

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**MICROESFERAS DE QUITOSANA OBTIDAS VIA SPRAY DRYING
CONTENDO OS AGENTES QUELANTES 3,3-BIS-N,N, DI-(CARBOXIMETIL)
AMINOMETIL-O-CRESOL-SULFONAFTALEÍNA E 8-HIDROXIQUINOLEÍNA-
5 ÁCIDO SULFÔNICO COMO ADSORVENTES PARA
Cu(II), Cd(II), Zn(II) E Fe(III) EM MEIO AQUOSO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

LUCIANO VITALI

Florianópolis

2008

**MICROESFERAS DE QUITOSANA OBTIDAS VIA SPRAY DRYING
CONTENDO OS AGENTES QUELANTES 3,3-BIS-N,N, DI-(CARBOXIMETIL)
AMINOMETIL-O-CRESOL-SULFONAFTALEÍNA E 8-HIDROXIQUINOLEÍNA-
5 ÁCIDO SULFÔNICO COMO ADSORVENTES PARA
Cu(II), Cd(II), Zn(II) E Fe(III) EM MEIO AQUOSO**

Luciano Vitali

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química, do Departamento de Química, da Universidade Federal de Santa Catarina, como um dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Área de Concentração: Química Analítica

Orientador: Prof. Dr. Valfredo Tadeu de Fávère

Co-Orientador: Prof. Dr. Mauro C. M. Laranjeira

Florianópolis

2008

Luciano Vitali

**MICROESFERAS DE QUITOSANA OBTIDAS VIA SPRAY DRYING
CONTENDO OS AGENTES QUELANTES 3,3-BIS-N,N, DI-(CARBOXIMETIL)
AMINOMETIL-O-CRESOL-SULFONAFTALEÍNA E 8-HIDROXIQUINOLEÍNA-
5 ÁCIDO SULFÔNICO COMO ADSORVENTES PARA
Cu(II), Cd(II), Zn(II) E Fe(III) EM MEIO AQUOSO**

Esta dissertação foi julgada e aprovada para a obtenção do título de **Mestre em Química** no **Programa de Pós-Graduação em Química** da Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 26 de fevereiro de 2008.

Prof. Dr. Ademir Neves
Coordenador do Programa

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Mauro C. M. Laranjeira
Co-Orientador

Prof. Dr. Valfredo T. de Fávère
Orientador

Prof. Dr. Luiz A. dos Santos Madureira
(DQ-UFSC)

Prof. Dr. Valdir Soldi
(DQ-UFSC)

Prof. Dr. Gustavo Amadeu Micke
(DQ-UFSC)

“A coisa mais importante na ciência não é a descoberta de novos fatos, mas de novas formas de se pensar sobre eles.”

Sir William Bragg

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente à Deus por ter me abençoado e iluminado ao longo desta jornada.

Agradeço aos meus pais, José e Glória e meu irmão Maurício, pelo apoio e confiança. E agradeço à minha namorada Jacqueline pelas observações pertinentes e pelo companheirismo incondicional.

Agradeço ao professor Dr. Mauro C. M Laranjeira e especialmente ao professor Dr. Valfredo T. Fávere, pela amizade e orientação, tornando possível a realização deste trabalho.

Agradeço aos professores Dr. Luiz Augusto dos Santos Madureira, Dr. Valdir Soldi e Dr. Gustavo Amadeu Micke, por terem aceito fazer parte da banca examinadora, disponibilizando uma parte do seu precioso tempo e também por todas as valiosas sugestões.

Agradeço à UFSC, em especial ao Programa de Pós-Graduação em Química e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela oportunidade e apoio financeiro.

Agradeço ao Jadir e a Grace pelos auxílios prestados principalmente com a “papelada” da pós-graduação.

Agradeço à todos os colegas do laboratório Quitech pela amizade e ajuda nesse período.

Enfim, agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para a execução deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xiii
RESUMO	xvi
ABSTRACT	xviii
1. INTRODUÇÃO	20
2. REVISÃO DA LITERATURA	22
2.1 Biopolímero quitosana	22
2.2 Agentes complexantes alaranjado de xilenol e sulfoxina.....	25
2.3 Preparação de microesferas por <i>spray drying</i>	30
2.4 Adsorção e o processo de adsorção.....	31
2.5 Isotermas e cinéticas de adsorção	32
2.6 Aspectos importantes dos elementos cobre, cádmio, zinco e ferro	33
3. OBJETIVOS	36
3.1 Objetivo geral.....	36
3.2 Objetivos específicos.....	36
4. PARTE EXPERIMENTAL	37
4.1 Reagentes e soluções	37
4.2 Instrumentação	37
4.3 Metodologia	39
4.3.1 Preparação dos novos adsorventes por <i>spray drying</i>	39
4.3.2 Experimentos de adsorção.....	40
4.3.2.1 Dependência do pH na adsorção	41
4.3.2.2 Cinéticas de adsorção	42
4.3.2.3 Isotermas de adsorção	42
4.3.2.4 Ensaios de dessorção	42
4.3.2.5 Ensaios de seletividade	43
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1 Caracterização dos novos adsorventes	44
5.1.1 Análise de Raman	45
5.1.2 Análise termogravimétrica	46
5.1.3 Análise morfológica e elementar	48

5.2 Estudos de adsorção de Cu(II), Cd(II), Zn(II) e Fe(III) pelos novos adsorventes QTS-AX-Ret e QTS-SX-Ret	51
5.2.1 Dependência do pH na adsorção	51
5.2.2 Cinéticas de adsorção	56
5.2.3 Isotermas de adsorção	62
5.2.4 Estudos de dessorção	66
5.2.5 Seletividade de adsorção	67
5.3 Análise comparativa da adsorção de Cu(II), Cd(II), Zn(II) e Fe(III)	70
6. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	73
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Obtenção da quitosana por meio da reação de desacetilação da quitina..... 23
- Figura 2.** Esquema representando a reticulação parcial da quitosana com glutaraldeído..... 24
- Figura 3.** Representação da estrutura molecular do agente complexante alaranjado de xilenol. 26
- Figura 4.** Distribuição de espécies em função do pH para o alaranjado de xilenol. 27
- Figura 5.** Estrutura das hidroxibenzopiridinas (a) 8-hidroxiquinoleína (oxina) e (b) 8-hidroxiquinoleína-5 ácido sulfônico (sulfoxina). 28
- Figura 6.** Distribuição de espécies da sulfoxina em função do pH. 28
- Figura 7.** (a) Foto do equipamento *spray drying*, modelo B-191 da Büchi; (b) esquema ilustrativo mostrando o sentido do fluxo de ar aquecido para secagem da amostra e as partes do aparelho: 1- bico de duplo fluido, operado por ar comprimido para dispersar a solução em finas partículas; 2- aquecimento elétrico do meio de secagem; 3- câmara de secagem; 4- separação das partículas no ciclone; 5- coletor das micropartículas da amostra; 6- filtro de saída para remover as partículas mais finas; 7- bomba de vácuo para geração do fluxo..... 40
- Figura 8.** Estrutura proposta para a interação da quitosana com o alaranjado de xilenol (a) e com a sulfoxina (b), antes da reticulação com glutaraldeído. .. 44
- Figura 9.** Espectros de FT-Raman das amostras: (a) QTS, (b) AX, (c) QTS-AX-Ret, (d) QTS-AX, (e) SX, (f) QTS-SX-Ret, (g) QTS-SX e (h) QTS-Ret..... 46
- Figura 10.** Curvas termogravimétricas da quitosana (QTS), quitosana reticulada com glutaraldeído (QTS-Ret), alaranjado de xilenol (AX), sulfoxina

(SX), alaranjado de xilenol microencapsulado por *spray drying* na quitosana e reticulado (QTS-AX-Ret) e sulfoxina microencapsulada por *spray drying* na quitosana e reticulado (QTS-SX-Ret): (a) TG e (b) DTG..... 47

Figura 11. Microscopia eletrônica de varredura das microesferas com aproximação de 2000 vezes: (a) quitosana, (b) quitosana reticulada com glutaraldeído, (c) QTS-AX, não reticulada, (d) QTS-AX-Ret, (e) QTS-SX, não reticulada, (f) QTS-SX-Ret e com aproximação de 8000 vezes: (g) quitosana sem reticulação, (h) quitosana reticulada com glutaraldeído. 50

Figura 12. Quantidade de Cu(II), Cd(II) e Zn(II) adsorvidos pela QTS-AX-Ret (a) e QTS-SX-Ret (b), em diferentes pH à 25 °C, usando 30 mg de adsorvente, 50 mL de solução 20 mg L⁻¹ de íon metálico em experimentos distintos, tempo de contato 24 horas e velocidade de agitação 200 rpm. 54

Figura 13. Distribuição de cargas dos metais Cu(II) ($pK_{a1}=7,3$ e $pK_{a2}=8,5$), Cd(II) ($pK_{a1}=7,6$ e $pK_{a2}=8,6$) e Zn(II) ($pK_{a1}=9,0$ e $pK_{a2}=9,7$) e dos ligantes AX e SX. 55

Figura 14. Variação da concentração de Cu(II), Cd(II), Zn(II) e Fe(III) adsorvidos pela QTS-AX-Ret (a) e QTS-SX-Ret (b) em função do tempo à 25 °C, usando 100 mg de adsorvente, 200 mL de solução de 100 mg L⁻¹ de íon metálico e velocidade de agitação 200 rpm. O pH da solução para a cinética de adsorção de Cu(II) foi de 6,0, para o Zn(II) de 7,0, para o Fe(III) 4,5, para ambos os adsorventes, e para o Cd(II) foi de 8,0 e 7,0, respectivamente, para QTS-AX-Ret e QTS-SX-Ret. 57

Figura 15. Linearização da curva cinética utilizando o modelo de pseudo segunda-ordem para a adsorção de Cu(II), Cd(II), Zn(II) e Fe(III) pelos adsorventes QTS-AX-Ret (a) e QTS-SX-Ret (b). 60

Figura 16. (a) quantidade de Cu(II) adsorvidos pela QTS-AX-Ret, QTS-SX-Ret e QTS-Ret; (b) quantidade de Cd(II) adsorvidos pela QTS-AX-Ret, QTS-SX-Ret e QTS-Ret; (c) quantidade de Zn(II) adsorvidos pela QTS-AX-Ret; (d) quantidade de Zn(II) adsorvidos pela QTS-SX-Ret e QTS-Ret; (e) quantidade de Fe(III) adsorvidos pela QTS-AX-Ret, QTS-SX-Ret e QTS-Ret. Experimentos

realizados usando diferentes concentrações de íon metálico à 25 °C, 50 mg de adsorvente, 50 mL de solução de íon metálico, tempo de contato necessário para atingir o equilíbrio de adsorção e velocidade de agitação 200 rpm..... 63

Figura 17. Valores de porcentagem de dessorção dos metais Cu(II), Cd(II), Zn(II) e Fe(III), pelos adsorventes QTS-AX-Ret e QTS-SX-Ret, utilizando como dessorvente EDTA 0,01 e 0,10 mol L⁻¹..... 67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Constantes de protonação do alaranjado de xilenol, à temperatura de 25 °C.	26
Tabela 2. Valores das constantes de estabilidade de diferentes ligantes com os íons metálicos Cu(II), Cd(II), Zn(II) e Fe(III), à 25°C.....	29
Tabela 3. Parâmetros utilizados nas determinações de Cu(II), Cd(II), Zn(II) e Fe(III) por espectrometria de absorção atômica em chama.	41
Tabela 4. Parâmetros termogravimétricos para a degradação térmica da quitosana (QTS), da quitosana reticulada (QTS-Ret), e dos novos adsorventes QTS-AX-Ret e QTS-SX-Ret.	48
Tabela 5. Valores das porcentagens em massa dos elementos carbono, oxigênio, sódio e enxofre, nas amostras QTS-AX-Ret e QTS-SX-Ret, obtidas por análise elementar de energia dispersiva de raio-x.	51
Tabela 6. Equações lineares e respectivos coeficientes de correlação para três modelos cinéticos testados na adsorção de Cu(II), Cd(II), Zn(II) e Fe(III) pela QTS-SX-Ret e QTS-SX-Ret.	59
Tabela 7. Parâmetros cinéticos calculados a partir do modelo de pseudo segunda-ordem para a adsorção de Cu(II), Cd(II), Zn(II) e Fe(III) pelos adsorventes QTS-AX-Ret e QTS-SX-Ret.....	61
Tabela 8. Equações lineares e respectivos coeficientes de correlação e valores de capacidade máxima de adsorção e constantes de adsorção de Langmuir, para a adsorção de Cu(II), Cd(II), Zn(II) e Fe(III) pelos adsorventes QTS-AX-Ret, QTS-SX-Ret e QTS-Ret.	66
Tabela 9. Ensaios de seletividade de adsorção de Cu(II), Cd(II), Zn(II) e Fe(III) pelos adsorventes QTS-AX-Ret e QTS-SX-Ret, sem correção do pH. Soluções com concentração de metal de 10 mgL ⁻¹ e 50 mg de material adsorvente, mantidos sob agitação de 200 rpm à 25 °C, por 24 ho ras.	68

Tabela 10. Ensaio de seletividade de adsorção de Cu(II), Cd(II), e Fe(III) pelos adsorventes QTS-AX-Ret e QTS-SX-Ret, com correção de pH da solução. Soluções com concentração de metal de 10 mgL^{-1} e 50 mg de material adsorvente, mantidos sob agitação de 200 rpm à 25 °C, usando tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção..... 70

Tabela 11. Capacidades máximas de adsorção de Cu(II), Cd(II), Zn(II) e Fe(III), para quitosana, quitosanas modificadas e para os adsorventes QTS-AX-Ret e QTS-SX-Ret. 72

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AX	Alaranjado de xilenol (3,3-bis-N,N, di-(carboximetil) aminometil-o-cresol-sulfonaftaleína)
EDTA	Ácido etilenodiaminotetraacético
EDX	Análise elementar de microsonda de energia dispersiva de raios-x
EPA	Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos)
F AAS	Flame Atomic Absorption Spectrometry (espectrometria de absorção atômica em chama)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
QTS-AX	Microesferas de quitosana com alaranjado de xilenol, não reticuladas
QTS-AX-Ret	Microesferas de quitosana reticuladas com glutaraldeído contendo o agente quelante 3,3-bis-N,N, di-(carboximetil) aminometil-o-cresol-sulfonaftaleína (alaranjado de xilenol)
QTS	Quitosana
QTS-Ret	Microesferas de quitosana reticuladas com glutaraldeído sem agente complexante
QTS-SX	Microesferas de quitosana com sulfoxina, não reticuladas

QTS-SX-Ret	Microesferas de quitosana reticuladas com glutaraldeído contendo o agente quelante 8-hidroxiquinoleína-5 ácido sulfônico (sulfoxina)
SX	Sulfoxina (8-hidroxiquinoleína-5 ácido sulfônico)
TG	Análise termogravimétrica
C_0	Concentração inicial do metal em solução
C_{eq}	Concentração de equilíbrio
C_f	Concentração final do metal em solução
C_t	Concentração do metal em solução no tempo t
k_1	Constante de velocidade de adsorção da equação de pseudo-primeira ordem
k_2	Constante de velocidade de adsorção da equação de pseudo segunda-ordem
K_{ads}	Constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir
K_D	Constante de distribuição
q	Quantidade adsorvida
q_e	Quantidade adsorvida no equilíbrio
q_m	Quantidade máxima de adsorção
q_t	Quantidade adsorvida no tempo t

R^2 Coeficiente de correlação

t Tempo

RESUMO

O presente estudo teve como propósito a preparação de microesferas de quitosana reticuladas com glutaraldeído contendo os agentes quelantes 3,3-bis-N,N, di-(carboximetil) aminometil-o-cresol-sulfonaftaleína (alaranjado de xilenol, AX) e 8-hidroxiquinoleína-5 ácido sulfônico (sulfoxina, SX). Os novos adsorventes obtidos através da técnica de *spray drying* foram denominados de QTS-AX-Ret e QTS-SX-Ret e foram empregados na adsorção dos íons Cu(II), Cd(II), Zn(II) e Fe(III) em solução aquosa. A caracterização dos novos adsorventes foi realizada por meio de análise de Raman, termogravimetria, microscopia eletrônica de varredura e análise elementar de energia dispersiva de raio-x. Os resultados obtidos revelaram que a adsorção dos íons metálicos é fortemente dependente do pH da solução. Para ambos os adsorventes, a máxima adsorção de Cu(II) ocorreu em pH 6,0, e para o Zn(II) o melhor pH foi 8,0, enquanto para o Cd(II) os pH foram 10,0 para QTS-AX-Ret e 8,0 para QTS-SX-Ret. A avaliação do mecanismo cinético que governa o processo de adsorção dos íons Cu(II), Cd(II), Zn(II) e Fe(III) pelos adsorventes foi realizada testando-se os modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem e difusão intrapartícula. O modelo que melhor adequou os dados experimentais para todos os sistemas estudados foi o de pseudo segunda-ordem, apresentando coeficientes de correlação 0,999. A análise dos resultados de equilíbrio de adsorção empregando o modelo de isoterma de Langmuir forneceu um ótimo ajuste dos dados experimentais. Uma elevação nos valores de capacidade máxima de adsorção (q_m) dos íons metálicos pelos adsorventes QTS-AX-Ret e QTS-SX-Ret foi obtida em relação às microesferas de quitosana reticuladas com glutaraldeído sem agente complexante (QTS-Ret). Os aumentos mais expressivos foram observados para o Cd(II) empregando QTS-SX-Ret com um aumento de cerca de quatro vezes no valor do q_m e para o Fe(III) empregando QTS-AX-Ret com um aumento em torno de três vezes. Por outro lado, a isoterma de adsorção de Zn(II) pela QTS-AX-Ret mostrou uma relação linear, com uma constante de distribuição K_D de $4,2 \times 10^{-2} \text{ L g}^{-1}$, onde a quantidade de metal adsorvida na fase sólida aumentou com a concentração deste na fase aquosa. Os estudos de dessorção dos íons metálicos da QTS-AX-Ret e

QTS-SX-Ret com o emprego de EDTA como eluente sugeriram a possibilidade de reutilização dos adsorventes. Os resultados obtidos no presente estudo indicaram que a modificação da superfície da quitosana com agentes complexantes por *spray drying* mostrou ser uma alternativa importante para melhorar a capacidade de adsorção desse biopolímero. A simplicidade e facilidade de incorporação e diversificação de agentes quelantes empregando a técnica de *spray drying* é uma grande vantagem na preparação de novos adsorventes.

Palavras-chave: Quitosana; Adsorção; Agentes Quelantes; *Spray Drying*.

ABSTRACT

The purpose of the present study was to prepare chitosan microspheres cross-linked with glutaraldehyde containing the chelating agents 3,3-bis-N, N, di-(carboxymethyl) aminomethyl-o-cresolsulfonephthalein (xylenol orange, XO) and 8-hydroxyquinoline-5- sulphonic acid (sulphoxine, SX). The new adsorbents obtained by spray drying technique were called CTS-XO-CL and CTS-SX-CL and were employed in the adsorption of ions Cu(II), Cd(II), Zn(II) and Fe(III) in aqueous solution. The new adsorbents were characterized by Raman spectroscopy, thermogravimetric analysis, scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray microanalysis. The results showed that the adsorption of metal ions were highly dependent on pH of the solution. For both adsorbents, the maximum adsorption of Cu(II) occurred at pH 6.0, and for Zn(II) was pH 8.0, while for Cd(II) pH optimum were of 10.0 for CTS-XO-CL and 8.0 for CTS-SX-CL. The evaluate of kinetic mechanism which controls the process of Cu(II), Cd(II), Zn(II) and Fe(III) metal ions adsorption by adsorbents, the pseudo first-order, pseudo second-order and intraparticle diffusion models were tested. The pseudo second-order model was that best model to fit the experimental data for all systems studied, with correlation coefficients of 0.999. The analysis of results adsorption equilibrium using the Langmuir isotherm model provided the best fit experimental data. The maximum adsorption capacity (q_m) of adsorbents CTS-XO-CL and CTS-SX-CL was higher than of chitosan microspheres cross-linked with glutaraldehyde without complexing agent (CTS-CL) for all ions investigated. The most significant increases in q_m were observed for Cd(II) employing CTS-SX-CL with an increase about four times the value of q_m and for Fe(III) employing CTS-XO-CL with an increase of around three times. On the other hand, the adsorption isotherm of Zn(II) by the CTS-XO-CL showed a linear relationship, with a constant distribution K_D $4.2 \times 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$, where the quantity of metal in the adsorbed solid increases with a concentration in aqueous phase. The desorption studies of metal ions by CTS-XO-CL and CTS-SX-CL with the use of EDTA as eluent suggested the possibility of reuse of the adsorbents. The results this study indicated that chitosan surface modified with complexing agents by spray drying proved to be an important alternative to improve the adsorption capacity this biopolymer. The simplicity and easily of

incorporation and diversification of chelating agents employing the spray drying technique is a great advantage in the preparation of new adsorbents.

Keywords: Chitosan; Adsorption; Chelating Agents; Spray Drying.

1. INTRODUÇÃO

A modificação química da superfície de polímeros com grupos organofuncionais tem sido muito utilizada por pesquisadores e em diferentes áreas profissionais nos últimos anos. Dentre as principais aplicações, destaca-se seu uso como fase estacionária em cromatografia, em separação e pré-concentração de íons metálicos em soluções, imobilização de enzimas, entre outras.¹

A quitosana (QTS) é um polímero que tem sido largamente empregado em diversas aplicações em diferentes áreas pela sua versatilidade.² É um biopolímero derivado da quitina, segundo polissacarídeo mais abundante na natureza, com grande disponibilidade e baixo custo na sua obtenção. A presença de um elevado percentual de grupos amino reativos distribuídos na sua matriz polimérica, possibilita a realização de inúmeras modificações químicas, como a introdução de grupos funcionais quelantes e a complexação de metais.^{3,4}

Uma das mais importantes aplicações da quitosana e seus derivados é na área de tratamento de efluentes, devido a preocupação e o interesse com as questões ambientais terem aumentado com o passar das décadas.⁵ O emprego de materiais biodegradáveis no tratamento de efluentes tem despertado a atenção de muitos cientistas no mundo inteiro com o intuito de contribuir para a diminuição dos danos provocados pela poluição da biosfera, desenvolvendo tecnologias limpas e capazes de gerar menos resíduos.

Dentre os vários poluentes existentes os metais têm recebido atenção especial, uma vez que alguns são extremamente tóxicos para uma grande variedade de organismos, mesmo em concentrações muito baixas. A atividade industrial é um ramo que contribui muito para o aumento significativo das concentrações de íons metálicos em águas, representando assim uma importante fonte de contaminação dos corpos aquáticos.⁶ As indústrias que mais produzem efluentes com metais tóxicos dissolvidos originários de seus processos são as indústrias de mineração, as termoelétricas, as de galvanoplastia e os curtumes.⁷

Os materiais adsorventes compostos de quitosana também têm um importante papel na química analítica sendo utilizados na separação de misturas iônicas, pré-concentração de íons em soluções diluídas, redução de interferentes em matrizes complexas, preparação e purificação de soluções. Pesquisas visando desenvolver novos materiais adsorventes com capacidade similar ou superior às comerciais tornam as análises mais acessíveis do ponto de vista econômico, uma vez que os adsorventes quelantes utilizados em laboratório são freqüentemente importados.⁸

Para o desenvolvimento de adsorventes quelantes com propriedades seletivas em relação a um único íon ou conjunto de íons, grupos funcionais complexantes são ancorados em matrizes poliméricas. A preparação dos adsorventes quelantes requer que o grupo funcional inserido no polímero forme um complexo estável com o íon metálico, mantendo as características quelantes previamente conhecidas em solução. Sendo assim, a formação de quelatos na fase sólida dependerá da natureza e atividade química do grupo funcional complexante, da natureza física da matriz polimérica, das propriedades dos íons metálicos e do pH da solução.⁹

Tendo em vista o grande potencial de aplicação da quitosana, este trabalho tem como objetivo preparar novos adsorventes a partir desse biopolímero, através de sua modificação química com diferentes agentes complexantes utilizando a técnica de atomização por *spray drying*, a fim de realizar estudos de equilíbrio de adsorção de íon metálicos em meio aquoso.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Biopolímero quitosana

O precursor do biopolímero quitosana é a quitina, polímero natural muito semelhante à celulose, presente em muitas espécies de animais marinhos e plantas inferiores. A quitina pode ser encontrada na parede celular das leveduras e exoesqueleto de invertebrados como camarão, siri, caranguejos e insetos. Sua obtenção comercial é principalmente advinda de cascas de camarão e siri, disponíveis em grandes quantidades no processamento da indústria pesqueira. A quitina possui alta cristalinidade, é altamente hidrofóbica, insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos. Este biopolímero apresenta em torno de 10% de grupos amino livres o que confere uma menor capacidade de adsorção de alguns metais que a quitosana, na qual essa percentagem é superior a 60. Isso ocorre especialmente quando a capacidade de complexação de diferentes metais por estes polímeros, são atribuídas aos grupos amino.^{2,10}

A quitosana é um copolímero constituído de unidades $\beta(1\rightarrow4)$ -2-amino-2-desoxi-D-glicopiranosose e $\beta(1\rightarrow4)$ -2-acetamido-2-desoxi-D-glicopiranosose, obtido a partir da reação de desacetilação parcial da quitina, Figura 1.¹¹

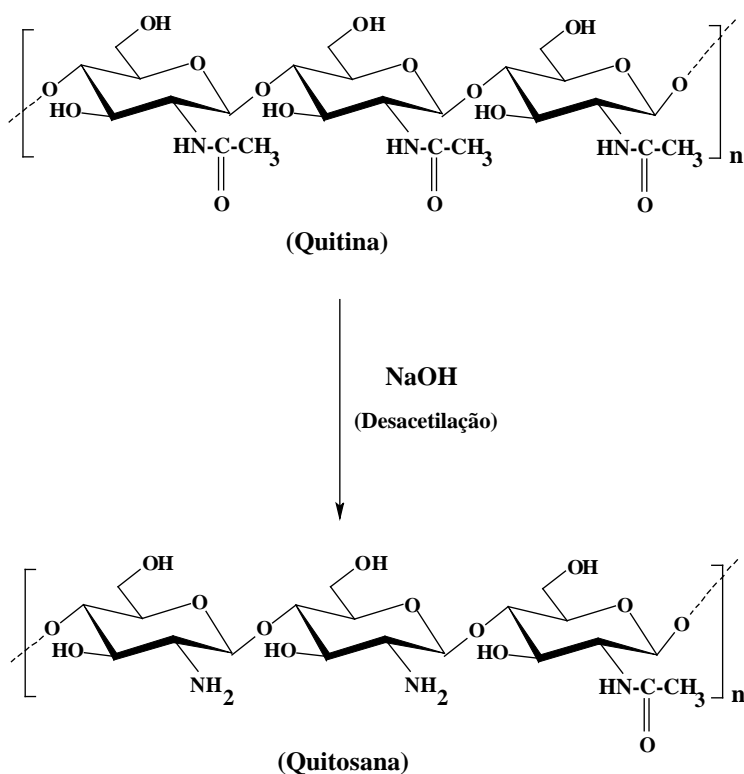


Figura 1. Obtenção da quitosana por meio da reação de desacetilação da quitina.

Durante o processo de desacetilação da quitina, os grupamentos acetamido ($-\text{NHCOCH}_3$) são transformados parcialmente em grupos amina ($-\text{NH}_2$) ao longo da cadeia polimérica através da hidrólise por via ácida ou básica. Normalmente, a desacetilação é feita por hidrólise básica devido à maior desacetilação e a uma menor formação de subprodutos. A hidrólise básica geralmente é conduzida com hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio e em altas temperaturas.¹²

A presença de diferentes grupos funcionais na cadeia polimérica da quitosana permite a realização de diversas reações do biopolímero. Uma das modificações químicas mais comuns da quitosana para prevenir sua dissolução em meio ácido é a reticulação que pode ser feita pela reação da mesma com diferentes agentes reticulantes como, glutaraldeído, etilenoglicol, glicerolpoliglicidileter ou hexametilenodiisocianato.^{10,13} A etapa de reticulação pode causar um decréscimo na reatividade da quitosana, principalmente quando há envolvimento dos grupos amina como os principais sítios de reação. Por exemplo, a reação dos grupos amina da quitosana com glutaraldeído leva a formação de grupamentos imina, Figura 2. A reação promove um decréscimo

no número de grupos amino, resultando em uma diminuição da capacidade de adsorção de metais, especialmente no caso de íons metálicos adsorvidos por mecanismo de quelação. Contudo, este efeito limitante da reticulação da quitosana com glutaraldeído depende significativamente do procedimento usado e da extensão da reticulação.^{10,14}

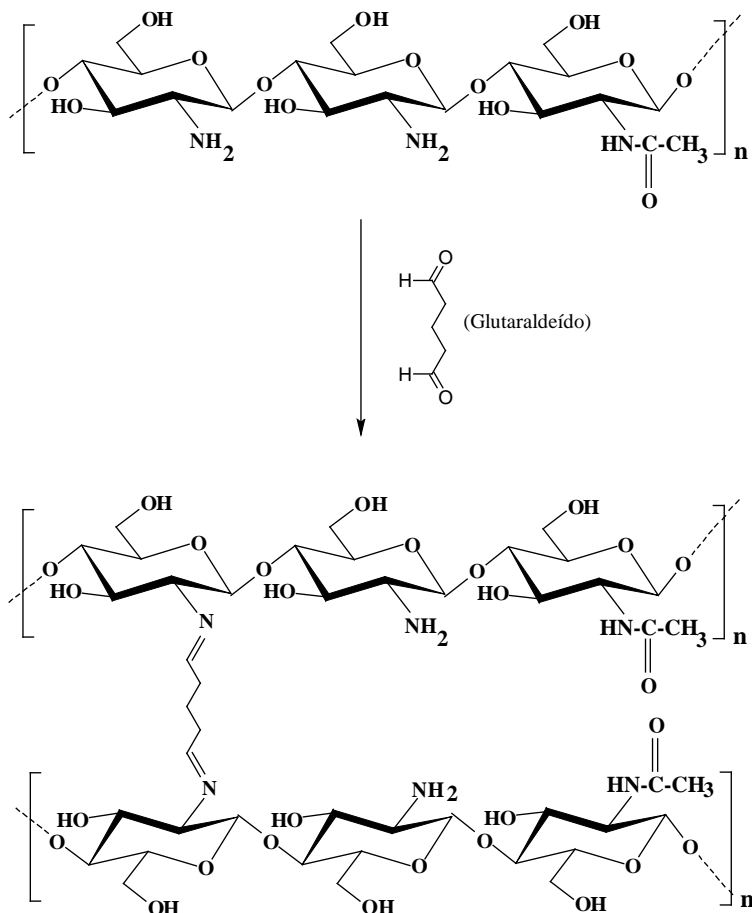


Figura 2. Esquema representando a reticulação parcial da quitosana com glutaraldeído.

A presença de grupos amino primários na cadeia polimérica é o ponto de partida para inúmeras modificações químicas com agentes quelantes permitindo que o biopolímero quitosana atue como polieletrólito catiônico.^{3,15} Esses grupos amino quando protonados apresentam uma alta densidade de carga positiva propiciando a interação por ligação iônica com diferentes agentes complexantes aniônicos, assim podendo melhorar as características da quitosana como adsorvente para íons metálicos.^{10,16}

2.2 Agentes complexantes alaranjado de xilenol e sulfoxina

Os agentes complexantes também são chamados de *ionóforos*, que significa transportadores (foros) de íons. Eles podem ser substâncias orgânicas cíclicas ou acíclicas com grupos funcionais contendo nitrogênio (como em aminas, amidas ou nitrilas), oxigênio (carboxílicos, hidroxila ou éter) ou enxofre (tióis, tiocarbamatos), e possuem elétrons livres, isto é, pares eletrônicos não compartilhados capazes de formar ligações coordenadas com íons metálicos.¹⁷

Dentre os diferentes compostos capazes de formar complexos com metais, destacam-se os agentes complexantes aromáticos contendo vários grupos de coordenação. Estes são muito interessantes do ponto de vista analítico, pois formam complexos bastante estáveis com diversos metais. Um excelente complexante aromático muito usado como indicador complexométrico e reagente potenciométrico para determinação de íons metálicos é o 3,3-bis-N,N, di-(carboximetil) aminometil-o-cresol-sulfonaftaleína (alaranjado de xilenol, AX).¹⁸ É um corante ácido aniônico e, devido ser um sal de ácido orgânico, o componente colorido é o ânion. É fabricado como sal de sódio, pois os corantes ácidos livres são mais difíceis para isolar, são higroscópicos, dificultando o acondicionamento e armazenamento.¹⁹ Existem alguns trabalhos na literatura que utilizam o agente complexante alaranjado de xilenol em processos de separação e pré-concentração de diferentes metais.²⁰⁻²²

O AX (Figura 3) pode formar complexos estáveis com os metais devido à existência de muitos grupos de coordenação, principalmente os carboxilatos. O grande tamanho da molécula do AX possibilita uma elevada interação com a matriz adsorvente, podendo, conseqüentemente facilitar sua microencapsulação no biopolímero quitosana.¹⁸ Na Tabela 1 estão mostradas as constantes de protonação do AX referentes a cada grupo funcional do agente complexante e na Figura 4 estão apresentadas as curvas de distribuição de espécies em função do pH. Pode ser observado que as duas últimas constantes são muito pequenas e depois da dissolução o AX imediatamente perde esses prótons. Portanto, as espécies H₈L e H₉L não contribuem para a curva de distribuição.²³

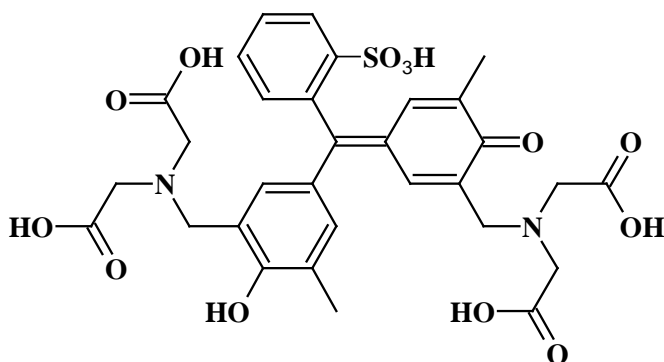


Figura 3. Representação da estrutura molecular do agente complexante alaranjado de xilenol.

Tabela 1. Constantes de protonação do alaranjado de xilenol, à temperatura de 25 °C.²³

log k	Grupo funcional	Valores
log k_1	$\equiv\text{NH}^+$	12,6
log k_2	$\equiv\text{NH}^+$	10,5
log k_3	-OH	6,40
log k_4	-COOH	3,23
log k_5	-COOH	2,58
log k_6	-COOH	1,15
log k_7	-COOH	0,76
log k_8	$=\text{OH}^+$	-1,09
log k_9	$-\text{SO}_3\text{H}$	-1,74

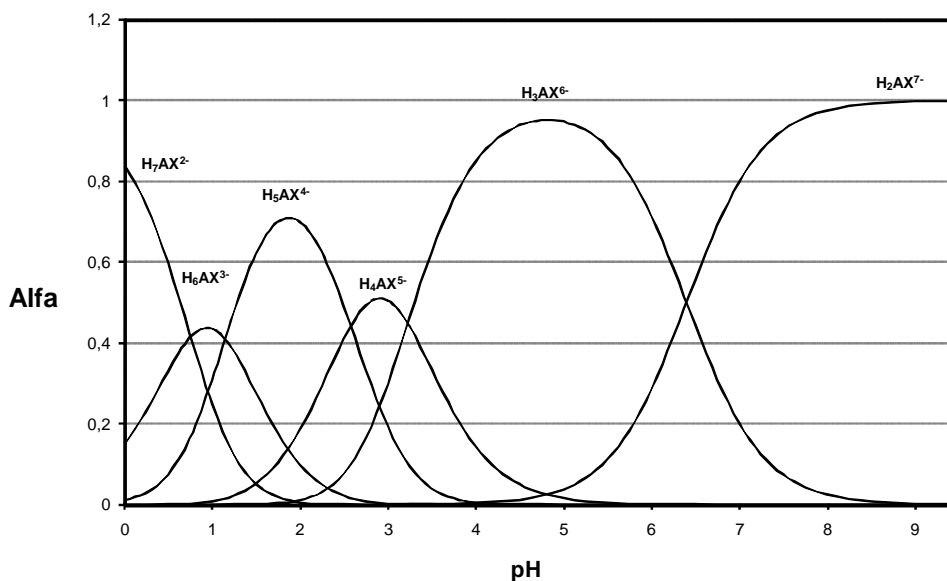


Figura 4. Distribuição de espécies em função do pH para o alaranjado de xilenol.

Outro grupo de substâncias orgânicas que apresentam propriedades complexantes são as hidroxibenzopiridinas, reagentes orgânicos com alta versatilidade, podendo reagir com uma grande variedade de íons metálicos. As hidroxibenzopiridinas imobilizadas quimicamente sobre diferentes matrizes, como celulose, Amberlite e sílica gel, têm sido utilizadas em processos de pré-concentração de íons, apresentando seletividade para metais de transição em relação aos metais alcalinos e alcalinos terrosos, tornando-se útil em análises de água do mar e águas naturais.⁸ A mais conhecida é a 8-hidroxiquinoleína (oxina) (Figura 5-a). A estrutura pré-organizada desses compostos possibilita a formação de quelatos com diferentes constantes de estabilidade.²⁴

Diferentes grupos funcionais como: -OH, -COH, -NO, podem constituir a estrutura da hidroxibenzopiridina. Dentre eles o grupo sulfonato (-SO₃), é responsável por formar o 8-hidroxiquinoleína-5 ácido sulfônico, mais conhecido como sulfoxina (SX) (Figura 5-b), que é um derivado da oxina. O nitrogênio piridínico e o grupamento fenólico presentes na estrutura do composto apresentam constantes de acidez, pK_{a1}=4,0 e pK_{a2}=8,5, respectivamente, constituindo-se nos sítios responsáveis pelos processos de complexação dos íons metálicos.²⁵

Na Figura 6 estão apresentadas as curvas de distribuição de espécies da SX em função do pH da solução. É possível observar que até pH 3 a SX apresenta dois prótons, do nitrogênio piridínico e do fenol. Na faixa de pH 5 – 7 predomina a espécie HSX^- , próton do grupo fenólico. A partir do pH 8,5 a espécie SX^{2-} está em maior concentração em solução.

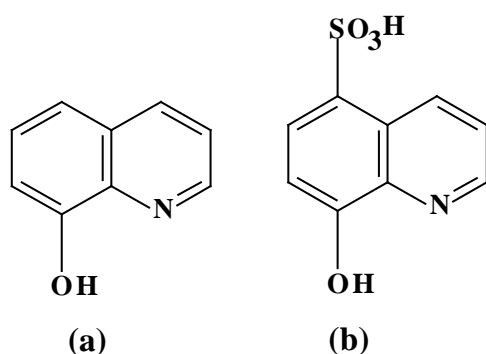


Figura 5. Estrutura das hidroxibenzopiridinas (a) 8-hidroxiquinoleína (oxina) e (b) 8-hidroxiquinoleína-5 ácido sulfônico (sulfoxina).

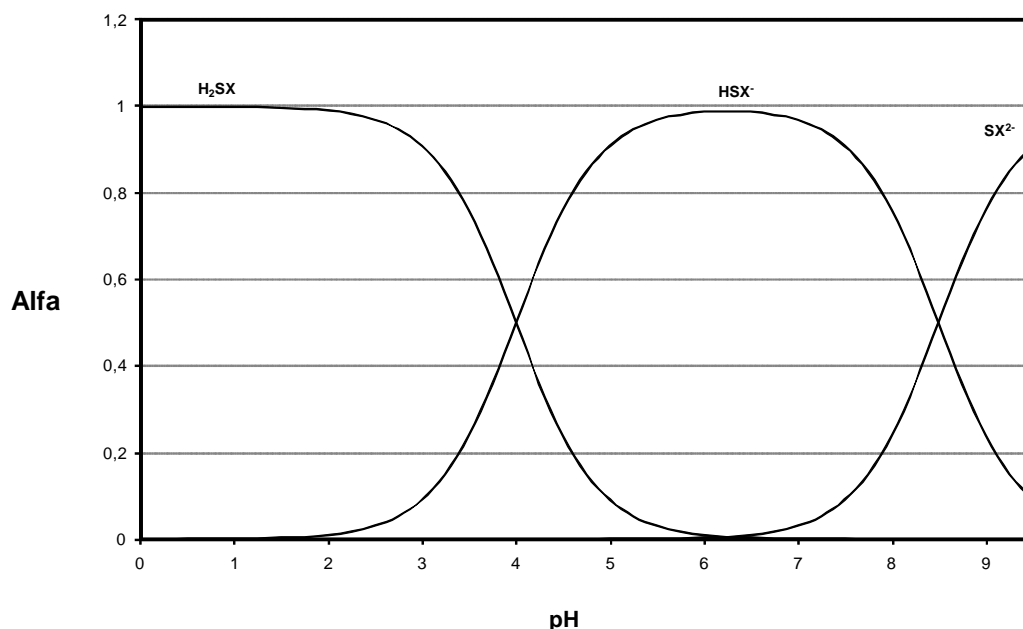


Figura 6. Distribuição de espécies da sulfoxina em função do pH.

A interação entre os ligantes e os metais pode ser verificada pelo estudo quantitativo da estabilidade dos complexos e quelatos através do uso da “constante de estabilidade” ou da “constante de formação” desses compostos.

A estabilidade dos complexos é determinada pela energia de ligação metal-ligante (ML). Na Tabela 2 estão apresentados os valores das constantes de estabilidade (K) do AX, SX e EDTA com os metais Cu(II), Cd(II), Zn(II) e Fe(III). O AX apresenta uma constante de estabilidade maior com o Fe(III) e menor com o Cd(II). Enquanto isso, o SX apresenta valores de K próximos para o Cu(II) e o Fe(III). No caso do EDTA as constantes apresentam valores absolutos para todos os metais maiores que para os ligantes AX e SX, mostrando que este ligante tem uma grande afinidade pelos metais listados. Entretanto, os agentes complexantes AX e SX apresentam valores de K que indicam um alto potencial de interação com estes metais constituindo-se em bons ligantes para serem empregados em modificações químicas a fim de formar novos materiais com propriedades quelantes.

Tabela 2. Valores das constantes de estabilidade de diferentes ligantes com os íons metálicos Cu(II), Cd(II), Zn(II) e Fe(III), à 25°C.²⁶

Ligante	Cu(II)		Cd(II)		Zn(II)		Fe(III)	
	Espécie	log K	Espécie	log K	Espécie	log K	Espécie	log K
Alojado de Xilenol	[MHL]	10,43	[MHL]	7,73	[MHL]	10,33	[MHL]	18,8
	[M][HL]		[M][HL]		[M][HL]		[M][HL]	
	[MHL]	8,04	[MHL]	7,92	[MHL]	9,16	[MHL]	6,4
	[ML][H]		[ML][H]		[ML][H]		[ML][H]	
	[MH ₂ L]	4,90			[MH ₂ L]	4,45	[M ₂ L]	31,3
	[MHL][H]			[MHL][H]		[M] ² [L]		
Sulfoxina	[ML]	12,2	[ML]	6,39	[ML]	7,8	[ML]	11,6
	[M][L]		[M][L]		[M][L]		[M][L]	
	[ML ₂]	22,4	[ML ₂]	11,8	[ML ₂]	14,8	[ML ₂]	22,8
	[M][L] ²		[M][L] ²		[M][L] ²		[M][L] ²	
EDTA	[ML]	18,78	[ML]	16,5	[ML]	16,5	[ML]	25,1
	[M][L]		[M][L]		[M][L]		[M][L]	
	[MHL]	3,1	[MHL]	2,9	[MHL]	3,0	[MHL]	1,3
	[ML][H]		[ML][H]		[ML][H]		[ML][H]	

2.3 Preparação de microesferas por *spray drying*

A quitosana apresenta características de poder ser facilmente modificada fisicamente, isto é, pode ser preparada em diferentes formas físicas como pó, nanopartículas, microesferas, microcápsulas, gel, membranas, esponjas e fibras. Estas diferentes formas físicas podem ser usadas nos mais variados campos de aplicação como, tratamento de água residuária, biomédico, têxtil, entre outros.¹⁰ Muitas modificações têm sido realizadas na quitosana com propósito de melhorar suas propriedades, como tamanho de poros, resistência mecânica, estabilidade química, hidrofiliidade e biocompatibilidade; assim como aumentar a sua seletividade e capacidade de adsorção de diferentes íons metálicos.⁴

Um método de formação de micropartículas que têm sido empregado por pesquisadores é o *spray drying*. Este método apresenta inúmeras vantagens em relação a outras técnicas de formação de partículas, dentre elas, excelente reprodutibilidade e rapidez na obtenção das amostras. A técnica de *spray drying* é usada para produzir pós secos, grânulos ou aglomerados a partir de soluções ou suspensões. Dada sua versatilidade e o pequeno tempo de residência dos produtos na câmara de secagem, tornou-se o principal equipamento para a secagem de materiais que apresentam sensibilidade ao calor, como alimentos e materiais de origem biológica. Dentre estes: extratos e produtos oriundos de plantas, corantes, microorganismos, produtos com leveduras, enzimas e proteínas.²⁷

O desenvolvimento de novos adsorventes quelantes preparados pela microencapsulação de agentes complexantes orgânicos surge como uma alternativa de grande potencial de aplicação em Química Analítica. O uso destes adsorventes modificados com o objetivo de separar e pré-concentrar traços de íons metálicos apresenta inúmeras vantagens: o agente quelante pode ser variado facilmente e, portanto, a mesma matriz adsorvente pode ser usada para diferentes propósitos. Um agente complexante seletivo pode ser microencapsulado, obtendo-se então seletividade para um íon metálico específico. O agente complexante pode ser facilmente trocado ou recuperado propiciando uma maior flexibilidade das condições de trabalho, devido o

complexante não estar ligado covalentemente, o que permite ao ligante uma posição menos rígida no adsorvente.^{28,29}

2.4 Adsorção e o processo de adsorção

A adsorção pode ser empregada na remoção de compostos orgânicos ou metais presentes em diversos tipos de efluentes cuja remoção torna-se difícil ou impossível por processos de tratamentos convencionais como precipitação química, filtração, osmose reversa, eletrodeposição e troca iônica. Adsorção ou extração em fase sólida é uma técnica que vem sendo muito utilizada para a remoção de metais de águas contaminadas. Algumas das importantes vantagens da adsorção em relação às técnicas comumente usadas são: a baixa quantidade de resíduos gerados, fácil recuperação dos metais, maior efetividade na remoção de metais em níveis traço e a possibilidade de reutilização do adsorvente.³⁰⁻³²

A adsorção envolve o contato de uma fase líquida ou gasosa com uma fase rígida e permanente, cuja propriedade é reter seletivamente uma ou mais espécies contidas na fase líquida ou gasosa. A retenção de solutos nesta fase tem como objetivo a separação ou a purificação do líquido ou gás estudado. As condições de dessorção também devem ser favoráveis para possibilitar a reutilização do adsorvente tornando o processo viável. O substrato sólido no qual ocorre a adsorção é chamado de adsorvente ou sorvente e a espécie adsorvida é chamada de adsorvato ou simplesmente de sorvato.³³

O processo de adsorção consiste na distribuição do adsorvato entre duas fases (solução e adsorvente), o qual pode ser descrito pela cinética (mecanismo de adsorção e dessorção) e pelo estado de equilíbrio no processo.³⁴ Dois tipos de adsorção são conhecidas, a física e a química. Em fisiossorção (adsorção física) a interação entre o adsorvato e o adsorvente ocorre por atrações de van der Waals. Este tipo de interação tem um grande alcance, porém são interações fracas, envolvendo pequenas quantidades de energia. Por outro lado, em quimiossorção (adsorção química) as partículas se fixam na superfície do adsorvente pela formação de uma ligação química (normalmente ligação covalente), e tendem a encontrar sítios que maximizam o

número de coordenação com o substrato. A entalpia de quimiossorção é muito maior que para fisiossorção. A distinção entre fisiossorção e quimiossorção pode ser observada pela extensão da entalpia de adsorção. Valores menos negativos que -25 kJmol^{-1} caracterizam adsorção física, e valores mais negativos que -40 kJmol^{-1} caracterizam quimiossorção. A entalpia de adsorção por sua vez é dependente da extensão da superfície, principalmente porque é onde o adsorvente interage com as partículas adsorvato.³⁵ A adsorção física ocorre quando forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. Na adsorção física nenhuma ligação é quebrada ou feita, e a natureza química do adsorvato é, portanto, inalterada. Enquanto na adsorção química, é esperada a formação de monocamada, na adsorção física é encontrada a formação de multicamada. Entretanto, num processo adsorvativo, geralmente, as propriedades de ambos aparecem.³⁶

2.5 Isotermas e cinéticas de adsorção

As isotermas de adsorção são úteis na determinação da capacidade de adsorção de um adsorvente, facilitando a avaliação do processo numa determinada aplicação e na seleção tanto do adsorvente mais adequado como das quantidades requeridas. Além disso, as isotermas desempenham um papel importante na construção de modelos para análise e descrição dos sistemas de adsorção, permitindo uma melhor avaliação teórica e interpretações termodinâmicas.¹¹

As isotermas de adsorção podem ser obtidas experimentalmente e são representadas de forma gráfica para um componente. Elas apresentam as concentrações de um determinado íon tanto na fase sólida quanto em solução num sistema em equilíbrio e a uma temperatura constante. Os modelos de isotermas mais utilizados para descrever os fenômenos de adsorção são as isotermas de Langmuir e Freundlich. O sucesso dos modelos propostos por Freundlich e Langmuir se deve à habilidade da adaptação de vários dados de adsorção e também refletem a simplicidade das equações das isotermas e a facilidade com que os parâmetros ajustáveis podem ser determinados. A isoterma de Langmuir é caracterizada por um patamar que indica a adsorção

em monocamada, inferida pelos sítios energeticamente idênticos. Já a isoterma de Freundlich por sua vez, descreve o equilíbrio em superfícies heterogêneas (superfícies amorfas) e por esta razão, não assume uma capacidade de adsorção em monocamada.³⁷

Os estágios consecutivos associados à adsorção de substâncias em solução por adsorventes são: primeiramente ocorre o transporte do adsorvato para a superfície externa do adsorvente; a segunda etapa é a difusão do adsorvato para dentro dos poros do adsorvente; e a terceira etapa é a adsorção do adsorvato na superfície interna do adsorvente. A velocidade de adsorção seria determinada em função da velocidade de adsorção mais lenta que governa inteiramente o processo de adsorção.³⁸ A remoção do adsorvato pelo adsorvente envolve etapas que transferem o soluto do corpo da solução para sítios específicos no interior das partículas, assim como etapas que ocorrem no próprio processo de adsorção. No caso da adsorção física, a própria adsorção pode ser considerada como uma etapa instantânea, e neste caso, a cinética é controlada principalmente pela resistência da transferência de massa. No caso de reações químicas, a própria cinética da reação pode interferir no controle da velocidade de adsorção.¹⁰

2.6 Aspectos importantes dos elementos cobre, cádmio, zinco e ferro

O mecanismo de toxicidade dos metais envolve freqüentemente a competição destes metais por sítios ativos normalmente ocupados por outros metais, que por sua vez fazem parte de moléculas de função essencial, como por exemplo as enzimas. Muitos dos metais existentes são cumulativos, pelo fato dos organismos vivos não eliminá-los com facilidade depois de absorvidos, provocando assim, uma série de complicações.^{39,40}

O cobre é um dos metais mais utilizados, principalmente nas indústrias elétricas, de galvanoplastia, de fertilizantes, em atividades de mineração, fundição e refino de metais, além de estar presente em pigmentos, fungicidas e pesticidas.^{4,41} É um metal largamente distribuído na natureza, sendo um nutriente essencial para o funcionamento de algumas enzimas no corpo humano em pequenas quantidades. Entretanto, a ingestão de quantidades elevadas do elemento que resultem em um nível de concentração superior a

1,3 mg por litro de sangue, é considerada prejudicial ao organismo humano. A toxicidade deste metal está relacionada com a capacidade que o elemento possui de catalisar a formação de radicais livres. Além dos distúrbios provocados na saúde dos seres humanos como febre, necrose hepática e de pele, anemia hemolítica, distúrbios respiratórios, erupções papulovesiculosas, danos capilares e depressão, o efeito nocivo mais pronunciado do excesso de cobre é a doença de Wilson, caracterizada pela falta de coordenação motora e deteriorização mental progressiva.^{42,43}

O cádmio ocorre naturalmente em minérios de zinco, cobre e chumbo, portanto, a contaminação da água ocorre principalmente através dos efluentes de indústrias metalúrgicas e de mineração. Os compostos de cádmio também são largamente utilizados em baterias, pigmentos, fertilizantes agrícolas e reatores nucleares.⁴⁴ Existem evidências de que o cádmio é carcinogênico através da inalação de ar e/ou fumaça contaminada com o metal, todavia, não há indícios de sua carcinogenicidade pela ingestão oral. O cádmio está presente na água nas formas tanto de íon livre como de complexos com ligantes orgânicos e inorgânicos, sendo que as formas complexadas de Cd(II) adsorvidas em vários materiais são menos tóxicas que os íons livres.⁴⁵ É um dos metais mais tóxicos para todos os sistemas vivos, conseqüentemente, a remoção do cádmio do meio ambiente tem sido considerada como de alta prioridade. O cádmio possui habilidade de se fixar intracelularmente através de ligações com proteínas de baixa massa molar, sendo que a sua acumulação no corpo humano ocorre principalmente no fígado e nos rins, acarretando sérios problemas de intoxicação. É comprovadamente um agente cancerígeno, teratogênico e pode causar danos ao sistema reprodutivo, produzindo também dores reumáticas, distúrbios metabólicos levando a osteoporose.⁴⁶

O zinco pode ter origem principalmente da metalurgia e reciclagem de chumbo. Esse elemento caracteriza-se pela sua alta resistência à corrosão, o que permite o seu emprego como revestimento protetor de vários produtos. Sua grande facilidade de combinação com outros metais permite o seu uso na fabricação de ligas, principalmente os latões e bronzes (ligas cobre-zinco) e as ligas zamac (zinco-alumínio-magnésio). Também é encontrado em inseticidas, pigmentos, anti-sépticos, medicamentos, adstringentes, combustão de madeira e de resíduos, produção de ferro e aço. No organismo humano, é essencial

para o bom funcionamento dos sistemas imunológico, digestivo e nervoso, controle do diabetes e os sentidos do gosto e do olfato. Mais de 300 enzimas no corpo humano necessitam do zinco para o seu correto metabolismo. Porém, podem ocorrer intoxicações com esse elemento provocando danos a saúde que incluem: sensações como paladar adocicado e secura na garganta, tosse, fraqueza, dor generalizada, arrepios, febre, náusea, vômitos, diarreia e pneumonia. A maior parte dos efeitos tóxicos do zinco relaciona-se à sua combinação com outros metais tóxicos e contaminação durante os processos de extração e concentração de zinco. As cinzas do metal depois de incineração nunca são completamente puras, podendo estar misturadas a outros metais como cádmio e mercúrio.⁴⁰

O ferro é um dos metais mais abundantes na natureza e é essencial para a maioria dos organismos. O corpo humano contém cerca de 4g de ferro, sendo que 60% do total está associado com a hemoglobina, facilitando o transporte do oxigênio. A nível celular, o ferro catalisa algumas reações, resultando na geração de radicais livres de oxigênio, particularmente o radical hidroxil, que potencialmente pode causar dano oxidativo celular.⁴⁷ O ferro é considerado contaminante secundário, que não oferece riscos à saúde humana, mas que acarreta vários problemas nos sistemas públicos de tratamento de água, assim como efeitos estéticos (cor, odor e sabor) e efeitos técnicos (riscos aos equipamentos de água ou interferência no tratamento de outros contaminantes primários).⁴⁸

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Este trabalho teve como objetivo a preparação e a caracterização de microesferas de quitosana reticuladas com glutaraldeído contendo os agentes quelantes alaranjado de xilenol e sulfoxina através de atomização por *spray drying*. Os novos adsorventes obtidos foram empregados em estudos de equilíbrio de adsorção dos íons metálicos Cu(II), Cd(II), Zn(II) e Fe(III) em solução aquosa.

3.2 Objetivos específicos

- ✓ Preparar novos adsorventes derivados da quitosana na forma de microesferas por *spray drying*;
- ✓ Caracterizar os novos adsorventes através de espectroscopia Raman, análise termogravimétrica (TG), análise em microscópio eletrônico de varredura e análise elementar por energia dispersiva de raios x (EDX);
- ✓ Estudar a dependência do pH na adsorção dos íons metálicos pelos adsorventes;
- ✓ Determinar o tempo necessário para o sistema alcançar o equilíbrio de adsorção, e avaliar o melhor modelo cinético para ajustar os dados experimentais;
- ✓ Determinar a capacidade máxima de adsorção dos íons metálicos pelos adsorventes empregando a isoterma de Langmuir;
- ✓ Realizar estudos de dessorção dos íons metálicos verificando a possibilidade de reutilização dos adsorventes;
- ✓ Verificar a seletividade dos adsorventes para os íons metálicos testados.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Reagentes e soluções

O biopolímero quitosana utilizado na preparação dos novos adsorventes foi adquirido da empresa Purifarma, São Paulo/SP – Brasil, apresentando grau de desacetilação de 90%. O agente quelante alaranjado de xilenol foi adquirido do grupo VETEC Química Fina LTDA e a sulfoxina foi adquirida da Sigma-Aldrich, Steinheim, Alemanha.

Para os ensaios de adsorção foram utilizadas soluções padrão de Cu(II) 10000 mgL⁻¹, Cd(II) 1000 mgL⁻¹, Zn(II) 1000 mgL⁻¹ e Fe(III) 1000 mgL⁻¹, preparadas a partir de diluição com água destilada de ampolas Titrisol® - Merck dos respectivos metais. As soluções de trabalho dos íons metálicos foram preparadas a partir de diluições apropriadas da solução estoque de cada metal com água destilada. Todos os demais reagentes utilizados nos experimentos são de grau analítico.

Uma solução tampão de ácido acético 0,1 mol L⁻¹ e acetato de sódio 0,1 molL⁻¹, foi utilizada para manter constante os pH 4,0, 5,0 e 6,0. Solução tampão tris (hidroximetil)-aminometano 0,1 mol L⁻¹ foi utilizada para os pH 7,0 e 8,0. Os pH 9,0 e 10,0 foram fixados com solução tampão de amônia e cloreto de amônio, ambos 0,1 mol L⁻¹.

Toda a vidraria usada nos experimentos foi lavada com detergente neutro, mantidas por 24 h em solução de ácido nítrico 30% (v/v) e lavadas com água destilada.

4.2 Instrumentação

A preparação dos novos adsorventes contendo os agentes quelantes alaranjado de xilenol e sulfoxina microencapsulados na quitosana obtidos via *spray drying* foi realizada utilizando o equipamento da marca Büchi modelo B-191, disponível no laboratório Quitech do Departamento de Química da UFSC.

Os espectros FT-Raman foram obtidos em um equipamento Bruker RFS/100 e excitados pela linha 1064 nm de um laser Nd-YAG, usando 100 mW de potência na amostra (pó compactado) e 128 scans. A resolução espectral empregada foi 4 cm^{-1} . Equipamento disponível no Laboratório de Espectroscopia Molecular da Universidade de São Paulo (LEM-IQUSP), São Paulo.

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento modelo TG-50 da Shimadzu, utilizando uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ na faixa de temperatura de 25 – 600 $^\circ\text{C}$, sob atmosfera de nitrogênio na razão $50,0 \text{ mL min}^{-1}$. Os parâmetros cinéticos foram determinados usando o software associado ao TG-50. Equipamento disponível no laboratório de Físico-Química do Departamento de Química da UFSC.

As análises elementares de microsonda de energia dispersiva de raios-x e análises morfológicas foram feitas no laboratório de Engenharia de Materiais da UFSC em um microscópio eletrônico de varredura da marca Philips modelo XL 30. As amostras foram metalizadas com uma fina camada de ouro em um metalizador P-S2 *Diod Sputtering System*.

As medidas de pH foram realizadas utilizando um pHmetro Micronal, modelo B-474, com eletrodo de referência de Ag/AgCl. Para filtrar as soluções nos ensaios de dessorção foi utilizado um microfiltro MFS, *Advantec*, U.S.A., empregando uma membrana com diâmetro de 47 mm e tamanho de poros menores que $0,45 \text{ }\mu\text{m}$, Schleicher & Schuell, F. Maia indústria e comércio Ltda. A centrifugação das soluções foi realizada empregando-se uma centrífuga Sigma, Laborzentrifugen 2-15, Germany. As massas dos adsorventes foram medidas em uma balança analítica de precisão Boeco BPB-31, Germany.

Para os experimentos de adsorção dos íons Cu(II), Cd(II), Zn(II) e Fe(III), foi utilizada uma incubadora mini-shaker com temperatura e agitação controlados da marca Marconi, modelo MA-832.

A concentração dos metais em meio aquoso foi determinada por espectrometria de absorção atômica em chama (F AAS), empregando um espectrômetro Varian, modelo SpectrAA 50 equipado com um atomizador de chama ar-acetileno e lâmpadas de cátodo oco HLA 4S para cada metal a ser analisado.

4.3 Metodologia

4.3.1 Preparação dos novos adsorventes por *spray drying*

Uma solução de 200 mL de QTS 1,0% (m/v) foi preparada com uma solução de ácido acético 5% (v/v). Posteriormente foi adicionado o agente quelante alaranjado de xilenol na razão de 5% (m/m) em relação à QTS, mantendo a solução sob agitação até atingir a homogeneidade. Juntamente a essa solução foi adicionado 3,0 mL de agente reticulante glutaraldeído concentrado para promover a reticulação dos grupamentos amino remanescentes.⁴⁹ Essa solução foi levada ao *spray drying*, Figura 7, para realizar a atomização originando o adsorvente QTS-AX-Ret na forma de microesferas, o qual apresentou uma intensa coloração vermelho tijolo. A preparação da QTS-SX-Ret foi feita da mesma forma, porém utilizando-se razão de 15% (m/m) de sulfoxina em relação à QTS, sendo que o material obtido apresentou uma cor verde musgo. As proporções dos agentes quelantes usadas na preparação dos adsorventes foram otimizadas pela variação das massas dos ligantes de 5 à 30% em relação a massa de QTS. Para a escolha da razão ótima levou-se em consideração: a total dissolução dos ligantes na solução de quitosana preparada com ácido acético (antes da reticulação e secagem) e a mínima perda dos agentes quelantes microencapsulados na quitosana, testados em solução ácida (pH = 4,0) e básica (pH = 10,0), depois da reticulação e secagem do material por *spray drying*, avaliados visualmente depois de centrifugação, pois a cor dos ligantes é um tanto intensa em solução aquosa.

Os parâmetros experimentais ajustados durante a atomização dos adsorventes QTS-AX-Ret e QTS-SX-Ret por *spray drying* foram: temperatura de entrada do ar 180 °C, temperatura de saída 85 °C, taxa de aspiração 100%, taxa de atomização 6% e fluxo de ar 500 NL/h. As mesmas condições foram utilizadas na preparação das microesferas de quitosana reticuladas com glutaraldeído (QTS-Ret), sem os agentes complexantes, a qual apresentou coloração marron claro.

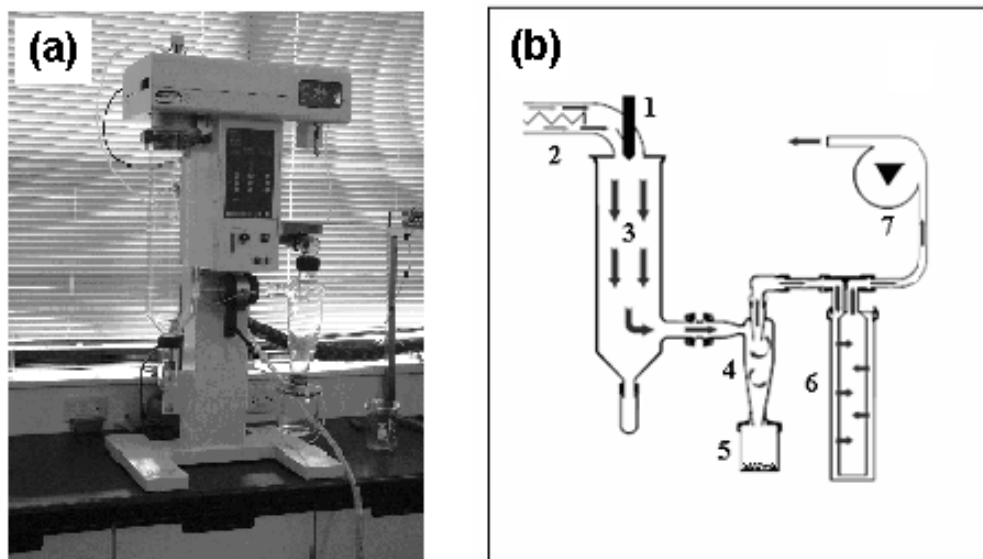


Figura 7. (a) Foto do equipamento *spray drying*, modelo B-191 da Büchi; (b) esquema ilustrativo mostrando o sentido do fluxo de ar aquecido para secagem da amostra e as partes do aparelho: 1- bico de duplo fluido, operado por ar comprimido para dispersar a solução em finas partículas; 2- aquecimento elétrico do meio de secagem; 3- câmara de secagem; 4- separação das partículas no ciclone; 5- coletor das micropartículas da amostra; 6- filtro de saída para remover as partículas mais finas; 7- bomba de vácuo para geração do fluxo.

4.3.2 Experimentos de adsorção

Todos os experimentos de adsorção empregando os adsorventes QTS-AX-Ret, QTS-SX-Ret e QTS-Ret, foram realizados em banho termostaticado à 25 °C e mantidos sob agitação de 2 00 rpm. Após a separação dos adsorventes da solução por centrifugação à 3000 rpm por 5 minutos, alíquotas foram retiradas do sobrenadante, diluídas em balões volumétricos e as concentrações dos metais foram determinadas por F AAS. Nas determinações dos elementos por F AAS foi usado gás acetileno como combustível e ar comprimido como oxidante. Foram usadas estequiometria da chama oxidante e uma taxa de aspiração de 7,0 mL min⁻¹. Os valores dos parâmetros instrumentais usados nas determinações estão mostrados na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros utilizados nas determinações de Cu(II), Cd(II), Zn(II) e Fe(III) por espectrometria de absorção atômica em chama.

Parâmetro	Cu(II)	Cd(II)	Zn(II)	Fe(III)
Comprimento de onda (nm)	324,8	228,8	213,9	248,3
Largura da fenda espectral (nm)	0,5	0,5	1,0	0,2
Corrente da lâmpada (mA)	4,0	4,0	5,0	5,0
Concentração característica (mg L ⁻¹)	0,033	0,014	0,007	0,056
Faixa de calibração (mg L ⁻¹)	0,5 – 3,0	0,2 – 1,2	0,1 – 0,4	0,4 – 2,0
Coefficiente de correlação	0,999	0,999	0,999	0,999

4.3.2.1 Dependência do pH na adsorção

Os estudos da dependência do pH na adsorção dos íons metálicos pelos adsorventes foram realizados individualmente empregando 50 mL de solução 20 mg L⁻¹ dos íons metálicos e 30 mg de adsorvente. O pH da solução foi ajustado com solução tampão variando de pH 4 à 10 e o sistema mantido sob agitação durante 24 horas. Posteriormente alíquotas das soluções foram colocadas em *ependorf* e centrifugadas. As concentrações dos íons metálicos no sobrenadante foram determinadas por F AAS.

4.3.2.2 Cinéticas de adsorção

Os ensaios cinéticos de adsorção dos íons metálicos pelos adsorventes foram realizados individualmente empregando 200 mL de solução com concentração 100 mg L^{-1} de íon metálico no pH previamente selecionado no estudo do efeito do pH, em um *erlenmeyer* fechado contendo 100 mg do adsorvente. Após períodos de tempo pré-estabelecidos alíquotas de $400 \mu\text{L}$ foram retiradas da solução depois da decantação do adsorvente e colocadas em *ependorf* para separação de micropartículas de adsorvente remanescentes na solução por centrifugação. Alíquotas do sobrenadante foram retiradas e diluídas em balões volumétricos para as determinações das concentrações dos metais por F AAS.

4.3.2.3 Isotermas de adsorção

Os experimentos de equilíbrio de adsorção dos íons metálicos pelos adsorventes foram feitos individualmente empregando 50 mL de solução com diferentes concentrações de íon metálico no pH previamente selecionado para a adsorção de cada metal, em *erlenmeyers* fechados contendo 50 mg do adsorvente. O sistema permaneceu sob agitação contínua durante o tempo necessário para atingir o equilíbrio. Posteriormente alíquotas das soluções foram colocadas em *ependorf* e centrifugadas. As concentrações dos íons metálicos no sobrenadante foram determinadas por F AAS.

4.3.2.4 Ensaios de dessorção

Os experimentos de dessorção foram realizados individualmente em *erlenmeyers* de 50 mL utilizando 20 mL de solução de metal com concentração de 10 mg L^{-1} e massas de adsorvente de 50 mg. Como dessorventes foram usados 20 mL de solução de EDTA $0,01$ e $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Primeiramente as soluções de metal e as massas dos adsorventes foram colocadas em contato

por 12 horas. Após esse período as soluções foram filtradas e lavadas utilizando um filtro de membranas, até o volume final de 100 mL e a concentração de metal na solução de lavagem foi determinada por F AAS, determinando-se a quantidade de metal adsorvida. As massas dos adsorventes carregados com os metais foram colocadas em *erlenmeyers*, nos quais foram adicionados solução de EDTA 0,01 ou 0,10 mol L⁻¹, mantidos sob contato por 2 horas. Posteriormente alíquotas das soluções foram colocadas em *ependorf* e centrifugadas. As concentrações dos íons metálicos dessorvidos presentes no sobrenadante foram determinadas por F AAS.

4.3.2.5 Ensaios de seletividade

Os estudos de seletividade de adsorção foram feitos sem e com correção do pH da solução, empregando diferentes combinações dos metais em solução. Nestes ensaios foram usados 50 mL de solução com concentração de metal 10 mg L⁻¹ e 50 mg de material adsorvente. Nos experimentos com correção do pH foram usados 25 mL de solução tamponante, a mesma previamente selecionada no efeito do pH de adsorção e agitação durante o tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção. Posteriormente alíquotas das soluções foram colocadas em *ependorf* e centrifugadas. As concentrações dos íons metálicos no sobrenadante foram determinadas por F AAS. Os ensaios com correção do pH foram feitos para todos os metais mencionados, exceto para o Zn(II) devido a baixa capacidade de adsorção desse elemento pelos adsorventes.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos novos adsorventes

A caracterização dos novos adsorventes QTS-AX-Ret e QTS-SX-Ret, obtidos por *spray drying*, foi realizada por meio de análises de FT-Raman, TG, MEV e EDX. Na Figura 8 estão apresentadas as estruturas propostas para a interação da quitosana com os agentes complexantes antes da reticulação com glutaraldeído.

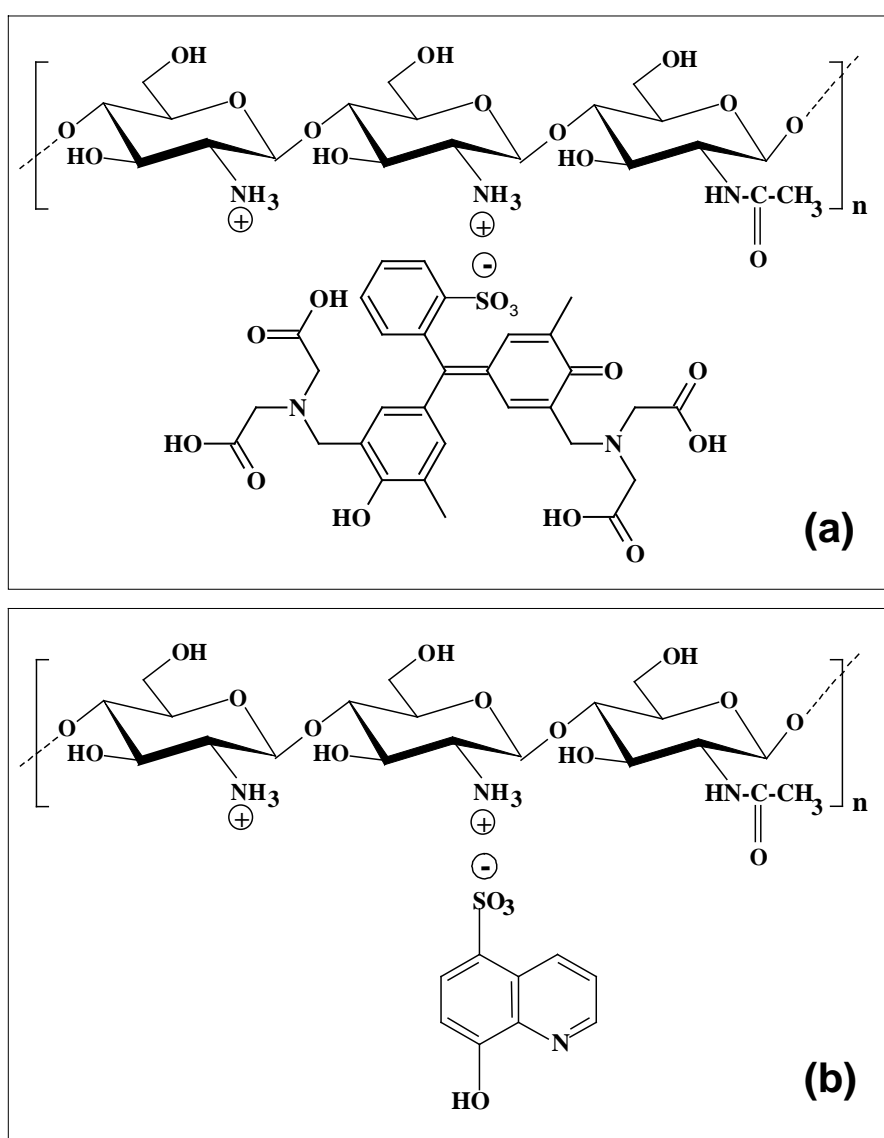


Figura 8. Estrutura proposta para a interação da quitosana com o alarjando de xilenol (a) e com a sulfoxina (b), antes da reticulação com glutaraldeído.

5.1.1 Análise de Raman

A Figura 9 ilustra os espectros de FT-Raman da quitosana pura (QTS), da quitosana reticulada (QTS-Ret), do alaranjado de xilenol (AX), da sulfoxina (SX), dos novos adsorventes reticulados (QTS-AX-Ret e QTS-SX-Ret), e não reticulados (QTS-AX e QTS-SX).

A caracterização da microencapsulação do AX na QTS por FT-Raman permitiu verificar no espectro da QTS-AX (d), que a maior parte das bandas pertencem ao AX (b), especialmente as bandas 1144 e 1344 cm^{-1} , referentes a estiramentos do grupo SO_2 presente na estrutura molecular do AX. Outra banda que prova a presença do AX microencapsulado na QTS é a intensa banda em 455 cm^{-1} característica do AX, banda essa que não aparece no espectro da QTS (a) e nem da QTS-Ret (h), mas está presente nos espectros da QTS-AX-Ret (c) e QTS-AX (d). Este comportamento já foi observado em sistemas similares e é característico de substâncias moleculares que possuem anéis aromáticos os quais são fortes dispersores de luz, além do fato da quitosana ser um fraco dispersor.⁵⁰ Os ligeiros deslocamentos nos comprimentos de onda do Raman apontam para uma interação efetiva entre o quelante AX e a QTS.

A técnica espectroscópica de FT-Raman também foi empregada para caracterizar a microencapsulação do agente complexante SX na QTS. Com a interpretação dos resultados pode-se perceber que no espectro da QTS-SX-Ret a maior parte das bandas refere-se ao agente reticulante glutaraldeído. As semelhanças entre os espectros da QTS-Ret e QTS-SX-Ret indicam que as bandas observadas nestes espectros são atribuídas principalmente ao reticulante. Observando-se o conjunto de bandas: 1649, 1629, 1579, 1032 cm^{-1} (f) (a última não deve ser confundida com a banda forte da SX em 1041 cm^{-1} (e)) pode-se notar que estão intimamente relacionadas às bandas espectrais da QTS-Ret 1647, 1630, 1585 e 1031 cm^{-1} .⁵¹ Entretanto, uma inspeção mais minuciosa no espectro Raman da QTS-SX-Ret revela que a banda em 1367 cm^{-1} pode ser atribuída à molécula SX, devido à banda em 1377 cm^{-1} da QTS-Ret não ser tão forte como a banda em 1381 cm^{-1} da SX. As alterações nas posições das frequências Raman indicam uma efetiva interação entre a SX e a QTS. As bandas fracas em 727 e 686 cm^{-1} , relacionadas aos

mesmos valores de freqüências presentes no espectro da SX, também podem ser observados no espectro da QTS-SX-Ret, sugerindo a presença do agente quelante microencapsulado no polímero.

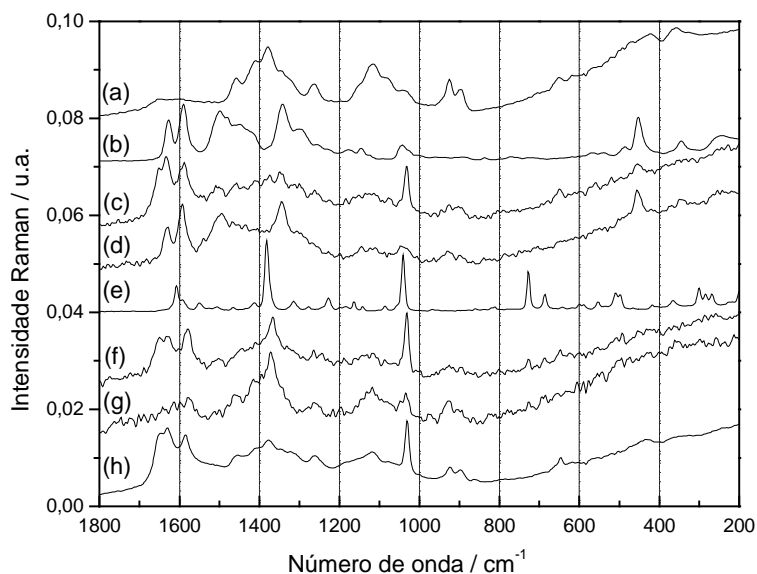


Figura 9. Espectros de FT-Raman das amostras: (a) QTS, (b) AX, (c) QTS-AX-Ret, (d) QTS-AX, (e) SX, (f) QTS-SX-Ret, (g) QTS-SX e (h) QTS-Ret.

5.1.2 Análise termogravimétrica

A Figura 10 ilustra as curvas termogravimétricas (TG) e suas derivadas (DTG), da QTS, da QTS-Ret, do AX, da SX, e dos novos adsorventes QTS-AX-Ret e QTS-SX-Ret. A análise das curvas de TG para os seis compostos revela que os picos de perda de massa até a temperatura de 150 °C são referentes à perda de água de hidratação ou de cristalização.⁵²⁻⁵⁴

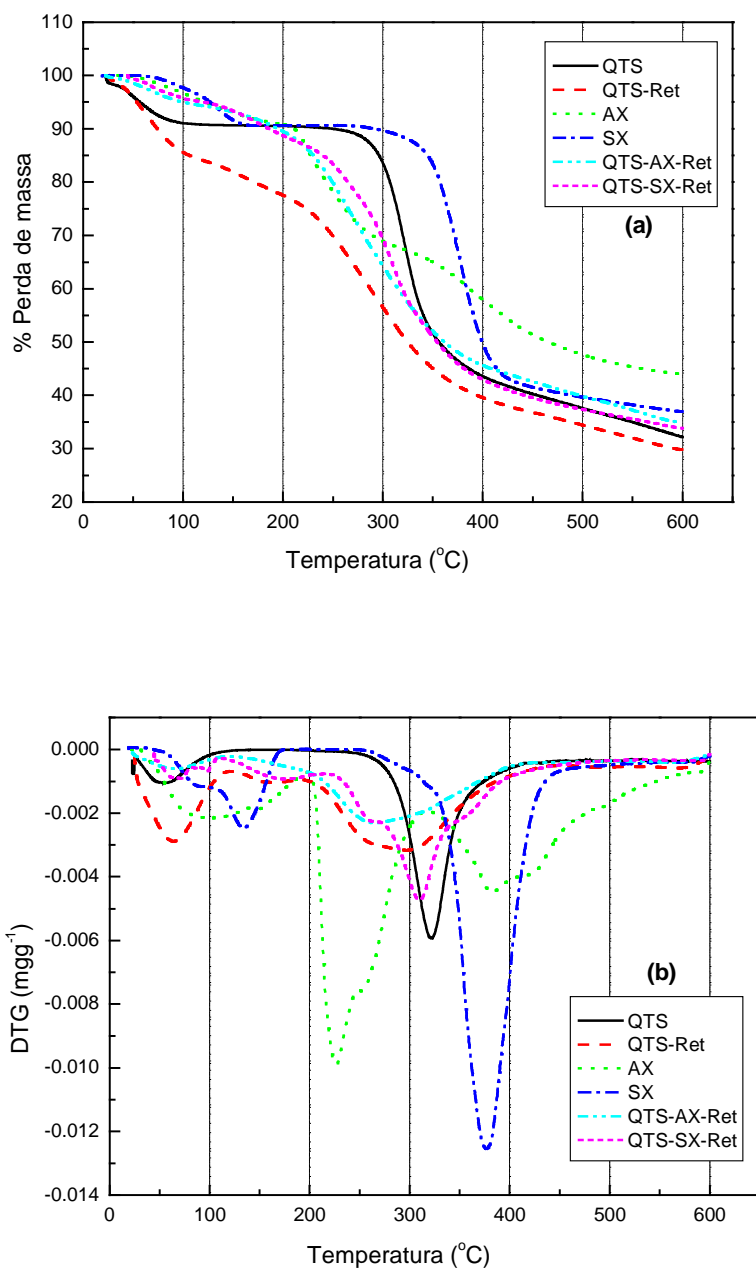


Figura 10. Curvas termogravimétricas da quitosana (QTS), quitosana reticulada com glutaraldeído (QTS-Ret), alaranjado de xilenol (AX), sulfoxina (SX), alaranjado de xilenol microencapsulado por *spray drying* na quitosana e reticulado (QTS-AX-Ret) e sulfoxina microencapsulada por *spray drying* na quitosana e reticulado (QTS-SX-Ret): (a) TG e (b) DTG.

A análise dos parâmetros termogravimétricos dos compostos, Tabela 4, permitiu verificar que o decréscimo da estabilidade térmica da QTS-Ret em relação à QTS pode ser explicado pela diminuição das interações intermoleculares por ligações de hidrogênio existentes na QTS pura, provocado

pela reticulação com glutaraldeído. Da mesma forma, o decréscimo da estabilidade térmica da QTS-AX-Ret em relação à QTS e QTS-Ret, pode ser atribuído as interações iônicas entre os grupos NH_3^+ do polímero e os grupos SO_3^- do agente complexante e a diminuição das interações intermoleculares por ligações de hidrogênio, uma vez que a molécula do AX ocupa um grande espaço entre as cadeias do polímero, provocando possivelmente o enfraquecimento das tensões coesivas das moléculas na cadeia polimérica.

Por outro lado, foi observado um aumento da estabilidade térmica da QTS-SX-Ret em relação à QTS-Ret, que pode ser atribuído ao menor tamanho da SX em relação ao AX, permitindo uma maior aproximação entre as cadeias poliméricas, facilitando as ligações de hidrogênio dos grupos piridínico e fenólico, presentes na estrutura do SX, com os grupos OH e amino remanescentes da QTS depois da reticulação.

Tabela 4. Parâmetros termogravimétricos para a degradação térmica da quitosana (QTS), da quitosana reticulada (QTS-Ret), e dos novos adsorventes QTS-AX-Ret e QTS-SX-Ret.

Amostra	T_i^a (°C)	$T_{Max.}^b$ (°C)	% perda de massa (m/m)
QTS	295	321	67
QTS-Ret	220	297	48
QTS-AX-Ret	203	265	59
QTS-SX-Ret	264	310	53

^a Temperatura inicial de degradação.

^b Temperatura de máxima velocidade de degradação.

5.1.3 Análise morfológica e elementar

As microscopias eletrônicas de varredura foram feitas com aproximação de 2000 vezes para a quitosana (QTS), para quitosana reticulada com glutaraldeído (QTS-Ret), para o alaranjado de xilenol microencapsulado na quitosana reticulada (QTS-AX-Ret) e não reticulada (QTS-AX), para a sulfoxina microencapsulada na quitosana reticulada (QTS-SX-Ret) e não reticulada (QTS-SX). Para a QTS e QTS-Ret o MEV também foi realizado com aproximação de 8000 vezes.

As análises de MEV, Figura 11, revelaram que todas as amostras obtidas por *spray drying* apresentaram forma de microesferas, sendo que para as amostras reticuladas com glutaraldeído foram observados melhor esfericidade e superfícies mais lisas do que as microesferas de QTS. Além disso, a reticulação promoveu um menor grau de aglomeração das microesferas, o que confere uma maior homogeneidade da amostra, fator importante principalmente quando se trata da aplicação de adsorventes em sistemas de pré-concentração sólido/líquido.

A análise das microesferas dos novos adsorventes QTS-AX-Ret e QTS-SX-Ret mostrou que estas apresentaram uma superfície sem fissuras ou porosidade aparente, perfeitamente esférica, lisa e uniforme, com forma semelhante às microesferas de QTS-Ret. Com relação ao tamanho das microesferas de QTS-AX-Ret e QTS-SX-Ret obtidas, observou-se que a maioria situava-se entre 1,55 - 8,28 e 1,41 - 8,35 μm , respectivamente, constituindo-se em amostras com uniformidade similar às microesferas de QTS-Ret, as quais apresentaram tamanho variando de 1,48 a 6,26 μm .

Portanto, as microesferas obtidas pela microencapsulação do AX e da SX na quitosana, seguida de reticulação com glutaraldeído, não evidenciaram alterações significativas nas características morfológicas das microesferas, quando comparadas com as microesferas de QTS-Ret.

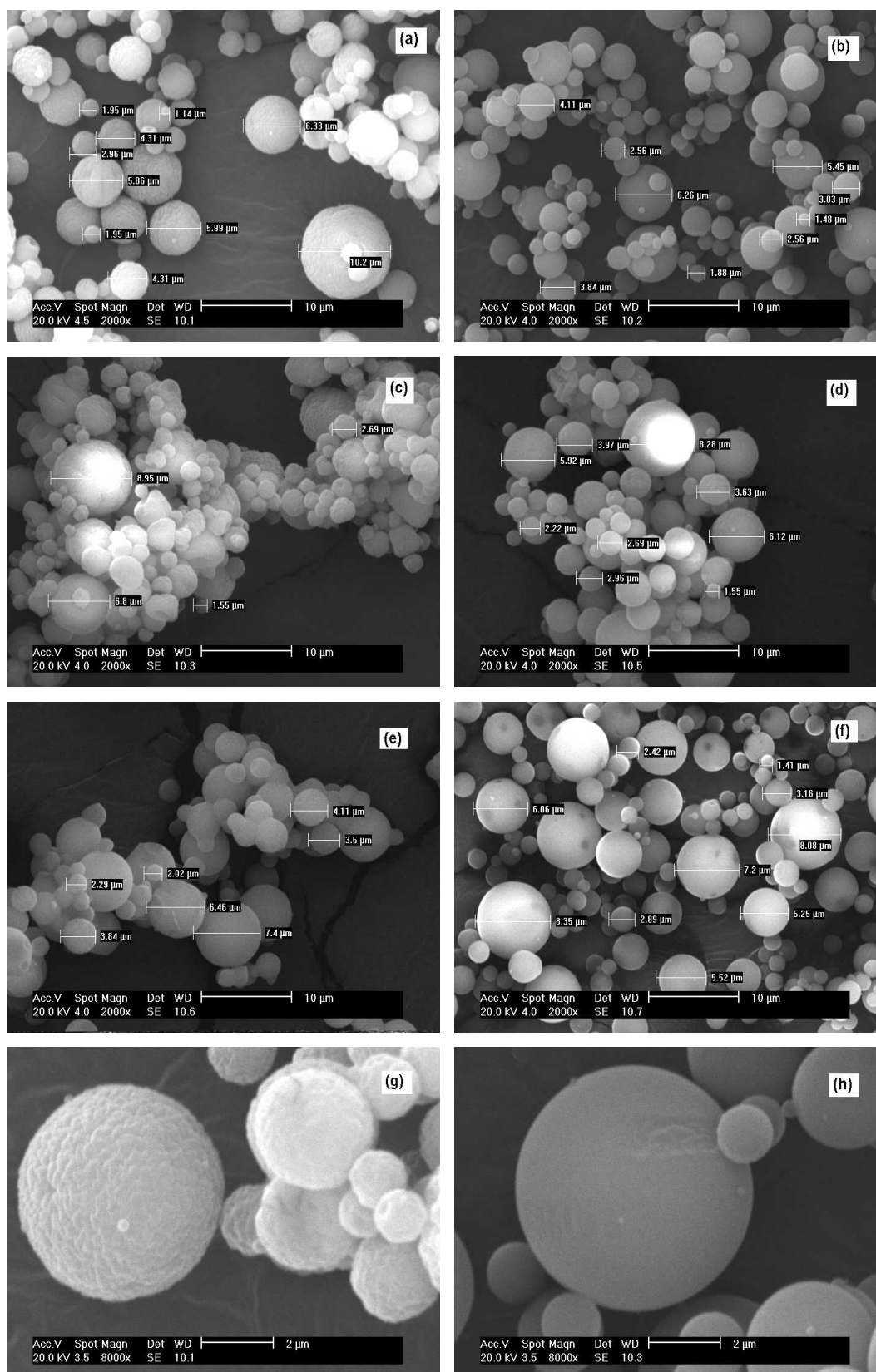


Figura 11. Microscopia eletrônica de varredura das microesferas com aproximação de 2000 vezes: (a) quitosana, (b) quitosana reticulada com glutaraldeído, (c) QTS-AX, não reticulada, (d) QTS-AX-Ret, (e) QTS-SX, não reticulada, (f) QTS-SX-Ret e com aproximação de 8000 vezes: (g) quitosana sem reticulação, (h) quitosana reticulada com glutaraldeído.

A técnica de EDX é uma técnica de análise elementar semi-quantitativa que permite a comparação das massas dos elementos selecionados no software que acompanha o equipamento com a massa de amostra correspondente a uma área selecionada da partícula. Dentre todos os elementos que constituem a estrutura dos novos adsorventes QTS-AX-Ret e QTS-SX-Ret, foram selecionados para análise apenas os elementos carbono, oxigênio e enxofre, e para o QTS-AX-Ret também o sódio.

A análise semi-quantitativa de EDX, Tabela 5, revelou 0,8 e 2,4% de porcentagem em massa de enxofre nos adsorventes QTS-AX-Ret e QTS-SX-Ret, respectivamente. Através da microanálise de raio-x de enxofre foi possível confirmar a presença de AX e SX nos respectivos adsorventes, uma vez que esse elemento compõe exclusivamente a estrutura de ambos agentes complexantes microencapsulados na quitosana.

Tabela 5. Valores das porcentagens em massa dos elementos carbono, oxigênio, sódio e enxofre, nas amostras QTS-AX-Ret e QTS-SX-Ret, obtidas por análise elementar de energia dispersiva de raio-x.

Amostra	Carbono (% m/m)	Oxigênio (% m/m)	Sódio (% m/m)	Enxofre (% m/m)
QTS-AX-Ret	75,8	19,5	3,9	0,8
QTS-SX-Ret	72,0	25,6	-	2,4

5.2 Estudos de adsorção de Cu(II), Cd(II), Zn(II) e Fe(III) pelos novos adsorventes QTS-AX-Ret e QTS-SX-Ret

5.2.1 Dependência do pH na adsorção

O efeito do pH na adsorção dos íons Cu(II), Cd(II) e Zn(II) pela QTS-AX-Ret e QTS-SX-Ret está representado na Figura 12. A quantidade adsorvida (q) de cada metal foi obtida a partir da diferença entre as concentrações inicial (C_0) e final (C_f) do metal em solução, pela massa do adsorvente usado e pelo volume de solução, de acordo com a equação 1.

$$q = \frac{C_0 - C_f}{m(g)} \times V(L) \quad (1)$$

A análise dos resultados possibilitou constatar que a adsorção de íons Cu(II), Cd(II) e Zn(II) pela QTS-AX-Ret, aumenta com o aumento do pH da solução até o valor máximo de 6,0, 10,0 e 8,0, respectivamente. Em pH ácido a diminuição da adsorção pode ser atribuída à protonação dos grupos carboxilatos do AX microencapsulado na quitosana. Portanto, em pH mais ácidos existe uma competição entre os prótons e os íons metálicos pelos sítios de adsorção.

Do mesmo modo, a adsorção dos íons pela QTS-SX-Ret aumenta com o aumento do pH da solução até o valor máximo de 6,0 para o Cu(II) e 8,0 para o Cd(II) e Zn(II). Em pH ácidos o decréscimo da adsorção pode ser atribuído ao aumento na força iônica da solução e a protonação dos sítios de complexação do SX e dos grupos amino remanescentes da quitosana, uma vez que o agente complexante SX apresenta constantes de acidez referentes ao nitrogênio piridínico e ao grupamento fenólico.^{24,55}

Em pH muito alcalinos as soluções foram tamponadas com agentes complexantes auxiliares a fim de evitar a precipitação dos íons metálicos na forma de hidróxidos. Porém, os compostos presentes nas soluções tampão podem formar complexos com metais provocando uma inibição na adsorção dos íons pelo adsorvente o que comprova a diminuição na adsorção observada em pH muito altos nos casos da adsorção de Cu(II) e Zn(II) por ambos os adsorventes e na adsorção de Cd(II) pela QTS-SX-Ret.

Outra justificativa que pode contribuir para justificar as variações na adsorção dos metais pelos adsorventes em função do pH da solução é a correlação da distribuição de cargas dos metais e dos ligantes. Na Figura 13 está apresentada a distribuição de cargas dos metais Cu(II), Cd(II), Zn(II) e dos ligantes AX e SX. No caso do AX em pH 0,0 a carga do ligante é neutra e a partir deste pH vai ficando negativa até atingir uma carga -4 em pH acima de 7,0. Enquanto isso, em pH mais ácidos a carga dos metais é de +2 e começa a diminuir a partir do pH 7,0. Assim, correlacionado-se o resultado do efeito do pH na adsorção com a distribuição de cargas, pode-se observar que a maior

interação entre o AX e os metais ocorre em pH acima de 4,0, onde o ligante apresenta carga -3. Isso ocorre devido a atração eletrostática dos metais pelo ligante ser favorecida pela relação entre as cargas de ambos em função do aumento do pH da solução. Para o SX até o pH 3,0 a carga do ligante é positiva, o que favorece a repulsão eletrostática dos metais. A partir deste pH a carga do ligante começa a diminuir atingindo a neutralidade em pH 5,0, permanecendo assim até pH 7,0. Nesta faixa de pH em que a carga do SX é neutra observou-se um aumento na adsorção dos metais pelo ligante com o aumento do potencial hidrogeniônico da solução, provavelmente favorecido pela carga do SX que propiciou uma maior atração eletrostática dos metais. A redução na adsorção dos metais pelos ligantes em pH muito elevados pode ser relacionada à formação de hidroxocomplexos que são favorecidos pela diminuição da carga dos metais. Todas as discussões realizadas sobre distribuição de cargas foram feitas supondo que a adsorção dos metais esteja ocorrendo exclusivamente pelos sítios de adsorção dos ligantes AX e SX.

O pH ótimo de adsorção de Cd(II) e Zn(II) pela QTS-AX-Ret foi 10,0 e 8,0, respectivamente, porém optou-se pela realização dos ensaios de equilíbrio, cinéticas e isotermas de adsorção de Cd(II) e Zn(II), em pH 8,0 e 7,0, respectivamente, em função da diferença na adsorção ser pequena em relação aos pH ótimos e também para minimizar a formação de hidroxocomplexos. Da mesma forma, apesar de o pH ótimo de adsorção de Cd(II) e Zn(II) pela QTS-SX-Ret ter sido 8,0, optou-se por realizar os ensaios cinéticos e de equilíbrio de adsorção de Cd(II) e Zn(II), em pH 7,0, pelas mesmas razões mencionadas no caso do QTS-AX-Ret.

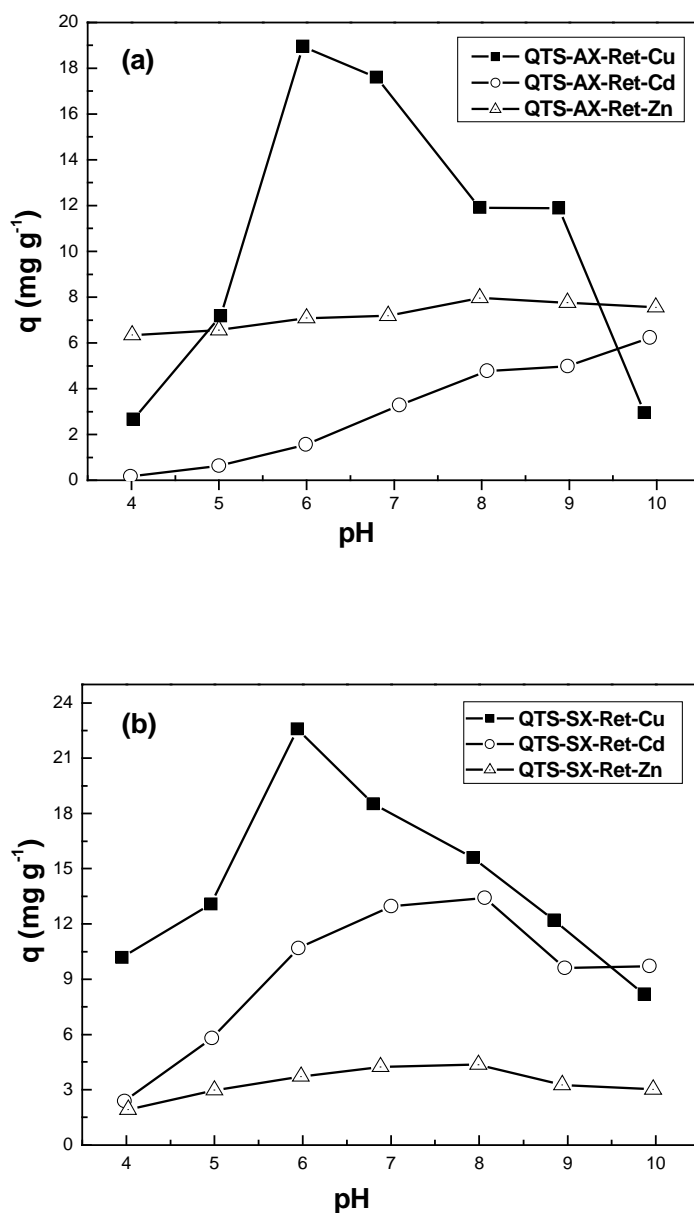


Figura 12. Quantidade de Cu(II), Cd(II) e Zn(II) adsorvidos pela QTS-AX-Ret (a) e QTS-SX-Ret (b), em diferentes pH à 25 °C, usando 30 mg de adsorvente, 50 mL de solução 20 mg L⁻¹ de íon metálico em experimentos distintos, tempo de contato 24 horas e velocidade de agitação 200 rpm.

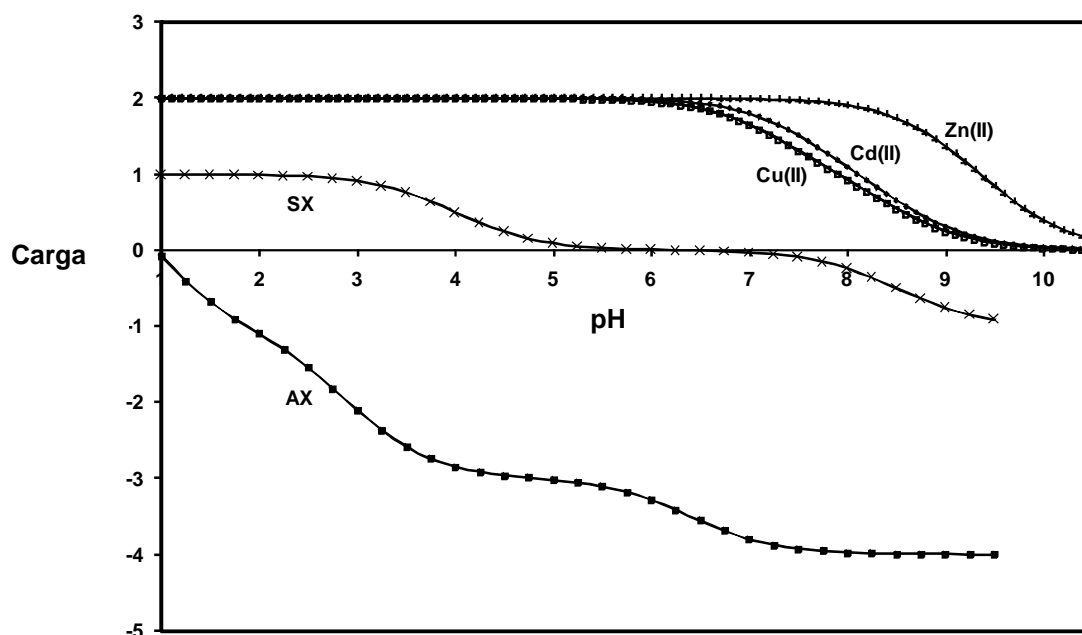
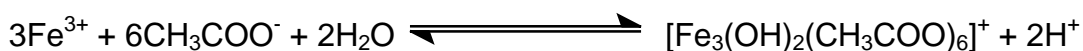


Figura 13. Distribuição de cargas dos metais Cu(II) ($pK_{a1}=7,3$ e $pK_{a2}=8,5$), Cd(II) ($pK_{a1}=7,6$ e $pK_{a2}=8,6$) e Zn(II) ($pK_{a1}=9,0$ e $pK_{a2}=9,7$) e dos ligantes AX e SX.

O efeito do pH na adsorção de Fe(III) pelos adsorventes não foi realizado uma vez que esse cátion é muito ácido e necessita de maior acidez para a sua estabilização em meio aquoso. Além disso, em valores de pH acima de 2, ocorre a precipitação do ferro na forma de hidróxido Fe(OH)₃. Porém, o Fe(III) forma um complexo com acetato de sódio em meio aquoso, de coloração marrom-avermelhado de acordo com a equação química abaixo:



onde a reação é conduzida à um equilíbrio, porque forma um ácido forte que decompõe o complexo. Se o reagente for adicionado em excesso, o acetato de sódio atua como tampão e a reação torna-se completa.⁵⁶

Sendo assim, para a realização dos posteriores estudos de equilíbrio de adsorção de Fe(III) pelos adsorventes QTS-AX-Ret e QTS-SX-Ret, ajustou-se o pH da solução aquosa com acetato de sódio para 4,5 na cinética e para a faixa 4,5-5,5, na isoterma. Isto foi feito a fim de controlar o pH da solução e

permitir uma maior elevação do pH para evitar possíveis problemas de dissolução dos adsorventes, haja visto a elevada acidez desse íon em solução, e garantir a não precipitação do metal em solução pela complexação com acetato.

5.2.2 Cinéticas de adsorção

A Figura 14 ilustra a variação da concentração de íon metálico (C_t/C_0) na solução em função do tempo de adsorção. C_t e C_0 são as concentrações do metal no tempo t e a concentração inicial, respectivamente. A curva cinética de adsorção de Cu(II), Cd(II) e Fe(III) pela QTS-AX-Ret, demonstrou ser mais rápida nas primeiras horas do que para a adsorção de Zn(II), atingindo o equilíbrio de adsorção em aproximadamente 10 horas. Enquanto isso, na curva cinética de adsorção dos íons metálicos pela QTS-SX-Ret observou-se um perfil cinético mais lento para o Cu(II), cerca de 24 horas, em relação a adsorção de Cd(II), Zn(II) e Fe(III), os quais atingiram o equilíbrio de adsorção em menos de 13 horas.

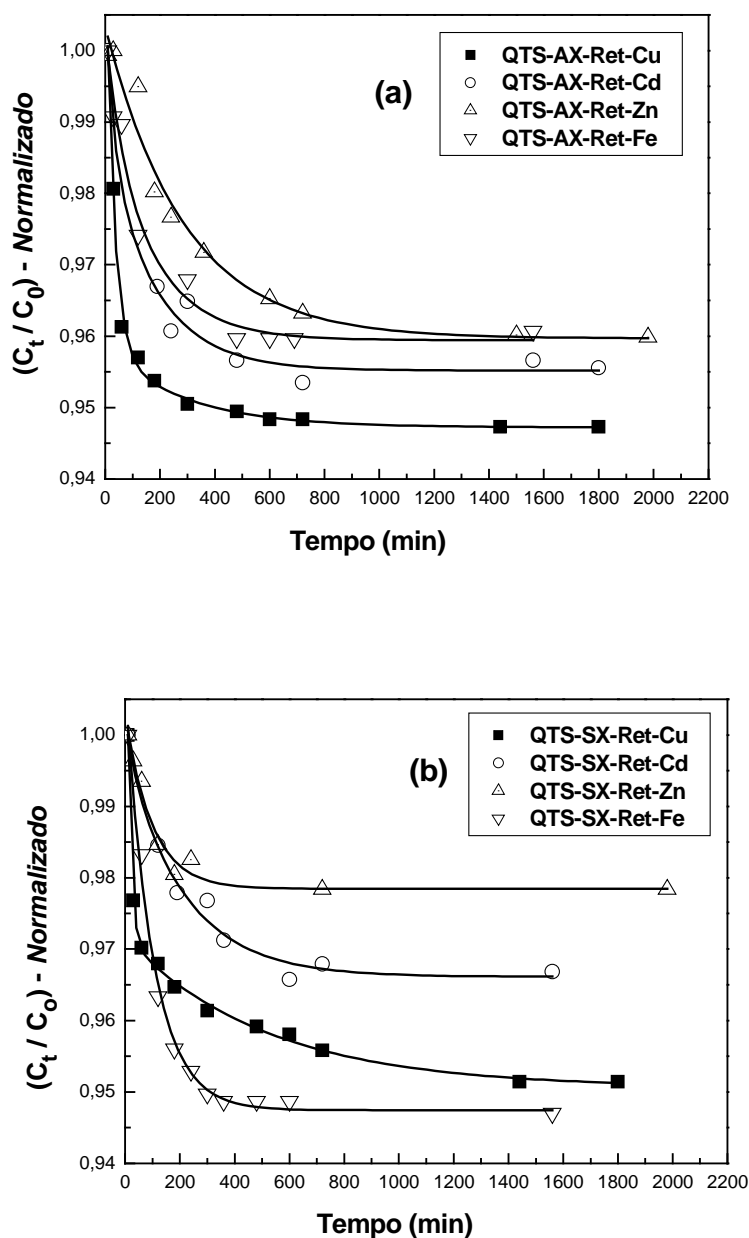


Figura 14. Variação da concentração de Cu(II), Cd(II), Zn(II) e Fe(III) adsorvidos pela QTS-AX-Ret (a) e QTS-SX-Ret (b) em função do tempo à 25 °C, usando 100 mg de adsorvente, 200 mL de solução de 100 mg L⁻¹ de íon metálico e velocidade de agitação 200 rpm. O pH da solução para a cinética de adsorção de Cu(II) foi de 6,0, para o Zn(II) de 7,0, para o Fe(III) 4,5, para ambos os adsorventes, e para o Cd(II) foi de 8,0 e 7,0, respectivamente, para QTS-AX-Ret e QTS-SX-Ret.

Para elucidar o mecanismo cinético que rege o processo de adsorção, os dados cinéticos foram testados com os modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem e difusão intrapartícula, sendo que a

validade desses modelos pode ser interpretada pela linearidade dos gráficos $\log(q_e - q_t)$ vs. t , (t/q_t) vs. t e q_t vs. $t^{1/2}$, respectivamente.⁵⁷ Uma boa correlação dos dados cinéticos determinados justifica o mecanismo de adsorção do íon metálico na fase sólida.

A equação de pseudo primeira-ordem⁵⁷ está representada pela equação 2:

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} \cdot t \quad (2)$$

onde k_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade da adsorção de pseudo-primeira ordem; q_t é a quantidade adsorvida no tempo t (min), e q_e denota a quantidade adsorvida no equilíbrio, ambas em mg g^{-1} . O gráfico de $\log (q_e - q_t)$ em função de t fornece os valores de k_1 e q_e .

A equação de pseudo segunda-ordem⁵⁷ baseada na capacidade de adsorção no equilíbrio, pode ser expressa pela equação 3:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (3)$$

onde k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a constante de velocidade de adsorção de pseudo segunda-ordem. A partir do intercepto e da inclinação da reta do gráfico (t/q_t) em função de t , k_2 e q_e podem ser obtidos.

O modelo cinético de difusão intrapartícula⁵⁷ consiste em um modelo simples no qual a velocidade de difusão intrapartícula pode ser obtida pela linearização da curva representada pela equação 4:

$$q_t = k \cdot t^{1/2} \quad (4)$$

Com base nas equações lineares e os respectivos coeficientes de correlação obtidos, Tabela 6, a equação de pseudo segunda-ordem, baseada na capacidade de adsorção no equilíbrio, em todos os casos foi a que

promoveu o melhor ajuste dos dados experimentais ($R^2=0,999$) dentre os três modelos cinéticos testados, evidenciando uma quimiossorção como etapa determinante do mecanismo de adsorção e não uma transferência de massa em solução. Assim, a velocidade de adsorção é dependente da quantidade do íon na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvido no equilíbrio. Na Figura 15 estão ilustradas as linearizações obtidas através da equação de pseudo segunda-ordem para a adsorção dos íons metálicos por ambos os adsorventes.

Tabela 6. Equações lineares e respectivos coeficientes de correlação para três modelos cinéticos testados na adsorção de Cu(II), Cd(II), Zn(II) e Fe(III) pela QTS-SX-Ret e QTS-SX-Ret.

Modelo cinético	Cu(II)	Cd(II)	Zn(II)	Fe(III)	
	Y=A+BX (R ²)	Y=A+BX (R ²)	Y=A+BX (R ²)	Y=A+BX (R ²)	
QTS-AX-Ret	Pse.1 ^a	Y=0,7593-0,0022X	Y=-0,4-6x10 ⁻⁴ X	Y=0,152-0,001X	Y=0,91-0,004X
	Ordem	(0,931)	(0,811)	(0,981)	(0,973)
	Pse. 2 ^a	Y=0,3371+0,0341X	Y=6,18+0,263X	Y=33,9+0,3492X	Y=1,61+0,073X
	Ordem	(0,999)	(0,999)	(0,999)	(0,999)
	Dif. Intra.	Y=22,44+0,2154X (0,725)	Y=3,18+0,015X (0,711)	Y=1,3+0,034X (0,838)	Y=7,16+0,023X (0,966)
QTS-SX-Ret	Pse. 1 ^a	Y=0,824-0,001X	Y=0,261-0,002X	Y=0,082-0,004X	Y=1,04-0,005X
	Ordem	(0,978)	(0,991)	(0,861)	(0,977)
	Pse. 2 ^a	Y=0,396+0,028X	Y=2,94+0,158X	Y=4,68+0,311X	Y=1,24+0,055X
	Ordem	(0,999)	(0,999)	(0,999)	(0,999)
	Dif. Intra.	Y=28,4+0,207X (0,827)	Y=4,99+0,042X (0,807)	Y=2,45+0,021X (0,692)	Y=8,73+0,429X (0,903)

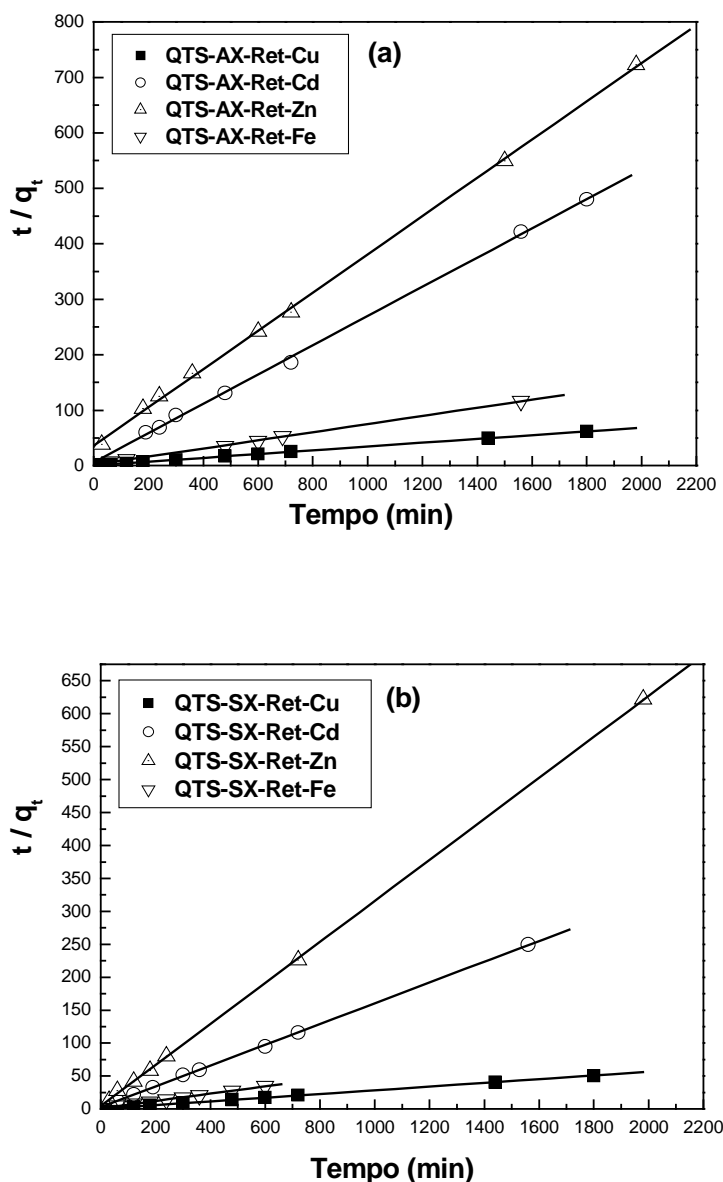


Figura 15. Linearização da curva cinética utilizando o modelo de pseudo segunda-ordem para a adsorção de Cu(II), Cd(II), Zn(II) e Fe(III) pelos adsorventes QTS-AX-Ret (a) e QTS-SX-Ret (b).

O tratamento dos dados cinéticos de adsorção utilizando o modelo cinético de pseudo segunda-ordem permitiu calcular os parâmetros cinéticos de adsorção, os quais estão apresentados na Tabela 7. A quantidade adsorvida no equilíbrio (q_e) calculada a partir da equação de pseudo segunda-ordem pode ser comparada com o valor determinado experimentalmente, sendo que o erro relativo obtido a partir dos valores de q_e (calculado) e q_e (experimental), variou de 0,3% na adsorção de Cu(II) por ambos os adsorventes até 4,6% para

a adsorção de Fe(III) pela QTS-SX-Ret, confirmando que os dados experimentais se adequaram com exatidão à equação cinética de pseudo segunda-ordem.

A melhor adequação dos dados cinéticos utilizando o modelo de pseudo segunda-ordem é também confirmada quando comparado com o modelo de pseudo primeira-ordem, no qual foi observado uma discrepância entre os valores de q_e experimental e calculados. Os valores variaram de 37% na adsorção de Fe(III) pela QTS-SX-Ret até 90% para Cd(II) adsorvido pela QTS-AX-Ret, mostrando que o $\log q_e$ experimental não é igual ao intercepto do gráfico $\log (q_e - q_t)$ vs t .

Com relação às constantes de velocidades (k_2) calculadas empregando o modelo de pseudo segunda-ordem, dos quatro íons metálicos adsorvidos pelo QTS-AX-Ret o maior valor de k_2 encontrado foi para o Cd(II), enquanto para o QTS-SX-Ret o Zn(II) forneceu uma maior constante de velocidade. Entretanto, a comparação dos k_2 para a adsorção dos metais entre os adsorventes revelou que os valores encontrados foram próximos entre si, exceto no caso da adsorção de Zn(II), na qual a diferença entre os k_2 foi mais pronunciada.

Tabela 7. Parâmetros cinéticos calculados a partir do modelo de pseudo segunda-ordem para a adsorção de Cu(II), Cd(II), Zn(II) e Fe(III) pelos adsorventes QTS-AX-Ret e QTS-SX-Ret.

	QTS-AX-Ret			QTS-SX-Ret		
	k_2^a	$q_{e, cal.}^b$	$q_{e, exp.}^b$	k_2	$q_{e, cal.}$	$q_{e, exp.}$
Cu(II)	$3,5 \times 10^{-3}$	29,3	29,2	$2,0 \times 10^{-3}$	35,7	35,6
Cd(II)	$11,2 \times 10^{-3}$	3,80	3,87	$8,5 \times 10^{-3}$	6,33	6,25
Zn(II)	$3,6 \times 10^{-3}$	2,86	2,76	$20,7 \times 10^{-3}$	3,21	3,18
Fe(III)	$3,3 \times 10^{-3}$	13,6	13,7	$2,5 \times 10^{-3}$	18,1	17,3

^a constante de velocidade de adsorção em $g\ mg^{-1}\ min^{-1}$.

^b quantidade adsorvida no equilíbrio calculada ($q_{e, cal.}$) e experimental ($q_{e, exp.}$), em $mg\ g^{-1}$.

5.2.3 Isotermas de adsorção

Os ensaios de equilíbrio de adsorção dos íons metálicos pelos adsorventes foram conduzidos no pH de adsorção previamente selecionado nos estudos do efeito do pH e empregando o tempo de contato necessário para que o equilíbrio de adsorção seja atingido.

No estudo de equilíbrio de adsorção de Cu(II), Cd(II), Zn(II) e Fe(III) foram empregados como adsorventes QTS-AX-Ret e QTS-SX-Ret, e para efeito de comparação da capacidade de adsorção também foi empregada a QTS-Ret. A Figura 16 representa a relação entre a quantidade de íon metálico adsorvido na superfície do adsorvente e a concentração deste remanescente na fase aquosa no equilíbrio. Esta relação mostrou que a capacidade de adsorção aumenta com a concentração de equilíbrio do íon Cu(II), Cd(II), Zn(II) e Fe(III) na solução, alcançando progressivamente a saturação dos adsorventes testados, exceto para a adsorção de Zn(II) pela QTS-AX-Ret. Neste último caso observou-se que a adsorção seguiu o modelo de isoterma linear, o qual descreve a acumulação do íon metálico pelo adsorvente como diretamente proporcional à concentração do mesmo na solução, representado pela equação abaixo:

$$q_e = K_D \cdot C_e \quad (5)$$

onde q_e e C_e são a quantidade adsorvida (mg g^{-1}) e a concentração do adsorvato na solução (mg L^{-1}), ambas no equilíbrio, respectivamente; e K_D é a constante de distribuição.⁵⁸ A relação linear da isoterma de adsorção de Zn(II) pela QTS-AX-Ret, com uma equação da reta $Y = 2,521 + 0,0419 X$ ($R^2 = 0,994$) e uma constante de distribuição de $4,2 \times 10^{-2} \text{ L g}^{-1}$, sugere que a adsorção do metal pode ser atribuída à ambos os processos: fisiossorção e quimiossorção.⁵⁹

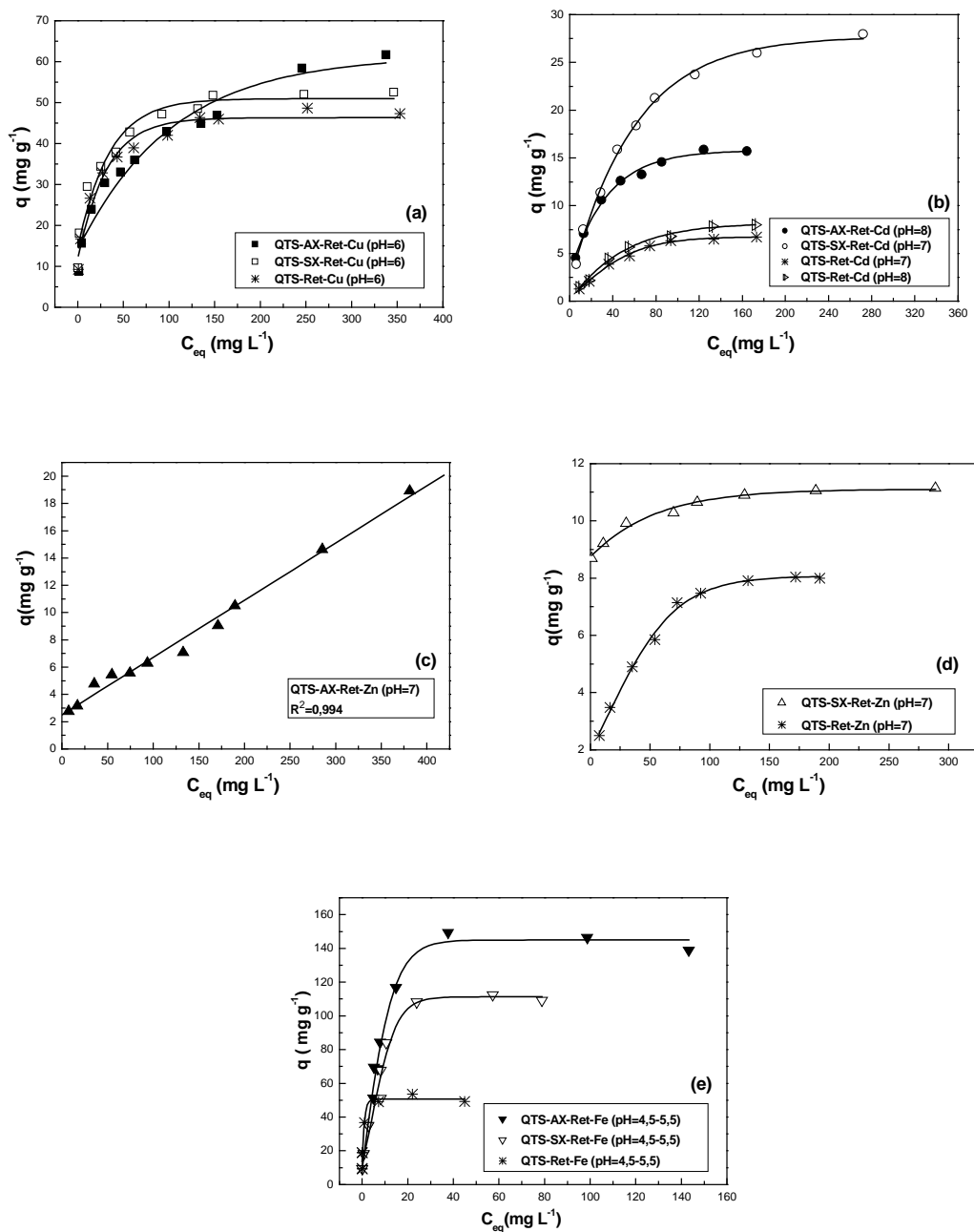


Figura 16. (a) quantidade de Cu(II) adsorvidos pela QTS-AX-Ret, QTS-SX-Ret e QTS-Ret; (b) quantidade de Cd(II) adsorvidos pela QTS-AX-Ret, QTS-SX-Ret e QTS-Ret; (c) quantidade de Zn(II) adsorvidos pela QTS-AX-Ret; (d) quantidade de Zn(II) adsorvidos pela QTS-SX-Ret e QTS-Ret; (e) quantidade de Fe(III) adsorvidos pela QTS-AX-Ret, QTS-SX-Ret e QTS-Ret. Experimentos realizados usando diferentes concentrações de íon metálico à 25 °C, 50 mg de adsorvente, 50 mL de solução de íon metálico, tempo de contato necessário para atingir o equilíbrio de adsorção e velocidade de agitação 200 rpm.

Para interpretação dos dados de adsorção, exceto na adsorção de Zn(II) pela QTS-AX-Ret, foi utilizado o modelo de isoterma de Langmuir, o qual

considera a superfície do adsorvente como homogênea com sítios idênticos de energia. A equação de Langmuir⁶⁰ é representada pela equação abaixo:

$$q = \frac{q_m K_{ads} C_{eq}}{1 + K_{ads} C_{eq}} \quad (6)$$

onde, q é a quantidade adsorvida (mg g^{-1}), q_m é a quantidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), K_{ads} é a constante de equilíbrio de adsorção e C_{eq} é a concentração de equilíbrio (mg L^{-1}).

A conversão da equação de Langmuir para a forma linear permite calcular os valores dos parâmetros q_m e a K_{ads} . A melhor regressão linear da isoterma⁶⁰ está representada pela equação 7:

$$\frac{C_{eq}}{q} = \frac{1}{K_{ads} q_m} + \frac{C_{eq}}{q_m} \quad (7)$$

Pela construção dos gráficos de (C_{eq} / q) vs. (C_{eq}) , a partir dos dados das isotermas de adsorção dos íons metálicos pelos adsorventes QTS-AX-Ret, QTS-SX-Ret e QTS-Ret, obteve-se as respectivas equações lineares e os valores de q_m e K_{ads} , apresentados na Tabela 8. Os coeficientes de correlação das retas obtidas ficaram em torno de 0,999.

A comparação entre os resultados obtidos das isotermas de adsorção do QTS-AX-Ret e QTS-SX-Ret em relação ao QTS-Ret permitiu observar um aumento na capacidade máxima de adsorção para os quatro metais estudados. No caso do QTS-AX-Ret o aumento no q_m foi menos significativo para o Cu(II), enquanto que para o Cd(II) o q_m foi duas vezes maior e para o Fe(III) três vezes. Do mesmo modo, para a QTS-SX-Ret o aumento do q_m não foi muito pronunciado para o Cu(II) e para o Zn(II), porém foi observado um aumento expressivo para a adsorção de Cd(II), em torno de quatro vezes, e para adsorção de Fe(III), mais de duas vezes. Esses aumentos no q_m do QTS-AX-Ret e QTS-SX-Ret em relação à QTS-Ret podem ser atribuídos aos agentes complexantes microencapsulados na QTS, principalmente devido ao grande número de grupos carboxilatos presentes na molécula do AX e o

nitrogênio piridínico e o grupamento fenólico que constituem a estrutura molecular da SX. As análises dos resultados referentes aos estudos de adsorção permitiram observar que a introdução do AX e SX na quitosana provocou alterações significativas nas propriedades adsorptivas do polímero, evidenciado principalmente pelo expressivo aumento na capacidade máxima de adsorção de Cd(II) e Fe(III) pelos adsorventes QTS-AX-Ret e QTS-SX-Ret. As constantes de adsorção de Langmuir calculadas variaram aproximadamente entre $2,0 \times 10^{-2}$ à $30,0 \times 10^{-2} \text{ L mg}^{-1}$, sendo que o menor valor de K_{ads} obtido foi para a adsorção de Cd(II) pela QTS-SX-Ret e o maior na adsorção de Zn(II) pelo mesmo adsorvente.

Tabela 8. Equações lineares e respectivos coeficientes de correlação e valores de capacidade máxima de adsorção e constantes de adsorção de Langmuir, para a adsorção de Cu(II), Cd(II), Zn(II) e Fe(III) pelos adsorventes QTS-AX-Ret, QTS-SX-Ret e QTS-Ret.

		Cu(II)	Cd(II)	Zn(II)	Fe(III)
QTS-AX-Ret	Y=A+BX	Y=0,645+0,016X	Y=1,05+0,057X	-	Y=0,026+0,0069X
	(R²)	(0,999)	(0,999)		(0,999)
	q_m^a	63	18	-	145
	K_{ads.}^b	2,5 x 10 ⁻²	5,4 x 10 ⁻²	-	26 x 10 ⁻²
QTS-SX-Ret	Y=A+BX	Y=0,188+0,019X	Y=1,41+0,030X	Y=0,301+0,089X	Y=0,032+0,0086X
	(R²)	(0,999)	(0,999)	(0,999)	(0,999)
	q_m	53	33	11	116
	K_{ads.}	10 x 10 ⁻²	2,1 x 10 ⁻²	30 x 10 ⁻²	26 x 10 ⁻²
QTS-Ret	Y=A+BX	Y=0,249+0,020X	Y=5,08+0,115X	Y=2,72+0,109X	Y=0,11+0,0200X
	(R²)	(0,999)	(0,995)	(0,998)	(0,999)
	q_m	50	9	9	50
	K_{ads.}	8,1 x 10 ⁻²	2,3 x 10 ⁻²	4,1 x 10 ⁻²	18 x 10 ⁻²

^a capacidade máxima de adsorção em mg g⁻¹.

^b constante de adsorção de Langmuir em L mg⁻¹.

5.2.4 Estudos de dessorção

A dessorção dos íons metálicos pelos adsorventes QTS-AX-Ret e QTS-SX-Ret foi investigada empregando EDTA como eluente, nas concentrações 0,01 e 0,10 mol L⁻¹. A análise dos resultados obtidos em porcentagem de dessorção, apresentados na Figura 17, permitiu verificar que a dessorção dos metais pelo QTS-AX-Ret apresentou valores entre 71 e 100%, enquanto para o QTS-SX-Ret foram encontradas porcentagens de dessorção variando de 63 a 94%. A solução de EDTA 0,10 mol L⁻¹ possibilitou a remoção

dos íons metálicos dos adsorventes com porcentagens de dessorção iguais ou ligeiramente superiores à solução de EDTA 0,01 mol L⁻¹, exceto no caso da dessorção de Zn(II) pela QTS-AX-Ret na qual a diferença foi maior que 20%. Os resultados dos estudos de dessorção dos íons metálicos mostraram a possibilidade de reutilização dos adsorventes QTS-AX-Ret e QTS-SX-Ret.

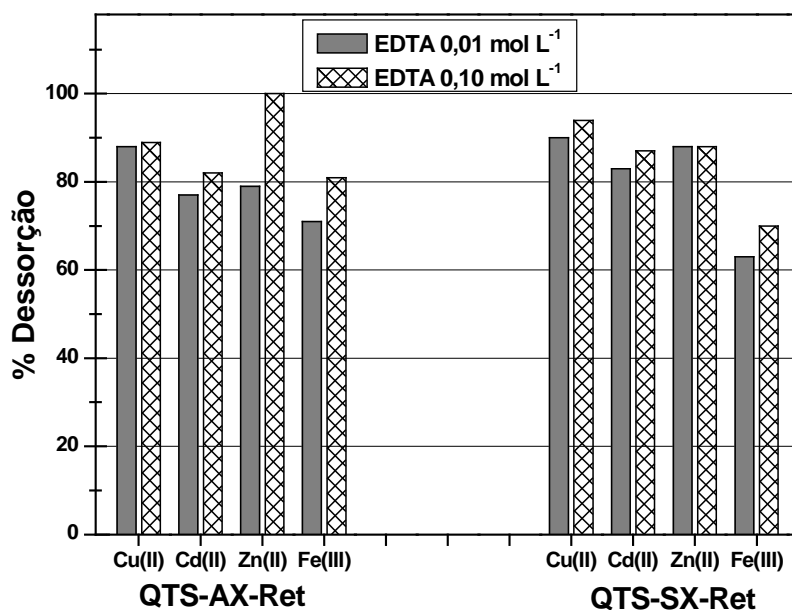


Figura 17. Valores de porcentagem de dessorção dos metais Cu(II), Cd(II), Zn(II) e Fe(III), pelos adsorventes QTS-AX-Ret e QTS-SX-Ret, utilizando como dessorvente EDTA 0,01 e 0,10 mol L⁻¹.

5.2.5 Seletividade de adsorção

A seletividade de adsorção dos íons pelos adsorventes QTS-AX-Ret e QTS-SX-Ret foi investigada utilizando-se soluções contendo 10 mg L⁻¹ dos íons em experimentos sem e com correção do pH das soluções. Os resultados dos ensaios sem correção do pH, expressos em porcentagem de remoção para as diferentes combinações dos metais em solução empregando ambos os adsorventes estão mostrados na Tabela 9.

Para o QTS-AX-Ret o metal que apresentou a maior porcentagem de remoção em relação aos demais íons foi o Cu(II), exceto na solução contendo os quatro metais, na qual o Fe(III) foi o metal removido em maior quantidade. Já na solução contendo apenas Cd(II) e Zn(II), o primeiro teve uma

porcentagem de remoção maior. Da mesma forma, no caso do QTS-SX-Ret o Cu(II) foi o metal removido em maior quantidade, atingindo valores de 92% de remoção. Também na solução contendo todos os metais o Cu(II) foi o metal removido em maior quantidade, porém com uma porcentagem de remoção muito menor, devido a presença do Fe(III) em solução que além de diminuir o pH da solução de 4,3 para 3,1, teve uma remoção de 26%, competindo com o Cu(II) pelos sítios de adsorção. Na solução contendo somente Cd(II) e Zn(II), a remoção de Cd(II) foi muito superior, mais que quatro vezes maior, evidenciando nesse caso a maior afinidade desse elemento pelo adsorvente.

Tabela 9. Ensaio de seletividade de adsorção de Cu(II), Cd(II), Zn(II) e Fe(III) pelos adsorventes QTS-AX-Ret e QTS-SX-Ret, sem correção do pH. Soluções com concentração de metal de 10 mgL^{-1} e 50 mg de material adsorvente, mantidos sob agitação de 200 rpm à 25 °C, por 24 horas.

	Cu(II) (% remoção)	Cd(II) (% remoção)	Zn(II) (% remoção)	Fe(III) (% remoção)	pH (solução)
QTS-AX-Ret	27	2	-	-	4,3
	30	-	1	-	4,3
	-	8	3	-	4,3
	33	3	2	-	4,3
	11	3	2	18	3,1
QTS-SX-Ret	91	3	-	-	4,3
	92	-	2	-	4,3
	-	17	4	-	4,3
	92	1	1	-	4,3
	42	3	1	26	3,1

Os experimentos de seletividade com correção do pH foram feitos para os metais Cu(II), Cd(II) e Fe(III). O Zn(II) não foi incluído devido a baixa porcentagem de remoção desse elemento pelos adsorventes observada nos ensaios de seletividade sem correção do pH. Os resultados dos testes de seletividade com correção do pH, expressos em porcentagem de remoção para

as diferentes combinações dos metais em solução empregando ambos os adsorventes estão mostrados na Tabela 10.

A análise dos valores encontrados permitiu observar que o QTS-AX-Ret é seletivo para Cu(II) na presença de Cd(II), quando se utiliza o pH e tempo ótimos de adsorção desse metal. Entretanto, o mesmo não é observado quando são selecionados o pH e tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção de Cd(II). Nos ensaios empregando os três metais nas condições selecionadas para uma melhor adsorção de Fe(III) verificou-se que em pH 5,1 não houve seletividade entre Cu(II) e Fe(III), apesar destes terem apresentado porcentagens de remoção maiores que para o Cd(II), porém em pH 6,1 a remoção de Fe(III) foi mais significativa que para os outros dois metais. No caso da QTS-SX-Ret em todos os experimentos a remoção de Cu(II) foi superior a 91%, mesmo quando foram selecionadas as condições para a melhor adsorção de Cd(II) e Fe(III). No entanto, quando foi testada uma solução contendo os três metais e selecionando o pH 6,1, o íon Fe(III) foi o que apresentou uma porcentagem de remoção ligeiramente maior, nesse caso não ocorrendo a seletividade de adsorção para Cu(II).

Tabela 10. Ensaios de seletividade de adsorção de Cu(II), Cd(II), e Fe(III) pelos adsorventes QTS-AX-Ret e QTS-SX-Ret, com correção de pH da solução. Soluções com concentração de metal de 10 mgL⁻¹ e 50 mg de material adsorvente, mantidos sob agitação de 200 rpm à 25 °C, usando tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção.

	Cu(II) (% remoção)	Cd(II) (% remoção)	Fe(III) (% remoção)	pH (corrigido)	Tempo (horas)
QTS-AX-Ret	80*	5	-	6,1	10
	22	11*	-	8,0	8
	35	7	37*	5,1	10
	74	7	98*	6,1	10
QTS-SX-Ret	97*	8	-	6,1	24
	97	9*	-	7,0	13
	91	4	29*	5,1	7
	93	5	95*	6,1	7

* Valores de pH selecionados e tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção.

De maneira geral, verificou-se que os experimentos de seletividade sem e com correção do pH foram importantes para enfatizar a influência na adsorção dos íons pelos adsorventes provocada pela presença de outros íons que podem competir pelos sítios de adsorção e também a forte dependência do pH da solução nos processos de adsorção.

5.3 Análise comparativa da adsorção de Cu(II), Cd(II), Zn(II) e Fe(III)

Na Tabela 11 estão apresentadas as capacidades máximas de adsorção dos íons metálicos testados para quitosana, quitosanas modificadas e os resultados obtidos no presente estudo.

A comparação dos valores de q_m dos adsorventes permite verificar que para a adsorção de Cu(II) a diferença entre todos os adsorventes citados não foi muito significativa, exceto para a quitosana quimicamente modificada com o agente complexante 2-[bis-(piridilmetil)aminometil]-4-metil-6-formil-fenol, a qual

apresentou o maior valor de capacidade.⁶² Para o caso da adsorção de Cd(II) também a quitosana modificada com o complexante 2-[bis-(piridilmetil)aminometil]-4-metil-6-formil-fenol foi a que apresentou o maior valor de q_m , porém muito próximo do valor encontrado para o QTS-SX-Ret. Para o Zn(II), além dos valores de q_m terem sido próximos entre os adsorventes listados, o q_m foi muito menor que para os outros metais. Contudo, o destaque foi para a adsorção de Fe(III) pelos adsorventes propostos neste estudo, especialmente o QTS-AX-Ret que apresentou um valor de q_m muito maior do que os encontrados nos outros trabalhos. Isso mostra que a modificação química realizada formou um material adsorvente com grande afinidade por Fe(III), mais que os outros metais testados.

Apesar do q_m de alguns dos adsorventes citados^{4,62} ter sido próximo ou maior que para o QTS-AX-Ret e QTS-SX-Ret, a obtenção de alguns desses materiais adsorventes pode ser considerada um tanto laboriosa, como é o caso da preparação de microesferas pelo método de precipitação da quitosana em hidróxido de sódio. Nesse procedimento existem várias etapas, como a precipitação do gel de quitosana que é relativamente demorada, posteriormente é necessário neutralizar o pH das microesferas, as quais depois de secas em estufa são colocadas em uma solução contendo um agente reticulante para promover a reticulação. Em seguida são novamente lavadas e colocadas para secar, para depois serem utilizadas nos experimentos. Também no caso da modificação química com ligantes sintetizados em laboratório, estes requerem sínteses bastante complexas que normalmente envolvem reagentes tóxicos, caros e produzem o material adsorvente com rendimentos muito baixos.

Sendo assim, a metodologia proposta neste estudo vem para simplificar o preparo dos adsorventes, uma vez que todos os reagentes, inclusive o agente reticulante, são adicionados em uma mesma solução que depois de seca pela técnica de *spray drying*, forma o material adsorvente pronto para ser usado, em uma única etapa. Além disso, com essa metodologia o agente quelante a ser microencapsulado na matriz adsorvente pode ser facilmente variado, formando materiais com capacidades de adsorção maiores e/ou seletividade para determinados íons metálicos.

Tabela 11. Capacidades máximas de adsorção de Cu(II), Cd(II), Zn(II) e Fe(III), para quitosana, quitosanas modificadas e para os adsorventes QTS-AX-Ret e QTS-SX-Ret.

Material adsorvente	q_m (mg g ⁻¹)				Ref.
	(pH)				
	Cu(II)	Cd(II)	Zn(II)	Fe(III)	
microesferas reticuladas com glutaraldeído	60 (6,0)	-	-	-	4
microesferas reticuladas com epiclorigrina	62 (6,0)	-	-	-	4
microesferas reticuladas com éter diglicidiletilenoglicol	46 (6,0)	-	-	-	4
quitosana não reticulada	-	6 (4,0-8,3)	-	-	30
microesferas de quitosana não reticuladas	-	8,54 (-)	-	-	30
quitosana não reticulada	-	-	-	90 (3,0)	13
microesferas de quitosana reticuladas com glutaraldeído	-	-	-	52 (3,0)	13
microesferas de quitosana reticuladas com epiclorigrina	-	-	-	72 (3,0)	13
microesferas de quitosana reticuladas com éter diglicidiletilenoglicol	-	-	-	46 (3,0)	13
quitosana reticulada com epiclorigrina	35 (6,0)	-	10 (6,0)	-	61
quitosana modificada com o complexante 2-[bis-(piridilmetil)aminometil]-4-metil-6-formil-fenol	109 (6,0)	38 (2,0)	-	-	62
QTS-AX-Ret	63 (6,0)	18 (8,0)	-	145 (4,5-5,5)	Presente estudo
QTS-SX-Ret	53 (6,0)	33 (7,0)	11 (7,0)	116 (4,5-5,5)	Presente estudo

6. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

As modificações químicas do biopolímero quitosana com os agentes quelantes alaranjado de xilenol e sulfoxina originando os novos adsorventes QTS-AX-Ret e QTS-SX-Ret na forma de microesferas, obtidos por *spray drying*, foram comprovadas por análises de FT-Raman, análise térmica, microscopia eletrônica de varredura e análise elementar de raio-x.

Os estudos da variação do potencial hidrogeniônico na adsorção de Cu(II), Cd(II) e Zn(II) pelos adsorventes QTS-AX-Ret e QTS-SX-Ret demonstraram que o processo de adsorção é dependente do pH da solução.

Os resultados dos estudos cinéticos de adsorção dos íons Cu(II), Cd(II) Zn(II) e Fe(III) por ambos os adsorventes revelaram que todos seguem o mecanismo de pseudo segunda-ordem, modelo que promoveu a melhor correlação dos dados experimentais. Isso mostra que a velocidade de adsorção é controlada por adsorção química, sendo portanto, dependente das concentrações dos íons metálicos na superfície do adsorvente e adsorvidos no equilíbrio. A quantidade adsorvida no equilíbrio (q_e), calculada e experimental, apresentaram boa concordância comprovando a adequação dos dados pelo modelo cinético de pseudo segunda-ordem.

Nos estudos de equilíbrio de adsorção dos íons metálicos pelos adsorventes verificou-se que a capacidade de adsorção aumenta com a concentração de equilíbrio do metal na solução, alcançando progressivamente a saturação dos adsorventes, exceto para a adsorção de Zn(II) pela QTS-AX-Ret que mostrou uma relação linear, na qual a quantidade de metal adsorvida aumentou com o aumento da concentração deste na solução. O tratamento dos dados dos ensaios de equilíbrio de adsorção empregando o modelo de isoterma de Langmuir mostrou que esse modelo promoveu uma ótima correlação dos dados experimentais. Com a análise dos resultados obtidos verificou-se um aumento nos valores das capacidades máximas de adsorção dos íons metálicos pelos adsorventes QTS-AX-Ret e QTS-SX-Ret em relação ao QTS-Ret, especialmente na adsorção de Cd(II) pela QTS-SX-Ret (33 mg g^{-1}) com um aumento de cerca de quarto vezes e de Fe(III) pela QTS-AX-Ret (145 mg g^{-1}) apresentando um aumento em torno de três vezes.

Os estudos de dessorção dos íons metálicos pelos adsorventes utilizando EDTA como eluente revelaram porcentagens de dessorção variando de 70 a 100%, para EDTA 0,10 mol L⁻¹, sendo verificada a possibilidade de recuperação dos materiais adsorventes.

Os ensaios de seletividade de adsorção dos íons metálicos pelos adsorventes realizados sem e com correção do pH da solução mostraram que os adsorventes são seletivos para Cu(II) nas combinações em que o Fe(III) não está presente. Entretanto, quando todos os íons estão em uma solução, não existe seletividade, pois Cu(II) e Fe(III) apresentam valores de porcentagem de remoção muito próximos, evidenciando uma maior afinidade dos adsorventes por estes dois metais.

Os resultados obtidos para a adsorção de Cu(II), Cd(II), Zn(II) e Fe(III) pelos adsorventes QTS-AX-Ret e QTS-SX-Ret, permitem sugerir como perspectivas do presente trabalho: realizar estudos de pré-concentração dos íons metálicos investigados com ambos os adsorventes; testar os adsorventes para remoção de metais em uma amostra real; estudar a adsorção de outros íons metálicos com ambos os adsorventes; realizar outras modificações químicas no biopolímero quitosana, com o propósito de melhorar a capacidade de adsorção e a seletividade para íons metálicos específicos e de interesse ambiental, haja vista a simplicidade na preparação de novos adsorventes quelantes pela técnica de secagem *spray drying*.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KAWAMURA, Y.; MITSUHASHI, M.; TANIBE, H.; YOSHIDA, H. Adsorption of metal ions on polyaminated highly porous chitosan chelating resin. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 32, p. 386-392, 1993.
2. KUMAR, M. N. V. R. A review of chitin and chitosan applications. **Reactive & Functional Polymers**, v. 46, p. 1-27, 2000.
3. INOUE, K.; YOSHIZUKA, K.; OHTO, K. Adsorptive separation of some metal ions by complexing agent types of chemically modified chitosan. **Analytica Chimica Acta**, v. 388, p. 209-218, 1999.
4. 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, p. 181-190, 2002.
5. LAUS, R.; GEREMIAS, R.; VASCONCELOS, H. L.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Reduction of acidity and removal of metal ions from coal mining effluents using chitosan microspheres. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, p. 471-474, 2007.
6. JIMENEZ, S. R.; DAL BOSCO, M. S.; CARVALHO, A. W. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural esolecita - influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova**, v. 27, p. 734-738, 2004.
7. COSTA, C. A.; SCHNEIDER, I. A. H.; RUBIO, J. Remoção de metais pesados por subproduto de carvão. **Saneamento Ambiental**, v. 59, p. 50-56, 1999.

8. MARTINS, O. A.; SILVA, E. L.; CARASEK, E.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Sulphoxine immobilized onto chitosan microspheres by spray drying: application for metal ions preconcentration by flow injection analysis. **Talanta**, v. 63, p. 397-403, 2004.
9. MARTINS, O. A.; SILVA, E. L.; CARASEK, E.; GONÇALVES, N. S.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Chelating resin from functionalization of chitosan with complexing agent 8-hydroxyquinoline: application for metal ions on line preconcentration system. **Analytica Chimica Acta**, v. 521, p. 157-162, 2004.
10. GUIBAL, E. Interactions of metal ions chitosan-based sorbents: a review. **Separation and Purification Technology**, v. 38, p. 43-74, 2004.
11. FAVERE, VT. **Adsorção dos Íons Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II) pelo biopolímero quitina, quitosana e pelas quitosanas modificadas**. 1994. 153f. Tese (Doutorado em Química), Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
12. FURLAN, L. **Adsorção de corantes reativos e fotossensíveis por aminopolissacarídeos naturais**. 1997. 120f. Tese (Doutorado em Química), Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
13. NGAH, S. W.; GHANI, AB. S.; KAMARI, A. Adsorption behaviour of Fe (II) and Fe(III) ions aqueous solution on chitosan and cross-linked beads. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 443-450, 2005.
14. VARMA, J. A.; DESHPANDE F. K.; KENNEDY, F. J. Metal complexation by chitosan derivatives: a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 55, p. 77-93, 2004.

15. BECKER, T.; SCHLAAK, M.; STRASDEIT, H. Adsorption of nickel (II), zinc(II) and cadmium (II) by new chitosan derivatives. **Reactive & Functional Polymers**, v. 44, p. 289-298, 2000.
16. KIMURA, I. Y. **Remoção de corantes reativos contendo grupos vinilsulfona e triazina por adsorção e coagulação/floculação com quitosana**. 2001. 200f. Tese (Doutorado em Química), Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
17. LIN, W. O.; BRITO NETO, J. T. X. Agentes complexantes: podante, coronante e criptante, classificação e nomenclatura. **Química Nova**, v. 21, p. 630-634, 1998.
18. BRAJTER, K.; OLBRYCH-SLESZYNSKA, E. Application of Xylenol Orange to the separation of metal ions on Amberllyst A-26 macroreticular anion-exchange resin. **Talanta**, v. 30, p. 355-358, 1983.
19. LONGHINOTTI, E. **Adsorção dos corantes azul de metileno, alarjado G, alaranjado IV e alaranjado de xilenol pelo biopolímero quitina**. 1996. 58f. Dissertação (Mestrado em Química), Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
20. ENSAFI, A. A.; SHIRAZ, A. Z. On-line separation and preconcentration of lead(II) by solid-phase extraction using activated carbon loaded with xylenol orange and its determination by flame atomic absorption spectrometry. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, p. 554-559, 2008.
21. ZAPOROZHETS, O.A.; TSYUKALO, L.Y. Xylenol orange adsorbed on silica surface as a solid phase reagent for lead determination using diffuse reflectance spectroscopy. **Talanta**, v. 58, p. 861-868, 2002.
22. FAN, J.; WU, C.; WEI, Y.; PENG, C.; PENG, P. Preparation of xylenol orange functionalized silica gel as a selective solid phase extractor and its application for preconcentration - separation of mercury from waters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 145, p. 323-330, 2007.

23. GHOLIVAND, M.B.; BAMDAD, F.; GHASEMI, J. A potentiometric study of protonation and complex formation of xylenol orange with alkaline earth and aluminum ions. **Talanta**, v. 46, p. 875-884, 1998.
24. LAUNAY, F.; ALAIN, V.; DESTANDAU, É.; RAMOS, N.; BARDEZ, É.; BARET, P.; PIERRE, J. L. From 8-hydroxy-5-sulfoquinoline to new related fluorogenic ligands for complexation of aluminium(III) and gallium(III). **New Journal of Chemistry**, v. 25, p. 1269-1280, 2001.
25. MARTINS, A. O. **Síntese, caracterização e aplicação analítica do biopolímero quitosana funcionalizado com quelantes hidroxibenzopiridínicos**. 2005. 154f. Tese (Doutorado em Química), Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
26. **Nist Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes**, Database 46, Version 8, Texas A&M University, College Station.
27. DESAI, K. G. H.; PARK, H. J. Preparation of cross-linked chitosan microspheres by spray drying: Effect of cross-linking agent on the properties of spray dried microspheres. **Journal of Microencapsulation**, v. 22, p. 377-395, 2005.
28. VITALI, L.; JUSTI, C.K.; LARANJEIRA, M.C.M.; FÁVERE, V.T. Impregnation of chelating agent 3,3-bis-N,N bis-(carboxymethyl)aminomethyl-o-cresolsulfonephthalein in biopolymer chitosan. Adsorption equilibrium of Cu(II) in aqueous medium. **Polímeros**, v. 16, p. 116-122, 2006.
29. VITALI, L.; LARANJEIRA, M.C.M.; GONÇALVES, N.S.; FÁVERE, V.T. Spray-dried chitosan microspheres containing 8-hydroxyquinoline -5 sulphonic acid as a new adsorbent for Cd(II) and Zn(II) ions. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 42, p. 152-157, 2008.

30. BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 97, p. 219-243, 2003.
31. PESAVENTO, M.; BALDINI, E. Study of sorption of copper (II) on complexing resin columns by solid phase extraction. **Analytica Chimica Acta**, v. 389, p. 59-68, 1999.
32. GURNANI, V.; SINGH, A.K.; VENKATARAMANI, B. Cellulose functionalized with 8-hydroxyquinole: new method of synthesis and applications as a solid phase extractant in the determination of metal ions by flame atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 485, p. 221-232, 2003.
33. MARHOL, M. **Íon exchangers in analytical chemistry. Their properties and use in inorganic chemistry**. New York, 1982.
34. ZOLLINGER, H. **Color chemistry: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments**. 2 ed. New York: VCH Publishers, 1991.
35. ATKINS, P. W. **Physical Chemistry**. 4th ed. Oxford University Press, 1990.
36. MCKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters**. New York : CRC Press, 1996.
37. ADAMSON, A. W. **Physical Chemistry of Surfaces**. 5th ed. New York: Wiley, 1990.
38. YANG, T. C.; ZALL, R. R. Absorption of metals by natural polymers generated from seafood processing wastes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 23, p. 168-172, 1984.

-
39. LOCATELLI, C.; TORSI, G. Determination of Se, As, Cu, Pb, Cd, Zn and Mn by anodic and cathodic stripping voltammetry in marine environmental matrices in the presence of reciprocal interference. Proposal of a new analytical procedure. **Microchemical Journal**, v. 65, p. 293-303, 2000.
40. LARINI, L. **Toxicologia**. São Paulo: Editora Manole, 1987.
41. YANTASEE, W.; LIN, Y.; FRYXELL, G. E.; ALFORD, K. L.; BUSCHE, B. J.; JOHNSON, C. D. Selective removal of copper (II) from aqueous solutions using fine-grained activated carbon functionalized with amine. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, p. 2759-2764, 2004.
42. GALARIS, D.; EVANGELOU, A. The role of oxidative stress in mechanisms of metal-induced carcinogenesis. **Critical Reviews in Oncology Hematology**, v. 42, p. 93-103, 2002.
43. EPA. United States Environmental Protection Agency. Disponível em <http://www.epa.gov/safewater/contaminants/dw_contamfs/copper.html> Acesso em novembro de 2007.
44. EPA. United States Environmental Protection Agency. Disponível em <http://www.epa.gov/safewater/contaminants/dw_contamfs/cadmium.html> Acesso em novembro de 2007.
45. DABROWSKI, A.; HUBICKI, Z.; PODKÓSCIELNY, P.; ROBENS, E. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. **Chemosphere**, v. 56, p. 91-106, 2004.

46. WANG, C.; FANG, Y.; PENG, S. Synthesis of novel chelating agents and their effect on cadmium decorporation. **Chemical Research in Toxicology**, v. 12, p. 331-334, 1999.
47. BURY, N.; GROSELL, M. Iron acquisition by teleost fish. **Comparative Biochemistry and Physiology**, v. 135, p. 97-105, 2003.
48. U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Technical Resource Document: Extraction and Beneficiation of Ores and Minerals**. Volume 3, Iron. Washington DC, 1994.
49. HE, P.; DAVIS, S. S.; ILLUM, L. Chitosan microspheres prepared by spray drying. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 187, p. 53–65, 1999.
50. VASCONCELOS, H. L.; FÁVERE, V. T.; GONÇALVES, N. S.; LARANJEIRA, M. C. M. Chitosan modified with Reactive Blue 2 dye on adsorption equilibrium of Cu(II) and Ni(II) ions. **Reactive & Functional Polymers**, v. 67, p. 1052-1060, 2007.
51. MONTEIRO, A. C. O.; AIROLDI, C. Some studies of crosslinking chitosan–glutaraldehyde interaction in a homogeneous system. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 26, p. 119-128, 1999.
52. BINSU, V. V.; NAGARALE, R. K.; SHAHI, V. K.; GHOSH, P. K. Studies on N-methylene phosphonic chitosan/poly(vinyl alcohol) composite proton-exchange membrane. **Reactive & Functional Polymers**, v. 66, p. 1619–1629, 2006.
53. KHALID, M. N.; AGNELY, F.; YAGOUBI, N.; GROSSIORD, J. L.; COUARRAZE, G. Water state characterization, swelling behavior, thermal and mechanical properties of chitosan based networks. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 15, p. 425–432, 2002.

54. CHEN, C-H.; WANG, F-Y.; MAO, C-F.; LIAO, W-T.; HSIEH, C-D. Studies of chitosan: II. Preparation and characterization of chitosan/poly(vinyl alcohol)/gelatin ternary blend films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 43, p. 37–42, 2008.
55. JUSTI, C. K.; LARANJEIRA, M. C. M.; NEVES, A.; MANGRICH, A. S.; FAVERE, V. T. Chitosan functionalized with 2[-bis-(pyridylmethyl) aminomethyl] 4-methyl-6-foryl-phenol: equilibrium and kinetics of copper (II) adsorption. **Polymer**, v. 45, p. 6285-6290, 2004.
56. VOGEL, A. I. **Química Analítica Qualitativa**. 5 ed. São Paulo: Mestre Jou, 1981.
57. WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan. **Water Research**, v. 35, p. 613-618, 2001.
58. GHARAIBEH, S. H.; ABU-EL-SHA'R, W. Y.; AL-KOFAHI, M. M. Removal of selected heavy metals from aqueous solutions using processed solid residue of olive mill products. **Water Research**, v. 32, p. 498-502, 1998.
59. ARICAN, B.; GOKCAY, C. F.; YETIS, U. Mechanistics of nickel sorption by activated sludge. **Process Biochemistry**, v. 37, p. 1307-1315, 2002.
60. KIM, C. Y.; CHO, H. T. Effect of deacetylation on sorption of dyes and chromium on chitin. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 63, p. 725-736, 1997.
61. CHEN, A-H.; LIU, S-C.; CHEN, C-Y.; CHEN, C-Y. 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, p. 184-191, 2008.

-
62. JUSTI, C. K.; FÁVERE, V. T.; LARANJEIRA, M. C. M.; NEVES, A.; PERALTA, R. A. Kinetics and equilibrium adsorption of Cu(II), Cd(II), and Ni(II) ions by chitosan functionalized with 2[-bis-(pyridylmethyl)aminomethyl]-4-methyl-6-formylphenol. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 291, p. 369-374, 2005.