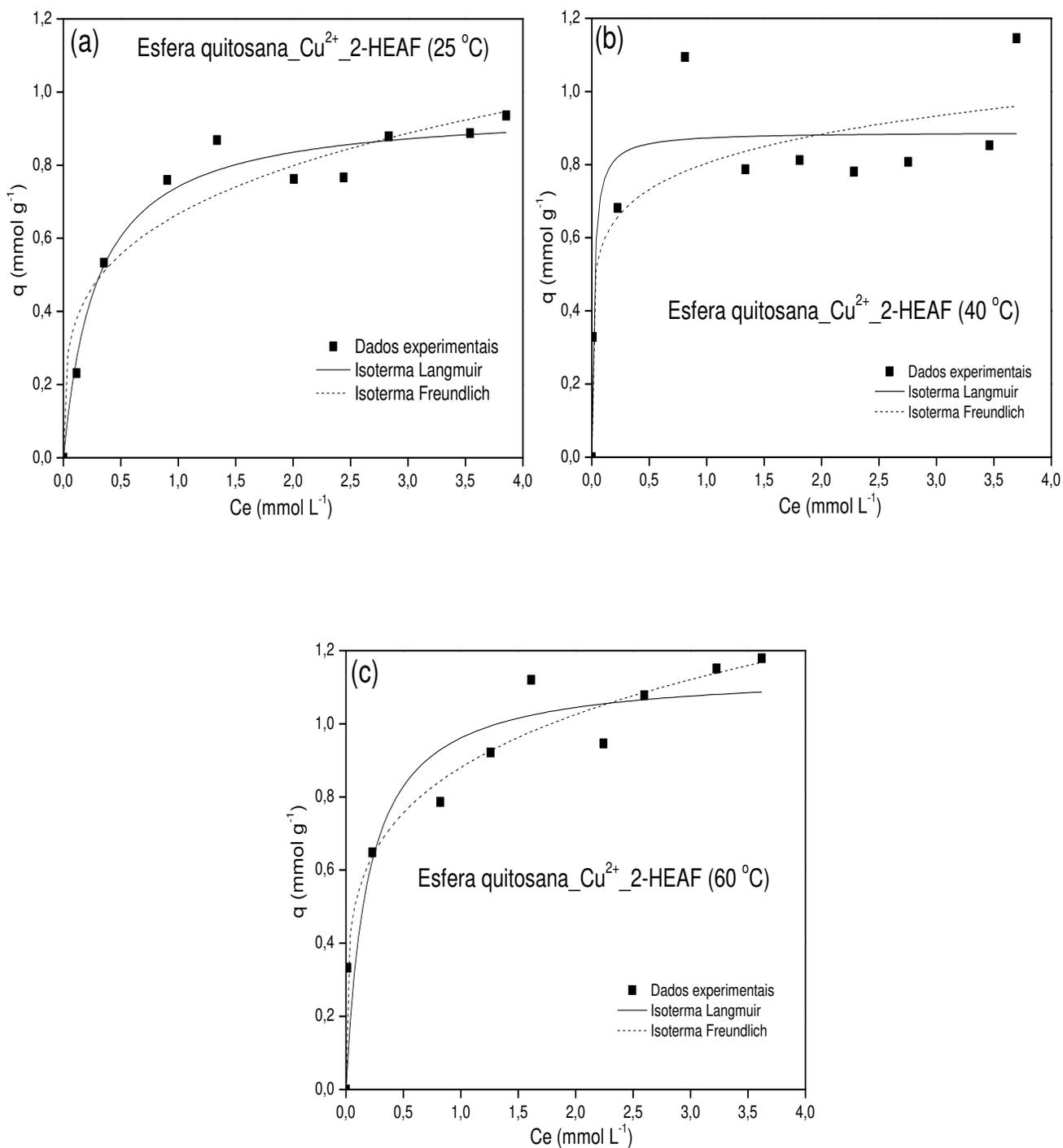


Figura 24: Regressão não linear do modelo de Langmuir e Freundlich para o equilíbrio da remoção de íons Cobre(II) para o sistema de esfera quitosana_Cu²⁺_2-HEAF a 25 °C (A), 40 °C (B) e 60 °C (C).

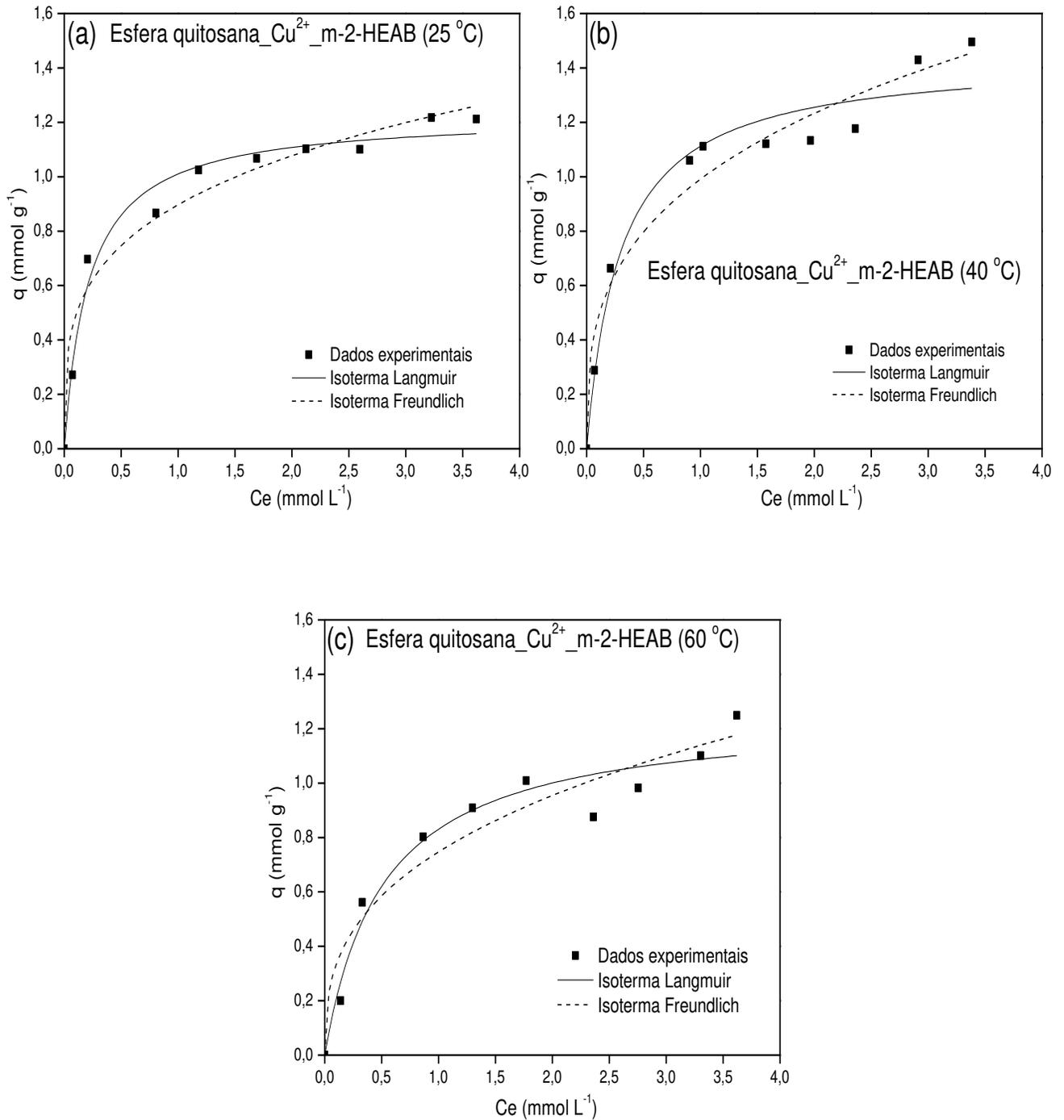


Figura 25: Regressão não linear do modelo de Langmuir e Freundlich para o equilíbrio da remoção de íons Cobre(II) para o sistema de esfera quitosana_Cu²⁺_m-2-HEAB a 25 °C (A), 40 °C (B) e 60 °C (C).

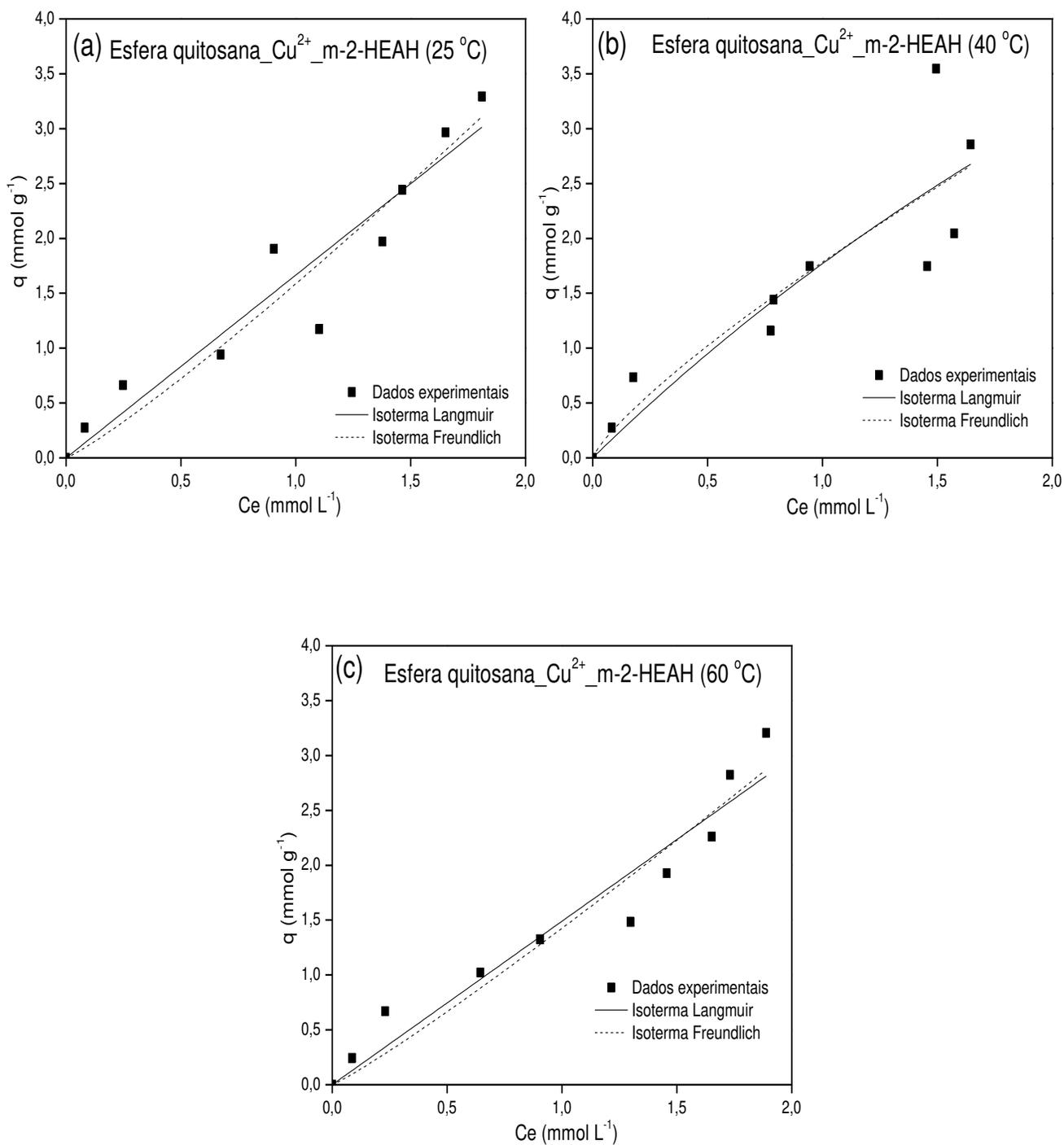


Figura 26: Regressão não linear do modelo de Langmuir e Freundlich para o equilíbrio da remoção de íons Cobre(II) para o sistema de esfera quitosana_ Cu^{2+} _m-2-HEAH a 25 °C (A), 40 °C (B) e 60 °C (C).

4.4.4 - Parâmetros Termodinâmicos

Os resultados mais importantes envolvidos na investigação do fenômeno de adsorção são as isotermas de adsorção e cinética, as características de interface, as interações adsorbato-adsorvente e também a termoquímica de adsorção. Em particular, as características de um sistema adsorptivo pode ser expresso em parâmetros termodinâmicos tal como ΔG° (mudança de energia livre de Gibbs), ΔH° (mudança de entalpia) e ΔS° (mudança de entropia). A avaliação destes parâmetros dá uma visão dos possíveis mecanismos da adsorção (Crini e Badot, 2008). Foram obtidos dados de equilíbrio em sistema de banho finito, nas temperaturas de 25 °C, 40 °C e 60 °C. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram utilizados para descrever o equilíbrio da remoção dos íons cobre para os sistemas. Para o cálculos dos parâmetros termodinâmicos fez-se uso das equações da tabela 1.

A figura 27 mostra o gráfico de $\ln(b)$ versus $1/T$, para o processo de remoção do cobre pelos sistemas estudados, em que ΔH° e ΔS° foram calculados a partir da inclinação e interseção da reta, respectivamente. É importante ressaltar que a constante de equilíbrio (b) obtida pelo modelo de Langmuir para cada temperatura foi utilizada para o cálculo de ΔG° .

Os valores calculados dos parâmetros termodinâmicos estão apresentados na tabela 4. Os valores de ΔG° encontrados (tabela 4), para o processo de adsorção de íons cobre nos sistemas com e sem líquidos iônicos, são negativos. Segundo a termodinâmica (Nghah, 2010), valores negativos de ΔG° indicam a natureza espontânea da reação. De acordo com Crini e Badot (2008), um valor mais negativo de ΔG° a altas temperaturas, implica uma maior força motriz para a adsorção a altas temperaturas.

Para o sistema esfera de quitosana_ Cu^{2+} , obteve-se uma valor de ΔS° negativo, isto indica que houve uma mudança de um estágio mais aleatório para um estágio mais ordenado (na superfície do adsorvente), um resultado semelhante foi obtido por Crini e Badot (2008), onde eles observaram que uma mudança de um estágio mais aleatório (em solução) para um estágio mais ordenado (na superfície do adsorvente) para moléculas de corante, apresentou um sinal negativo para mudança de entropia de adsorção. Um valor positivo para mudança de entropia de adsorção reflete um aumento da aleatoriedade na interface sólido/solução durante o processo de adsorção (Nghah and Hanafiah, 2008). O sinal de ΔS° pode indicar a direção do processo, para adsorção ($+\Delta S^\circ$) e para dessorção ($-\Delta S^\circ$).

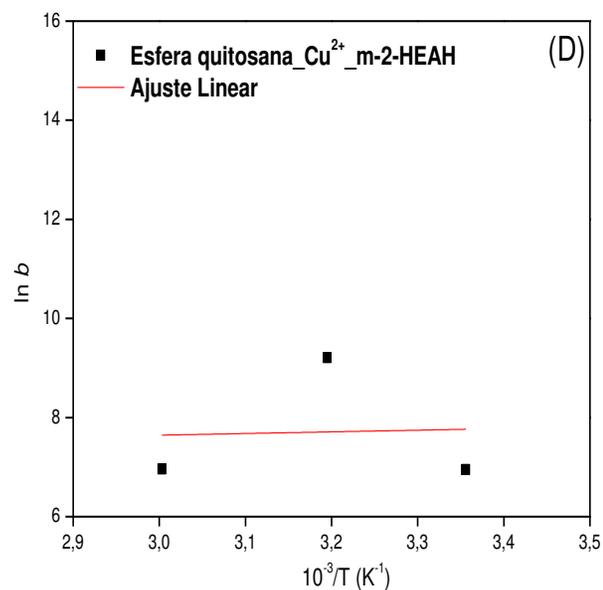
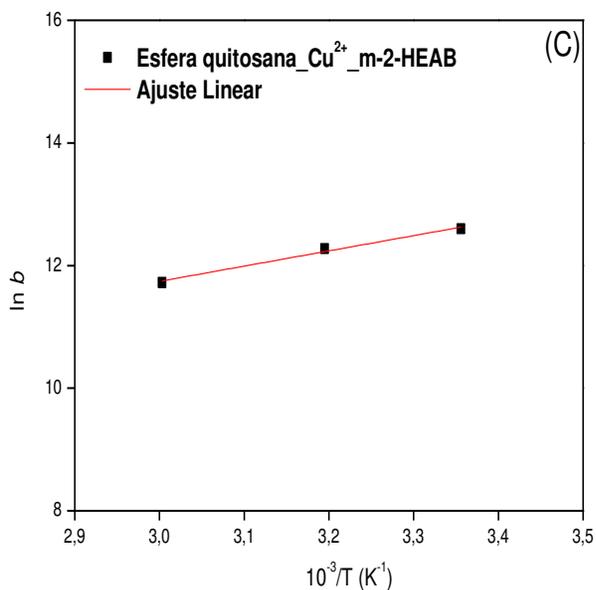
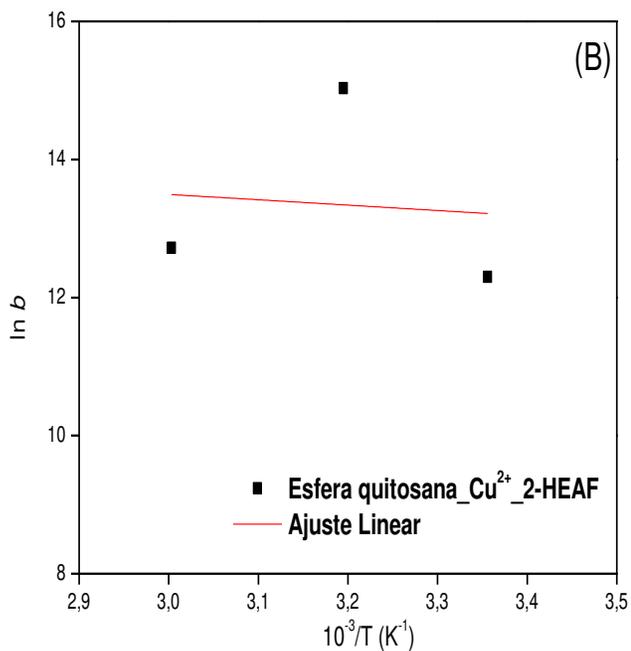
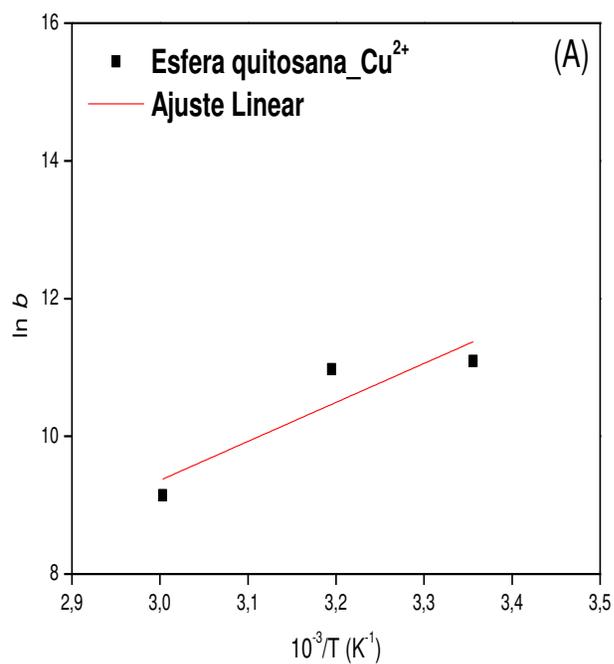


Figura 27: ajuste linear de $\ln (b)$ versus $1/T$ para estimar os parâmetros termodinâmicos para a adsorção de $Cu(II)$ em esferas quitosana_ Cu^{2+} (A), esferas quitosana_ Cu^{2+} _2-HEAF (B), esferas quitosana_ Cu^{2+} _m-2-HEAB (C), esferas quitosana_ Cu^{2+} _m-2-HEAH (D).

Observa-se que os resultados de ΔH° (tabela 4), para o sistema contendo o líquido iônico 2-HEAF apresenta um valor positivo, mas isto pode ser um erro devido ao ajuste pobre dos dados experimentais. Para os demais sistemas (com exceção do ajuste do m-2-HEAH, que também se mostrou não confiável), o valor de ΔH° é negativo, indicando uma natureza exotérmica para o processo de adsorção Segundo Crini e Badot (2008), tipicamente, ΔH° para a faixa de adsorção física é de -4 a -40 KJ/mol, em comparação com a de adsorção química que varia de -40 a -800 KJ/mol. Baseado nos resultados da tabela 4, o sistema esfera de quitosana_Cu²⁺ é um processo de quimissorção.

Tabela 4: Parâmetros termodinâmicos para adsorção de Cu²⁺.

Adsorvente	Temperatura (°C)	Parâmetros Termodinâmicos			R ²
		ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔS° (kJ mol ⁻¹)	
Esfera de quitosana_Cu ²⁺	25 °C	-28,179	-47,046	-0,063	0,84
	40 °C	-27,229			
	60 °C	-25,963			
Esfera de quitosana_Cu ²⁺ _2-HEAF	25 °C	-32,746	6,469	0,132	0,01
	40 °C	-34,720			
	60 °C	-37,352			
Esfera de quitosana_Cu ²⁺ _m-2-HEAB	25 °C	-31,283	-20,674	0,036	0,99
	40 °C	-31,817			
	60 °C	-32,529			
Esfera de quitosana_Cu ²⁺ _m-2-HEAH	25 °C	-19,242	-2,795	0,055	0,002
	40 °C	-20,069			
	60 °C	-21,173			

4.5 - Espectroscopia de FTIR-ATR

Os espectros de FTIR-ATR para os sistemas antes e após a adsorção de íons cobre, com e sem a incorporação de líquidos iônicos, são apresentados nas figuras 28, 29 e 30. O espectro da esfera de quitosana (fig. 28a) exibe uma banda forte e larga em torno de 3370 cm^{-1} com um ombro a 3300 cm^{-1} resultante da sobreposição dos estiramentos vibracionais de grupos funcionais O-H e N-H envolvidos em ligações hidrogênio (Rao, 1963). Mostra as bandas de absorção características a 1655 cm^{-1} (amida I), 1580 cm^{-1} (amida II) e 1370 cm^{-1} (estiramento $-\text{CH}_2$) (Smitha, 2005). As bandas de absorção a 1160 cm^{-1} (estiramento antissimétrico da ponte C-O-C), 1075 e 1040 cm^{-1} (vibrações esqueléticas envolvendo o estiramento C-O) são características da estrutura dos sacarídeos (Nawawi, 1997). Segundo (Czubenko 2009), bandas a 2920 , 2880 , 1480 , 1370 e 1260 cm^{-1} pertencem às vibrações simétricas e antissimétricas do CH_2 do anel do carboidrato. Comparando-se os sistemas da fig. 23a é possível observar mudanças nos espectros apresentados, uma primeira modificação é observada no deslocamento da banda de 3370 e do ombro a 3300 cm^{-1} (a1) para 3280 e o ombro a 3075 cm^{-1} (a2), apresentando um aumento na intensidade de absorção, isto pode refletir um acréscimo em estiramentos O-H disponíveis. Uma segunda modificação observada é relativa as vibrações simétricas e antissimétricas do CH_2 , nos valores de 2920 e 2880 cm^{-1} , onde a intensidade da absorção para (a2) é superior em comparação com (a1), podendo indicar um aumento destes estiramentos (CH_2) no sistema com o 2-HEAF adicionado. Este fato pode ser confirmado pelo aumento da intensidade de outras bandas relacionadas ao estiramento CH_2 (1375 e 1260 cm^{-1}).

As bandas de absorção a 1655 e 1580 cm^{-1} para o sistema (fig. 28A1) (relacionadas a amida I e amida II, respectivamente), apresentam um deslocamento para 1660 cm^{-1} no sistema (fig. 28A2) e mudanças na intensidade de absorção, exibindo um aumento significativo. Segundo Guibal (1999), na faixa de 1800 - 1600 cm^{-1} , novas bandas aparecem, possivelmente devido a modificações químicas da quitosana resultante de reações com, por exemplo, aldeídos ou ácidos carboxílicos.

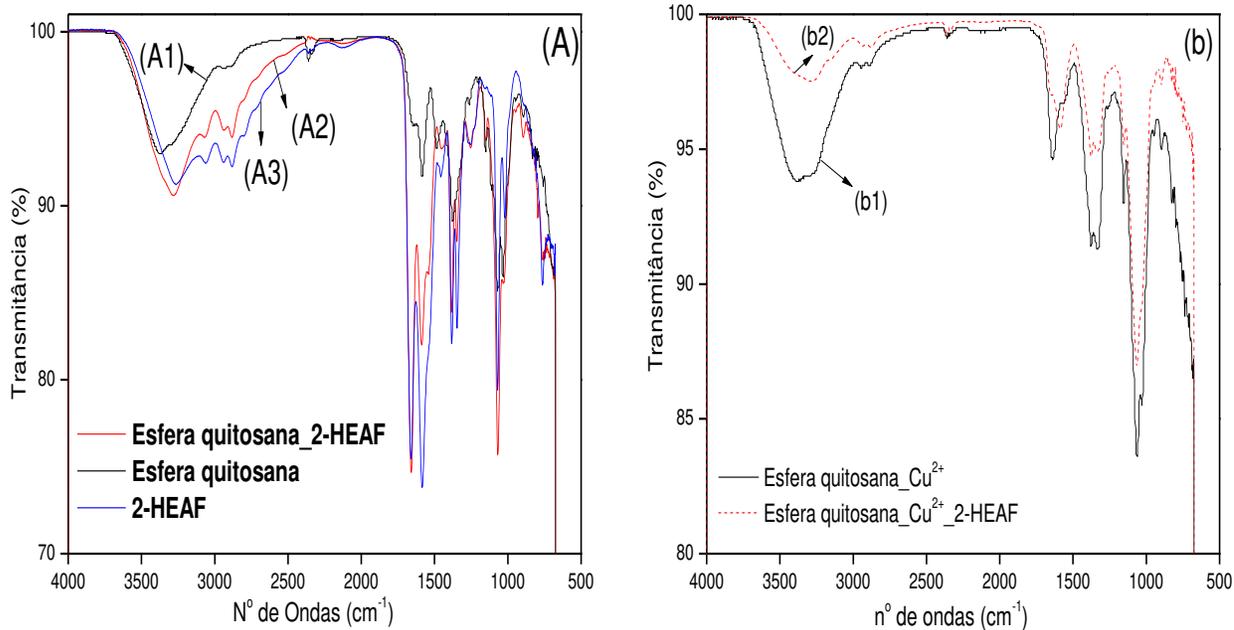


Figura 28 - Espectros de FTIR-ATR antes da adsorção (a) e após a adsorção de íons cobre (b).

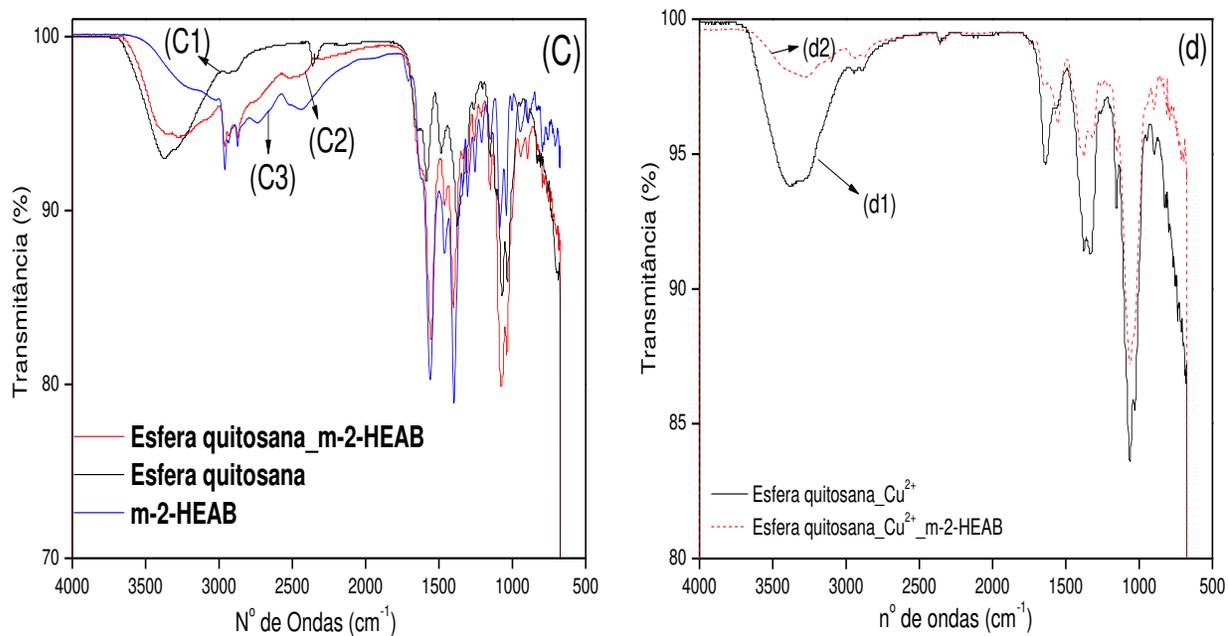


Figura 29 - Espectros de FTIR-ATR antes da adsorção (c) e após a adsorção de íons cobre (d).

A figura 28 B apresenta os sistemas após a adsorção de íons cobre, é possível observar que a “ação” dos íons metálicos é muito mais intensa nas esferas de quitosana com a presença do líquido iônico 2-HEAF (fig. 28 B2), demonstrando uma diminuição na intensidade das bandas na faixa de 4000-2000 cm^{-1} . De acordo com Guibal (1999), estas bandas não são indicativos significantes para a identificação de mecanismos de sorção de metal. As partes mais significantes do espectro em termos de sorção do íon metálico está localizado em duas regiões entre 1800-1300 cm^{-1} (bandas de absorção amina/amida ou éster/carboxil) e a 1000-700 cm^{-1} (bandas de absorção do Mo-O). Contudo, os resultados apontam uma participação efetiva, na adsorção do metal, destes grupos presentes neste intervalo para os sistemas com líquidos iônicos, indicando uma possível modificação no mecanismo de interação com os íons cobre.

Os espectros de FTIR-ATR para os sistemas de esferas de quitosana e esferas de quitosana com o líquido iônico butirato de n-metil-2-hidroxietilamônio, antes e após a adsorção de íons cobre são apresentados na figura 29 (C) e (D). Nota-se uma diminuição da intensidade das bandas a 3380 e 3275 cm^{-1} para o sistema (c2), indicando que ligações hidrogênio foram extintas. Em um estudo realizado por Czubenko (2009), ele encontrou que depois da formação PEC (compostos polieletrólitos), as bandas em torno de 3500-3100 cm^{-1} diminuem em intensidade, o que indica que algumas ligações hidrogênio na estrutura da quitosana são destruídas e novas ligações entre quitosana e alginato de sódio são formadas. Uma mudança observada no espectro do sistema c2 (figura 29) é o surgimento de uma banda a 1300, característica a Amida III (modo de deformação conjugado com N-H > C=O > modo de estiramento C=N-) (Guibal 1999).

O comportamento para os sistemas contendo líquidos iônicos após a adsorção de cobre foi semelhante e as características discutidas para o sistema (b2) se replicam aos demais sistemas (d2 e f2), indicando a participação dos mesmos grupos funcionais na adsorção do íon metálico.

A figura 30 (e) e (f) apresenta os espectros para os sistemas com e sem a presença do hexanoato de n-metil-2-hidroxietilamônio antes e após a adsorção de íons cobre. Observa-se uma diminuição acentuada na intensidade das bandas a 3375 e 3295 para (e2). Isto reflete um decréscimo na disponibilidade de ligações hidrogênio, fenômeno semelhante ao ocorrido no sistema (c2).

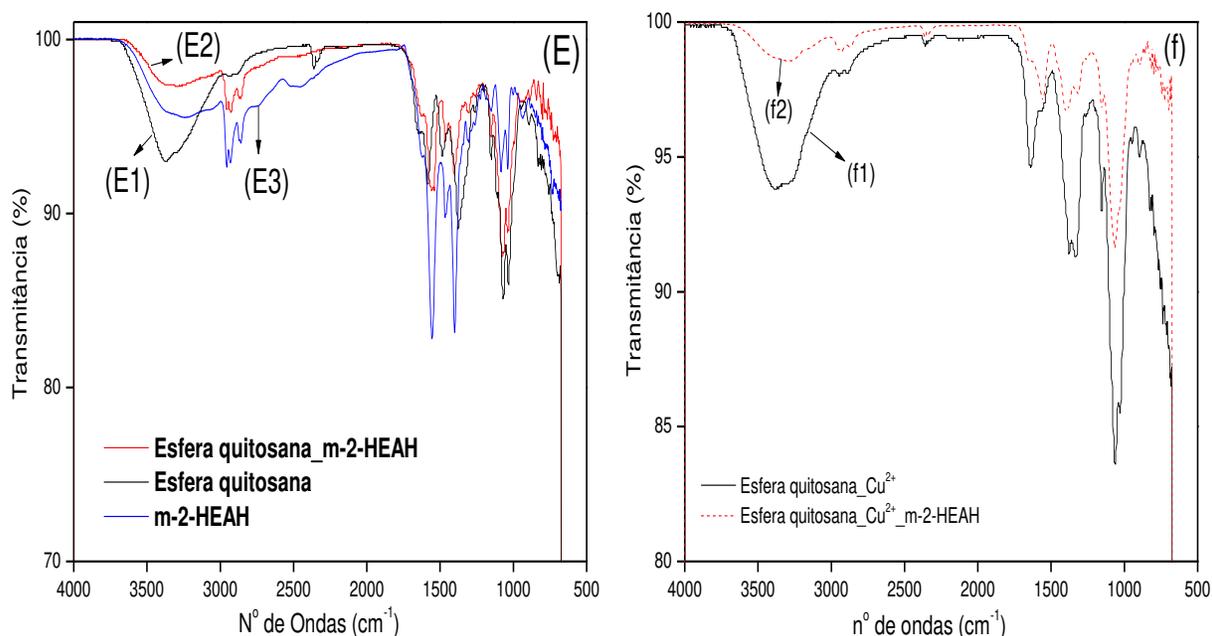


Figura 30: Espectros de FTIR-ATR antes da adsorção (e) e após a adsorção de íons cobre (f).

4.6 - Análise Termogravimétrica (TGA)

A avaliação térmica dos sistemas formados por esferas de quitosana e líquidos iônicos (LIs) antes e depois da adsorção de cobre (II) foi estudada por análise termogravimétrica. Um estudo TG-DTG comparativo foi realizado para os sistemas compostos de esferas de quitosana com e sem a incorporação de líquidos iônicos antes da adsorção de íons cobre (II), os termogramas estão apresentados na figura 31. O primeiro estágio de decomposição acontece numa região de 40-70 °C, com uma perda de massa de 10,09% para A, de 13,20 % para B, de 11,32% para C e de 10,97 % para D, esta perda de massa está relacionada com a perda de água que foi adsorvida fisicamente na superfície dos materiais (Vasconcelos, 2009). Pode ser observado um acontecimento térmico a 145,00 °C no sistema C e de 154,25 °C no sistema D, com perda de massa de 7,398 % e 7,213 %, respectivamente. Baseado nos trabalhos de Avella et al. 2007 e Russo et al. 2004, que diz que a água apresenta três tipos de interações com o polímero, onde no último tipo de interação, a água está mais fortemente ligada através de interações polares com os grupos carboxilato, sendo liberada a até 160 °C, é possível considerar que um fenômeno

semelhante esteja acontecendo nestes sistemas (C e D). O segundo evento térmico atinge um máximo de 281,83 °C para A, de 286,46 °C para B, de 288,03 °C para C e de 286,95 °C D, com perda de massa de 54,60 %, 51,95 %, 48,15 % e 47,26 % respectivamente. Um terceiro estágio de decomposição é observado para todos os sistemas. De acordo com Khalid (2002), o segundo e o terceiro estágio de decomposição correspondem a degradação da quitosana, que é mais rápida no segundo do que no terceiro estágio.

No caso da quitosana, as moléculas de água interagem com os dois grupos polares diferentes e as interações com os grupos amino são mais fracas do que aquelas com os grupos hidroxila (Neto, 2005). Segundo Rueda et al. (1999), moléculas de água que se ligam com grupos amino podem ser mais facilmente removidas (a temperaturas mais baixas) do que moléculas ligadas aos grupos hidroxila. Isto pode indicar, que nos sistemas C e D, as ligações de moléculas de água no primeiro estágio de decomposição estão preferencialmente acontecendo com os grupos amino (temperaturas mais baixas) e sugerindo grupos amino mais disponíveis para as moléculas de água. Em todos os sistemas em que houve a incorporação de líquido iônico (B, C e D), é possível observar um aumento na estabilidade térmica, isto indica que houve uma modificação nas esferas de quitosana, produzindo um material mais estável termicamente.

As figura 32 apresenta os sistemas com e sem a incorporação de líquidos iônicos após a adsorção de íons cobre (II). O comportamento térmico de decomposição para os sistemas 32 A e B (com cobre adsorvido) são semelhantes aos sistemas 31 A e B (sem cobre adsorvido), apresentando três estágios de decomposição, e que para os sistemas C e D há o aparecimento de um novo estágio, a 453,10 °C e 449,09 °C, respectivamente, sendo caracterizado com quatro eventos térmicos. É observado um aumento da capacidade de retenção de água para o sistema A, quando comparado aos demais sistemas, isto acontece devido a diminuição da cristalinidade ou da estrutura ordenada da quitosana depois da adsorção do íon metálico (Neto 2005 & Sajomsang, 2008). Para os demais sistemas com líquidos iônicos e cobre adsorvido, não houve um aumento significativo na capacidade de retenção de água, quando comparados aos sistemas sem cobre, isto indica que mesmo com a inserção de cobre, os mesmos mantiveram um nível de ordenação (organização) estrutural. A incorporação de metal na estrutura da quitosana reduz a estabilidade térmica comparada com a quitosana pura (Baroni, 2008). Isto explica porque todos os sistemas que adsorveram íons cobre, tiveram uma redução de estabilidade térmica se comparados com os sistemas sem cobre.

4.7 - Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

As curvas de DSC são apresentadas na figura 33 A e B, com sistemas antes e após a adsorção de cobre, respectivamente. A figura 33 A apresenta as curvas de DSC dos sistemas sem cobre adsorvido, em virtude de limitações do equipamento, não é possível observar os picos exotérmicos no termograma. São notados picos endotérmicos na faixa de 100-150 °C, relacionados a água contida nos sistemas, indicando um processo de desidratação (Vasconcelos, 2009). Uma pequena mudança no comportamento térmico é observada quando líquidos iônicos são incorporados nas esferas de quitosana.

Os termogramas apresentados na figura 28b apresentam os adsorventes após adsorção de cobre. São notados dois eventos térmicos, o primeiro são picos endotérmicos na faixa de 100-150 °C, que estão relacionados a evaporação da água presente nas amostras. O segundo evento, são picos exotérmicos relacionados a degradação química das amostras (Sreenivasan, 1996), uma maior estabilidade térmica é observada para os sistemas com líquidos iônicos incorporados.

Apesar de não terem sido apresentadas curvas exotérmicas dos adsorventes sem cobre, analogamente nota-se uma diminuição da estabilidade térmica dos adsorventes com cobre adsorvido, sendo coerente com os resultados obtidos por análise termogravimétrica. Sreenivasan (2009), mostra que mudanças na estabilidade térmica devido a quelação por íons mercúrio, cobre e ferro em quitosana, formam transições endotérmicas que ocorrem para cada íon metálico especificamente envolvido na formação do complexo.

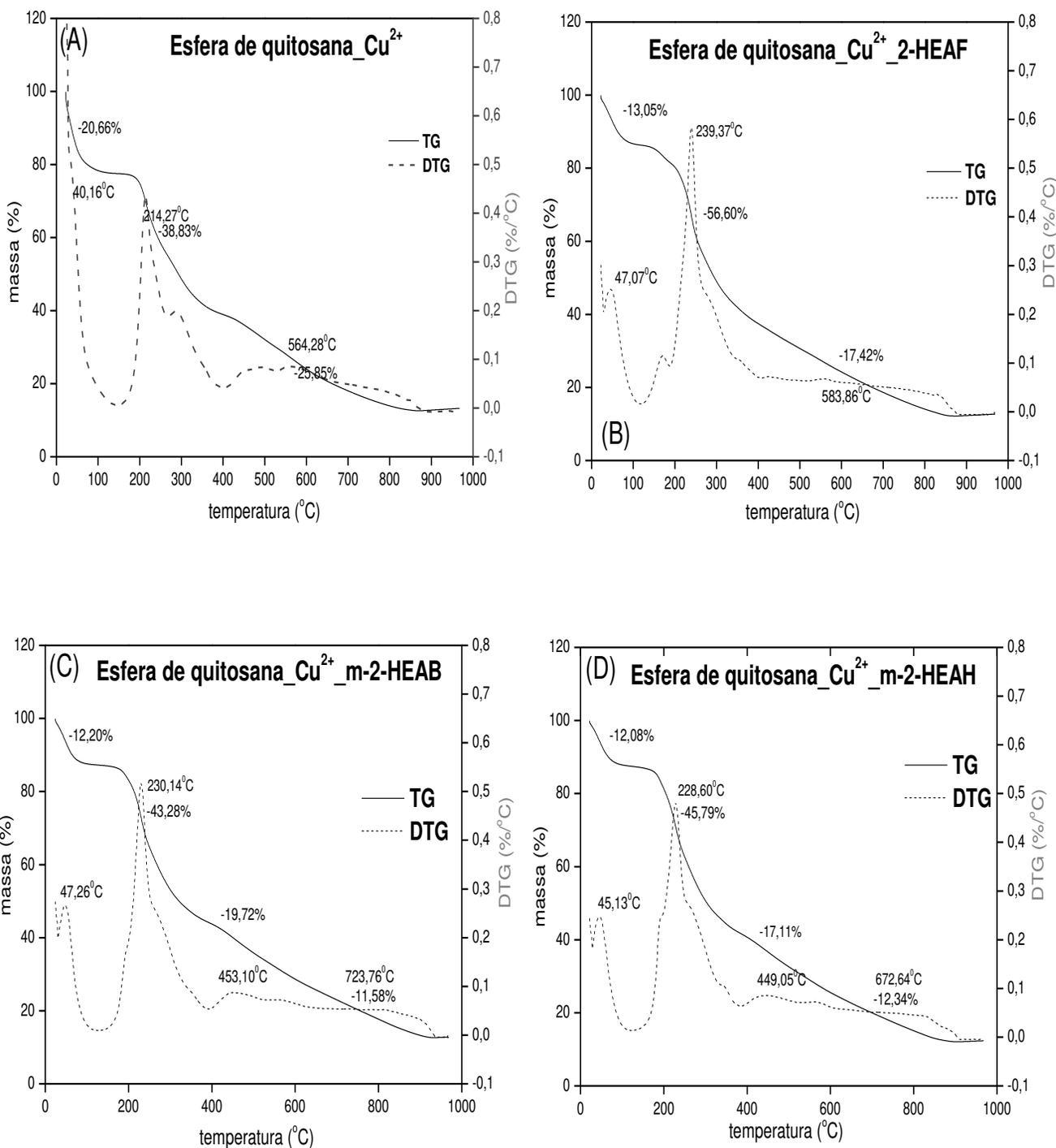


Figura 32: Curvas de TG e DTG, com íons cobre adsorvido. (A) Esfera de quitosana_Cobre, (B) Esfera de Quitosana_2-HEAF_Cobre, (C) Esfera de Quitosana_m-2-HEAB_Cobre, (D) Esfera de Quitosana_m-2-HEAH_Cobre.

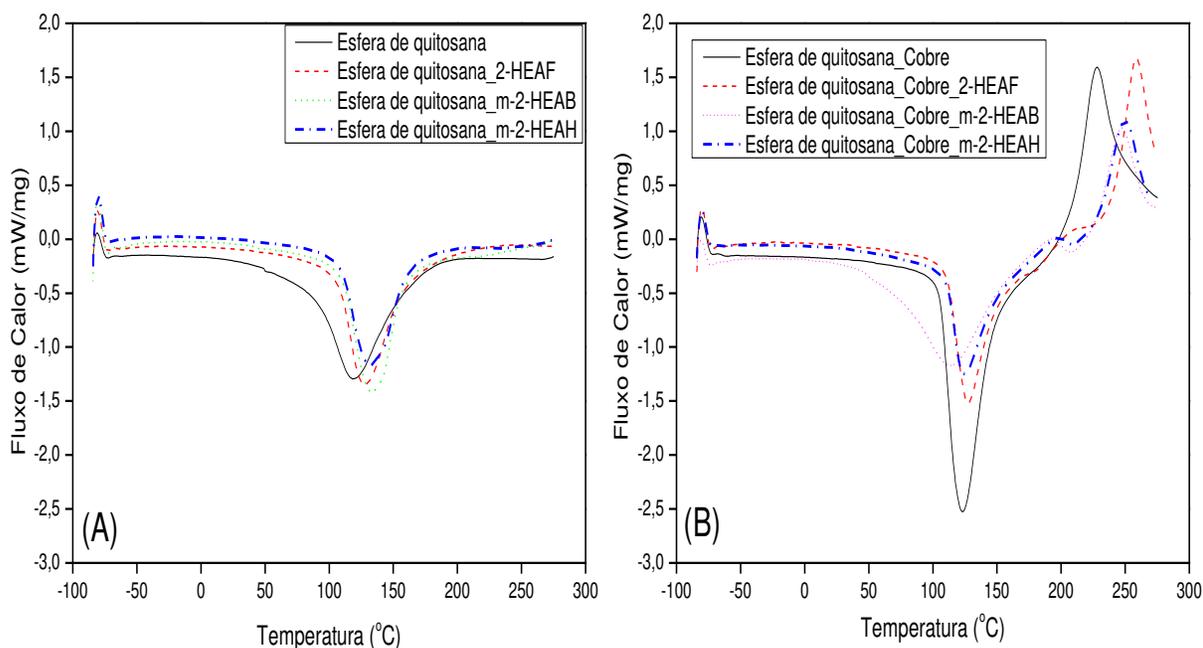


Figura 33: Curvas de DSC (A) sistemas sem cobre adsorvido e (B) sistemas com cobre adsorvido.

4.8 - Difração de Raio-X

A figura 34 (a), (b), (c) e (d), mostra os difratogramas de raio-X para os sistemas antes da adsorção de íons cobre. Quitosana (figura 34 a), exibe um pico típico a $2\theta = 10^\circ$ e 20° (salmon, 1997). Observa-se que para todos os sistemas, não há modificação significativa em termos de cristalinidade, os halos permanecem com os ângulos de incidência idênticos, porém nota-se um aumento na intensidade do pico a $2\theta = 10^\circ$ para os sistemas c e d. Segundo Kim (1993), o pico a $2\theta = 10^\circ$ está relacionado as ligações hidrogênio entre os grupos amino e hidroxilas na quitosana, desta forma, um aumento em sua intensidade pode indicar um possível aumento na disponibilidade destas ligações para ambos sistemas.

Avaliando-se os resultados de infravermelho que demonstram que os líquidos iônicos não interagem quimicamente com a esfera de quitosana, os resultados de DRX comprovam este fato, uma vez que não há modificação da cristalinidade dos sistemas antes da adsorção.

Comparando-se os sistemas antes e após a adsorção do íon metálico, é possível observar diferenças na cristalinidade para as esferas de quitosana e os sistemas com a incorporação de líquidos iônicos. Segundo Vieira 2008, este decréscimo na intensidade dos halos, provavelmente

é devido à presença da espécie cobre na cadeia dos sistemas, a qual, decresce o empacotamento da cadeia e aumenta a natureza amorfa das esferas de quitosana após a adsorção.

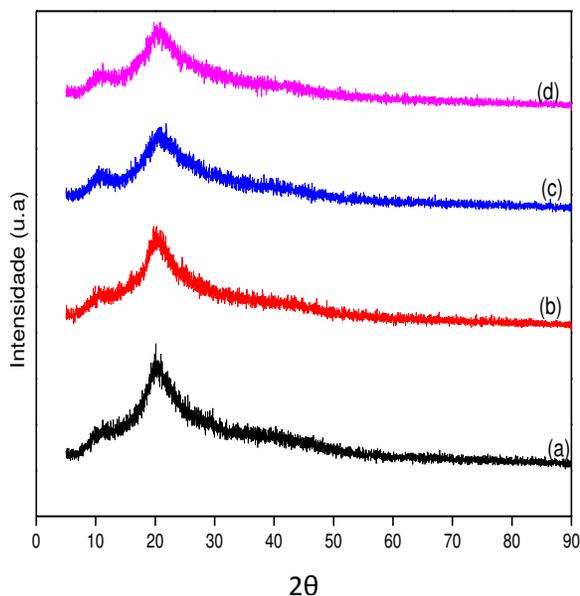


Figura 34: Difratomogramas de raio-X de esfera de quitosana (a), esfera de quitosana_2-HEAF (b), esfera de quitosana_m-2-HEAB (c) e esfera de quitosana_m-2-HEAH (c).

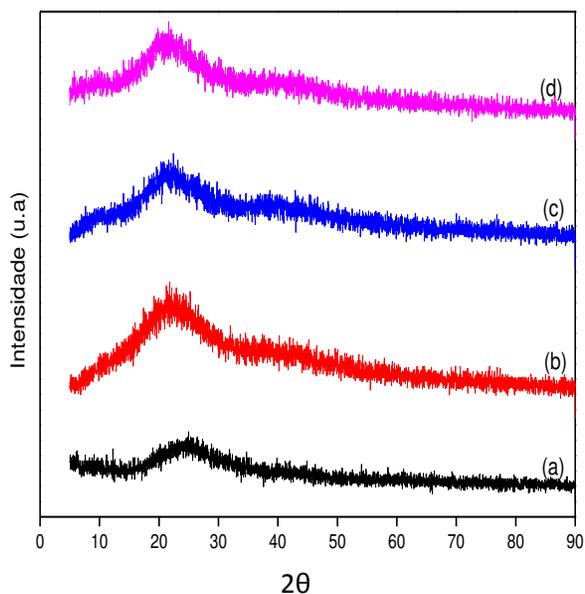


Figura 35: Difratomogramas de raio-X de esfera de quitosana_Cu²⁺ (a), esfera de quitosana_2-HEAF_Cu²⁺ (b), esfera de quitosana_m-2-HEAB_Cu²⁺ (c) e esfera de quitosana_m-2-HEAH_Cu²⁺ (c).

As Figuras 35 (a), (b), (c) e (d), apresentam os sistemas após a adsorção de íons cobre. Comparando o sistema (a) com os demais (b), (c) e (d), observa-se que a “ação” do íon metálico no empacotamento da cadeia de quitosana é muito mais intenso, aumentando o caráter amorfo da mesma.

4.9 - Análise Elementar

A tabela 5, apresenta os resultados em termos de porcentagem para os elementos carbono, hidrogênio e Nitrogênio e a razão molar (C/N) dos sistemas estudados. Os resultados demonstram que a esfera de quitosana em comparação com o sistema incorporado com os líquido iônico 2-HEAF, apresentam valores idênticos, não havendo um aumento considerável de elementos.

Observa-se pela tabela 6, que após a inserção dos líquidos iônicos m-2-HEAB e m-2-HEAH, há um aumento do percentual de carbono, mantendo-se os resultados de hidrogênio e nitrogênio constantes. Isto pode ser compreendido pela inserção dos líquidos iônicos correspondentes, butirato e hexanoato, uma vez que os mesmos ficam retidos na esfera, como é possível observar pelos resultados de FTIR-ATR. As razões molares C/N apresentam uma variação para os sistemas estudados, demonstrando um aumento para os dois últimos sistemas em virtude do aumento de carbono.

Tabela 5: Resultados de análise elementar de C, H e N para todos os sistemas

Amostras	Carbono (% m/m)	Hidrogênio (% m/m)	Nitrogênio (% m/m)	C/N
Esfera quitosana	40,5 (± 0,1)	6,7 (± 0,1)	7,3 (± 0,1)	5,55
Esfera quitosana_2- HEAF	40,6 (± 0,1)	6,8 (± 0,1)	7,4 (± 0,1)	5,49
Esfera quitosana_m- 2-HEAB	41,4 (± 0,1)	7,0 (± 0,2)	6,9 (± 0,2)	6,00
Esfera quitosana_m- 2-HEAH	42,4 (± 0,1)	7,0 (± 0,1)	6,8 (± 0,1)	6,24

4.10 - Microscopia Eletrônica de Varredura

As figuras 36 e 37 apresentam os sistemas antes e após a adsorção de íons cobre, respectivamente. É importante ressaltar que todos os sistemas foram submetidos a um processo de liofilização para adequação a análise de microscopia. Pelas micrografas da figura 36 (A – D), observa-se a ocorrência de poros na superfície das esferas em todos os sistemas e que o tamanho dos poros aumenta na seguinte ordem: Esfera quitosana_m-2-HEAH > Esfera quitosana_m-2-HEAB > Esfera quitosana_2-HEAF > Esfera quitosana

Em um estudo realizado por Beppu et al. (1999), dizem que os poros dependem da concentração de Hidróxido de Sódio (NaOH) no meio coagulante. Quanto maior a concentração, mais severa a neutralização, o que induz a formação de poros maiores. Neste estudo, as esferas foram produzidas sob as mesmas condições, de coagulação (concentração de NaOH) e lavagem (pH ~ 7,0), portanto acredita-se que as mudanças apresentadas na morfologia dos sistemas é gerada pelo fato dos líquidos iônicos estarem depositados nas esferas, fazendo com que as mesmas adquiram uma morfologia menos compactada após a liofilização.

A ocorrência de poros na superfície das esferas não é uma característica indesejável, isto pode favorecer a interação da matriz com o adsorbato, considerando que quanto maior a área superficial, melhor será sua capacidade de adsorver metais.

A figura 37 apresenta os sistemas após a adsorção de íons cobre. Para o sistema 37A, é possível notar que não há a presença de poros, formando uma estrutura morfologicamente lisa e homogênea. Em um estudo realizado por Goy et al. (2004), observaram que no caso das esferas secas a temperatura ambiente e sem entrecruzamento, não há ocorrência de poros em sua superfície.

Para os sistemas com a presença dos líquidos iônicos após a adsorção (37 b-d), nota-se uma superfície rugosa e com a presença de poros, contudo, uma redução considerável destes poros é observada em relação aos sistemas antes da adsorção.

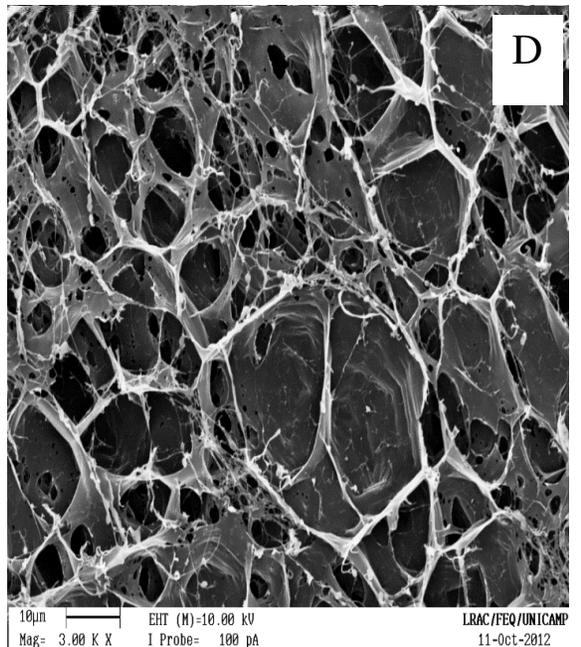
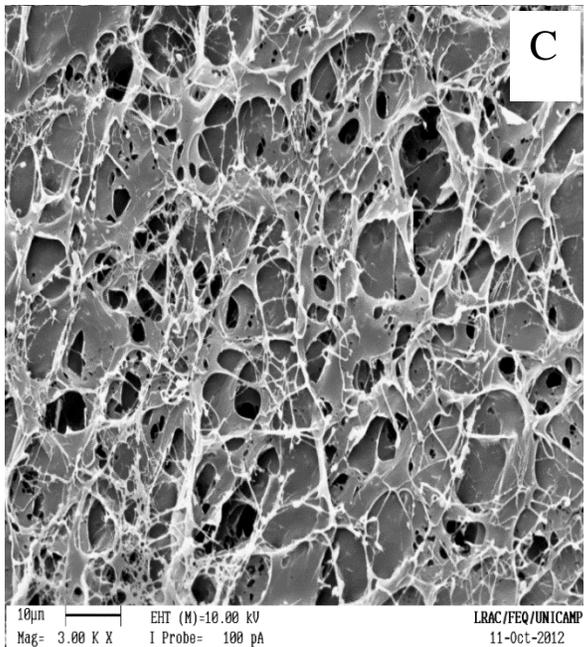
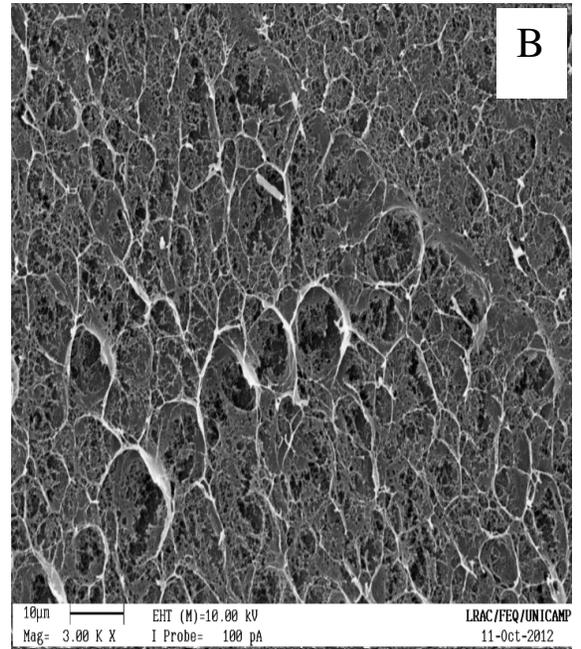
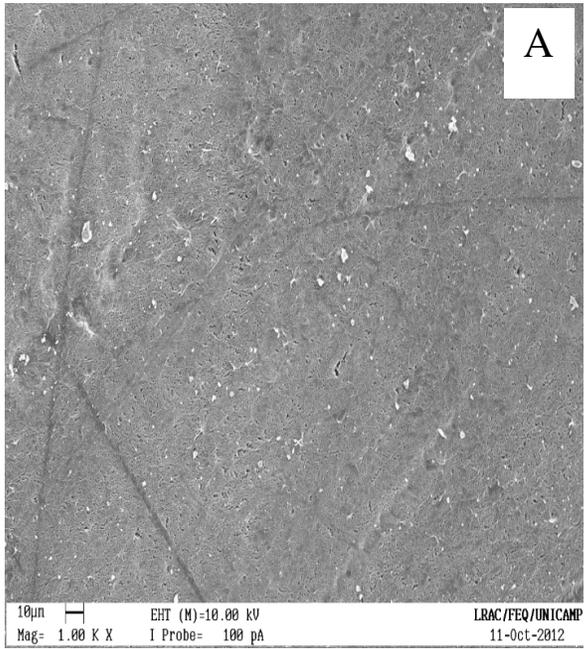


Figura 36: Micrografias para Esfera de quitosana (A), Esfera de quitosana_2-HEAF (B), Esfera de quitosana_m-2-HEAB (C) e Esfera de quitosana_m-2-HEAH (D).

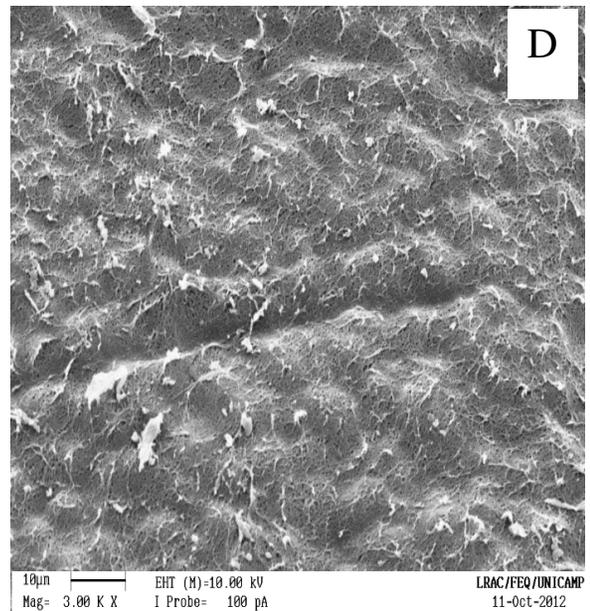
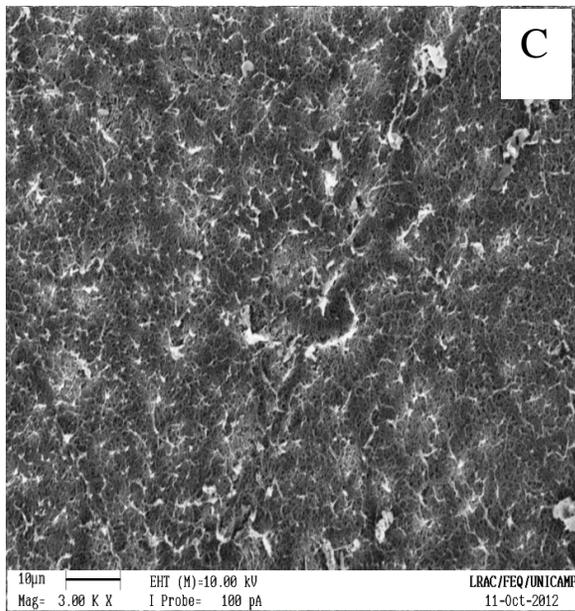
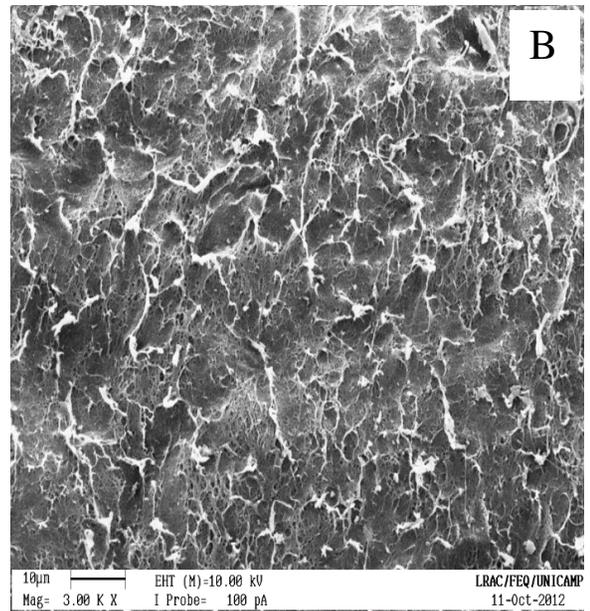
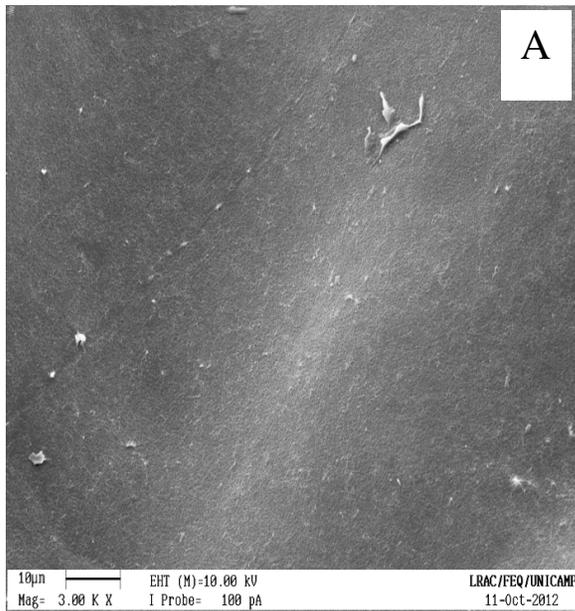


Figura 37: Micrografias para Esfera de quitosana (a), Esfera de quitosana_2-HEAF (b), Esfera de quitosana_m-2-HEAB (c) e Esfera de quitosana_m-2-HEAH (d).

4.11 - Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDX)

Com a técnica de espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDX), pôde-se mostrar como a espécie metálica encontra-se distribuída e ser ter uma idéia de suas concentrações relativas. O detector de elétrons retroespalhados pode ser utilizado para observar contraste entre áreas com diferentes composições químicas. Isto pode ser observado quando os números atômicos das regiões analisadas são diferentes (Vieira, 2009). A figura 38 mostra a porcentagem dos elementos carbono e oxigênio em cada sistema antes da adsorção dos íons cobre. Os resultados são praticamente iguais, não refletindo o estado real das amostras, que podem ser melhor analisadas por análise elementar.

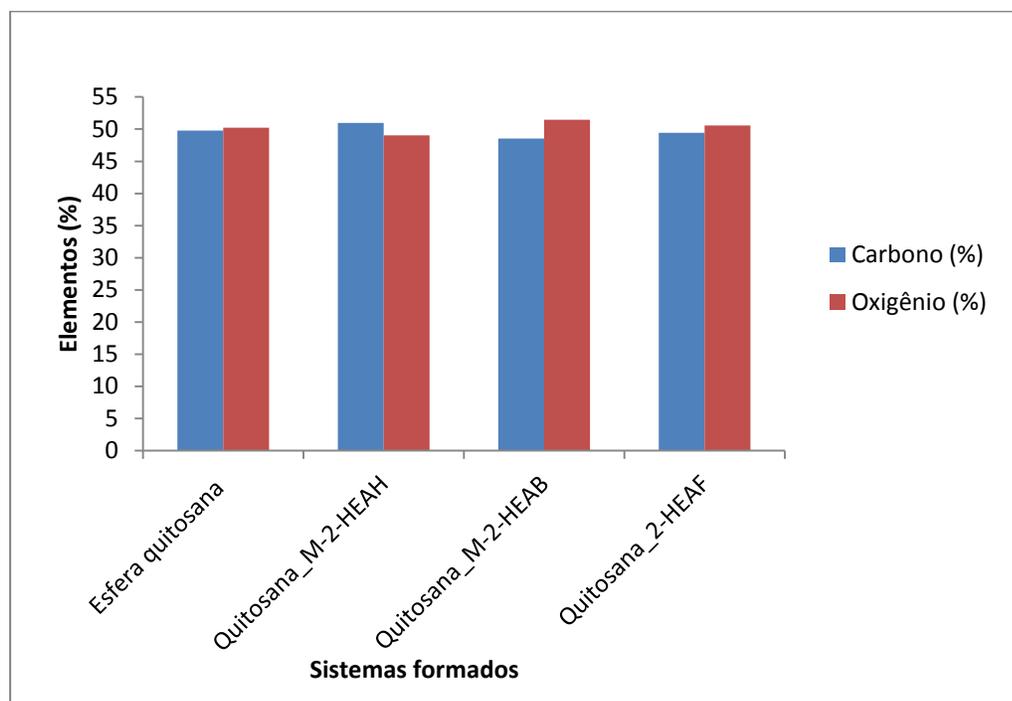


Figura 38: Gráfico da porcentagem dos elementos antes da adsorção de íons Cobre.

A figura 39 apresenta os sistemas após a adsorção do cobre (II), demonstrando que a porcentagem em relação ao elemento cobre não são coerentes com os resultados obtidos no estudo de isoterma. De forma geral, a espectroscopia é uma técnica de caráter qualitativo e não quantitativo, apresentando resultados não coerentes com a situação real do sistema.

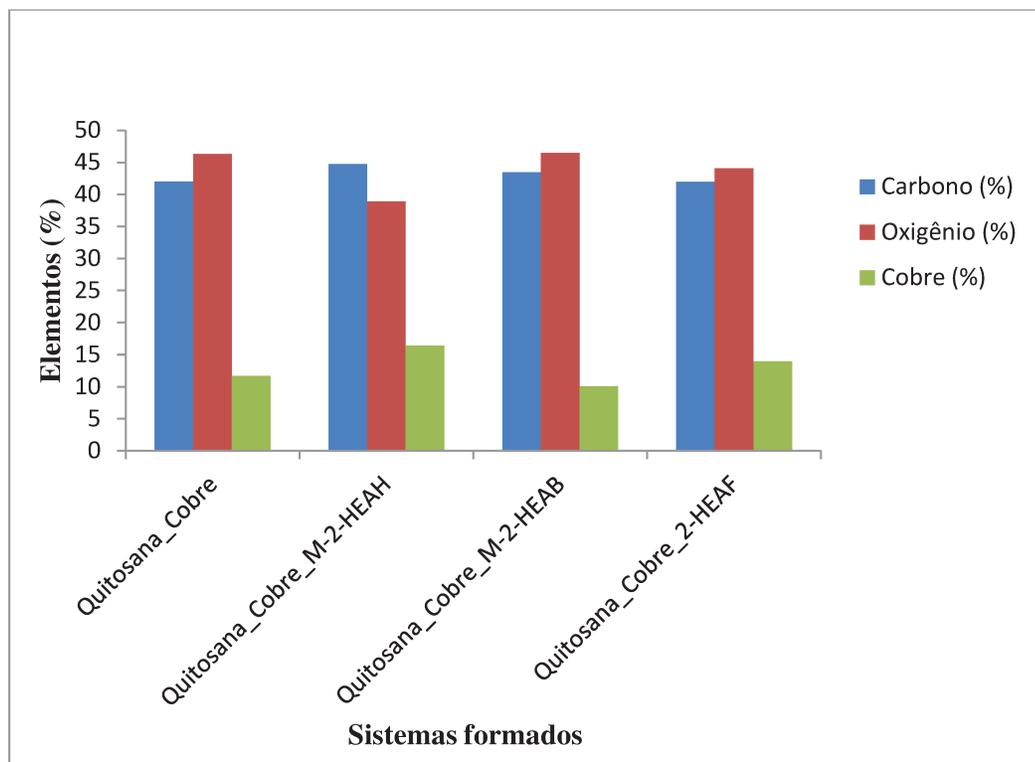


Figura 39: Gráfico da porcentagem dos elementos após da adsorção de íons Cobre.

Utilizando-se a técnica de espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDX), foi realizado um mapeamento dos íons de cobre adsorvidos na superfície das esferas de quitosana com e sem líquidos iônicos. Para este estudo, fez-se uso de uma solução de concentração de 200 mg/L de íons cobre (relativo a concentração do íon metálico), a qual era colocada em contato com os sistemas e esperado o equilíbrio.

As figuras 40, 41, 42 e 43 mostram as imagens de MEV e os mapeamentos das espécies de Cu^{2+} sobre as esferas de quitosana com e sem líquidos iônicos, respectivamente. Pôde-se observar uma distribuição homogênea para os íons Cu(II) para todos os sistemas formados, não apresentando diferenças visuais no volume de pontos nos mapas.

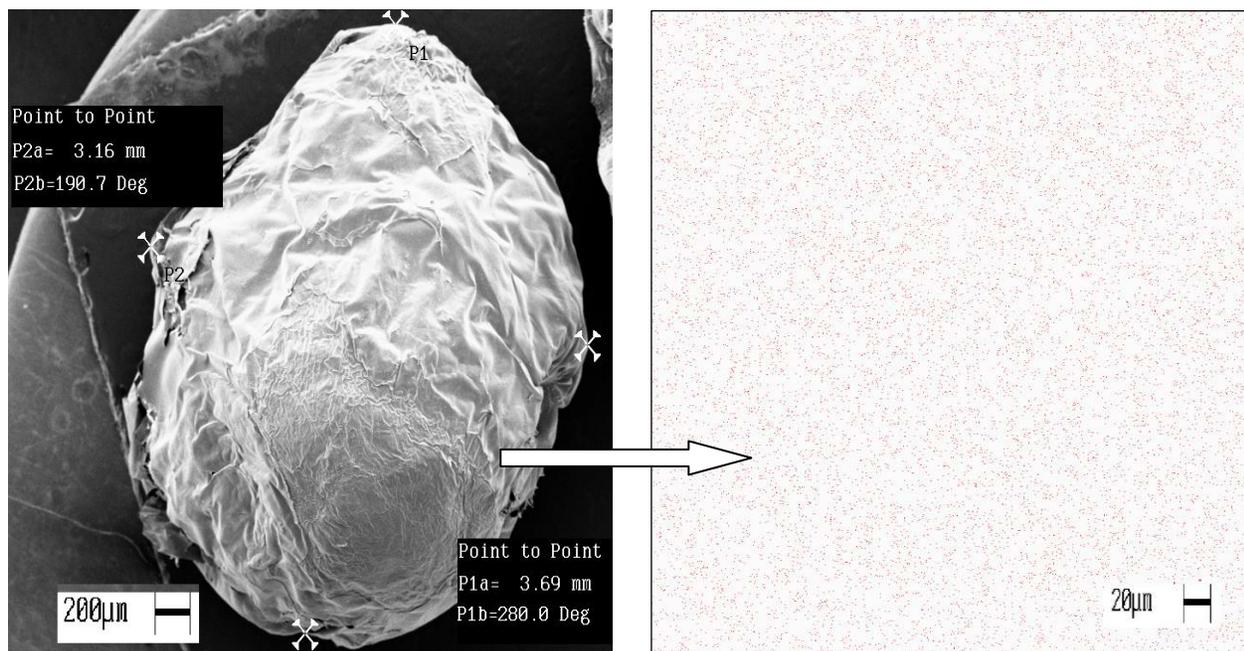


Figura 40: Micrografia e mapa de pontos da Esfera de Quitosana_Cu²⁺.

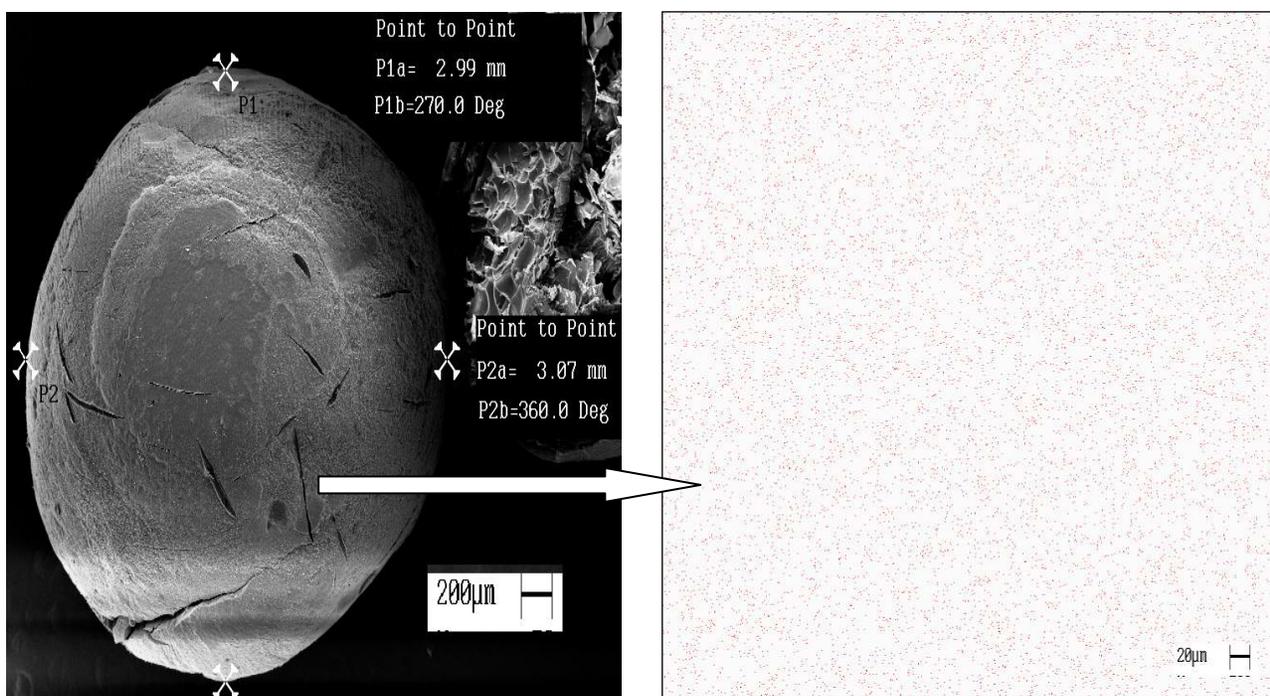


Figura 41: Micrografia e mapa de pontos da Esfera de Quitosana_Cu²⁺_2-HEAF.

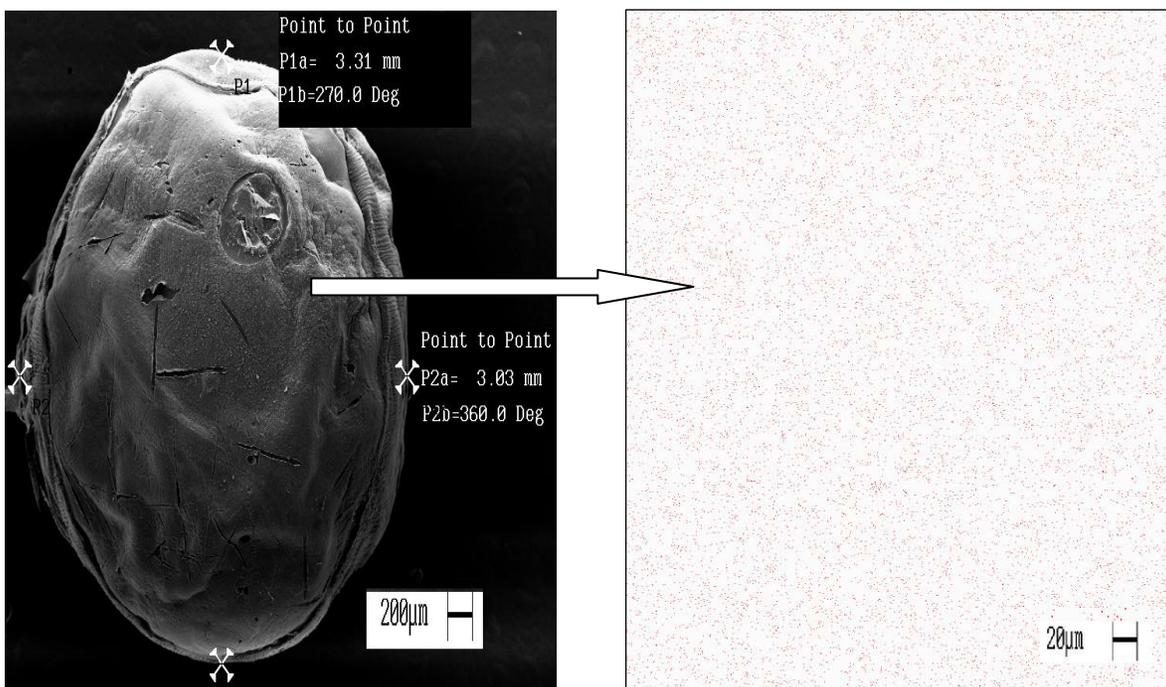


Figura 42: Micrografia e mapa de pontos da Esfera de Quitosana_Cu²⁺_m-2-HEAB.

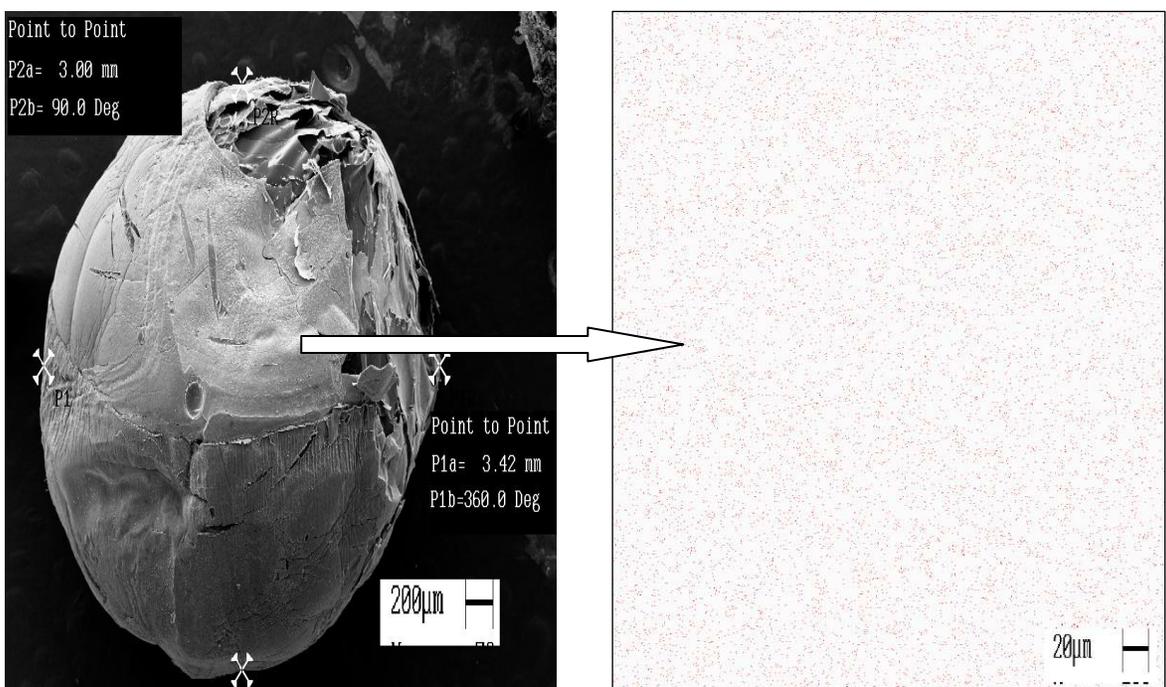


Figura 43: Micrografia e mapa de pontos da Esfera de Quitosana_Cu²⁺_m-2-HEAH.

4.12 - Estrutura Fina Estendida de absorção de Raios-X (EXAFS)

Os espectros de absorção brutos e as transformadas de Fourier para a adsorção de íons cobre estão mostrados nas figuras 44 e 45 respectivamente. As medidas de EXAFS foram medidas na borda Cu-K ($E=8993$ eV). Os valores experimentais para as bordas de absorção, representados pelos picos ou saltos nos espectros de absorção para os íons cobre adsorvidos na esfera de quitosana e esfera de quitosana com os líquidos iônicos (2-HEAF, m-2-HEAB e m-2-HEAH) foi de 8995,7, de 8997,6 para os compostos padrões acetato de cobre e nitrato de cobre e de 8999,4 para o óxido de cobre.

Cada pico do espectro de absorção representa uma esfera de coordenação e suas distância ao Cobre. De acordo com a figura 45, um forte pico foi obtido a aproximadamente $1,5 \text{ \AA}$ (primeira esfera de coordenação do metal), indicando que o cobre sobre os sistemas (esfera de quitosana e líquidos iônicos) interagem com um ligante contendo oxigênio. De acordo com Neto (2011), os átomos de cobre estão distanciados a cerca de $1,93 \text{ \AA}$ dos átomos de oxigênio equatoriais e $2,0\text{-}2,6 \text{ \AA}$ dos átomos de oxigênio axiais. Neste trabalho observou-se que os sistemas apresentam variações nos picos dos espectros de absorção, porém estando dentro da faixa de distância estabelecidas para indicar que a adsorção ocorre tanto nos grupos amino como hidroxila, pois picos a aproximadamente $1,9$ a $2,1 \text{ \AA}$ são observados.

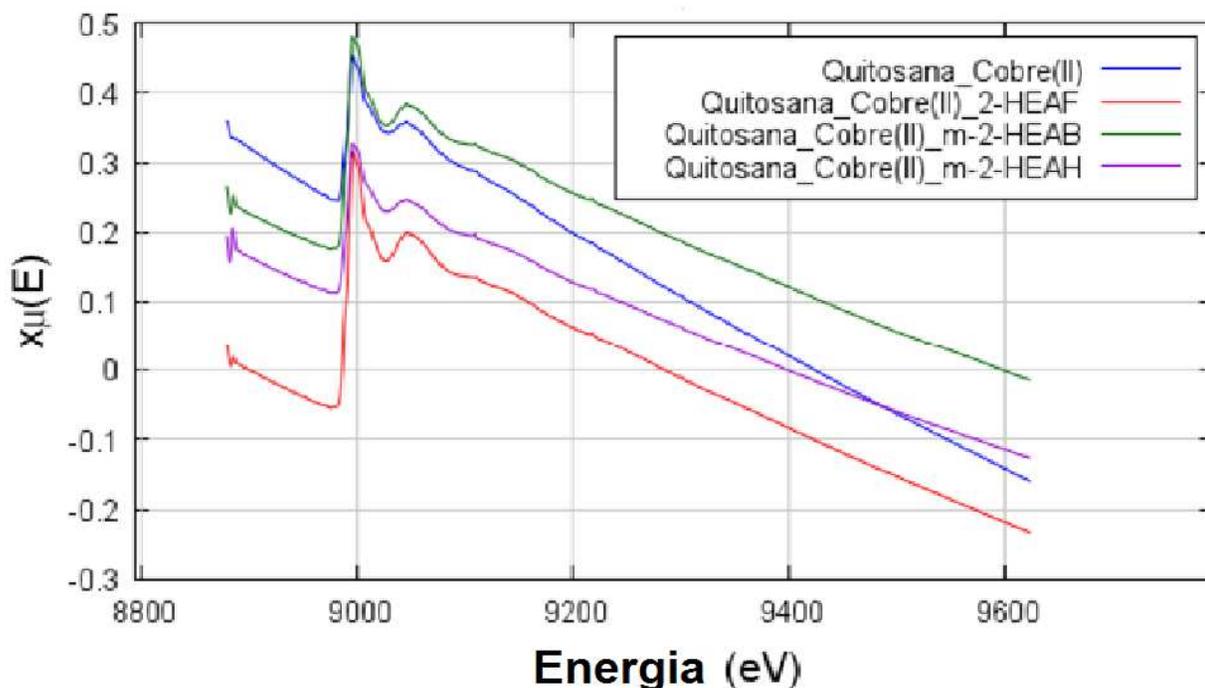


Figura 44 - Espectro de EXAFS bruto para todos sistemas.

Entretanto, em análises de EXAFS os átomos de nitrogênio e oxigênio são dificilmente diferenciados, devido ao comprimento de ligação ser muito similar (Kramareva, 2004). Assim, podemos admitir que no caso dos sistemas estudados, os picos podem estar relacionados tanto a ligações Cu-O quanto a ligações Cu-N.

É possível notar pela figura 40, que os sistemas apresentam esferas de coordenação diferentes, isto evidencia mudanças no mecanismo de adsorção.

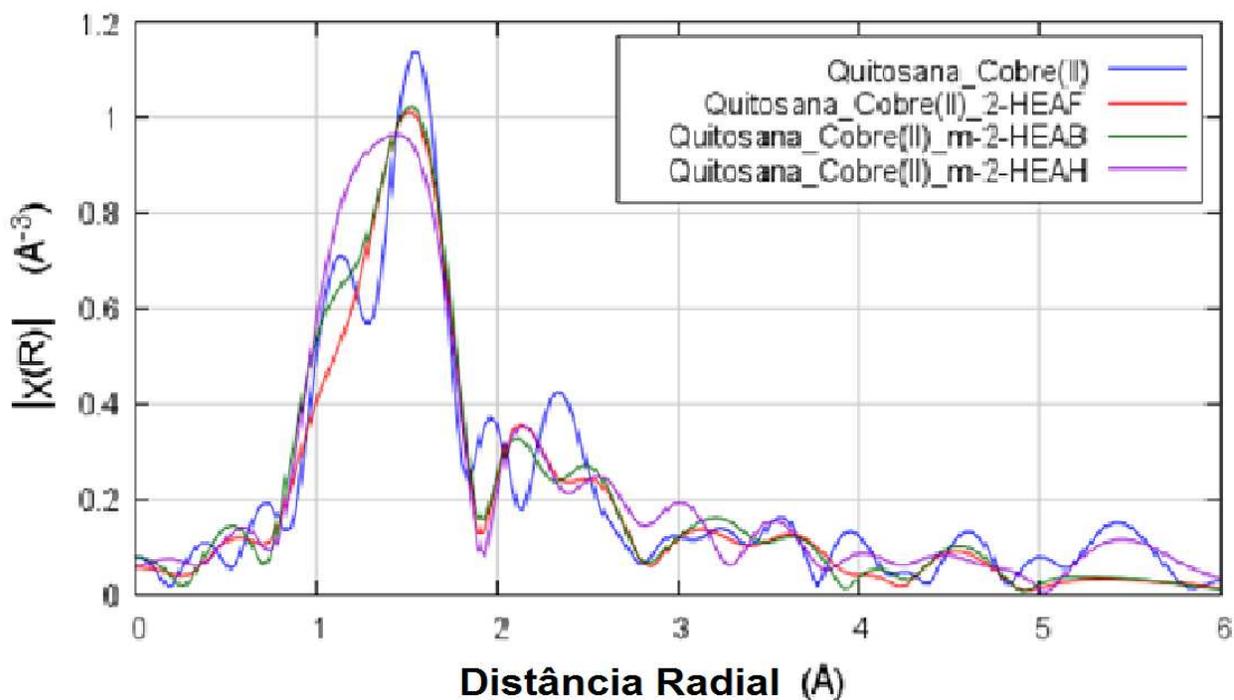


Figura 45 – Espectro de EXAFS contendo as distâncias das esferas de coordenação do cobre através dos dados tratados para todos sistemas.

4.13 - Discussão Final

É notável a quantidade de estudos realizados com a quitosana na sua forma modificada, seja via química ou física, ou pela combinação com outros materiais para formação de blendas e compósitos, buscando sua melhoria na descontaminação de efluentes afetados com metais tóxicos, evidenciando e efetivando a capacidade deste material para este fim. Desta maneira, seguindo-se esta tendência, a utilização de líquidos iônicos em combinação com quitosana, materiais com propriedades e características fantásticas e únicas, é mais uma forma de se tentar alcançar um patamar de material com propriedades distintas e eficientes na remoção de íons metálicos, o que foi alcançado neste estudo e além da contribuição com informações para sistemas não reportados na literatura.

Os resultados de cinética para este estudo definem que o tempo necessário para os sistemas alcançarem o equilíbrio é de aproximadamente 100 horas. Porém uma importante propriedade da quitosana é sua biodegradabilidade, a qual pode ser uma limitação para aplicações de longo tempo, especialmente em sistemas úmidos. Os dados cinéticos obtidos pelos modelos cinéticos aplicados na pesquisa, também evidenciam a quimissorção como etapa limitante da taxa de adsorção para todos os sistemas. Para o sistema com o m-2-HEAB inserido, a quimissorção também pode ser evidenciada pelo resultado da constante de Langmuir (b) em que os valores demonstram uma interação muito forte com o íon metálico e do parâmetro adimensional (R_L) que apresenta valores muito baixos relacionados a uma isoterma irreversível. Para o sistema de esfera de quitosana a quimissorção é bem evidenciada pelos valores de mudança de entalpia de adsorção (ΔH^0), em que para este sistema o resultado é coerente com a faixa estabelecida para quimissorção.

Para os resultados de isoterma, o modelo de Langmuir teve um bom ajuste para o sistema de esfera de quitosana e o com o m-2-HEAB, constatando-se que estes sistemas tem uma adsorção monocamada com uma superfície homogênea energeticamente, já para os sistemas com os líquidos iônicos 2-HEAF e m-2-HEAH o modelo de Freundlich foi mais bem ajustado aos dados destes sistemas, indicando uma adsorção multicamada em uma superfície energeticamente heterogênea. Para o sistema com o m-2-HEAH, apesar de Freundlich ter se ajustado, os resultados são inconclusivos sobre a isoterma, pois pelo comportamento apresentado pelos dados experimentais é muito distinto para uma isoterma de adsorção não linear.

Os resultados de infravermelho demonstram que não houve uma modificação química nas esferas de quitosana quando inseridos os líquidos iônicos, indicando que os mesmos se infiltram na estrutura da quitosana e ficam retidos, como se a matriz fosse um recipiente, este resultados podem ser melhor evidenciados pelas micrografias apresentadas, onde é possível notar que morfologias diferentes, antes da adsorção de íons cobre (II), foram obtidas dependendo do líquido iônico inserido no sistema. É válido ressaltar que as micrografias apresentadas são após um processo de liofilização, desta forma o líquido iônico possibilita a esfera uma morfologia menos compacta com uma presença de poros maiores. Uma outra forma de evidenciar que os líquidos iônicos não interagem quimicamente com as esferas são os resultados de difração de raios-X, que apresentam padrões bastantes semelhantes em termos de cristalinidade, não apresentando aumento e nem diminuição dos resultados.

Pelos resultados de TGA e DSC, os sistemas com líquidos iônicos demonstraram ser mais estáveis termicamente que a esfera de quitosana, tanto antes como após a adsorção dos íons cobre(II), isto é um indicativo de que os líquidos iônicos inseridos na esfera contribuem com esta estabilidade térmica maior por serem mais estáveis termicamente que a quitosana.

Associando-se os resultados de infravermelho após a adsorção com os de EXAFS é possível notar que o mecanismo de adsorção entre os sistemas é diferente, os resultados de EXAFS apontam que houve modificação nas esferas de coordenação para os sistemas e que pelos resultados de infravermelho os grupamentos envolvidos na adsorção do íon metálico são distintos entre os sistemas, outro fato que pode ser observado pelos resultados das duas análises é o de que os centros adsorptivos tem como base os átomos de nitrogênio e oxigênio.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO

A principal conclusão deste estudo, baseado nos resultados dos experimentos é a de que os líquidos iônicos inseridos nas esferas de quitosana, sob condições estabelecidas, aumentaram a capacidade de adsorção dos íons cobre(II).

O mecanismo envolvido na adsorção dos íons cobre(II) é diferente do apresentado pela quitosana, que na literatura já é estabelecido como quelação, esta diferença de mecanismo pode ser notada pelos resultados de infravermelho (participação de grupamentos nos sistemas com líquido iônico que não são observados na quitosana natural) e EXAFS (mudanças nas esferas de coordenação para cada sistema).

O sistema que apresentou a melhor porcentagem de remoção (aproximadamente 97% a 40 °C e baixa concentração) foi o sistema com o líquido iônico formiato de 2-hidroxietilamônio, seguido pelo sistema com o butirato de n-metil-2-hidroxietilamônio sendo considerados grandes potenciais para aplicação em adsorção. Para o sistema com o hexanoato de n-metil-2-hidroxietilamônio a efetividade deste sistema é inconclusivo, não ficando claro até que ponto o aumento de remoção de metal é efeito da interação líquido iônico e íon metálico externamente (fora da matriz adsorvente) e contribuição da esfera de quitosana contendo o líquido iônico.

De maneira geral, a aplicação destes sistemas para tratamento de efluentes ainda necessita de estudos mais específicos para compreensão de mecanismos envolvidos e condições ótimas de aplicação, apresentando um grande potencial de aplicação não somente para adsorção de metais tóxicos como também para metais raros.

CAPÍTULO 6

SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar estudo para estabelecer as condições ótimas para a adsorção de íons metálicos, comparando os resultados das modificações de parâmetros tais como pH, concentração e conformação da matriz adsorvente.
- Determinar com maior detalhamento o mecanismo envolvido entre o cobre e as esferas de quitosana contendo os líquidos iônicos.
- Aplicar estes sistemas para a adsorção de outros íons metálicos (sistemas monocomponente e multicomponentes) para estudo em sistema estático e dinâmico.
- Estudar a aplicação destes sistemas para a adsorção de outros metais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AIROLDI, C., Química de coordenação fundamentos e atualidades, Campinas, Editora Átomo, 2009. 1984, 433 p.
- ALBARELLI, J. Q. Produção e caracterização de quitosana imobilizada em substratos visando adsorção de íons metálicos. Campinas, SP: [s.n.], 2009. Dissertação de Mestrado.
- ALVAREZ, V.H., “Termodinâmica e Aplicações de Líquidos Iônicos”. Campinas, SP. [s.n.], 2010. Tese de doutorado.
- STOJANOVIC, A., BERNHARD, K. Ionic Liquids as Extracting Agents for Heavy Metals. *Separation Science and Technology*. 2011, 47:2, 189-203.
- ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT", *J. Synchrotron Radiat.* (2005) vol. 12, pp. 537-541.
- AVELLA, M., DI PACE, E., IMMIRZI, B., IMPALLOMENI, G., MALINCONICO, M., SANTAGATA, G. (2007). Addition of glycerol plasticizer to seaweeds derived alginates: Influence of microstructure on chemical-physical properties. *Carbohydrate Polymers*, 69, 503-511.
- BARONI, P., VIEIRA, R.S., MENEEGHETTI, E., SILVA, M.G.C., BEPPU, M.M. Evaluation of batch adsorption of chromium ions on natural and crosslinked chitosan membranes. *Journal of Hazardous Materials* 152 (2008) 1155-1163.
- BEPPU, M. M., Estudo da Calcificação in vitro de quitosana. Campinas, SP: [s.n.], 1999. (Tese de Doutorado).
- BENNET, M.D., LEO, D.J. *Sens. Actuators, A* **2004**, 115,79.
- BEPPU, M.M. ARRUDA, E.J. VIEIRA, R.S., SANTOS, N.N. Adsorption of Cu(II) on porous chitosan membranes functionalized with histidine. *J. Membrane Science* 240 (2004) 227-235.
- BEPPU, M.M., ARRUDA, E.J., SANTANA, C.C. Síntese e caracterização de estruturas densas e porosas de quitosana. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* – Out/Dez – 1999.
- BONHÔTE, P., DIAS, A.P., PAPAGEORGIOU, N., KALYANA-SUNDARAM, K., GRATZEL, M. *Inorg. Chem.* 1996, 35, 1168.
- BUARQUE, H.L.B., “Adsorção multicomponentes de xilenos em zeólita Y no equilíbrio”, Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 1999.
- CHEUNG, C.W. PORTER, J.F. MCKAY, G. *Water Res.* 35 (2001) 605-612.

CAMPANA, S.P., DESBRÈRES, J. Chitin, Chitosan and Derivatives. Natural Polymers and Agrofibers Composites; (E. Frollini; A.L. Leão; L.H.C. Mattoso eds.), USP; UNESP; EMBRAPA. P.41-71, 2000.

CEZAR, J.C., “Estudo por EXAFS de Nanopartículas de Cobalto Imersas em uma Matriz de Cobre”, Campinas: IFGW, UNICAMP, 1998. Tese de Doutorado- Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, 1998.

CHEN, J. P., WU, S., CHONG, K-H. Surface modification of a granular activated carbon by recommended Values of the Fundamental Physical Constants: 2006. USA, 2006. 105 p.

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

CIOLA, R. Fundamentos da catálise . São Paulo: Ed. Moderna, 1981. Cap. IV: Adsorção, p.29-
CODATA - COMMITTEE ON DATA FOR SCIENCE AND TECHNOLOGY, USA.
citric acid for enhancement of copper adsorption. *Carbon* , v.41, p.1979-1986, 2003.

COCALIA, V.A., HOLBREY, J.D., GUTOWSKI, K.E., BRIDGES, N.J., ROGERS, R.D. (2006) Separations of metal ions using ionic liquids: The challenges of multiple mechanisms. *Tsinghua Science and Technology*, 11 (2): 188–193.

CRINI, G., BADOT, P. M. *Prog. Polym. Sci.* 2008, 33, 399.

CZUBENKO J.O., DRUZYNSKA M.G. Effect of ionic crosslinking on the water state in hydrogel chitosan membranes. *Carbohydrate polymers* 77 (2009) 590-598.

DAVIS, J.H., FOX, P.A. From curiosities to commodities: ionic liquids begin the transition, *Chemical Communications*, v. 11, p. 1209-1212, 2003.

DIETZ, M.L., DZIELAWA, J.A. (2001) Ion-exchanged as a mode of cation transfer into room temperature ionic liquids containing crown ether, - implication for the ‘greenness’ of ionic liquids as diluents in liquid-liquid extraction. *Chem. Commun.*, 20: 2124–2125.

DIETZ, M.L., STEPINSKI, D.C. (2008) Anion concentration-dependent partitioning mechanism in the extraction of uranium into room-temperature ionic liquids. *Talanta*, 75 (2): 598–603.

DZUL EROSA, M.S., SAUCEDO MEDINA, T.I., NAVARRO MENDOZA, R., AVILA RODRIGUEZ, M., GUIBAL. E. Cadmium sorption on chitosan sorbents: kinetic and equilibrium studies. *Hydrometallurgy* 61 2001 157–167.

GUIBAL, E., MILOT, C., ETERRADOSSI, O., GAUFFIER, C., DOMARD, A. Study of molybdate ion sorption on chitosan gel beads by different spectrometric analyses. *International Journal of Biological Macromolecules* 24 (1999) 49-59.

FREEPONS, D. Enhancing food production with chitosan seed-coating technology. In: MUZZARELLI, R.; JEUNIAUX, C.; GOODAY, G. W. (Ed). Chitin in nature and technology, New York: Plenum Press, 1986. P. 129-139.

FREUNDLICH, H. Über die adsorption in lösungen (adsorption in solution). *J Phys Chem.* 1906; 57: 385-390.

GENTA, I., CONSTANTINI, M., ASTI, A., CONTI, B., MONATANARI, L. Influence of glutaraldehyde on drug release and mucoadhesive properties of chitosan microspheres, *Carbohydrate Polymers*, v.36, p.81-88, 1998.

GOY, R.C., ASSIS, O.B.G., CAMPANA, S.P. Produção de esferas de quitosana. *Revista biotecnologia ciência e desenvolvimento* – Edição n° 33 – julho/dezembro 2004.

GUIBAL, E., JANSSON-CHARRIER, M., SAUCEDO, I., LE CLOIREE, P. *Langmuir* 1995; 11(2): 591-8.

GUIBAL, E., MILOT, C., TOBIN, J.M. *Ind Eng Chem Res* 1998;37(4):1454-63.

GUIBAL, E., ROULPH, C., LE CLOIREE, P. *Environ Sci Technol.* 1995; 29(10):2946-503.

GUIBAL, E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. *Separation and Purification Technology* 38 (2004) 43-74.

HIRAYAMA, N., DEGUCHI, M., KAWASUMI, H., HONJO, T. (2005) Use of 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate room temperature ionic liquids as chelate extraction solvent with 4,4,4-trifluoro-1- (2-thienyl)-1,3-butanedione. *Talanta*, 65 (1): 255–260.

HO, Y.S., MCKAY, G., WASE, D.A.J. AND FORSTER, C.F. (2000) *Adsorp. Sci. Technol.* 18, 639.

HUDDLESTON, J.G., WILLAUER, H.D., SWATLOSKI, R.P., VISSER, A.E., ROGERS, R.D. *Chem. Commun.* 16 (1998) 1765-1766.

HUSSEIN, M.H.M., EL-HADY, M.F., SAYED, W.M., HEFNI, H. Preparation of some chitosan heavy metal complexes and study of its properties. *Polym Sci Ser A.* 2012;54:113-24.

IFUKU, S., MIWA, T., MORIMOTO, M., SAIMOTOA, H. *Green Chem.*, 2011, 13, 1499-1502.

IGLESIAS, M., TORRES, A., GONZALEZ-OLMOS, R., SALVATIERRA, D. Effect of temperature on mixing thermodynamics of a new ionic liquid: {2-Hydroxy ethylammonium formate (2-HEAF) + short hydroxylic solvents}, *J. Chem. Thermodynamics* 40 (2008) 119-133.

- INOUE, K., BABA, Y., YOSHIKUZU, K. *Bull Chem Soc Jpn* 1993;66:2915-21
- JUNLI, C., TROST, B.M., the National Academy of Science of the USA, 2008, 36 (105), 13197-13202.
- JUSTI, K.C., FÁVERE, V.T., Laranjeira, M.C.M., Neves, A., Peralta, R.A. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 291, 369-374.
- KHALID, M.N., AGNELY, F., YAGOUBI, N., GROSSIORAL, J.L., COUARRAZE, G. Water state characterization, swelling behavior, thermal and mechanical properties of chitosan based networks. *European Journal of Pharmaceutical Sciences* 15 (2002) 425-432.
- KIM, J.H., LEE, Y.M., *Polymer* 1993;34(9):1952.
- KOZONOI, N., IKEDA, Y. (2007) Extraction, mechanism of metal ions from aqueous solution to the hydrophobic ionic liquid, 1-butyl-3-methylimidazolium nonafluorobutanesulfonate. *Chemically Monthly*, 138 (11): 1145–1151.
- KRAMAREVA, N.V., STAKHEEV, A.Y., TKACHENKO, O.P., KLEMENTIEV, K.V., GRUNERT, W., FINASHINA, E.D., KUSTOV, L.M. Heterogenized Palladium Chitosan Complexes as Potential Catalysts in Oxidation Reactions: Study of the Structure. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 209 (2004) 97- 106.
- KUMAR, M.N. A Review of Chitin and Chitosan Applications. *Reactive and Functional Polymers*, 46 (2000) 1-27.
- LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids, part I solids. *J Am Chem Soc.* 1916; 38: 2221-2295.
- LARANJEIRA, M.C.M., FÁVERE, V.T. *Quim. Nova*, 32 (2009) 672.
- LEE, S.T., MI, F.L., SHEN, Y.J., SHYU, S.S. Equilibrium and kinetic studies of copper(II) ion uptake by chitosan-tripolyphosphate chelating resin. *Polymer*, 42, 1879-1892, 2001.
- LO, T.C., BAIRD, M.H.I., HANSON, C. (1983) *Handbook of Solvent Extraction*; Eds.; Wiley-Interscience: New York.
- LOGSDON, B. I., CULLOTE, J. M., *Waste water Association*, 1972, 9, 418.
- ARMAND, M., ENDRES, F., MACFARLANE, D.R., OHNO, H., SCROSATI, B. *Nat. Mater.* 2009, 621.
- MEZGER M. et al., Layering of [BMIM]⁺-based ionic liquids at a charged sapphire interface. *J. Chem. Phys.* **131**, 094701 (2009).

MUZZARELLI, R.A.A., TANFANI, F., EMANUELLI, M., *Carbohydr Polym* 1984;4:137-51.

MUZZARELLI, R.A.A. Chitin, Pergamon, Oxford, 1977.

NAWAWI, M., GHAZALI, M., HUANG R.Y.M. *J Membr Sci* 1997;124:53.

NETO, A.F.A., “Caracterização e avaliação de argilas como adsorventes na remoção e eluição de íons cobre e mercúrio em diferentes sistemas”, Campinas: FEQ, UNICAMP, 2008. Tese de doutorado – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2011.

NETO, C.G.T, GIACOMETTI, J.A., JOB, A.E., FERREIRA, F.C., FONSECA, J.L.C., PEREIRA, M.R. Thermal analysis of chitosan based networks. *Carbohydrate Polymer* 62 (2005) 97-103.

NGAH, W.W.S., FATINATHAN, S. Adsorption characterization of Pb(II) and Cu(II) ions onto chitosan-tripolyphosphate beads: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Management* 91 (2010) 958-969.

NURUL, Y.R., SHARIFAH, M., YATIMAH, A., NORAZILAWATI, M.S., Extraction Behavior of Cu(II) Ion From Chloride Medium to the Hydrophobic Ionic Liquids Using 1,10-Phenanthroline. *Separation Science and Technology*, 47:2, 250-255, 2012.

PAGNANELLI, F., VEGLIO, F., TORO, L.,”Modelling of the Acid-Base Properties of Natural and Synthetic Adsorbent Materials Used for Heavy Metal Removal from Aqueous Solutions”, *Chemosphere*, 54, 905-915, 2004.

PAPAGEORGIU, S.K., KATSAROS, F.K., KOUVELOU, E.P., NOLAN, J.W., DEIT, H.L., KANELLAPOULOS, N.K. Heavy metal sorption by calcium alginate beads from *Laminaria digitata*, *J. Hazard. Mater.* B137 (2006) 1765.

PEREIRA, F.S., AGOSTINI, D.L.S., JOB, A.E., GONZÁLEZ, E.R.P. Thermal studies of chitin-chitosan derivatives. *J. Therm Anal Calorim.* 2012. DOI 10.1007/s10973-012-2835-z.

PETER, M.G. (2002). Chitin and chitosan from animal sources. In E. J. Vandamme & S. De Baets (Eds.). *Biopolymers, Polysaccharides II. Polysaccharides from eukaryotes* (vol. 6, pp. 485-574). Weinheim: wiley.

PIRON, E., ACCOMINOTTI, M., DORMARD, A. *Langmuir* 1997;13:1653-8.

POPURI, S.R., VEERA, Y., BODDU, Y.V., ABBURI, K. Adsorptive removal of copper and nickel ions from water using chitosan coated PVC beads, *Bioresource Technology* 100 (2009) 194-199.

PUIGDOMENECH, I. *Hydra/Medusa Chemical Equilibrium Database and Plotting Software*. 2004, KTH Royal Institute of Technology, software de download livre em <http://www.kemi.kth.se/medusa>. acessado em julho de 2012.

RAO, C.N.R. (1963). *Chemical application of infrared spectroscopy*. New York, London: Academic Press.

RATTHAYA, L., NAKARA, B., APICHAT, I., SAOWARUX, F. Ionic liquid extraction of heavy metal ions by 2-aminothiophenol in 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate and their association constants. *Separation and Purification Technology* 72 (2010) 70-76.

REDDAD, Z., GERENTE, C., ANDRES, Y., CLOIREC, P.L. Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies. *Environ Sci Technol.* 2002; 36: 2067-2073.

RENNER, R., Ionic liquids: an industrial cleanup solution. *Environmental Science & Technology*, v. 35, p. 410A-413A, 2001.

RUEDA, D.R., SECALL, T., & BAYER, R.K. (1999). Differences in the interaction of water with starch and chitosan films as revealed by infrared spectroscopy and differential scanning calorimetry. *Carbohydrate Polymers*, 40, 49-56.

RUSSO, R., GIULIANI, A., IMMIRZI, B., MALINCONICO, M., & ROMANO, G. (2004). Alginate/polyvinylalcohol blends for agricultural applications: Structure-properties correlation, mechanical properties and greenhouse effect evaluation. In M. Precella, G. Galli, & P. Giusti (Eds.). *Current topics in polymer Science and technology, macromolecular symposia* (vol. 218, pp. 241-250). Weinheim: wiley.

RUTHVEN, D. M. Principals of Adsorption and Adsorption Processes. John Wiley & Sons, Rydberg, J.; Musikas, C.; Choppin, G.r. (1992) *Principles and Practices of Solvent Extraction*; Eds., Marcel dekker: New York.

SAJOMSANG, W., TANTAYANON, S., TANGPASUTHADOL, V., THATTE, M., WILLIAM, H., DALY, H.W., Synthesis and characterization of N-aryl chitosan derivatives. *Int J Biol Macromol.* 2008;43:79-87.

SALMON, S., HUDSON, S.M. *Rev Macromol Chem Phys* 1997;C37(2):199.

LEE, S.G. *Chem. Commun.*, 2006, 1049-1063.

SANTOS, D.E.S., NETO, C.G.T., FONSECA, J.L.C., PEREIRA, M.R. Chitosan macroporous asymmetric membranes: preparation, characterization and transport of drugs, *Journal of Membrane Science* 325 (2008) 362-370.

SMITHA, B., SRIDHAR, S., KHAN, A.A. Chitosan-sodium alginate polyion complexes as fuel cell membranes. *European Polymer Journal* 41 (2005) 1859-1866.

SREENIVASAN, K. Thermal stability studies of some chitosan-metal ion complexes using differential scanning calorimetry, *Polym. Degrad. Stabil.* 52 (1996) 85-87.

SRIVASTAVA, V.C., SWAMY, M.M., MALL, I.D., PRASAD, B., MISHRA, I.M. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Colloids Surf. A* 272 (2006) 89.

SUN, J., WANG, J., CHENG, W., ZHANG, J., LI, X., ZHANG, S., SHE, Y. Chitosan functionalized ionic liquids as a recyclable biopolymer-supported catalyst for cycloaddition of CO₂. *Green Chem.*, 2012, 14, 654-660.

TOBIN, J.M., COPPER, D.G., NEUFELD, R.J., *Appl Environ Microbiol* 1984;47:821-4.

UNLU, N., ERSOZ, M., 2006. Adsorption characteristics of heavy metal ions onto a low cost biopolymer sorbent from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 149, 272-280.

VASCONCELOS, H.L., GUIBAL, E., LAUS, R., VITALI, L., FÁVERE, V.T. Competitive adsorption of Cu(II) and Cd(II) ions on spray-dried chitosan loaded with reactive Orange 16. *Materials Science and Engineering C* 29 (2009) 613-618.

VIEIRA, R.S., Adsorção competitiva dos íons cobre e mercúrio em membranas de quitosana natural e reticulada, Campinas: FEQ, UNICAMP, 2008. Tese de doutorado – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2008.

VOLESKY, B. Biosorption of heavy metals. Boston: CRC Press, Inc., p. 396, 1990.

VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy*, v. 59, p. 203-216, 2001.

W.H. NOSAL, D.W. THOMPSON, L. YAN, S. SARKAR, A. SUBRAMANIAN, J.A. WOOLLAM. UV-vis-infrared optical and AFM study of spin-cast chitosan films. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 43 (2005) 131-137.

W.S.W. NGAH, A. KAMARI, Y.J.KOAY, Equilibrium and kinetics studies of adsorption of cooper (II) on chitosan and chitosan/PVA beads, *Int. J. Biol. Macromol.* 34 (2004) 155.

WALKER, G. M.; WEATHERLEY, L. R.; *Chem. Eng. J.* 2001, 83, 201.

WANG, L.K.; CHEN, Y.T.; HUNG, N.; SHAMMAS, K. (2009) *Heavy Metals in the Environment*; Taylor e Francis Group: Boca Raton, FL.

WELTON, T. *Chem. Ver.* 1999, 99, 2971.

ZHAO, D., WU, M., KOU, Y., MIN, E. *Catal. Today* 74 (2002) 157-189.

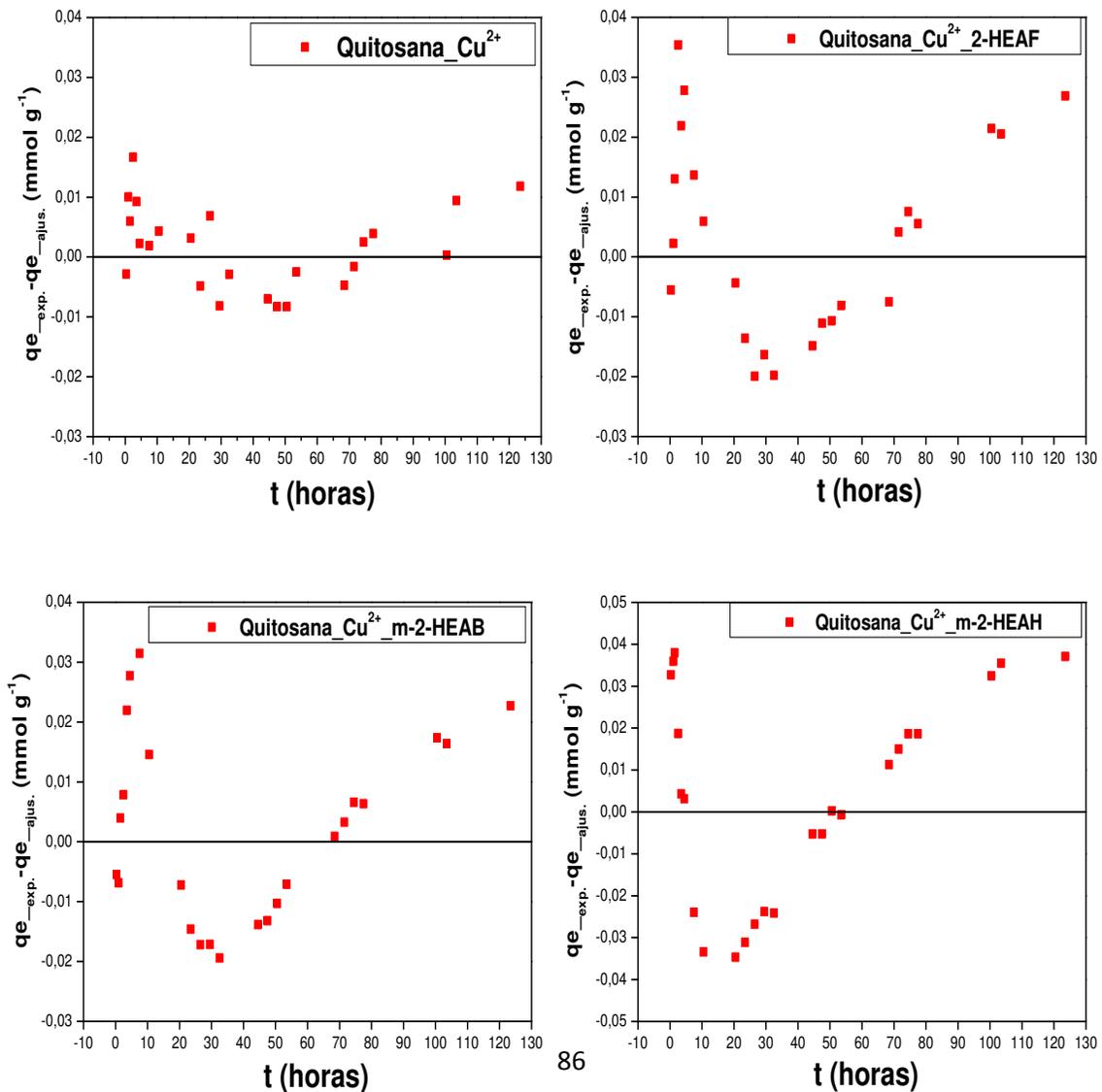
ZHOU, D., ZHANG, L., ZHOU, J.P., GUO, S.L. Cellulose/chitin beads for adsorption of heavy metals in aqueous solution. *Water Res.* 2004; 38: 2643–2650.

ANEXO

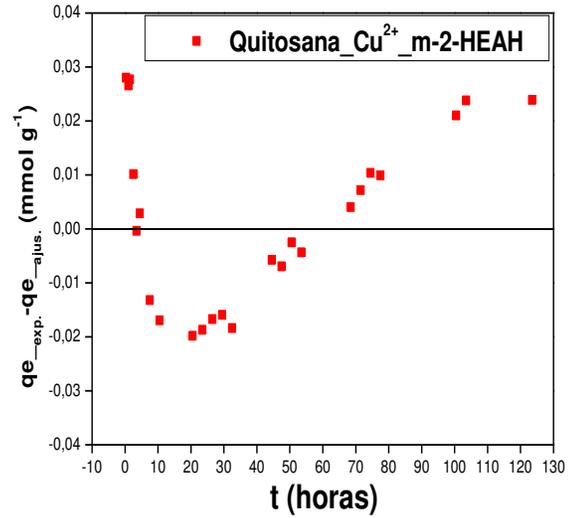
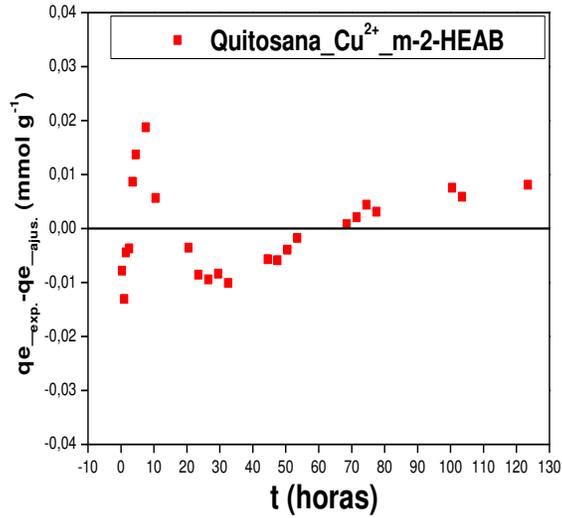
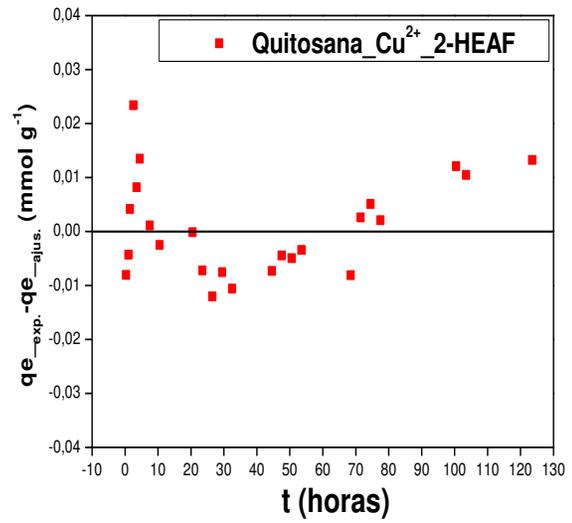
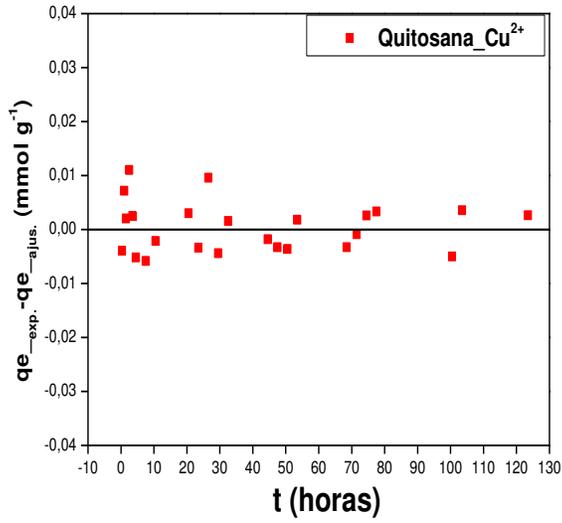
ANÁLISE DE RESÍDUOS DOS MODELOS AJUSTADOS PARA AS CURVAS CINÉTICAS E ISOTÉRMICAS

Resíduo é a diferença entre o valor observado da variável resposta e o valor ajustado pelo modelo.

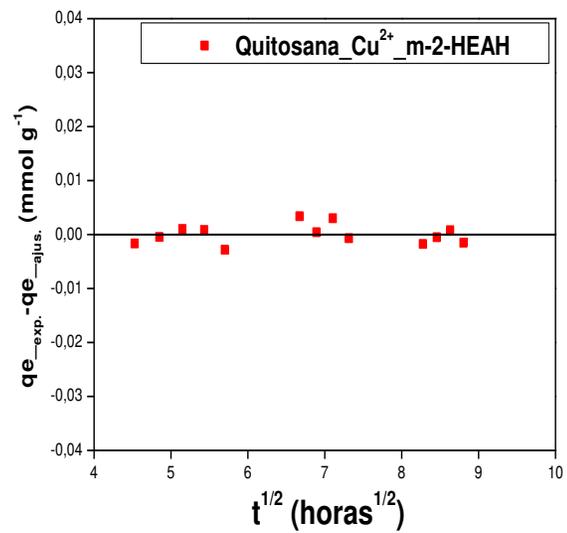
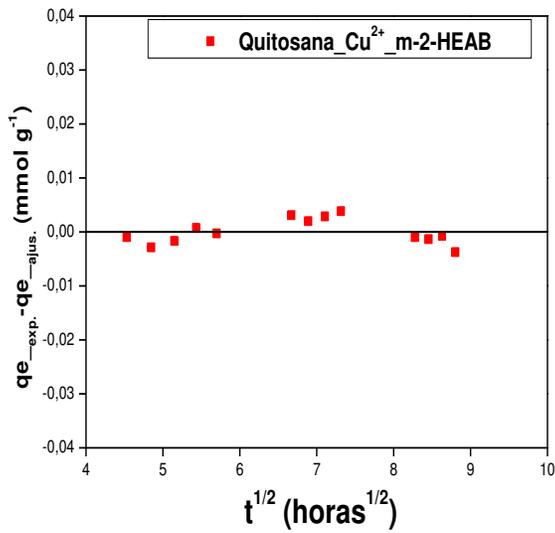
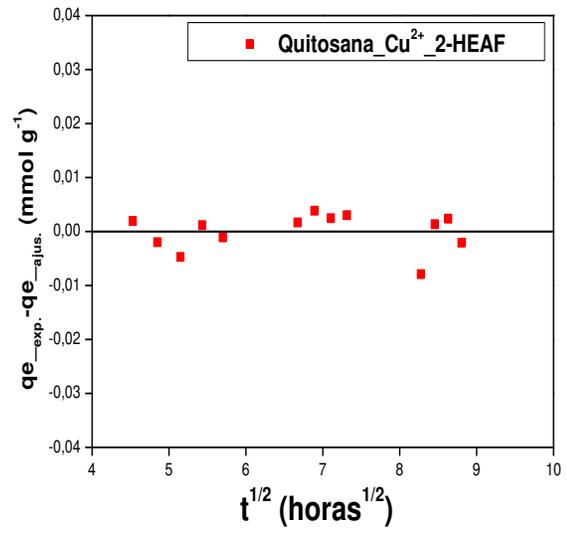
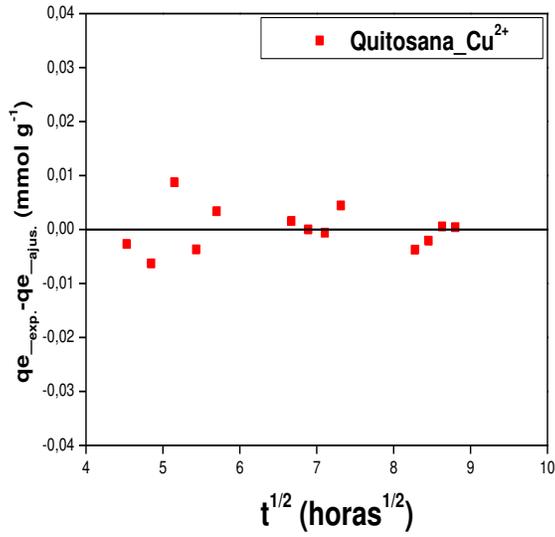
MODELO PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM



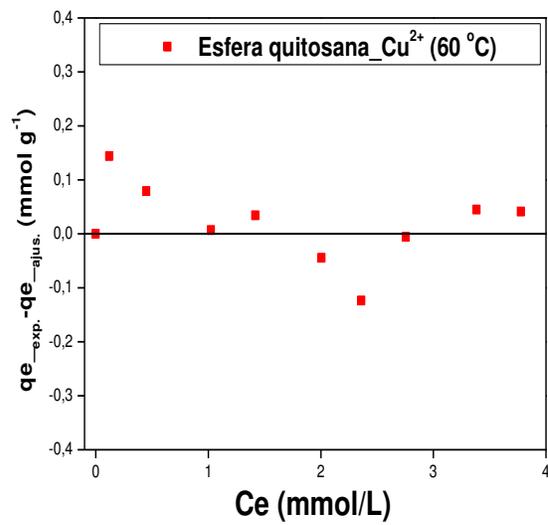
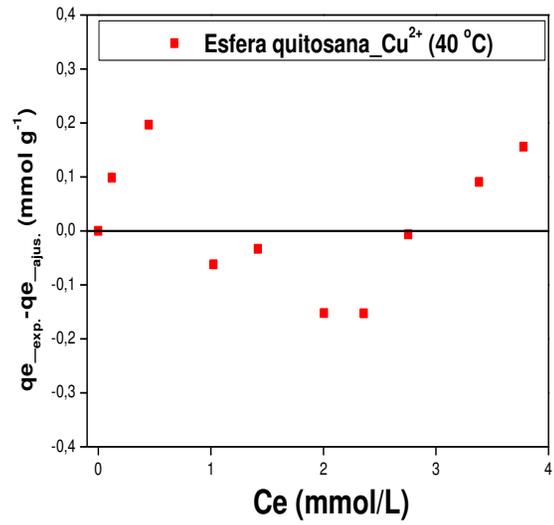
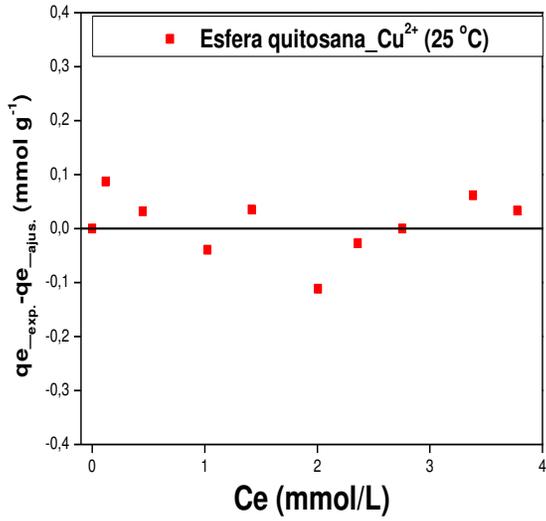
MODELO PSEUDO-SEGUNDA ORDEM



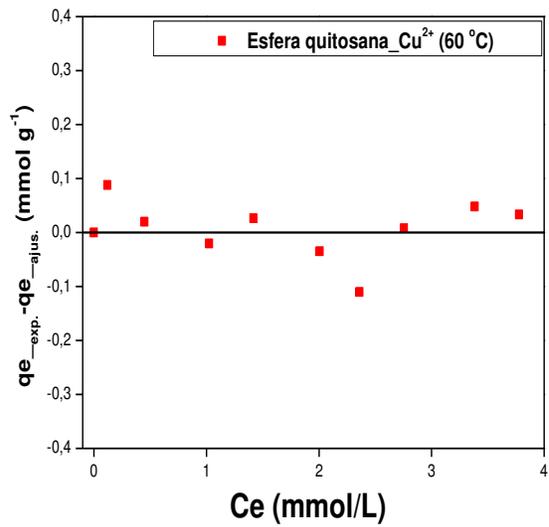
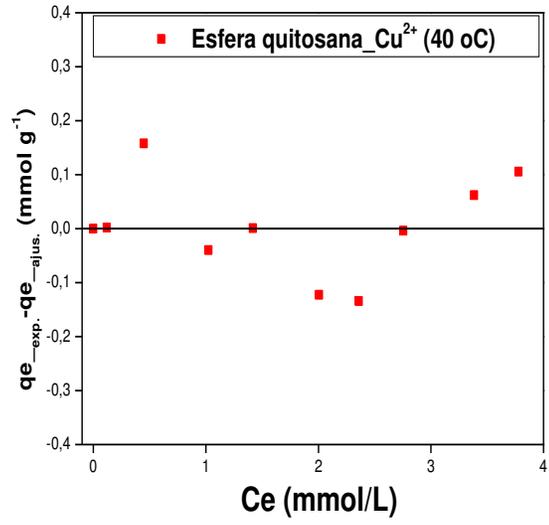
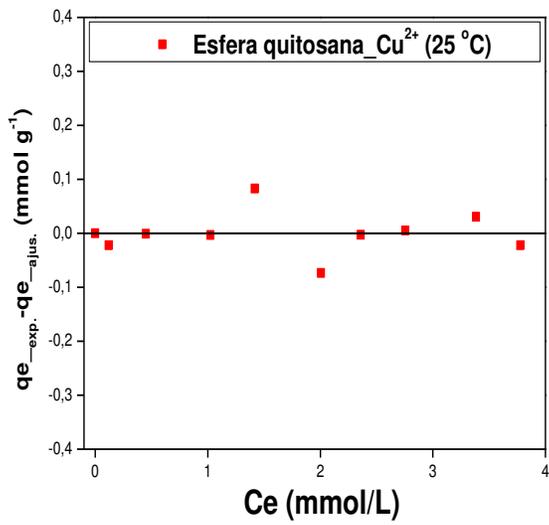
MODELO DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA



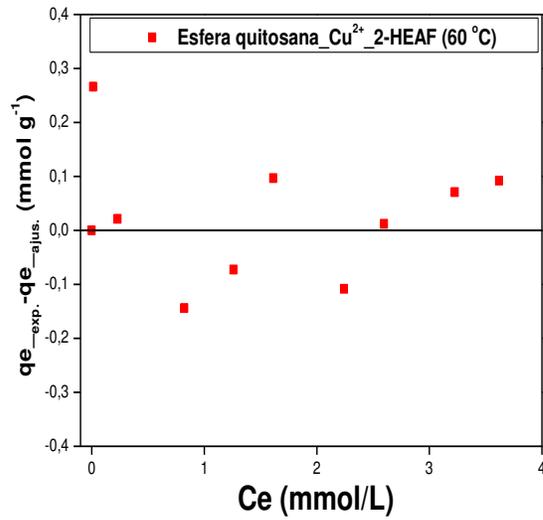
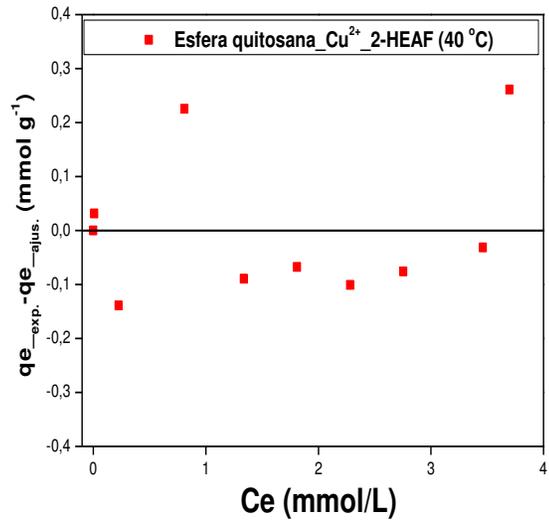
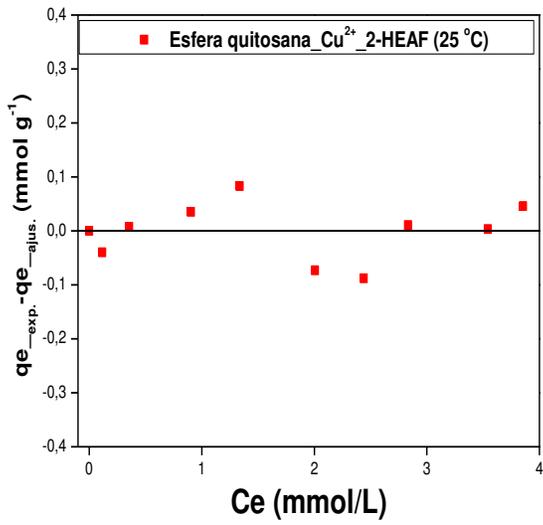
MODELO LANGMUIR
(Esfera de quitosana _ Cu^{2+})



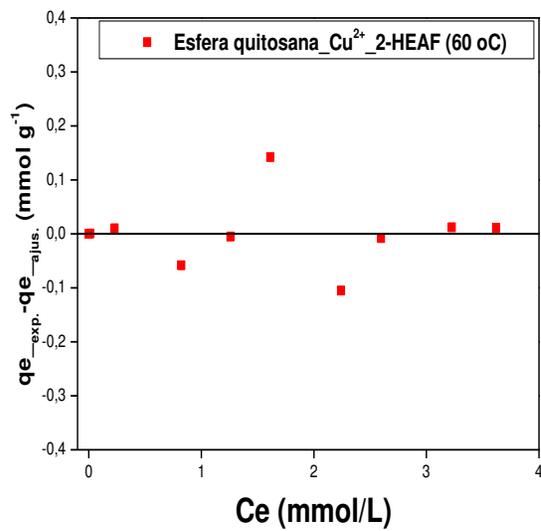
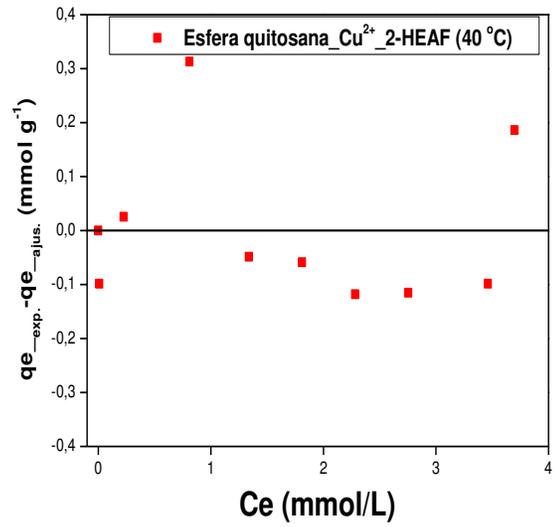
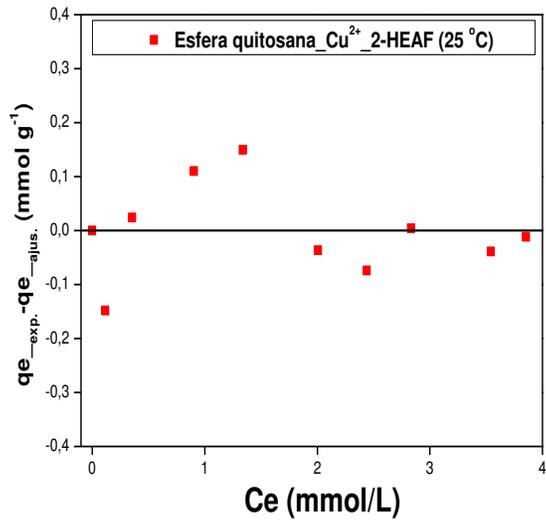
MODELO FREUNDLICH
(Esfera de quitosana _ Cu^{2+})



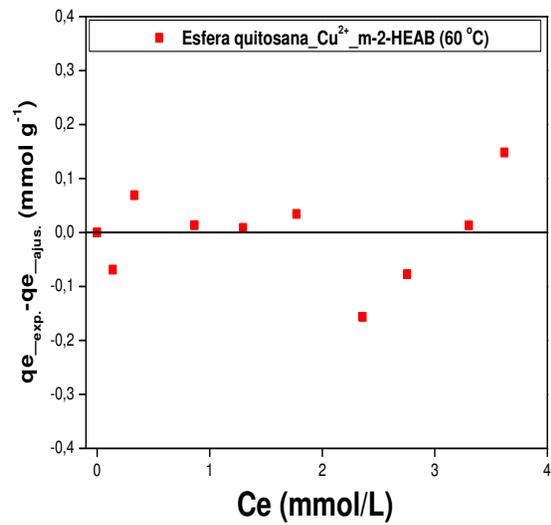
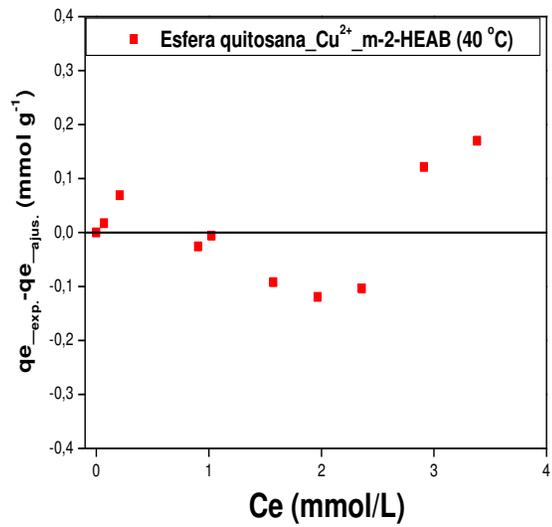
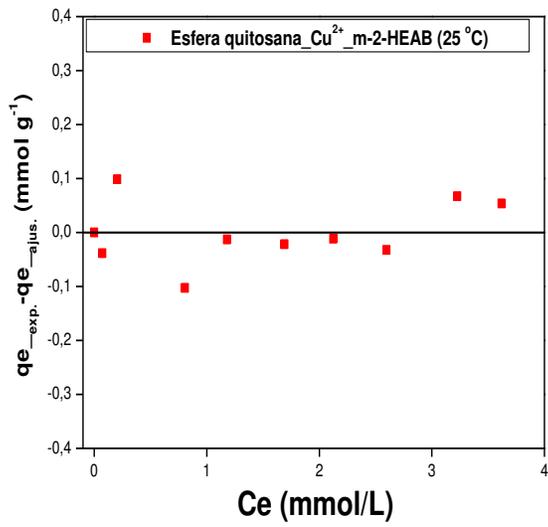
MODELO LANGMUIR
(Esfera de quitosana _ Cu²⁺_2-HEAF)



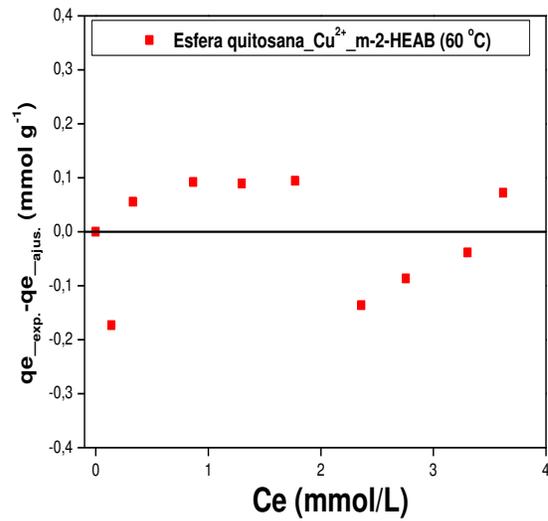
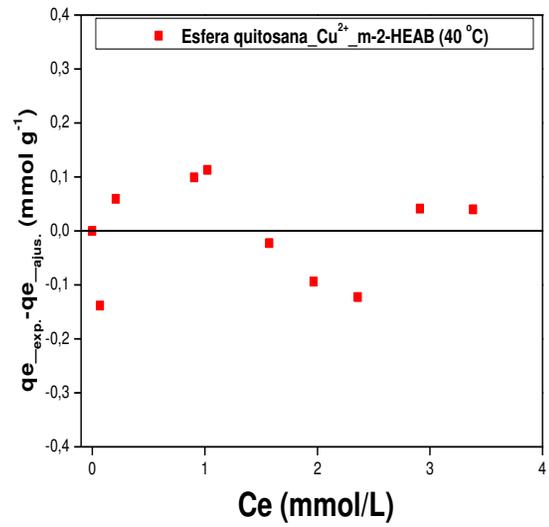
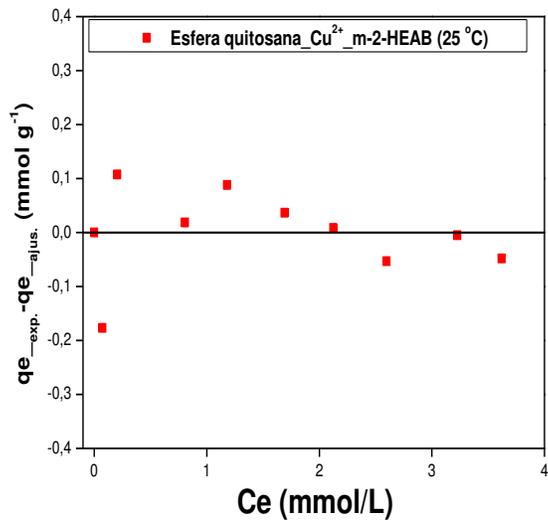
MODELO FREUNDLICH
(Esfera de quitosana _ Cu²⁺_2-HEAF)



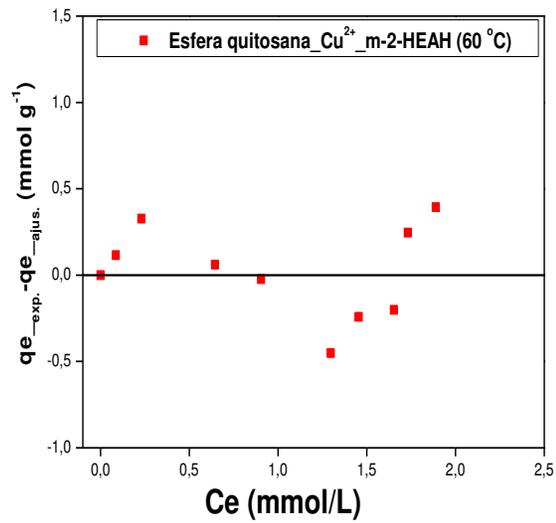
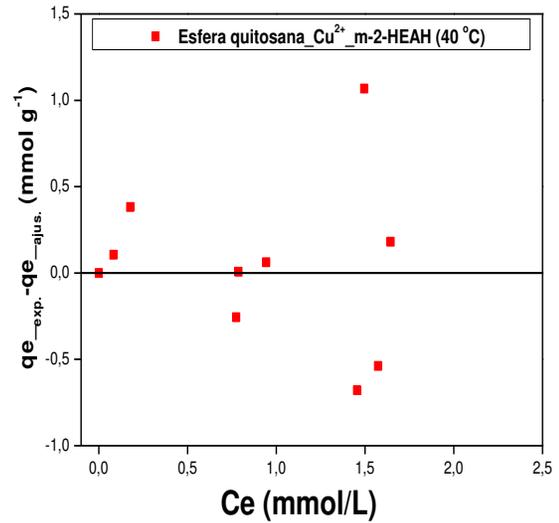
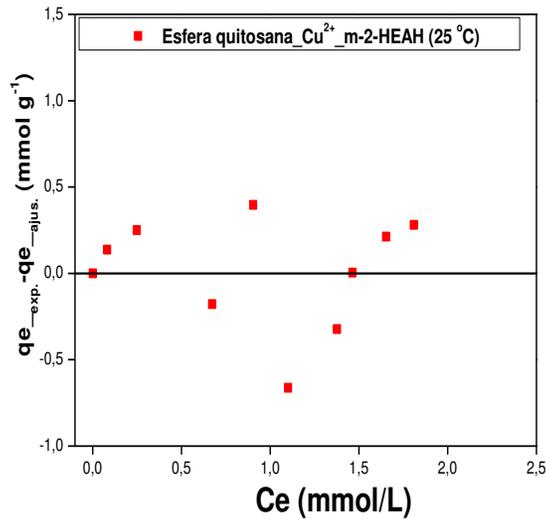
MODELO LANGMUIR
(Esfera de quitosana _ Cu²⁺_m-2-HEAB)



MODELO FREUNDLICH
(Esfera de quitosana _ Cu²⁺_m-2-HEAB)



MODELO LANGMUIR
(Esfera de quitosana _ Cu²⁺_m-2-HEAH)



MODELO FREUNDLICH
(Esfera de quitosana _ Cu²⁺_m-2-HEAH)

