

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - UNICAMP**

**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA - FEQ**

**ENGENHARIA DE PROCESSOS - DTF**

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE QUITOSANA IMOBILIZADA EM  
SUBSTRATOS VISANDO ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS**

Autora: Juliana Queiroz Albarelli

Orientadora: Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>a</sup> Marisa Masumi Beppu

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

Campinas - São Paulo  
Dezembro de 2009



Dissertação de Mestrado defendida por **Juliana Queiroz Albarelli** e aprovada em **15 de Dezembro de 2009** pela banca examinadora constituída pelos doutores:



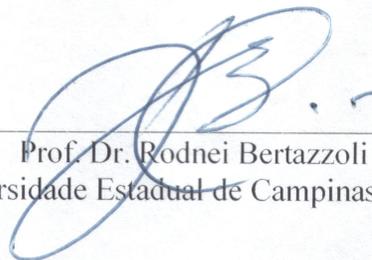
---

Prof. Dr. Marisa Masumi Beppu  
Universidade Estadual de Campinas - FEQ



---

Prof. Dr. Everson Alves Miranda  
Universidade Estadual de Campinas - FEQ

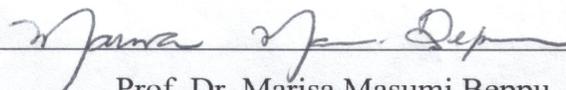


---

Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli  
Universidade Estadual de Campinas - FEM

**Dezembro de 2009**

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.

A handwritten signature in black ink, written in a cursive style, positioned above a horizontal line. The signature appears to read 'Marisa M. Beppu'.

Prof. Dr. Marisa Masumi Beppu

## **Agradecimentos**

À minha orientadora Prof. Dr. Marisa Masumi Beppu pela sábia orientação e paciência que possibilitaram um valioso aprendizado. Ao Prof. Dr. Rodrigo Silveira Vieira pela orientação e amizade durante a realização deste trabalho.

Aos professores César C. Santana, Meuris G. C. da Silva e Sandra C. S. Rocha, por disponibilizarem seus laboratórios. Aos funcionários e técnicos de laboratório da FEQ: Kelly, Celso e Camila pela ajuda constante.

Ao meu companheiro de vida, Diego Tresinari por me guiar nos momentos difíceis com paciência, amor e dedicação.

Aos meus pais, Sueli e Carlos por terem me dado a possibilidade de chegar até aqui, sempre me incentivando e acreditando no meu futuro.

A todos meus colegas do LEQUIP, LEA, LFS pelos ensinamentos valiosos que me auxiliaram na elaboração deste trabalho.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

*“Palavra puxa palavra, uma idéia traz outra,  
e assim se faz um livro, um governo, ou uma revolução,  
alguns dizem que assim é que a natureza compôs as suas espécies.”*

Machado de Assis

## Resumo

A quitosana é um polímero natural muito estudado devido à sua boa capacidade adsorvente. A aplicação deste biopolímero para remoção de metais pesados tem sido estudada desde o início dos anos 1970 sendo que o número de trabalhos sobre este tema cresceu rapidamente desde então. No entanto, o uso da quitosana como adsorvente em maior escala enfrenta alguns obstáculos, devido à sua baixa resistência mecânica. Uma possível alternativa para melhorar aspectos mecânicos e que também contribui para uma melhor transferência de massa do adsorbato no adsorvente é a imobilização da quitosana em matrizes sólidas utilizando-se técnicas de recobrimento de partículas. Neste contexto, este trabalho visou investigar a imobilização da quitosana em substratos para a aplicação em sistemas de adsorção. Inicialmente foram testados como suporte para imobilização da quitosana vidro, polipropileno, borracha vulcanizada, porcelana e tecido de algodão. O substrato de vidro, utilizado na forma de esferas, apresentou melhor interação com a solução de recobrimento e características adequadas para aplicação em processos de adsorção. As esferas de vidro foram recobertas por diferentes métodos utilizando quitosana 2,5% (m/v) em solução de ácido acético 3% (v/v). O material recoberto foi utilizado em sistemas de adsorção em batelada e contínuo a fim de se analisar a capacidade de remoção de cobre pelo filme de quitosana. Dentre as diferentes técnicas de revestimento estudadas, o processo por “dip coating” obteve um revestimento homogêneo e apresentou boa aderência do filme ao substrato. A natureza da superfície a ser recoberta e a temperatura da solução de recobrimento foram variadas objetivando-se melhorar a fixação da camada de quitosana no suporte, sendo esta última variável a mais importante para as condições estudadas. As isotermas de adsorção indicaram um aumento na capacidade de adsorção com o aumento da temperatura na qual ocorre a adsorção. Os dados foram mais bem representados pela isoterma de Langmuir, indicando que o principal fenômeno de adsorção se assemelha a adsorção em monocamada. Observou-se que a capacidade máxima de adsorção encontrada em 25 ° C foi semelhante a outros sistemas de adsorção de cobre utilizando quitosana relatados na literatura. Verificou-se um melhor ajuste para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, sugerindo que o fator limitante para a transferência de massa é a reação química. Os estudos de adsorção dinâmica usando as esferas recobertas em sistema de leito fixo demonstraram a possibilidade de seu uso com resultados promissores.

## **Abstract**

Chitosan is a natural polymer largely studied because of its good adsorption capacity. The application of this biosorbent for heavy metal removal has been studied since early 1970s and the number of papers in this subject has grown quickly ever since. However, the use of this material in larger scale faces some barriers due to its low mechanical strength. A possible alternative to improve mechanical resistance and also enhance mass transfer is the immobilization of chitosan onto solid matrices using particle coating techniques. In this context, this study investigates the immobilization of chitosan onto solid supports and its application on adsorption systems. It was tested as support for chitosan immobilization glass, polypropylene, vulcanized rubber, porcelain and cotton. The glass support, used in bead form, has shown the best interaction with the coating solution and good characteristics for application in adsorption processes. Glass beads were coated by different methods using chitosan 2.5% w/v in acetic acid 3% v/v solution. The coated material was used in batch and continuous adsorption systems to analyze the copper removal capacity of the chitosan film. Among the different coating techniques studied, the dip coating procedure formed a homogeneous coating and presented an acceptable film adhesion to the substrate. Variables such as type of surface to be covered and temperature of the coating solution were analyzed on the fixation of the coated material on the substrate. The latter variable affected the most in the studied condition. Adsorption isotherms indicated an increase in the adsorption capacity along with the increase of adsorption temperature. The data were better fitted by Langmuir model, which indicates that the main phenomenon that occurred approaches to a monolayer-type adsorption. The maximum adsorption capacity was found at 25°C and its value was similar to other copper adsorption systems reported in the literature. The mechanism of sorption showed a better fitting to the second order kinetic model, suggesting that the limiting factor to mass transfer is the chemical reaction. The dynamic adsorption studies using the coated beads in a fixed bed system demonstrated the possibility of its use with promising results.

## Índice

<b>Resumo</b> .....	vii
<b>Abstract</b> .....	viii
<b>Lista de Figuras</b> .....	xii
<b>Lista de Tabelas</b> .....	xvi
<b>Capítulo 1</b> .....	1
<b>1 Introdução</b> .....	1
<b>Capítulo 2</b> .....	4
<b>2 Revisão bibliográfica</b> .....	4
<b>2.1 Quitosana</b> .....	4
2.1.1 Quitosana para remoção de metais pesados .....	5
<b>2.2 Sistemas de remoção de metais pesados por adsorção em quitosana</b> .....	9
<b>2.3 Recobrimento de superfícies sólidas</b> .....	10
2.3.1 Etapas do processo de recobrimento .....	12
<b>2.4 Quitosana imobilizada em suportes sólidos para remoção de metais pesados</b> ....	14
<b>Capítulo 3</b> .....	17
<b>3 Material e métodos</b> .....	17
<b>3.1 Suportes estudados para o recobrimento por quitosana</b> .....	17
3.1.1 Análise superficial dos suportes estudados recobertos por quitosana .....	17
<b>3.2 Caracterização das esferas de vidro</b> .....	18
3.2.1 Distribuição granulométrica .....	18
3.2.2 Caracterização físicas das esferas.....	18
<b>3.3 Caracterização da solução de recobrimento</b> .....	19
3.3.1 Densidade da solução de recobrimento .....	19
3.3.2 Tensão superficial da solução de recobrimento.....	19
3.3.3 Ângulo de contato do sistema sólido-líquido-vapor.....	20
<b>3.4 Métodos de recobrimento</b> .....	20
3.4.1 Preparação do suporte (esferas de vidro).....	21
3.4.2 Recobrimento por solução de quitosana.....	21
3.4.2.1 Recobrimento por gotejamento simultâneo.....	21
3.4.2.2 Recobrimento por “dip coating” .....	22

3.4.3 Coagulação do recobrimento.....	22
3.4.3.1 Coagulação simples.....	22
3.4.3.2 Coagulação em coluna.....	22
<b>3.5 Modificação química da quitosana do recobrimento utilizando glutaraldeído ou epícloridrina.....</b>	<b>22</b>
<b>3.6 Caracterização do recobrimento.....</b>	<b>23</b>
3.6.1 Secagem do recobrimento .....	23
3.6.2 Massa seca de quitosana.....	23
<b>3.7 Ensaio de desprendimento.....</b>	<b>24</b>
<b>3.8 Ensaio de adsorção.....</b>	<b>25</b>
3.8.1 Isotermas de adsorção.....	25
3.8.2 Cinética de adsorção.....	26
3.8.3 Adsorção dinâmica .....	27
<b>3.9 Métodos analíticos.....</b>	<b>29</b>
3.9.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	29
3.9.2 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX) .....	29
3.9.3 Microscopia óptica (MO) .....	30
3.9.4 Difração de raios X (DRX).....	30
3.9.5 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) .....	30
3.9.6 Espectrometria de absorção atômica .....	31
<b>3.10 Softwares utilizados.....</b>	<b>31</b>
3.10.1 Especificação metálica.....	31
3.10.2 Análise estatística .....	32
3.10.3 Análise dos picos obtidos por DRX .....	32
<b>Capítulo 4 .....</b>	<b>33</b>
<b>4 Resultados e discussão.....</b>	<b>33</b>
<b>4.1 Ensaio preliminares para escolha do suporte mais adequado para ser recoberto</b>	<b>33</b>
4.1.1 Borracha vulcanizada .....	34
4.1.2 Polipropileno .....	34
4.1.3 Tecido de algodão.....	35
4.1.4 Esferas de vidro .....	36
<b>4.2 Caracterização das esferas de vidro.....</b>	<b>36</b>
4.2.1 Esferas de vidro tipo 1 .....	37

<b>4.2.2 Esferas de vidro tipo 2</b> .....	40
<b>4.3 Caracterização da solução de recobrimento</b> .....	43
<b>4.4 Recobrimento</b> .....	46
4.4.1 Estudo de diferentes métodos de recobrimento.....	46
4.4.2 Reações de reticulação do recobrimento .....	48
4.4.3 Caracterização das esferas recobertas.....	49
4.4.4 Estudo da aderência do recobrimento ao substrato .....	58
<b>4.5 Estudos de adsorção</b> .....	62
4.5.1 Adsorção pelo método estático.....	63
4.5.1.1 Equilíbrio de adsorção.....	63
4.5.1.2 Cinética de adsorção.....	68
4.5.2 Comparação dos resultados obtidos com o estudo de adsorção em membranas realizado por Vieira (2008) .....	73
4.5.3 Estudo de adsorção em coluna de leito fixo .....	76
4.5.3.1 Caracterização do leito.....	76
<b>Capítulo 5</b> .....	81
<b>5 Conclusões</b> .....	81
<b>Capítulo 6</b> .....	83
<b>6 Referências</b> .....	83

## Lista de Figuras

Figura 2.1	Estrutura molecular da quitina (A) e da quitosana (B).....	4
Figura 2.2	Possíveis estruturas formadas pela reticulação usando glutaraldeído (A) e epícloridrina (B) (VIEIRA, 2008).....	7
Figura 2.3	Mecanismo de quelação de espécies metálicas em quitosana natural representativo do modelo “bridge model” (GERENTE et al., 2007).....	8
Figura 3.1	Fluxograma ilustrativo dos métodos testados para o recobrimento de esferas de vidro por quitosana.....	20
Figura 3.2	Esquema do sistema de recobrimento dinâmico de esferas de vidro por quitosana pelo método de gotejamento simultâneo.....	21
Figura 3.3	Fluxograma da preparação dos materiais para os ensaios de desprendimento.....	24
Figura 3.4	Representação da coluna de adsorção utilizada nos experimentos dinâmicos .....	27
Figura 4.1	Materiais estudados para escolha do melhor substrato, (A) borracha vulcanizada, (B) esferas de vidro, (C) esferas de polipropileno e (D) tecidos de algodão.....	33
Figura 4.2	Micrografia eletrônica de varredura de esfera de polipropileno recoberta por quitosana.....	35
Figura 4.3	Micrografia eletrônica de varredura de tecido de algodão antes (A) e após o recobrimento por quitosana (B).....	36
Figura 4.4	Distribuição granulométrica das esferas de vidro tipo 1.....	37
Figura 4.5	Espectro elementar de EDX da superfície das esferas de vidro tipo 1.....	38
Figura 4.6	Micrografia obtida por MEV da superfície das esferas de vidro tipo 1.....	39
Figura 4.7	Espectro elementar de EDX da superfície das esferas de vidro tipo 2...	40
Figura 4.8	Espectros de FTIR para esferas de vidro tipo 1 e tipo 2.....	41

Figura 4.9	Micrografia obtida por MEV das esferas de vidro tipo 2.....	42
Figura 4.10	Cinética de espalhamento da solução de quitosana na superfície do vidro....	45
Figura 4.11	Micrografia de esferas de vidro recobertas por quitosana pelo método de gotejamento simultâneo.....	47
Figura 4.12	Microscopia Eletrônica de Varredura de esferas de vidro tipo 1 recobertas por quitosana após secagem por liofilização.....	49
Figura 4.13	Esfera de vidro tipo 1 recoberta por quitosana (A e B) e esfera de vidro tipo 2 recoberta por quitosana (C e D).....	50
Figura 4.14	Micrografia eletrônica de varredura de esferas de vidro recobertas por quitosana em diferentes tempos recobrimento: permanência de 12 h em solução de quitosana e 24 h em solução de NaOH (A) e permanência 1 min em solução de quitosana e 1 min em solução de NaOH (B).....	51
Figura 4.15	Micrografia obtida por microscopia óptica da formação fractal no recobrimento de esferas de vidro por quitosana.....	52
Figura 4.16	Micrografia do ponto inicial de formação da estrutura fractal.....	53
Figura 4.17	DRX de placas de vidro sem recobrimento, recobertas por quitosana e recobertas por quitosana com formação fractal.....	53
Figura 4.18	Análise comparativa dos picos obtidos no DRX de placas de vidro recobertas por quitosana com formação fractal (a) e picos de hidróxido de sódio de formação cúbica (b) e ortorrômbica (c).....	54
Figura 4.19	Micrografia de quitosana com formação fractal após secagem ambiente, posterior adsorção de solução de cobre 100 ppm e secagem por liofilização, em diferentes regiões do recobrimento sendo (A e B) região porosa não ordenada e (C e D) região com poros mais orientados na superfície.....	55
Figura 4.20	Fotografia de esferas de vidro recobertas por quitosana antes (A) e após adsorção de cobre (B).....	56

Figura 4.21	MEV e EDX de esferas de vidro recobertas contendo cobre adsorvido.....	57
Figura 4.22	Análise de FTIR da quitosana presente no recobrimento de esferas de vidro antes (a) e após a adsorção de Cu (II) (b).....	57
Figura 4.23	Desprendimento do recobrimento de esferas de vidro tipo 1 (VN), esferas de vidro tipo 2 (VI), esferas de vidro tipo 1 recobertas por quitosana a baixa temperatura (VQg), vidro tipo 1 lixado (VL) e esferas de porcelana (Porc) antes de realizada adsorção (A) e após cobre adsorvido (B).....	59
Figura 4.24	Superfície das partículas de vidro tipo 1 antes (A) e após a superfície ser lixada (B).....	59
Figura 4.25	Capacidade de adsorção das esferas de vidro recobertas após 2 h e 30 min em solução de cobre 100 ppm (esferas de vidro tipo 1 (VN), esferas de vidro tipo 2 (VI), esferas de vidro tipo 1 recobertas por quitosana a baixa temperatura (VQg), vidro tipo 1 lixado (VL)).....	61
Figura 4.26	Diagrama de especiação para o sal nitrato de cobre concentração de 100 ppm, segundo o <i>software</i> HYDRA.....	62
Figura 4.27	Diagrama de especiação para o sal sulfato de cobre concentração de 100 ppm, segundo o <i>software</i> HYDRA.....	63
Figura 4.28	Ajuste dos dados de equilíbrio, em diferentes temperaturas, ao modelo de isoterma de Langmuir.....	66
Figura 4.29	Cinética de adsorção para diferentes concentrações de solução de cobre.....	68
Figura 4.30	Ajuste linear dos dados cinéticos pelo modelo de pseudo-segunda ordem...	70
Figura 4.31	Ajuste linear dos dados cinéticos para o modelo de difusão intrapartícula utilizando todos os pontos (A), utilizando somente os pontos iniciais (B)....	71
Figura 4.32	Efeito da agitação na cinética de adsorção de íons de cobre (100ppm) em esferas de vidro recobertas por quitosana.....	72

Figura 4.33 Curvas de ruptura obtidas para diferentes vazões no estudo de adsorção de cobre (100ppm) utilizando-se esferas de vidro recobertas por quitosana..... 78

## Lista de Tabelas

Tabela 4.1	Composição elementar da superfície das esferas de vidro tipo 1, segundo medidas de EDX.....	38
Tabela 4.2	Caracterização das esferas de vidro tipo 1 por picnometria a gás hélio e porosimetria por intrusão de mercúrio.....	39
Tabela 4.3	Composição elementar da superfície das esferas de vidro tipo 2, segundo medidas de EDX.....	41
Tabela 4.4	Caracterização das esferas de vidro tipo 2 por picnometria a gás hélio e porosimetria por intrusão de mercúrio.....	43
Tabela 4.5	Resultado da análise de ângulo de contato de soluções de água e quitosana na superfície de placas de vidro.....	44
Tabela 4.6	Análise de aderência e espalhamento da quitosana na superfície das esferas de vidro.....	45
Tabela 4.7	Parâmetros obtidos pelo ajuste dos dados de equilíbrio em diferentes temperaturas ao modelo de Langmuir e Freundlich.....	64
Tabela 4.8	Parâmetros $R_L$ calculados para concentração de 20 a 200 ppm em diferentes temperaturas.....	66
Tabela 4.9	Capacidade máxima de adsorção de íons de cobre para quitosana obtidas por diferentes autores.....	67
Tabela 4.10	Ajuste dos dados cinéticos aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.....	69
Tabela 4.11	Comparação do ajuste do modelo de difusão intrapartícula considerando todos os pontos obtidos ou somente os pontos iniciais do processo de adsorção.....	71
Tabela 4.12	Ajuste dos dados obtidos na adsorção de íons de cobre concentração 100ppm sob diferentes rotações aos modelos cinéticos estudados.....	73

Tabela 4.13	Tabela comparativa dos resultados obtidos por Vieira (2008) e pelo presente estudo utilizando modelo de isoterma de Langmuir para adsorção de Cu (II) em quitosana.....	74
Tabela 4.14	Comparação do ajuste dos parâmetros cinéticos obtidos por Vieira (2008) e pelo presente trabalho para adsorção de Cu(II).....	75
Tabela 4.15	Propriedades físicas do sistema de adsorção em coluna.....	77
Tabela 4.16	Análise da capacidade de adsorção em coluna de esferas de vidro recobertas por quitosana.....	78

# Capítulo 1

## 1 Introdução

A contaminação do meio aquático por efluentes orgânicos e inorgânicos, provenientes das mais diversas atividades antropogênicas, leva a sociedade moderna a procurar alternativas sustentáveis para o contínuo aumento do índice de industrialização. Dentre os contaminantes inorgânicos, os metais pesados demandam cuidados especiais devido a sua não biodegradabilidade e alta toxicidade. A crescente utilização destas substâncias em diversos setores industriais nas últimas décadas tem aumentado seu fluxo no meio aquático.

Entre as técnicas conhecidas para remoção de metais pesados em baixa concentração em efluentes líquidos, a adsorção se apresenta como a mais eficiente, de baixo custo e fácil operação (KRATOCHVIL; VOLESKY; DEMOPOULOS, 1997). O tratamento de efluentes industriais por este método geralmente é realizado em colunas de leito fixo, permitindo o tratamento de grandes volumes de solução, embora com menor capacidade de retenção em relação ao método estático, devido ao menor tempo de contato entre o adsorvente e adsorbato (COSTA; FRANÇA, 1996).

Diversos estudos vêm sendo realizados em busca de materiais de baixo custo que possam ser utilizados como agentes adsorvedores, entre os quais, materiais naturais disponíveis em grandes quantidades e resíduos industriais e agrícolas (BABEL; KURNIAWAN, 2003; BAILEY et al., 1999). A quitosana, polímero natural obtido a partir da desacetilação da quitina, vem sendo muito estudada devido à sua excelente capacidade de remoção de íons metálicos de efluentes aquosos por adsorção e grande disponibilidade na natureza. Desde meados da década de 70 muitos artigos descrevem a utilização deste polímero para a adsorção de diferentes cátions metálicos, assim como diferentes modificações químicas e físicas do polímero. Porém, a quitosana encontra problemas quando utilizada em escalas maiores devido à sua baixa resistência mecânica, impossibilitando que esta seja empacotada em leitos sob pressão.

Uma possível alternativa para conferir maior resistência mecânica à quitosana e melhorar os aspectos de transferência de massa é a imobilização desta em matrizes sólidas através de técnicas de recobrimento de partículas. Pesquisas foram realizadas com o objetivo de depositar este biopolímero em materiais como argila (GECOL et al., 2006), perlita (KALYANI et al., 2005), esferas de PVC (POPURI et al., 2008), sílica (VIJAYA et al., 2008) e resíduos

## **Introdução**

---

agroindustriais (NOMANBHAY; PALANISAMY, 2005; AMUDA; GIWA; BELLO, 2007). Os resultados obtidos pelos autores indicaram que após o recobrimento a quitosana possui capacidade de adsorção igual ou superior a quitosana natural.

Desde 2002, no Laboratório de Engenharia e Química de Produtos (Lequip) da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), diferentes estudos sobre adsorção de metais pesados utilizando quitosana vêm sendo realizados. Ao longo destes anos diversos artigos relacionados ao tema foram publicados, especialmente sobre o mecanismo de interação dos metais pesados em quitosana e o potencial deste adsorvente para aplicações industriais (BEPPU et al., 2004; VIEIRA; BEPPU, 2005; VIEIRA; BEPPU, 2006a; VIEIRA; BEPPU, 2006b; BEPPU et al., 2007; VIEIRA et al., 2007; BARONI et al., 2008)

Diante deste contexto, o presente trabalho teve como objetivo a imobilização da quitosana em superfícies através de técnicas de recobrimento de partículas visando conferir maior resistência mecânica ao material e possibilitar a sua utilização em diferentes sistemas de adsorção de metais pesados. Um estudo prévio foi realizado para escolha do material a ser utilizado como suporte. Alguns materiais freqüentemente utilizados para recobrimento foram testados: borracha vulcanizada, polipropileno, tecido de algodão e esferas de vidro. Escolheu-se pela utilização de esferas de vidro devido à boa interação ocorrida entre a solução de recobrimento e o suporte e às características adequadas do material formado para aplicação em processos de adsorção. As esferas recobertas foram utilizadas em processos de adsorção de metais pesados em batelada e em coluna, os resultados obtidos foram comparados com a literatura e com o estudo realizado por Vieira em 2008.

As principais etapas para a realização do projeto foram:

- Estudo visando à definição do substrato a ser utilizado no recobrimento por quitosana;
- Caracterização do suporte (esferas de vidro);
- Estudo da interação entre o suporte e a solução de recobrimento;
- Definição do método de recobrimento adequado para a imobilização da quitosana no suporte escolhido;
- Caracterização do suporte recoberto por quitosana;
- Aplicação do material formado em ensaios de adsorção estática;

## **Introdução**

---

- Comparação dos resultados obtidos na utilização do suporte recoberto aos resultados de Vieira (2008) ao estudar a adsorção competitiva de íons de cobre em membranas de quitosana.
- Estudo preliminar do desempenho do suporte recoberto na remoção de íons de cobre em coluna de leito fixo.

As etapas de caracterização foram realizadas através de técnicas de caracterização como microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR); difração de raios X (DRX). Para se caracterizar a interação entre o substrato e a solução de quitosana, medidas de tensão superficial da mesma e do ângulo de contato foram realizadas. A quantidade de cobre adsorvida foi calculada por diferença da concentração deste íon em solução aquosa, quantificada por espectrometria de absorção atômica.

## Capítulo 2

### 2 Revisão bibliográfica

#### 2.1 Quitosana

A quitosana é um polímero natural proveniente da desacetilação parcial da quitina, segundo polímero mais abundante no planeta (BABEL; KURNIAWAN, 2003). A Figura 2.1 mostra a estrutura molecular da quitina e da quitosana, sendo “n” referente ao grau de polimerização destes compostos. A quitina é um polissacarídeo polimérico semelhante à celulose, composto basicamente de unidades  $\beta$ -(1 → 4)-2 acetamido-2-deoxi-D-glicose. Após a reação de desacetilação, o polímero passa a possuir no carbono 2 um grupamento amino primário, o qual confere à quitosana características químicas e físicas diferentes da quitina e da celulose. Este fato torna a quitosana um biopolímero extremamente interessante, por ser um polieletrólito com alta solubilidade e extrema reatividade (HIRANO,1996).

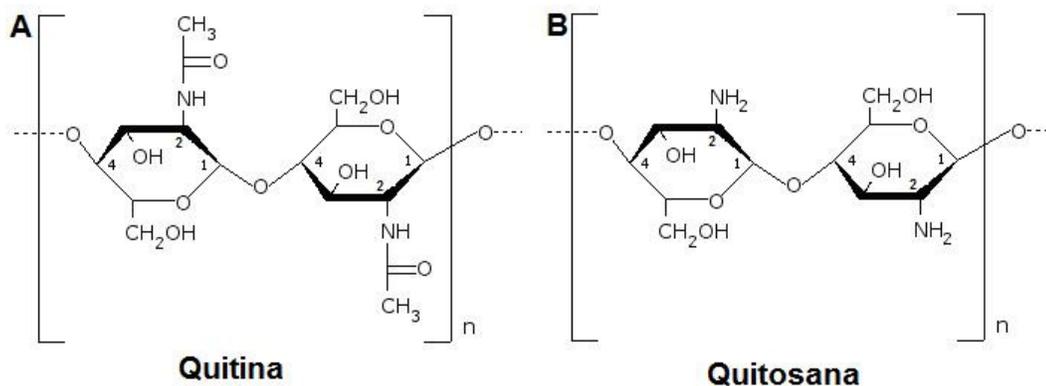


Figura 2.1– Estrutura molecular da quitina (A) e da quitosana (B).

A principal fonte de obtenção de quitina são os resíduos do processamento de camarão e caranguejo, entretanto outras fontes como a biomassa fúngica podem ser utilizadas (GUIBAL, 2004). A obtenção de quitosana foi descrita pela primeira vez em 1894 por Hoppe-Seyler ao misturar hidróxido de potássio com quitina a 180°C (MUZZARELLI, 1973). Entretanto, a quitosana passou a ser investigada mais largamente somente após a década de 70, de modo que a partir do ano de 2004 mais de 1.000 artigos foram publicados por ano sobre este biopolímero.

A quitosana é um polímero biocompatível, biodegradável e anti-bactericida, reativo e altamente versátil, podendo modificar facilmente suas propriedades químicas e físicas, o que

permite sua utilização em diversos ramos industriais. Este polímero é freqüentemente estudado para utilização em áreas como regeneração de tecidos e órgãos (VOGT et al., 2008), liberação controlada de fármacos (KIM et al., 2008), recobrimento de alimentos (CASARIEGO et al., 2008), fabricação de papel (GERENTE et al., 2007), e adsorção de proteínas, corantes e metais pesados (LEI; BI, 2007; CRINI, 2005), entre outras aplicações.

Devido à sua solubilidade em meio ácido e tendência à formação de hidrogel, a quitosana pode ser utilizada em diversas conformações, variando de acordo com sua aplicação. Algumas das formas mais utilizadas são quitosana em pó, gel, membranas densas ou porosas, esferas, entre outros. A utilização da quitosana na forma de flocos ou pó é limitada e não recomendada para alguns usos, como por exemplo, sua aplicação como adsorvente devido à baixa área de superfície de contato e não porosidade (VARMA; DESHPANDE; KENNEDY, 2004).

### **2.1.1 Quitosana para remoção de metais pesados**

A remoção de íons de metais pesados em baixas concentrações de efluentes líquidos é um processo difícil se realizado pelos métodos convencionais de tratamento como precipitação química e coagulação. Para esta aplicação, a adsorção se apresenta como a técnica mais eficiente, de baixo custo e fácil operação (KRATOCHVIL; VOLESKY; DEMOPOULOS, 1997). Materiais naturais abundantes como a quitosana são de grande interesse para utilização como adsorvente devido ao baixo custo e boa capacidade de remoção de metais.

A excelente capacidade adsorvente de polissacarídeos como a quitosana se deve principalmente à alta hidrofiliabilidade do polímero devido aos grupos hidroxil, à presença de um número grande de grupos funcionais, à alta reatividade destes grupos e à flexibilidade da cadeia polimérica (CRINI, 2005).

O estudo da utilização da quitosana para remoção de metais pesados se iniciou por volta da década de 70. Muzzarelli relata em seu livro “Natural chelating polymers” (1973), a capacidade de membranas de quitosana se ligarem a íons metálicos como cobre e cromo. O autor também descreve a possível utilização de quitosana em pó para remoção de diversos íons metálicos sendo verificada maior afinidade do biopolímero pelos íons de Ni, Cu e Zn do que para íons de Fe (II) e Mn.

Em relação à quitina, a quitosana adsorve de cinco a seis vezes mais metais (BAILEY et al., 1999) devido à presença de grupos amino livres expostos durante a desacetilação. Os grupos

aminos são fortemente reativos com íons metálicos, por causa do par de elétrons livres disponíveis no átomo de nitrogênio. Entretanto, este grupo pode facilmente protonar em soluções ácidas, diminuindo a capacidade de adsorção de espécies metálicas devido à repulsão eletrostática destas com o bioadsorvente (GUIBAL, 2004).

A quitosana em sua forma pura apresenta problemas quando aplicada na remoção de metais devido a sua solubilidade em meio ácido, tendência à aglomeração e formação de gel, dificultando o processo de adsorção. Estas limitações foram relatadas por Yang e Zall em 1984 em um estudo visando adsorção de metais por quitosana. Os autores sugeriram a reticulação do polímero com o objetivo principal de impedir a solubilização desta em meio ácido.

Vários métodos têm sido utilizados para modificar a quitosana física ou quimicamente, através da inserção de novos grupos funcionais nas cadeias do polímero, conferindo diversas características, tais como melhoria na porosidade e resistência mecânica, estabilidade química, hidrofiliabilidade e biocompatibilidade (NGAH; ENDUD; MAYANAR, 2002).

Dentre estas modificações, podem ser citadas as reações de reticulação, em fase heterogênea ou homogênea, que podem ser realizadas utilizando-se agentes reticulantes bi ou polifuncionais. O agente reticulante pode reagir com as cadeias lineares do polímero e/ou entre as próprias cadeias do agente reticulante formando uma nova rede tridimensional. Essa nova estrutura formada reduz a mobilidade da cadeia polimérica devido à formação de novas ligações cruzadas, sendo o grau de reticulação dependente do grau de desacetilação da quitosana, concentração do agente reticulante, tempo e temperatura da reação (DRAGET, 1996). A reticulação pode diminuir alguns arranjos cristalinos encontrados na cadeia polimérica interferindo na cristalinidade do polímero. Estas modificações resultam em alterações nas propriedades de adsorção devido à diferença na acessibilidade dos íons metálicos aos sítios ativos (CRINI, 2005).

Alguns exemplos de agentes de reticulação da quitosana recorrentes na literatura são a epícloridrina e o glutaraldeído. A epícloridrina é uma molécula bifuncional altamente reativa com as hidroxilas, embora possua alta toxicidade. A reação com glutaraldeído, também considerado tóxico, ocorre através da formação de uma base de Schiff entre os grupos aldeídicos do glutaraldeído e os grupos amino da quitosana, formando uma ligação imina. As estruturas

resultantes da interação entre estes agentes reticulantes e a quitosana podem ser vistas na Figura 2.2.

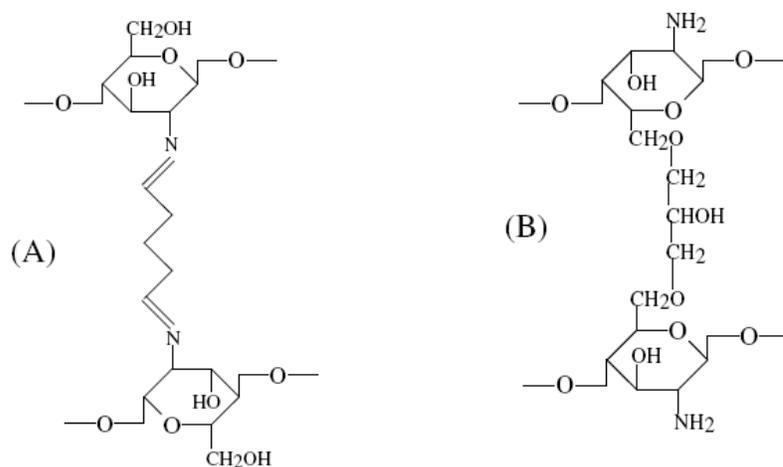


Figura 2.2 – Possíveis estruturas formadas pela reticulação usando glutaraldeído (A) e epicloridrina (B) (VIEIRA, 2008).

Vieira e Beppu, em 2006, estudaram a utilização de membranas de quitosana naturais e reticuladas com glutaraldeído e epicloridrina para a adsorção de metais pesados. O resultado mostrou que a maior adsorção ocorreu na membrana de quitosana reticulada com gluraldeído, indicando que as novas ligações formadas também são suscetíveis a adsorção, além da adsorção relativa aos sítios ativos da quitosana. Entretanto, o processo de dessorção na membrana reticulada com glutaraldeído apresentou a menor taxa de recuperação em relação à quitosana natural ou reticulada com epicloridrina. Resultados similares foram encontrados por diferentes pesquisadores (NGAH; FATINATHAN, 2008; GUPTA; JABRAIL, 2007).

A quitosana foi estudada quanto à capacidade de adsorção de diferentes íons metálicos, incluindo metais como ouro e tungstênio. Entretanto, o sistema metal-quitosana mais estudado é formado pelo íon cobre (GERENTE et al., 2007). Por ser um metal de rápida adsorção, o cobre é freqüentemente usado como padrão para testar o desempenho de adsorventes, trocadores iônicos e bioadsorventes. Além do mais, íons de cobre possuem forte reatividade aos grupos amino presentes na quitosana quando comparados a outros íons metálicos (ZHAO; ASAMI; LEI, 2002). A quantidade de informações sobre sistemas de adsorção de cobre em quitosana é vasta, o que possibilita uma comparação entre as propriedades cinéticas e de equilíbrio deste metal nos suportes recobertos com quitosana e os dados da literatura, como uma forma de caracterização.

Segundo diferentes pesquisadores (DOMARD, 1987; RHAZI et al., 2001; VIEIRA, 2008) íons de cobre se ligam preferencialmente aos grupos aminos e hidroxilas da quitosana durante o processo de adsorção através de ligações covalentes, mecanismo conhecido como quelação. Diferentes modelos têm sido propostos para demonstrar o mecanismo de coordenação na formação do complexo (PIRON; DOMARD, 1997). O primeiro o qual é chamado de “pendant model”, propõe que uma espécie metálica liga-se a um grupo amino da quitosana (OGAWA; OKA; YUI, 1993; NIETO; PENICHE-COVAS; DEL BOSQUE, 1992), e outro, “bridge model”, propõe que os íons metálicos são coordenados por vários grupos amino originários da mesma ou de diferentes cadeias do polímero (SCHLICK, 1986). O mecanismo representativo do modelo “bridge model” pode ser visto na Figura 2.3.

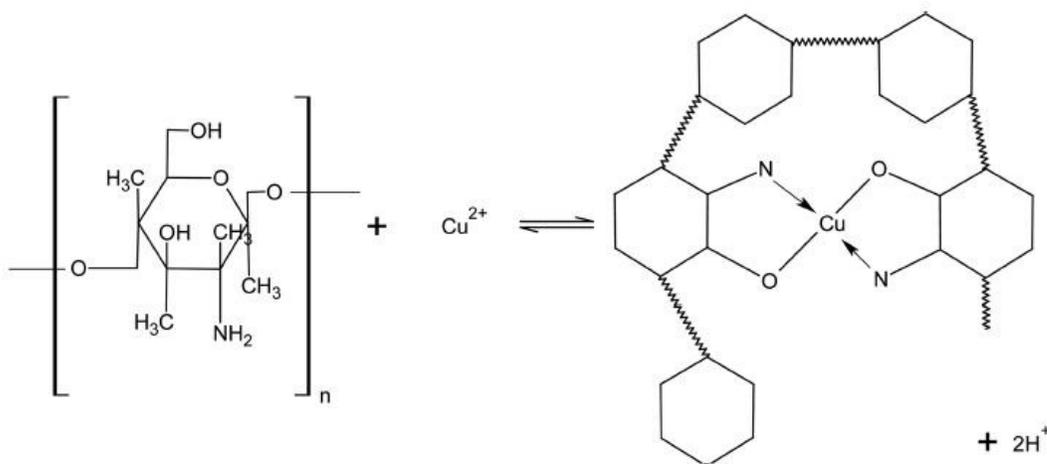


Figura 2.3 – Mecanismo de quelação de espécies metálicas em quitosana natural representativo do modelo “bridge model” (GERENTE et al., 2007).

Vieira (2008) estudou a adsorção competitiva de íons de cobre e mercúrio em membranas de quitosana. O pH é uma variável consideravelmente importante no fenômeno de adsorção e, neste caso, todos os experimentos foram realizados com o pH das soluções metálicas igual a 5. Quando estudada a adsorção monocomponente, foi constatada uma adsorção mais pontual dos íons de mercúrio e uma adsorção mais uniforme dos íons de cobre na superfície da membrana. Verificou-se uma maior taxa de remoção para íons de mercúrio comparada à dos íons de cobre. Os experimentos de adsorção em mistura mostraram que o aumento da concentração da espécie competitiva diminui a capacidade de adsorção da outra espécie, sendo que este efeito foi mais evidente para os íons Hg(II). Experimentos de cinética de adsorção confirmaram que ao

aumentar a concentração de Hg, a taxa de adsorção de Cu diminui de forma pronunciada. Já um aumento na concentração de Cu não influenciou significativamente a cinética de adsorção de Hg.

### **2.2 Sistemas de remoção de metais pesados por adsorção em quitosana**

A forma como a solução contaminada entra em contato com o adsorvente é importante para que se possa realizar um tratamento eficiente do efluente em questão. Sistemas simples que operam em batelada são bastante estudados em ensaios de adsorção utilizando-se quitosana. Neste sistema, a solução metálica é colocada em um recipiente contendo adsorvente, a solução permanece em agitação, sem que ocorra entrada ou saída de material, até atingir o equilíbrio com o adsorvente. Sistemas em batelada são simples para utilização em laboratório e de grande valia para se estudar o comportamento do adsorvente em solução metálica. Entretanto, em operações industriais de larga escala, a maior parte dos processos de adsorção são realizados em sistemas de coluna de leito fixo (GERENTE et al., 2007).

O método de adsorção em colunas de leito fixo permite o tratamento de grandes volumes de solução, embora normalmente possua uma menor capacidade de retenção do bioadsorvente em relação ao método estático (operação em batelada), principalmente devido ao menor tempo de contato entre o adsorvente e adsorbato (COSTA; FRANÇA, 1996). Entre as vantagens de utilização deste método destacam-se: pequeno espaço necessário e simples operação do sistema, tratamento de grandes volumes de efluentes de forma contínua, capacidade de tratar soluções com concentração variável e a fácil ampliação da escala de laboratório para a industrial (COSTA, 1998).

Segundo Guibal (2004), a utilização de quitosana em colunas de leito fixo em forma de flocos ou pó não é aconselhável. As características das partículas (densidade, formato e tamanho) introduzem fortes limitações hidrodinâmicas ao sistema como perda de carga e obstrução da coluna. Uma alternativa é utilizar esferas de quitosana, pois, a diminuição da cristalinidade e a expansão da matriz polimérica, ocorrida na coagulação do polímero na presença de NaOH, melhoram os aspectos de transferência de massa.

Na literatura são citados diversos estudos sobre a utilização de esferas de quitosana em colunas de leito fixo, investigando a influência de parâmetros como velocidade superficial do escoamento, tamanho de partícula, concentração de metais, diâmetro e comprimento da coluna

(GUIBAL; MILOT; ROUSSY, 1999; JEON, 2005; VIEIRA; BEPPU, 2006b; GABALDÓN et al., 2007; OSIFO et al., 2009).

Vieira, em 2004, verificou a capacidade de adsorção de íons de mercúrio em matrizes porosas de quitosana utilizando-se leito fixo e obteve uma capacidade de adsorção em torno de 75% em relação ao método estático. Ainda assim, o autor afirmou que é possível maximizar este valor variando-se parâmetros como vazão da fase fluida, tamanho da coluna, concentração do soluto e tamanho da partícula do adsorvente.

No entanto, o método de adsorção dinâmica para remoção de metais pesados por quitosana enfrenta problemas em sua utilização em maior escala, devido à baixa resistência mecânica da quitosana, impossibilitando que este biopolímero seja empacotado em leitos sob pressões mais altas. Uma possível alternativa proposta por alguns autores para conferir maior resistência mecânica à quitosana e melhorar os aspectos de transferência de massa é a aplicação desta como recobrimento em suportes inertes. A imobilização deste bioadsorvente em uma matriz sólida trás as vantagens de alta estabilidade, recuperação e reutilização (CRINI, 2005).

### **2.3 Recobrimento de superfícies sólidas**

O recobrimento é uma técnica efetiva para modificação da superfície de diferentes materiais. Esta é amplamente utilizada pela indústria, a fim de conferir diferentes características a superfícies (AYUB, 1997). O processo de recobrimento pode ser realizado para proteger o material contra agentes ambientais como corrosão e degradação química e/ou biológica ou para adicionar propriedades químicas e físicas à superfície.

Um ponto importante para a realização de um processo de recobrimento eficiente é o conhecimento da interação entre a solução de recobrimento e o substrato. A boa interação entre a solução de recobrimento e a superfície irá proporcionar uma boa aderência e durabilidade do recobrimento. A molhabilidade da solução de recobrimento na superfície, a energia superficial da partícula e a tensão superficial da solução de recobrimento são parâmetros que ajudam a entender esta interação.

Molhabilidade é o termo utilizado para descrever a capacidade de um líquido aderir e se espalhar em uma superfície (LAPORTE, 1997). É possível verificar a “molhabilidade” de uma superfície analisando-se o ângulo de contato formado por uma gota de líquido na superfície do

material. O ângulo de contato é relacionado a partir do equilíbrio sólido-líquido-gás por meio da equação de Young (ADAMSON; GAST, 1997):

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (2.1)$$

$\gamma_{SV}$  - tensão superficial do sólido com o ar;

$\gamma_{LV}$  - tensão superficial do líquido com o ar;

$\gamma_{SL}$  - tensão superficial do sólido com líquido;

$\theta$  - ângulo formado na interface sólido-líquido-gás.

Outros parâmetros podem ser diretamente determinados a partir dos valores obtidos para o ângulo de contato e para a tensão superficial da solução de recobrimento.

O trabalho de adesão ( $W_{ad}$ ) correlaciona a tensão superficial do líquido e o ângulo de contato. Define-se trabalho de adesão como o trabalho necessário para se separar uma unidade de área da interface sólido-líquido em uma interface sólido-ar e líquido-ar, respectivamente (MILLER; NEOGI, 1985). Desta forma, o trabalho de adesão é referente à interação de uma fase líquida e uma fase sólida. Baixos valores de  $W_{ad}$  indicam baixa molhabilidade e, conseqüentemente, adesão fraca, enquanto que altos valores indicam bom molhamento e adesão forte para um conjunto sólido-líquido-gás (RIBEIRO et al., 2007).

O coeficiente de coesão ( $W_c$ ) se refere ao trabalho reversível necessário para separar uma coluna da fase líquida em duas colunas de líquido. O controle do trabalho de adesão e coesão é importante, pois o primeiro promove o espalhamento enquanto o segundo promove a contração. As equações (2.2) e (2.3) descrevem o cálculo destes coeficientes.

$$W_{ad} = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta) \quad (2.2)$$

$$W_c = 2\gamma_{LV} \quad (2.3)$$

A partir das equações citadas pode-se calcular a molhabilidade (S), ou coeficiente de espalhamento, utilizando a Equação 2.4.

$$S = W_{ad} - W_c \quad (2.4)$$

Verifica-se que a máxima molhabilidade ( $S = 0$ ) é atingida quando o ângulo de contato é igual a zero, pois o trabalho de adesão se iguala ao trabalho de coesão. O bom espalhamento da solução de recobrimento na superfície influencia diretamente a espessura e a uniformidade do filme formado (CASARIEGO et al., 2008).

Parâmetros como energia superficial, porosidade do material, rugosidade da superfície, impurezas, tensão física e térmica do material também podem interferir na capacidade de adesão do filme formado pelo recobrimento (BUNSHAH et al., 1982).

### **2.3.1 Etapas do processo de recobrimento**

O processo de recobrimento pode ser dividido em três etapas: preparação da superfície, aplicação do recobrimento e cura.

A etapa da preparação da superfície consiste basicamente na limpeza da superfície para retirar impurezas adsorvidas de modo a disponibilizar os sítios ativos superficiais para que estes possam interagir com os grupos funcionais do recobrimento (PONEC; KNOR; CERNY, 1974).

Impurezas líquidas, sólidas ou gasosas podem estar presentes em superfícies de partículas expostas e isto é agravado pela manipulação destas. Diferentes técnicas de limpeza da superfície podem ser utilizadas para a preparação do substrato dependendo do grau de pureza esperado e do tipo de material escolhido para recobrimento. Entre as técnicas mais conhecidas para a preparação de superfícies para o recobrimento estão a limpeza com solventes e o banho ultra-sônico (LAPORTE, 1997).

A utilização de soluções ácidas para a limpeza inicial da superfície a ser recoberta é interessante, pois esta substância pode neutralizar óxidos presentes na superfície do suporte. O tratamento ácido é ideal para o posterior recobrimento por quitosana, pois torna a superfície do suporte acidificada permitindo melhor espalhamento da quitosana. Este tratamento é especialmente interessante para a limpeza superficial de suportes de vidro, pois a solução ácida atua na neutralização de compostos alcalinos e óxidos básicos dissolvidos no vidro formando uma camada superficial rica em sílica (PULKER, 1984). A camada de sílica é formada por unidades tetraedrais de  $\text{SiO}_4^{4-}$ , tornando a superfície carregada negativamente (AGUIAR et al., 2008). Como os grupos amino presentes na quitosana encontram-se protonados no pH de recobrimento (pH de aproximadamente 3,0), pode-se resultar uma boa interação entre o filme e o suporte.

A etapa da aplicação do recobrimento pode ser realizada por diversas técnicas como recobrimento em leito de jorro (MARQUES, 2007), métodos de deposição a vácuo, “dip coating”, “sping coating”, “spray coating”, outras estão sendo desenvolvidas como o recobrimento de partículas utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico (GALLYAMOV et al., 2008). A escolha da técnica adequada depende do tipo de material e da solução de recobrimento e é importante para que ocorra um recobrimento eficiente.

Uma das técnicas mais simples de recobrimento é a de “dip coating” ou recobrimento por imersão. Consiste em colocar o material a ser recoberto na solução de recobrimento e posterior retirada, sendo o excesso de solução de recobrimento retirado por centrifugação ou escoamento gravitacional (BUNSHAH et al., 1982). Esta técnica é muito utilizada em escala de laboratório por ser de fácil implementação e possuir relação custo-benefício adequada para diversas aplicações (LAPORTE, 1997). A técnica de “dip coating” é em geral utilizada em processos de recobrimento de diversos suportes por quitosana. O recobrimento por quitosana na área médica é de grande interesse, pois permite combinar propriedades úteis da quitosana como biocompatibilidade propriedade de liberação controlada de substância a outros materiais com funcionalidades características a aplicação (LIU et al., 2001; MUZZARELLI, 2009). A quitosana também serve de recobrimento para outros biopolímeros em sistemas de liberação controlada de fármacos de modo a desenvolver sistemas de liberação específicos e precisos (DEGROOT; NEUFELD, 2001; SHU; ZHU, 2002; KIM et al., 2008; ALBARELLI et al., 2009). Outra possível aplicação da quitosana como recobrimento é a formação de camadas superficiais em alimentos para a proteção destes contra agentes externos como contaminantes e microorganismos, perda de umidade, prolongando a conservação do alimento (LIU et al., 2009; MOREIRA et al., 2008).

A etapa de cura é a última das etapas do processo de recobrimento, sendo necessária para a fixação do recobrimento na superfície desejada. O processo de cura pode ocorrer por reação química ou física, diferentes processos estão disponíveis como a cura térmica, raios UV, feixe de elétrons, entre outras, embora a escolha do processo adequado cabe ao tipo de revestimento escolhido (LAPORTE, 1997). No recobrimento por quitosana, em geral se utiliza a cura térmica para a secagem da solução de quitosana superficial e/ou a coagulação do recobrimento por mudança de pH através da imersão em uma solução de pH alto, como uma

solução de NaOH (KALYANI et al., 2005; GECOL et al., 2006; POPURI et al., 2008;. VIJAYA et al., 2008).

### **2.4 Quitosana imobilizada em suportes sólidos para remoção de metais pesados**

A utilização de técnicas de recobrimento para imobilização da quitosana em matrizes sólidas para remoção de íons metálicos se destacou nos últimos anos e desde então diversos artigos foram publicados, descrevendo a utilização destes materiais recobertos em sistemas de adsorção estáticos e dinâmicos.

Em 2005, Kalyani e colaboradores estudaram o recobrimento de quitosana em perlita para remoção de Cu(II) e Ni(II). A perlita é uma rocha vítrea vulcânica, composta basicamente de alumina e sílica. Esta foi tratada em solução ácida e posteriormente recoberta por quitosana e tratada com NaOH, formando esferas de biosorventes altamente porosas. Analisando-se este novo material adsorvente, foi verificado que os sítios ativos pertencentes à quitosana permaneceram inalterados e a remoção dos íons metálicos foi fortemente dependente da quantidade de adsorvente utilizada nos ensaios de adsorção. Estudos sobre o equilíbrio de adsorção foram realizados, concluindo-se que o melhor ajuste dos dados foi encontrado pelo modelo de Langmuir em comparação com o modelo de Freundlich. A curva de equilíbrio de adsorção demonstrou que o novo material tem capacidade de adsorver quantidades maiores de íons metálicos em comparação a outros adsorventes à base de quitosana mencionados na literatura.

A remoção de níquel de efluentes aquosos utilizando-se alginato de cálcio, alginato de cálcio recoberto por quitosana, e sílica recoberta por quitosana foi estudada por Vijaya e colaboradores (2008). Os resultados mostraram maior capacidade de adsorção na seguinte ordem alginato de cálcio > sílica recoberta por quitosana > alginato recoberto por quitosana, ainda que a diferença entre os resultados obtidos tenham sido pequenas. Os materiais recobertos por quitosana apresentaram baixa variação na capacidade máxima de adsorção com a mudança de pH, enquanto que para as esferas de alginato verificou-se um aumento de até 30% na capacidade de adsorção em pH 5. Mesmo com o aumento mencionado, a capacidade de adsorção das esferas de alginato excedeu apenas em torno de 10% da capacidade dos materiais recobertos por quitosana, demonstrando a maior adequação do material recoberto ao tratamento de soluções efluente que sofram variação de pH. Estudos realizados em coluna de adsorção mostraram que as esferas de alginato recobertas por quitosana apresentaram maior tempo de remoção sendo

possível tratar uma maior quantidade de solução de níquel. Enquanto a sílica recoberta por quitosana e as esferas de alginato apresentaram resultados de remoção inferiores, muito próximos entre si à mesma vazão de alimentação.

Popuri e colaboradores (2008) estudaram a remoção de íons de cobre e níquel de efluentes utilizando esferas de PVC recobertas por quitosana. Mesmo com o recobrimento, os grupos funcionais  $\text{NH}_2$  e  $\text{OH}$  da quitosana permaneceram ativos. A capacidade de adsorção deste novo material se mostrou equivalente ou superior à observada na literatura utilizando quitosana pura ou reticulada, mas inferior se comparada com o estudo realizado por Kalyani e colaboradores (2005) no qual foi utilizado quitosana para recobrir perlita. A aplicação da quitosana imobilizada em esferas de PVC em experimentos de adsorção dinâmica mostrou a potencialidade deste novo adsorvente para a remoção de níquel e cobre de soluções líquidas, entretanto, não foi realizado um estudo mais aprofundado do comportamento do material recoberto em coluna.

O recobrimento de partículas por quitosana também foi estudado com a finalidade de atribuir ou melhorar características de outro adsorvente já conhecido. Em 2006, Gecol e colaboradores estudaram o recobrimento de partículas de argila por quitosana para adsorção de tungstênio contidos em solução aquosa. A argila possui estrutura carregada de íons negativos, sendo efetiva para remoção de cátions metálicos, mas possui pouca ou nenhuma afinidade por espécies aniônicas, sendo ineficiente para remoção de complexos metálicos como os complexos formados pelo tungstênio. Deste modo, partículas de argila foram recobertas com quitosana reticulada com epícloridrina, a fim de criar sítios positivos no adsorvente. Foi verificado que a carga superficial da argila diminuiu com o aumento da adsorção do metal devido ao consumo dos sítios positivos pelos ânions negativos do resíduo. O biosorvente obtido foi capaz de adsorver 4,4 vezes mais tungstênio do que a argila natural.

A utilização de resíduos agroindustriais para imobilização de quitosana também vem sendo estudada. Amuda, Giwa e Bello (2007) estudaram a utilização do resíduo da casca de coco para a obtenção de carvão a ser recoberto por quitosana e/ou tratado com agente oxidante a fim de adsorver zinco de efluentes líquidos. O carvão tratado com agente oxidante e recoberto por quitosana foi o que apresentou melhores resultados de adsorção. Outro estudo, realizado em 2005 por Nomanbhay e Palanisamy, descreve a utilização de carvão de palmeira recoberto por

quitosana para a remoção de cromo. Novamente, o carvão tratado com agente oxidante e recoberto por quitosana foi o que apresentou melhores resultados comparando com a adsorção em carvão não tratado e recoberto por quitosana ou apenas com o carvão tratado.

O recobrimento de suportes sólidos por quitosana adotado pelos autores mencionados anteriormente, Kalyani et al., 2005, Vijaya et al., 2008, Popuri et al., 2008, Gecol et al., 2006, Amuda, Giwa e Bello, 2007, Nomanbhay e Palanisamy, 2005, foi realizado pela imersão (“dip coating”) dos materiais estudados em solução de quitosana. Entretanto, a preparação do material e o estágio de cura do recobrimento foram diferentes dependendo do material escolhido para recobrimento. Verifica-se que independente do suporte escolhido para recobrimento por quitosana, os resultados referentes à capacidade máxima de adsorção foram iguais ou superiores ao de esferas de quitosana em sua forma pura.

### **Capítulo 3**

#### **3 Material e métodos**

##### **3.1 Suportes estudados para o recobrimento por quitosana**

Foram utilizados cinco materiais visando a sua aplicação como suporte para o recobrimento por quitosana: esferas de polipropileno, esferas de porcelana, anéis de borracha vulcanizada, tecidos de algodão e esferas de vidro de duas procedências diferentes, que denominamos, para efeitos de estudo, como tipo 1 e tipo 2.

Esferas de polipropileno de aproximadamente 4 mm de diâmetro foram cedidas pelo Laboratório de Fluidodinâmica e Secagem (LFS) da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp (Campinas – SP). Foram utilizadas esferas de porcelana de ¼” de diâmetro, marca Chiarotti adquirida da empresa CIAL (Paulínia – SP).

Pequenos anéis de borracha vulcanizada de aproximadamente 5 mm de diâmetro externo e 3 mm de diâmetro interno foram preparados para serem usados como substratos a partir de borracha de vedação para tubulação Tigre<sup>®</sup> adquirido no comercio local. A borracha foi cortada de modo a se obter anéis com aproximadamente 3 mm de altura.

Tecidos de algodão (especificação saco de algodão alvejado para limpeza, 100% algodão) foram cortados em tiras de 5 cm de largura por 15 cm de comprimento para posterior recobrimento por quitosana.

Esferas de vidro tipo 1, conhecida comercialmente como esferas de vidro nacional, e esferas de vidro tipo 2, conhecida comercialmente como esferas de vidro importado, de aproximadamente 3 mm de diâmetro foram adquiridas sem especificação da empresa Labcenter (Campinas – SP). A caracterização destes dois tipos de substrato é descrita no item 3.2.

##### **3.1.1 Análise superficial dos suportes estudados recobertos por quitosana**

Os suportes recobertos foram secos a temperatura ambiente e sua superfície foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). O procedimento referente a esta análise é descrito no item 3.9.1.

### 3.2 Caracterização das esferas de vidro

#### 3.2.1 Distribuição granulométrica

A distribuição granulométrica das esferas de vidro foi determinada com a ajuda de um conjunto de peneiras de Tyler de 4 a 14 mesh. As esferas foram deixadas no sistema de peneiras por 15 minutos com o rotostato fixo em 8 graus de vibração. O diâmetro médio de Sauter foi calculado de acordo com a Equação 3.1.

$$\bar{d}_{\text{sauter}} = \frac{1}{\sum_{n=i} \frac{x_i}{d_i}} \quad (3.1)$$

#### 3.2.2 Caracterização física das esferas

Análises de picnometria a gás hélio foram realizadas utilizando equipamento Accupyc 1330 da marca Micromeritics (EUA) a fim de se conhecer a massa específica absoluta e o volume absoluto dos sólidos utilizados.

##### - *Massa específica absoluta*

Massa específica absoluta é definida como a razão entre a massa da partícula e o volume que a estrutura do sólido ocupa, excluindo-se os poros abertos e fechados e os espaços entre as partículas.

##### - *Volume absoluto*

Volume absoluto é definido como o volume que a estrutura do sólido ocupa, excluindo os poros abertos e fechados e os espaços entre as partículas.

A porosidade do material e as características do poro das esferas de vidro estudadas foram determinadas por porosimetria de mercúrio. Para obter estes dados o equipamento determina os valores massa específica aparente das partículas e a massa específica “bulk” da partícula. Para realização desta análise foi utilizado o equipamento Autopore II, da marca Micromeritics (EUA).

### *- Massa específica aparente*

Massa específica aparente das partículas é definida como a razão da massa da partícula e do volume total da partícula, incluindo o volume que os poros ocupam, mas excluindo os poros fechados e os espaços entre as partículas.

### *- Massa específica “bulk”*

Massa específica “bulk” dos sólidos é definida como a razão entre a massa de sólidos e o volume que eles ocupam em um recipiente, quando em arranjo normal.

As esferas de vidro foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) utilizando pastilhas de KBr. A descrição destas análises pode ser vista no item 3.9.

## **3.3 Caracterização da solução de recobrimento**

Preparou-se solução de recobrimento de quitosana 2,5 % m/v em ácido acético 3,0 % v/v. Utilizou-se quitosana adquirida da Sigma (EUA), grau comercial de alta massa molar, número de produto C 3646, com no mínimo 85% de desacetilação.

### **3.3.1 Densidade da solução de recobrimento**

A densidade da solução de recobrimento foi determinada em duplicada por meio de picnometria líquida, utilizando um picnômetro de 25 mL, calibrado com água para que o seu volume real fosse conhecido. A densidade da suspensão foi obtida pela relação entre a massa de solução de quitosana e o volume do picnômetro.

### **3.3.2 Tensão superficial da solução de recobrimento**

A tensão superficial da solução de recobrimento foi determinada pelo método de Du Noüy (método do anel) por meio de um tensiômetro automático Sigma 701, KSV Instruments.

Neste método, a tensão superficial foi determinada a partir das medidas sucessivas de força necessária para se romper o filme líquido da suspensão formado no anel. Foram realizadas dez medições a temperatura ambiente de 23°C, sendo utilizada a média dos valores encontrados nos demais cálculos.

### 3.3.3 Ângulo de contato do sistema sólido-líquido-vapor

A determinação do ângulo de contato do sistema sólido-líquido-vapor foi realizada em goniômetro Tante Contact Angle Meter (EUA). Uma gota da solução estudada (quitosana ou água deionizada) foi depositada na superfície plana de placas de vidro, a imagem da gota foi projetada em um anteparo graduado onde foi realizada a medida do ângulo de contato. Foi realizado um número de medições suficientes para se obter estatisticamente poder e potência de amostra de 0,95. A potência da amostra se refere à probabilidade de se detectar uma diferença de  $2^\circ$  com um erro alfa de 95%. Este parâmetro depende do tamanho da amostra, do nível de significância exigido e da variabilidade inerente do sistema de medidas.

### 3.4 Métodos de recobrimento

Os métodos de recobrimento testados não incluíram técnicas tais como atomização e leito de jorro, uma vez que não foi de interesse a etapa de secagem do recobrimento, mas sim a coagulação da solução de quitosana em solução básica depois de realizado o recobrimento. Os métodos testados neste estudo podem ser vistos no fluxograma ilustrativo da Figura 3.1.

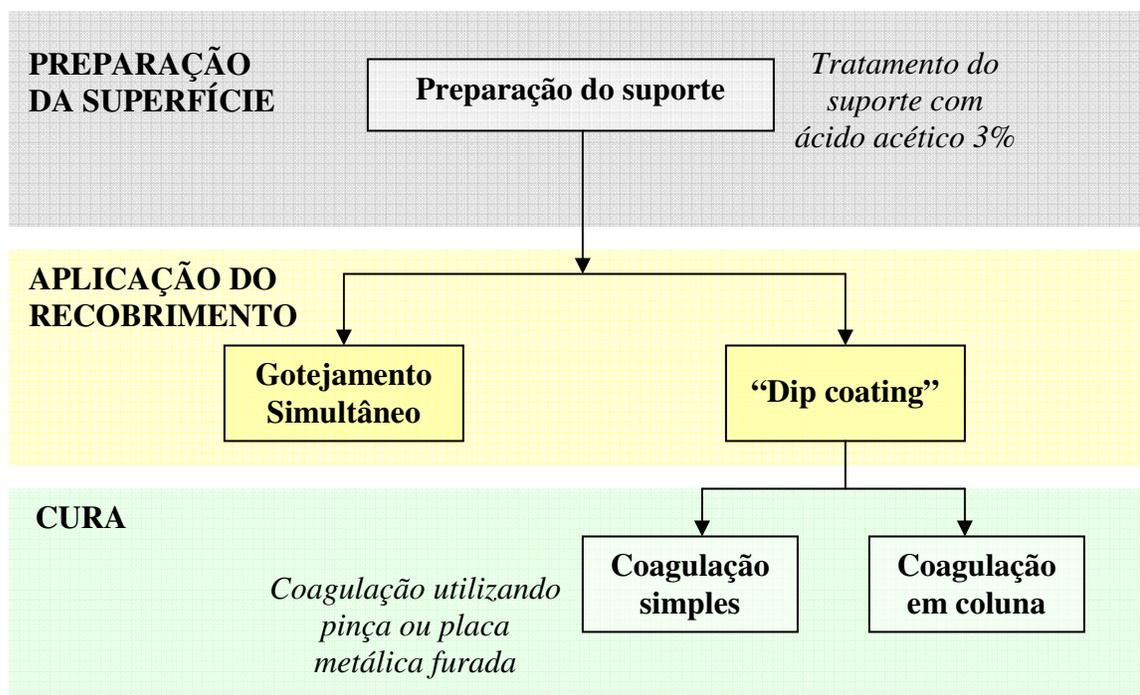


Figura 3.1 – Fluxograma ilustrativo dos métodos testados para o recobrimento de esferas de vidro por quitosana.

### 3.4.1 Preparação do suporte (esferas de vidro)

Esferas de vidro foram deixadas em solução de ácido acético 3% por um período de 6 h, como proposto pelo método desenvolvido por Vijaya e colaboradores (2008). Após este período, as esferas foram separadas da solução ácida por filtração simples e lavadas com água destilada.

### 3.4.2 Recobrimento por solução de quitosana

#### 3.4.2.1 Recobrimento por gotejamento simultâneo

Neste procedimento procurou-se gotejar simultaneamente a solução de recobrimento e as esferas de vidro em solução coagulante de NaOH 1M, onde permaneceram por 24 h a temperatura ambiente. Após a coagulação, as esferas foram lavadas com água destilada até que o pH da água de lavagem medido fosse neutro. As esferas recobertas foram armazenadas em água ultrapura a temperatura de 4°C até a utilização em processos de adsorção. A Figura 3.2 mostra um esquema ilustrativo deste método de recobrimento. A adição da solução de quitosana e das esferas de vidro no sistema de recobrimento foi realizada manualmente.

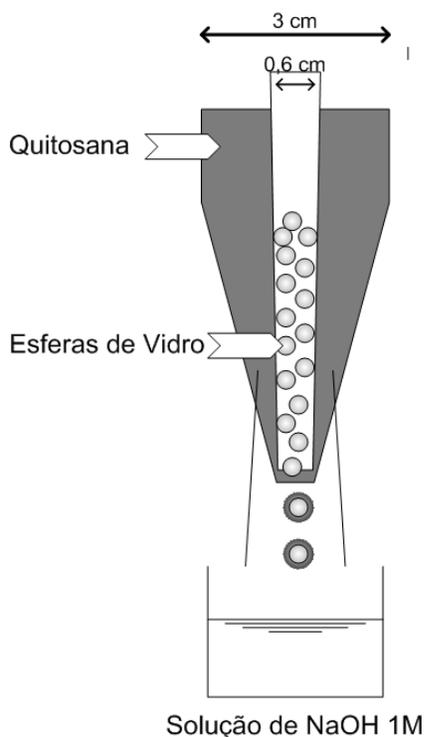


Figura 3.2 – Esquema do sistema de recobrimento dinâmico de esferas de vidro por quitosana pelo método de gotejamento simultâneo.

### **3.4.2.2 Recobrimento por “dip coating”**

As esferas de vidro foram colocadas em solução de quitosana 2,5% m/v em ácido acético 3% v/v e deixadas por 12 h a temperatura ambiente (VIJAYA et al., 2008) ou a temperatura de 4°C. Após este período as esferas foram separadas da solução de quitosana por filtração simples utilizando peneiras, para que fosse possível a remoção do excesso de solução de quitosana.

### **3.4.3 Coagulação do recobrimento**

#### **3.4.3.1 Coagulação simples**

As esferas de vidro recobertas pelo procedimento 3.4.2.2 (“dip coating”) foram transferidas para a solução coagulante com o auxílio de uma pinça ou uma placa metálica perfurada. Estas permaneceram em solução de NaOH 1 M por 24 h à temperatura ambiente para assegurar que houvesse completa coagulação. Após a coagulação, as esferas foram separadas da solução de NaOH e lavadas com água destilada até que a água de lavagem atingisse pH neutro. As esferas recobertas foram armazenadas em água ultrapura a temperatura de 4°C até a utilização em processos de adsorção.

#### **3.4.3.2 Coagulação em coluna**

As esferas recobertas pelo procedimento 3.4.2.2 (“dip coating”) foram transferidas para a coluna de adsorção. Solução de NaOH 1 M foi bombeada até o preenchimento total da coluna. A solução foi então deixada por 24 h para completa coagulação do recobrimento. Após esta etapa, água destilada foi bombeada até que a água na saída da coluna atingisse pH neutro.

### **3.5 Modificação química da quitosana do recobrimento utilizando glutaraldeído ou epícloridrina**

A modificação química do recobrimento utilizando-se glutaraldeído ou epícloridrina foi realizada seguindo o procedimento descrito por Vieira (2004).

A etapa de reticulação com glutaraldeído foi realizada através da imersão das esferas de vidro recobertas por quitosana em solução de glutaraldeído 0,75% m/m por 2 h a temperatura ambiente e sem agitação.

A etapa de reticulação com epícloridrina foi realizada através da imersão das esferas de vidro recobertas em solução 0,01 M de epícloridrina preparada em NaOH 0,067 M por 2 h a 40 °C sob contínua agitação.

### **3.6 Caracterização do recobrimento**

A superfície das esferas de vidro recobertas por quitosana foi caracterizada utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia ótica (MO), espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) utilizando pastilhas de KBr e difração de raios X (DRX). A descrição destas análises pode ser vista no item 3.9.

#### **3.6.1 Secagem do recobrimento**

A secagem do recobrimento foi realizada em temperatura ambiente ou por liofilização, para realização das análises de MEV, EDX, MO, FTIR e DRX.

*- Secagem ao ambiente*

Após a etapa de recobrimento e cura, as esferas de vidro recobertas por quitosana foram colocadas para secar em temperatura ambiente por 24 h.

*- Secagem por liofilização*

Após a etapa de recobrimento e cura, as esferas de vidro recobertas por quitosana foram congeladas por imersão em nitrogênio líquido e liofilizadas por 12 h utilizando-se liofilizador Labcomco, Freeze Dry System/Freezone 4.5 (Brasil), vácuo máximo  $133 \times 10^{-3}$  mBar.

#### **3.6.2 Massa seca de quitosana**

Uma massa de aproximadamente 4,0 g de esferas de vidro recobertas por quitosana foi colocada úmida em um frasco Erlenmeyer contendo 20 ml de água destilada. O frasco foi então colocado em banho sob agitação de 250 rpm por 2 h e 30 min para facilitar o desprendimento da quitosana do suporte. A suspensão foi filtrada e a quitosana do recobrimento desprendida manualmente das esferas de vidro com auxílio de pinças. Colocou-se a quitosana do recobrimento em uma placa de Petri e deixou-se em estufa a 105°C até massa constante.

### 3.7 Ensaio de desprendimento

Esferas de vidro tipo 1, vidro tipo 2 e porcelana foram utilizadas para realização de experimentos a fim de se verificar qualitativamente a aderência do recobrimento nestes suportes.

O fluxograma presente na Figura 3.3 mostra a preparação destes materiais e recobrimento por quitosana para a realização da análise.

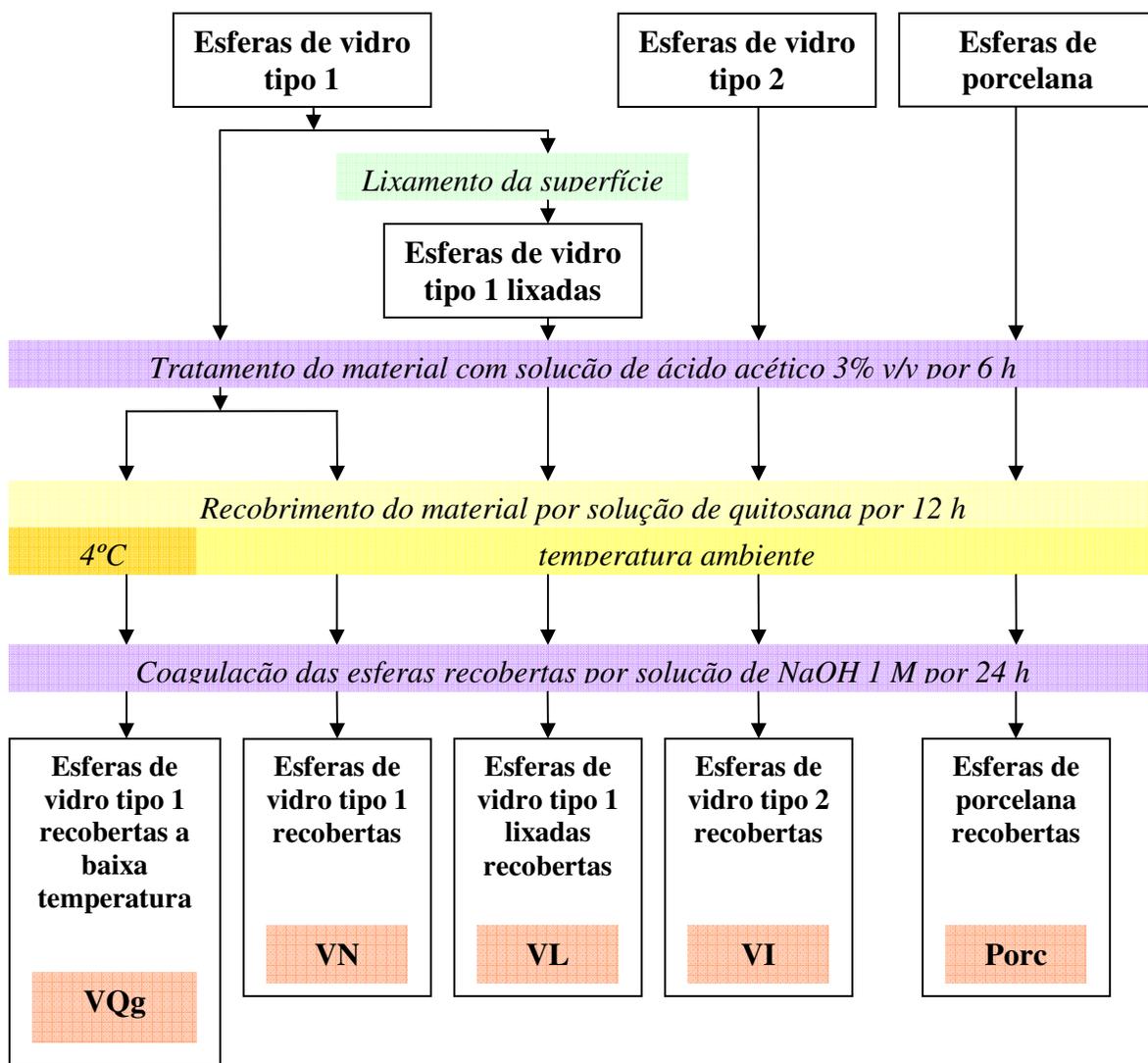


Figura 3.3 - Fluxograma da preparação dos materiais para os ensaios de desprendimento.

Para realização dos ensaios de desprendimento foram colocadas 20 esferas de cada material recoberto (VN, VI, VL e VQg) e 10 esferas de porcelana recobertas (Porc) em 10 ml de

solução contendo corante azul de metileno. O material foi colocado em banho termostático à temperatura de 25° C sob agitação de 250 rpm por 2 h e 30 min. O material foi então filtrado e as esferas foram colocadas em placas de Petri, o recobrimento foi analisado visualmente quanto ao desprendimento. Os ensaios foram realizados em triplicata.

O mesmo procedimento foi adotado utilizando solução de cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) concentração 100 ppm, obtida a partir do sal nitrato de cobre (nitrato de cobre trihidratado, VETEC). Alíquotas da solução metálica foram retiradas no início e ao término do procedimento. As amostras foram diluídas e a sua concentração determinada de acordo com procedimento 3.9.6.

Parte das esferas de vidro tipo 1 passou por um procedimento de lixamento a fim de aumentar a área superficial das esferas. As esferas foram lixadas utilizando lixas d'água marca Hidrolix-150, especiais para tratamento superficial de vidros. O procedimento teve duração de 10 minutos e consistiu na fricção de uma pequena quantidade de esferas (cerca de 30,0 g) à superfície áspera da lixa. Para cada grupo de esferas submetidas a este procedimento, foi utilizada uma nova lixa para que não houvesse diferença no padrão da superfície das esferas lixada decorrente da degradação da lixa.

### **3.8 Ensaios de adsorção**

Os ensaios de adsorção em batelada realizados foram realizados seguindo-se o procedimento adotado em estudos anteriores do grupo de pesquisa Lequip da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp (VIEIRA, 2004; VIEIRA; BEPPU, 2006a; VIEIRA, 2008, BARONI et al., 2008).

#### **3.8.1 Isotermas de adsorção**

Para obtenção das isotermas de adsorção do sistema, colocou-se uma massa de 4,0 g de esferas de vidro tipo 1 recobertas por quitosana em frascos Erlenmeyer contendo 20 ml de solução de cobre em diferentes concentrações e pH 5. Após o tempo de saturação do adsorvente, determinado pela cinética de adsorção, foi retirada uma alíquota de cada solução e sua concentração foi determinada por espectrômetro de absorção atômica (procedimento 3.9.6).

Os dados obtidos foram ajustados pelos modelos de Langmuir e Freundlich. O modelo de Langmuir para adsorção de um líquido em um sólido é descrito pela Equação 3.2.

$$q_{eq} = \frac{Q_{max} \cdot b \cdot C_{eq}}{1 + b \cdot C_{eq}} \quad (3.2)$$

$$q = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{m} \quad (3.3)$$

Onde  $q_{eq}$  e  $C_{eq}$  representam a concentração de adsorbato no adsorvente no equilíbrio e a dos íons metálicos na fase líquida no equilíbrio, respectivamente. O parâmetro  $b$  possui um significado físico representando a razão entre as taxas de adsorção e dessorção e o parâmetro  $Q_{max}$  a capacidade máxima de adsorção do material.  $C_i$  e  $C_f$  representam a concentração inicial e final da solução, respectivamente,  $V$  o volume da solução e  $m$  a massa de quitosana seca presente no material.

A equação de Freundlich, Equação 3.4, foi desenvolvida a fim de superar a limitação da equação de Langmuir que despreza a interação entre a espécie adsorvida e os sítios de adsorção vizinhos.

$$q_{eq} = (k_f \cdot C_{eq})^n \quad (3.4)$$

Na Equação 3.4,  $k_f$  e  $n$  são parâmetros da equação de Freundlich. A constante  $k_f$  representa a capacidade de adsorção do adsorvente.

### 3.8.2 Cinética de adsorção

Uma massa úmida de aproximadamente 32,0 g de esferas de vidro tipo 1 recoberta por quitosana foi adicionada a 160 ml de solução de cobre ( $Cu^{2+}$ ) em diferentes concentrações e pH 5. A solução foi colocada em banho sob agitação de 150 rpm a uma temperatura de 25° C. Em intervalos de tempo específicos, alíquotas de solução foram retiradas, diluídas e sua concentração determinada por espectrômetro de absorção atômica (procedimento 3.9.6).

Os dados obtidos foram analisados quanto à linearização aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.

No modelo cinético de pseudo-primeira ordem, também conhecido como relação de Lagergren, a linearização da curva cinética é dada por:

$$\ln(q_{eq} - q_t) = \ln(q_{eq}) - k_1 \cdot t \quad (3.5)$$

Onde:  $q_{eq}$  é o valor da quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio, obtida pela isoterma de adsorção,  $q_t$  a quantidade de massa adsorvida em qualquer tempo  $t$  e  $k_1$  é a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem.

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem é descrito pela Equação 3.6.

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

Onde  $k_2$  é a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem.

O modelo de difusão interpartícula proposto por Weber e Morris (1962) é descrito pela Equação 3.7.

$$q_t = k_i \cdot t^{0.5} \quad (3.7)$$

Onde  $k_i$  é a constante deste modelo sendo este parâmetro característico da taxa do processo de adsorção no início.

### 3.8.3 Adsorção dinâmica

Os experimentos de adsorção dinâmica foram realizados em uma coluna de adsorção de 4 cm de diâmetro por 20 cm de altura, como apresentado na Figura 3.4. Na parte inferior da coluna encontra-se uma placa distribuidora, que tem como finalidade garantir uma distribuição da alimentação uniforme pelo leito. No topo da coluna é feita a coleta de amostra, havendo uma tela de contenção na saída para evitar o arraste de material sólido pela solução.

Uma solução de cobre 100 ppm obtida a partir do sal de nitrato de cobre (nitrato de cobre trihidratado, VETEC) (pH 5) foi bombeada em fluxo ascendente, usando uma bomba peristáltica para as vazões de 2,00, 3,00 e 7,00 ml/min. Amostras foram retiradas no topo da coluna em diversos intervalos de tempo até a completa saturação do sistema.

A quantidade de metal retida no leito ( $q_t$ ) até a saturação foi obtida por balanço de massa a partir das curvas de ruptura utilizando a Equação 3.8, na qual a área da curva  $(1 - C/C_0)$  é proporcional à quantidade do metal retida. A quantidade de metal retida no leito até o ponto de ruptura, que corresponde à capacidade útil da coluna ( $q_u$ ), foi calculada pela Equação 3.9.

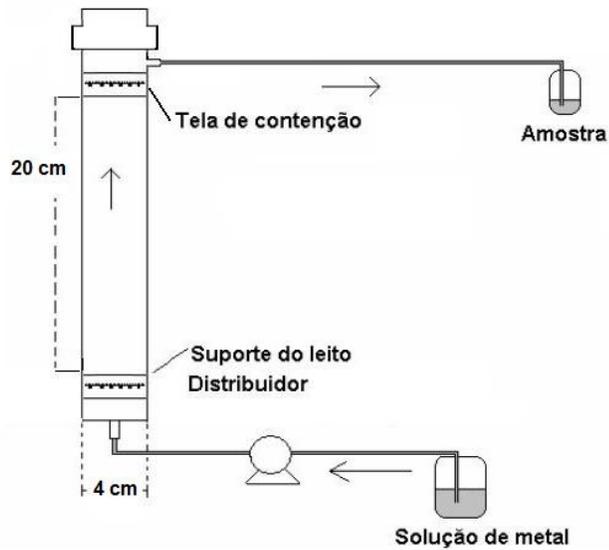


Figura 3.4 – Representação da coluna de adsorção utilizada nos experimentos dinâmicos.

$$q_t = \frac{C_0 V}{1000m} \int_0^t \left( \frac{1 - C|_{z=L}}{C_0} \right) dt \quad (3.8)$$

$$q_u = \frac{C_0 V}{1000m} \int_0^{t_b} \left( \frac{1 - C|_{z=L}}{C_0} \right) dt \quad (3.9)$$

Sendo:

$q_t$  - capacidade total de adsorção do material (mg de cobre/g de quitosana seca);

$q_u$  - capacidade de adsorção da quitosana até a ruptura do leito (mg de cobre/g de quitosana seca);

$m$  - massa seca de quitosana (g);

$V$  - vazão volumétrica da solução (ml/min);

$C_{z=L}$  - concentração do metal na saída da coluna (mg/L);

$C_0$  - concentração inicial do metal (mg/L);

$t_b$  - tempo até o ponto de ruptura (min);

$t$  - tempo (min).

O cálculo da zona de transferência de massa (ZTM) foi realizado utilizando a Equação 3.10. Onde H é a altura da coluna de adsorção.

$$ZTM = H \left( 1 - \frac{q_u}{q_t} \right) \quad (3.10)$$

A porosidade do leito foi determinada para a caracterização do sistema. Foi utilizada a técnica de picnometria líquida a fim de se determinar a densidade aparente das esferas de vidro tipo 1 recobertas (densidade da partícula recoberta). Para a realização desta análise o picnômetro foi calibrado com água deionizada a fim de verificar o volume real do recipiente, as esferas foram então colocadas no picnômetro e a densidade calculada utilizando água como meio fluido. Todas as medições foram realizadas em triplicata. A densidade de empacotamento da coluna foi determinada pela relação da massa de adsorvente recoberto presente e o volume total da coluna. Desta forma a porosidade da coluna foi determinada pela Equação 3.11.

$$\varepsilon = \frac{V_t - V_p}{V_t} \quad (3.11)$$

Sendo  $V_t$  o volume total da coluna e  $V_p$  o volume ocupado pelas partículas.

### 3.9 Métodos analíticos

#### 3.9.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os suportes estudados antes e após o recobrimento por quitosana foram recobertos por uma fina camada de ouro utilizando o sistema de metalização marca Polaron modelo SC7620 (Inglaterra) para observação no microscópio 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 20 kV, para gerar o fluxo de elétrons secundários necessários para formação da imagem superficial.

#### 3.9.2 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX)

A técnica de EDX acoplada ao MEV foi utilizada para verificar a composição química pontual da superfície das amostras e para o mapeamento da espécie metálica adsorvidas na superfície do recobrimento. Este sistema utiliza um cristal resfriado para coletar a maior parte dos

raios X emitidos pelas espécies, e um analisador multicanal que conta a intensidade de raios X produzidos nos diferentes níveis energéticos. O mapa resultante consiste de pontos luminosos, mostrando a localização de uma região de concentração particular. 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). Os parâmetros empregados para análise foram 20 kV de tensão e tempo para mapeamento de 10 min.

### **3.9.3 Microscopia óptica (MO)**

As esferas de vidro recobertas por quitosana, secas em temperatura ambiente, foram analisadas em Microscópio Ótico (Leica-Q500IW - Alemanha) a fim de verificar características morfológicas da superfície obtida pelo recobrimento.

### **3.9.4 Difração de raios X (DRX)**

Uma placa de vidro sem recobrimento, uma placa de vidro recoberta por quitosana e uma placa de vidro recoberta por quitosana com formação de fractal foram analisadas por difração de raios X. O equipamento utilizado foi um difratômetro da marca SIEMENS, modelo D5000 (Holanda), pertencente ao Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp (Campinas – SP), utilizando-se Cu-K $\alpha$  como fonte de radiação, com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, sendo a varredura feita com tamanho de passo de 0,01°, tempo por passo igual a 5 segundos e faixa de reflexão de 10° - 60°.

### **3.9.5 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

Neste estudo, foram realizadas as análises Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) (Illuminate R2), pertencente à Central Analítica do Instituto de Química da Unicamp (Campinas – SP). Foram obtidos espectros das amostras na região entre 4.000 e 600 cm<sup>-1</sup>.

Os espectros de infravermelho foram obtidos para as esferas de vidro tipo 1 e tipo 2 e para a quitosana presente no recobrimento antes e após a adsorção de cobre. A preparação para a análise diferiu para cada material, como pode ser visto a seguir.

### *- Esferas de vidro*

As esferas de vidro foram maceradas com a ajuda de um martelo até o material se tornar um fino pó. Este pó foi então misturado com KBr de modo a formar uma pastilha para análise por FTIR.

### *- Quitosana*

Uma massa conhecida de esferas de vidro tipo 1 recobertas por quitosana foi separada igualmente em dois frascos Erlenmeyer. No primeiro recipiente foram adicionados 100 ml de solução de cobre 100 ppm e no segundo recipiente 100 ml de água deionizada. Os recipientes foram colocados em um banho agitado a temperatura de 25° C, sob 250 rpm de agitação por 2 h e 30 min para completo desprendimento do recobrimento. As esferas de vidro juntamente com o recobrimento foram separados da solução de cobre ou água por filtração simples. A massa resultante foi colocada em placas de Petri e as esferas de vidro separadas do recobrimento de quitosana com auxílio de uma pinça. A quitosana foi então seca a temperatura ambiente por 24 h. A massa resultante foi macerada com auxílio de um cadinho de porcelana obtendo-se um pó. Este pó foi misturado com KBr de modo a formar uma pastilha para análise por FTIR.

### **3.9.6 Espectrometria de absorção atômica**

A concentração das soluções de cobre foi determinada através de espectrômetro de absorção atômica Perkin Elmer AA Analyst 100 com chama oxidante de ar-acetileno, pertencente ao Laboratório de Engenharia Ambiental (LEA) da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp (Campinas –SP). Para realização da análise foi construída uma curva de calibração utilizando as concentrações de 1 ppm, 3 ppm e 5 ppm. Para análise as amostras foram diluídas à concentrações de 1 a 5 ppm.

### **3.10 Softwares utilizados**

#### **3.10.1 Especificação metálica**

Diagramas de especiação de cobre em função do pH foram simulados utilizando o software HYDRA (Hydrochemical Equilibrium-Constant Database) de modo a se conhecer o comportamento das diferentes espécies em meio aquoso.

### **3.10.2 Análise estatística**

As análises estatísticas foram realizadas com o auxílio do “software” Minitab<sup>®</sup>.

### **3.10.3 Análise dos picos obtidos por DRX**

Os picos obtidos na análise de DRX foram analisados com o auxílio do programa XPert High Score.

## Capítulo 4

### 4 Resultados e discussão

#### 4.1 Ensaio preliminares para escolha do suporte mais adequado para ser recoberto

A escolha do suporte adequado é um importante passo para se obter uma imobilização eficiente da quitosana na superfície escolhida utilizando técnicas de recobrimento. Dentre os possíveis suportes, procurou-se estudar materiais inertes, que não influenciasses negativamente na capacidade de adsorção da quitosana. A interação entre a solução de recobrimento e o substrato é fator que deve ser avaliado, pois esta propriedade se relaciona diretamente à aderência do recobrimento. Por fim, o suporte selecionado precisa ser compatível em características físicas e mecânicas e ter custo adequado para a aplicação final como adsorvente na remoção de metais de efluentes aquosos.

Com base nas limitações citadas foram selecionados quatro tipos de materiais para uma análise preliminar: borracha vulcanizada, esferas de vidro, esferas de polipropileno e tecidos de algodão (Figura 4.1). Os materiais foram recobertos por quitosana pelo método de “dip coating” e neutralizados em NaOH 1 M por coagulação simples.

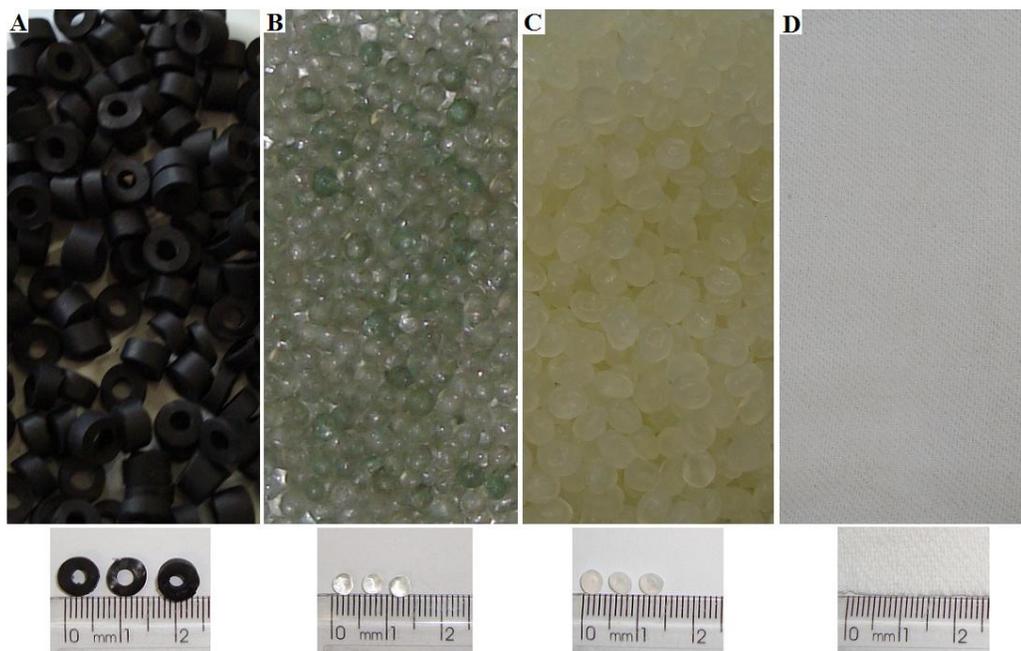


Figura 4.1 – Materiais estudados para escolha do melhor substrato, (A) borracha vulcanizada, (B) esferas de vidro, (C) esferas de polipropileno e (D) tecidos de algodão.

### **4.1.1 Borracha vulcanizada**

A borracha é um polímero formado a partir de uma complexa mistura de elastômeros (PARRA, 1996). Esta pode ser de origem natural, obtida através da coagulação do látex, ou sintética, obtida a partir de polímeros provenientes do petróleo. Este material é normalmente encontrado em sua forma vulcanizada (reticulada com moléculas de enxofre) o que torna seu descarte difícil por causa de sua não biodegradabilidade. Devido sua grande disponibilidade como resíduo e a característica de ser um material inerte, a borracha vulcanizada foi estudada para utilização como suporte em estudos de recobrimento. Marques (2003) estudou o recobrimento de suportes inertes por biofilme composto por microorganismos em leito fluidizado, entre os suportes com melhores resultados encontrados tem-se a borracha vulcanizada.

Foram utilizadas partículas cilíndricas de borracha vulcanizada com aproximadamente 5 mm de diâmetro externo e 3 mm de diâmetro interno. Este tipo de suporte se mostrou inadequado para o recobrimento por quitosana devido à baixa molhabilidade deste pela solução de quitosana. Com isto, o recobrimento obtido após a etapa de coagulação se mostrou desigual com acúmulo de quitosana em algumas regiões do suporte enquanto outras regiões permaneceram sem recobrimento. O recobrimento não uniforme fez com que a quitosana se desprendesse com maior facilidade da superfície impedindo o uso deste substrato.

### **4.1.2 Polipropileno**

O polipropileno (PP) é um polímero muito utilizado como sólido inerte em ensaios de recobrimento. Este possui características como baixa densidade, baixa energia de superfície (MARQUES, 2007), resistência ao impacto (tração) e rigidez, boa barreira à umidade e resistência química (ATEC, 2009).

A utilização de polipropileno (PP) para recobrimento por solução de quitosana pelo método de “dip coating” se mostrou difícil principalmente na transferência deste para a solução coagulante e na etapa de coagulação por causa da baixa densidade deste material. A Figura 4.2 mostra a micrografia eletrônica de varredura de uma esfera de PP recoberta por quitosana. O recobrimento é formado por um filme contínuo, entretanto, verificou-se uma baixa interação entre o substrato e o recobrimento no desprendimento do filme superficial (Figura 4.2 B).

Ainda que possíveis tratamentos fossem realizados na superfície para melhorar a aderência do recobrimento no suporte, a baixa densidade do material dificultaria sua utilização em experimentos de adsorção em batelada.

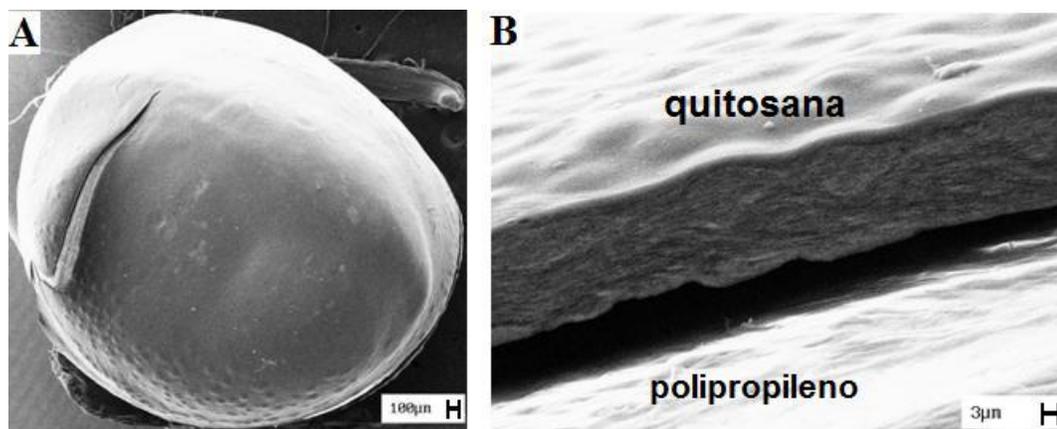


Figura 4.2 – Micrografia eletrônica de varredura de esfera de polipropileno recoberta por quitosana.

### 4.1.3 Tecido de algodão

O tratamento de tecidos por quitosana é uma prática têxtil conhecida. Diversos artigos relatam o tratamento de tecidos por este biopolímero a fim de conferir propriedades antibacterianas para utilização em suturas. Mas, poucos artigos relatam a utilização de tecidos como suportes para quitosana na remoção de metais pesados. Tecidos de algodão são constituídos basicamente de celulose, esta por sua vez possui uma pequena capacidade de adsorção de metais pesados (KARNITZ JUNIOR, 2007).

O recobrimento de tecidos de algodão pelo método de “dip coating” se mostrou eficiente. Ao final do processo verificou-se a formação de uma membrana de quitosana na superfície do tecido tornando este menos maleável. A Figura 4.3 mostra uma micrografia eletrônica de varredura do tecido antes e após recobrimento. A utilização de tecidos tratados com quitosana pode ser eficiente em processos de adsorção em batelada, mas sua utilização em colunas de adsorção poderia ser um entrave. A obstrução dos poros do tecido devido à formação do filme superficial de quitosana poderia dificultar a difusão do efluente ocasionando uma grande perda de carga na coluna. Mesmo adotando um método de recobrimento que possibilite que os espaços entre as tramas fiquem livres do filme de quitosana, a baixa maleabilidade do tecido

recoberto proporcionaria um empacotamento inadequado na coluna de adsorção devido à formação de possíveis caminhos preferenciais.

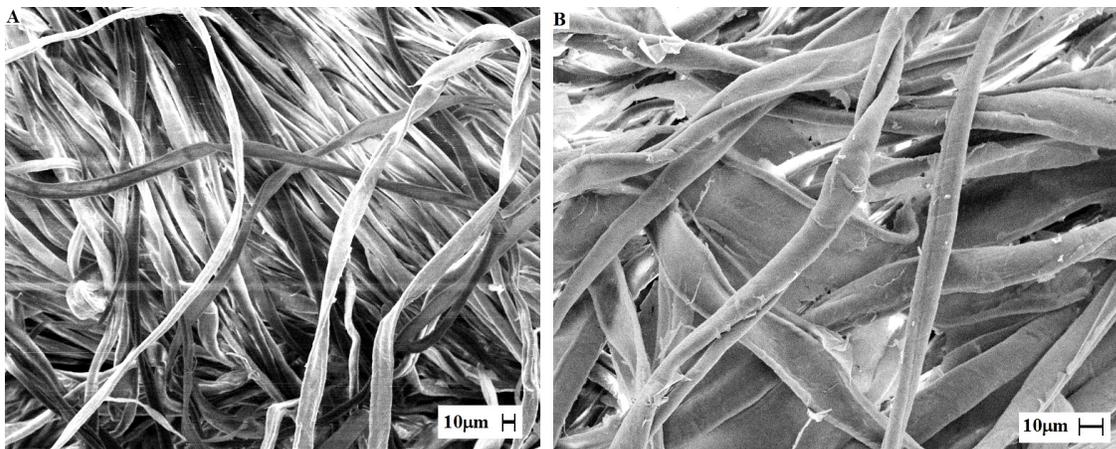


Figura 4.3 – Micrografia eletrônica de varredura de tecido de algodão antes (A) e após o recobrimento por quitosana (B).

### 4.1.4 Esferas de vidro

A utilização de esferas de vidro recebe atenção como suporte para a imobilização de diferentes compostos devido sua pequena dispersão granulométrica, alta resistência mecânica e baixo custo (LIU et al., 2002a).

Os testes de recobrimento foram realizados em esferas de vidro tipo 1 de diâmetro entorno de 3 mm. Foi-se verificado uma boa molhabilidade das esferas de vidro pela solução de recobrimento, boa aderência do recobrimento à superfície das esferas e características adequadas do substrato recoberto em relação à densidade, tamanho de partícula e resistência mecânica, para a sua utilização em sistemas de adsorção estática e dinâmica. Desta forma optou-se pela investigação deste suporte para recobrimento por solução de quitosana e sua utilização em processos de remoção de metais pesados por adsorção.

### 4.2 Caracterização das esferas de vidro

Para os ensaios de recobrimento foram utilizadas dois tipos de esferas de vidro: esferas de vidro tipo 1 e tipo 2. A seguir a caracterização destes substratos.

### 4.2.1 Esferas de vidro tipo 1

As esferas de vidro tipo 1 não apresentaram grande homogeneidade em cor, tamanho e forma. Isto se deve a baixa qualidade das mesmas que, segundo fornecedor, são produzidas a partir de restos de diferentes tipos de vidro, proveniente de resíduos da indústria vidreira.

A Figura 4.4 mostra o histograma de distribuição granulométrica das esferas de vidro tipo 1. Apesar de visivelmente notar-se a diferença de tamanho entre as esferas, mais de 80% destas possuem diâmetro dentro da faixa de 4,75 a 3,35 mm. Apresentando, portanto, uma distribuição granulométrica baixa. O diâmetro médio de Sauter calculado para esta distribuição foi de 3,88 mm.

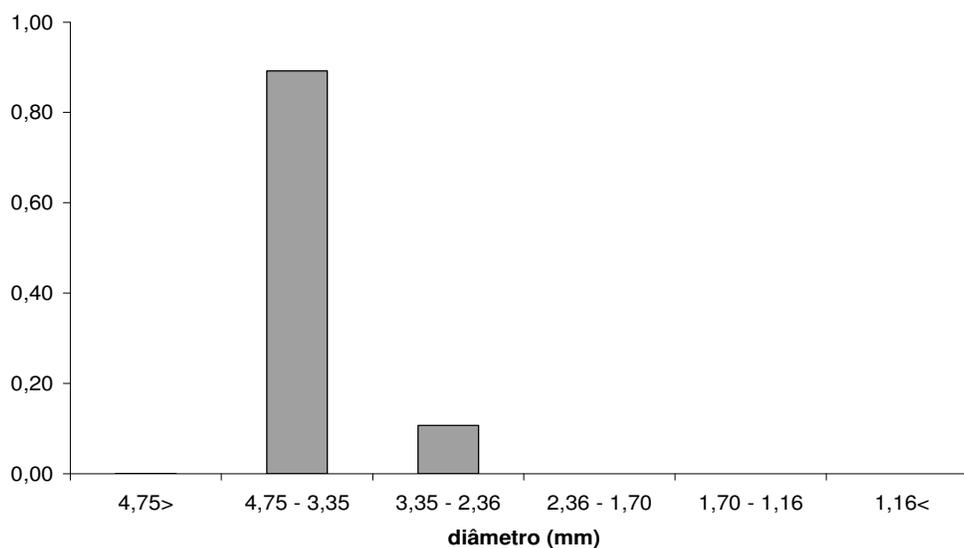


Figura 4.4 – Distribuição granulométrica das esferas de vidro tipo 1.

As características químicas do material não foram fornecidas pelo fabricante, desta forma procurou-se identificar os grupos presentes na superfície do material utilizando-se uma varredura através da análise de EDX. A Figura 4.5 e a Tabela 4.1 mostram os resultados destas análises.

Como esperado, as esferas são constituídas basicamente de silício e pequenas quantidades de metais alcalinos (sódio e potássio) e alcalinos terrosos (cálcio e manganês), e alumínio. Estes metais têm a função de conferir características como durabilidade, baixa condutibilidade térmica, aumento da dureza e ponto de fusão, entre outros (PULKER, 1984). Em

algumas análises foi detectado o elemento ferro, normalmente esta substância tem a função de conferir cor ao vidro (Apêndice 1).

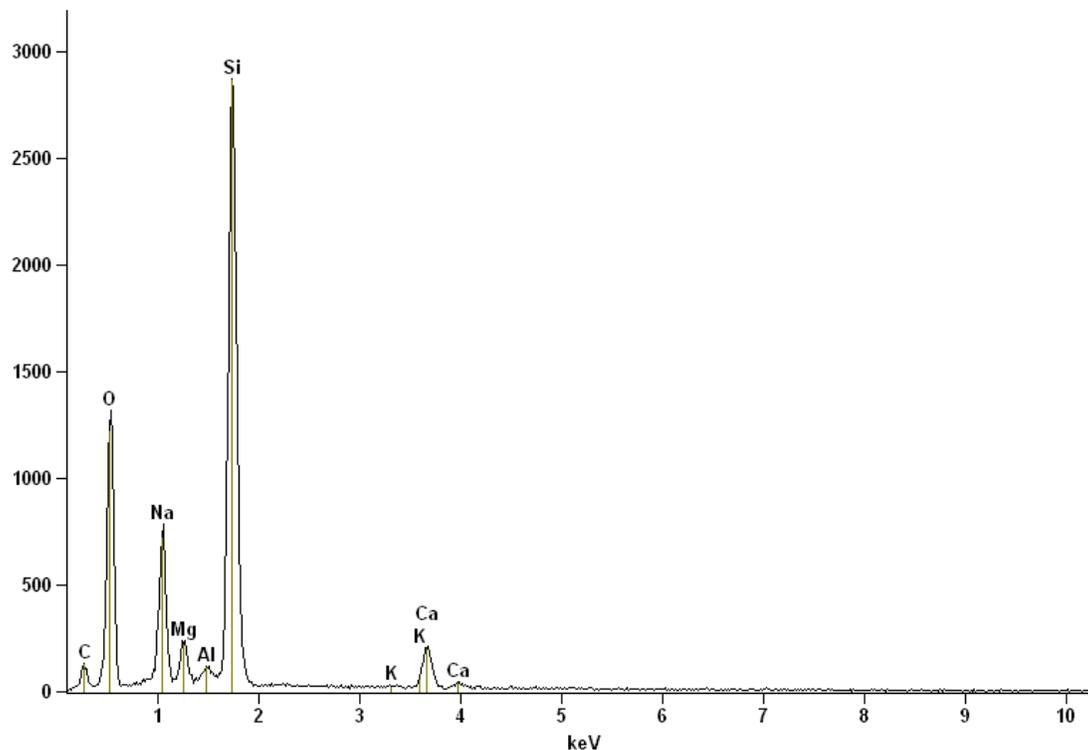


Figura 4.5 – Espectro elementar de EDX da superfície das esferas de vidro tipo 1.

Tabela 4.1 – Composição elementar da superfície das esferas de vidro tipo 1, segundo medidas de EDX.

Elemento	Porcentagem em massa (%)	Porcentagem em mol (%)
O	55,85	67,58
Na	14,42	12,14
Mg	2,31	1,84
Al	0,78	0,56
Si	24,33	16,77
K	0,11	0,05
Ca	2,20	1,06
Total	100,00	100,00

A Figura 4.6 mostra a micrografia obtida por MEV das esferas de vidro tipo 1. A superfície da esfera se mostrou rugosa e irregular, entretanto não se pode inferir nada sobre a porosidade da superfície deste suporte para este grau de ampliação.

## Resultados e Discussão

A Tabela 4.2 apresenta os resultados da picnometria a gás hélio e porosimetria por intrusão de mercúrio. Verifica-se que a porosidade em relação à macro e meso poros do suporte é extremamente baixa, sendo menor que 1%. Este resultado era esperado visto que nenhum indício de porosidade pode ser verificado na análise de micrografia eletrônica (MEV). O vidro é um material obtido a partir do super resfriamento de um líquido, o resfriamento rápido impede que ocorra uma reorganização dos componentes de uma forma cristalina, desta forma o sólido obtido é amorfo (FELTZ, 1993). Em geral as técnicas comumente utilizadas para preparação de esferas de vidro tendem a formar um vidro monolítico de alta densidade (RAO, 2002), portanto, de baixa porosidade.

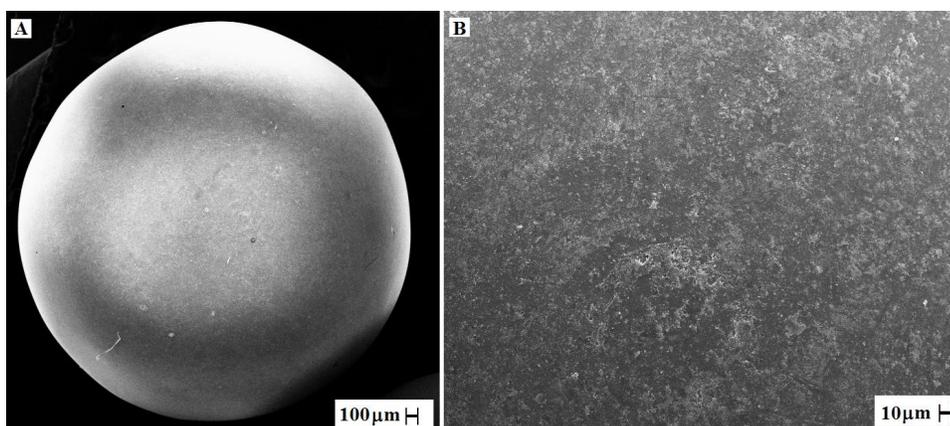


Figura 4.6 - Micrografia obtida por MEV da superfície das esferas de vidro tipo 1.

Tabela 4.2 - Caracterização das esferas de vidro tipo 1 por picnometria a gás hélio e porosimetria por intrusão de mercúrio.

<b>Picnometria a gás Hélio</b>		
Volume do sólido (absoluto)	3,28	cm <sup>3</sup>
Massa específica absoluta	2,48	g/cm <sup>3</sup>
<b>Porosimetria por intrusão de mercúrio</b>		
Área total de poro	0,81	m <sup>2</sup> /g
Diâmetro mediano de poro (volume)	256	Å
Diâmetro mediano de poro (área)	90	Å
Diâmetro médio de poro (4V/A)	193	Å
Massa específica “bulk”	2,47	g/ml
Massa específica aparente (esqueleto)	2,50	g/ml
Porosidade	0,96	%

### 4.2.2 Esferas de vidro tipo 2

As esferas de vidro tipo 2 apresentaram maior uniformidade de coloração, tamanho e forma que as esferas de vidro tipo 1. A distribuição granulométrica se concentrou somente na faixa entre 3,35 mm e 2,36 mm, o diâmetro médio de Sauter calculado foi de 2,87 mm.

A composição da superfície das esferas foi analisada por EDX e pode ser vista na Figura 4.7 e Tabela 4.3.

A composição elementar obtida para as esferas de vidro tipo 2 se mostrou bastante similar à das esferas de vidro tipo 1. A porcentagem de silício encontrada foi muito próxima nos dois tipos de esferas, cerca de 16 % em mol. Pode-se presumir que a diferença entre a superfície dos dois tipos de vidro analisados está na presença de elementos como ferro, detectado em algumas análises de EDX (Apêndice 1) para a amostra de vidro tipo 1, e outros possíveis contaminantes não identificados nas análises.

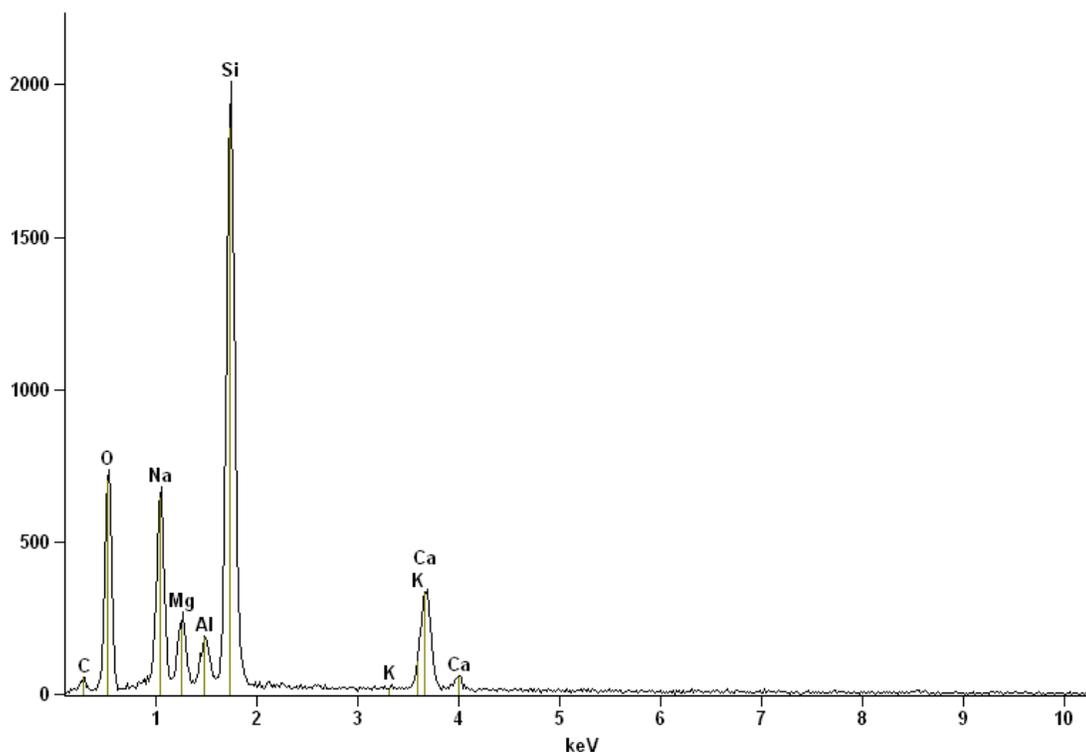


Figura 4.7 – Espectro elemental de EDX da superfície das esferas de vidro tipo 2.

## Resultados e Discussão

Tabela 4.3 – Composição elementar da superfície das esferas de vidro tipo 2, segundo medidas de EDX.

Elemento	Porcentagem em massa %	Porcentagem em mol %
O	49,08	61,59
Na	16,62	14,51
Mg	3,90	3,22
Al	2,12	1,58
Si	23,09	16,50
K	0,06	0,03
Ca	5,14	2,57
Total	100,00	100,00

A Figura 4.8 mostra os espectros de FTIR obtidos para os dois tipos de vidro estudados a fim de verificar possíveis diferenças nas ligações químicas entre os compostos constituintes destes.

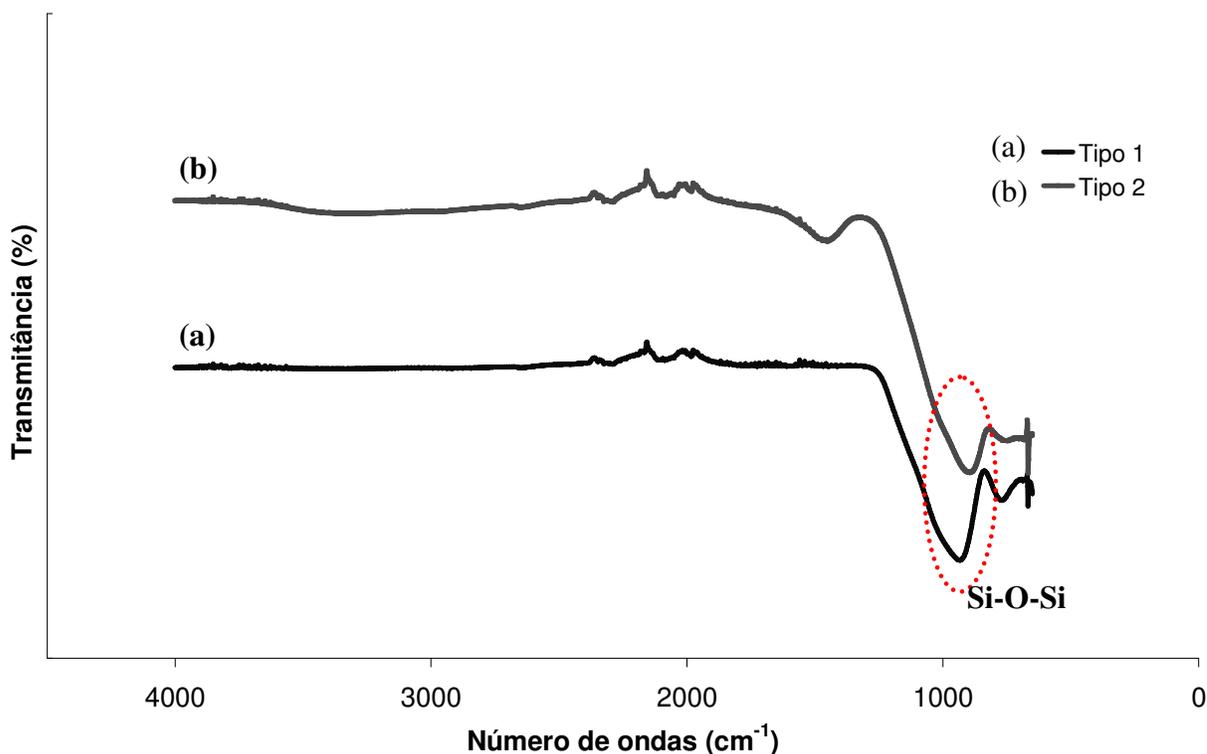


Figura 4.8 – Espectros de FTIR para esferas de vidro tipo 1 e tipo 2.

Para ambos os vidros a maior banda de absorção ocorre entorno de 1000 cm<sup>-1</sup>, sendo esta atribuída a ligação Si-O-Si do tetraedro SiO<sub>4</sub> (NAKANISHI; SOLOMON, 1977; FELTZ,

1993; BHAGAT et al., 2006). O pico presente na região de  $740\text{ cm}^{-1}$  pode estar relacionado às vibrações atribuídas a ligação Al-O (SONG et al., 2010). O tratamento térmico do vidro pode influenciar nas bandas obtidas por esta análise. Em um estudo realizado por Sidel e colaboradores (2006) verificou-se o aumento de algumas bandas e aparecimento de novas bandas de acordo com o aumento da temperatura do tratamento térmico o qual o vidro foi submetido significando um aumento na cristalinidade do material. Observando a Figura 4.8, verifica-se o aumento da banda relativa à ligação de silício e oxigênio para a amostra de vidro tipo 2 podendo significar que esta sofreu um tratamento térmico a uma maior temperatura que o outro tipo de vidro. O aparecimento de uma banda em torno de  $1400$  para o vidro tipo 2 pode ser referente à diferente organização da estrutura conseqüente do possível tratamento térmico.

As micrografias eletrônicas de varredura da superfície das esferas de vidro tipo 2 podem ser vistas na Figura 4.9. Verifica-se que a superfície apresenta maior homogeneidade, apresentando uma menor rugosidade superficial que a superfície das esferas de vidro tipo 1. Também sobre a porosidade não se pôde inferir nada para a faixa de ampliação estudada.

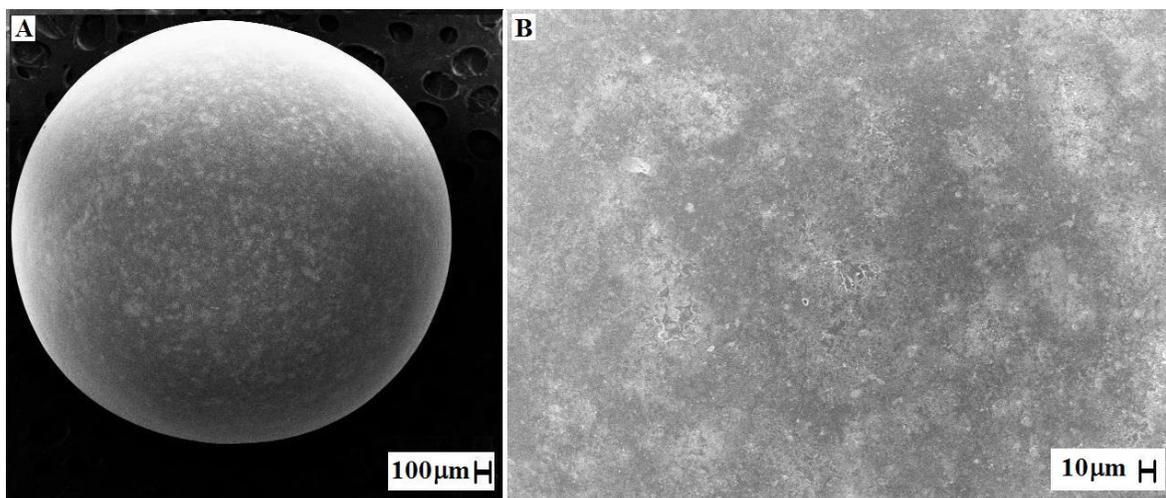


Figura 4.9 - Micrografia obtida por MEV das esferas de vidro tipo 2.

A Tabela 4.4 apresenta os resultados da picnometria a gás hélio e porosimetria por intrusão de mercúrio. Este suporte, assim como as esferas de vidro tipo 1, apresenta baixa porosidade, menor que 1% para a faixa estudada (macro e mesoporos), mostrando que as esferas estudadas são materiais extremamente densos e coesos.

Tabela 4.4 - Caracterização das esferas de vidro tipo 2 por picnometria a gás hélio e porosimetria por intrusão de mercúrio.

<b>Picnometria a gás Hélio</b>		
Volume do sólido (absoluto)	4,56	cm <sup>3</sup>
Massa específica absoluta	2,55	g/cm <sup>3</sup>
<b>Porosimetria por intrusão de Mercúrio</b>		
Área total de poro	0,48	m <sup>2</sup> /g
Diâmetro mediano de poro (volume)	310	Å
Diâmetro mediano de poro (área)	102	Å
Diâmetro médio de poro (4V/A)	226	Å
Massa específica “bulk”	2,55	g/ml
Massa específica aparente (esqueleto)	2,56	g/ml
Porosidade	0,70	%

### 4.3 Caracterização da solução de recobrimento

A tensão superficial da solução de quitosana foi medida para que fosse possível entender melhor o mecanismo de recobrimento por esta solução. A tensão superficial média, calculada após 10 medições, para a solução de quitosana a temperatura de 23° C foi de  $.60,45 \pm 1,18$  mN/m. O resultado de tensão superficial encontrado para a solução de quitosana a 23°C é inferior a tensão superficial da água à temperatura de 25°C (PEPIĆ; FILIPOVIĆ-GRČIĆA; JALŠENJAKA, 2008). Segundo Elsabee, Morsi e Al-Sabagh (2009), isto ocorre devido à falta de grandes grupos hidrofóbicos na estrutura do polímero, os quais poderiam ser absorvidos na interface solução/ar.

O ângulo de contato encontrado para a solução de recobrimento (quitosana) e o substrato (vidro) assim como a relação entre a água e o substrato foram, respectivamente, 38,0° e 37,5°. A fim de se determinar o poder da amostra para as medições realizadas, foi utilizada a função estatística “2-sample-t” do “software” Minitab® (Tabela 4.5). As análises realizadas apresentaram alto poder de amostra, tanto para solução de quitosana quanto para a água. Isto significa que o número de medições realizadas para cada ângulo de contato foi suficiente para visualizar 2° de diferença nos resultados encontrados para o desvio padrão adotado.

## Resultados e Discussão

---

Tabela 4.5 – Resultado da análise de ângulo de contato de soluções de água e quitosana na superfície de placas de vidro.

	<b>quitosana</b>	<b>água</b>
Diferença	2°	2°
Tamanho da amostra	28 medições	20 medições
Desvio Padrão	1,85°	1,05°
<b>Média</b>	<b>38°</b>	<b>37,5°</b>
<b>Poder da amostra</b>	<b>96,00 %</b>	<b>99,99 %</b>

A determinação do ângulo de contato formado pela solução de quitosana no vidro foi de difícil medição devido à variação do ângulo em relação ao tempo. A Figura 4.10 mostra a cinética de espalhamento da gota de quitosana no substrato durante os primeiros 20 min de análise. Inicialmente a solução de quitosana apresentou ângulo de contato igual ao da água, diante da análise estatística. A medida do ângulo decresceu linearmente até 20 minutos quando passou a possuir valores menores que 10°. Superfícies com ângulos de contato menores que 60° são classificadas como superfícies com razoável molhabilidade enquanto ângulos abaixo de 10° classificam superfícies com total molhabilidade (LAPORTE, 1997). Desta forma, pode-se dizer que após 20 min a superfície do vidro apresenta total molhabilidade pela solução de quitosana. O Apêndice 2 fornece fotos referentes à análise cinética realizada.

Diante disto, tem-se que o tempo mínimo de permanência na etapa de recobrimento para que ocorra uma boa molhabilidade da solução de quitosana na superfície das esferas do vidro é de 20 minutos. Dos métodos de recobrimento testados por neste estudo, o que satisfaz esta condição é o recobrimento por “dip coating”, no qual o substrato é deixado em solução de recobrimento por 12 h. No método de gotejamento simultâneo o substrato permanece pouco tempo em contato com a solução de quitosana. A menor molhabilidade pode ocasionar um recobrimento mais espesso na superfície do substrato. Entretanto, isto não pode ser verificado ao recobrir as esferas por gotejamento simultâneo devido o excesso de quitosana presente no recobrimento quando utilizado este método.

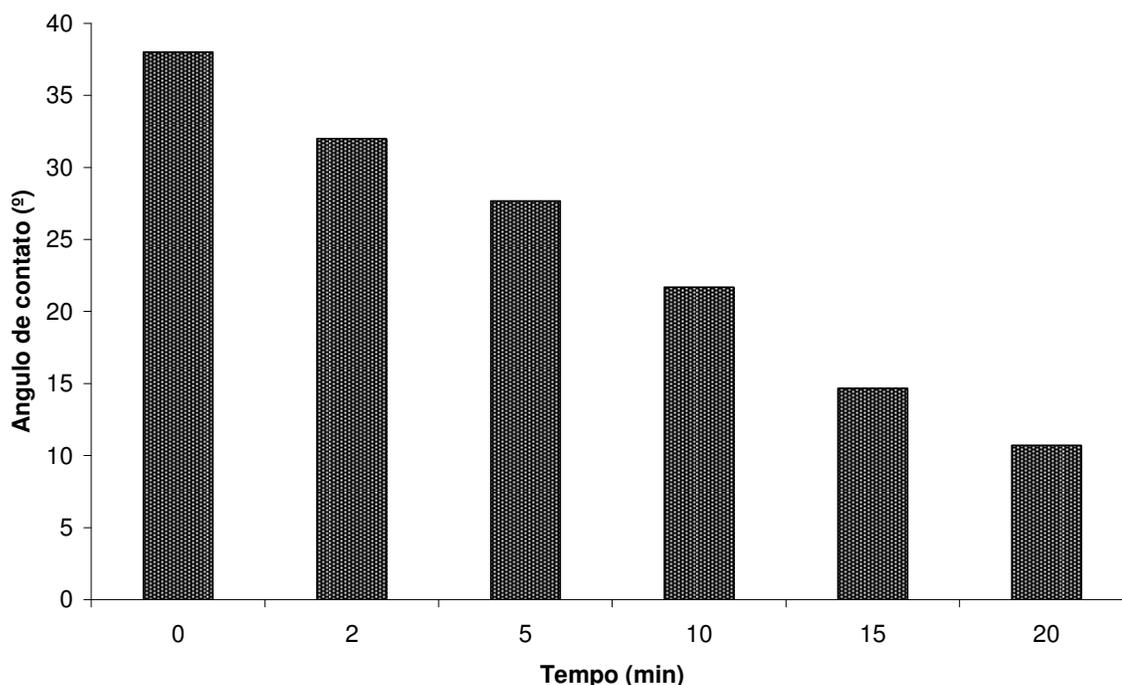


Figura 4.10- Cinética de espalhamento da solução de quitosana na superfície do vidro.

A partir dos valores obtidos de tensão superficial e ângulo de contato foi possível se calcular os parâmetros importantes sobre a interação entre o recobrimento e a superfície, sendo estes, o trabalho de adesão ( $W_{ad}$ ), trabalho de coesão ( $W_c$ ) e coeficiente de espalhamento ( $S$ ). A Tabela 4.6 mostra os parâmetros encontrados para os diferentes ângulos formados entre a solução de quitosana e o vidro em diferentes tempos.

Tabela 4.6 – Análise de aderência e espalhamento da quitosana na superfície das esferas de vidro.

	<b>Ângulo de contato</b>	<b>Tensão superficial da quitosana (mN/m)</b>	<b>Trabalho de adesão (mN/m)</b>	<b>Trabalho de coesão (mN/m)</b>	<b>Coefficiente de espalhamento</b>
0 min	38°		119,56		-1,34
10 min	22°	60,45	120,45	120,9	-0,45
20 min	10°		120,79		-0,11

Apesar da grande diferença entre os ângulos de contato, o trabalho de adesão inicial e após 20 min foi muito próximo. O resultado obtido de aproximadamente 120 mN/m para o trabalho de adesão entre a solução de quitosana e as esferas de vidro evidencia a boa interação entre estes materiais. Marques (2007) observou um trabalho de adesão próximo a 120 mN/m para

diferentes soluções de recobrimento utilizando como suporte, esferas de vidro em leito de jorro. A eficiência de recobrimento encontrada pelo autor para as esferas de vidro foi próxima a 83%, sendo valores de eficiência de recobrimento maiores que 65% considerados satisfatórios para a indústria.

Analisando a Equação 2.4 verifica-se que o maior coeficiente de espalhamento é obtido quando o ângulo de contato entre a superfície e o líquido é igual a zero. Nesta situação  $W_{ad}$  se torna igual a  $W_c$ , obtendo-se o coeficiente de espalhamento máximo ( $S_{max}$ ) igual a zero. Casariego e colaboradores (2008) estudaram o recobrimento de superfícies de baixa energia superficial por soluções de diferentes concentrações de quitosana dissolvidas em ácido láctico 1%, contendo plastificantes. A tensão superficial da solução de quitosana 2% m/v com plastificante a 20°C foi de aproximadamente 43 mN/m. O trabalho de coesão encontrado foi bastante superior ao trabalho de adesão, 85 mN/m e 32 mN/m respectivamente, obtendo-se um coeficiente de espalhamento de -53 mN/m, considerado pelos autores admissível para a aplicação estudada. Comparando os resultados obtidos por estes autores aos dados dos coeficientes de espalhamento encontrados para o presente trabalho, verifica-se que o valor de espalhamento obtido pela quitosana no vidro se aproxima ao valor ideal  $S_{max}$ . Isto evidencia o bom espalhamento da solução na superfície do sólido, o que pode levar a um bom recobrimento do substrato pela solução de quitosana.

### **4.4 Recobrimento**

#### **4.4.1 Estudo de diferentes métodos de recobrimento**

Diferentes métodos de recobrimento foram estudados a fim de se encontrar a melhor forma para recobrir as esferas de vidro pela solução de quitosana. O preparo da superfície das esferas de vidro seguiu o procedimento descrito no item 3.4.1 da seção materiais e métodos. A superfície das esferas foi tratada por solução de ácido acético 3% v/v por 6h, e depois de lavada com água destilada foi encaminhada para a etapa de recobrimento.

O método de gotejamento simultâneo, mais conhecido por método de extrusão, comumente utilizado para encapsulação de diversas substâncias (BERKLAND et al., 2007), foi adaptado para este trabalho com o objetivo de se obter um sistema de recobrimento dinâmico. As esferas recobertas por este método apresentaram espessura de recobrimento não uniforme devido ao excesso de solução de quitosana. Algumas esferas não foram gotejadas individualmente em

solução de NaOH e permaneceram conectadas a outras esferas por uma fina camada de quitosana, semelhante a um “colar de pérolas”. A Figura 4.11 mostra a formação de um prolongamento do recobrimento das esferas devido ao excesso de quitosana combinado com o excesso de viscosidade da solução de quitosana.

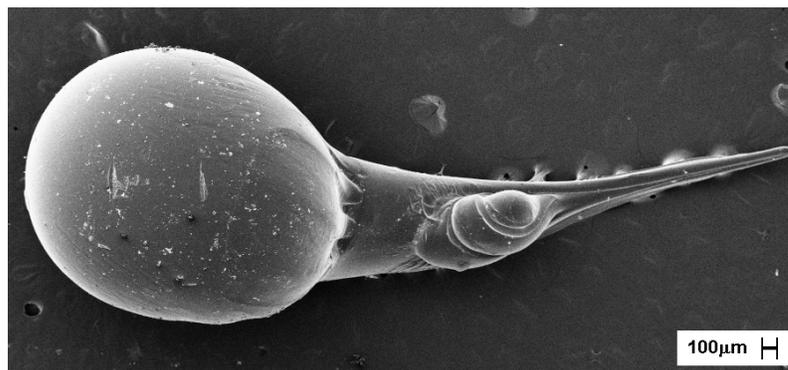


Figura 4.11 – Micrografia de esferas de vidro recobertas por quitosana pelo método de gotejamento simultâneo.

O excesso de quitosana no recobrimento se mostrou extremamente prejudicial à aderência desta ao substrato, pequenas pressões favoreceram o desprendimento completo da camada de recobrimento.

O método de “dip coating”, proposto por Vijaya e colaboradores (2008), eliminou o excesso de solução de recobrimento, desta forma foi possível obter um recobrimento mais uniforme evitando seu desprendimento. Porém, a etapa de cura apresentou a dificuldade de se obter um recobrimento individual para cada esfera. Ao serem transferidas juntas para a solução coagulante de NaOH as esferas se agruparam em um único recobrimento, o que diminui a área de contato superficial do adsorvente e tornou o recobrimento mais suscetível ao desprendimento.

O método de cura em coluna surgiu como possibilidade de se coagular uma grande quantidade de esferas simultaneamente, dentro da coluna que será usada para adsorção, de modo que após esta etapa o adsorvente se encontrasse pronto para utilização dentro da coluna. Entretanto, mesmo retirado o excesso de quitosana na etapa de recobrimento, as esferas recobertas formaram um leito com resistência à permeação de soluções, impedindo a penetração da solução coagulante mais do que 2 cm dentro do leito.

A busca pela coagulação individual do recobrimento levou ao teste de dois métodos possíveis de coagulação simples, a utilização de placas perfuradas ou de pinças para a

transferência das esferas recobertas por “dip coating” para a solução de NaOH. Os testes realizados com a placa metálica vazada mostraram que esta não permite a coagulação individual de cada esfera. As esferas passaram individualmente pelos orifícios da placa metálica, mas não se desprenderam da mesma devido à afinidade da quitosana pelo metal da placa. Desta forma as esferas se acumularam na parte inferior da placa até que se desprendessem por grupos, sendo coaguladas juntas na solução de NaOH, formando aglomerados de esferas em meio a um recobrimento em conjunto.

A utilização de uma pinça para transferência das esferas recobertas para a solução coagulante permitiu a coagulação individual destas, formando um recobrimento uniforme sobre a superfície do suporte. A necessidade de manuseio individual das esferas inviabilizou a utilização deste método para processos de recobrimento de esferas com diâmetro menor que 3 mm e quantidades maiores que 400 g de esferas de vidro por batelada de recobrimento. Este procedimento, apesar de demorado, foi o que produziu o melhor recobrimento e, portanto, foi o adotado para a continuidade dos experimentos. Para uma larga escala, um procedimento mais automatizado seria necessário, provavelmente usando-se aparatos especificamente construídos para esta finalidade.

### **4.4.2 Reações de reticulação do recobrimento**

A quitosana apresenta algumas limitações para utilização em sua forma natural, como solubilidade em meio ácido e baixa resistência mecânica. Uma forma muito utilizada para contornar estes problemas é sua modificação química a partir de agentes reticulantes (VIEIRA; BEPPU, 2006b; CHEN, et al. 2008; BARONI, et al. 2008). Estes agentes se ligam quimicamente aos grupos OH ou NH<sub>2</sub> disponíveis nas cadeias de quitosana podendo ocasionar modificações na interação entre o recobrimento e o substrato. Experimentos utilizando-se os agentes reticulantes glutaraldeído ou epícloridrina foram realizados a fim de verificar a influência da inserção destes agentes no recobrimento.

A reticulação do recobrimento com glutaraldeído tornou a quitosana muito rígida, indicando um decréscimo na maleabilidade do polímero decorrente do aumento da densidade de reticulação. Isto implicou no rompimento do recobrimento em diversos pontos, fazendo com que este se desprendesse do vidro. Vieira (2008) e Beppu e colaboradores (2007) verificaram similar fenômeno de enrijecimento em seus trabalhos.

A reticulação do recobrimento com epícloridrina formou um filme resistente, entretanto, este perdeu a interação com a superfície da esfera. Como pode ser visto na Figura 2.2, a epícloridrina é uma molécula bifuncional, altamente reativa com as hidroxilas presentes na quitosana. O bloqueio deste grupo pela reticulação diminuiu a interação com as esferas de vidro, evidenciando a grande influência dos grupos OH na fixação do polímero às esferas.

Ambos os agentes reticulantes estudados resultaram em desprendimento do recobrimento. Desta forma, optou-se pela utilização da quitosana sem reticulação nos procedimentos posteriores.

### 4.4.3 Caracterização das esferas recobertas

A análise da superfície das esferas recobertas foi realizada através de micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Para que esta análise fosse possível, o material deveria estar seco. Desta forma, procurou-se liofilizar as esferas recobertas para que fosse possível manter a estrutura porosa da quitosana mesmo após a secagem. O processo de liofilização é utilizado em geral quando se necessita analisar a porosidade de estruturas úmidas que possuam porosidade diferente após a secagem. O congelamento rápido com solução de nitrogênio líquido e posterior liofilização da estrutura úmida permitem a retirada da água sem grandes danos os poros. A Figura 4.12 mostra as micrografias obtidas para as esferas liofilizadas.

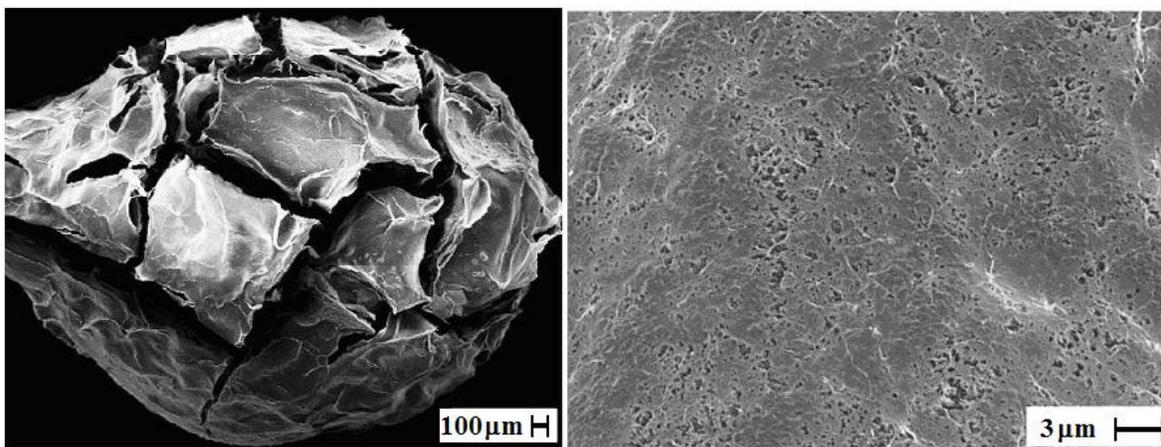


Figura 4.12 - Microscopia Eletrônica de Varredura de esferas de vidro tipo 1 recobertas por quitosana após secagem por liofilização.

Após a secagem, o recobrimento apresentou diversas rachaduras, entretanto, este não desprendeu das esferas. Durante o processo de liofilização as esferas recobertas passaram por

condições severas como mudança repentina de temperatura e permanência em atmosfera a vácuo ocasionando as danificações na camada de recobrimento. Mesmo com o recobrimento danificado, foi possível verificar a porosidade da superfície do adsorvente. Devido ao dano gerado no recobrimento pelo processo de secagem por liofilização, optou-se pela secagem a temperatura ambiente para realização das demais caracterizações deste trabalho. Há de se ressaltar que esta secagem foi realizada somente para as caracterizações e que nos ensaios de adsorção, as esferas recobertas não passaram pelo processo de secagem, sendo conservadas imersas em água ultrapura.

A Figura 4.13 mostra a micrografia das esferas de vidro tipo 1 (Figura 4.13 A e B) e tipo 2 (Figura 4.13 C e D) recobertas por quitosana e secas a temperatura ambiente. Observa-se que após a secagem em temperatura ambiente o recobrimento forma um filme plano e não poroso na superfície da esfera, para ambos os vidros tipo 1 ou tipo 2.

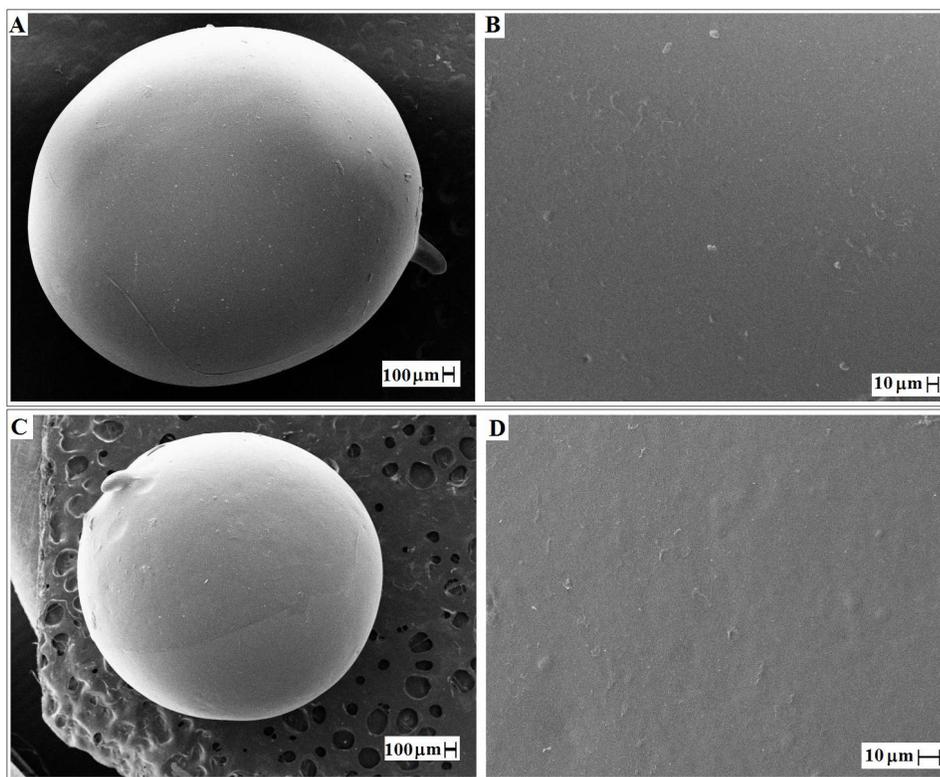


Figura 4.13- Esfera de vidro tipo 1 recoberta por quitosana (A e B) e esfera de vidro tipo 2 recoberta por quitosana (C e D).

Um padrão diferente pode ser observado na superfície do recobrimento quando não seguido o tempo de permanência estabelecido para o procedimento de recobrimento adotado. A

Figura 4.14 mostra esta diferença no padrão da superfície, sendo o recobrimento visto na Figura 4.14A obtido utilizando o procedimento adotado por este estudo, e o recobrimento visto na Figura 4.14B obtido adotando tempo de permanência de apenas 1 min para a solução de quitosana e 1 min para a solução coagulante de NaOH.

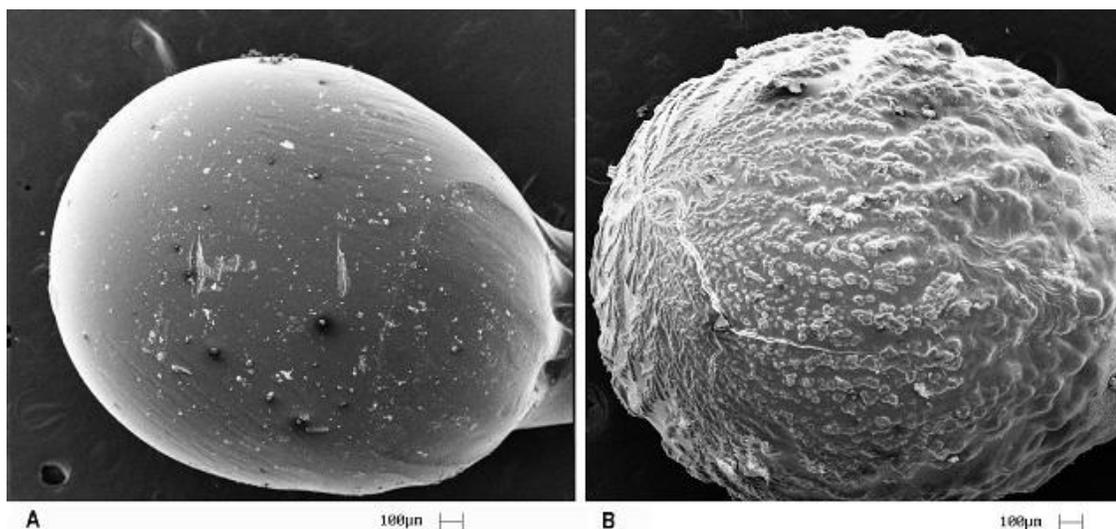


Figura 4.14 – Micrografia eletrônica de varredura de esferas de vidro recobertas por quitosana em diferentes tempos de recobrimento: permanência de 12 h em solução de quitosana e 24 h em solução de NaOH (A) e permanência de 1 min em solução de quitosana e 1 min em solução de NaOH (B).

A formação de padrões superficiais em processos de recobrimento pode ocorrer devido a diferentes fatores, tais como, o escoamento do próprio fluido na superfície do substrato (COPELLO et al., 2008). Tal fenômeno pode dar-se em processos de recobrimento por camadas sucessivas onde ocorre a secagem simultânea ao recobrimento, como por exemplo, o recobrimento em leito de jorro. No entanto, o método adotado por este trabalho não induz o recobrimento de camadas sucessivas e secagem simultânea.

Os padrões encontrados na superfície do recobrimento se assemelham a um padrão tipo “folha”, nota-se uma simetria que se repete em diferentes graus de aproximação da superfície (Figura 4.15). A formação de um padrão simétrico como o descrito pode ser encontrada em diferentes fenômenos e tem sido estudada pelas diversas áreas do conhecimento. Geralmente refere-se a este tipo de padrão como geometria fractal ou simplesmente fractal. Estruturas similares ao fractal tipo folha presente no recobrimento estudado podem ser encontradas na

literatura em crescimento de microorganismos e crescimento de cristais de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (BARABASI; STANLEY, 1995).

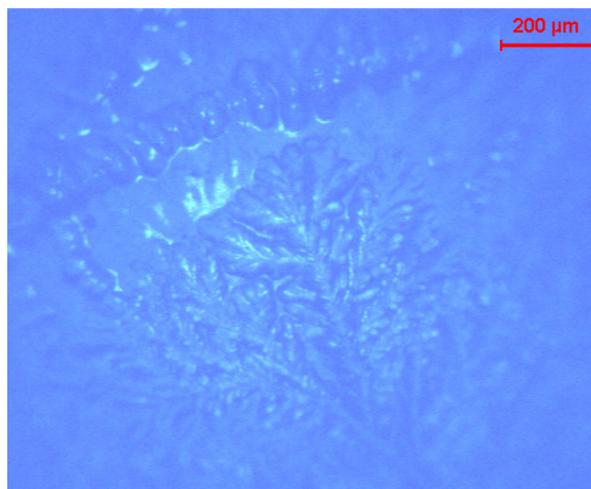


Figura 4.15 – Micrografia obtida por microscopia óptica da formação fractal no recobrimento de esferas de vidro por quitosana.

A formação de fractais pode se originar de processos de difusão limitada, ou reação controlada ou agregação “cluster-cluster” (LIU, 2002b), daí, o interesse em se estudar as situações nas quais ocorre este tipo de formação. O fractal causado no recobrimento por quitosana possivelmente deve-se à difusão limitada da solução de NaOH, no polímero, nos momentos iniciais da neutralização.

A Figura 4.16 mostra o ponto onde se inicia a formação fractal que se espalha de maneira ramificada por toda esfera. O ponto inicial de formação fractal é localizado exatamente oposto ao prolongamento obtido no gotejamento da esfera recoberta. Este prolongamento é formado devido à alta viscosidade da solução polimérica, em excesso na superfície. O ponto inicial da formação desta estrutura é o primeiro ponto que toca a solução coagulante. A Figura 4.16 mostra neste ponto, cristais de sal de sódio que mesmo depois de repetidas lavagens utilizando água destilada, permaneceram na estrutura.

Como já mencionado, a anisotropia induzida pela formação fractal poderia interferir na capacidade de adsorção do suporte recoberto. Desta forma, foi realizada análise de DRX de filmes de quitosana depositados sobre a superfície de placas de vidro, de forma a verificar se as áreas fractais apresentam diferentes graus de cristalinidade. O resultado desta análise pode ser visto na Figura 4.17.

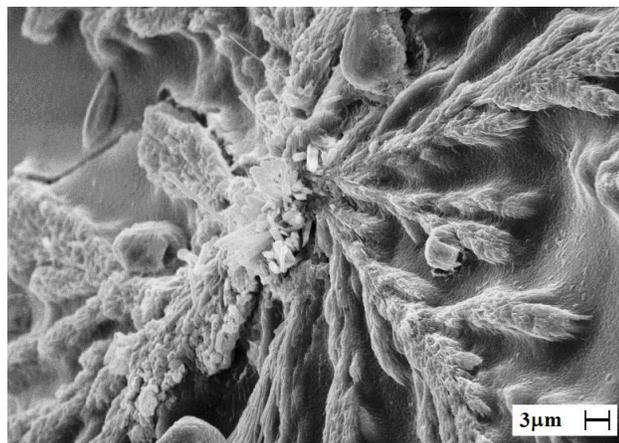


Figura 4.16 – Micrografia do ponto inicial de formação da estrutura fractal.

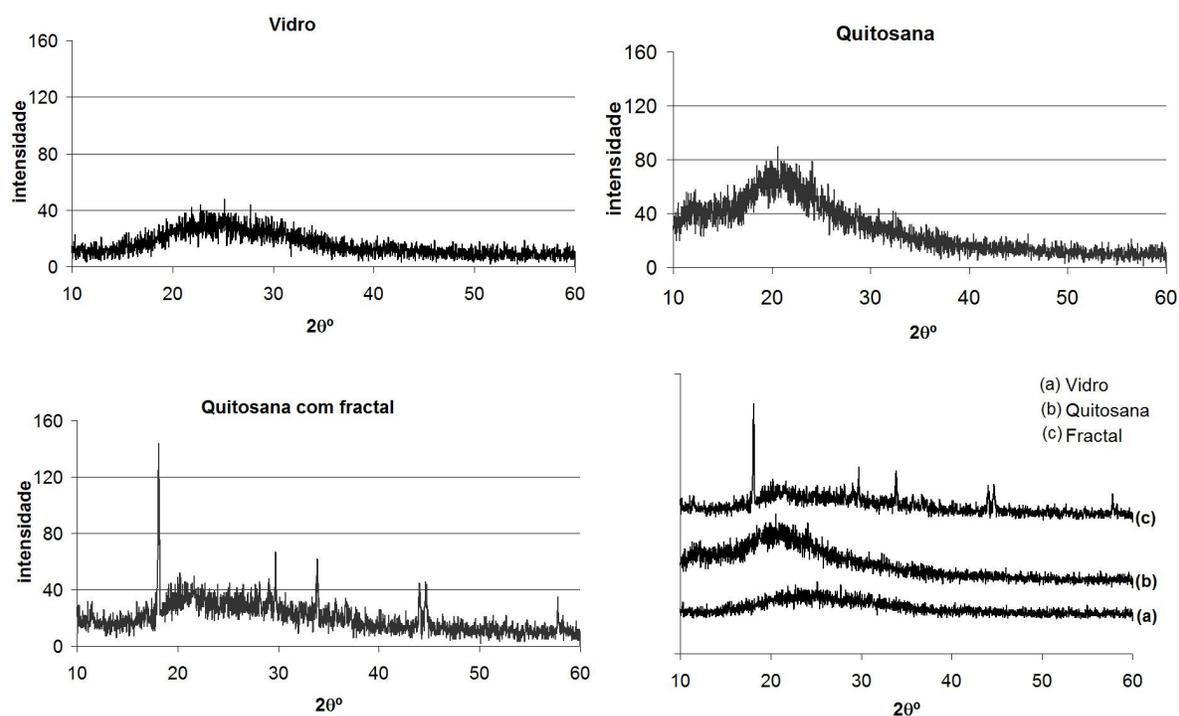


Figura 4.17 – DRX de placas de vidro sem recobrimento, recobertas por quitosana e recobertas por quitosana com formação fractal.

Analisando o difratograma obtido para a placa de vidro recoberta por quitosana é possível identificar halos característicos desta descritos por Vieira (2008) e Goulart (2006), entretanto aparentemente em menor intensidade devido à pequena espessura do recobrimento e possível interferência da placa de vidro.

## Resultados e Discussão

A placa de vidro recoberta por quitosana que apresentou um padrão fractal superficial proporcionou um difratograma parecido com a superfície da placa de vidro. Entretanto, verifica-se uma pequena na intensidade próxima a 20, referente ao halo característico da quitosana, possivelmente representando uma forma mais amorfa deste polímero. Picos evidentes podem ser visualizados em alguns pontos do difratograma. A fim de se verificar a possibilidade destes picos serem consequência de uma contaminação por NaOH, em excesso na amostra, foi-se realizada uma análise comparativa dos picos obtidos no “software” “XPert High Score”, visto na Figura 4.18.

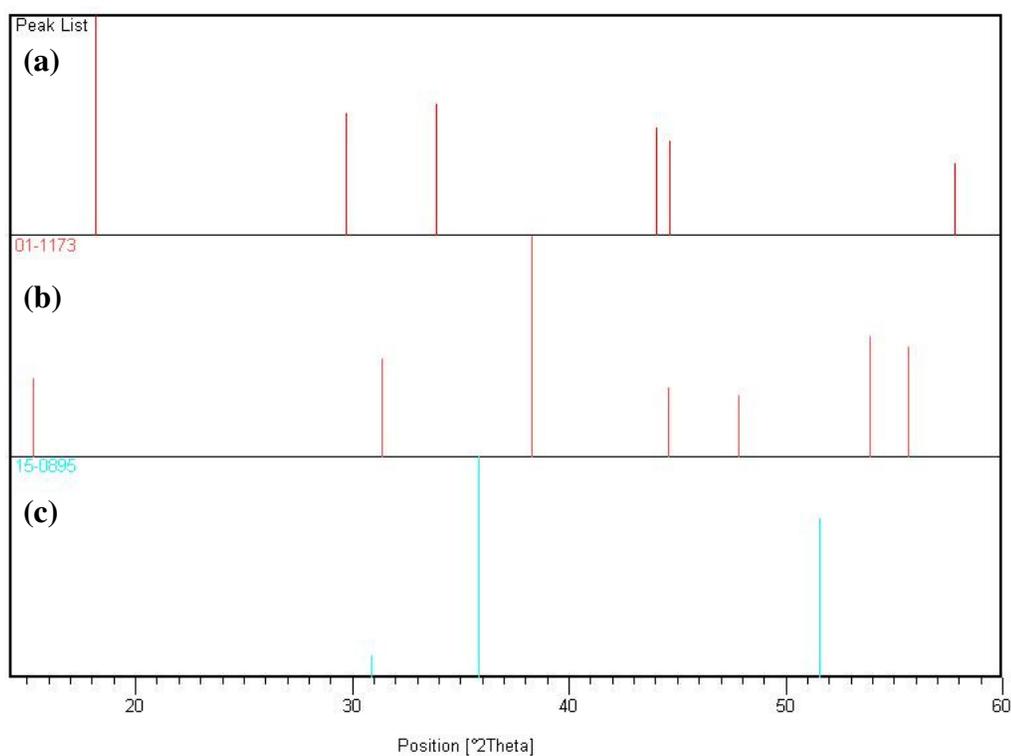


Figura 4.18 – Análise comparativa dos picos obtidos no DRX de placas de vidro recobertas por quitosana com formação fractal (a) e picos de hidróxido de sódio de formação cúbica (b) e ortorrômbica (c).

Os picos encontrados foram comparados com os picos que seriam obtidos por hidróxido de sódio de formação cúbica e ortorrômbica (Figura 4.18). Estes não foram coincidentes com nenhuma das formas deste hidróxido. Através de uma análise comparativa dos picos encontrados com a base de dados do “software” não foi possível encontrar nenhuma substância referente a estes picos. Acredita-se que os picos encontrados são decorrentes de alguma possível

contaminação do material. Sendo a quitosana um polímero natural, e portanto, de natureza amorfa, seria improvável obter picos como os descritos decorrentes da cristalinidade do material.

A Figura 4.19 mostra a micrografia da superfície do recobrimento com formação fractal analisado por DRX. O recobrimento foi analisado depois de colocado em solução contendo cobre e liofilizado para posterior análise por microscopia. O padrão fractal não pôde mais ser visto após este processo, entretanto uma estrutura muito porosa foi verificada. Foram verificadas duas regiões distintas na superfície do recobrimento. A Figura 4.19 A e B, apresenta uma estrutura porosa não ordenada como verificada em membranas porosas (Vieira, 2004) e a Figura 4.19 C e D mostra poros mais orientados na superfície, provavelmente correspondente à formação do padrão superficial.

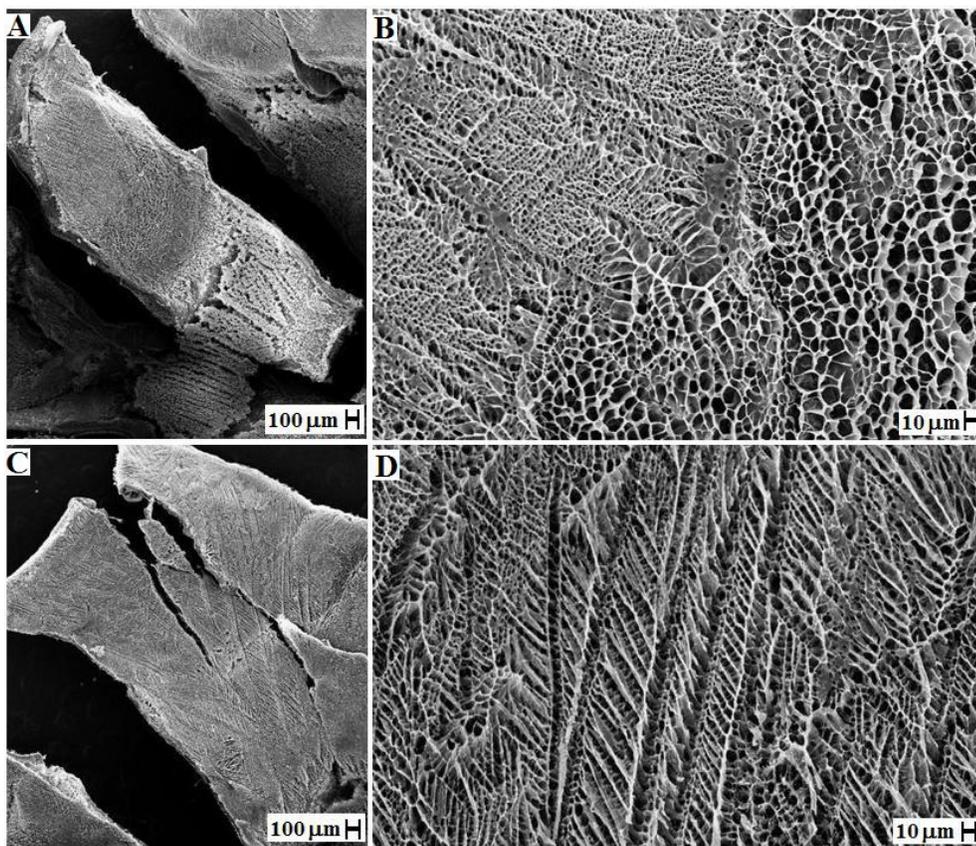


Figura 4.19 – Micrografia de quitosana com formação fractal após secagem ambiente, posterior adsorção de solução de cobre 100 ppm e secagem por liofilização, em diferentes regiões do recobrimento sendo (A e B) região porosa não ordenada e (C e D) região com poros mais orientados na superfície.

## **Resultados e Discussão**

---

Devido à instabilidade da estrutura descrita, este trabalho focou na utilização de esferas recobertas pelo procedimento padrão e, portanto, sem formação de fractais na superfície, o que é atingido através de um tempo maior de imersão no banho de coagulação, onde, possivelmente o equilíbrio é alcançado, sem mais haver influência cinética do processo de neutralização.

Um parâmetro importante para utilização deste substrato recoberto na adsorção é a quantificação, em massa, do recobrimento. Realizando-se uma análise de massa seca de quitosana presente no recobrimento, os resultados mostraram que 0,40% da massa das esferas de vidro tipo 1 recobertas por quitosana antes da secagem é referente a massa de quitosana seca presente no recobrimento. Para as esferas de vidro tipo 2, o valor calculado de massa seca de quitosana foi de 0,20% em relação à massa total, massa das esferas de vidro mais quitosana, antes da secagem.

A quantidade de quitosana presente no recobrimento das esferas de vidro tipo 2 foi inferior à das esferas de vidro tipo 1. Uma melhor interação entre a solução de recobrimento e a superfície das esferas de vidro tipo 2, devido à maior uniformidade deste substrato, pode ter proporcionado uma camada mais fina de recobrimento.

Após a adsorção de íons de cobre, as esferas recobertas apresentaram coloração azul, característica da adsorção de cobre em quitosana (Figura 4.20).

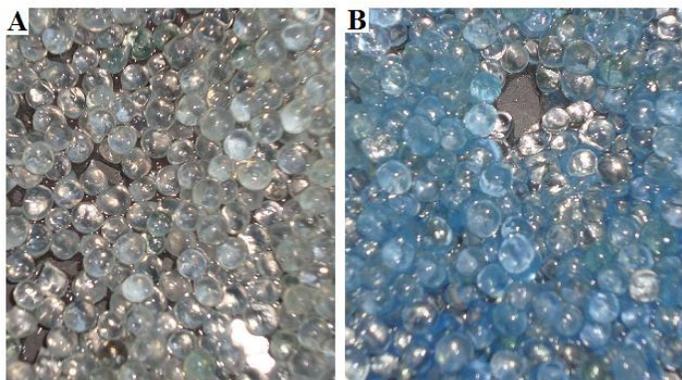


Figura 4.20 – Fotografia de esferas de vidro tipo 1 recobertas por quitosana antes (A) e após adsorção de cobre (B).

A superfície das esferas recobertas não apresentou modificações significativas antes e após a adsorção. O mapeamento do elemento cobre, realizado por EDX, mostra a distribuição uniforme desta espécie na superfície da quitosana (Figura 4.21).

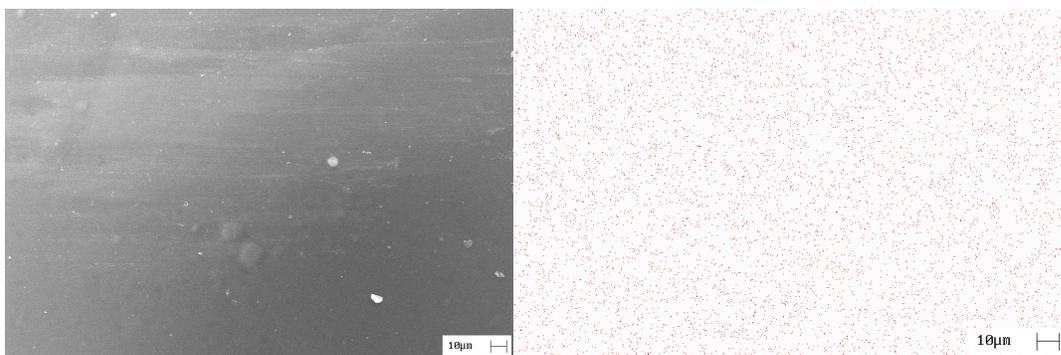


Figura 4.21 – MEV e EDX de esferas de vidro recobertas contendo cobre adsorvido.

As modificações causadas no recobrimento após a adsorção de cobre foram analisadas por FTIR (Figura 4.22).

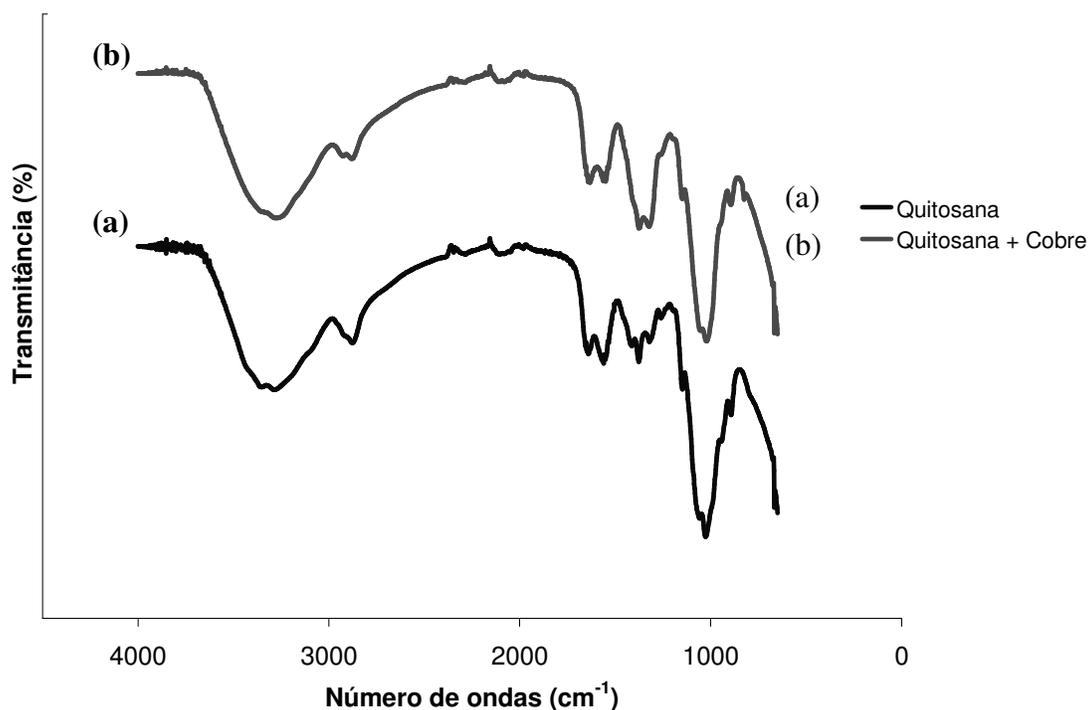


Figura 4.22 – Análise de FTIR da quitosana presente no recobrimento de esferas de vidro antes (a) e após a adsorção de Cu (II) (b).

O espectro de FTIR encontrado para a quitosana presente no recobrimento antes da adsorção de íons de cobre indica a presença predominante de bandas em  $3250\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento  $\text{-OH}$  e  $\text{-NH}$ ; em  $2862\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento  $\text{-CH}$ ; em  $1627\text{ cm}^{-1}$ , referentes a grupos  $\text{-NH}$ ; em  $1370\text{ cm}^{-1}$ , referente a deformação vibracional de  $\text{-NH}$  a  $\text{-NH}_2$  e em  $1015\text{ cm}^{-1}$

referente aos grupos –C-O-C- (GOULART, 2006; POPURI et al., 2008). As bandas obtidas são similares as obtidas por outros pesquisadores no estudo da quitosana após o recobrimento de diferentes materiais (POPURI et al., 2008; VIJAYA et al., 2008) mostrando que a quitosana sofre alteração após o recobrimento, mantendo os grupos  $\text{NH}_2$  e  $\text{OH}$  disponíveis (NGAH; FATINATHAN, 2008).

Após a adsorção, é possível verificar a alteração nas bandas referente à deformação vibracional –NH, evidenciando que a adsorção de íons de cobre afeta as ligações junto ao átomo de nitrogênio (LI; BAI, 2005).

#### 4.4.4 Estudo da aderência do recobrimento ao substrato

Um parâmetro importante para que o material, formado após o recobrimento, possa ser aplicado é a aderência do recobrimento ao substrato. Para avaliar este parâmetro foi proposta uma série de experimentos a fim de verificar a influência do tipo de superfície do substrato e da viscosidade da solução de recobrimento. Procurou-se utilizar diferentes padrões de superfície como o vidro tipo 1 lixado por possuir uma área superficial maior e esferas de porcelana, devido às características de superfície como cargas superficiais, rugosidade e porosidade diferentes da superfície do vidro. A Figura 4.23 mostra o resultado desta análise para as esferas recobertas antes de serem utilizadas para adsorção de cobre e após a adsorção de cobre.

O parâmetro que mais influenciou a retenção do recobrimento na superfície do substrato antes da adsorção foi a utilização de quitosana em baixa temperatura ( $4^\circ\text{C}$ ). À baixa temperatura, a viscosidade da solução de quitosana aumenta, permitindo a maior aproximação entre as cadeias do polímero e o entrelaçamento destas. Ao serem coaguladas nesta temperatura, as cadeias da quitosana permanecem próximas formando uma camada de recobrimento mais coesa e resistente. Possivelmente, a maior concentração das cadeias pode levar a uma melhor interação química destas com a superfície devido à presença dos grupos ligantes em maior quantidade na camada de interação com o substrato.

O aumento da área superficial promovido pelo lixamento da superfície do vidro tipo 1 também proporcionou uma melhor aderência do filme de quitosana formado ao vidro. Segundo Bunshah (1982), o aumento da rugosidade da superfície proporciona uma melhor aderência do recobrimento ao substrato. Entretanto, este procedimento pode aumentar as tensões mecânicas

presentes na superfície, o que prejudicaria o recobrimento. A Figura 4.24 mostra a superfície das esferas após serem lixadas antes do recobrimento.

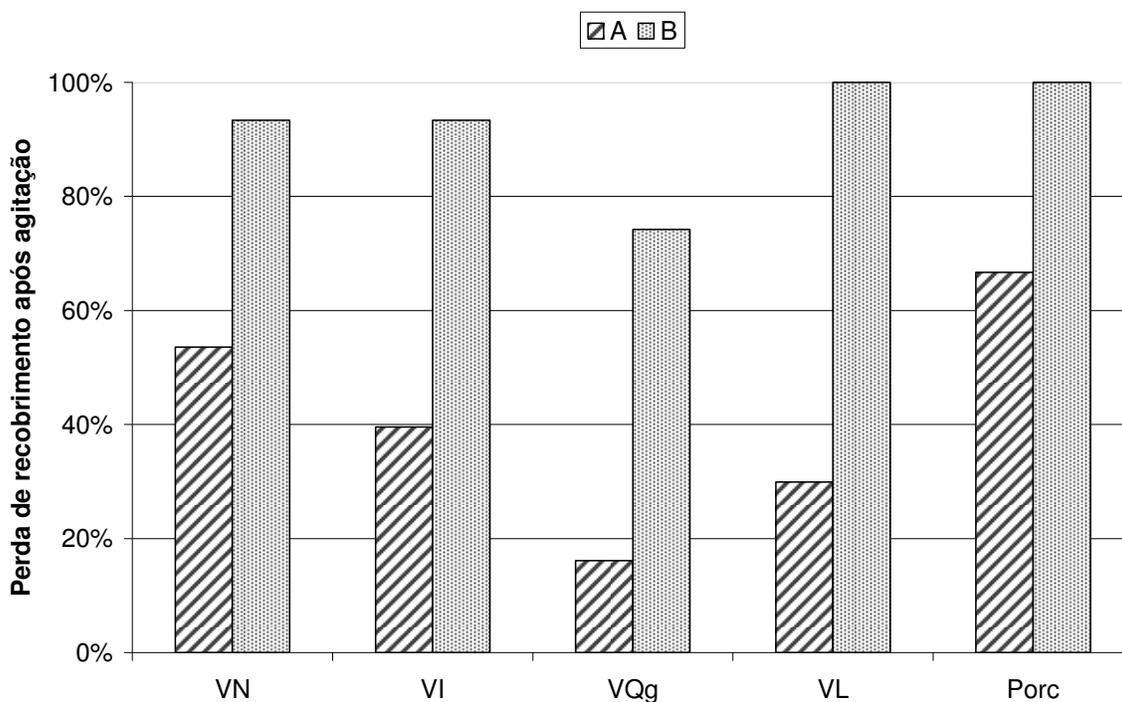


Figura 4.23 – Desprendimento do recobrimento de esferas de vidro tipo 1 (VN), esferas de vidro tipo 2 (VI), esferas de vidro tipo 1 recobertas por quitosana a baixa temperatura (VQg), vidro tipo 1 lixado (VL) e esferas de porcelana (Porc) antes de realizada adsorção (A) e após cobre adsorvido (B).

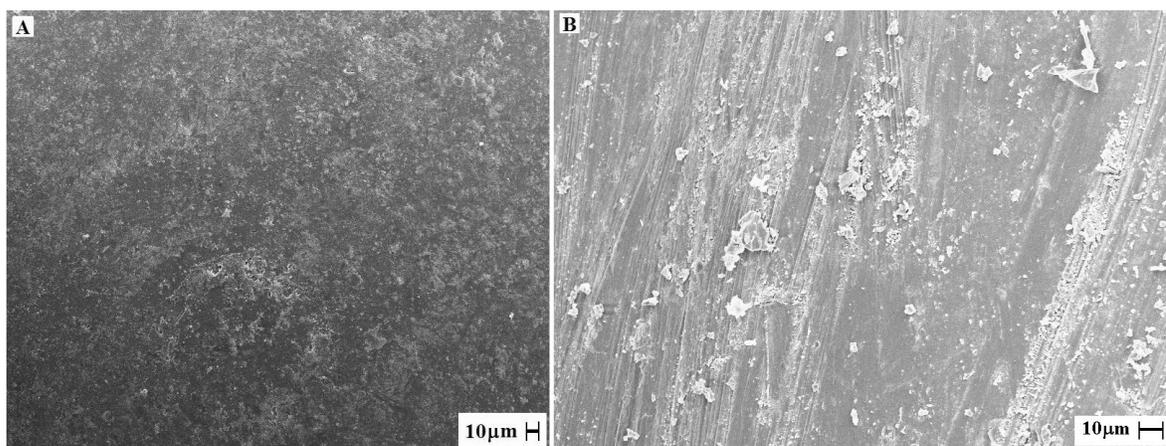


Figura 4.24 – Superfície das partículas de vidro tipo 1 antes (A) e após a superfície ser lixada (B).

A utilização do vidro tipo 2 também influenciou positivamente na porcentagem de recobrimento que permaneceu aderido a superfície. A utilização de esferas de porcelana como substrato para imobilização de quitosana não se mostrou atrativa, pois, além das esferas perderem o recobrimento em meio à elevada agitação, durante o processo de agitação, as esferas se chocaram contra a quitosana presente na solução pulverizando o recobrimento após desprendimento.

Uma grande diferença na taxa de desprendimento pode ser vista após a adsorção de íons de cobre. É provável que devido à afinidade da quitosana pelos íons de cobre, os grupos responsáveis pela fixação do recobrimento na superfície do substrato procurem interagir preferencialmente com o metal enfraquecendo a ligação com a superfície e, portanto, facilitando o desprendimento. Além disto, o metal, bivalente, pode atuar como um reticulante iônico do polímero, conferindo propriedades finais de uma matriz reticulada ao mesmo. Mesmo com a elevada taxa de desprendimento após adsorção, os melhores valores de fixação da quitosana foram encontrados para a aplicação deste recobrimento a baixa temperatura.

O desprendimento pós-adsorção pode ser uma ferramenta interessante para a diminuição do volume de resíduo gerado após este tratamento. Desta forma, a quitosana contendo metal adsorvido pode ser facilmente separada do substrato e o recobrimento pode ser levado para descarte e/ou futuros processos de dessorção. O substrato pode ser reaproveitado para um novo ciclo de recobrimento, adsorção e desprendimento.

A fim de verificar se os diferentes parâmetros utilizados nesta análise influenciariam na capacidade de adsorção de cobre, foi analisada a capacidade de adsorção de cada sistema no ensaio de desprendimento. Para esta análise se desconsiderou a capacidade de adsorção das esferas de porcelana recobertas por quitosana devido à ocorrência de pulverização do recobrimento. Os resultados podem ser vistos na Figura 4.25.

A maior capacidade de adsorção encontrada em base seca de adsorvente se deu pelas esferas de vidro tipo 2 recobertas por quitosana. As esferas de vidro tipo 2 possuem menor quantidade de recobrimento como visto na Tabela 4.8, desta forma a maior capacidade de adsorção está ligada ao menor efeito da resistência à difusão de íons de cobre dentro da camada de quitosana do recobrimento. Vieira (2008) estudou o efeito da espessura de membranas de quitosana na adsorção de íons de cobre e verificou a grande influência deste parâmetro na

adsorção. Em membranas de menor espessura foram obtidos os maiores coeficientes de remoção confirmando que o efeito de difusão intraparticular é significativo para a adsorção de íons Cu (II).

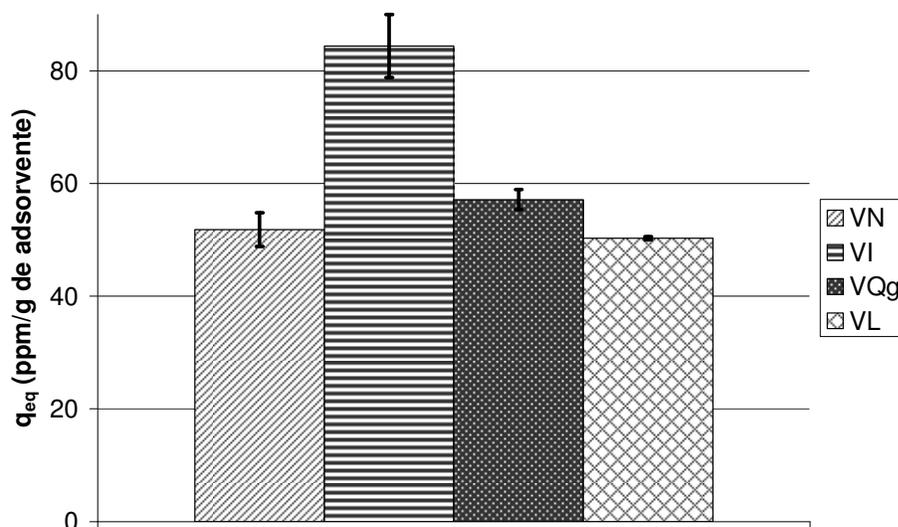


Figura 4.25– Capacidade de adsorção das esferas de vidro recobertas após 2 h e 30 min em solução de cobre 100 ppm (esferas de vidro tipo 1 (VN), esferas de vidro tipo 2 (VI), esferas de vidro tipo 1 recobertas por quitosana a baixa temperatura (VQg), vidro tipo 1 lixado (VL)).

As esferas recobertas por quitosana a baixa temperatura apresentaram apenas um pequeno aumento na capacidade de adsorção em relação às esferas de vidro tipo 1 recobertas por quitosana a temperatura ambiente, entretanto esta diferença está dentro do erro calculado para este ensaio.

Diante dos resultados encontrados, a melhor proposta para o preparo da superfície do suporte a ser recoberto seria a utilização de esferas de vidro tipo 2, sendo que o lixamento desta superfície possivelmente aumentaria a aderência do filme ao substrato. Entretanto, devido ao bom resultado obtido realizando o recobrimento com quitosana a baixa temperatura considerando o processo laborioso para se lixar a superfície das esferas de vidro, além do maior custo das esferas de vidro tipo 2, optou-se pela utilização das esferas de vidro tipo 1 recobertas por quitosana a baixa temperatura para a realização dos ensaios de adsorção, uma vez que os ensaios de caracterização química mostram que a quitosana não é alterada no processo de recobrimento.

### 4.5 Estudos de adsorção

Experimentos de adsorção foram conduzidos pelo método estático e pelo método dinâmico, a fim de se verificar a aplicação das esferas preparadas e caracterizadas anteriormente em processos de adsorção para remoção de íons de cobre (II).

Foram analisados os possíveis sais de cobre a serem utilizados na geração dos cátions  $\text{Cu}^{2+}$  para a realização dos ensaios de adsorção. Grande parte dos trabalhos que descrevem a remoção de cobre com quitosana, utiliza solução padrão de cobre ou sais de sulfato de cobre para realização dos experimentos, e alguns trabalhos utilizam sais de nitrato de cobre. As Figuras 4.26 e 4.27 mostram o diagrama de especiação metálica do nitrato de cobre e sulfato de cobre, respectivamente, na concentração de 100 ppm. Observa-se que para ambos os sais propostos, em pH abaixo de 5, tem-se cobre em sua forma dissociada  $\text{Cu}^{2+}$ . O sal de sulfato de sódio, entretanto, apresenta nesta faixa também uma quantidade de sal não dissociada. A utilização deste sal no processo de adsorção poderia levar a erros na quantificação de cobre adsorvido visto que parte do cobre estaria precipitado em solução. Desta forma, os estudos de adsorção foram conduzidos utilizando nitrato de cobre.

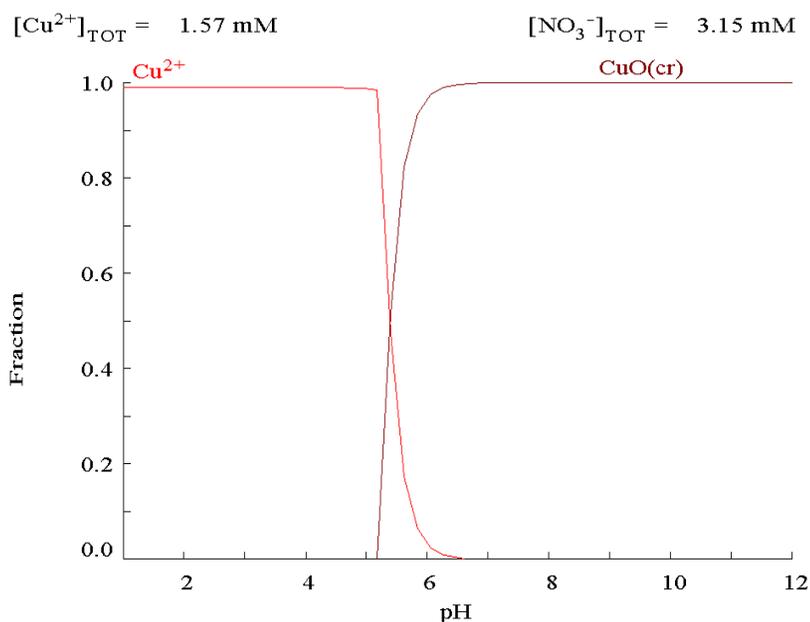


Figura 4.26 - Diagrama de especiação para o sal nitrato de cobre concentração de 100 ppm, segundo o *software* HYDRA.

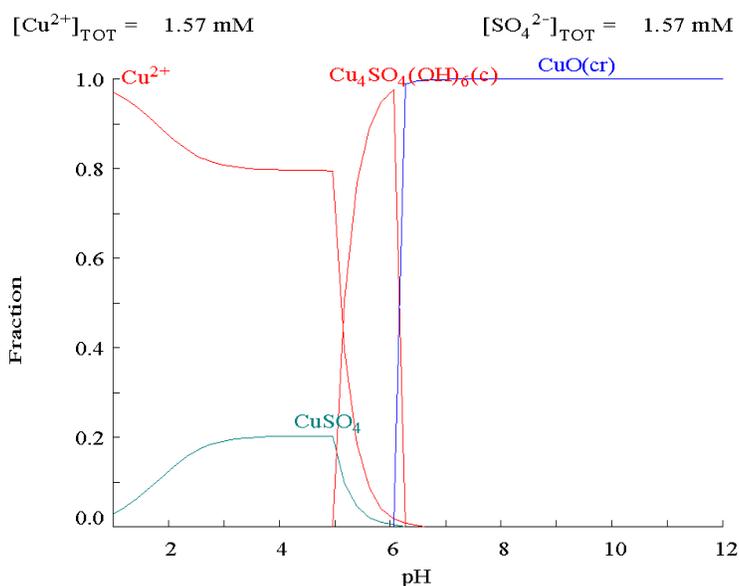


Figura 4.27 - Diagrama de especiação para o sal sulfato de cobre concentração de 100 ppm, segundo o *software* HYDRA.

### 4.5.1 Adsorção pelo método estático

#### 4.5.1.1 Equilíbrio de adsorção

A obtenção das curvas de equilíbrio de adsorção é importante para se conhecer o equilíbrio termodinâmico e o comportamento do sistema adsorvente-solução de adsorbato em diferentes concentrações da espécie metálica e a diferentes temperaturas do processo de remoção. Neste estudo, experimentos foram realizados em diversas temperaturas e os dados obtidos foram ajustados segundo os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich. Os ajustes foram realizados pelo software Origin<sup>®</sup> utilizando-se o método de regressão não linear. Os resultados desta análise podem ser vistos na Tabela 4.7.

O comportamento dos dados obtidos pôde ser mais bem descrito pela isoterma de Langmuir, indicando que a adsorção na superfície provavelmente ocorre segundo um modelo próximo ao de monocamadas. Este tipo de modelo pode ser coerente quando consideramos que os grupos amino especificamente agiriam sobre a quelação dos íons cobre. Os dados apresentaram um coeficiente de correlação razoável evidenciando o ajuste a este modelo. Este comportamento também era esperado visto que o modelo de Langmuir descreve bem sistemas de adsorção envolvendo baixas concentrações de adsorbato. Como colocado anteriormente, a adsorção é usada para a remoção de metais pesados sempre em faixas de baixa concentração.

## Resultados e Discussão

Nesta situação é possível cumprir as premissas propostas pelo modelo de que cada sítio (grupo amino) pode adsorver apenas uma molécula de adsorbato (íon de cobre), sendo todos os sítios energeticamente equivalentes, e não existindo interação entre as moléculas adsorvidas e os sítios vizinhos (RUTHVEN,1984). Esta última condição seria ainda a mais controversa neste modelo.

Tabela 4.7 – Parâmetros obtidos pelo ajuste dos dados de equilíbrio em diversas temperaturas ao modelo de Langmuir e Freundlich.

	25°C	40°C	50°C	55°C	60°C
<b>Langmuir</b>					
$Q_{\max}$ (mmol/g quitosana seca)	1,25	1,36	1,52	1,71	2,04
<b>b</b>	3,95	3,18	3,55	2,26	1,81
$R^2$	0,91	0,95	0,94	0,96	0,96
<b>Freundlich</b>					
$k_f$	0,86	0,87	1,32	1,21	1,55
<b>n</b>	0,30	0,37	0,39	0,41	0,47
$R^2$	0,87	0,91	0,93	0,90	0,93

Os parâmetros  $b$  e  $Q_{\max}$  caracterizam o material quanto ao seu desempenho em processos adsorptivos, sendo importantes para estabelecer comparação entre diferentes adsorventes e diferentes parâmetros de processos. A capacidade de adsorção máxima do material ( $Q_{\max}$ ) sofreu um aumento esperado com o aumento da temperatura, indicando que o aumento de energia favorece a adsorção, indicando possivelmente se tratar de um processo endotérmico. O aumento na capacidade de adsorção pode também estar relacionado ao aumento da transferência de massa externa dos íons de cobre decorrente do aumento da temperatura.

Analisando-se o parâmetro  $b$  verifica-se um decaimento com o aumento da temperatura. O parâmetro  $b$  relaciona a taxa de adsorção com a taxa de dessorção seguindo a Equação 4.1 (RUTHVEN, 1984).

$$b = \frac{k_a}{k_d} \quad (4.1)$$

$k_a$  – constante de equilíbrio de adsorção.

$k_d$  – constante de equilíbrio de dessorção.

Para todas as temperaturas estudadas  $b$  é maior que 1, desta forma  $k_a$  é maior que  $k_d$  e o equilíbrio da reação é deslocado para o sentido da adsorção. Com o aumento da temperatura,  $b$  diminui, de forma que o equilíbrio adsorção-dessorção passa a apresentar maior reversibilidade.

O parâmetro  $b$  obtido no modelo de Langmuir pode ser utilizado para descrever a afinidade entre o metal e o adsorvente verificado pela curvatura da isoterma de sorção a partir do parâmetro adimensional  $R_L$  expresso pela Equação 4.2 (VIJAYA et al., 2008).

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (4.2)$$

Onde  $C_0$  é a concentração inicial de cada ponto da isoterma e  $b$  o parâmetro calculado pelo modelo de Langmuir. Quando os valores de  $R_L$  calculados são maiores do que 1, os dados descrevem uma isoterma não favorável; se os valores de  $R_L$  forem igual a 1, a isoterma é linear; quando os valores de  $R_L$  estão compreendidos entre 0 e 1, os dados correspondem a uma isoterma favorável e para valores de  $R_L$  igual a 0, o processo é irreversível. A Tabela 4.8 mostra os valores obtidos para  $R_L$  para as diferentes temperaturas com a variação da concentração inicial. Observa-se que para as quatro condições de temperatura de processo avaliadas, a adsorção do cobre é considerada favorável ( $0 < R_L < 1$ ), entretanto, o aumento da concentração mostra uma tendência de se atingir uma isoterma irreversível. O aumento da temperatura favorece a reversibilidade da reação assim como verificado anteriormente pela análise do parâmetro  $b$ , obtido no ajuste dos dados à isoterma de Langmuir.

A Figura 4.28 mostra o ajuste dos dados no modelo de Langmuir. Um estudo de revisão realizado por Gerente e colaboradores (2007) sobre a adsorção de cobre em adsorventes preparados a base de quitosana mostra que o equilíbrio de adsorção do metal cobre na quitosana em 100% dos casos é mais bem relacionado à isoterma de Langmuir, em temperaturas de 20 a 30 °C, podendo também ser representada pelo modelo de Freundlich em 6 dos 35 estudos pesquisados pelo autor. A capacidade máxima de adsorção destes materiais é de difícil comparação, pois grande parte dos autores não utiliza o mesmo padrão para demonstrar os resultados.

## Resultados e Discussão

Tabela 4.8 – Parâmetros  $R_L$  calculados para concentração de 20 a 200 ppm em diferentes temperaturas.

Concentração em ppm	Concentração em mmol/L	25°C	40°C	50°C	55°C	60°C
20	0,31	0,45	0,50	0,47	0,58	0,64
40	0,63	0,29	0,33	0,31	0,41	0,47
60	0,94	0,21	0,25	0,23	0,32	0,37
80	1,26	0,17	0,20	0,18	0,26	0,31
100	1,57	0,14	0,17	0,15	0,22	0,26
120	1,89	0,12	0,14	0,13	0,19	0,23
140	2,20	0,10	0,12	0,11	0,17	0,20
160	2,52	0,09	0,11	0,10	0,15	0,18
180	2,83	0,08	0,10	0,09	0,13	0,16
200	3,15	0,07	0,09	0,08	0,12	0,15

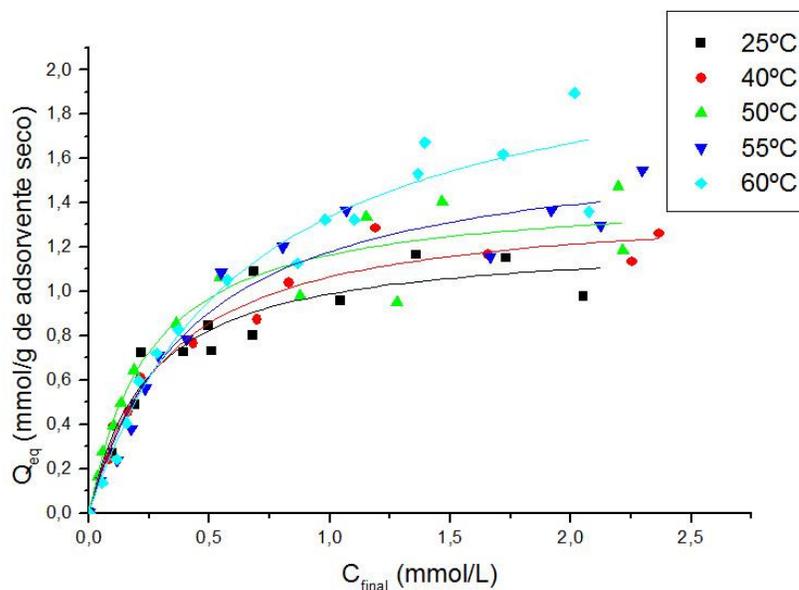


Figura 4.28 – Ajuste dos dados de equilíbrio, em diferentes temperaturas, ao modelo de isoterma de Langmuir.

A capacidade máxima de adsorção de íons de cobre encontrada a 25°C para as esferas de vidro recobertas pode ser comparada à capacidade máxima de esferas de quitosana e de outros

## Resultados e Discussão

materiais recobertos por quitosana encontrados na literatura, como pode ser visto na Tabela 4.9. O valor de  $Q_{max}$  encontrado neste estudo é próximo ao encontrado por Popuri e colabores (2008) ao utilizar suportes de PVC recobertos por quitosana e ao estudo de Ngah e Fatinathan (2008) utilizando-se esferas de quitosana.

Tabela 4.9 – Capacidade máxima de adsorção de íons de cobre para quitosana obtidas por diferentes autores.

	$Q_{max}$ para íons de $Cu^{2+}$ (mmol/g de quitosana)	
Esferas de vidro recoberto por quitosana	1,25	
Perlita recoberta por quitosana	3,09	S. Kalyani et al. (2005)
PVC recoberto por quitosana	1,38	Popuri et al. (2008)
Esferas de quitosana	0,53	Ngah, Kamari e Koay (2004)
Esferas de quitosana com PVA	0,75	Ngah, Kamari e Koay (2004)
Esferas de quitosana	1,02	Ngah e Fatinathan (2008)
Esferas de quitosana reticuladas com GLU	0,49	Ngah e Fatinathan (2008)
Esferas de quitosana com alginato	1,06	Ngah e Fatinathan (2008)

A maior capacidade de adsorção encontrada na Tabela 4.9 se dá pela perlita recoberta por quitosana pois, além da perlita possuir capacidade adsorvente de metais pesados (AGUIAR; NOVAES; GUARINO, 2002), esta possui maior área superficial por ser utilizada em finos grãos de tamanho 100 mesh e possuir uma estrutura altamente porosa, permitindo maior área para fixação da quitosana e posterior adsorção de metais. As menores capacidades de adsorção encontradas na Tabela 4.9 se dão para esferas de quitosana reticuladas por glutaraldeído (GLU) e esferas de quitosana, respectivamente. Ao comparar a quitosana em forma de esferas a partículas recobertas por quitosana, a capacidade máxima de adsorção das esferas de quitosana é inferior, pois, grande parte da massa do adsorvente está compreendida no interior da partícula sendo seu acesso restrito à difusão do adsorbato através da superfície para o interior da partícula. Além dos parâmetros discutidos aqui, parâmetros como grau de desacetilação da quitosana, concentração da

quitosana, espessura do filme formado em casos de recobrimento, podem interferir de maneira positiva ou negativa na capacidade de final adsorção das esferas de quitosana ou esferas recobertas por quitosana.

### 4.5.1.2 Cinética de adsorção

O estudo cinético da adsorção, além de proporcionar o tempo de saturação do adsorvente, também diz muito quanto à interação entre o adsorvente e a espécie a ser adsorvida. A transferência de massa de um componente ao interior do adsorvente se dá em três etapas principais: (i) difusão do adsorbato à superfície externa do adsorvente, (ii) difusão intraparticular, ou seja, a transferência do adsorbato da superfície aos sítios ativos no interior do adsorvente, e (iii) interação química sobre os sítios ativos, via diferentes mecanismos como quelação, troca iônica ou complexação.

A cinética de adsorção das esferas de vidro recobertas por quitosana foi estudada utilizando-se diferentes concentrações de íons de cobre a fim de verificar seu comportamento ao longo do tempo. Os experimentos foram conduzidos em duplicata à temperatura ambiente (25°C). Após 10 h de remoção, a concentração da solução contendo cobre passa a variar muito pouco, atingindo o equilíbrio (Figura 4.29). Este resultado é coerente ao encontrado na literatura para adsorção utilizando materiais recobertos por quitosana (VIJAYA et al., 2008; POPURI et al., 2008).

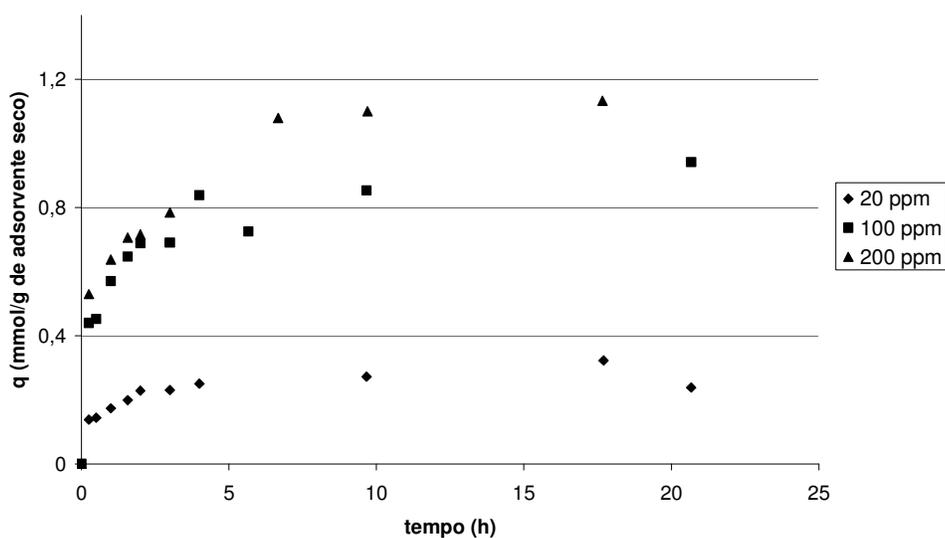


Figura 4.29 – Cinética de adsorção para diferentes concentrações de solução de cobre.

## Resultados e Discussão

Com o aumento da concentração de cobre na solução foi observada a diminuição da taxa de remoção de íons pelo adsorvente. Para a solução de 20 ppm foi possível se obter uma taxa de remoção de cobre de aproximadamente 90% no equilíbrio, enquanto apenas cerca de 45% de cobre foi removido da solução 200 ppm. Como já dito anteriormente a quitosana é um bom adsorvente para remoção de íons metálicos em baixas concentrações. Quanto menor a quantidade de íons metálicos, menor a competição por sítios ativos da quitosana e, portanto, maior a possibilidade de ligação dos íons à estrutura do adsorvente.

Os dados obtidos nos experimentos cinéticos foram linearizados utilizando-se os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem e o modelo de Webber e Morris com a finalidade de se analisar o mecanismo de transferência de massa no adsorvente. Os resultados podem ser vistos na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 – Ajuste dos dados cinéticos aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.

	<b>20 ppm</b>	<b>100 ppm</b>	<b>200 ppm</b>
<b>Modelo de pseudo-primeira ordem</b>			
R <sup>2</sup>	0,264	0,631	0,871
k <sub>1</sub> (g/mmol.h)	0,006	0,051	0,154
q <sub>eq</sub> (mmol/g)	1,084	0,727	0,815
<b>Modelo de pseudo-segunda ordem</b>			
R <sup>2</sup>	0,996	0,994	0,990
k <sub>2</sub>	2,032	1,496	0,699
q <sub>eq</sub> (mmol/g)	0,245	0,951	1,309
<b>Modelo de difusão intrapartícula</b>			
R <sup>2</sup>	0,853	0,707	0,527
k <sub>i</sub>	0,229	0,169	0,043

Verificou-se que o melhor ajuste foi obtido pelo modelo de pseudo-segunda ordem (Figura 4.30). Segundo Ngha, Kamari e Koay (2004), a equação de pseudo-segunda ordem se ajusta bem à grande parte dos processos de adsorção por assumir que a etapa limitante do processo é referente à adsorção química. Em geral, o modelo de pseudo-primeira ordem descreve processos reversíveis de equilíbrio sólido-líquido, podendo ser aplicado no estágio inicial de processos de adsorção, mas falhando ao representar o processo por inteiro.

## Resultados e Discussão

O modelo de difusão intrapartícula não apresentou boa linearização indicando que o processo não é controlado apenas pela difusão interna nas partículas, como a linearização obtida não passa pela origem a difusão intrapartícula não é limitante ao processo (NGAH; FATINATHAN, 2008). Ainda que esta etapa não se apresente como limitante, a espessura da camada de quitosana depositada no substrato interfere na capacidade de adsorção das esferas recobertas. Como visto anteriormente, a formação de uma camada mais fina de adsorvente, como a formada nas esferas de vidro tipo 2 (Figura 4.25), permite maior acessibilidade aos sítios ativos diminuindo os problemas relacionados à difusão de íons metálicos na quitosana e a relação entre a quantidade de metal removida pela quantidade de adsorvente disponível será maior.

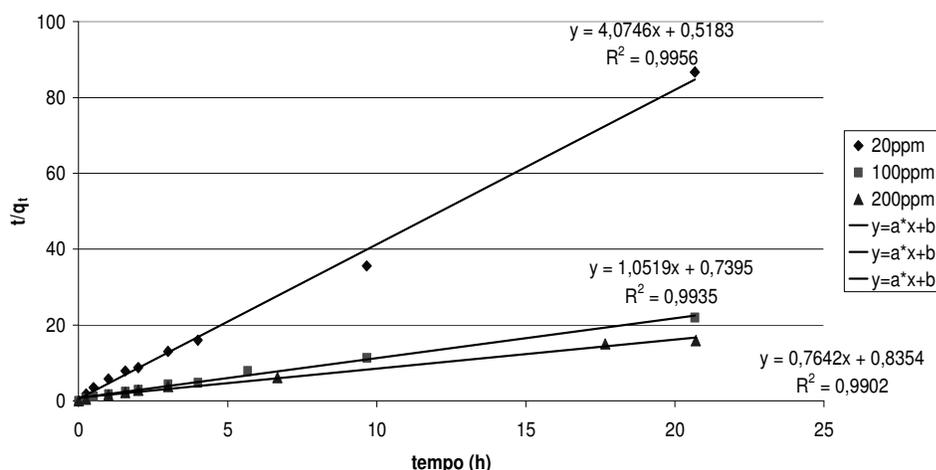


Figura 4.30 – Ajuste linear dos dados cinéticos pelo modelo de pseudo-segunda ordem.

A Figura 4.31 mostra a linearização dos dados do modelo de difusão intrapartícula e o ajuste deste modelo somente para os dados iniciais. Os valores obtidos através desta análise podem ser visto na Tabela 4.11. Verificou-se uma melhor adequação dos dados iniciais ao ajuste proposto. Segundo Popuri e colaboradores (2008), as curvas obtidas pelo modelo de Webber e Morris podem ser divididas em 3 regiões: a região inicial da curva representa a adsorção na superfície externa, o segundo estágio é relacionado à adsorção gradual refletindo na difusão intraparticular e o último estágio reflete o início do equilíbrio de adsorção.

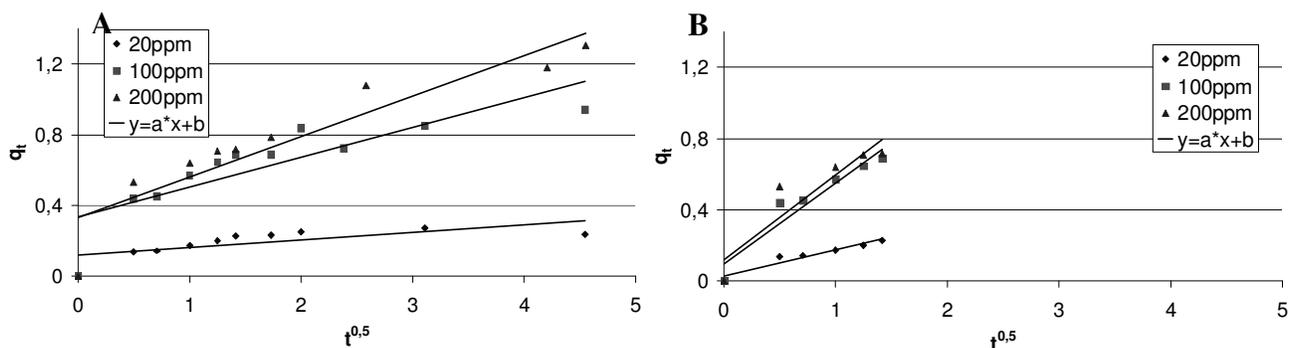


Figura 4.31 – Ajuste linear dos dados cinéticos para o modelo de difusão intrapartícula utilizando todos os pontos (A), utilizando somente os pontos iniciais (B).

Tabela 4.11 – Comparação do ajuste do modelo de difusão intrapartícula considerando todos os pontos obtidos ou somente os pontos iniciais do processo de adsorção.

<b>Modelo de difusão intrapartícula</b>			
	<b>20 ppm</b>	<b>100 ppm</b>	<b>200 ppm</b>
<b>Ajuste de todos os pontos</b>			
$R^2$	0,853	0,707	0,527
$k_i$	0,229	0,169	0,043
<b>Ajuste dos pontos iniciais</b>			
$R^2$	0,856	0,912	0,922
$k_i$	0,477	0,457	0,147

A fim de verificar a influência da difusão externa no processo de adsorção, experimentos foram realizados utilizando-se diferentes agitações. Limitou-se a agitação máxima a 200 rpm. A Figura 4.32 mostra os resultados da análise cinética para as diferentes velocidades de agitação. Não é possível afirmar que o aumento da agitação proporcionou uma maior capacidade de adsorção, pois o aumento ocorrido não foi expressivo como se esperava, provavelmente devido à estreita faixa de velocidade de agitação avaliada (RUTHVEN, 1984). Entretanto não foi possível trabalhar com agitações a cima de 200 rpm devido ao desprendimento da camada de quitosana do substrato após adsorção de cobre a esta agitação. A diferença entre os dados obtidos está compreendida na faixa de erro observada para este experimento.

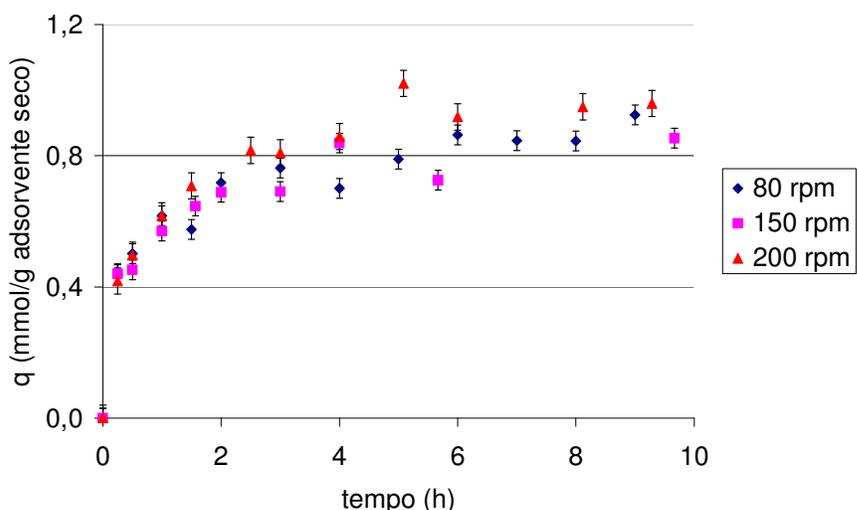


Figura 4.32 – Efeito da agitação na cinética de adsorção de íons de cobre (solução 100 ppm) em esferas de vidro recobertas por quitosana.

Em um estudo realizado por Ngha, Endud e Mayanar (2002) utilizando esferas de quitosana natural para remoção de cobre (II), verificou-se que o aumento da velocidade de agitação aumentou a capacidade de adsorção das esferas. Ao aumentar a agitação de 70 rpm para 200 rpm foi possível se obter um aumento de 50% na remoção do íon metálico. Os autores utilizaram uma agitação de 500 rpm para atingir capacidade de adsorção máxima próxima à obtida pelas esferas de vidro recobertas por quitosana (1,25 mmol/g adsorvente). Ainda que impossível a comparação direta entre os dados obtidos pelo estudo de Ngha, Endud e Mayanar (2002) e este trabalho, devido a possíveis diferenças no procedimento de agitação, os autores detectaram a influência da agitação no processo de adsorção, não verificada pelo presente estudo para a faixa estudada. Isto ocorreu possivelmente devido à melhoria aspectos de difusão na partícula quando utilizada quitosana imobilizada, fenômeno mencionado pela literatura (POPURI et al., 2008; VIJAYA et al., 2008).

Os dados foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e modelo intrapartícula. O resultado da análise cinética para as diferentes rotações pode ser visto na Tabela 4.12. Novamente o modelo de pseudo-segunda ordem se ajusta melhor aos dados obtidos. Tem-se, portanto, que mesmo com a variação da intensidade da agitação, dentro da faixa possível para que não ocorra o desprendimento do recobrimento, a etapa limitante para

que ocorra a adsorção dos íons de cobre na matriz de quitosana é a adsorção química (HO; MCKAY, 2000).

Tabela 4.12 – Ajuste dos dados obtidos na adsorção de íons de cobre concentração 100 ppm sob diferentes rotações aos modelos cinéticos estudados.

	<b>80 rpm</b>	<b>150 rpm</b>	<b>200 rpm</b>
<b>Modelo de pseudo-primeira ordem</b>			
R <sup>2</sup>	0,796	0,631	0,725
k <sub>1</sub> (g/mmol.h)	0,106	0,051	0,137
q <sub>eq</sub> (mmol/g)	0,806	0,727	0,755
<b>Modelo de pseudo-segunda ordem</b>			
R <sup>2</sup>	0,987	0,994	0,993
k <sub>2</sub> (g/mmol.h)	2,126	1,496	2,229
q <sub>eq</sub> (mmol/g)	0,914	0,951	1,002
<b>Modelo de difusão intrapartícula</b>			
R <sup>2</sup>	0,833	0,707	0,825
k <sub>i</sub> (g/mmol.h)	0,280	0,169	0,235

### 4.5.2 Comparação dos resultados obtidos com o estudo de adsorção em membranas realizado por Vieira (2008)

Vieira (2008) estudou a adsorção competitiva de íons de cobre e mercúrio em membranas de quitosana natural ou reticuladas. O estudo mostrou que as membranas de quitosana apresentaram eficiente taxa de remoção das espécies de cobre, ainda que esta possua maior capacidade de adsorção para íons de mercúrio.

A distribuição dos íons cobre na superfície de membranas naturais obtidas por Vieira (2008) e a distribuição destes íons na superfície das esferas de vidro recobertas por quitosana, mostrou uma distribuição homogênea para os íons de cobre em ambos os casos.

Analisando-se os dados de equilíbrio entre a espécie metálica e o adsorvente representado pelas isothermas de adsorção verifica-se que o melhor ajuste foi obtido utilizando-se o modelo de Langmuir para ambos os trabalhos. Os coeficientes obtidos pela linearização dos dados das isothermas a 25°C podem ser visto na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 – Tabela comparativa dos resultados obtidos por Vieira (2008) e pelo presente estudo utilizando modelo de isoterma de Langmuir para adsorção de Cu (II) em quitosana.

	Vieira (2008)			Esferas recobertas
	Quitosana Natural	Quitosana GLU	Quitosana ECH	
<b>Q<sub>max</sub> (mmol/g de quitosana seca)</b>	2	2,8	2,3	1,25
<b>b</b>	14,1	1	9,1	3,95
<b>R<sup>2</sup></b>	0,96	0,99	0,97	0,91

A capacidade máxima de remoção de íons metálicos se dá pela membrana de quitosana reticulada com glutaraldeído. A capacidade máxima de adsorção da membrana natural de quitosana se mostrou 38% maior que a das esferas recobertas por quitosana. Este resultado era esperado, pois apesar de ter sido utilizada a mesma concentração de quitosana para confecção das membranas e do recobrimento das esferas de vidro (2,5% m/v de quitosana em solução ácido acético 3% v/v), as membranas de quitosana passaram por uma etapa de evaporação do solvente antes da coagulação por NaOH. Na confecção das membranas a solução de quitosana foi colocada em uma placa de Petri e deixada em estufa a 60° para evaporação parcial do solvente, até uma redução de 50% da massa inicial da solução. Com isso a concentração real de quitosana na membrana é maior do que 2,5% m/v sendo, portanto, o número de grupos funcionais disponíveis para ligação com íons metálicos na superfície também maior, sem ocorrer perda significativa na porosidade do material.

As curvas cinéticas obtidas pelas esferas de vidro recobertas por quitosana e as membranas de quitosana natural e reticulada, em solução de cobre 15 ppm a 25 °C, mostrou que o tempo do equilíbrio de adsorção foi maior para as membranas de quitosana do que para as esferas recobertas. Isto se deve a maior quantidade de sítios disponíveis para ligação do metal presentes na membrana, necessitando de um maior tempo de contato com o adsorvente para completa saturação do mesmo.

A Tabela 4.14 mostra a comparação dos resultados do ajuste linear dos dados cinéticos obtidos por Vieira (2008) para as membranas de quitosana natural e modificada com os dados obtidos para as esferas de vidro recobertas por quitosana.

Tabela 4.14 – Comparação do ajuste dos parâmetros cinéticos obtidos por Vieira (2008) e pelo presente trabalho para adsorção de Cu(II).

	Vidro recoberto por quitosana	Quitosana Natural	Quitosana GLU	Quitosana ECH
<b>Modelo de pseudo-primeira ordem</b>				
R <sup>2</sup>	0,7	0,9	0,83	0,85
k <sub>1</sub> (g/mmol.h)	0,02	8,77	5,16	9,6
q <sub>eq</sub> (mmol/g)	1,14	1,96	2,75	2,23
<b>Modelo de pseudo-segunda ordem</b>				
R <sup>2</sup>	0,99	0,99	0,98	0,99
k <sub>2</sub> (g/mmol.h)	0,26	0,91	1,4	0,55
q <sub>eq</sub> (mmol/g)	4,81	0,25	0,24	0,41
<b>Modelo de difusão intrapartícula</b>				
R <sub>1</sub> <sup>2</sup>	0,97	0,97	0,85	0,88
k <sub>1i</sub>	0,12	0,05	0,06	0,08
R <sub>2</sub> <sup>2</sup>	0,97	0,56	0,64	0,96
k <sub>2i</sub>	0,03	0,01	0,01	0,03

O modelo de pseudo-primeira ordem apresenta valores de q<sub>eq</sub> próximos aos obtidos pelos dados de equilíbrio pelo modelo de Langmuir. Observa-se que a linearização do modelo de pseudo-primeira ordem para os dados obtidos por Vieira (2008) estão por volta de 0,9, o que não representaria um ajuste ruim, entretanto, segundo o autor este modelo não se adéqua aos dados experimentais visto que as constantes das taxas de adsorção para os íons Cu(II) são maiores que para os íons Hg(II).

O modelo de pseudo-segunda ordem é o que melhor descreve todos os casos estudados. Como esperado, a constante de pseudo-segunda ordem apresenta o menor valor para as esferas recobertas por quitosana enquanto o maior valor é verificado para as membranas reticuladas com glutaraldeído, assim como a capacidade máxima de adsorção encontrada. Como já mencionado anteriormente, o modelo de pseudo-segunda ordem admite que a etapa limitante do processo é referente à adsorção química se ajustando bem a grande parte dos processos de adsorção, principalmente à sistema de adsorção de cobre por quitosana (POPURI et al., 2008;

VIJAYA et al.; 2008 NGAH; ENDUD; MAYANAR, 2002; NGAH; KAMARI; KOAY et al. 2004; NGAH; FATINATHAN, 2008; GERENTE et al., 2007).

A curva obtida pelo modelo de difusão intrapartícula apresentou duas regiões distintas, caracterizadas pelas constantes  $k_{1i}$  e  $k_{2i}$ . Verifica-se que as esferas recobertas por quitosana obtiveram melhor ajuste para as duas regiões estudadas, sendo os valores encontrados para as constantes da taxa de adsorção maiores que as obtidas por Vieira (2008). Segundo Vieira (2008) a difusão externa (efeito de filme) é menos significativa que a difusão intrapartícula para a adsorção de íons de cobre em quitosana quando comparadas a adsorção de mercúrio. Apesar da menor espessura do recobrimento, diante dos resultados obtidos, tem-se que o efeito da difusão intrapartícula é maior para as esferas recobertas. Isto pode ser explicado devido à menor quantidade de sítios ativos disponíveis para a adsorção na superfície das esferas recobertas em relação às membranas, fazendo com que os íons metálicos tenham que difundir para o interior da camada de quitosana aumentando o efeito da difusão na partícula.

A utilização da quitosana imobilizada na forma de recobrimento obteve comportamento similar às membranas de quitosana estudadas por Vieira (2008). Apesar da menor capacidade máxima de adsorção encontrada para as esferas recobertas e aumento do efeito de difusão intrapartícula, o aumento propriedades mecânicas justifica a imobilização desta na superfície das esferas de vidro.

### **4.5.3 Estudo de adsorção em coluna de leito fixo**

As esferas de vidro recobertas por quitosana foram estudadas como adsorvente em uma coluna vidro de 20 cm de altura e 4 cm de diâmetro.

#### **4.5.3.1 Caracterização do leito**

As principais características do leito formado pelo empacotamento aleatório das esferas de vidro recobertas estão descritas na Tabela 4.15.

Ao empacotar partículas esféricas de mesmo tamanho aleatoriamente em uma coluna de adsorção é possível se obter porosidade do leito variando de variando de 0,26 (arranjo romboédrico das partículas) a 0,48 (arranjo cúbico). A porosidade encontrada para o leito foi de acordo com o arranjo romboédrico.

Tabela 4.15 – Propriedades físicas do sistema de adsorção em coluna.

<b>Propriedade</b>		
diâmetro da coluna	(cm)	4,00
comprimento do leito	(cm)	16,00
volume da coluna vazia	(cm <sup>3</sup> )	201,06
massa de adsorvente na coluna	(g)	315,00
densidade aparente	(g/cm <sup>3</sup> )	2,11
densidade de empacotamento	(g/cm <sup>3</sup> )	1,57
volume de partículas	(cm <sup>3</sup> )	149,21
porosidade do leito	□	0,26

#### **4.5.3.2 Estudo da influência da vazão de alimentação na coluna de adsorção**

Foi realizado o estudo da influência da vazão de alimentação na coluna de adsorção a fim de analisar o comportamento da curva de ruptura com a variação deste parâmetro. Os resultados deste estudo podem ser visto na Figura 4.33. Inicialmente, escolheu-se uma vazão de entrada na coluna de 6,00 ml/min, entretanto, esta se mostrou muito alta fazendo com que a concentração na saída da coluna aumentasse sensivelmente em apenas 7 min. Desta forma, procurou-se estudar vazões mais baixas: 2,00 e 3,00 ml/min.

A Tabela 4.16 mostra a análise dos dados obtidos para as curvas de ruptura. Verificou-se que a maior taxa de remoção ocorreu quando a menor vazão, 2,00 ml/min foi utilizada. Foi possível adsorver metais até a saturação do adsorvente na coluna de um volume de 493 ml de solução aquosa contendo cobre para esta vazão; 395 ml para a vazão de 6,00 ml/min e 393 ml para a vazão de 3,00 ml/min. A capacidade útil ( $Q_u$ ) mostra que aproximadamente 200 g de cobre são adsorvidos por metro cúbico da coluna contendo as esferas recobertas, utilizando a melhor vazão estudada. Possivelmente vazões inferiores poderiam obter melhores resultados referentes ao volume total de solução tratada ainda que com maior tempo de residência da solução de cobre dentro da coluna, diminuindo assim a capacidade de remoção da espécie metálica por hora na coluna. Entretanto foi apenas realizado um estudo inicial de vazões a fim de verificar a possível aplicação das esferas recobertas em colunas de adsorção.

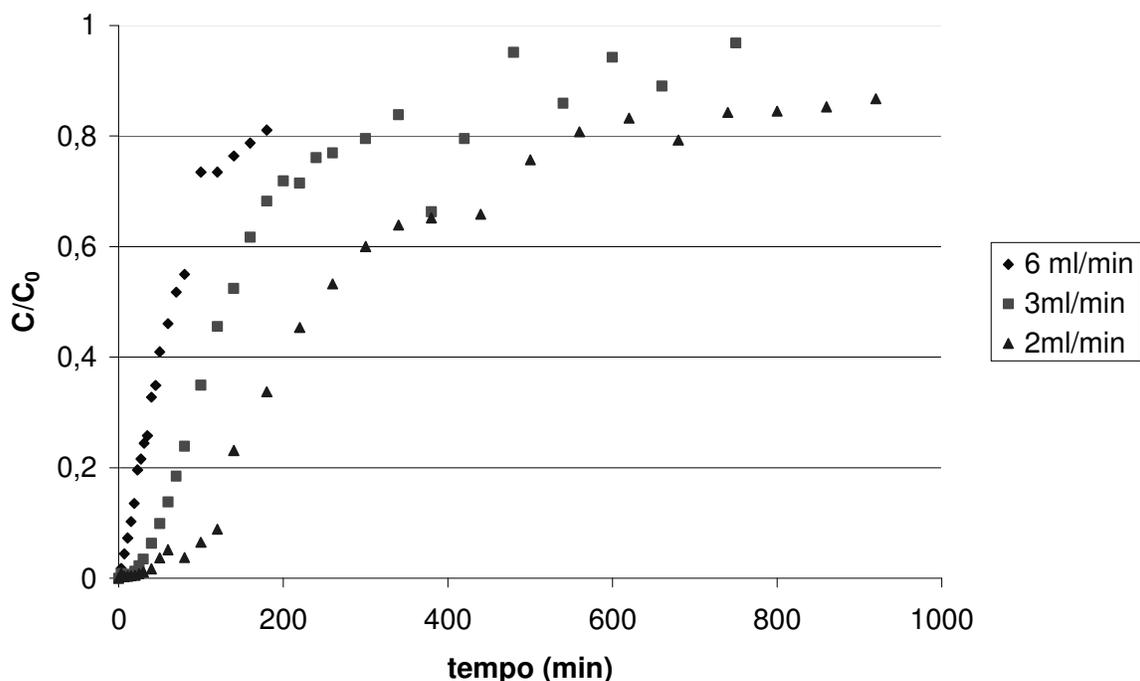


Figura 4.33 – Curvas de ruptura obtidas para diferentes vazões no estudo de adsorção de cobre (100 ppm) utilizando-se esferas de vidro recobertas por quitosana.

Tabela 4.16 – Análise da capacidade de adsorção em coluna de esferas de vidro recobertas por quitosana

		<b>6,00 ml/min</b>	<b>3,00 ml/min</b>	<b>2,00 ml/min</b>
t	(min)	180,00	340,00	620,00
$Q_u$	( $g/m^3$ )	125,36	136,24	197,99
ZTM	(cm)	6,41	5,66	5,87
% Rem		11,35	11,98	12,68

Comparando-se os resultados aos dados disponíveis na literatura, verificou-se que os resultados experimentais encontrados se assemelham ao obtido por Popuri e colaboradores (2008) no estudo da remoção de cobre em coluna de adsorção utilizando PVC recoberto por quitosana. Segundo os autores, foi possível tratar até a saturação do adsorvente na coluna 300 ml de solução a uma vazão de 2,00 ml/min utilizando-se uma coluna 4 vezes menor que a proposta pelo presente estudo. O volume total tratado até a saturação utilizando as esferas de vidro recobertas por quitosana é superior, mas uma relação direta entre os resultados não pode ser realizada visto que parâmetros diferentes foram utilizados nestes estudos.

Em relação a esferas de quitosana, a taxa de remoção em coluna encontrada para as esferas de vidro recobertas é menor. Osifo e colaboradores (2009) estudaram a utilização de esferas de quitosana de 0,9 mm reticuladas com glutaraldeído para a remoção de cobre em colunas de adsorção. O tempo de remoção até a saturação do adsorvente foi de 23 h a uma vazão de 7,2 ml/min. Apesar da coluna utilizada pelos autores ser cerca de 2% maior do que a proposta neste estudo e parâmetros como vazão e diâmetro do adsorvente influenciarem muito na capacidade de adsorção, o volume total de solução tratada pelos autores foi de aproximadamente 10 l enquanto neste estudo foi possível tratar somente 500 ml, à vazão de 2 ml/min. A capacidade encontrada pelos autores foi 20 vezes maior do que obtida pelas esferas de vidro recobertas por quitosana. Isto se deve a maior quantidade de material adsorvente dentro da coluna utilizada pelos autores citados comparando-se com a real quantidade de quitosana dentro da coluna recheada com esferas de vidro recobertas por quitosana, onde apenas cerca de 0,4% da massa total úmida corresponde a massa seca de quitosana.

Ainda que existam diversos pontos positivos do sistema de recobrimento como melhora nas propriedades mecânicas e na transferência de massa, o recobrimento de matrizes sólidas inertes por material adsorvente faz com que a relação capacidade adsorvente pelo volume total ocupado pelo adsorvente e substrato juntos, seja muito menor do que se utilizado o material puro. Desta forma, neste caso faz-se necessária a utilização de colunas de adsorção maiores para a remoção da mesma quantidade que um material não imobilizado poderia remover, devido ao volume ocupado pelo substrato inerte. Uma maneira de contornar este problema seria utilizar partículas inertes menores, aumentando-se a área superficial e em conseqüência a quantidade de quitosana imobilizada. Outra alternativa seria utilizar estruturas rígidas, entretanto, altamente porosas aumentando-se a área superficial para fixação da quitosana.

A diminuição da capacidade adsorvente em relação ao seu volume total torna os adsorventes recobertos em suportes inertes não atrativos para aplicação em processos de adsorção para a escala estudada. Entretanto, a utilização de suportes inertes recobertos por quitosana pode se tornar vantajosa em processos de adsorção em maior escala, os quais a utilização da quitosana em sua forma não imobilizada não é possível devido à baixa resistência deste adsorvente. Dentre possíveis suportes inertes para utilização em larga escala, o uso de esferas de vidro se mostra muito vantajoso para recobrimento por quitosana e utilização em colunas de adsorção devido à boa interação do recobrimento com o vidro, boa resistência mecânica das esferas recobertas sem

perda das propriedades adsorventes da quitosana e possibilidade de continua utilização do suporte após a adsorção e desprendimento do recobrimento.

### Capítulo 5

#### 5 Conclusões

Os resultados demonstraram a potencialidade de utilização de esferas de vidro recobertas por quitosana em sistemas de adsorção para remoção de íons de cobre. A imobilização da quitosana em esferas de vidro traz a vantagem do aumento da resistência mecânica deste adsorvente com melhoria nas propriedades de transferência de massa, sem que ocorra perda nas propriedades adsorventes da quitosana. Facilitando a utilização deste biopolímero em processos de adsorção e possivelmente viabilizando a aplicação da quitosana em processos de remoção de metais pesados em colunas de adsorção de maior escala.

Esferas de vidro foram escolhidas através de ensaios preliminares para serem utilizadas como substrato inerte para recobrimento por solução de quitosana. Analisando a interação entre o substrato e a solução de recobrimento verificou-se uma boa aderência decorrente do espalhamento favorável da solução de recobrimento na superfície do suporte. Ao estudar o recobrimento de esferas de tipos diferentes de vidro em relação à pureza e presença de cargas superficiais, diferentes espessuras de recobrimento foram obtidas.

A influência do tipo de superfície do substrato na fixação do recobrimento foi constatada: esferas de vidro tipo 2 apresentaram maior aderência do recobrimento, assim como superfícies mais ásperas (vidro tipo 1 lixadas). As etapas de recobrimento e posterior cura se mostraram limitante para a produção de grandes quantidades de esferas recobertas por quitosana. Dentre as diversas técnicas de recobrimento estudadas, a que apresentou melhor recobrimento formado foi o recobrimento por “dip coating”.

O parâmetro estudado que mais influenciou a fixação da quitosana no substrato foi a realização da etapa de recobrimento utilizando solução de quitosana a 4°C. Fenômenos de superfície foram verificados ao variar o tempo de permanência das esferas revestidas na etapa de coagulação com NaOH. Uma estrutura superficial instável pode ser observada quando realizada a coagulação rápida do material recoberto por quitosana. Esta estrutura pode ser evitada quando utilizado maior tempo de coagulação

A aplicação das esferas recobertas no processo de adsorção estática se mostrou não apenas viável, mas também eficiente. As isotermas obtidas para diferentes temperaturas de

adsorção foram mais bem descritas pelo modelo de Langmuir, assim como constatado por diversos autores no estudo da adsorção de íons de Cu (II) por quitosana. A capacidade máxima de adsorção encontrada para o material recoberto é próxima a outros materiais recobertos por quitosana e superior a esferas de quitosana. Comparando os resultados obtidos com o trabalho anterior do grupo realizado por Vieira em 2008, a capacidade máxima obtida pelas esferas recobertas foi inferior 38% em relação às membranas de quitosana natural obtidas por Vieira, entretanto a utilização de esferas recobertas se mostra mais adequada para utilização em sistemas de adsorção em colunas devido à geometria esférica e aumento de resistência mecânica.

O estudo do material recoberto em coluna de adsorção mostrou que este possuiu taxa de remoção similar a outros materiais recobertos. A taxa de remoção é muito inferior a esferas de quitosana não imobilizadas devido à menor quantidade de quitosana por volume da coluna de adsorção. Entretanto, a utilização de suportes inertes recobertos por quitosana pode se tornar vantajosa em processos de adsorção em maior escala, os quais a utilização do adsorvente em sua forma não imobilizada não é possível devido à baixa resistência do material.

### **5.1 Sugestão para trabalhos futuros**

Futuros trabalhos a serem realizados no estudo da imobilização de quitosana em matrizes de esferas de vidro e sua utilização em processos de adsorção podem ter como ponto de partida:

- Estudar um processo dinâmico de recobrimento e cura para se obter um método que possibilite a obtenção de um maior número de esferas recobertas.
- Estudar os parâmetros que influenciam a formação de estruturas fractais na coagulação de esferas de vidro recobertas por quitosana.
- Estudar a aplicação das esferas recobertas por quitosana na adsorção de outros íons metálicos.

### Capítulo 6

#### 6 Referências

ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. *Physical chemistry of surfaces*. 5 ed. New York, J. Wiley, p. 6-8, 1997.

AGUIAR, H. et al. Orthophosphate nanostructures in  $\text{SiO}_2$  -  $\text{P}_2\text{O}_5$  -  $\text{CaO}$  -  $\text{Na}_2\text{O}$  -  $\text{MgO}$  bioactive glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 354, n. 34, p. 4075-4080, Sep 2008.

AGUIAR, M.R.M.P.; NOVAES, A.C.; GUARINO, A.W.S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*, v. 25, n. 6B, p. 1145-1154, Dec 2002.

ALBARELLI, J.Q. et al. Encapsulação de corantes funcionais em matriz de alginato puro ou recoberto por biopolímeros. In: 10º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS. Outubro, 2009, Foz do Iguaçu – Paraná – Brasil., 2009. 1 CD.

AMUDA, O.S.; GIWA, A.A.; BELLO, I.A. Removal of heavy metal from industrial waste using modified activated coconut shell carbon. *Biochemical Engineering Journal*, v. 36, n. 2, p. 174-181, Sep 2007.

ATEC<sup>®</sup>. *Materiais e características produtos Kartell*. Disponível em: <http://www.atecnet.com.br/download/kartell/info-Atec-materiais-produtos-kartell.pdf>. Acessado em: 29 de outubro de 2009.

AYUB, G.S.E. *Equipamento para revestimento e secagem de produtos agropecuários*. Número de patente PI9702033-8, 1997. Disponível em: <http://www.patentesonline.com.br/equipamento-para-revestimento-e-secagem-de-produtos-agropecuarios-50141.html>

BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Low-cost absorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 97, n. 1-3, p. 219-243, Feb 2003.

## Referências

---

BAILEY, S. E. et al. A review of potentially low-cost sorbentes for heavy metals. *Water Reseach*, v. 33, n. 11, p. 2469-2479, Aug1999.

BARABASI, A. L.; STANLEY H. E. *Fractal concepts in surface growth*, New York: Cambridge Univ., 366 p., 1995.

BARONI, P. et al. Evaluation of batch adsorption of chromium ions on natural and crosslinked chitosan membranes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 152, n. 3, p. 1155-1163, Apr 2008.

BEPPU, M.M. et al. Adsorption of Cu(II) on porous chitosan membranes functionalized with histidine. *Journal of Membrane Science*, v. 240, n. 1-2, p. 227-235, Sep 2004.

BEPPU, M.M. et al. Crosslinking of chitosan membranes using glutaraldehyde: Effect on ion permeability and water absorption. *Journal of Membrane Science*, v. 301, n.1-2, p. 126-130, Sep 2007.

BERKLAND, C. et al. Monodisperse Liquid-filled Biodegradable Microcapsules. *Pharmaceutical Research*, v. 24, n. 5, p. 1007-1013, May 2007.

BHAGAT, S.D. et al. Textural properties of ambient pressure dried water-glass based silica aerogel beads: One day synthesis. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 96, n. 1-3, p. 237-244, Nov 2006.

BUNSHAH, R.F. *Deposition technologies for films and coatings: developments and applications*. Park Ridge, NJ: Noyes, 1982. 585p.

CASARIEGO, A. et al. Chitosan coating surface properties as affected by plasticizer, surfactant and polymer concentrations in relation to the surface properties of tomato and carrot. *Food Hydrocolloids*, v. 22, n. 8, p. 1452-1459, Dec 2008.

CHEN, A.-H. et al. Comparative adsorption of Cu(II), Zn(II), and Pb(II) ions in aqueous solution on the crosslinked chitosan with epichlorohydrin. *Journal of Hazardous Materials*, v. 154, n. 1-3, p. 184-191, Jun 2008.

## Referências

---

COPELLO, G.J. et al. Immobilized chitosan as biosorbent for the removal of Cd(II), Cr(III) and Cr(VI) from aqueous solutions. *Bioresource Technology*, v. 99, n. 14, p. 6538–6544, Sept 2008.

COSTA, A.C.A Y; FRANÇA, F.P. Biosorption of zinc, cadmium and copper by a brown seaweed (*Sargassum* sp) in a continuous fixed-bed laboratory reactor. *Bioseparation*, v.6, n. 6, p. 335-341, Dec 1996.

COSTA, C. A., *Sorção de Íons Cobre, Níquel e Zinco com o Rejeito do beneficiamento de Carvões e outros Materiais Alternativos*. 1998. 64f.. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 1998.

CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science*, v. 30, n. 1, p. 38–70, Jan 2005.

DEGROOT, A.R.; NEUFELD, R.J. Encapsulation of urease in alginate beads and protection from  $\alpha$ -chymotrypsin with chitosan membranes. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 29, n. 6-7, p. 321-327, Oct 2001.

DOMARD, A. pH and c.d. measurements on a fully deacetylated chitosan: application to Cu II-polymer interactions. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 9, n. 2, p. 98-104, Apr 1987.

DRAGET, K. I. Associating phenomena in highly acetylated chitosan gels. *Polymer Gels and Net Works*, v. 4, n. 2, p. 143-151, Apr 1996.

ELSABEE, M.Z.; MORSI, R.E.; AL-SABAGH, A.M. Surface active properties of chitosan and its derivatives. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 74, n. 1, p. 1-16, Nov 2009.

FELTZ, A. *Amorphous Inorganic Materials and Glasses*. VCH Publishers, Nova York, NY, USA. p. 19-22, 1993.

GABALDÓN, C. et al. Evaluation of biosorbents for Cu removal from wastewater in the presence of EDTA. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 82, n. 10, p. 888-897, Oct 2007.

## Referências

---

GALLYAMOV, M.O. et al. Chitosan molecules deposited from supercritical carbon dioxide on a substrate: Visualization and conformational analysis. *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 209, n. 21, p. 2204-2212, Nov 2008.

GECOL, H. et al. Biopolymer coated clay particles for the adsorption of tungsten from water. *Desalination*, v. 197, n. 1-3, p. 165-178, Out 2006

GERENTE, C. et al. Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption - mechanisms and models review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v.37, n. 1, p.41-127, Jan 2007.

GOULART, G.A.S. *Obtenção e caracterização de micropartículas de quitosana contendo papaína*. 2006. 126f.. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

GUIBAL, E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. *Separation and Purification Technology*, v. 38, n. 1, p. 43-74, Jul 2004.

GUIBAL, E.; MILOT, C.; ROUSSY, J. Molybdate sorption by cross-linked chitosan beads: Dynamic studies. *Water Environment Research*, v. 71, n. 1, p. 10-17, Jan 1999.

GUPTA, K.C.; JABRAIL, F.H. Glutaraldehyde cross-linked chitosan microspheres for controlled release of centchroman. *Carbohydrate Research*, v. 342, n. 15, p. 2244-2252, Nov 2007.

HIRANO, S.; Chitin biotechnology applications. *Biotechnology annual review*, v. 2, p. 237-258, 1996.

HO, Y.S., MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research*, v. 34, n. 3, p. 735-742, Feb 2000.

JEON, C. Mercury ion removal using a packed-bed column with granular aminated chitosan. *Journal of Microbiology and Biotechnology*, v. 15, n. 3, p. 497-501, Jun 2005.

## Referências

---

KALYANI, S. et al. Removal of copper and nickel from aqueous solutions using chitosan coated on perlite as biosorbent. *Separation Science and Technology*, v. 40, n. 7, p. 1483-1495, 2005.

KARNITZ JUNIOR, O. *Modificação química do bagaço de cana e celulose usando anidrido do EDTA: uso destes materiais na adsorção de metais pesados*. 2007. 128f.. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, 2007.

KIM, W-T. et al. Characterization of calcium alginate and chitosan-treated calcium alginate gel beads entrapping allyl isothiocyanate. *Carbohydrate Polymers*, v. 71, n. 4, p. 566–573, Mar 2008.

KRATOCHVIL, D.; VOLESKY, B.; DEMOPOULOS, G. Optimizing Cu removal/ recovery in a biosorption column. *Water Research*, v. 31, n. 9, p. 2327-2339, Sep 1997.

LAPORTE, R. J. *Hidrophilic polymer coatings for medical devices, Structure/Properties, Development, Manufacture and Applications*, Technomic Publishing Company, Inc, Lancaster Pennsylvania, 1997. p. 169

LEI, Z.; BI, S. The silica-coated chitosan particle from a layer-by-layer approach for pectinase immobilization. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 40, n. 5, p. 1442–1447, Apr 2007.

LI, N., BAI, R Copper adsorption on chitosan-cellulose hydrogel beads: Behaviors and mechanisms. *Separation and Purification Technology*, v. 42, n. 3, p. 237-247, Apr 2005.

LIU, X.D. et al. Effect of combination of chitosan coating and irradiation on physicochemical and functional properties of chicken egg during room-temperature storage. *Radiation Physics and Chemistry*, v.78, n. 7-8, p. 589-591, Aug 2009.

LIU, X.D. et al. Surface modification of nonporous glass beads with chitosan and their adsorption property for transition metal ions. *Carbohydrate Polymers*, v. 49, n. 2, p. 103-108, Aug 2002a.

LIU, X.D. et al. Chitosan coated cotton fiber: Preparation and physical properties. *Carbohydrate Polymers*, v. 44, n. 3, p. 233-238, Mar 2001.

## Referências

---

- LIU, X.Y. Pattern formation and transformation by self-epitaxial nucleation and growth. *Journal of Crystal Growth*, v. 237-239, n. 1, p. 106-110, Apr 2002b.
- MARQUES, A.M.M. *Influência da adesão partícula-suspensão durante o processo de recobrimento em leito de jorro com atomização na base*. 2007. 103f.. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.
- MARQUES, J.J. *Desenvolvimento de reator de leito fluidizado híbrido para o tratamento de efluentes industriais*. 2003. 222f.. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- MILLER, C.A.; NEOGI, P. *Interface phenomena: equilibrium and dynamic effects*. Marcel Dekker, Inc. Nova York, NY – Estados Unidos, p. 55-70, 1985.
- MOREIRA, M.D.R. et al. Edible coatings on fresh squash slices: effect of film drying temperature on the nutritional and microbiological quality. *Journal of Food Processing and Preservation*, v. 33, n. 1, p 226-236, May 2008.
- MUZZARELLI, R. A. A. *Natural chelating polymers: alginic acid, chitin and chitosan*. Oxford: Pergamon, p.170-254, 1973.
- MUZZARELLI, R.A.A. Chitins and chitosans for the repair of wounded skin, nerve, cartilage and bone. *Carbohydrate Polymers*, v. 76, n. 2, p. 167-182, Mar 2009.
- NAKANISHI, K.; SOLOMON, P. H. *Infrared absorption spectroscopy*. 2nd ed. San Francisco: Holden-Day, 1977. 287p.
- NGAH, W.S.W., FATINATHAN, S. Adsorption of Cu(II) ions in aqueous solution using chitosan beads, chitosan-GLA beads and chitosan-alginate beads. *Chemical Engineering Journal*, v. 143, n. 1-3, p. 62-7215, Sep 2008.
- NGAH, W.S.W.; KAMARI, A.; KOAY, Y.J. Equilibrium and kinetics studies of adsorption of copper (II) on chitosan and chitosan/PVA beads. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 34, n.3, p. 155–161, Jun 2004.

## Referências

---

- NGAH, W.S.W.; ENDUD, C.S.; MAYANAR, R. Removal of copper(II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads. *Reactive & Functional Polymers*, v. 50, n. 2, p.181-190, Jan 2002.
- NIETO, J.M.; PENICHE-COVAS, C.; DEL BOSQUE, J. Preparation and characterization of a chitosan-Fe(III) complex. *Carbohydrate Polymers*, v. 18, n. 3, p. 221-224, 1992.
- NOMANBHAY, S.M.; PALANISAMY, K. Removal of heavy metal from industrial wastewater using chitosan coated oil palm Shell charcoal. *Electronic Journal of Biotechnology*, v. 8, n. 1, p. 43-53, Apr 2005.
- OGAWA, K.; OKA, K.; YUI, T. X-ray study of chitosan-transition metal complexes. *Chemistry of Materials*, v. 5, n. 5, p. 726-728, 1993.
- OSIFO, P.O. et al. The adsorption of copper in a packed-bed of chitosan beads: Modeling, multiple adsorption and regeneration. *Journal of Hazardous Materials*, v. 167, n. 1-3, p. 1242–1245, Aug 2009.
- PARRA, D.F. *Efeito da difusão de antioxidants sobre sua performance em borracha vulcanizada*. 1996. 117f.. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 1996.
- PEPIĆ, I; FILIPOVIĆ-GRČIĆA, J.; JALŠENJAKA, I. Interactions in a nonionic surfactant and chitosan mixtures. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 327, n. 1-3, p. 95-10215, Sep 2008.
- PIRON, E.; DOMARD, A. Interaction between chitosan and uranyl ions. Part 1. Role of physicochemical parameters. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 21, n. 4, p. 327-335, Dec 1997.
- PONEC, V.; KNOR, Z.; CERNY, S. *Adsorption on solids*. Publisher of technical literature, Praga, Checoslováquia, p.17-20, 1974.

## Referências

---

- POPURI, S.R. et al. Adsorptive removal of copper and nickel ions from water using chitosan coated PVC beads. *Bioresource Technology*, v. 100, n. 1, p. 194-199, Jan 2008.
- PULKER, H.K. *Coating on glass*. Elsevier Science Publishing company inc. New York, p.15-16, 1994.
- RAO, K.J. *Structural Chemistry of Glasses*. Elsevier Science Ltd, Kidlington, Oxford, UK, p. 19-20, 2002.
- RHAZI, M. et al. Contribution to the study of the complexation of copper by chitosan and oligomers. *Polymer*, v. 43, n. 4, p. 1267-1276, Dec 2001.
- RIBEIRO, C. et al. Optimization of edible coating composition to retard strawberry fruit senescence. *Postharvest Biology and Technology*, v. 44, n. 1, p. 63-70, Apr 2007.
- RUTHVEN, D.M. *Principles of adsorption and adsorption processes*. Jon Wiley & Sons, Inc. EUA. p. 49-87, 1984.
- SCHLICK, S. Binding sites of  $\text{Cu}^{2+}$  in chitin and chitosan. An electron spin resonance study. *Macromolecules*, v. 19, n. 1, p. 192-195, 1986.
- SHU, X.Z.; ZHU, K.J. The release behavior of brilliant blue from calcium-alginate gel beads coated by chitosan: The preparation method effect. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, v. 53, n. 2, p. 193-201, 2002.
- SIDEL, S.M. et al. Estudo da cristalização dos vidros  $(20-X)\text{Li}_2\text{O}-80\text{TeO}_2-x\text{WO}_3$  usando dsc e ft-ir. In: 17º CBECIMAT - CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, Novembro de 2006, Foz do Iguaçu – PR – Brasil, 2006.
- SONG, S. et al. A novel Bi-doped borosilicate glass as sealant for sodium sulfur battery. Part 1: Thermophysical characteristics and structure. *Journal of Power Sources*, v. 195, n. 1, p. 384–388, Jan 2010.

## Referências

---

VARMA, A.J.; DESHPANDE, S.V.; KENNEDY, J.F. Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review. *Carbohydrate Polymers*, v. 55, n. 1, p. 77–93, Jan 2004.

VIEIRA, R. S. *Adsorção competitiva de íons de cobre e mercúrio em membranas de quitosana natural e reticulada*. 2008. 162f.. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

VIEIRA, R.S. *Remoção e Recuperação de Mercúrio utilizando quitosana natural e reticulada*. 2004. 150f.. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2004.

VIEIRA, R.S.; BEPPU, M.M. Interaction of natural and crosslinked chitosan membranes with Hg(II) ions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 279, n. 1-3, p. 196-207, May 2006a.

VIEIRA, R.S.; BEPPU, M.M. Dynamic and static adsorption and desorption of Hg(II) ions on chitosan membranes and spheres. *Water Research*, v. 40, n. 8, p. 1726-1734, May 2006b.

VIEIRA, R.S.; BEPPU, M.M. Mercury ion recovery using natural and crosslinked chitosan membranes. *Adsorption*, v. 11, n. 1, p. 731-736, Jul 2005.

VIEIRA, R.S. et al. Adsorption and desorption of binary mixtures of copper and mercury ions on natural and crosslinked chitosan membranes. *Adsorption*, v. 13, n. 5-6, p. 603-611, Dec 2007.

VIJAYA, Y. et al. Modified chitosan and calcium alginate biopolymer sorbents for removal of nickel(II) through adsorption. *Carbohydrate Polymers*, v. 72, n. 2, p. 261-271, May 2008.

VOGT, J.C. et al. A comparison of different nanostructured biomaterials in subcutaneous tissue. *Journal of Material Science: Materials in Medicine*, v. 19, n. 7, p. 2629–2636, Jan 2008.

Weber Jr., W.J.; Morris, J.C. *Advances in Water Pollution Research*, Pergamon Press, NY, 1962, p. 231–266.

## **Referências**

---

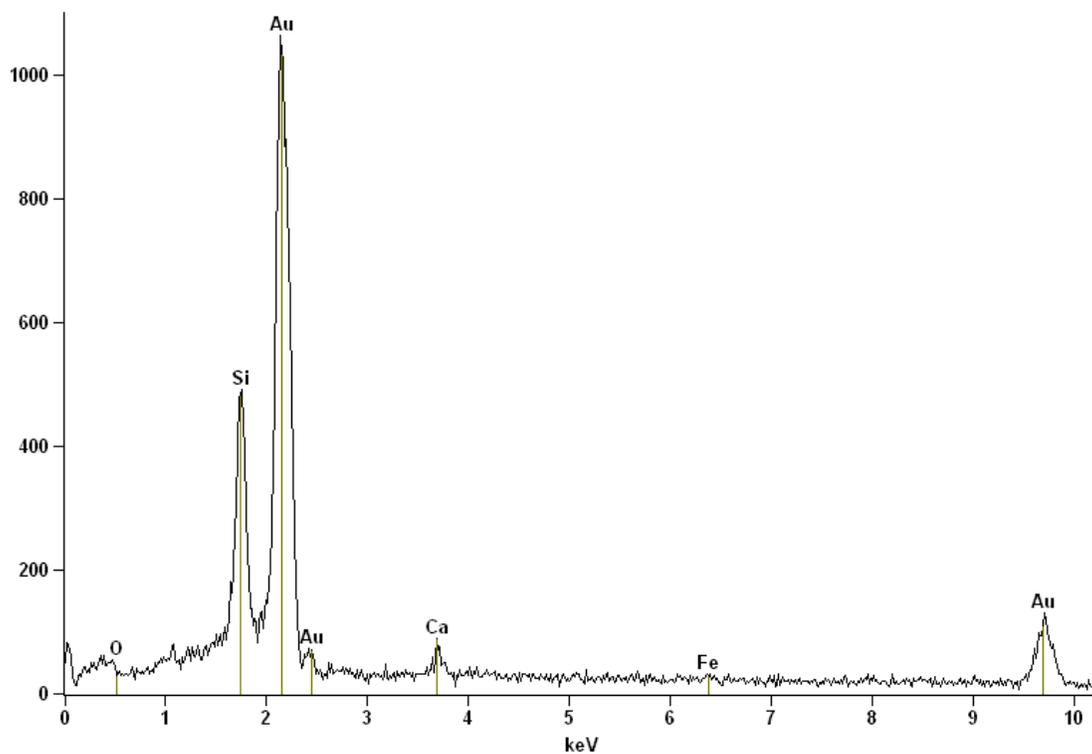
YANG, T.C., ZALL, R.R. Absorption of metals by natural polymers generated from seafood processing wastes. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*. v. 23, n.1, p. 168-172, 1984

ZHAO, K.S.; ASAMI, K.; LEI, J.P. Dielectric analysis of chitosan microsphere suspensions: Study on its ion adsorption. *Colloid and Polymer Science*, v. 280, n. 11, p. 1038-1044, 2002.

## Apêndice

### Apêndice 1

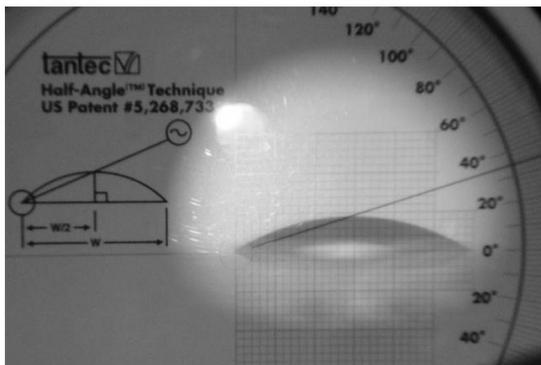
Composição elementar da superfície das esferas de vidro tipo 1 recobertas por ouro, segundo medidas de EDX.



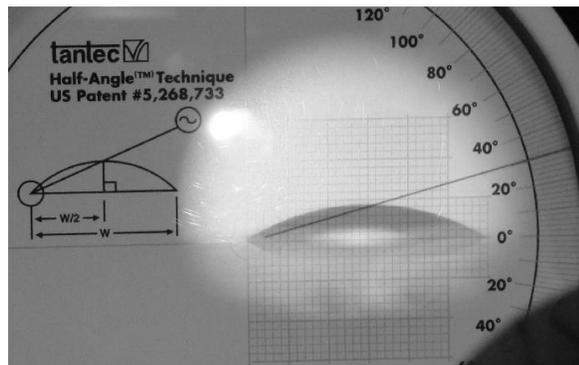
Elemento	Porcentagem em massa (%)	Porcentagem em mol (%)
O	0.00	0.00
Si	73.82	81.38
Ca	18.84	14.56
Fe	7.34	4.07
Total	100.00	100.00

Apêndice 2

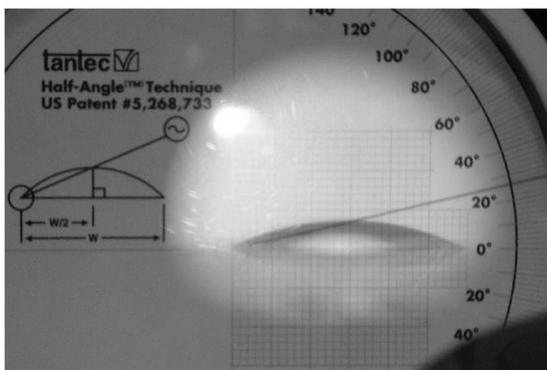
Cinética de espalhamento da gota formada pela solução de quitosana na superfície de uma placa de vidro.



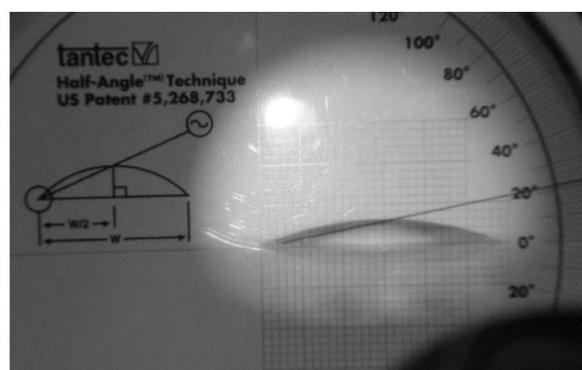
0 minutos



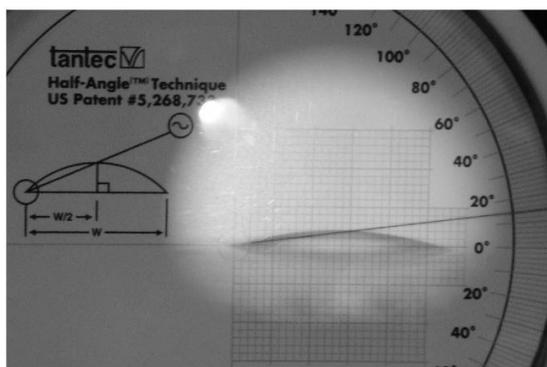
2 minutos



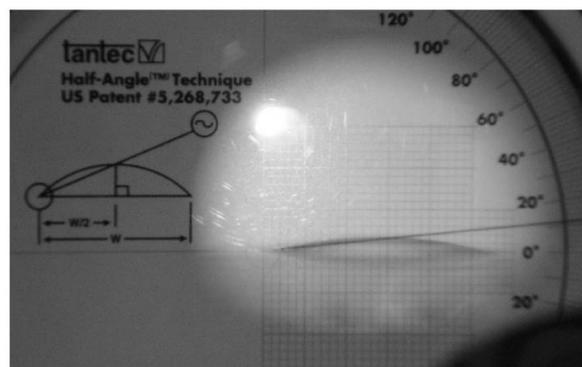
5 minutos



10 minutos



15 minutos



20 minutos