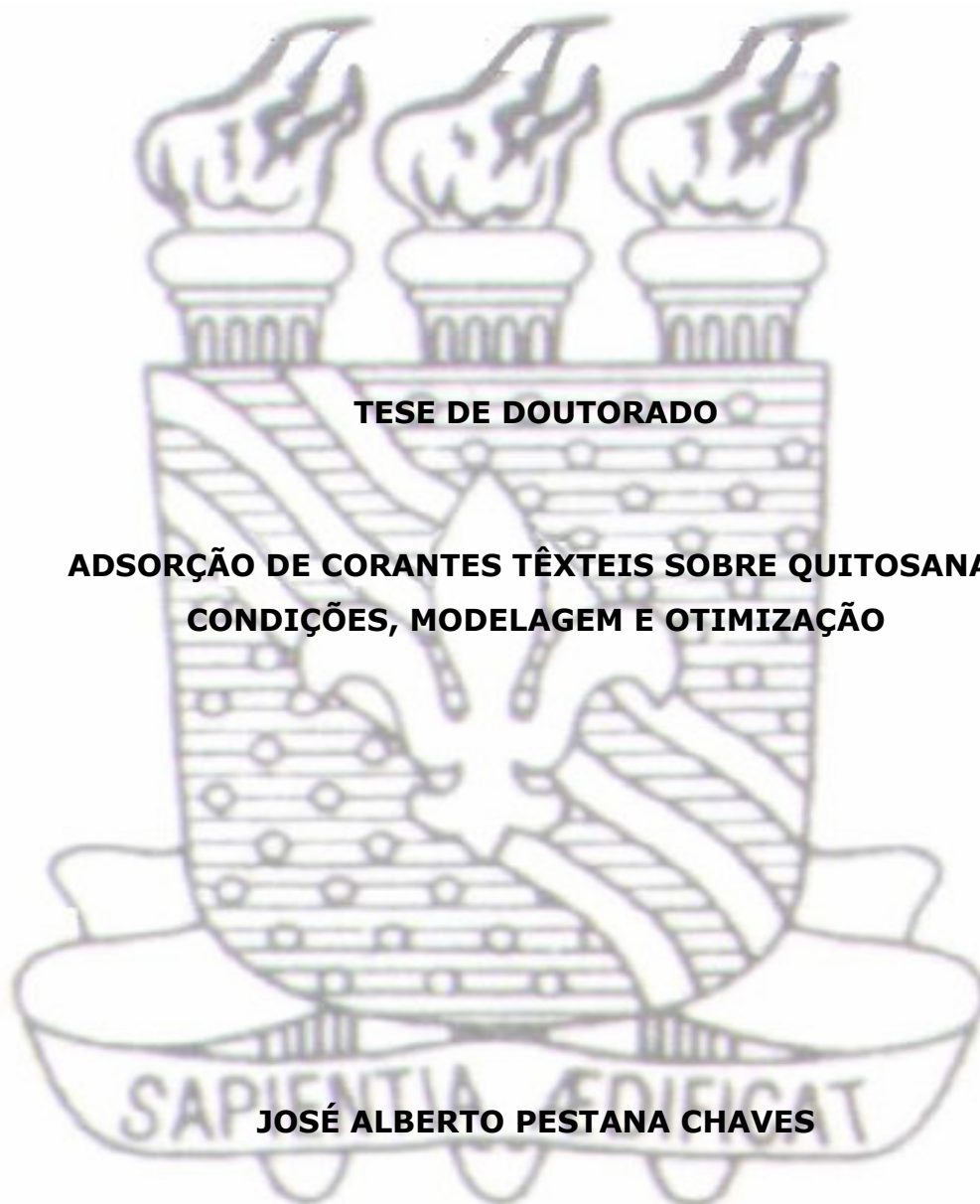




**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



TESE DE DOUTORADO

**ADSORÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS SOBRE QUITOSANA:
CONDIÇÕES, MODELAGEM E OTIMIZAÇÃO**

JOSÉ ALBERTO PESTANA CHAVES

**João Pessoa/PB
2009**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ADSORÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS SOBRE QUITOSANA:
CONDIÇÕES, MODELAGEM E OTIMIZAÇÃO**

José Alberto Pestana Chaves

*Orientadores: Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza
Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra*

Tese apresentada ao Centro de Ciências Exatas e da Natureza como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Doutor em Química, Área de Concentração Química Analítica.

**João Pessoa/PB
2009**

C512a Chaves, José Alberto Pestana.

Adsorção de corantes têxteis sobre quitosona: condições, modelagem e otimização / José Alberto Pestana Chaves.- João Pessoa, 2009.

96p. : il.

Orientadores: Antônio Gouveia de Souza, Cícero Wellington Brito Bezerra

Tese (Doutorado) – UFPB/CCEN

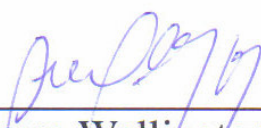
1. Química Analítica. 2. Quitosona. 3. Corantes têxteis. 4. Adsorção. 5. Voltametria de redissolução. 6. Efluente têxtil.

UFPB/BC

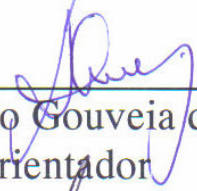
CDU: 543(043)

**Adsorção de Corantes Texteis Sobre
Quitosana: Condições, Modelagem e
Otimização.**


Aprovada pela banca examinadora:



Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra
Orientador/Presidente



Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza
2º. Orientador



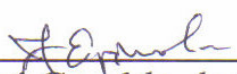
Prof. Dr. Carlos Davdson Pinheiro
Examinador



Profa. Dra. Marta Maria da Conceição
Examinadora



Profa. Dra. Maria Gardênnia da Fonseca
Examinadora



Prof. Dr. José Geraldo de Paiva Espínola
Examinador

“Dê-me, Senhor, método e faculdade para aprender, sutileza para interpretar, graça e abundância para falar. Dê-me, Senhor, acerto ao começar, direção ao progredir e perfeição ao concluir”.

(São Tomás de Aquino)

DEDICATÓRIAS

Sei que você, aonde quer que esteja, está muito feliz com mais esta minha etapa cumprida. Por isso, é para você, minha tia Maria da Conceição Pestana (in memoriam).

A minha singela e pequena família Aníger, Augusto e Renato. É pensando em vocês que faço tudo isso.

Aos meus pais Manoel, Maria das Graças e avó Rosilda Zuleide (in memoriam). A educação que vocês me passaram, possibilitou-me chegar até aqui.

AGRADECIMENTOS

Meu agradecimento inicial é para Ti, Senhor, que me ampara, me conduz, me ilumina e me fortalece. Obrigado Deus!

Obrigado Mãe Maria, pela sua constante intercessão.

À minha esposa Aníger Teresa, pela paciência, pelo apoio nessa caminhada e pela força e incentivo.

Aos meus filhos Augusto e Renato. Desculpem-me principalmente pelas horas ausentes.

Ao Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra. Sou muito grato a você não somente pela brilhante orientação deste trabalho, mas também pela amizade, pelos conselhos, pela força nos momentos difíceis e pela admiração que tenho por você.

Ao Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza, ainda que distante tem me dado muito incentivo, oportunidades e apoio quando solicitados.

Obrigado também à Prof^ª. Dr^ª. Sirlane Aparecida Abreu Santana pelas discussões dos resultados, artigos cedidos, análises realizadas, incentivo nas viagens e orientação durante a ausência do Prof. Cícero.

Agradeço ao Prof. Dr. Hildo Antônio Santos Silva pela ajuda nas discussões experimentais e apoio financeiro às análises e viagens.

À Prof^ª. Dr^ª. Marta Maria da Conceição, obrigado pela ajuda nas análises térmicas realizadas.

Às queridas amigas Jethânia, Vera, Janyeid, Kátia pelo incentivo mútuo e troca de idéias.

Às amigas de trabalho Adriana Pires e Mônica Lopes, pela troca de idéias durante o desenvolvimento desse trabalho e ajudas quando necessárias.

Aos companheiros do LPQIA-UFMA Benedito, Deuziane, Janilson, Janira, Kecilene, Leyde, Maykon, Mayra, Janaína, Regina, Suzy, que dividiram comigo a convivência agradável nesse laboratório de pesquisa.

Aos colegas do programa de pós-graduação em química da UFPB, em particular Vasconcelos e Nestor pela hospedagem em João Pessoa e pela ajuda sempre constante.

A Manoel, Geuza, Raul, Marcos, Roberlúcia, Cristiano, Nilton e Lúcia, pela receptividade e agradável convivência no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) da UFPB, e pela ajuda nas análises térmicas.

Aos demais colegas de pós-graduação: Odair, Rogério, Joelkson, Sílvio, Lorena, Antônio Araújo, Antônio Vasconcelos, Jemmla, Luzenir, Manacés, Fábio. Estamos juntos nessa jornada!

Aos meus amigos do 'Cantinho do Céu', pelas orações e incentivo sempre. Obrigado Pe. Antônio, Pe. Ronilton, Pe. Aurélio, Luíza, Zé Reinaldo, Amélia, Estevão (*in memoriam*), Franklin, Fátima, Regina Polit, Regina Célia, Socorro, Lícia, Maria José, Ilzinha, Dorinha, Vanise, Concita, João, Ana Paula, Luzanira, Clarice, Helena Pinto, Maria Luísa, Celinha, Eliane, João Luís, Lucilene, Maria Franco, Helena, Madalena, Carmen, Maia, Francisca, Edna, Margareth, Raquel e Raqueline.

À Coordenadora de Pós-graduação em Química da UFPB, Prof^a. Dr^a. Regiane de Cássia Maritan Ugulino de Araújo, pela oportunidade concedida e pelos esclarecimentos.

Sou muito grato também a minha irmã Maria José P. Chaves Ferreira por ter me conseguido a impressora para a impressão deste trabalho.

Ao Marcos Pequeno, secretário de Pós-Graduação em Química da UFPB, pelos favores prestados e pela agilidade em todos os documentos solicitados.

À Central Analítica da UFMA, pelas análises espectroscópicas realizadas e a todos que lá trabalham (Vivia, Raimunda).

Ao Laboratório de Eletroquímica da UFMA, na pessoa do Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka, pela oportunidade de realizar as análises eletroquímicas.

Ao Instituto de Química da UNICAMP, particularmente ao Prof. Dr. Cláudio Airoidi, pelas análises de DR-X, MEV e análises elementares.

À Indústria Toalha São Carlos pela doação dos corantes estudados nesse trabalho.

Ao CNPq, Capes e Fapema pelo apoio financeiro.

Ao Colégio Universitário da UFMA, pelas oportunidades concedidas.

Aos professores da Pós-Graduação em Química da UFMA, pelo agradável convívio.

SUMÁRIO

	<i>p.</i>
LISTA DE FIGURAS.....	iv
LISTA DE TABELAS.....	vii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	ix
RESUMO.....	x
ABSTRACT.....	xi
PUBLICAÇÕES DECORRENTES DO TRABALHO.....	xii
CAPÍTULO I	
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	1
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Corantes.....	2
1.1.1. Os corantes e o meio ambiente.....	2
1.1.2. Classificação dos corantes têxteis.....	3
1.2. Processo de Adsorção.....	5
1.2.1. Adsorção física.....	6
1.2.2. Adsorção química.....	6
1.2.3. Isotermas de adsorção.....	7
<i>1.2.3.1. Isotermas de Langmuir.....</i>	8
<i>1.2.3.2. Isotermas de Freundlich.....</i>	8
1.2.4. Cinética de adsorção.....	9
1.3. Materiais Adsorventes.....	10
1.3.1. Materiais adsorventes à base de polissacarídeos.....	11
1.3.2. Quitina e quitosana: considerações gerais.....	11
<i>1.3.2.1. Propriedades químicas da quitina e da quitosana.....</i>	13

1.3.2.2. <i>Obtenção de quitina e quitosana</i>	14
1.4. Adsorção em Quitosana	15
1.4.1. Adsorção de corantes	15
1.4.2. Adsorção de cátions metálicos	23
1.4.3. Vantagens e desvantagens da utilização de quitosana ...	26
1.4.3.1. <i>Vantagens</i>	26
1.4.3.2. <i>Desvantagens</i>	27
1.5. Objetivos	28
1.5.1. Objetivo geral	28
1.5.2. Objetivos específicos	28
CAPÍTULO II	
2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	30
2.1. Materiais e Reagentes	30
2.2. Equipamentos	30
2.3. Determinações Titulométricas	32
2.3.1. Determinação do grau de desacetilação da quitosana	32
2.3.2. Determinação dos pKa's dos corantes	33
2.4. Modificação das Quitosanas	33
2.4.1. Modificação com o pirocatecol	33
2.4.2. Modificação com o óleo de girassol	34
2.5. Estudos de Adsorção	34
2.6. Medidas Eletroquímicas	35
2.6.1. Célula eletroquímica	35
2.6.2. Eletrodos	36

CAPÍTULO III	
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
3.1. Caracterização da Quitosana e Quitosanas Modificadas.....	37
3.1.1. Determinação do grau de desacetilação da quitosana....	37
3.1.2. Análise elementar da quitosana e quitosanas modifica- das.....	38
3.1.3. Análises espectroscópicas de infravermelho.....	39
3.1.4. Estudo térmico dos materiais.....	43
3.1.5. Análises espectroscópicas por difração de raio-X.....	48
3.1.6. Microscopia eletrônica de varredura.....	50
3.2. Estudos de Adsorção.....	51
3.2.1. Efeito da variação do pH na adsorção dos corantes.....	51
3.2.2. Tempo de contato e cinética de adsorção.....	57
3.2.3. Isotermas de adsorção.....	63
3.2.4. Parâmetros termodinâmicos.....	68
3.3. Aplicação dos Materiais Adsorventes em Sistemas Reais...	75
3.4. Aplicações Eletroquímicas.....	77
CAPÍTULO IV	
4. CONCLUSÕES.....	85
4.1. Considerações para Trabalhos Futuros.....	86
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	87

LISTA DE FIGURAS

	<i>p.</i>
Figura 1.1. Estrutura química de um azo corante.....	3
Figura 1.2. Representação esquemática do processo da adsorção, onde A representa o adsorvato e $M_{(SUP.)}$ representa o adsorvente.....	6
Figura 1.3. Gráfico teórico de uma isoterma de adsorção de uma espécie química qualquer sobre a superfície de um material sólido.....	7
Figura 1.4. Gráfico teórico da cinética de adsorção de uma determinada espécie química sobre a superfície de um material sólido.....	9
Figura 1.5. Estruturas básicas da quitina e da quitosana.....	12
Figura 2.1. Diagrama esquemático da célula eletroquímica.....	36
Figura 2.2. Diagrama esquemático do eletrodo de trabalho.....	36
Figura 3.1. Curva de titulação condutimétrica da quitosana para determinação do seu %GD.....	37
Figura 3.2. Espectro de absorção na região do infravermelho da quitosana..	40
Figura 3.3. Espectros de absorção na região do infravermelho da (a) quitosana modificada e (b) do pirocatecol.....	41
Figura 3.4. Espectros de absorção na região do infravermelho da (a) quitosana modificada e (b) do óleo de girassol.....	42
Figura 3.5. Curvas TG da Qt para as três razões de aquecimento (10, 15, 20 °C.min ⁻¹) em atmosferas de (a) ar sintético e (b) N ₂ , no intervalo de 25 a 900 °C.....	44
Figura 3.6. Curvas TG da Qt-P para as três razões de aquecimento (10, 15, 20 °C.min ⁻¹) em atmosferas de (a) ar sintético e (b) N ₂ , no intervalo de 25 a 900 °C.....	45
Figura 3.7. Curvas TG da Qt-G para as três razões de aquecimento (10, 15, 20 °C.min ⁻¹) em atmosferas de (a) ar sintético e (b) N ₂ , no intervalo de 25 a 900 °C.....	46
Figura 3.8. Difração de raio X para quitosana e quitosanas modificadas com pirocatecol e óleo de girassol.....	49
Figura 3.9. Microfotografias das amostras de (a) Qt, (b) Qt-P e (c) Qt-G aproximadas 1000, 10000 e 12000 vezes, respectivamente.....	51

Figura 3.10. Efeito do pH na adsorção dos corantes sobre quitosana. Temperatura 301±1 K.....	51
Figura 3.11. Interação vermelho do congo-quitosana: (i) interação iônica (ocorre quando o pH do meio encontra-se abaixo de 6,4); (ii) ponte de hidrogênio entre o grupo hidroxila e resíduos eletronegativos na molécula do corante; (iii) ligação de hidrogênio Yosida entre o grupo hidroxila da quitosana e resíduo aromático do corante.....	54
Figura 3.12. Efeito do pH na adsorção dos corantes sobre Qt-P. Temperatura 301±1 K.....	55
Figura 3.13. Efeito do pH na adsorção dos corantes sobre Qt-G. Temperatura 301±1 K.....	55
Figura 3.14. Determinação dos pH_{pzc} 's das quitosanas modificadas com pirocatecol e óleo de girassol.....	56
Figura 3.15. Cinéticas de adsorção dos corantes sobre quitosana (0,088-0,177 μm) a temperatura de 301±1 K em pH 6,0.....	58
Figura 3.16. Cinéticas de adsorção dos corantes sobre Qt-P (0,088-0,177 μm) a temperatura de 301±1 K em pH 3,0.....	60
Figura 3.17. Cinéticas de adsorção dos corantes sobre Qt-G (0,088-0,177 μm) a temperatura de 301±1 K em pH 8,0.....	60
Figura 3.18. Isotermas de adsorção dos corantes sobre quitosana (0,088-0,177 μm) a 301±1 K em pH 6,0.....	63
Figura 3.19. Isotermas de Langmuir referentes às adsorções dos corantes sobre a quitosana. Dados extraídos da Figura 3.18.....	65
Figura 3.20. Isotermas de adsorção dos corantes sobre Qt-P (0,088-0,177 μm) a 301±1 K em pH 3,0.....	66
Figura 3.21. Isotermas de Langmuir referentes às adsorções dos corantes sobre a Qt-P. Dados extraídos da Figura 3.20.....	67
Figura 3.22. Isotermas de adsorção dos corantes sobre Qt-G (0,088-0,177 μm) a 301±1 °C em pH 8,0.....	67
Figura 3.23. Isotermas de Langmuir referentes às adsorções dos corantes sobre a Qt-G. Dados extraídos da Figura 3.22.....	68
Figura 3.24. Possíveis interações entre o corante verde e as quitosanas: (i) em pH 3,0; (ii) em pH 6,0; (iii) em pH 8,0.....	75
Figura 3.25. Espectro UV-VIS da água do efluente antes e após sua adsorção sobre Qt-G (0,088-0,177 μm) a 301±1 K, pH 7,65.....	76

Figura 3.26. Cinética de adsorção da água do efluente sobre Qt-G (0,088-0,177 μm) a 301 ± 1 K em pH 7,65.....	77
Figura 3.27. Voltametria de redissolução anódica da quitosana antes e após adição de uma alíquota de Cu^{2+} em solução tampão pH 6,0. Temperatura 301 ± 1 K.....	78
Figura 3.28. Voltamogramas de redissolução anódica a diferentes concentrações do cobre sobre eletrodo de pasta de carbono modificado com quitosana e o corante azul. Temperatura 301 ± 1 K e pH 6,0. O voltamograma cíclico do corante também é apresentado nas mesmas condições.....	79
Figura 3.29. Voltamogramas de redissolução anódica a diferentes concentrações do cobre sobre eletrodo de pasta de carbono modificado com quitosana e o corante rubi. Temperatura 301 ± 1 K e pH 6,0. O voltamograma cíclico do corante também é apresentado nas mesmas condições.....	80
Figura 3.30. Voltamogramas de redissolução anódica a diferentes concentrações do cobre sobre eletrodo de pasta de carbono modificado com quitosana e o corante turquesa. Temperatura 301 ± 1 K e pH 6,0. O voltamograma cíclico do corante também é apresentado nas mesmas condições.	80
Figura 3.31. Voltamogramas de redissolução anódica a diferentes concentrações do cobre sobre eletrodo de pasta de carbono modificado com quitosana e o corante verde. Temperatura 301 ± 1 K e pH 6,0. O voltamograma cíclico do corante também é apresentado nas mesmas condições.....	81
Figura 3.32. Voltamogramas de redissolução anódica a diferentes concentrações do cobre sobre eletrodo de pasta de carbono modificado com quitosana e o corante vermelho. Temperatura 301 ± 1 K e pH 6,0. O voltamograma cíclico do corante também é apresentado nas mesmas condições.	81
Figura 3.33. Voltamogramas de redissolução anódica a diferentes concentrações do cobre sobre eletrodo de pasta de carbono modificado com quitosana e o corante violeta. Temperatura 301 ± 1 K e pH 6,0. O voltamograma cíclico do corante também é apresentado nas mesmas condições.....	82

LISTA DE TABELAS

	<i>p.</i>
Tabela 1.1. Síntese dos trabalhos que apresentam a quitosana e derivados como adsorvente de corantes e os respectivos parâmetros.....	17
Tabela 1.2. Trabalhos que apresentam os principais parâmetros termodinâmicos relacionados à adsorção de corantes sobre quitosana ou derivados....	19
Tabela 1.3. Síntese dos trabalhos que apresentam a quitosana e derivados como adsorvente de cátions metálicos.....	25
Tabela 1.4. Vantagens e desvantagens entre diferentes materiais adsorventes.....	28
Tabela 2.1. Estrutura química e classificação dos corantes utilizados nesse trabalho. A = classificação quanto ao grupo cromóforo; B = classificação quanto ao modo de fixação.....	31
Tabela 3.1. Análise elementar da quitosana e quitosanas modificadas com pirocatecol e com óleo de girassol.....	38
Tabela 3.2. Dados termogravimétricos das quitosanas modificadas e dos modificadores (pirocatecol e óleo de girassol) referentes à 1ª etapa de perda de massa, com razão de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹	47
Tabela 3.3. Valores de índices de material amorfo, de difração cristalina e de cristalinidade, da quitosana e formas modificadas.....	50
Tabela 3.4. Valores de pKa's determinados para os corantes estudados.....	53
Tabela 3.5. Parâmetros cinéticos referentes à adsorção dos corantes estudados sobre quitosana não modificada.....	59
Tabela 3.6. Parâmetros cinéticos referentes à adsorção dos corantes estudados sobre Qt-P.....	60
Tabela 3.7. Parâmetros cinéticos referentes à adsorção dos corantes estudados sobre Qt-G.....	61
Tabela 3.8. Parâmetros das isotermas de Langmuir referentes às adsorções dos corantes sobre Qt.....	65
Tabela 3.9. Parâmetros das isotermas de Langmuir referentes às adsorções dos corantes sobre Qt-P.....	68
Tabela 3.10. Parâmetros das isotermas de Langmuir referentes às adsorções dos corantes sobre Qt-G.....	68
Tabela 3.11. Parâmetros termodinâmicos referentes às adsorções do co-	

rante azul sobre Q_t , Q_t -P e Q_t -G.....	69
Tabela 3.12. Parâmetros termodinâmicos referentes às adsorções do corante rubi sobre Q_t , Q_t -P e Q_t -G.....	70
Tabela 3.13. Parâmetros termodinâmicos referentes às adsorções do corante turquesa sobre Q_t , Q_t -P e Q_t -G.....	70
Tabela 3.14. Parâmetros termodinâmicos referentes às adsorções do corante verde sobre Q_t , Q_t -P e Q_t -G.....	71
Tabela 3.15. Parâmetros termodinâmicos referentes às adsorções do corante vermelho sobre Q_t , Q_t -P e Q_t -G.....	71
Tabela 3.16. Parâmetros termodinâmicos referentes às adsorções do corante violeta sobre Q_t , Q_t -P e Q_t -G.....	72
Tabela 3.17. Valor do pH e parâmetros cinéticos relativos à utilização do material adsorvente na amostra real da água do efluente.....	77
Tabela 3.18. Valores referentes às curvas analíticas construídas a partir dos resultados apresentados nas Figuras 3.28 a 3.33.....	82
Tabela 3.19. Valores referentes às curvas analíticas construídas a partir dos experimentos de voltametria de redissolução anódica do cobre utilizando o eletrodo com Q_t -P.....	83
Tabela 3.20. Valores referentes às curvas analíticas construídas a partir dos experimentos de voltametria de redissolução anódica do cobre utilizando o eletrodo com Q_t -G.....	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

dpr – desvio padrão relativo

GD – grau de desacetilação

k_1 , k_2 – constantes de velocidade, 1^a e 2^a ordens, respectivamente

N – número de pontos presentes na curva analítica

n – ordem de reação

pH_{pcz} – ponto de carga zero

Q_e – quantidade adsorvida no equilíbrio

Q_{max} – quantidade máxima adsorvida

Q_t – quantidade adsorvida no tempo t

Qt – quitosana

Qt-P – quitosana/pirocatecol

Qt-G – quitosana/óleo de girassol

%CrI – índice de cristalinidade

RESUMO

ADSORÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS SOBRE QUITOSANA: CONDIÇÕES, MODELAGEM E OTIMIZAÇÃO

Autor: José Alberto Pestana Chaves
Orientador: Cícero Wellington Brito Bezerra
2º Orientador: Antônio Gouveia de Souza

Neste trabalho, a quitosana (Qt) foi empregada como adsorvente para os corantes Azul Remazol, Rubi Dianix, Turquesa Remazol, Verde Indantrene, Vermelho Remazol e Violeta Remazol, todos bastante empregados em indústrias têxteis, inclusive no Brasil. Os ensaios foram realizados em soluções aquosas, sob diferentes condições de pH e temperatura. Modelos cinéticos e de adsorção foram aplicados. Os resultados demonstram que a quitosana remove bem estes compostos apenas na faixa de pH 4 – 6. Nesta condição, as adsorções seguem um mecanismo de segunda ordem, e os dados sugerem uma quimissorção, com entalpias da ordem de $-44,3$ a $+161,7$ kJ.mol^{-1} . Para estender a aplicação da quitosana a outras faixas de pH, modificações deste biopolímero foram realizadas com pirocatecol e com óleo de girassol. A quitosana não modificada (Qt) e as suas duas formas modificadas, quitosana/pirocatecol (Qt-P) e quitosana/girassol (Qt-G), foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho, difração por raios-X, termogravimetria, microscopia eletrônica de varredura e análise elementar. Os sólidos modificados puderam ser empregados em adsorções na faixa de pH de 1 – 10. Todas as adsorções seguiram um mecanismo de segunda ordem e foram melhor representadas pelo modelo de Langmuir. Os parâmetros termodinâmicos obtidos demonstraram que a espontaneidade das reações estudadas depende ora do fator entálpico (corantes rubi, turquesa, verde e violeta), ora do fator entrópico (corantes azul e vermelho). As quitosanas estudadas também foram utilizadas como adsorventes em amostras reais de efluente têxtil, sendo que somente a Qt-G apresentou bons resultados adsorptivos frente a esse sistema aquoso. Adicionalmente, os corantes adsorvidos sobre as quitosanas foram empregados com sucesso na determinação de Cu^{2+} por técnica de voltametria de redissolução anódica.

Palavras-chave: quitosana; modificação, corantes têxteis, adsorção; voltametria de redissolução, efluente têxtil.

ABSTRACT

ADSORPTION OF TEXTILE DYES ON CHITOSAN: CONDITIONS, MODELS AND OPTIMIZATION

Author: José Alberto Pestana Chaves
Supervisor: Cícero Wellington Brito Bezerra
2° Supervisor: Antônio Gouveia de Souza

In this work, chitosan (Qt) was employed as adsorbent for the following dyes: Remazol Blue, Dianix Rubine, Remazol Turquoise, Indanthrene Green, Remazol Red and Remazol Violet, all of them very used in industrial textile, including Brazil. The experiments were realized in aqueous solutions, under different pH and temperature conditions. Kinetic and adsorption models were applied. The results showed that the chitosan removes very well these compounds only within the pH range 4 – 6. Under such conditions, the adsorption data was found to follow the second order kinetic model, and a chemisorption behavior, with enthalpies values ranging from -44.3 to $+161.7$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. To extend the chitosan application over a wide pH range, test modifications were performed using pyrocatechol and sunflower oil as modifiers. The unmodified chitosan (Qt) and the two modified forms chitosan/pyrocatechol (Qt-P) and chitosan/sunflower oil (Qt-G) were characterized by infrared spectroscopy, X-ray diffraction, thermogravimetry, scanning electron microscopy and elemental analysis. The modified solids could be employed for adsorptions over a wider pH range (from 1 to 10) than Qt. All adsorption experiments were in accordance with the second order mechanism and in better agreement with Langmuir's model. The thermodynamic parameters showed that the spontaneity of the adsorption reactions is mainly justified by enthalpic factors for the following dyes: Rubine, Turquoise, Green and Violet, and by entropic factors for the other dyes. All adsorbents were used to removal color in real textile effluent samples, but only Qt-G achieved good adsorptive performance. In addition, adsorbed dyes onto chitosan could be successfully used for electrochemical determination of Cu^{2+} ions, by anodic stripping voltammetry.

Keywords: chitosan; surface modification, textile dyes, adsorption; textile effluent; stripping voltammetry.

PUBLICAÇÕES DECORRENTES DO TRABALHO

- **Chaves, J. A. P.**; Bezerra, C. W. B.; Vieira, A. P. *Propriedades adsorptivas da quitosana frente ao corante têxtil verde oliva indanthren em diferentes pH's* Cadernos de pesquisa da UFMA. v. 16, supl. 1 (2005). XVII SEMIC.
- Vieira, A. P.; Bezerra, C. W. B.; **Chaves, J. A. P.** *Quitosana como removedor de corantes têxteis em efluentes industriais*. Anais do Encontro Nacional dos Estudantes de Química, (2006). XXV ENEQUI.
- **Chaves, J.A.P.**; Bezerra, C.W.B.; Silva, H. A. S., Santana, S. A. A., Penha, R. S., Vieira, A.P.; Souza, A.G. *Estudo cinético da adsorção de diferentes corantes têxteis sobre quitosana*. (2006) Anais do XLVI Congresso Brasileiro de Química.
- Vieira, A. P.; Santana, S. A. A.; Bezerra, C. W. B.; Oliveira, R. M. M.; Silva, H. A. S.; **Chaves, J. A. P.** *Estudo da utilização do mesocarpo do coco babaçu como adsorvente dos corantes têxteis azul remazol e rubi S2G* (2006) Anais do XLVI Congresso Brasileiro de Química.
- **Chaves, J. A. P.**; Bezerra, C. W. B.; Silva, H. A. S.; Santana, S. A. A.; Vieira, A. P.; Souza, A. G. *Isotermas de adsorção de diferentes corantes têxteis sobre quitosana*. Anais do I Congresso Norte-Nordeste de Química. (2007).
- **Chaves, J. A. P.**; Bezerra, C. W. B.; Silva, H. A. S.; Santana, S. A. A.; Vieira, A. P. *Caracterizações física e química do biopolímero quitosana utilizado como material adsorvente*. Resumos do II Encontro Norte Nordeste de Ciência e Engenharia de Materiais. (2007).
- **Chaves, J. A. P.**; Bezerra, C. W. B.; Silva, H. A. S.; Santana, S. A. A.; Vieira, A. P.; Auro A. Tanaka. *Determinação de Cu(II) por redissolução anódica utilizando eletrodo de pasta de carbono modificado com vermelho RB Remazol*. Resumos do 14º Encontro Nacional de Química Analítica. (2007).
- **Chaves, J. A. P.**; Vieira, A. P.; Bezerra, C. W. B.; Silva, H. A. S.; Santana, S. A. A. *Utilização do epicarpo de babaçu como removedor dos corantes azul Remazol e rubi S2G*. Resumos do 14º Encontro Nacional de Química Analítica. (2007).
- **Chaves, J. A. P.**; Silva, H. A. S.; Santana, S. A. A.; Vieira, A. P.; Bezerra, C. W. B. *Estudos cinéticos da degradação térmica da quitosana e quitosana modificada*. Anais do II Congresso Norte-Nordeste de Química. (2008).
- **Chaves, J. A. P.**; Silva, H. A. S.; Santana, S. A. A.; Vieira, A. P.; Bezerra, C. W. B. *Caracterização eletroquímica e aplicação eletrocatalítica do corante têxtil turquesa 133% Remazol*. Anais do II Congresso Norte-Nordeste de Química. (2008).
- **Chaves, J. A. P.**; Bezerra, C. W. B. *Materiais polissacarídicos utilizados como adsorventes na remoção de poluentes em corpos hídricos*. Acta Tecnológica. Vol. 1 (1) (2008) p. 144-160.
- **Chaves, J. A. P.**; Bezerra, C. W. B.; Silva, H. A. S.; Santana, S. A. A.; Vieira, A. P.; Souza, A. G. *Isotermas de adsorção de diferentes corantes têxteis sobre quitosana*. Química no Brasil. Vol. 2 (1) (2008) p. 37-40.

CAPÍTULO I

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1. INTRODUÇÃO

A poluição dos corpos hídricos, devido à presença de metais tóxicos e compostos orgânicos, traz à tona uma série de problemas ambientais e de caráter público, governamental e social. Além disso, tal assunto (poluição das águas) tem se tornado alvo e fonte de preocupação, até de forma prioritária de muitos setores industriais.

Os íons de metais pesados, os compostos aromáticos, (incluindo pesticidas, fármacos, derivados fenólicos e compostos policíclicos aromáticos) e corantes são frequentemente encontrados no ambiente *in natura* como resultado dos dejetos industriais que fazem uso de tais substâncias. Estes compostos são constituintes comuns em águas residuais oriundas de indústrias químicas e muitos destes são conhecidos pelas suas toxicidades, incluindo atividades carcinogênicas. Por exemplo, o cromo(VI) é tido como um íon metálico bastante tóxico para o desenvolvimento de bactérias, plantas, para os animais e também para o ser humano. Os íons metálicos de mercúrio e cádmio também são tidos como espécies químicas altamente tóxicas em sistemas aquáticos, podendo causar sérios danos ao meio ambiente de uma maneira irreversível. Além disso, os íons desses metais pesados não são biodegradáveis e a tendência é de irem se acumulando nos organismos vivos, causando várias doenças e desordens de caráter fisiológico e genético (BAIRD, 2002). Portanto, o controle dessas substâncias no meio ambiente, em particular na água, torna-se extremamente importante.

Outro grupo de compostos bastante poluente inclui os chamados fenóis clorados, principalmente aqueles constituintes de herbicidas e pesticidas que, mesmo em quantidades mínimas, apresentam potencial toxicidade seja qual for o meio que se encontram, no ar, na água ou na terra. Sua classificação se enquadra como sendo perigosa devido a sua altíssima nocividade à saúde do ser humano (BAIRD, 2002).

Além destes, os corantes sintéticos, usados largamente como pigmentos têxteis, tintas de impressão e aditivos nas indústrias de

petróleo também têm apresentado efeitos nocivos ao meio ambiente por serem despejados em rios, mares ou outro tipo de corpo hídrico sem tratamento prévio (ZANONI e CARNEIRO, 2001), fato esse que constituiu o interesse e o objetivo principal do presente trabalho.

Atualmente, as questões ecológicas têm mobilizado toda a população. As pessoas e a sociedade, de uma maneira geral, têm exigido dos governantes e legisladores maior empenho na manutenção da qualidade de vida. Um dos resultados destes movimentos pode ser observado na atuação de órgãos controladores (EPA, IBAMA, Secretarias de Meio Ambiente, etc) e na aplicação de leis ambientais, como o CONAMA, que limitam as descargas de efluentes nas correntes de ar, nos córregos, rios e lagos.

1.1. Corantes

Os corantes são substâncias utilizadas para a coloração de vários substratos, tais como: alimentos, cosméticos, plásticos, substratos têxteis, entre outros. São retidos por adsorção física, formação de soluções, sais ou complexos com metais, retenção mecânica ou por constituição de ligações químicas covalentes (ROSALEN et al, 2004).

Os corantes possuem dois grupos principais: o grupo cromóforo, responsável pela cor que absorve a luz solar, e o grupo funcional que permite a fixação nas fibras do tecido. Existem vários tipos de grupos cromóforos, tais como antraquinona, nitro e azo. No entanto, o grupo mais largamente usado pertence à família dos azocorantes (60 %), que se caracterizam por apresentarem um ou mais agrupamentos $-N=N-$ ligados a anéis aromáticos (Figura 1.1) (DURÁN et al, 2000).

1.1.1. Os corantes e o meio ambiente

Aproximadamente 10.000 diferentes corantes e pigmentos são usados industrialmente, representando um consumo anual de cerca de 8×10^5 toneladas no mundo, sendo 26.500 toneladas somente no Brasil. Dessa quantidade estima-se que 10-20 % sejam perdidos durante as

etapas de produção e processamento (KUNZ et al, 2002), (ZANONI e CARNEIRO, 2001). Se não forem tratados adequadamente antes de lançados em águas naturais, os efluentes provenientes da indústria de corantes ou de processos envolvendo tintura têxtil podem modificar o ecossistema e por em risco a saúde da população.

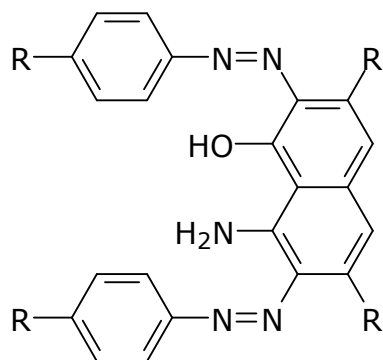


Figura 1.1. Estrutura química de um azo corante.

Os azo-corantes representam um problema ambiental emergente, pois uma grande quantidade de resíduos destes corantes é descartada nos efluentes durante o processo de tingimento na indústria têxtil. O problema surge não só devido à cor no efluente, como também devido aos resíduos dos azo-corantes que podem passar a prejudicar potencialmente a jusante de um rio ou manancial.

Pelo menos 3.000 corantes azo comerciais foram catalogados como cancerígenos e não têm sido mais produzidos por fabricantes responsáveis. Entretanto, devido a problemas econômicos, países menos desenvolvidos como Brasil, México, Índia e Argentina, não têm cessado completamente a produção de alguns corantes à base de benzidinas de grande potencialidade econômica (GUARATINI e ZANONI, 2000).

1.1.2. Classificação dos corantes têxteis

A classificação dos corantes pode ser feita de acordo com sua estrutura química (antaquinona, azo, etc) ou de acordo com o método pelo qual ele é fixado à fibra têxtil.

Pelo modo de fixação, os principais grupos de corantes são classificados como descritos a seguir (ALCÂNTARA e DALTIM, 1996):

- a) *Os corantes ácidos* – correspondem a um grupo de corantes aniônicos, portadores de um a três grupos sulfônicos;
- b) *Corantes diretos* – são solúveis em água. Tingem diretamente as fibras de celulose através das interações de van der Waals;
- c) *Corantes azóicos* – são compostos coloridos, insolúveis em água, que são sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento;
- d) *Corantes a cuba* – apresentam ótima solidez à lavagem, luz e transpiração. São fornecidos tanto na forma reduzida leuco, solúvel em água, quanto na forma oxidada, insolúvel em água e solúvel em solução alcalina, que deve ser reduzida;
- e) *Corantes básicos* – são aqueles de baixa solubilidade em água. Ligações iônicas são formadas entre o cátion da molécula do corante, e os sítios aniônicos na fibra;
- f) *Corantes de enxofre* – são insolúveis em água, sendo aplicados após terem sido reduzidos com hidrossulfito de sódio. Após a montagem são oxidados convertendo-se em corantes insolúveis originais;
- g) *Os corantes dispersos* – insolúveis em água, são aplicados em fibras de celulose e em outras fibras hidrofóbicas através de suspensão;
- h) *Corantes branqueadores* – são substâncias que quando aplicadas em tecidos brancos proporcionam alta reflexão de luz, inclusive de comprimento de onda não visíveis que são transformados em visíveis por excitação e retorno de elétrons aos níveis normais;
- i) *Os corantes reativos* – possuem um grupo eletrofílico capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, como grupo amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e também com grupos amino das poliamidas.

A remoção desses compostos dos rejeitos industriais é um dos grandes problemas ambientais enfrentados pelo setor têxtil, isto se justifica, considerando que os corantes não pertencem a uma única classe de compostos químicos, mas apresentam grupos funcionais diferenciados,

com grande variedade na reatividade, solubilidade, volatilidade, estabilidade, etc. Deste modo, são necessários métodos específicos para a identificação, quantificação e, na maioria das vezes, para a remoção ou degradação dos mesmos. Além disso, o uso rotineiro de vários outros aditivos químicos de composição diversificada – umectantes, antiespumantes, eletrólitos, dispersantes, ácidos e bases, seqüestrantes, etc. – durante o banho de tintura, a montagem e a fixação dificultam o processo de tratamento do efluente (ZANONI e CARNEIRO, 2001).

1.2. Processo de Adsorção

Diferentes tecnologias e processos são aplicados em vários setores industriais, dependendo das substâncias que são utilizadas. Tratamentos biológicos e processos que fazem uso de membranas, processos oxidativos, técnicas eletroquímicas e/ou químicas e procedimentos que envolvam fenômenos de adsorção são os processos mais comumente utilizados para remoção de compostos poluentes de efluentes industriais, sejam eles metais pesados ou de natureza orgânica (CRINI, 2005), (CRINI, 2006).

Dentre todos estes processos, a adsorção constitui um dos métodos mais comumente utilizados pelo fato de ser bastante eficaz na remoção de espécies em soluções líquidas, e, dependendo do material adsorvente que é utilizado no processo, pode se tornar um método de baixo custo para o tratamento de efluentes que apresentam poluentes de diferentes origens.

O fenômeno da adsorção é um processo de equilíbrio entre duas fases, simples (veja esquema demonstrado na Figura 1.2), na qual a superfície onde ocorre a adsorção chama-se *adsorvente* e a substância que é adsorvida é denominada *adsorvato* (ADAMSON e GAST, 1997). A tendência de aumento de concentração e acumulação de uma substância (adsorvato) sobre a superfície do adsorvente é o que caracteriza o processo de adsorção.

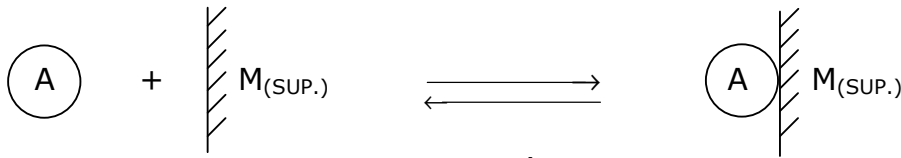


Figura 1.2. Representação esquemática do processo da adsorção, onde A representa o adsorvato e $M_{(SUP.)}$ representa o adsorvente.

O fenômeno da adsorção é termodinamicamente explicado pela existência de forças de atração perpendiculares ao plano da superfície da fase sólida, que, dessa forma, passa a apresentar insaturação. Dependendo da força das ligações entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o material sólido adsorvedor, podem-se diferenciar dois tipos principais de adsorção: a adsorção física (fisiossorção) e a adsorção química (quimiossorção) (ORTIZ, 2000).

1.2.1. Adsorção física

A adsorção física é causada por forças de interação molecular que envolvem dipolos permanentes e os dipolos induzidos, causando então uma atração superficial que envolve fenômeno de condensação ou de atração de van der Waals, comportando-se semelhante à condensação de um vapor ou ainda à liquefação de um gás. Esse tipo de adsorção apresenta calor de adsorção relativamente baixo em relação à quimiossorção, sendo de caráter reversível. Os baixos valores de entalpia para esse tipo de adsorção é insuficiente em proporcionar uma quebra nas ligações químicas do adsorvato, o que acarreta na manutenção da identidade das espécies fisiossorvidas (ADAMSON e GAST, 1997).

1.2.2. Adsorção química

Quando ocorre o processo de adsorção na superfície do sólido, pode haver a formação de ligações químicas entre as valências livres do sólido e do adsorvato. Esse processo ocorre por rearranjo de forças e é restrito à primeira camada superficial do adsorvente, sendo chamado de adsorção química ou quimiossorção. Este comportamento é característico de adsorção localizada, com as moléculas adsorvidas fixas na superfície do

material adsorvente e, usualmente, se constitui num processo irreversível com calor de adsorção bem maior que a fisiossorção. A natureza das espécies envolvidas é que permitirá ou não a ocorrência da ligação química. Portanto, a adsorção química se torna específica, não ocorrendo igualmente para todas as espécies em solução (ADAMSON e GAST, 1997).

1.2.3. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção permitem a determinação dos parâmetros relacionados ao equilíbrio do processo, tais como a constante de adsorção (K_{ads}) e a quantidade máxima de adsorvato que o material pode reter na sua superfície (Q_{max}) (ADAMSON e GAST, 1997). A Figura 1.3 representa um gráfico de isoterma ideal, ou seja, a quantidade de adsorvato sobre a superfície do adsorvente é proporcional à concentração da espécie química na solução até a saturação da superfície do material, representada por um platô nos valores de Q_{max} .

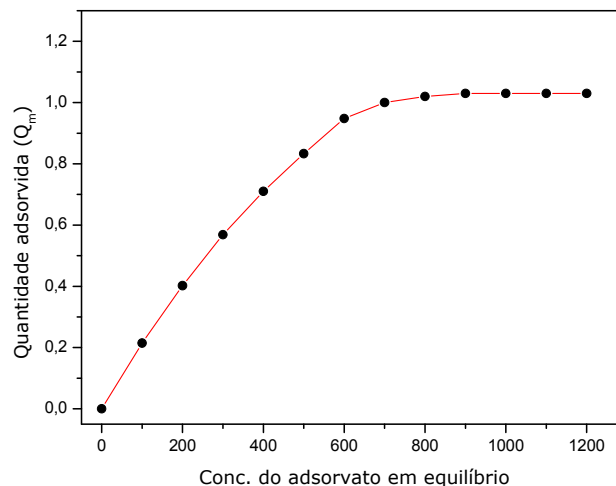


Figura 1.3. Gráfico teórico de uma isoterma de adsorção de uma espécie química qualquer sobre a superfície de um material sólido.

Existem diferentes modelos de adsorção, para as diferentes formas de interação. A adequação de um modelo teórico adsorvativo aos dados experimentais obtidos propicia um melhor conhecimento do mecanismo envolvido no processo como um todo. As isotermas de adsorção mais conhecidas são as de Langmuir e Freundlich.

1.2.3.1. Isotermas de Langmuir

O modelo de adsorção proposto por Langmuir, também conhecido como isoterma de Langmuir, considera o fenômeno de adsorção em superfície homogênea, com um número fixo de posições de adsorção disponíveis na superfície, e com a formação de uma camada superficial monomolecular. O modelo também considera que as moléculas adsorvidas não sofrem interação como o meio e nem entre si (ORTIZ, 2000).

As curvas das isotermas de Langmuir são obtidas de acordo com as Equações 1.1a e 1.1b, nas formas normal e linearizada, respectivamente. Nestas expressões, Q_e representa a quantidade adsorvida no equilíbrio; C_e é a concentração em solução no equilíbrio; K_{ads} e Q_{max} têm os seus significados já mencionados. Tais curvas referentes a esse modelo (C_e/Q_e versus C_e) apresentam, para muitos casos, uma equação de reta que será utilizada nos cálculos para obtenção dos valores de Q_{max} e K_{ads} , a partir dos coeficientes linear e angular que estas retas apresentam.

$$Q_e = \frac{Q_{max} \cdot K_{ads} \cdot C_e}{1 + K_{ads} \cdot C_e} \quad (1.1a)$$

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max} \cdot K_{ads}} + \frac{C_e}{Q_{max}} \quad (1.1b)$$

1.2.3.2. Isotermas de Freundlich

O modelo de adsorção proposto por Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução (ORTIZ, 2000). Este considera que o processo de adsorção apresenta uma distribuição exponencial de calores de adsorção a partir da monocamada adsorvida proposta pelas Equações 1.2a e 1.2b (linearizada e não-linearizada, respectivamente). Nessas equações, n representa uma constante de adsorção e os outros termos têm os significados já mencionados.

$$\log Q_e = \log K_{ads} + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1.2a)$$

$$Q_e = K_{ads} \cdot C_e^{1/n} \quad (1.2b)$$

A equação na forma linearizada apresentará um coeficiente linear representado por $\log K_{ads}$ e, conseqüentemente, a constante K_{ads} . O valor de n é obtido pelo coeficiente angular encontrado ($1/n$) que aparece na equação.

1.2.4. Cinética de adsorção

Os estudos cinéticos de adsorção, além de serem decididamente importantes para elucidação da interação adsorvente/adsorvato, através da determinação de parâmetros como ordem de reação, constante de velocidade, energia de ativação, também estabelecem os tempos de equilíbrio reacional. Estes tempos são necessários para os estudos de adsorção em equilíbrio, e para o perfeito planejamento do emprego do material como adsorvente, para que o processo ocorra no tempo mais rápido e eficiente possível, com economia de tempo e de custos.

A Figura 1.4 mostra um gráfico representando uma adsorção ideal, na qual a variação da quantidade adsorvida ocorre em função do tempo e, a partir dos valores experimentais obtidos, modelos cinéticos teóricos poderão ser estimados a fim de se determinar os respectivos valores da ordem e da constante de velocidade.

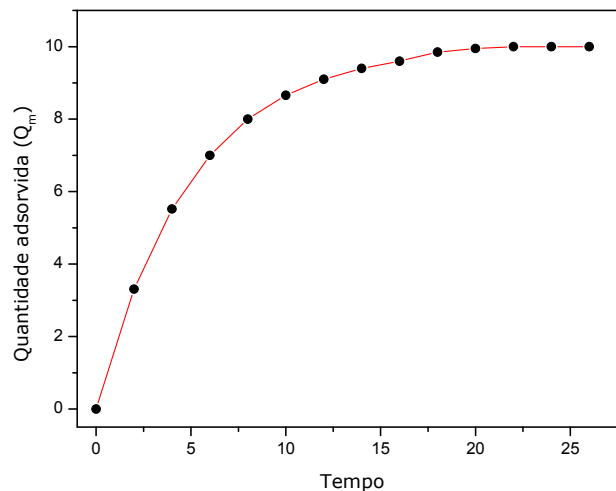


Figura 1.4. Gráfico teórico da cinética de adsorção de uma determinada espécie química sobre a superfície de um material sólido.

1.3. Materiais Adsorventes

Quando se fala em adsorção de metais pesados ou outros compostos que tenham características poluentes, um material adsorvente é indubitavelmente logo lembrado: o carvão ativado. Este, sem dúvida, se tornou o sólido mais largamente utilizado como adsorvente para remoção de poluentes em efluentes hídricos em todo o mundo. Por causa das suas características próprias, tais como, elevada porosidade, estrutura química e alta área superficial, o carvão ativado possui uma excelente capacidade de adsorver substâncias menores em sua superfície (BABEL e KURNIAWAN, 2003). Além disso, a estrutura química superficial desse material permite modificações por tratamentos químicos ou físicos, possibilitando um aumento na capacidade de adsorção desse material.

Porém, mesmo com todas essas características, o carvão ativado possui algumas sérias desvantagens para processos adsorptivos. Por exemplo, este material não apresenta seletividade, seu valor de mercado é relativamente alto. Também a reativação desse material, ou seja, a limpeza da sua superfície para posteriores aplicações, é um processo dispendioso. Além do mais, os métodos de recuperação do carvão, tanto o tratamento térmico como o químico, não conseguem regenerar o material com as mesmas características iniciais, levando a perdas na sua capacidade de adsorção. Por essas razões, atenção especial tem sido focada em vários outros materiais adsorventes. Em particular, alguns sólidos naturais, tais como polissacarídeos, argilas, biomassa, etc, capazes de remover poluentes de águas contaminadas e com baixo custo de obtenção tem sido largamente pesquisados em todo o mundo (KUMAR, 2000), (CRINI, 2005), (CRINI, 2006). O custo para a obtenção desses sólidos se tornou, de fato, um importante parâmetro na comparação entre materiais adsorventes.

Os adsorventes utilizados podem ser de origem mineral, orgânica ou biológica. Encontramos, por exemplo, além do carvão ativado, algumas zeólitas, argilas, sílica, materiais de baixo custo, dentre eles

alguns co-produtos industriais, biomassa e materiais poliméricos (CRINI, 2005), (CRINI, 2006).

1.3.1. Materiais adsorventes à base de polissacarídeos

Os polissacarídeos são macromoléculas com estruturas bem definidas, polifuncionais, que apresentam a habilidade de formar ligações cruzadas entre seus grupamentos funcionais e tendência em formar géis e resinas macroreticulares (CRINI e BADOT, 2008).

Associado a estes fatores, os polissacarídeos também são considerados materiais de baixo custo, são de fácil obtenção e alta disponibilidade na natureza (KUMAR, 2000). De acordo com BAILEY et al (1999), um material adsorvente pode ser considerado de baixo custo se seus processos de obtenção são simples, além de ser abundante na natureza, ou possa vir a ser um co-produto, ou seja, um material residual de outros processamentos industriais.

1.3.2. Quitina e quitosana: considerações gerais

Como pode ser observado na Figura 1.5, quitina e quitosana são copolímeros constituídos por unidades *N*-acetil-*D*-glicosamida e *D*-glicosamina, respectivamente, e em proporções variáveis (KUMAR, 2000).

A quitina é o segundo polissacarídeo mais abundante na natureza depois da celulose, sendo o principal componente do exoesqueleto de crustáceos e insetos. Contudo se torna o polissacarídeo mais abundante quando se trata de um polímero que apresenta na sua estrutura, grupamentos nitrogenados. A quitosana pode ser obtida a partir da quitina por meio da desacetilação com bases, podendo também estar naturalmente em fungos, como aqueles pertencentes aos gêneros *Mucor* e *Zygomycetes* (SILVA et al, 2006). De acordo com o grau de acetilação (GA), parâmetro empregado para caracterizar o conteúdo médio de unidades *N*-acetil-*D*-glicosamida de quitina e quitosana, podem obter-se diversas quitosanas variando-se, assim, suas propriedades físico-químicas, como solubilidade, pKa e viscosidade (CRINI, 2005), (CRINI,

2006). Geralmente, é difícil se obter quitosana com elevado grau de desacetilação, pois, à medida que este aumenta, a possibilidade de degradação do polímero também aumenta (SILVA et al, 2006).

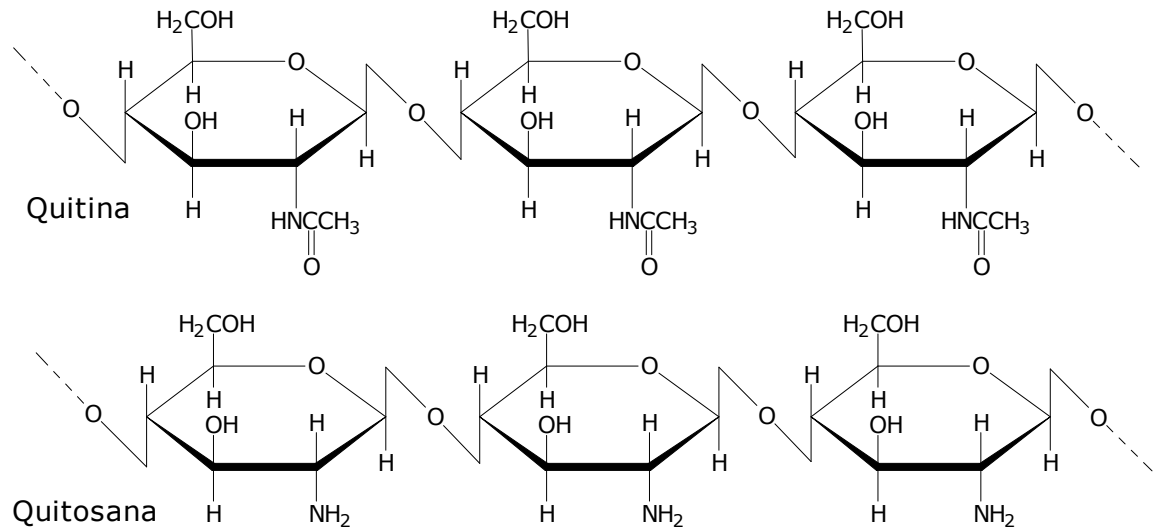


Figura 1.5. Estruturas básicas da quitina e da quitosana.

Ambas as formas químicas podem coexistir na natureza em uma estrutura polimérica, com grau parcial de desacetilação, constituindo um copolímero. A quitina nativa possui em torno de 10 % de grupos aminos livres, enquanto que a forma desacetilada apresenta, em média, um teor desses grupos não superior a 97 % (LIMA et al, 2006b).

Um aspecto importante na utilização de quitosana diz respeito à sua produção a partir da quitina. Como fora colocado anteriormente, a quitina é encontrada abundantemente em crustáceos, insetos e alguns fungos e, particularmente, nas indústrias de beneficiamento de alimentos extraídos do mar, o material não comestível (casca e carapaças), na grande maioria das vezes, toma um caráter descartável durante o processo de beneficiamento das carnes destes animais, pois não encontram aplicações práticas durante o procedimento de industrialização desses alimentos. Isso, evidentemente, torna a obtenção dessa matéria-prima extremamente barata para extração dos seus constituintes. Porém, cabe ressaltar que esta deve ser realizada de forma adequada, de maneira

que garanta, ao final do processo, a obtenção de quitosana de alto grau de pureza, sobretudo isenta de contaminantes, como proteínas, endotoxinas e metais tóxicos.

1.3.2.1. Propriedades químicas da quitina e da quitosana

Tanto a quitina quanto a quitosana são materiais biologicamente inertes e não apresentam perigo ao ser humano, nem ao meio ambiente. Além disso, possuem outras vantagens e características que as fazem excelentes materiais para usos industriais diversos, tais como sua não toxicidade, biocompatibilidade, biodegradação, polifuncionalidade, alta reatividade química, quiralidade, capacidades de quelação e adsorção (CRINI e BADOT, 2008). Por essas razões, estes polissacarídeos possuem propriedades singulares no que diz respeito às suas aplicabilidades. Em particular, o excelente comportamento adsortivo apresentado por esses materiais é atribuído principalmente a:

- a) Alto poder hidrofílico do polímero, devido aos grupos hidroxila presentes nas unidades de glicose;
- b) Presença de um grande número de grupos funcionais (acetoamida, amina primária e/ou grupos hidroxilas);
- c) Alta reatividade química desses grupos;
- d) Flexibilidade estrutural da cadeia polimérica.

Quanto à natureza estrutural desses materiais, tem-se conhecimento de que a quitina pode se apresentar sob as formas α , β e γ , evidenciadas por estudos de difração de raios-X, as quais diferem no arranjo de suas cadeias nas regiões cristalinas. Entretanto, a última é ainda pouco estudada, provavelmente por conter percentuais predominantes das formas α e β na sua constituição (ANTONINO, 2007).

As três estruturas polimórficas estão possivelmente relacionadas a diferentes funções no organismo. A forma α é encontrada onde é necessária uma extrema dureza (resistência), como em cutículas de artrópodes e, freqüentemente, é associada com proteínas ou materiais inorgânicos ou com ambos. As formas β e γ são encontradas onde são

necessárias flexibilidade e dureza. A forma dominante, α -quitina, é mais estável que as formas β e γ , entretanto estas últimas podem ser convertidas à forma α por tratamentos adequados (ANTONINO, 2007).

A cristalinidade da quitina e quitosana, conforme avaliado através de estudos de difração de raios-X, depende do grau de acetilação e do processo pelo qual o polissacarídeo foi obtido. Já a estrutura espacial está relacionada à forma na qual a quitosana se encontra no estado sólido, ou seja, depende da quitosana estar na forma hidratada, anidra, como complexos ou sais de quitosana (MONTEIRO Jr. e AIROLDI, 1999a).

Com relação à solubilidade da quitosana podemos salientar que este composto é geralmente insolúvel em soluções aquosas cujo pH esteja próximo de 7 ou acima deste, porém, em soluções mais ácidas, com pH abaixo de 5, este biopolímero começa a apresentar uma leve solubilidade devido à protonação dos grupos amino que aparecem na cadeia polimérica. Em soluções de pH entre 1 e 2 a quitosana se torna totalmente solúvel no meio. Por apresentar essa característica, alguns métodos de modificação da sua cadeia polimérica geralmente passam primeiramente por uma dissolução em soluções ácidas e, depois pela adição do modificador ou espécie funcionalizante (LIMA e AIROLDI, 2003), (MONTEIRO Jr. e AIROLDI, 1999a), (MONTEIRO Jr. e AIROLDI, 1999b).

1.3.2.2. Obtenção de quitina e quitosana (ANTONINO, 2007)

As principais fontes para a obtenção de quitina em laboratório são os exoesqueletos de vários crustáceos, como caranguejos e camarões. A quitina está fortemente associada com proteínas, material inorgânico, pigmentos e lipídios. Várias condições são usadas para remover essas impurezas e ainda não existe um processo padrão. Para isolar a quitina pode-se seguir as seguintes etapas:

- a) Desproteínização, que pode ser utilizado um grande número de solventes para tal como soluções aquosas de NaOH (mais utilizado), Na_2CO_3 , NaHCO_3 , KOH, K_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2SO_3 , NaHSO_4 , CaHSO_3 , Na_3PO_4 e Na_2S ;

- b) Desmineralização, que ocorre através do tratamento com vários ácidos, como HCl (mais utilizado), HNO₃, H₂SO₃, CH₃COOH e HCOOH;
- c) Despigmentação, podendo ocorrer pela extração (os pigmentos) com etanol ou acetona, depois do tratamento de desmineralização ou por branqueamento com uso de KMnO₄, NaClO, SO₂, NaHSO₃, Na₂S₂O₃ ou H₂O₂.

O maior problema encontrado na extração da quitina é seu modo de preparação. Dificilmente se obtém uma quitina com as mesmas características da sintetizada anteriormente, como exemplo, a massa molar e o grau de acetilação (LIMA et al, 2006b).

1.4. Adsorção em Quitosana

1.4.1. Adsorção de corantes

Com relação à aplicação da quitosana utilizada como adsorvente na remoção de espécies químicas presentes em meios aquosos, muitos trabalhos têm sido apresentados na literatura com relação ao uso desse biopolímero (modificado ou não), especialmente na remoção de corantes e cátions metálicos. Tais trabalhos reportam principalmente os parâmetros relacionados a cada processo de adsorção, tais como ordem e constantes cinéticas, capacidade máxima de adsorção dos materiais estudados, efeito do pH, constantes de adsorção e fatores termodinâmicos (K_e , ΔH° , ΔS° , ΔG°). Com isso, fica muito claro que a principal proposta de cada trabalho consiste em tentar esclarecer os mecanismos de adsorção que ocorrem entre as espécies químicas presentes inicialmente em solução e a superfície da quitosana.

Dessa forma, o propósito inicial desta revisão bibliográfica foi buscar trabalhos publicados recentemente na literatura científica que mostram a utilização do polissacarídeo quitosana como material adsorvente frente a diferentes corantes ou afins, fatores esses que norteiam o objetivo central do presente trabalho. Assim como é apresentada também uma breve discussão sobre outros trabalhos que

apresentam a quitosana e diferentes formas modificadas utilizadas como removedores de cátions metálicos, que também possuem caráter particularmente poluente em meios aquosos.

As Tabelas 1.1 e 1.2 apresentam uma síntese de vários trabalhos envolvendo este material polissacarídico utilizado como adsorvente frente a diferentes corantes dissolvidos em soluções aquosas. Os principais parâmetros referentes a tais trabalhos, como pH do meio, temperatura, ordem de reação, quantidade adsorvida no equilíbrio, constantes cinética e de adsorção e quantidade máxima adsorvida (Tabela 1.1), bem como os parâmetros termodinâmicos ΔH° , ΔS° , ΔG° (Tabela 1.2) são apresentados de maneira que se possa comparar os valores de um trabalho com o outro, observando as aproximações em cada análise e aquelas em que os valores são totalmente diferentes. Além disso, este levantamento foi interessante no sentido de também poder se comparar com os dados obtidos no presente trabalho, bem como no entendimento dos resultados obtidos.

Inicialmente, pode-se observar em todos os resultados mostrados na Tabela 1.1 que as temperaturas nas quais os processos de adsorção se desenvolvem apresentam sempre valores em torno da temperatura ambiente (entre 20 e 30 °C), ou seja, os autores sempre tiveram o cuidado de trabalharem com valores não muito elevados como também não demasiadamente baixos, para evitar que este parâmetro pudesse influenciar decisivamente na capacidade de adsorção dos corantes sobre a quitosana.

Com relação ao parâmetro pH, é possível perceber que as reações de adsorção dos corantes sobre a quitosana ocorrem na grande maioria em pH's igual ou inferiores a 7,0 ou até no máximo com um pH de 7,7, relatado por CHANG e JUANG (2005) e de 7,12, relatado no trabalho de UZUN (2006). Estes resultados estão relacionados ao fato de que os corantes estudados apresentam cargas negativas em suas estruturas, geradas em soluções aquosas, e como a superfície da quitosana encontra-

Tabela 1.1. Síntese dos trabalhos que apresentam a quitosana e derivados como adsorvente de corantes e os respectivos parâmetros.

Material	Corante	pH	T (°C)	n	Q _e	K _{veloc.}	Q _{max}	K _{ads}	Referência
Quitosana	Preto reativo 5	6,7	30	2	0,010 (mg.g ⁻¹)	0,011 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	91,47 (mg.g ⁻¹)	0,0180 (L.g ⁻¹)	ANNADURAI et al, 2008
Esferas de quitosana	Verde malachite	6,0-12,0	30	2	19,53 (mg.g ⁻¹)	0,006 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	93,55 (mg.g ⁻¹)	0,41 (L.mg ⁻¹)	BEKÇI et al, 2008
Esferas de quitosana	Vermelho reativo 222 Laranja ácido 51 Azul de metileno	~6,8-7,7	30	*IN	-	12,8 2,2 2,9 (g.kg ⁻¹ .min ^{-1/2})	1214 494 202 (g.kg ⁻¹)	42,4 14,0 7,8 (m ³ .g ⁻¹)	CHANG e JUANG, 2005
Hidroesferas de quitosana	Eosina Y	4,0	30	2	33,33 (mg.g ⁻¹)	1,6x10 ⁻⁴ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	80,84 (mg.g ⁻¹)	0,1345 (L.g ⁻¹)	CHATTERJEE et al, 2005
Hidroesferas de quitosana	Vermelho do Congo	3,0-6,0	30	2	92,59 (mg.g ⁻¹)	1,64x10 ⁻⁴ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	93,71 (mg.g ⁻¹)	0,257 (mg ⁻¹)	CHATTERJEE et al, 2007
Quitosana	Laranja 10 Laranja ácido 12 Vermelho ácido 18 Vermelho ácido 73 Verde ácido 25	4,0	25	IN	-	-	922,9 973,3 693,2 728,2 645,1 (mg.g ⁻¹)	1,183 33,90 39,84 53,48 175,4 (L.g ⁻¹)	CHEUNG et al, 2007
Esferas de quitosana 'cross-linked'/ Epicloridrina	Vermelho reativo 189	3,0 6,0	30	2	1679 1309 (g.kg ⁻¹)	3,34x10 ⁻⁵ 4,2410 ⁻⁵ (kg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	1936 1189 (g.kg ⁻¹)	0,0609 0,2413 (m ³ .g ⁻¹)	CHIOU e LI, 2002 CHIOU e LI, 2003
Esferas de quitosana 'cross-linked'/ Epicloridrina	Azul reativo 2 Vermelho reativo 2 Amarelo reativo 2 Amarelo reativo 86 Laranja ácido 12 Vermelho ácido 14 Laranja ácido 7 Vermelho direto 81	3,0	30	2	1037 1024 1053 948 1095 1020 1152 (g.g ⁻¹)	4,76x10 ⁻⁴ 2,80x10 ⁻⁴ 8,05x10 ⁻⁵ 4,76x10 ⁻³ 4,29x10 ⁻⁴ 1,25x10 ⁻⁴ 8,64x10 ⁻⁵ (kg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	2498 2422 2436 1911 1954 1940 1940 2383 (g.kg ⁻¹)	0,091 0,302 0,302 0,055 0,092 0,138 0,152 0,182 (m ³ .g ⁻¹)	CHIOU et al, 2004
Esferas de quitosana 'cross-linked'/Tripolil fosfato de sódio	Azul reativo 15 Amarelo metanil	4,0	30	1	0,28 0,95 (mmol.g ⁻¹)	2,19x10 ⁻² 5,91x10 ⁻² (min ⁻¹)	0,56 3,56 (mmol.g ⁻¹)	895,12 21,35 (L.mmol ⁻¹)	CHIOU e CHUANG, 2006
Quitosana/dissulfonato de sódio-fenil 1,3-benzeno Nanopartículas de quitosana	Azul básico 3 Eosina Y	3,0 5,0	25 20	2 -	67,3 3,33 (mg.g ⁻¹)	0,00314 - (mg.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	166,5 3,33 (mg.g ⁻¹)	37,03 7,69 (L.g ⁻¹)	CRINI et al, 2008 DU et al, 2008
Compósito de quitosana/óleo de palma	Azul reativo 19	6,0	30	2	30,12 (mg.g ⁻¹)	0,19 (g.mg ⁻¹ .h ⁻¹)	Isoterma de Tenkin	0,232 (L.mg ⁻¹)	HASAN et al, 2008
Microesferas de quitosana	Azul reativo 2 Preto reativo 5 Laranja reativo 16	2,0	25	IN	7,16 16,49 15,34 (mg.g ⁻¹ .h ^{1/2})	70 (mg.g ⁻¹)	-	-	KIMURA et al, 1999
Quitosana 'cross- linked'/Gluteraldeído	Alaranjado de metila	5,0 6,0 7,0	22	IN	-	0,124 0,036(g.L ⁻¹ .min ^{-m}) 0,023	Langmuir/ Freundlich	-	MORAIS et al, 2007
Quitosana	Índigo carmin	-	25	-	-	-	1,54x10 ⁻⁴ mol.g ⁻¹	-	PRADO et al, 2004

Quitosana 7B	2-hidróxi-1,1'-azonaftaleno-3,4',6-trissulfonato trissódico	6,0	30	-	-	-	78,29	7,19	SAHA et al, 2005
Quitosana 8B							91,26	9,82	
Quitosana	Vermelho reativo 141	6,0-11,0	20	-	-	-	(mmol.g ⁻¹) 67,93	(L.g ⁻¹) 18,5x10 ⁻³	SAKKAYAWONG et al, 2005
Quitosana	Laranja II	6,1	20	1		0,0039	0,33	3,96	UZUN e GÜZEL, 2004
	Cristal violeta	4,7				0,0295	1,55x10 ³	74,88	UZUN e GÜZEL, 2005
	Azul reativo	6,2				0,0042	-	-	
						(min ⁻¹)	(mmol.g ⁻¹)	(L.mol ⁻¹)	
Quitosana monocarboximetilada	Laranja II	6,1	20	1		0,0050	-	-	UZUN e GÜZEL, 2004
	Cristal violeta	4,7				0,0094	4,14x10 ⁴	123,03	UZUN e GÜZEL, 2005
						(min ⁻¹)	mol.g ⁻¹	(L.mol ⁻¹)	
Quitosana	Amarelo reativo 2	6,94	30	2		1,55x10 ⁵	-	-	
	Preto reativo 5	7,12				6,80x10 ⁶	-	-	UZUN, 2006
						(g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	-	-	
N,O-carboximetil quitosana	Vermelho do Congo	4,0-7,0	30	2	374,88	-	375,05	-	WANG e WANG, 2008
					(mg.g ⁻¹)		(mg.g ⁻¹)		
	Verde ácido 25						645,1	175,4	
	Laranja ácido 10						922,9	1,183	
Quitosana	Laranja ácido 12	4,0	25	-	-	-	973,3	33,90	WONG et al, 2004
	Vermelho ácido 18						693,2	39,84	
	Vermelho ácido 73						728,2	53,48	
							(mg.g ⁻¹)	(L.g ⁻¹)	
Flocos de quitosana							494	0,054	
Esferas de quitosana (Camarão)	Vermelho reativo 222	-	30	-	-	-	1026	0,204	
							(g.kg ⁻¹)	(m ³ .g ⁻¹)	
Flocos de quitosana							293	0,036	
Esferas de quitosana (Siri)	Vermelho reativo 222	-	30	-	-	-	1106	0,185	WU et al, 2000
							(g.kg ⁻¹)	(m ³ .g ⁻¹)	
Flocos de quitosana							398	0,052	
Esferas de quitosana (Lagosta)	Vermelho reativo 222	-	30	-	-	-	1037	0,203	
							(g.kg ⁻¹)	(m ³ .g ⁻¹)	
	Vermelho reativo 222				135,0	2,9x10 ⁻⁴	1653	0,0295	
Esferas de quitosana	Amarelo reativo 145	-	30	2	86,5	6,3x10 ⁻³	885	0,0352	
	Azul reativo 222				122,0	6,8x10 ⁻⁴	1009	0,0574	
					(g.kg ⁻¹)	(kg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	(g.kg ⁻¹)	(m ³ .g ⁻¹)	WU et al, 2001a
	Vermelho reativo 222				74,3	2,0x10 ⁻⁴	339,0	0,0169	
Flocos de quitosana	Amarelo reativo 145	-	30	2	26,7	5,7x10 ⁻³	188,0	0,0270	
	Azul reativo 222				31,9	6,1x10 ⁻³	199,0	0,0251	
					(g.kg ⁻¹)	(g.kg ⁻¹ .min ⁻¹)	(g.kg ⁻¹)	(m ³ .g ⁻¹)	
Flocos de quitosana	Vermelho reativo 222	-	30	IN	-	-	-	-	WU et al, 2001b
							(g.kg ⁻¹ .min ^{-1/2})		
Quitosana/TiO ₂	Benzo purpurina				0,0013	0,0060	0,0161	6,45	
	Azul de metileno	-	25	§ _{AV}	0,0060	0,0040	0,0038	16,75	ZUBIETA et al, 2008
					(mmol.g ⁻¹)	(min ⁻¹)	(mmol.g ⁻¹)	(L.mmol ⁻¹)	

n = ordem de reação, Q_e = quantidade adsorvida no equilíbrio, k_{Veloc.} = constante de velocidade, Q_{max} = quantidade máxima adsorvida, K_{ads} = constante de adsorção.

*IN = difusão intrapartícula. §_{AV} = cinética de Avrami

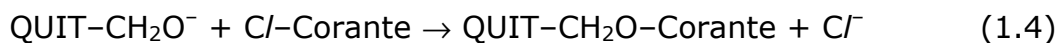
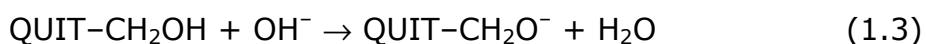
Tabela 1.2. Trabalhos que apresentam os principais parâmetros termodinâmicos relacionados à adsorção de corantes sobre quitosana ou derivados.

Material	Corante	pH	*T (K)	ΔG (kJ.mol ⁻¹)	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	Referência
Quitosana	Preto reativo 5	6,7	303	-	0,212	-4,7	ANNADURAI et al, 2008
Esferas de quitosana	Verde malachite	6-12	303	-0,90	221,3	738,8	BEKÇI et al, 2008
Quitosana/ácido 4-hidróxibenzóico	Cristal violeta			-11,67			
	Marrom Bismarck Y			-11,89			
Quitosana/ácido 3,4-dihidróxiben-zóico	Cristal violeta			-11,69			
	Marrom Bismarck Y	5,0-12,0	303	-11,73	-	-	CHAO et al, 2004
Quitosana/ácido 3,4-dihidróxibenzóico-acético	Cristal violeta			-14,61			
	Marrom Bismarck Y			-14,67			
Quitosana/ácido hidrocaféico	Cristal violeta			-15,61			
	Marrom Bismarck Y			-15,59			
Hidroesferas de quitosana	Eosina Y	4,0	303	-5,47	-17,10	-51,8	CHATTERJEE et al, 2005
Esferas de quitosana 'cross-linked'/Epicloridrina	Vermelho reativo 189	3,0-6,0	303	-6,6	-52,9	-153,1	CHIOU e LI, 2002 CHIOU e LI, 2003
Quitosana/dissulfonato de sódio-fenil 1,3-benzeno	Azul básico 3	3,0	298	-6,4	-	-	CRINI et al, 2008
Nanopartículas de quitosana	Eosina Y	5,0	293	-	16,7	-	DU et al, 2008
Compósito de quitosana/óleo de palma	Azul reativo 19	6,0	303	-3,86	46,2	166,2	HASAN et al, 2008
Quitosana/anidrido succínico	Azul de metileno		-	-2,21	2,47	66,00	LIMA et al, 2006b
Quitosana	Índigo carmin		298	-2,55	-29,25	90,00	PRADO et al, 2004
Quitosana 7B	2-hidróxi-1,1'-azonaftaleno-3,4',6-trisulfonato trisódico	6,0	303	-4,97	-2,17	9,25	SAHA et al, 2005
Quitosana 8B				-5,75	-23,43	-57,92	
Quitosana	Vermelho reativo 141	6,0-11,0	293	-7,10	-18,20	-37,88	SAKKAYAWONG et al, 2005
Quitosana	Laranja II	6,1	293	-3,35	-5,68	-7,94	UZUN e GÜZEL, 2004
	Cristal violeta	4,7		-10,50	-1,10	32,14	UZUN e GÜZEL, 2005
Quitosana monocarboximetilada	Cristal violeta	4,7	293	-11,72	-23,05	-38,66	UZUN e GÜZEL, 2004 UZUN e GÜZEL, 2005
Quitosana/TiO ₂	Benzo purpurina		298	-4,64	128,88	446,5	ZUBIETA et al, 2008
	Azul de metileno			-7,00	-94,31	-291,9	

*As temperaturas indicadas estão relacionadas às determinações dos valores de ΔG .

se protonada nos sítios $-NH_2$ (pK em torno de 6,4) (CHATTERJEE et al, 2007), é provável que ocorra atrações eletrostáticas entre estes grupos de cargas opostas, justificando a adsorção entre o corante e o biopolímero.

Exceções a esses estudos podem ser observadas em dois trabalhos dessa natureza; o de BEKÇI et al (2008) e SAKKAYAWONG et al (2005), que apresentaram as adsorções dos corantes sobre quitosana em pH's mais alcalinos (até pH 12). No primeiro caso (BEKÇI et al, 2008) o processo se dá pelo fato da quitosana não protonada, portanto uma base de Lewis, interage com o grupo $=N^+(CH_3)_2$ do corante verde Malachite estudado (corante catiônico), o que explica a adsorção do corante. No segundo caso, os autores explicam a adsorção entre a quitosana e o corante reativo vermelho pelo fato de que este último apresenta átomos de cloro ligados aos anéis aromáticos presentes na sua estrutura, que são substituídos pela ligação do grupo $-CH_2OH$ presente na quitosana já desprotonado, como pode observado no mecanismo abaixo:



Portanto, nesse caso, a adsorção do corante à quitosana não se dá pelo grupo $-NH_2$, mas sim pelos grupos $-OH$ presentes na cadeia.

Outro parâmetro de extrema importância que está associado aos processos de adsorção abordados nesses trabalhos, diz respeito à ordem cinética reacional. A grande maioria dos artigos observados trata as reações de adsorção como sendo cinéticas de pseudo-segunda ordem e somente três trabalhos apresentaram resultados cinéticos coerentes com processos de pseudo-primeira ordem (UZUN e GÜZEL, 2004); (UZUN e GÜZEL, 2005); (CHIOU e CHUANG, 2006). Nesses casos, os mecanismos de adsorção estão baseados na interação dos corantes com a superfície da quitosana, sem levar em consideração a difusão pelos poros do material.

Mas é possível observar, contudo, em alguns artigos, a aplicação de uma equação cinética diferente que está relacionada à difusão das espécies pelos poros do material adsorvente (difusão intraparticulada), onde se observa a relação entre a quantidade adsorvida

no tempo t com a raiz quadrada desse tempo ($q_t = k_i \cdot t^{1/2}$), sendo k_i a constante de difusão intraparticulada. Nesses casos, porém, a adequação desse modelo se aplica a quitosanas que apresentam maior porosidade que o normal, pois, como se sabe, a área superficial desses materiais em decorrência principalmente da porosidade dos mesmos é bem menor do que outros materiais adsorventes (UZUN, 2006). Sendo assim, caracterizações superficiais do tipo MEV e BET são costumeiramente consideradas nesses trabalhos para justificarem tais comportamentos (UZUN, 2006), (CHEUNG et al, 2007) e (MORAIS et al, 2007).

Em um trabalho recentemente publicado por ZUBIETA et al (2008), uma equação cinética atribuída ao modelo proposto por Avrami é bastante discutida nesse artigo como alternativa aos modelos cinéticos comuns de 1ª e 2ª ordens e que não apresentaram resultados satisfatórios. O primeiro modelo ora apresentado foi o que mais se adequou aos valores experimentais obtidos na adsorção dos corantes azul de metileno e benzo purpurina sobre o material quitosana/TiO₂ utilizado, talvez em virtude do fato de ser o material adsorvente uma espécie híbrida entre um sólido não poroso (quitosana) com outro mais poroso (TiO₂).

Porém, o que de fato chama mais a atenção nesses artigos sobre a adsorção de corantes em quitosanas se refere aos modelos de isotermas pelos quais tais processos se comportam. Com exceção do artigo de MORAIS et al (2007), que aponta um possível modelo intermediário entre as isotermas de Langmuir e de Freundlich, e o de HASAN et al (2008), que atribuem as adsorções à isoterma de Tenkin, todos os demais trabalhos apontam para isotermas que obedecem ao modelo proposto pela equação de Langmuir. Como se trata de um modelo ideal de isoterma, a equação de Langmuir torna-se perfeitamente coerente para estes tipos simples de adsorções observados nesses trabalhos, pois, o modelo de Langmuir considera que o fenômeno de adsorção ocorre sobre uma superfície homogênea com um número fixo de posições de adsorção disponíveis na superfície (sítios) (ATKINS, 1994),

como é o caso da quitosana que é um polímero onde ocorre a repetição de grupos funcionais na sua cadeia, responsáveis pela interação com as espécies em solução e adsorção das mesmas.

Já os valores de Q_{\max} (quantidade máxima adsorvida) de corantes sobre a superfície da quitosana observados nesses trabalhos e calculados a partir do uso das respectivas equações de isotermas, apresentaram resultados dos mais variados possíveis, inclusive os valores das constantes de adsorção (K_{ads}). O que se pode concluir é que, dependendo do material utilizado em cada experimento, da forma como este se encontra, do tipo de modificação empregado na quitosana, natureza do corante e estruturas dos mesmos, bem como os parâmetros estabelecidos para cada processo de adsorção (pH, temperatura, força iônica, tamanho de partícula), cada trabalho apresenta seus resultados particulares decorrentes de cada metodologia empregada por cada grupo de pesquisa.

Além disso, outros fatores não apresentados na Tabela 1.1, são também levados em consideração na investigação adsorptiva de espécies químicas sobre quitosana. Fatores como o tamanho das partículas de quitosana (CHIOU e LI, 2002), (CHIOU e LI, 2003), (ANNADURAI et al, 2008), a área superficial do material utilizado (CRINI et al, 2008), (UZUN, 2006), a origem da quitosana (se de lagosta, caranguejo ou camarão) (WU et al, 2000), a influência de aditivos presentes na solução do corante (WU et al, 2001b), da umidade do material (CHANG e JUANG, 2005) ou mesmo do efeito que a variação da temperatura apresenta sobre as adsorções investigadas (ANNADURAI et al, 2008), (BEKÇI et al, 2008) (CHATTERJEE et al, 2005), (CHATTERJEE et al, 2007), (CHIOU e LI, 2002), (CHIOU e LI, 2003), (DU et al, 2008), (HASAN et al, 2008), (SAHA et al, 2005), (SAKKAYAWONG et al, 2005), (UZUN e GÜZEL, 2004), (UZUN e GÜZEL, 2005), (UZUN, 2006), (WANG e WANG, 2008), (ZUBIETA et al, 2008) são também avaliados nesses trabalhos no que diz respeito ao rendimento adsorptivo de cada material e das metodologias empregadas.

Outros fatores de extrema importância a serem considerados em alguns trabalhos abordados nesta revisão são decorrentes dos estudos termodinâmicos realizados e que estão apresentados na Tabela 1.2. Tais parâmetros (ΔG° , ΔH° , ΔS°) apresentados mostraram valores também bem variados de um trabalho para o outro. Por exemplo, os resultados de ΔG observados apresentaram valores que vão de $-0,90$ a $-15,61$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, indicando espontaneidade dessas reações para cada temperatura em que foram investigadas.

Com relação aos valores de entalpias apresentados nessa mesma tabela, pode-se perceber que, enquanto nos trabalhos de ANNADURAI et al (2008), BEKÇI et al (2008), DU et al (2008), HASAN et al (2008), LIMA et al (2006b) e ZUBIETA et al (2008) (corante benzo purpurina) as adsorções dos corantes remetem a processos endotérmicos (ΔH positivos), com valores bem variados, os demais trabalhos referenciados demonstram variações de entalpias negativas, e, na maioria deles é esse o fator principal para o sinal de ΔG negativo.

Os valores das entropias observadas na Tabela 1.2 também são bastante variáveis de um trabalho para o outro. Por um lado, algumas adsorções de corantes são decorrentes de um aumento na desordem no processo, caso dos trabalhos de BEKÇI et al (2008), HASAN et al (2008), LIMA et al (2006), PRADO et al (2004), SAHA et al (2005), usando a quitosana 7B, UZUN e GÜZEL (2005) (na adsorção do cristal violeta) e ZUBIETA et al (2008). Por outro lado, os demais valores de entropia indicam uma diminuição na desordem na interface corante-superfície da quitosana, sendo que, apenas no trabalho de ANNADURAI et al (2008) o processo é independente da temperatura.

1.4.2. Adsorção de cátions metálicos

Também existe um grande número de artigos científicos que demonstram a aplicação da quitosana como removedor de cátions metálicos presentes em meios aquosos, haja visto tais espécies químicas podem ser caracterizadas como tóxicas ou potencialmente tóxicas em

sistemas hídricos. Estes trabalhos apresentam resultados bastante variados, que vão desde os tradicionais parâmetros, tais como a capacidade adsorptiva, constantes de adsorção e cinética, ordem de reação, dependência com o pH e temperatura do meio, parâmetros termodinâmicos, formas modificadas, etc.

A Tabela 1.3 apresenta vários trabalhos, citados na literatura, que demonstram a quitosana como removedor de cátions metálicos presentes em soluções aquosas. A grande maioria desses trabalhos demonstra a aplicação da quitosana para a quelação de cátions metálicos bivalentes, sendo que o cobre é o cátion metálico mais utilizado como poluente de soluções aquosas nas referências citadas na referida tabela (29 no total).

O que justifica essa grande afinidade entre esse material polissacarídico e os cátions metálicos decorre do fato de que a quitosana, por apresentar grupos $-NH_2$, se comporta como uma forte base de Lewis que pode complexar espécies eletrofílicas como é o caso dos cátions metálicos. Por isso mesmo a adsorção é mais fortemente evidenciada e altamente favorável para pH's mais alcalinos, onde a quitosana não se encontra protonada. Daí, a investigação das melhores condições para tal são também objetos de estudo e que caracterizam a maioria dos resultados mostrados nesses trabalhos, caso dos trabalhos apresentados por (CHANG e CHEN, 2005), (EVANS et al, 2002), (QI e XU, 2004), (NGAH et al, 2005), (NGAH et al, 2002), (DING et al, 2006), (GYLIENE et al, 2002), (VASCONCELOS et al, 2007), (VITALI et al, 2008), (VASCONCELOS et al, 2008), (ZHAO et al, 2007), (SHAFAEI et al, 2007) e (PAULINO et al, 2008).

Tabela 1.3. Síntese dos trabalhos que apresentam a quitosana e derivados como adsorvente de cátions metálicos.

Material	Cátion metálico	Referência
Nanopartículas de quitosana magnética/Fe ₃ O ₄	Cu ²⁺	CHANG e CHEN, 2005
Nanopartículas de quitosana magnética/Fe ₃ O ₄	Co ²⁺	CHANG et al, 2006
Quitosana `cross linked`/Epicloridrina	Cu ²⁺ ; Zn ²⁺ ; Pb ²⁺	CHEN et al, 2008
Partículas de quitosana (camarão)	Cu ²⁺	CHU, 2002
Quitosana/pectina	Pb ²⁺ ; Hg ²⁺ ; Cd ²⁺	DEBBAUDT et al, 2004
Quitosana `cross linked`/éter N,N'-dialil dibenzo 18-crown-6 crown	Pd ²⁺ ; Ag ⁺	DING et al, 2006
Carapaça de caranguejo	Cd ²⁺	EVANS et al, 2002
Quitosana/alginate	Cu ²⁺ ; Co ²⁺ ; Cd ²⁺	GOTOH et al, 2004
Quitosana (asas de moscas domésticas)	Fe ³⁺ ; Cu ²⁺ ; Pb ²⁺ ; Zn ²⁺ ; Ni ²⁺ ; Mn ²⁺	GYLIENE et al, 2002
Quitosana (fungos)	Cu ²⁺	HU et al, 2004
Flocos de quitosana (lagosta)	Cu ²⁺ ; Ni ²⁺ ; Zn ²⁺	JUANG e SHAO, 2002
Quitosana/2[-bis-(piridilmetil) aminometil] 4-metil-6-formil-fenol	Cu ²⁺	JUSTI et al, 2004
Quitosana/N-(3,4-dihidroxibenzil)	Cu ²⁺ ; Cd ²⁺ ; Ni ²⁺ ; Zn ²⁺	KLUG et al, 1998
Resina de quitosana-tripolifosfato	Cu ²⁺	LEE et al, 2001
Cápsulas de hidrogéis quitosana/celulose	Cu ²⁺	LI e BAI, 2005
Quitosana/anidrido succínico	Cu ²⁺	LIMA e AIROLDI, 2003
Quitosana	Cu ²⁺	LIMA e AIROLDI, 2004
Quitosana/α-N,O-succinada	Cu ²⁺	LIMA et al, 2006 ^a
Quitosana/celulose	Cu ²⁺	LIU e BAI, 2005
Quitosana	Cu ²⁺	MONTEIRO Jr. e AIROLDI, 1999a
Partículas de quitosana	Pb ²⁺	MONTEIRO Jr. e AIROLDI, 1999b
Quitosana `cross linked`/Epicloridrina; quitosana `cross linked`/gluteraldeído; quitosana `cross linked`/éter diglicidil	Cu ²⁺ ; Fe ²⁺ ; Fe ³⁺	NG et al, 2003
Cápsulas de quitosana/álcool polivinílico	Cu ²⁺	NGAH et al, 2002
Quitosana (bicho-da-seda)	Cu ²⁺ ; Ni ²⁺ ; Cu ²⁺ ; Fe ²⁺	NGAH et al, 2005
Carapaça de caranguejo	Ni ²⁺	NGAH et al, 2004
Nanopartículas de quitosana	Pb ²⁺	PAULINO et al, 2007
Quitosana/Ácido 3-nitro-4-amino benzóico	Mo ⁶⁺	PAULINO et al, 2008
Partículas de quitosana (caranguejo)	Cu ²⁺ ; Cr ⁶⁺	PRADHAN et al, 2005
Flocos e cápsulas de quitosana `cross linked`/xantada	Cr ⁶⁺	QI e XU, 2004
Quitosana	Al ³⁺	SABARUDIN et al, 2007
Partículas de quitosana	Hg ²⁺	SAG e AKTAY, 2002
Sal quaternário de quitosana	Cr ⁶⁺	SANKARARAMAKRISHNAN et al, 2006
Quitosana/N,O-carboximetil quitosana	Cu ²⁺	SEPTHUM et al, 2007
Quitosana `cross linked`/Diisocianato-hexano	Cu ²⁺ ; Zn ²⁺ ; Pb ²⁺ ; Mn ²⁺ ; Cd ²⁺ ; Hg ²⁺	SHAFAEI et al, 2007
Cápsulas de quitosana/álcool polivinílico	Cu ²⁺ ; Ni ²⁺	SPINELLI et al, 2004
Quitosana/corante azul reativo 2	Cu ²⁺ ; Ni ²⁺	SUN e WANG, 2006
Quitosana `cross linked`/N-N'-[bis(2-hidro-3-formil-5-metilbenzil-dimetil)]-etilenodiamina(H ₂ fmbe)	Cu ²⁺	TRIMUKHEN et al, 2007
Quitosana/1,2-etanodiol	Ag ⁺ ; Hg ²⁺ ; Cu ²⁺	TRIMUKHEN e VARMA, 2008
Microesferas de quitosana/Ácido 8-hidroxiquinolina-5 sulfônico	Zn ²⁺ ; Cd ²⁺	VALENTINI et al, 2000
Quitosana/areia	Cu ²⁺	VASCONCELOS et al, 2007
Quitosana macroporosa/sílica gel não porosa	Cu ²⁺	VASCONCELOS et al, 2008
Cápsulas de gel de quitosana porosa	Cu ²⁺	VIEIRA et al, 2005
	Cu ²⁺	VITALI et al, 2008
	Cu ²⁺	WAN et al, 2004
	Cu ²⁺	XI e WU, 2004
	Cu ²⁺	ZHAO et al, 2007

Mesmo em trabalhos que apresentam bons resultados de adsorção em pH's menores que 6,0, tais processos são justificados por outros fatores também pertinentes, tais como pH_{pcz} do material adsorvente (CHANG et al, 2006), hidratação do cátion metálico (PRADHAN et al, 2005), precipitação do cátion em meio alcalino, com boa adsorção em pH 4,0 (SEPTUM et al, 2007) e a espécie química na qual o cátion se encontra, caso do Cr(VI) na forma de CrO_4^- , observado nos artigos de SPINELLI et al (2004) e SANKARARAMAKRISHNAN et al (2006).

1.4.3. Vantagens e desvantagens da utilização de quitosana

Aqui são apresentadas algumas vantagens e desvantagens com relação ao uso da quitosana como adsorvente removedor de poluentes hídricos, quando comparadas a outros adsorventes convencionais.

1.4.3.1. Vantagens

Comparados aos adsorventes convencionais, no que diz respeito à remoção de poluentes de soluções, tais como o carvão ativado e as resinas de troca iônica, o uso de materiais à base de quitosana oferece as seguintes vantagens em processos de adsorção:

- a) Esses materiais adsorventes são de baixo custo, pois são geralmente obtidos de fontes naturais, enquanto que outros compostos poliméricos e certas resinas são derivados de materiais com origem no petróleo ou outras fontes não renováveis;
- b) Esses materiais são muito versáteis. Essa versatilidade permite ao composto ser usado sob diferentes formas, tais como esferas insolúveis, géis, esponjas, cápsulas, filmes e membranas ou fibras;
- c) A quitosana é muito eficiente na remoção de poluentes em diferentes concentrações. Possui alta capacidade e grande velocidade de adsorção, boa eficiência e seletividade tanto em soluções que apresentam altas ou baixas concentrações;

- d) Com a quantidade de grupos funcionais presentes e a sua repetibilidade na cadeia polimérica, os biopolímeros possuem excelentes propriedades na quelação e complexação para uma gama enorme de compostos poluentes, como os corantes e metais pesados;
- e) As etapas de regeneração da superfície desses materiais são relativamente fáceis. Podem ser regenerados, por exemplo, pela lavagem com solventes, desde que as interações entre o adsorvato e o adsorvente sejam basicamente de caráter eletrostático, hidrofóbico e de troca iônica.

1.4.3.2. Desvantagens

As desvantagens na aplicação desse polissacarídeo, quando utilizado em processos de adsorção, estão relacionadas a seguir:

- a) A capacidade de adsorção da quitosana depende da origem do material polissacarídico, da capacidade em adsorver água, da percentagem de desacetilação, da quantidade de grupos amino, etc;
- b) A grande variação das águas residuais encontradas deve levar em consideração o tipo de polissacarídeo a ser utilizado, haja vista que alguns materiais possuem maiores ou menores afinidades com um ou outro poluente. Isso acarreta diferentes resultados para uma substância se adsorver a um determinado polissacarídeo;
- c) A eficiência na adsorção depende também das características físico-químicas tais como, porosidade, área superficial específica, e tamanho das partículas do adsorvente. A quitosana é, em geral, não porosa e, conseqüentemente, possuem baixa área superficial;
- d) A performance na adsorção é dependente dos parâmetros inerentes à própria amostra de água analisada. Particularmente, pode-se associar o processo da adsorção intrinsecamente dependente do pH do meio. Portanto, as dificuldades que levam à utilização de biopolímeros como adsorventes passam também pela melhor seleção desses parâmetros perante o processo estudado;

A Tabela 1.4 apresenta um resumo das vantagens e desvantagens do uso da quitosana bem como da quitina como material adsorvente, comparando-as com outros materiais adsorventes.

Tabela 1.4. Vantagens e desvantagens entre diferentes materiais adsorventes (CRINI, 2005).

ADSORVENTE	VANTAGENS	DESvantagens
Carvão ativado	<ul style="list-style-type: none"> ✓ É o adsorvente mais eficiente. ✓ É um adsorvente bastante poroso. ✓ Possui alta área superficial. ✓ A cinética de adsorção é bem rápida. ✓ Possui uma grande capacidade para adsorver uma grande quantidade de poluentes. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ É um material caro. ✓ O aumento da qualidade reflete no aumento do preço. ✓ A performance é dependente do tipo de carvão utilizado. ✓ É um material não seletivo. ✓ Os custos de reativação são elevados. ✓ O resultados da reativação levam a perdas do material.
Resina de troca iônica	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Possui boa área superficial. ✓ É um adsorvente eficiente. ✓ Possui excelente seletividade para compostos aromáticos. ✓ A regeneração não implica na perda de material. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ É um material caro. ✓ A performance é dependente do tipo de resina utilizada. ✓ É sensível a particulados. ✓ Não é eficiente para todos os corantes. ✓ Possui dependência com o pH.
Quitosana e quitina	<ul style="list-style-type: none"> ✓ São polímeros naturais baratos. ✓ Não causam danos ao meio ambiente. ✓ Possuem alta seletividade e eficiência em descontaminar soluções concentradas e diluídas. ✓ São adsorventes versáteis. ✓ São de fácil regeneração. ✓ São facilmente encontrados em muitos países e com grande abundância natural. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ A capacidade adsorvente depende do tipo polissacarídico original e do grau de N-acetilação. ✓ Possuem dependência com o pH. ✓ Requerem modificações químicas para aumentar suas performances. ✓ Possuem baixa afinidade para corantes básicos.

1.5. Objetivos

1.5.1. Objetivo geral

Verificar e potencializar a capacidade de adsorção da quitosana frente a corantes têxteis para uma ampla faixa de pH.

1.5.2. Objetivos específicos

- a) Caracterizar a quitosana quanto a sua composição, estrutura e estabilidade térmica;

- b) Verificar o efeito do pH e determinar o tempo de contato necessário ao estabelecimento do equilíbrio de adsorção com os corantes têxteis: azul R 160 % Remazol, rubi S-2G 150 % Dianix, turquesa G 133 % Remazol, verde oliva B colloisol Indranthren, vermelho RB 133 % 5R Remazol e violeta brilhante 5R Remazol;
- c) Promover a modificação da superfície da quitosana de modo a expandir a faixa de pH de aplicação deste biopolímero, bem como potencializar a sua ação removedora;
- d) Realizar estudos cinéticos utilizando equações de velocidades em relação aos corantes citados, e em vários valores de pH;
- e) Fazer estudos das isotermas de adsorção e verificar a adequação aos modelos de Langmuir e Freundlich;
- f) Determinar parâmetros termodinâmicos relativos às adsorções dos corantes estudados sobre as superfícies dos materiais utilizados neste trabalho;
- g) Aplicar os materiais preparados no tratamento de um efluente têxtil;
- h) Aplicar os materiais com os corantes já adsorvidos como eletrodos quimicamente modificados na determinação eletroquímica de cobre.

CAPÍTULO II

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. Materiais e Reagentes

Neste trabalho foram observadas as propriedades adsorptivas da quitosana e suas formas modificadas frente a seis diferentes corantes têxteis. Para isso, a quitosana foi fornecida pelo Prof. Dr. Ronaldo Nascimento da Universidade Federal do Ceará (UFC) e os corantes estudados foram gentilmente cedidos pela Fábrica de Toalhas de São Carlos, São Carlos/SP. Estes corantes foram os seguintes: azul R 160 % Remazol, rubi S-2G 150 % Dianix, turquesa G 133 % Remazol, verde oliva B colloisol Indranthren, vermelho RB 133 % 5R Remazol e violeta brilhante 5R Remazol. As suas estruturas, bem como suas classificações em relação aos grupos cromóforos estão ilustradas na Tabela 2.1.

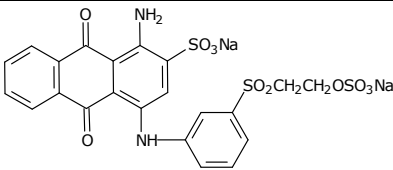
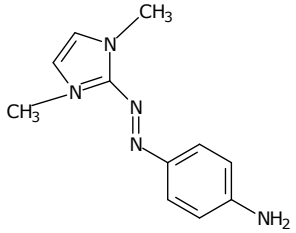
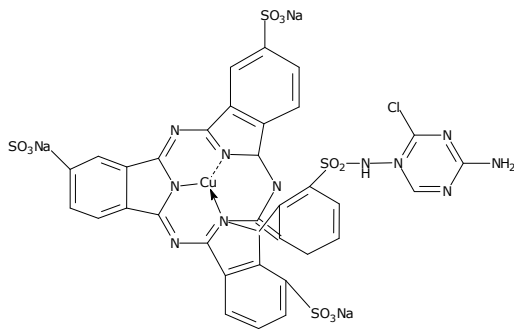
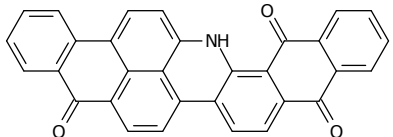
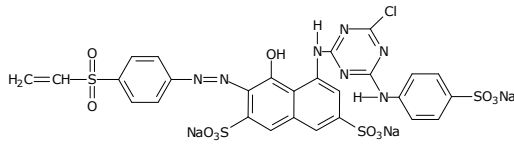
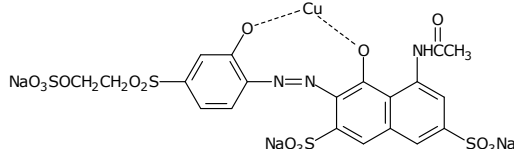
O pirocatecol utilizado para modificação da quitosana foi adquirido da Merck S/A, enquanto que o outro modificador, o óleo de girassol, foi obtido no comércio local. Os demais reagentes utilizados (CH_3COOH , NaCl , NaOH , HCl , KCl , $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOK.COOH}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), para preparo das soluções tampão (pH 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 8,0; 9,0; 10,0; 11,0; 12,0 e 13,0), titulação para determinação do grau de desacetilação e modificação da quitosana, foram de grau analítico (Merck e Aldrich).

2.2. Equipamentos

Um espectrofotômetro UV-VIS marca Varian, modelo Cary 50, foi usado nas determinações das concentrações das soluções dos corantes antes e após a adsorção, variando-se comprimento de onda na faixa entre 200 e 800 nm.

Para as análises de infravermelho dos materiais adsorventes foi utilizado um espectrofotômetro marca Bomem, modelo MB-Series, com pastilhas de KBr e as leituras espectrométricas variando entre 4000 e 400 cm^{-1} .

Tabela 2.1. Estrutura química e classificação dos corantes utilizados nesse trabalho. A = classificação quanto ao grupo cromóforo; B = classificação quanto ao modo de fixação.

Corantes	Estrutura	A	B
Azul R 160 % Remazol (FROECK, 1999)		Antraquinona	Reativo
Rubi S2G 150 % Dianix (PRICELIUS et al, 2007)		Azo	Reativo
Turquesa G 133 % Remazol (FORGIARINE, 2006)		Ftalocianina	Reativo
Verde oliva B colloisol Indranthren (ZANONI et al, 2006)		Antraquinona	A cuba
Vermelho RB 133 % 5R Remazol (GÜRSES et al, 2003)		Azo	Reativo
Violeta brilhante 5R Remazol (LOURENÇO et al, 2006)		Azo	Reativo

As curvas TG foram obtidas sob atmosferas de ar sintético e N₂, utilizando-se um equipamento marca TA Instruments, modelo SDT 2960, com temperaturas variando entre 25 e 900 °C, com um fluxo de gás de 30 mL.min⁻¹, massa inicial da amostra de aproximadamente 10 mg e razões de aquecimento de 10, 15 e 20 °C.min⁻¹.

As morfologias dos pós de quitosanas foram obtidas com auxílio de um microscópio de varredura eletrônica marca JEOL, modelo JSM-6360 LS, por dispersão das amostras em uma fita condutora de dupla face fixada sobre um suporte de grafite e recoberta com filme condutor de carbono.

Nas difratometrias de raios X das quitosanas utilizou-se uma fonte de Cu-K α em 2θ , na região compreendida entre 5 e 50° ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$; corrente do tubo de 20 mA e voltagem de 30 kV), num difratômetro Shimadzu modelo XD3A.

As medidas potenciométricas e leituras de pH das soluções foram realizadas por um pHmetro da Digimed, modelo DM 21.

As medidas eletroquímicas de voltametria cíclica e de redissolução anódica foram realizadas com o auxílio de um potenciostato da BAS Instruments, modelo CV-50W acoplado a um microcomputador Itautec para registro e armazenamento dos dados.

As análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio das amostras de quitosanas foram realizadas em um instrumento da Perkin Elmer modelo PE 2400.

A determinação do grau de desacetilação da quitosana e demais análises condutimétricas foram realizadas com auxílio de um condutivímetro da Digimed, modelo 21-D.

Os experimentos de adsorção foram realizados com temperatura e agitação constantes em um agitador tipo bandeja, da marca MLW. Já para as adsorções obtidas a diferentes temperaturas, foi utilizado um banho termostato da Quimis, modelo 344-B2 para determinação dos parâmetros termodinâmicos.

2.3. Determinações Titulométricas

2.3.1. Determinação do grau de desacetilação da quitosana

O método para determinação do grau de desacetilação (%GD) da quitosana foi realizado da seguinte forma (SANTOS et al, 2003): 100,0

mg da amostra de quitosana foi adicionada a 150 mL de solução de HCl $3,3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e NaCl $7,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, sendo colocada sob agitação por 24 h. Após esse período, a solução foi titulada potenciométricamente com solução NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ para determinação dos pontos de inflexão e determinação do %GD.

2.3.2. Determinação dos pKa's dos corantes

Os pKa's dos corantes estudados foram determinados por titulação simples ácido-base. Para tanto, aproximadamente 50 mg do corante foram dissolvidos em água deionizada e depois titulados potenciométricamente com o HCl ou NaOH $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. Após isso, os resultados titulométricos foram analisados e os pKa's foram obtidos utilizando-se a equação de Gran (GRAN, 2006):

$$V_{base} \cdot 10^{-pH} = K_a (V_e - V_{base}) \quad (2.1)$$

ou

$$V_{ácido} \cdot 10^{pH} = K_b (V_e - V_{ácido}) \quad (2.2)$$

onde, $V_{ácido/base}$ é o volume de ácido ou base adicionados, V_e representa o volume adicionado para alcançar o ponto de equivalência e K_a e K_b são as constantes de dissociação dos analitos titulados. A partir dos valores de K_a e K_b pôde-se determinar o pKa ou pKb dos corantes.

2.4. Modificação das Quitosanas

A quitosana utilizada nos experimentos de adsorção foi modificada com duas substâncias diferentes, pirocatecol e óleo de girassol.

2.4.1. Modificação com o pirocatecol

Aproximadamente 3,0 gramas da quitosana moída foram pesadas e adicionadas a 100 mL de uma solução de CH_3COOH $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Esta mistura foi deixada sob agitação constante por 24 h até a total dissolução do polímero. Após este período, adicionou-se, aos poucos, a solução do pirocatecol $2,0 \text{ g.100 mL}^{-1}$. Deixou-se por mais 24 h para que a reação ocorresse totalmente e depois titulou-se potenciométricamente a

mistura com solução NaOH $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ até pH em torno de 7,0, em que começava a ocorrer a precipitação do polímero modificado quitosana/pirocatecol (Qt-P), numa tonalidade escura. Após isso, filtrou-se a mistura sob vácuo e lavou-se exaustivamente a solução para eliminação de quaisquer quantidades de pirocatecol em excesso ou mesmo ácido acético e hidróxido de sódio. Secou-se o filtrado em estufa com temperatura próxima a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e levou-se para dessecador. O material depois foi submetido à moagem para obtenção de partículas entre 88 e $177 \text{ }\mu\text{m}$, tamanhos esses utilizados nos testes de adsorção.

2.4.2. Modificação com o óleo de girassol

Aproximadamente 3,0 gramas da quitosana moída foram pesadas e adicionadas a 100 mL de uma solução de CH_3COOH $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Esta mistura foi deixada sob agitação constante por 24 h até a total dissolução do polímero. Após este período, adicionou-se, aos poucos, o óleo de girassol puro, numa quantidade próxima de 2,0 g. Deixou-se por mais 24 h para que a reação ocorresse totalmente e depois titulou-se potenciométricamente a mistura com solução NaOH $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ até pH em torno de 8,0, onde começava a ocorrer a precipitação da quitosana modificada (Qt-G). Após isso, filtrou-se a mistura sob vácuo e lavou-se exaustivamente a solução para eliminação de quaisquer quantidades de ácido acético e hidróxido de sódio em excesso. Secou-se o filtrado em estufa com temperatura próxima a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e levou-se para dessecador. O material depois foi submetido à moagem para obtenção de partículas entre 88 e $177 \text{ }\mu\text{m}$, tamanhos esses utilizados nos testes de adsorção. O seu pH_{pcz} assim como o da quitosana modificada com pirocatecol foram determinados segundo método mencionado por SRIVASTAVA et al (2006).

2.5. Estudos de Adsorção

Todos os experimentos de adsorção (pH, cinética e isothermas) foram realizados em forma de batelada sob temperatura e agitação constantes. O procedimento experimental adotado no presente trabalho

foi realizado obedecendo as seguintes etapas: aproximadamente 10,0 mg do material adsorvente, com partículas de tamanho entre 88 e 177 μm , foi pesado e a este foi adicionado 10 mL da solução do corante de concentrações variando entre 0,1 e 1,0 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$. Após um período pré-determinado, a mistura passou por filtração simples e o filtrado foi submetido imediatamente à análise espectrofotométrica na região do UV-VIS. Esse procedimento foi repetido para todos os corantes estudados, sendo que para cada corante as leituras de absorvância foram tomadas de acordo com os seus respectivos comprimentos de onda máximos (azul = 595 nm, rubi = 465 nm, turquesa = 665 nm, verde = 620 nm, vermelho = 515 nm e violeta = 560 nm).

Nos experimentos envolvendo a quitosana pura, os testes adsorptivos foram desenvolvidos em soluções cujo pH era de aproximadamente 6,0. Para os materiais à base de quitosanas modificadas, os estudos de adsorção ocorreram em soluções de pH 3,0 e 8,0 para as quitosanas modificadas com pirocatecol e óleo de girassol, respectivamente. Nos testes de isoterma, o tempo mínimo tomado para cada corante foi de 25 minutos.

2.6. Medidas Eletroquímicas

2.6.1. Célula eletroquímica

As medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula convencional como esquematizada na Figura 2.1, juntamente com uma tampa de teflon que permitia o encaixe dos três eletrodos utilizados nas medidas, o de trabalho, o auxiliar e o de referência. Esta célula foi confeccionada em vidro pyrex composta somente de um compartimento com um volume de aproximadamente 30 mL.

A passagem de gases para a solução eletrolítica, com a finalidade de saturação da mesma, foi realizada por meio de um tubo de teflon, com diâmetro interno de ~ 1 mm, inserido através de um pequeno orifício existente na tampa da célula.

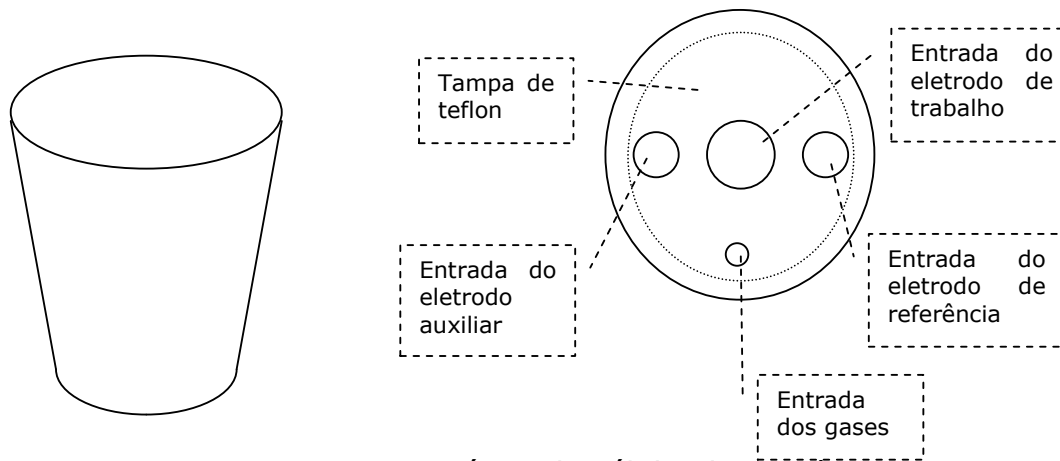


Figura 2.1. Diagrama esquemático da célula eletroquímica.

2.6.2. Eletrodos

Os eletrodos de trabalho utilizados foram produzidos a partir de uma mistura de pó de grafite e a quitosana com cada corante utilizado, usando para isso o óleo Nujol como aglutinante da pasta. As proporções foram sempre de uma parte do pó de grafite para uma parte da quitosana ou derivados (1:1), mais uma ou duas gotas do óleo Nujol. A pasta era devidamente homogeneizada, seca e colocada em uma cavidade circular de um tubo moldado em resina, com aproximadamente 5 mm de diâmetro interno. O contato elétrico entre a pasta e o sistema eletroquímico foi feito através de uma pequena placa de platina ligada a um fio desse mesmo material para o contato externo. O desenho esquemático desse eletrodo é mostrado na Figura 2.2. Um eletrodo de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) foi utilizado como eletrodo de referência e um arame de platina de aproximadamente 2 cm foi usado como eletrodo auxiliar.

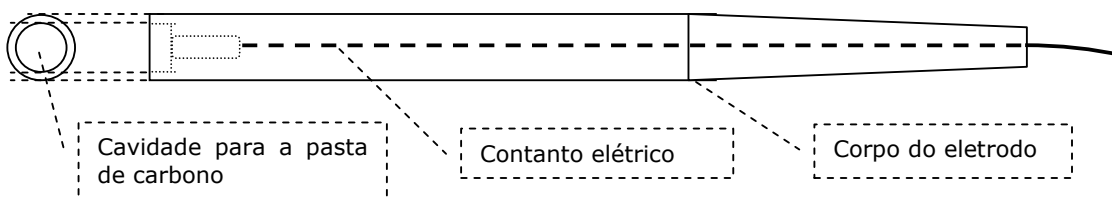


Figura 2.2. Diagrama esquemático do eletrodo de trabalho.

CAPÍTULO III

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização da Quitosana e Quitosanas Modificadas

3.1.1. Determinação do grau de desacetilação da quitosana

O grau de desacetilação (%GD) é definido como o número de grupos amino percentualmente relacionado aos grupos amida da cadeia polimérica, sendo determinado, no presente caso, por análises condutimétricas. A curva condutimétrica da amostra de quitosana usada, titulada com solução de NaOH (em excesso de ácido clorídrico), é mostrada na Figura 3.1.

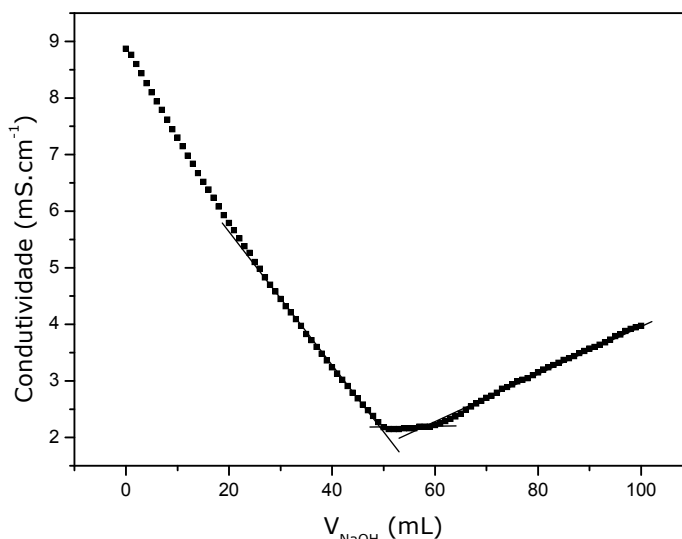


Figura 3.1. Curva de titulação condutimétrica da quitosana para determinação do seu %GD.

O primeiro ramo linear representa a neutralização do ácido presente, o segundo corresponde à neutralização de prótons dos grupos amino da quitosana e o terceiro conjunto de pontos refere-se ao excesso de base, após o ponto de equivalência. Estas três retas originaram, por extrapolação, dois pontos de inflexão, que correspondem ao volume de base necessário para neutralizar os grupos amino protonados. O número de equivalentes de grupos ácidos foi calculado usando a Equação 3.1 (SANTOS et al, 2003):

$$\%GD = \frac{16,1.C_b.(V_2 - V_1)}{m} \quad (3.1)$$

nessa equação, %GD é o percentual médio de desacetilação, V_1 é o volume de base usado para a neutralização de HCl em excesso (mL); V_2 é o volume de base usado para a neutralização dos grupos ácidos de quitosana (mL); C_b é a concentração da base usada e m é a massa da amostra de quitosana. O resultado então obtido do %GD dessa amostra, tomando como base os valores de $V_1 = 52$ mL, $V_2 = 59$ mL, $[HCl] = 0,1$ mol.L⁻¹, $m = 0,1169$ g, apresentou um valor de 83,87 %, que, de fato, revela um apreciável resultado de %GD para esse material, haja vista, as reações de desacetilação da quitina apresentam, geralmente, valores de %GD próximos a 80 e 90 % (ANTONINO, 2007), (MONTEIRO e AIROLDI, 1999b), (LIMA e AIROLDI, 2003), (LIMA e AIROLDI, 2004), (SANTOS et al, 2003), (LIMA et al, 2006a).

3.1.2. Análise elementar da quitosana e quitosanas modificadas

Os resultados de análise elementar da quitosana (Qt) e seus derivados, quitosana/pirocatecol (Qt-P) e quitosana/girassol (Qt-G), estão apresentados na Tabela 3.1. Os valores apresentados para a amostra de quitosana estão bem próximos aos valores teóricos calculados a partir da fórmula C₆H₁₁O₄N, que é a unidade de repetição do composto.

Tabela 3.1. Análise elementar da quitosana e quitosanas modificadas com pirocatecol e com óleo de girassol.

Materiais	%C	%H	%N	C/H	C/H _(teórico)	C/N	C/N _(teórico)
Qt	39,92	6,54	7,48	6,10	6,55	5,34	5,15
Qt-P	27,85	5,76	2,41	4,83	8,48	11,56	10,28
Qt-G	49,86	8,04	3,76	6,20	6,67*	13,26	12,85*

*Valores aproximados considerando o principal constituinte do óleo (ácido linoléico) e uma relação estequiométrica de 1(ácido):2(quitosana).

As amostras Qt-P e Qt-G apresentaram variações nos teores desses elementos. O aumento do número de carbonos e hidrogênios, bem como a diminuição no teor de nitrogênio na quitosana modificada com o óleo de girassol são resultados coerentes, visto que os óleos são formados

por cadeias longas de triglicerídeos e ácidos graxos (basicamente C e H) e não apresentam nitrogênio nas suas composições, o que sugere a modificação da quitosana pelo óleo. Além do que, se considerarmos uma relação teórica de duas unidades de glicosamina para uma de ácido linoléico (principal constituinte do óleo), os valores $C/H = 6,20$ e $C/N = 13,26$ se aproximam consideravelmente dos respectivos valores teóricos, $C/H = 6,67$ e $C/N = 12,85$, indicando uma possível modificação superficial com estequiometria de uma molécula do ácido linoléico para duas unidades monoméricas da quitosana.

Já a quitosana modificada com pirocatecol apresentou teores desses elementos inferiores aos da quitosana pura, especialmente para C e N. O caso do nitrogênio pode ser explicado porque este elemento não faz parte da molécula do pirocatecol e, por isso, o seu teor percentual final diminui em relação aos demais. Porém, o teor de hidrogênio diminui em relação ao material original Qt, podendo, nesse caso, ter ocorrido durante a síntese da Qt-P a neutralização de prótons por parte da base adicionada. Também o teor de carbono caiu sensivelmente em relação à quitosana pura, onde se esperava exatamente o contrário. OSHITA et al (2008) sugerem modificações da quitosana do tipo 'cross-linked' (ligações cruzadas) por fragmentos de catecois, o que leva a uma diminuição relativa de carbonos, o que explicaria tal resultado obtido. No entanto, observando a relação C/N (11,55) calculada para este material, o valor é próximo do possível valor teórico calculado da relação entre esses elementos que é de 10,28, o que pressupõe a manutenção estequiométrica entre o total de átomos de carbono e nitrogênio durante a reação de modificação do material mesmo com perdas do material.

3.1.3. Análises espectroscópicas de infravermelho

A Figura 3.2 apresenta o espectro de absorção na região do infravermelho (IV) para a Qt. As principais bandas observadas nesse espectro foram: bandas de estiramento axial de -OH entre 3500 e 3250 cm^{-1} , sendo que uma dessas bandas (sobreposta ou não) está relacionada

ao estiramento da ligação N–H que é bastante característica nessa mesma região. Uma banda próxima a 1660 cm^{-1} é bastante significativa e pode ser atribuída à deformação axial de C=O de amida I, já que, como temos visto na literatura (MONTEIRO e AIROLDI, 1999a), (MONTEIRO e AIROLDI, 1999b), (LIMA e AIROLDI, 2003), (LIMA e AIROLDI, 2004), (SANTOS et al, 2003), este polímero sempre apresentará quantidades de quitina ainda associadas na sua estrutura, daí a presença dos grupos carbonilas que aparecem no espectro. A pequena banda que aparece em 2880 cm^{-1} é decorrente do estiramento dos grupos $-\text{CH}_2$ presentes no polímero, enquanto que os picos próximos a 1590 cm^{-1} e 1090 cm^{-1} referem-se às deformações relacionadas às ligações dos grupos NH_2 e C–N, respectivamente, características do grupo amina. Aparece ainda uma banda de pequena intensidade próxima de 1380 cm^{-1} que pode estar associada com a deformação axial de $-\text{CN}$ de amida. Todas essas bandas características são muito semelhantes às aquelas descritas em trabalhos que apresentam a caracterização espectrométrica por IV da quitosana (MONTEIRO e AIROLDI, 1999a), (MONTEIRO e AIROLDI, 1999b), (LIMA e AIROLDI, 2003), (LIMA e AIROLDI, 2004), (SANTOS et al, 2003), (LIMA et al, 2006b), (VIEIRA et al, 2005), (SAKKAYAWONG et al, 2005), (PRADO et al, 2004).

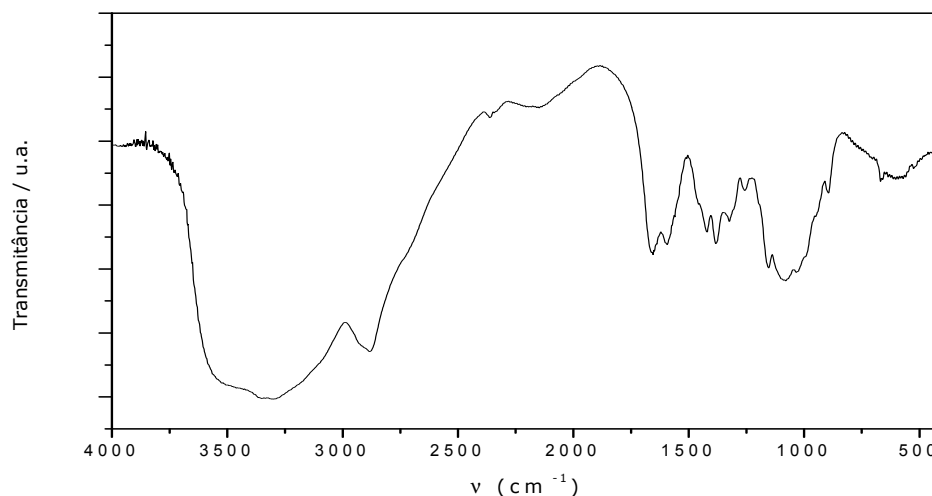


Figura 3.2. Espectro de absorção na região do infravermelho da quitosana.

Na Figura 3.3 é apresentado o espectro desse mesmo biopolímero já modificado com o pirocatecol e, para efeito de comparação, o espectro desse modificador também é mostrado nessa figura.

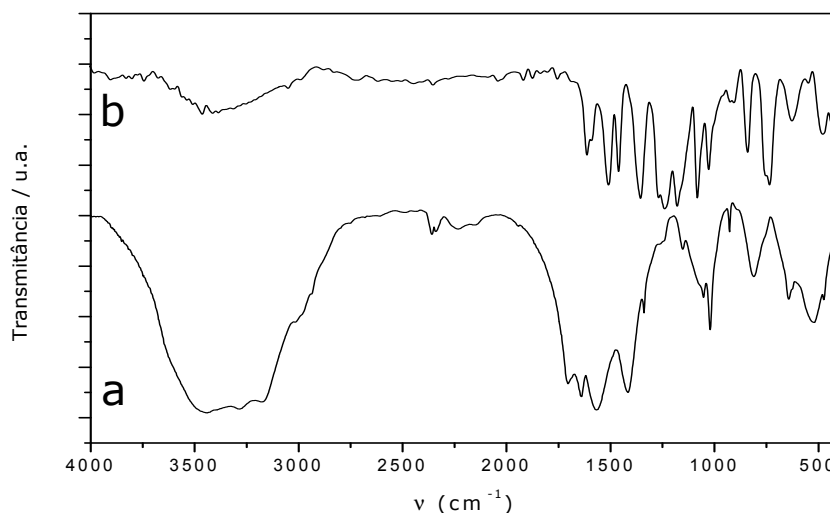


Figura 3.3. Espectros de absorção na região do infravermelho (a) da quitosana modificada e (b) do pirocatecol.

Analisando e comparando as Figuras 3.2 e 3.3, é possível observar que todas as bandas referentes à quitosana pura sofreram significativas mudanças no deslocamento de bandas.

Na região de absorção compreendida entre 1750 e 500 cm^{-1} , onde é intenso o número de bandas referentes ao pirocatecol, os picos característicos do polímero sofreram sensíveis alterações. A banda característica da deformação da ligação do NH_2 (1590 cm^{-1}) sofreu um deslocamento para próximo de 1570 cm^{-1} e a sua intensidade aumentou (em relação aos demais picos). Também a banda próxima a 1090 cm^{-1} (C-N) apresentou um deslocamento em cerca de 50 cm^{-1} para valores menores. Essas observações indicam uma possível interação entre o pirocatecol e a quitosana através do grupo amino desse polímero. A banda larga entre 3500 e 3250 cm^{-1} não sofreu alteração sensível haja vista que ambos os espectros, da quitosana e do modificador, apresentam uma banda larga nessa região do infravermelho, devido principalmente à presença de grupos -OH que estão presentes nos dois compostos. Já a pequena banda em 2880 cm^{-1} não é observada na quitosana modificada,

mas um discreto ombro é observado junto à banda larga descrita anteriormente. Portanto, nessa modificação, o pirocatecol pode estar interagindo com os grupos $-CH_2$ presentes no biopolímero.

Também o espectro de IV da quitosana modificada com o girassol foi obtido e o seu resultado é apresentado na Figura 3.4 juntamente com espectro do óleo de girassol.

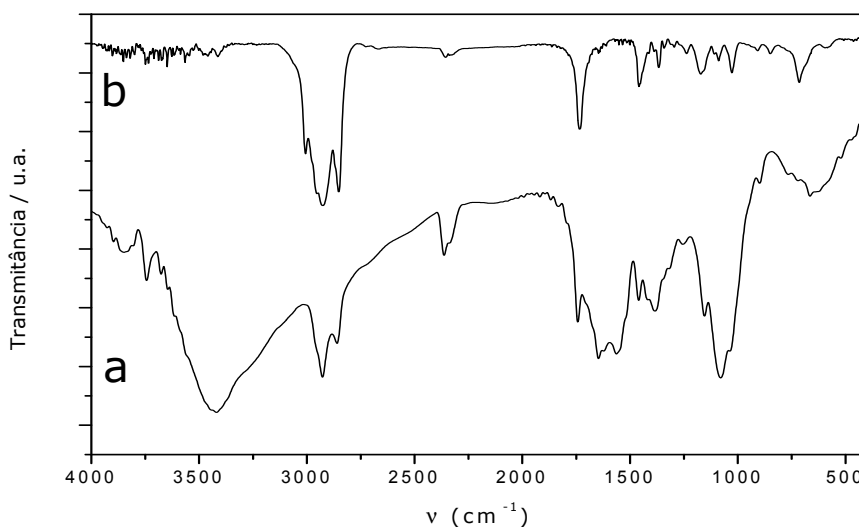


Figura 3.4. Espectros de absorção na região do infravermelho (a) da quitosana modificada e (b) do óleo de girassol.

A comprovação por estes infravermelhos de que houve de fato a modificação do polímero com o óleo é evidenciada pelo acentuado aumento de intensidade no espectro (a) de duas bandas próximas a 2854 e 2930 cm^{-1} que são características deformações dos grupos $-CH_2$ (estiramento simétrico) e $-CH_3$ (estiramento assimétrico), respectivamente, e que estão presentes no espectro do óleo puro (DANTAS, 2006), conferindo o caráter apolar da molécula. Além disso, a banda de intensidade média, próxima a 1749 cm^{-1} referente ao estiramento da carbonila (C=O) presente no óleo (espectro b), também aparece, de modo discreto, no espectro da quitosana modificada. Outra banda característica da quitosana referente à deformação axial de amida ($-CN$) sofre um deslocamento de 20 cm^{-1} para valores maiores. Já a banda que corresponde à deformação da ligação C-N, próxima a 1090

cm^{-1} , não sofre influência significativa com a modificação, pois a mesma não sofre deslocamento considerável (5 cm^{-1}) no espectro da Figura 3.4a.

3.1.4. Estudo térmico dos materiais

As curvas TG da quitosana e das formas modificadas com pirocatecol e óleo de girassol, para três diferentes razões de aquecimento, no intervalo de 25 a 900 °C e nas duas atmosferas (ar sintético e N_2) são apresentadas nas Figuras 3.5, 3.6 e 3.7, respectivamente. Para melhor visualização das etapas de perda de massa, as respectivas curvas DTG estão inseridas em cada figura.

As curvas TG da quitosana em atmosfera de ar sintético (Figura 3.5a), bem como os resultados apresentados para a quitosana modificada com pirocatecol (Figura 3.6a), nessa mesma atmosfera, apresentaram três etapas de perda de massa. A primeira etapa, compreendida entre 25 e 120 °C, corresponde ao processo de desidratação do polímero. Na segunda etapa, entre as temperaturas de 150 e 400 °C, a decomposição acontece principalmente por desacetilação e despolimerização dos compostos. Já a terceira etapa (em temperaturas maiores que 400 °C) é atribuída a degradações correspondentes aos resíduos finais do polímero (BRITO e CAMPANA Fo, 2007).

Nas curvas TG referentes à atmosfera de N_2 , o perfil das duas amostras (Qt e Qt-P) apresentou somente duas etapas de perda de massa. A primeira etapa, próxima a 100 °C, se refere também à desidratação do biopolímero, e a segunda etapa se refere à degradação da cadeia polimérica, sendo que, como a atmosfera é a de um gás inerte, esta perda de massa está relacionada mais ao efeito térmico propriamente dito do que ao efeito reacional.

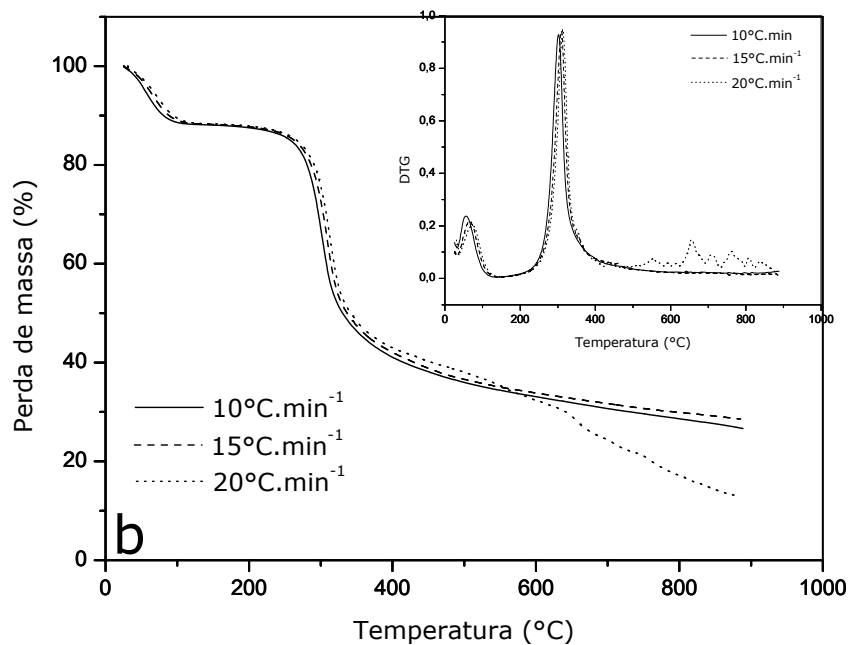
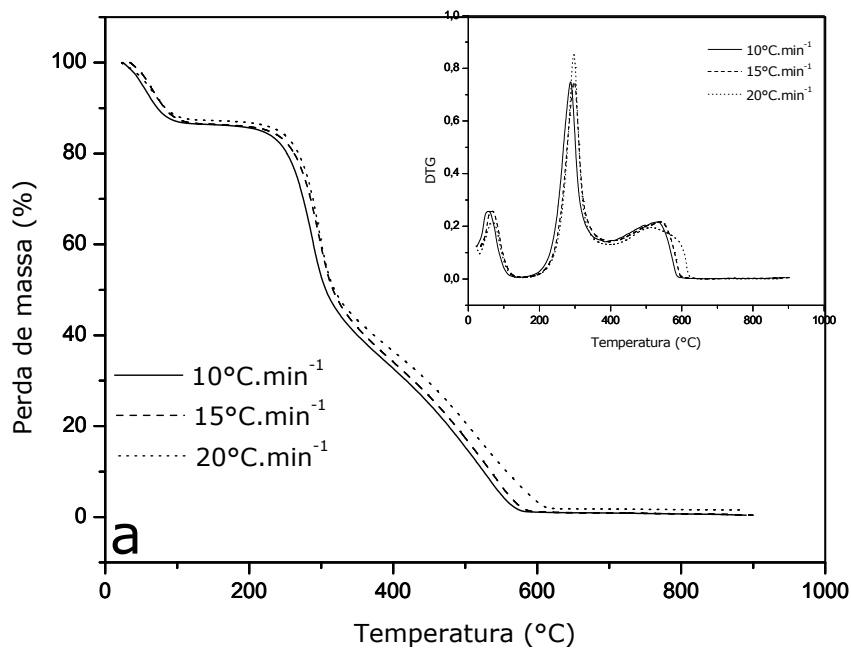


Figura 3.5. Curvas TG da Qt para as três razões de aquecimento (10, 15, 20 °C.min⁻¹) em atmosferas de (a) ar sintético e (b) N₂, no intervalo de 25 a 900 °C.

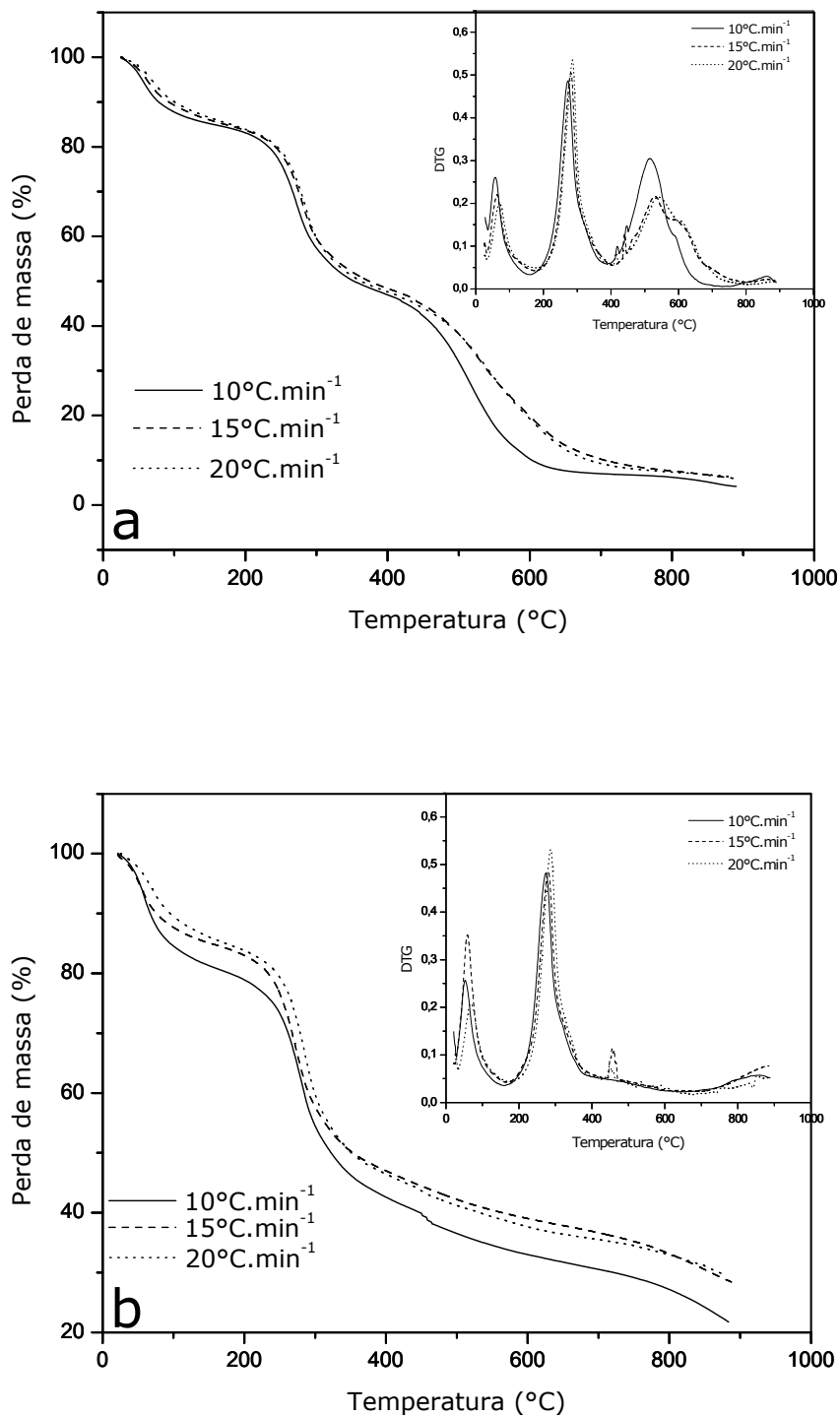


Figura 3.6. Curvas TG da Qt-P para as três razões de aquecimento (10, 15, 20 °C.min⁻¹) em atmosferas de (a) ar sintético e (b) N₂, no intervalo de 25 a 900 °C.

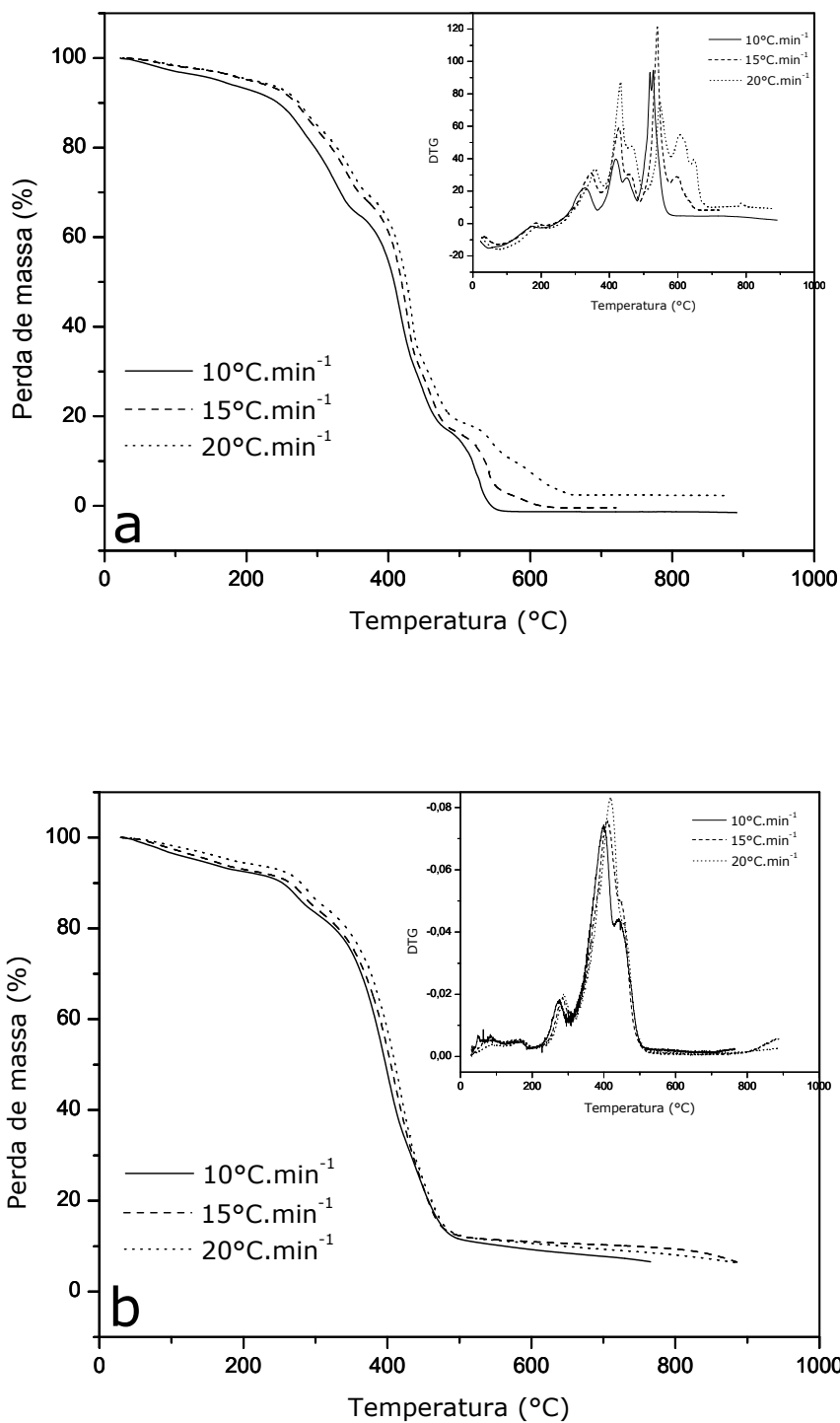


Figura 3.7. Curvas TG da Qt-G para as três razões de aquecimento (10, 15, 20 °C.min⁻¹) em atmosferas de (a) ar sintético e (b) N₂, no intervalo de 25 a 900 °C.

As curvas termogravimétricas relacionadas às degradações do material Qt-G, mostradas na Figura 3.7, apresentaram perfis bem diferentes das quitosanas anteriores. A curva TG sob atmosfera de ar sintético apresentou, pelo menos, cinco etapas de perda de massa, sendo que a primeira etapa (a de menor perda de massa) possui um pico máximo em torno de 190 °C e a última etapa está situada numa faixa entre 480 e 580 °C. Enquanto que a perda de massa dessa amostra em atmosfera de N₂ parece ter ocorrido em quatro etapas, acompanhando, em parte, o perfil mostrado na Figura 3.7a.

Com relação às análises termogravimétricas ora apresentadas, cabe colocar algumas observações que estão relacionadas às modificações da quitosana. Inicialmente, ao se observar a primeira etapa de decomposição térmica da quitosana modificada com o óleo de girassol e a compararmos com a mesma etapa da curva TG do modificador puro (veja Tabela 3.2), pode-se perceber que a variação de massa perdida nessa etapa é muito parecida nessas duas análises, tanto em atmosfera reativa de ar sintético (5,749 % \approx 5,000 %) como em atmosfera de gás N₂ (5,79 % \approx 5,77 %), bem como as temperaturas final e inicial de ambos também são muito próximas.

Tabela 3.2. Dados termogravimétricos das quitosanas modificadas e dos modificadores (pirocatecol e óleo de girassol) referentes à 1ª etapa de perda de massa, com razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

Amostra	Atmosfera	T _{inicial} (°C)	T _{final} (°C)	Δ_{massa} (%)
Qt	Ar	135,302	384,262	51,52
	N ₂	141,453	597,190	54,94
Qt-P	Ar	153,893	387,670	37,327
	N ₂	161,046	422,080	38,844
Pirocatecol	Ar	97,920	176,088	97,237
	N ₂	110,509	185,466	96,516
Qt-G	Ar	162,494	228,172	5,749
	N ₂	173,336	244,860	5,790
Óleo de girassol	Ar	187,413	235,841	5,000
	N ₂	194,302	255,525	5,770

Já a porcentagem de perda de massa referente à curva TG do modificador pirocatecol em ar (97,237 %) é bem superior ao referido valor da curva TG do material Qt-P nessa mesma atmosfera (37,327 %). Essa

diferença de perda de massa entre essas duas amostras também é observada de maneira muito semelhante na atmosfera de gás N_2 (38,844 % < 96,516). Tais resultados podem significar diferentes modificações da quitosana: Enquanto que a reação entre a quitosana e o óleo de girassol possa ter ocorrido uma modificação a nível superficial do polímero, daí a curva TG desse material tenha apresentado uma etapa inicial onde ocorre primeiramente a degradação térmica do óleo de girassol (etapa esta similar à do óleo puro), por outro lado a modificação do biopolímero com o pirocatecol foi mais além da superfície polimérica (podendo ter ocorrido inclusive ligações cruzadas entre as cadeias), mudando com isso algumas características físicas do polímero, como a sua cor, solubilidade em meio ácido, pH_{pcz} , como foram de fato percebidos. Estes valores também vêm corroborar com os resultados obtidos nas análises elementares desse material, onde já se observava a possibilidade de uma modificação não somente na superfície da quitosana com o pirocatecol, mas fragmentada ou com ligações cruzadas, diferentemente da modificação com o óleo que, como foi dito, ocorreu somente na superfície da quitosana.

Além disso, é importante frisar também que os três materiais analisados, tanto em atmosfera reativa (ar) como em atmosfera inerte (N_2) apresentaram boa estabilidade térmica, após perda de água, até temperaturas próximas de 200 °C. Isso de fato se torna importante se considerarmos que esses materiais podem ser utilizados em amostras reais de efluentes cujas temperaturas poderão apresentar valores acima dos normais.

3.1.5. Análises espectroscópicas por difração de raio-X

A Figura 3.8 apresenta os difratogramas referentes às amostras de quitosana e suas formas modificadas com pirocatecol e óleo de girassol realizadas em 2θ na faixa de 5 a 50°. Na difratometria da quitosana não modificada, três picos são observados próximos a 11°, 20° e 26,5° que estão relacionados aos planos 020, 110 e 130, respectivamente (LIMA et al, 2006a). O segundo pico (20° – plano 110)

corresponde à deformação amórfica do material, enquanto que o terceiro pico (26,5° – plano 130), de maior intensidade, corresponde ao valor de deformação cristalina.

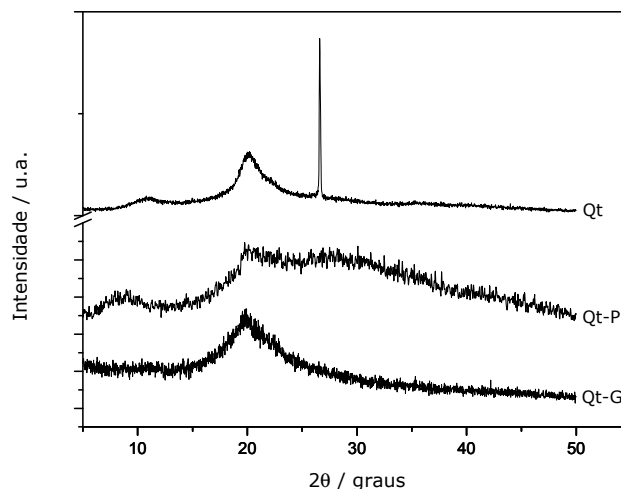


Figura 3.8. Difração de raio X da quitosana e quitosanas modificadas com pirocatecol e óleo de girassol.

Já nas quitosanas modificadas, apenas o pico próximo a 20° ainda é observado em ambas as formas. Na modificação com o pirocatecol o primeiro pico (~11°) também demonstra uma ligeira intensidade o que não é observado na forma modificada com o óleo de girassol.

Como nos três casos se observa a permanência do pico próximo a 20°, é possível evidenciar a permanência do estado amórfico para as três formas deste biopolímero, mesmo depois da modificação química.

A quitosana por si só não apresenta padrão de cristalinidade absoluta, por isso, a partir dos dois picos de maior intensidade da difratometria de raio-X desse material, foi calculado o seu índice de cristalinidade (%CrI) pelo uso da Equação 3.2 e da Figura 3.8. O índice de cristalinidade mede o grau de cristalinidade dos materiais apresentados e os valores calculados através da Equação 3.2 encontram-se na Tabela 3.3.

$$\%CrI = \frac{I_{130} - I_{110}}{I_{130}} \cdot 100 \quad (3.2)$$

onde I corresponde à intensidade dos picos mencionados anteriormente em unidade arbitrárias.

Tabela 3.3. Valores de índices de material amorfo, de difração cristalina e de cristalinidade, da quitosana e formas modificadas.

Material	I ₁₃₀	I ₁₁₀	%CrI
Qt	2614	978	62,6
Qt-P	-	154	-
Qt-G	-	268	-

O valor encontrado de %CrI da quitosana apresentou um resultado próximo ao encontrado por LIMA e co-autores (2006a), porém não foi possível calcular esses valores para as formas modificadas utilizando a Equação 3.2, haja visto que estes últimos materiais não apresentaram o pico de deformação de maior intensidade, o que pode representar uma certa desorganização entre os filamentos de cadeia, talvez ocasionada pelo próprio tratamento químico com os modificadores.

3.1.6. Microscopia eletrônica de varredura

As características morfológicas dos sólidos estudados (quitosana e derivados) foram estudadas por técnica de microscopia eletrônica de varredura, e os resultados são mostrados na Figura 3.9. Observando estas microfotografias, percebe-se uma nítida modificação da quitosana natural em relação às formas modificadas. A quitosana pura apresenta uma superfície mais rugosa, inclusive com um aspecto mais poroso em relação aos outros materiais, bem como o tamanho das suas partículas parecem ser maiores que estes últimos. Como a quitosana não modificada parece apresentar uma maior área superficial devido à sua maior porosidade, isto deve estar associado ao fato desse material ter apresentado os melhores resultados de adsorção dos corantes sobre a sua superfície como será visto mais adiante. Além disso, a microfotografia da Figura 3.9c parece apresentar uma modificação mais a nível superficial, com o preenchimento dos poros pelo óleo, enquanto que na Figura 3.9b o

aspecto do polímero é mais irregular em relação ao mostrado na Figura 3.9c, porém menos poroso que o da Figura 3.9a.

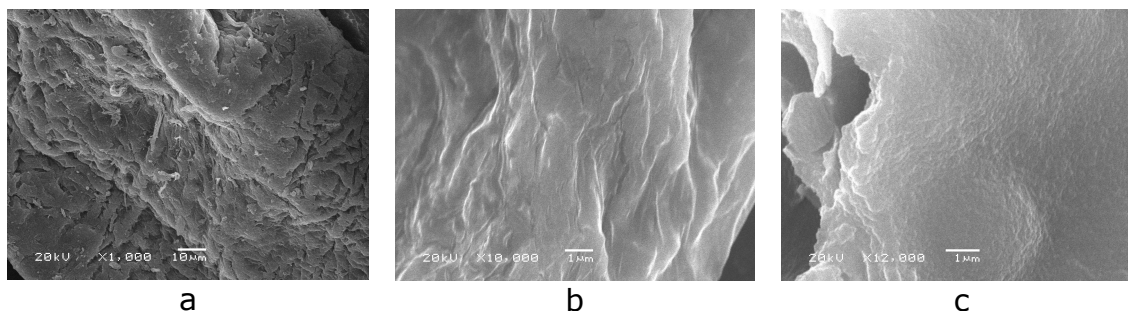


Figura 3.9. Microfotografias das amostras de (a) Qt, (b) Qt-P e (c) Qt-G aproximadas 1000, 10000 e 12000 vezes, respectivamente.

3.2. Estudos de Adsorção

3.2.1. Efeito da variação do pH na adsorção dos corantes

Para todos os corantes investigados, a adsorção mostrou-se dependente do pH da solução. Os resultados obtidos com a quitosana não modificada estão apresentados na Figura 3.10.

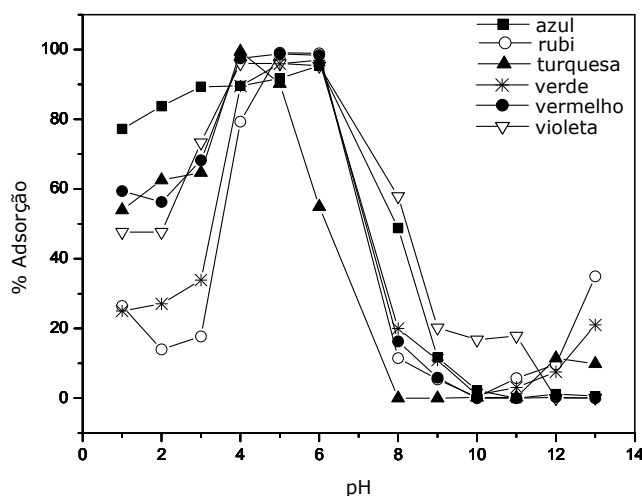
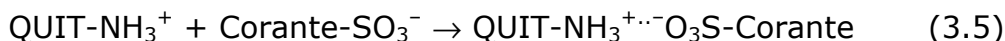


Figura 3.10. Efeito do pH na adsorção dos corantes sobre quitosana. Temperatura 301 ± 1 K.

Da literatura (CHATTERJEE et al, 2007), (ANNADURAI et al, 2008), (UZUN e GÜZEL, 2004), sabe-se que o pKa da quitosana é 6,4. Assim, a carga líquida na sua superfície poderá ser positiva, neutra, ou

negativa, de acordo com as seguintes condições respectivas: $\text{pH} < 6,4$, $\text{pH} = 6,4$ e $\text{pH} > 6,4$.

Em meio ácido, ocorre a protonação do grupamento amina (QUIT-NH_3^+), o qual é responsável pela geração de cargas positivas na superfície do suporte. Por outro lado, os corantes investigados são ácidos aniônicos, portanto, a grande maioria contendo o grupo sulfônico (Corante-SO_3^- , $\text{pKa} < 1$), significando que eles apresentam cargas negativas em soluções para valores de pH maiores que a unidade. Deste modo, para essa faixa de pH, o processo de adsorção pode ser explicado pela atração eletrostática entre o grupamento amina do adsorvente e o grupo sulfônico do adsorvato, de acordo com o seguinte modelo:



Comportamento semelhante tem sido observado para outros corantes (MORAIS et al, 2007), (CHATTERJEE et al, 2007) e (SAKKAYAWONG et al, 2005).

O modelo sugere que, quanto menor o pH, maior a protonação da quitosana e melhor, portanto, deveria ser o processo de adsorção. Entretanto, em meio muito ácido, o biopolímero é solúvel e apresenta também a propriedade de formar gel (KUMAR, 2000), o qual pode ser o fator responsável pela diminuição deste processo para baixos valores de pH. Os corantes rubi e verde, sob estas condições de pH, apresentaram os menores percentuais de adsorção. Este fato pode ser explicado considerando que ambos não possuem grupamentos sulfônicos (carga negativa, portanto) e que estão também protonados, a julgar pelos respectivos valores de pKa's determinados. Como não foi possível encontrar na literatura os valores dos pKa's dos corantes aqui investigados, procedeu-se com a determinação experimental dos mesmos por titulação potenciométrica, já que as transições eletrônicas para alguns dos corantes mostraram-se insensíveis à variação do pH do meio. Tais valores de pKa's estão apresentados na Tabela 3.4. À exceção dos

corantes rubi e verde, os quais não contém grupos sulfônicos, todos os demais já são aniônicos em soluções aquosas, a partir de valores de $\text{pH} \sim 1$. Em valores de pH 's inferiores aos respectivos pKa 's dos corantes, os grupos ácido-base estarão protonados, podendo os corantes apresentarem sítios positivos e negativos. Em meio alcalino, entretanto, apenas os corantes não sulfônicos estarão neutros, enquanto os demais corantes, assim como o biopolímero, estão carregados negativamente. Dessa forma, a diminuição da adsorção nesta faixa de pH pode ser atribuída à repulsão eletrostática entre eles, bem como a fraca interação entre o adsorvente e os corantes neutros.

Tabela 3.4. Valores de pKa 's determinados para os corantes estudados.

CORANTE	pKa
Azul	4,0
Rubi	7,8
Verde	7,6
Turquesa	6,9
Vermelho	6,2
Violeta	6,2

As interações propostas pelo modelo de CHATTERJEE e colaboradores (2007), para justificar o efeito do pH na adsorção do corante vermelho do Congo sobre esferas de quitosana, podem ser também sugeridas para os corantes aqui investigados. De acordo com esse modelo, são possíveis três interações entre adsorvente e adsorvato, os quais podem ser observados a partir da Figura 3.11.

A primeira interação (i) ocorre em meio ácido (abaixo do pKa da quitosana) e se deve à atração eletrostática entre os grupos QUIT-NH_3^+ e Corante-SO_3^- , conforme comentado anteriormente.

Os segundo e terceiro modos de interação envolvem a formação de pontes de hidrogênio, ambos a partir do grupamento hidroxila do suporte e um nitrogênio (ii) ou um resíduo aromático (iii) do corante. Todos os corantes aqui investigados apresentam funções ácido-base (amina, hidroxila, azo, etc) e anéis aromáticos (ver Tabela 2.1) que

permitem tais interações, as quais podem ter efeitos secundários em meio ácido.

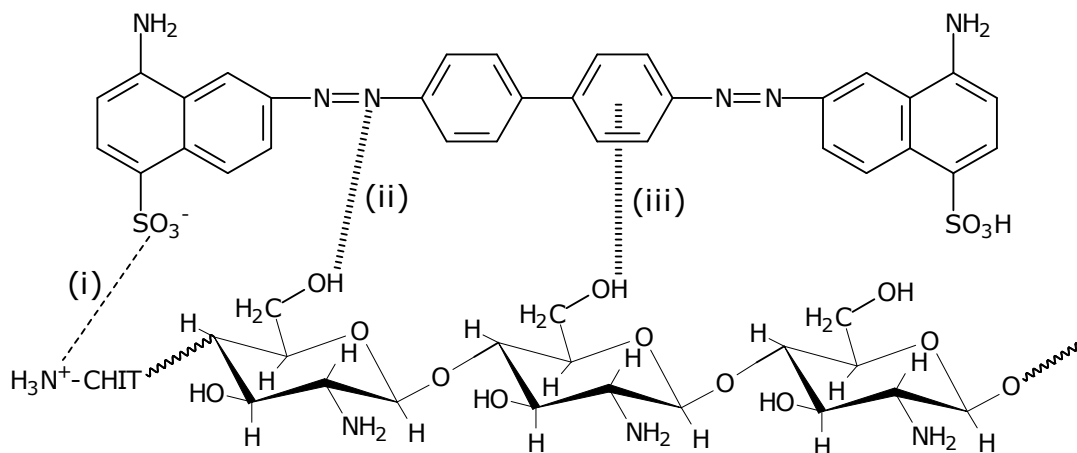


Figura 3.11. Interação vermelho do congo-quitosana: (i) interação iônica (ocorre quando o pH do meio encontra-se abaixo de 6,4); (ii) ponte de hidrogênio entre o grupo hidroxila e resíduos eletronegativos na molécula do corante; (iii) ligação de hidrogênio Yosida entre o grupo hidroxila da quitosana e resíduo aromático do corante.

Como as melhores adsorções foram observadas em meio ligeiramente ácido, o pH 6,0 foi escolhido para se fazer os experimentos cinéticos e os estudos de equilíbrio envolvendo a quitosana não modificada.

Nas Figuras 3.12 e 3.13, estão apresentadas as quantidades adsorvidas dos corantes, em função do pH, para o biopolímero modificado com o piracatecol e com o óleo de girassol, respectivamente.

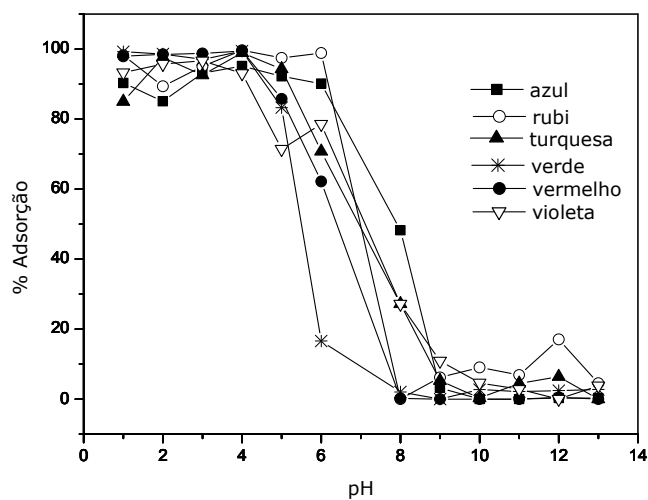


Figura 3.12. Efeito do pH na adsorção dos corantes sobre Qt-P. Temperatura 301 ± 1 K.

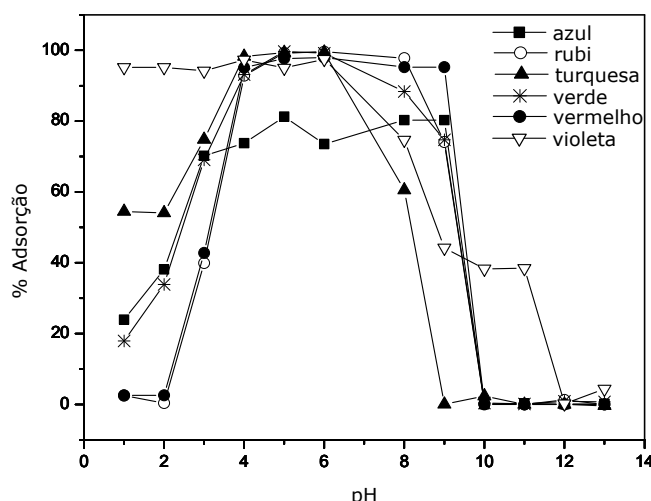


Figura 3.13. Efeito do pH na adsorção dos corantes sobre Qt-G. Temperatura 301 ± 1 K.

As modificações realizadas permitiram que os processos de adsorção dos corantes sobre a quitosana pudessem ser praticados em uma faixa mais ampla de pH, de 1 a 10, e de uma forma bastante eficiente. Para o material Qt-P, observou-se que o mesmo é resistente à formação de gel e não se solubiliza em meio ácido durante o período de contato do material com o meio. Este fato deve ter sido o responsável pela otimização do processo de adsorção em meio ácido, com significativa elevação dos valores percentuais de adsorção dos seis corantes

estudados. Além do que, de acordo com o método apresentado por SRIVASTAVA et al (2006), que determinaram o pH_{pcz} (pH no ponto de carga zero) de materiais à base de arroz, procedeu-se neste trabalho tal metodologia para a determinação desse parâmetro das quitosanas modificadas. Analisando os resultados da Figura 3.14, pode-se observar que o pH_{pcz} da Qt-P apresentou um valor de 4,7, o que reforça a forte adsorção dos seis corantes sobre esse material. Dessa forma, as cinéticas e isotermas dessas espécies puderam ser realizadas em pH mais ácido (3,0).

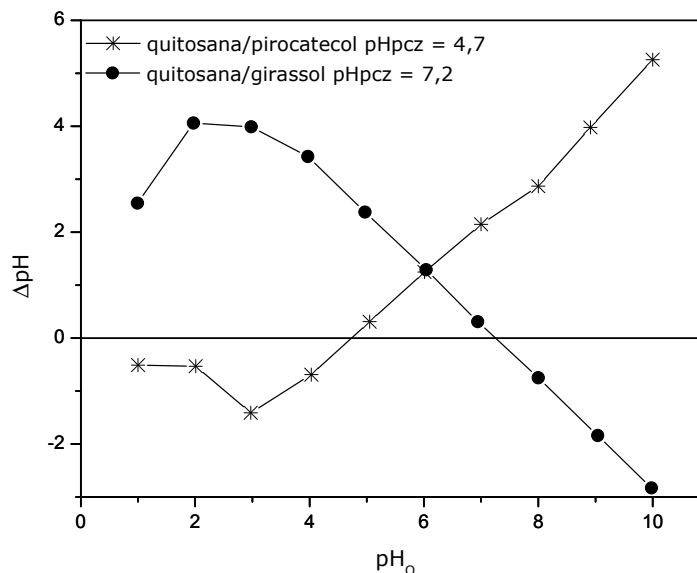


Figura 3.14. Determinação dos pH_{pcz} 's das quitosanas modificadas com pirocatecol e óleo de girassol.

A modificação da superfície da quitosana com o óleo de girassol permitiu ampliar a faixa de adsorção dos corantes para pH's mais alcalinos, conforme demonstram os gráficos da Figura 3.13. Acredita-se que o fato do óleo de girassol ser formado por espécies apolares, apresentando cadeias longas formadas por grupos ($-\text{CH}_2$), tenha inibido o desenvolvimento de cargas negativas na superfície da quitosana em meio alcalino, favorecendo a adsorção com sítios apolares dos corantes e minimizando a repulsão eletrostática que havia entre o biopolímero com carga negativa e os corantes aniônicos. Também GINANI et al (1999) constataram esse caráter hidrofóbico conferido à quitosana, estudando a

influência de aditivos orgânicos (colesterol) na formação e comportamento de géis desse polímero.

Além disso, o valor do pH_{pcz} encontrado para este material (7,2) é mais coerente e favorece a adsorção dos corantes sobre esta quitosana modificada em soluções mais alcalinas, que pode ter sido decorrente da inibição de sítios desprotonados, como é o caso dos grupos $-\text{NH}_2$. Além do que, pela análise morfológica desse material por MEV, pode-se perceber uma superfície mais lisa em relação ao substrato base, levando a crer no recobrimento superficial da quitosana pelo óleo. Por essa razão, os estudos cinéticos e de equilíbrio foram realizados em pH 8,0.

HASAN et al (2008) produziram um compósito com quitosana e cinzas de óleo de palma e aplicaram na adsorção do corante azul 19, o qual apresenta a mesma estrutura do Azul de Remazol 160 %, estudado neste trabalho. Os resultado reportados por eles são bastante semelhantes aos observados neste trabalho com relação às adsorções realizadas sobre a Qt-G.

3.2.2. Tempo de contato e cinética de adsorção

Os estudos envolvendo os tempos de contato e os modelos cinéticos de adsorção dos corantes sobre a quitosana não modificada foram realizados em soluções tampão pH 6,0. Os resultados para os diversos corantes estão apresentados na Figura 3.15. Como pode ser observado, os tempos mínimos necessários para obtenção dos equilíbrios de adsorção foram de 5 min (verde), 10 min (azul, turquesa) e 20 min para os demais (rubí, vermelho e violeta). Esses tempos, assim como os perfis observados para os gráficos são típicos para os sistemas quitosana-corantes reativos (KIMURA et al, 1999), (WU et al, 2000), (WU et al, 2001a), (PRADO et al, 2004), (UZUN e GÜZEL, 2005), (WONG et al, 2004), (CRINI et al, 2008), (CHATTERJEE et al, 2005), (SAKKAYAWONG et al, 2005), (SAHA et al, 2005), (UZUN, 2006), (CHATTERJEE et al,

2007), (ANNADURAI et al, 2008), (BEKÇI et al, 2008). Desta forma, o tempo de 25 min foi escolhido para os ensaios de equilíbrio.

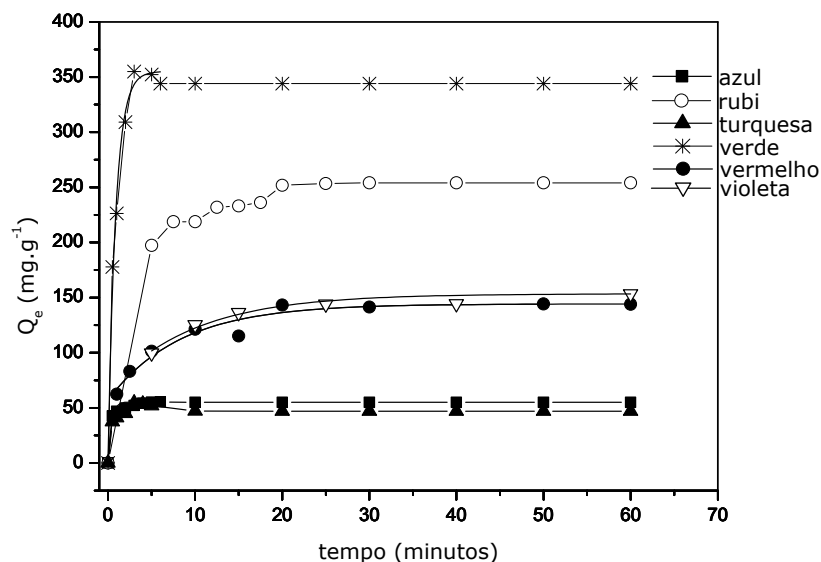


Figura 3.15. Cinéticas de adsorção dos corantes sobre quitosana (0,088-0,177 μm) a temperatura de 301 ± 1 K em pH 6,0.

A priori, a ordem de adsorção observada (turquesa \approx azul < vermelho \approx violeta < rubi < verde) segue o modelo descrito anteriormente na Figura 3.11 para esse valor de pH. Como a carga na superfície da quitosana é praticamente nula, os corantes não iônicos apresentaram adsorção preferencial.

Para investigar o mecanismo de adsorção quanto à ordem dos processos e determinação das constantes de velocidade dos mesmos, modelos cinéticos de primeira e segunda ordens foram empregados utilizando-se as respectivas equações de velocidade integradas, como mostradas a seguir:

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (3.6)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (3.7)$$

onde Q_e representa a quantidade de corante adsorvida à quitosana no equilíbrio (mg.g^{-1}), Q_t representa a quantidade adsorvida no tempo t (min), k_1 (min^{-1}) e k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) são as constantes de velocidade

referentes às reações de primeira e segunda ordens, respectivamente. Dessa maneira, os valores referentes a esses processos estão apresentados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5. Parâmetros cinéticos referentes à adsorção dos corantes estudados sobre quitosana não modificada.

Corante	Parâmetros cinéticos					
	Segunda ordem			Primeira ordem		
	k_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	Q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2	k_1 (min^{-1})	Q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2
Azul	0,1150	56,37	0,9992	0,980	65,19	0,9653
Rubi	0,0017	253,22	0,9984	0,190	311,71	0,9097
Turquesa	0,6032	48,38	0,9961	1,393	59,56	0,8164
Verde	0,0081	369,00	0,9951	0,472	476,99	0,9570
Vermelho	0,0029	150,64	0,9979	0,136	185,96	0,8576
Violeta	0,0022	148,98	0,9995	0,263	264,65	0,8552

Considerando os coeficientes de correlação obtidos para ambas equações, podemos considerar que todas as reações de adsorção seguem o mecanismo de segunda ordem. Além disso, os valores de Q_e dos seis corantes, calculados teoricamente utilizando-se a Equação 3.7, estão em melhor concordância com os valores experimentais (Figura 3.15), que os calculados pelo modelo de primeira ordem.

A literatura apresenta resultados similares. Vários trabalhos mostram que a adsorção de corantes desta natureza sobre a quitosana segue o modelo de segunda ordem (WU et al, 2000), (WU et al, 2001a), (PRADO et al, 2004), (UZUN e GÜZEL, 2005), (WONG et al, 2004), (CRINI et al, 2008), (CHATTERJEE et al, 2005), (SAKKAYAWONG et al, 2005), (SAHA et al, 2005), (UZUN, 2006), (CHATTERJEE et al, 2007), (ANNADURAI et al, 2008), (BEKÇI et al, 2008). Em adição, os valores de Q_e e k_2 encontrados neste trabalho estão em muito próximos aos resultados apresentados na literatura.

Estudos cinéticos foram igualmente conduzidos com as quitosanas modificadas com pirocatecol e com óleo de girassol, nos pH's de 3,0 e 8,0, respectivamente. Os resultados estão apresentados nas Figuras 3.16 e 3.17, bem como nas Tabelas 3.6 e 3.7.

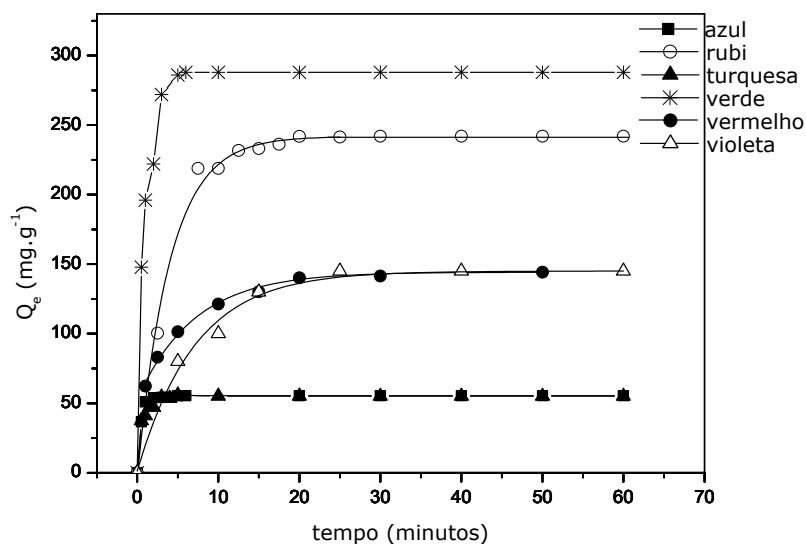


Figura 3.16. Cinéticas de adsorção dos corantes sobre Qt-P (0,088-0,177 μm) a temperatura de 301 ± 1 K em pH 3,0.

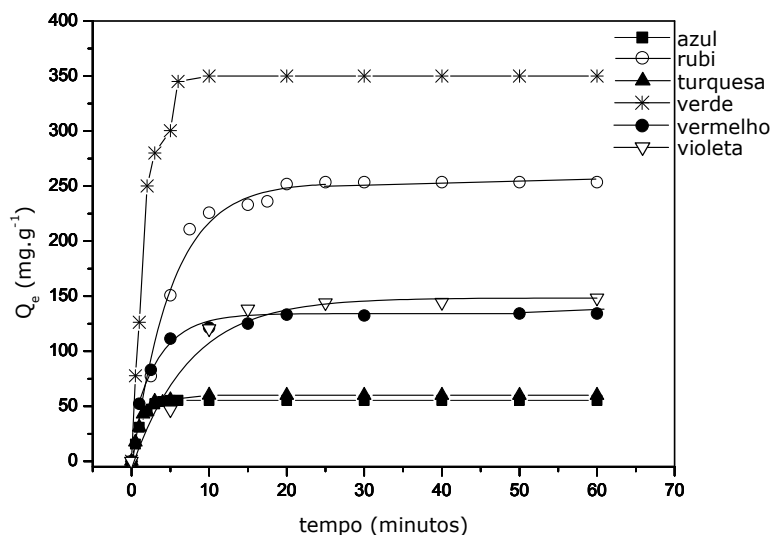


Figura 3.17. Cinéticas de adsorção dos corantes sobre Qt-G (0,088-0,177 μm) a temperatura de 301 ± 1 K em pH 8,0.

Tabela 3.6. Parâmetros cinéticos referentes à adsorção dos corantes estudados sobre Qt-P.

Corante	Qt-P					
	Segunda ordem			Primeira ordem		
	k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	Q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	R^2	k_1 (min^{-1})	Q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	R^2
Azul	0,1150	60,36	0,9992	2,363	43,44	0,9045
Rubi	0,0088	245,86	0,9950	0,178	172,06	0,8900
Turquesa	0,7132	48,40	0,9961	3,527	63,32	0,9273
Verde	0,0120	306,30	0,9852	1,002	320,12	0,9070
Vermelho	0,0033	130,15	0,9997	0,122	80,37	0,9186
Violeta	0,0041	125,80	0,9987	0,039	53,85	0,8267

Tabela 3.7. Parâmetros cinéticos referentes à adsorção dos corantes estudados sobre Qt-G.

Corante	Qt-G					
	Segunda ordem			Primeira ordem		
	k_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	Q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2	k_1 (min^{-1})	Q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2
Azul	0,3074	45,88	0,9949	1,463	54,63	0,9701
Rubi	0,0039	225,46	0,9999	0,170	235,35	0,9775
Turquesa	0,0144	67,16	0,9975	1,879	52,39	0,9785
Verde	0,0149	358,42	0,9981	1,745	295,12	0,9804
Vermelho	0,0050	138,70	0,9998	0,041	157,00	0,9833
Violeta	0,0017	158,73	0,9979	0,045	133,63	0,9802

Os resultados mostram que, para ambos os casos, não houve alteração significativa quanto aos tempos mínimos de contato necessários para atingir o equilíbrio, nem com relação à ordem de adsorção observada para os corantes. Em pH 3,0, para a quitosana modificada, a ordem de adsorção esperada (Figura 3.16) seria: rubi < verde < turquesa < vermelho < violeta < azul, a qual estaria de acordo com o modelo anteriormente descrito (corantes não sulfônicos < corantes sulfônicos), considerando que a superfície da quitosana estaria com cargas positivas, e que os corantes rubi e verde, não possuindo grupamentos sulfônicos, e estando ambos com seus sítios ácido-base protonados, apresentariam baixas afinidades pela quitosana. A reação da quitosana com o pirocatecol praticamente inverteu a presente ordem (corantes sulfônicos < corantes não sulfônicos: turquesa \approx azul < vermelho \approx violeta < rubi < verde), o que demonstra a profunda modificação nesse biopolímero. Reforçando ainda essa observação, pode-se considerar também a sensível alteração no valor do pH_{pcz} desse material, calculado e apresentado na Figura 3.14, em relação ao pH_{pcz} do material base (6,2), que pode estar relacionado à presença de outros ou novos sítios de adsorção efetivamente disponíveis nessa faixa de pH. Comentário semelhante vale para os resultados em pH 8,0, ainda realçando o que foi colocado anteriormente de que o óleo de girassol, como modificador, possa ter inibido as cargas negativas da superfície da quitosana, especialmente os grupos $-\text{NH}_2$, de fato o pH_{pcz} desse material (7,2) foi maior do que a quitosana pura, favorecendo a

adsorção em meio alcalino, através de sítios apolares dos corantes e minimizando a repulsão eletrostática que havia entre o biopolímero com carga negativa e os corantes aniônicos.

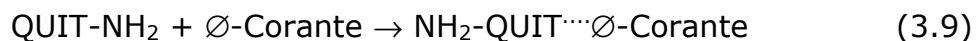
Com relação aos resultados cinéticos do sistema Qt-P, pode-se concluir que as reações obedecem à cinéticas de segunda ordem, haja vista os seus respectivos coeficientes de correlação estarem mais próximos da unidade, bem como os valores teóricos de Q_e estão em concordância com os valores encontrados experimentalmente.

Dessa forma, os mecanismos referentes a tais processos possuem uma etapa lenta determinante de velocidade, em que as espécies, corante dissociado (Corante-SO_3^-) e a quantidade de sítios ativos protonados presentes influenciam diretamente a velocidade da reação. Tal etapa pode ser representada a seguir:



Além disso, um possível mecanismo associativo pode também ocorrer, pela saída de água ligada à superfície do polímero e entrada do corante, portanto de primeira ordem com relação ao corante que “entra” e de primeira ordem com respeito à molécula da água que “sai”, sendo de segunda ordem global.

Já os dados referentes às cinéticas de adsorção sobre o material Qt-G também remetem à reações de segunda ordem, porém os valores de R^2 e Q_e relacionados à reação de primeira ordem não apresentaram valores calculados tão discrepantes ($R^2 \sim 1,000$ e Q_e teórico próximo ao experimental) aos de segunda ordem. Isso nos leva a sugerir que uma possível tendência na mudança da ordem cinética, ou mesmo uma simultaneidade entre estes dois mecanismos reacionais possa ter acontecido. Como em pH 8,0 é muito provável que a adsorção não esteja ocorrendo pela presença dos sítios ativos carregados, já abordada anteriormente, pode-se propor também uma reação onde a etapa lenta do processo ocorra somente em função da concentração do corante:



O material Qt-G é de caráter mais hidrofóbico, portanto não apresenta moléculas de água na sua superfície. Dessa forma, a ordem reacional está relacionada somente à concentração do corante que se adsorve ao material, ao contrário dos materiais anteriores que apresentam moléculas de água ligadas às suas superfícies.

3.2.3. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção dos corantes sobre quitosana foram determinadas construindo-se as quantidades adsorvidas (Q_e) em função da concentração de equilíbrio das espécies em solução. Na Figura 3.18 são apresentadas essas curvas experimentais realizadas à temperatura ambiente e solução tampão de pH 6,0 (quitosana não modificada).

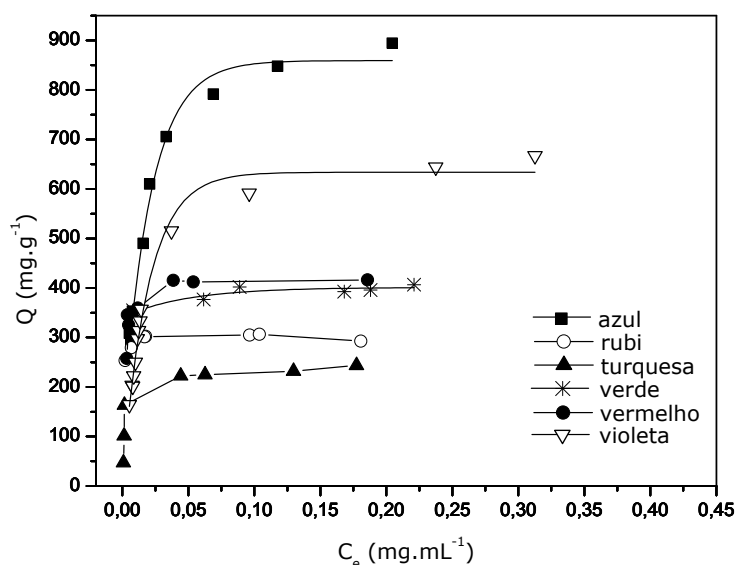


Figura 3.18. Isotermas de adsorção dos corantes sobre quitosana (0,088-0,177 μm) a 301 ± 1 K em pH 6,0.

Pode-se observar nessa figura que os valores de Q_e tiveram um aumento significativo na faixa em que as soluções dos corantes apresentavam concentrações relativamente baixas, ou seja, a quantidade de adsorvato não era suficiente para saturar a superfície do polímero. Porém, à medida que as soluções tornavam-se mais concentradas, as curvas tenderam a valores de Q_e constantes, com a formação de

patamares, indicando situações de possível saturação da superfície polimérica, em cada caso, pelas espécies químicas estudadas.

Nos processos de adsorção, normalmente são empregados os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich para interpretar os dados experimentais de adsorção, devido à facilidade de transformar estas equações para a forma linear e, conseqüentemente, os parâmetros poderem ser estimados graficamente. Particularmente, nos estudos desenvolvidos neste trabalho, os dados experimentais obtidos foram bastante coerentes com a equação da isoterma de Langmuir (Equação 1.1), não ocorrendo da mesma forma quando analisados pela equação de Freundlich (Equação 1.2), levando, dessa forma, à apresentação somente dos parâmetros obtidos pelo modelo de Langmuir.

A Figura 3.19 apresenta as isotermas de adsorção de Langmuir, construídas de acordo com a Equação 1.1, dos seis corantes estudados adsorvidos sobre a quitosana, a partir dos dados extraídos da Figura 3.18. Os valores dos coeficientes de correlação R^2 (veja Tabela 3.8), de cada reta, indicam uma perfeita adequação do modelo proposto com os dados experimentais. Isso vem sugerir que as reações de adsorção estudadas são baseadas em possíveis processos de quimiossorção, ou seja, as interações entre os grupos presentes na superfície da quitosana e os grupos ligantes de cada corante estudado são majoritariamente de natureza química (ADAMSON e GAST, 1997), tornando a adsorção entre as espécies envolvidas bem mais fortes em relação a processos que apresentassem somente interações de caráter puramente físicas.

Os valores das constantes de adsorção (K_{ads}) e das quantidades máximas adsorvidas (Q_{max}) dos seis corantes sobre a quitosana estão apresentados também na Tabela 3.8. É possível observar que, para os corantes estudados, houve uma significativa variação nos valores das constantes de adsorção ($60,54-1485,03 \text{ dm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), bem como nos valores de Q_{max} ($245,10-952,38 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) nos experimentos realizados, isso, é claro, devido à própria natureza química das espécies adsorvidas ao material adsorvente (estrutura química, grupos funcionais presentes),

assim como também os valores dos pKa's referentes a cada um dos corantes podem ter influenciado numa maior ou menor interação entre estas espécies e a superfície do material, no pH em que o processo estava ocorrendo (pH 6,0).

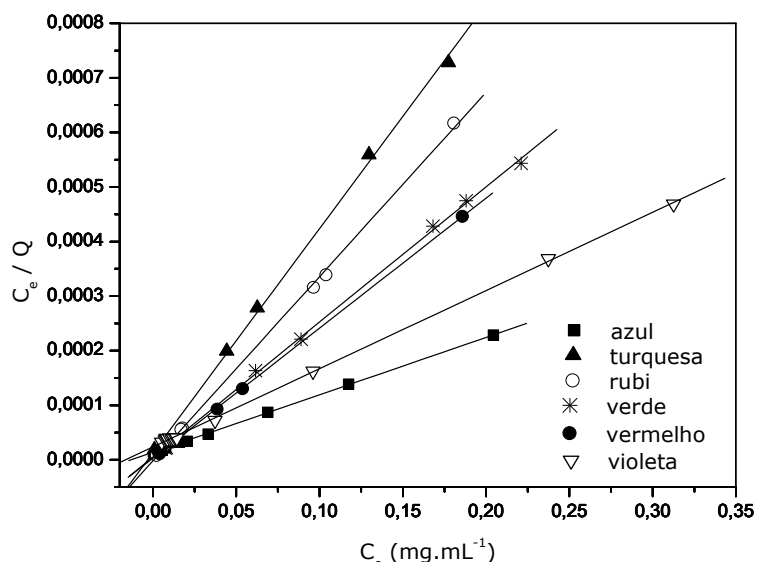


Figura 3.19. Isotermas de Langmuir referentes às adsorções dos corantes sobre a quitosana. Dados extraídos da Figura 3.18.

Tabela 3.8. Parâmetros das isotermas de Langmuir referentes às adsorções dos corantes sobre Qt.

Corante	Qt		R ²
	K _{ads} (dm ³ .g ⁻¹)	Q _{max} (mg.g ⁻¹)	
Azul	75,42	952,38	0,9998
Rubi	889,80	316,45	0,9998
Turquesa	175,42	245,10	0,9958
Verde	1485,03	381,68	0,9977
Vermelho	1287,55	418,41	0,9998
Violeta	60,54	699,30	0,9998

Resultados bem variados de K_{ads} e Q_{max}, como os mostrados na Tabela 3.8 são comuns em trabalhos de adsorção de corantes sobre quitosana. Por exemplo, o trabalho de CHIOU, HO e LI (2004) que, além de apresentarem os valores referentes ao seu trabalho, também apresentam e comparam os seus resultados com outros trabalhos, fazendo referência especialmente à variação de Q_{max}. Nesse artigo os autores não fazem uma profunda análise comparativa entre os seus resultados e os da literatura, mas são concludentes em demonstrar que o

seu material adsorvente possui uma elevada capacidade adsortiva (1911 a 2498 mg.g^{-1}) para os corantes aniônicos por eles estudados. Isto demonstra que as nossas quitosanas apresentam menor capacidade de adsorção com relação a estes últimos, porém similaridade das quantidades máximas adsortivas ou melhores às referências citadas pelos autores.

As isotermas construídas para as adsorções dos corantes sobre as formas modificadas da quitosana com pirocatecol e girassol estão apresentadas nas Figuras 3.20 e 3.22, respectivamente.

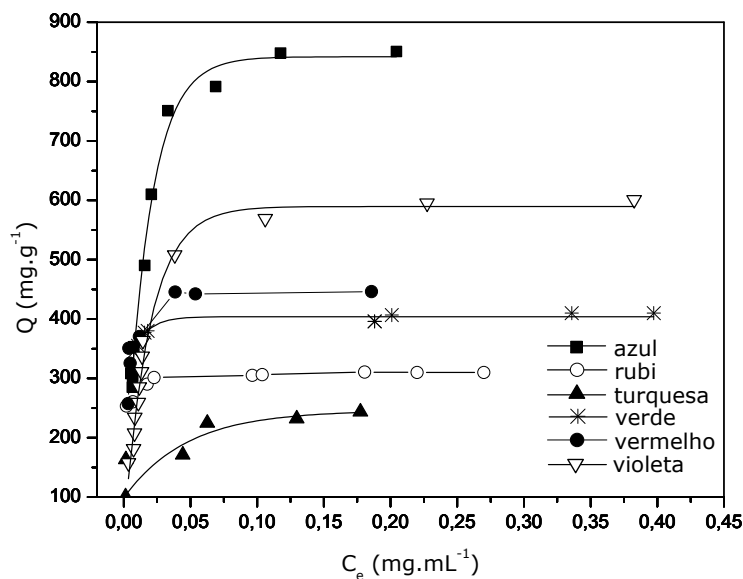


Figura 3.20. Isotermas de adsorção dos corantes sobre Qt-P (0,088-0,177 μm) a 301 ± 1 K em pH 3,0.

As mesmas observações constatadas nas isotermas apresentadas na Figura 3.18 são aplicáveis para essas últimas. Portanto, somente as isotermas de Langmuir, bem como os respectivos valores de Q_{max} , K_{ads} e R^2 estão apresentados neste trabalho (veja Figuras 3.21, 3.23 e Tabelas 3.9, 3.10).

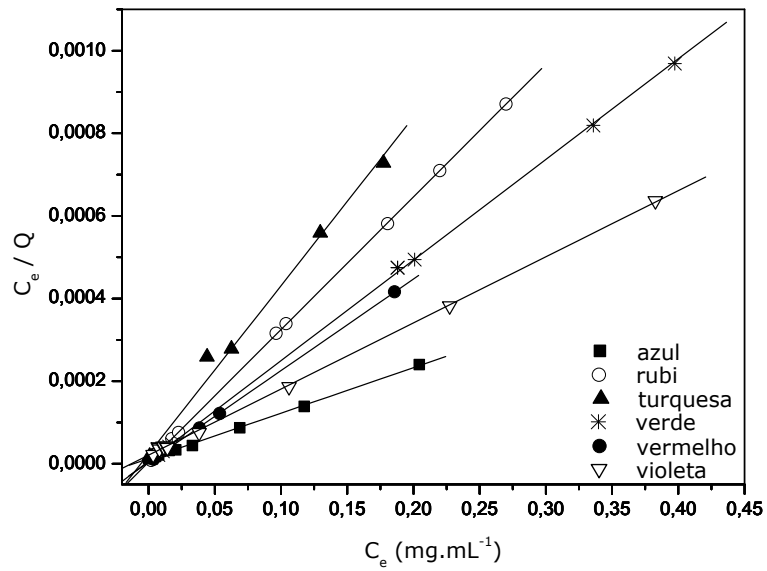


Figura 3.21. Isothermas de Langmuir referentes às adsorções dos corantes sobre a Qt-P. Dados extraídos da Figura 3.20.

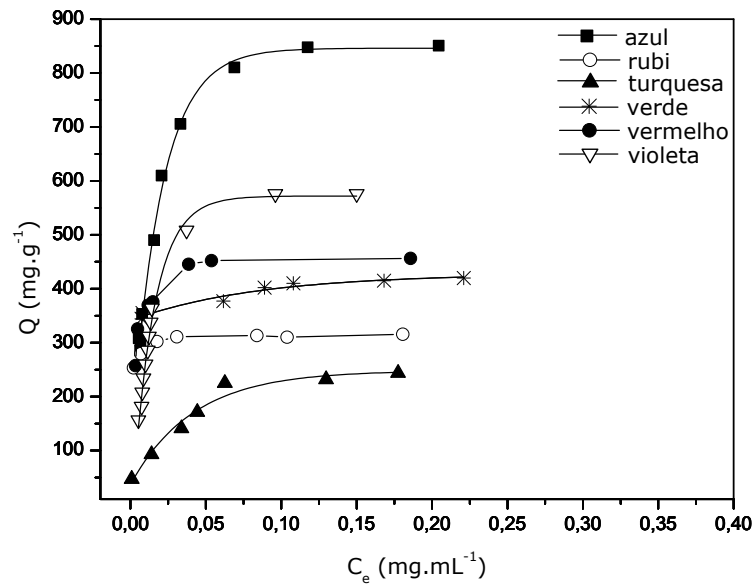


Figura 3.22. Isothermas de adsorção dos corantes sobre Qt-G (0,088-0,177 μm) a 301 ± 1 K em pH 8,0.

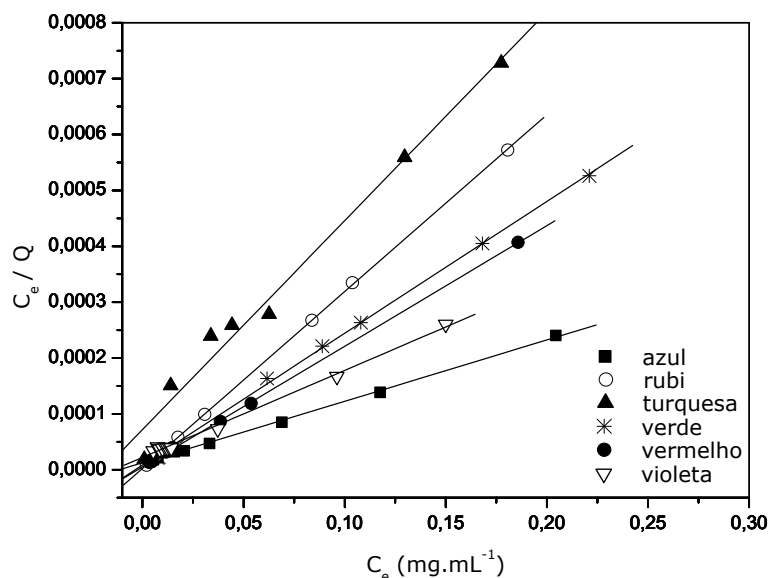


Figura 3.23. Isotermas de Langmuir referentes às adsorções dos corantes sobre a Qt-G. Dados extraídos da Figura 3.22.

Tabela 3.9. Parâmetros das isotermas de Langmuir referentes às adsorções dos corantes sobre Qt-P.

Corante	Qt-P		R ²
	K _{ads} (dm ³ .g ⁻¹)	Q _{max} (mg.g ⁻¹)	
Azul	88,39	909,09	0,9993
Rubi	886,94	311,53	0,9998
Turquesa	185,42	245,10	0,9958
Verde	303,02	373,13	0,9985
Vermelho	1205,55	418,41	0,9998
Violeta	54,35	709,22	0,9967

Tabela 3.10. Parâmetros das isotermas de Langmuir referentes às adsorções dos corantes sobre Qt-G.

Corante	Qt-G		R ²
	K _{ads} (dm ³ .g ⁻¹)	Q _{max} (mg.g ⁻¹)	
Azul	87,09	919,05	0,9994
Rubi	1245,26	294,12	0,9999
Turquesa	52,01	267,38	0,9903
Verde	196,24	384,62	0,9990
Vermelho	3927,79	456,62	0,9976
Violeta	87,09	628,93	0,9990

3.2.4. Parâmetros termodinâmicos

Os processos de adsorção dos corantes sobre quitosana e quitosanas modificadas também foram estudados para se determinar parâmetros termodinâmicos, tais como variações de energia livre (ΔG°),

de entalpia (ΔH°) e de entropia (ΔS°). Para tais determinações, utilizou-se as seguintes equações (CHIOU e LI, 2003):

$$K_e = \frac{C_{ads}}{C_{sol}} \quad (3.10)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_e \quad (3.11)$$

$$\ln K_e = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (3.12)$$

onde K_e representa a constante de equilíbrio, C_{ads} é a quantidade de corante adsorvido ao adsorvente (mg.mL^{-1}), C_{sol} é a concentração de corante presente na solução em equilíbrio (mg.mL^{-1}), T é a temperatura da solução (K) e R é a constante dos gases. As variações de entalpia e de entropia desses processos foram calculadas, a partir dos coeficientes angular e linear dos gráficos, respectivamente, utilizando-se para isso a Equação 3.12. Os valores de ΔG° foram obtidos diretamente com o emprego da Equação 3.11 e todos os resultados estão apresentados nas Tabelas 3.11 a 3.16.

Tabela 3.11. Parâmetros termodinâmicos referentes às adsorções do corante azul sobre Qt, Qt-P e Qt-G.

Temperatura (K)	Adsorção do corante azul em Qt				
	K_e	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)	ΔH° (kJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	R^2
288	16,109	-6,656			
308	6,788	-4,905			
313	3,720	-3,419	-44,304	-129,99	0,9897
318	3,089	-2,982			
328	2,607	-2,613			
Adsorção do corante azul em Qt-P					
299	14,408	-6,633			
308	7,282	-5,085			
313	4,663	-4,007	-56,622	-167,429	0,9965
318	3,507	-3,318			
323	2,743	-2,710			
Adsorção do corante azul em Qt-G					
303	4,534	-3,808			
308	4,095	-3,610			
313	3,720	-3,419	-18,948	-49,875	0,9927
318	3,089	-2,982			
328	2,607	-2,613			

Tabela 3.12. Parâmetros termodinâmicos referentes às adsorções do corante rubi sobre Qt, Qt-P e Qt-G.

Temperatura (K)	Adsorção do corante rubi em Qt				R ²
	K _e	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)	ΔH° (kJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	
288	1,196	-0,427			
293	1,793	-1,422			
298	5,172	-4,072	+125,180	+434,372	0,9905
303	14,365	-6,714			
308	29,574	-8,674			
Adsorção do corante rubi em Qt-P					
288	88,286	-10,728			
293	102,448	-11,277			
298	121,449	-11,891	+28,465	+135,777	0,9916
303	149,000	-12,605			
308	192,548	-13,470			
Adsorção do corante rubi em Qt-G					
288	6,526	-4,492			
293	7,393	-4,874			
298	8,485	-5,299	+21,819	+91,183	0,9960
303	9,905	-5,777			
308	11,825	-6,327			

Tabela 3.13. Parâmetros termodinâmicos referentes às adsorções do corante turquesa sobre Qt, Qt-P e Qt-G.

Temperatura (K)	Adsorção do corante turquesa em Qt				R ²
	K _e	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)	ΔH° (kJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	
288	49,000	-9,320			
293	60,069	-9,978			
298	77,431	-10,778	+47,075	+195,018	0,9890
303	108,589	-11,811			
308	180,818	-13,312			
Adsorção do corante turquesa em Qt-P					
288	16,391	-6,697			
293	20,053	-7,304			
298	25,667	-8,040	+44,537	+177,202	0,9926
303	35,364	-8,982			
308	56,143	-10,314			
Adsorção do corante turquesa em Qt-G					
303	20,053	-7,555			
308	25,667	-8,312			
313	35,364	-9,281	+32,762	+133,568	0,9894
318	42,478	-9,914			
328	53,054	-10,832			

Tabela 3.14. Parâmetros termodinâmicos referentes às adsorções do corante verde sobre Qt, Qt-P e Qt-G.

Temperatura (K)	Adsorção do corante verde em Qt				R ²
	K _e	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)	ΔH° (kJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	
283	0,282	2,977			
293	2,534	-2,265			
299	7,8145	-5,112	+161,682	+559,900	0,9968
308	80,136	-11,227			
313	435,734	-15,817			
Adsorção do corante verde em Qt-P					
283	0,128	4,838			
303	1,009	-0,023			
308	2,218	-2,040	+86,673	+288,255	0,9945
313	3,896	-3,540			
318	7,889	-5,462			
Adsorção do corante verde em Qt-G					
299	0,652	1,063			
308	1,152	-0,362			
313	2,083	-1,910	+73,586	+241,560	0,9932
318	3,619	-3,401			
328	8,217	-5,745			

Tabela 3.15. Parâmetros termodinâmicos referentes às adsorções do corante vermelho sobre Qt, Qt-P e Qt-G.

Temperatura (K)	Adsorção do corante vermelho em Qt				R ²
	K _e	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)	ΔH° (kJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	
288	21,909	-7,393			
308	4,757	-3,994			
313	3,608	-3,340	-59,677	-131,039	0,9969
318	2,247	-2,141			
328	1,003	-0,008			
Adsorção do corante vermelho em Qt-P					
299	50,020	-9,728			
308	23,938	-8,133			
313	15,502	-7,134	-77,743	-226,716	0,9935
318	7,877	-5,458			
323	5,070	-4,360			
Adsorção do corante vermelho em Qt-G					
303	5,006	-4,057			
308	4,244	-3,701			
313	3,654	-3,372	-31,091	-89,050	0,9915
318	2,665	-2,591			
328	2,023	-1,921			

Tabela 3.16. Parâmetros termodinâmicos referentes às adsorções do corante violeta sobre Qt, Qt-P e Qt-G.

Temperatura (K)	Adsorção do corante violeta em Qt				R ²
	K _e	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)	ΔH° (kJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	
303	2,735	-2,535			
308	3,779	-3,404			
313	5,631	-4,497	+56,461	+194,582	0,9990
318	7,536	-5,340			
323	10,976	-6,433			
Adsorção do corante violeta em Qt-P					
299	3,458	-3,085			
308	5,341	-4,291			
313	9,971	-5,985	+58,842	+206,467	0,9881
318	13,174	-6,818			
323	19,000	-7,908			
Adsorção do corante violeta em Qt-G					
288	4,574	-3,641			
308	7,467	-5,149			
313	8,950	-5,704	+21,843	+88,194	0,9902
318	10,255	-6,155			
323	12,755	-6,838			

De acordo com os valores encontrados pelo uso das Equações 3.10 a 3.12, torna-se apropriado considerar que a grande maioria das adsorções realizadas ocorreu com a diminuição dos valores de ΔG°, confirmando a espontaneidade desses processos nas temperaturas investigadas, ora acontecendo como processos endotérmicos e com aumento da desordem, ora de maneira contrária, ou seja, adsorções exotérmicas e diminuição da entropia.

Voltando observar a Equação 3.11, é possível fazer também as seguintes considerações com relação aos fatores termodinâmicos: para os casos em que ΔH° e ΔS° forem negativos, ΔG° será dependente da temperatura. Portanto, ΔG° = -ΔH° - T.(-ΔS°) e, substituindo ΔG° na Equação 3.11, esta poderá se escrita da seguinte forma:

$$-\Delta H^{\circ} + T.\Delta S^{\circ} = -R.T.\ln K_e \quad (3.13)$$

que rearranjada torna-se:

$$\ln K_e = -\frac{\Delta S^{\circ}}{R} + \frac{\Delta H^{\circ}}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (3.14)$$

Esta última equação é capaz de justificar a diminuição na capacidade adsortiva dos materiais com o aumento da temperatura dos processos, bem como os resultados dos valores negativos de ΔH° (processos exotérmicos) e de ΔS° encontrados para as adsorções dos corantes azul e vermelho sobre os materiais poliméricos utilizados, ou seja, o fator entálpico prevalecendo, nesses casos, sobre o termo entrópico, em determinadas faixas de temperaturas. Isto de fato parece ser coerente, já que, para processos espontâneos deva ocorrer a liberação de calor para compensar o aumento da ordem na superfície do material adsorvente (diminuindo a energia do processo).

Por outro lado, se ΔH° é positivo e ΔS° também assume valores positivos, logo ΔG° se tornará, da mesma forma, dependente da temperatura. Portanto, $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$ e, substituindo ΔG° na Equação 3.11, esta poderá se escrita da seguinte forma:

$$\Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_e \quad (3.15)$$

que rearranjada toma a forma:

$$\ln K_e = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (3.16)$$

justificando as inclinações negativas apresentadas para as adsorções a diferentes temperaturas dos corantes rubi, turquesa, verde e violeta sobre quitosana e derivados, cujos valores de ΔH° e ΔS° deram positivos.

Casos de adsorção em que o aumento da temperatura propicie um aumento na adsorção da espécie em solução aquosa é comum para íons metálicos (M^{n+}_{aq}) onde a dilatação dos poros do material propicie um acréscimo do número de sítios disponíveis, aumentando assim a quantidade de espécies adsorvidas (KARTHIKEYAN et al, 2004), (ANOOP e ANIRUDHAN, 2002). Porém, para moléculas maiores como as dos corantes citados, a troca de moléculas de água previamente adsorvidas no material (já observado nas análises de TG) com as moléculas do corante, bem como a ruptura na esfera de hidratação de cada molécula do corante parecem desempenhar maior importância nesses processos. No caso do corante verde, para exemplificar tais casos, foi mensurada a

condutividade do solvente (água) antes e após a dissolução desse corante ($9,2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ do corante) e o valor deste parâmetro variou de 0,70 a 396 mS.cm^{-1} , ou seja, significa que a molécula do corante encontra-se hidratada em solução e, como resultado, alguma energia tem que ser absorvida para liberar o corante da zona de hidratação. Daí o processo ser endotérmico.

Já o fato da variação de entropia, nesses casos, representar um aumento na desordem do processo deve estar associada com a hidratação da superfície do material. Cada molécula do corante pode substituir mais de uma molécula de água previamente adsorvida, o que, por si só já representa a diminuição da ordem. Também a esfera de hidratação, bem ordenada para cada molécula do adsorvato, é quebrada durante o processo, o que leva a um aumento na entropia e, portanto, ser este o termo que esteja influenciando na espontaneidade das adsorções.

Um esquema simples para exemplificar tais reações é mostrado na Figura 3.24, utilizando a molécula do corante verde e a estrutura da quitosana com moléculas de água ligadas, em ambas substâncias, nos três diferentes pH's examinados.

Os parâmetros termodinâmicos, determinados para os processos de adsorção dos seis corantes sobre a quitosana e formas modificadas, apesar de serem resultados decorrentes de equações e cálculos por aproximação, mostraram valores coerentes com os resultados obtidos das isotermas apresentadas anteriormente (modelo de Langmuir). Assim se justifica o fato de que as interações entre os adsorventes e os adsorvatos estudados são principalmente interações do tipo quimiossorção e não por fisiossorção. Além disso, trabalhos dessa natureza apresentados na literatura mostram uma boa concordância entre os seus respectivos resultados termodinâmicos (K_e , ΔG° , ΔS° , ΔH°) (CHIOU e LI, 2003), (SAHA et al, 2005), (SAKKAYAWONG et al, 2005), (PRADO et al, 2004), (CHATTERJEE et al, 2005), (BEKÇI et al, 2008) e os dados mostrados neste trabalho.

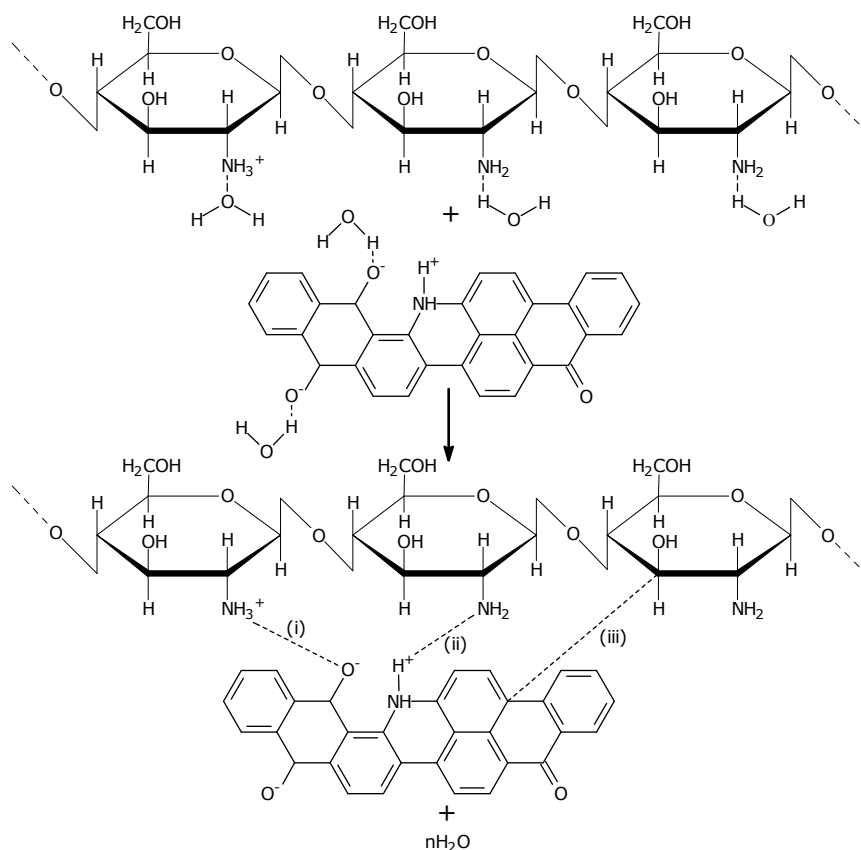


Figura 3.24. Possíveis interações entre o corante verde e as quitosanas: (i) em pH 3,0; (ii) em pH 6,0; (iii) em pH 8,0.

3.3. Aplicação dos Materiais Adsorventes em Sistemas Reais

Realizado todo esse trabalho envolvendo sistemas ideais de adsorção de corantes sobre os materiais adsorventes, uma amostra real do efluente, fornecido pela própria indústria que cedeu os seis corantes estudados, foi estudada à aplicabilidade das quitosanas perante sistemas aquosos reais. De acordo com os resultados obtidos, o material que melhor apresentou propriedade de adsorver substâncias presentes nessa amostra foi a quitosana modificada com óleo de girassol. Os demais materiais pouco ou nada contribuíram na “limpeza” do efluente.

O fato de o efluente ter apresentado um pH de 7,65 pode ter tido uma grande contribuição na interação o material e possível capacidade adsortiva do mesmo para com substâncias presentes no meio, pois, como foi visto anteriormente, o seu pH_{pcz} é mais próximo a esse valor de pH, além do que, esse pH observado também está dentro

daquela faixa de pH com bons resultados adsorptivos, verificada na Figura 3.13, onde foi empregado o material quitosana/girassol.

Diante disso, considerou-se os estudos da cinética e isoterma de adsorção dessa amostra de efluente, utilizando a Qt-G, sendo que os resultados são apresentados nas Figuras 3.25, 3.26 e Tabela 3.17. A Figura 3.25 apresenta o espectro UV-VIS da água do efluente no tempo zero e após o equilíbrio, demonstrando a eficiência adsorptiva do material frente ao efluente em quase 100 %.

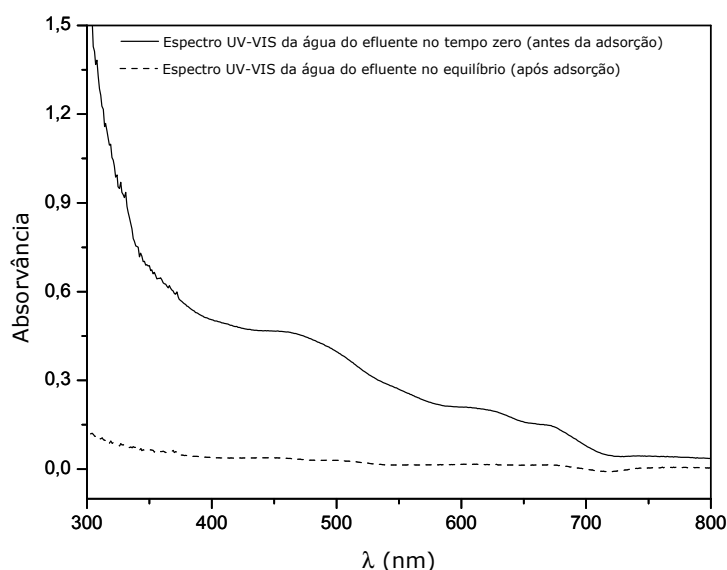


Figura 3.25. Espectro UV-VIS da água do efluente antes e após adsorção sobre Qt-G (0,088-0,177 μm) a 301 ± 1 K em pH 7,65.

Já a Figura 3.26 mostra a curva cinética obtida a partir de diferentes tempos e dos valores de absorvância como parâmetro de concentração. A cinética desse processo apresentou um tempo de equilíbrio bem próximo aos tempos correspondentes dos corantes individualmente e a ordem do processo está muito próximo à de uma segunda ordem (veja R^2 e Q_e na Tabela 3.17), como também foi verificado para os corantes. Porém, os resultados de primeira ordem foram bastante satisfatórios e a eles podem ser aplicados os mesmos comentários abordados quando do estudo da cinética de adsorção dos corantes sobre a quitosana modificada com o óleo de girassol, ou seja, pode ser que tenha

ocorrido uma transição entre esses dois mecanismos cinéticos ou mesmo possa haver a simultaneidade entre ambos.

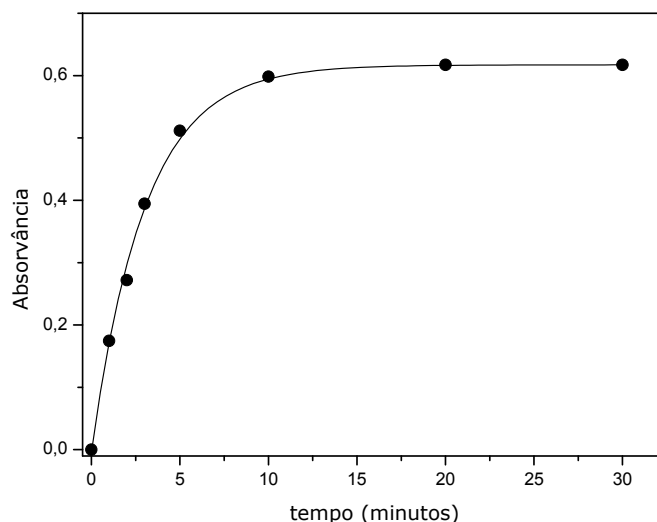


Figura 3.26. Cinética de adsorção da água do efluente sobre Qt-G (0,088-0,177 μm) a 301 ± 1 K em pH 7,65.

Tabela 3.17. Valor do pH e parâmetros cinéticos relativos à utilização do material adsorvente na amostra real da água do efluente.

pH da água do efluente	Qt-G					
	Segunda ordem			Primeira ordem		
	k_2 ($\text{Abs}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	Q_e (Abs^{-1})	R^2	K_1 (min^{-1})	Q_e (Abs^{-1})	R^2
7,65	0,6695	0,6747	0,9981	0,3529	1,5611	0,9993

3.4. Aplicações Eletroquímicas

Os experimentos eletroquímicos apresentados neste trabalho foram realizados no sentido de buscar aplicabilidade analítica dos corantes estudados, adsorvidos aos materiais utilizados, para a determinação quantitativa do metal cobre em soluções aquosas, por técnicas de voltametria de redissolução anódica.

A Figura 3.27 apresenta a voltametria de redissolução anódica de um eletrodo de pasta de carbono modificado com quitosana em uma solução tampão de pH 6,0. Observa-se nessa figura que esse biopolímero não apresenta nenhum processo de natureza faradaica (processos redox) na sua superfície ou mesmo reduzindo qualquer espécie que esteja no seio da solução. Após a adição de uma pequena alíquota de solução de Cu^{2+}

1,0 ppm, pode-se perceber o aparecimento de um discreto pico próximo ao potencial de 700 mV vs. Ag/AgCl.

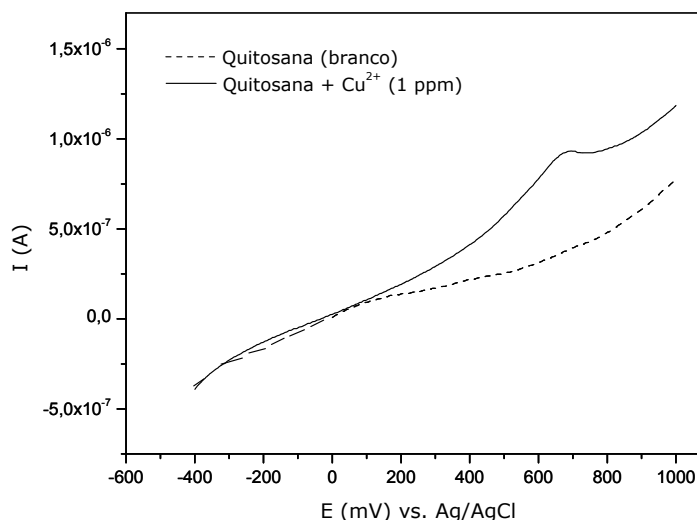
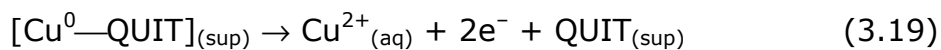
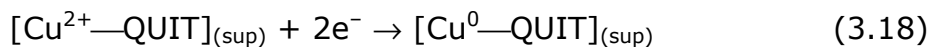
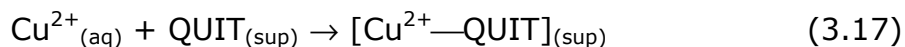


Figura 3.27. Voltametria de redissolução anódica da quitosana antes e após adição de uma alíquota de Cu^{2+} em solução tampão pH 6,0. Temperatura 301 ± 1 K.

Devido à própria natureza seqüestrante da quitosana para o metal cobre (KUMAR, 2000), (CHU, 2002), (CRINI, 2005), é provável que este pico esteja relacionado à redução do cátion Cu^{2+} a Cu^0 na superfície da quitosana. Este fato já fora observado por JANEGITZ et al (2007) em trabalho empregando eletrodo de pasta de carbono modificado com quitosana para a determinação de Cu^{2+} por voltametria de redissolução anódica em águas residuárias. Esses autores, inclusive, propuseram um mecanismo para representar o referido processo eletroquímico da seguinte forma:



Porém, essa complexação acontece de forma lenta nos experimentos realizados neste trabalho e o potencial de pico referente ao processo foi ~ 300 mV mais positivo que nesse trabalho citado anteriormente (JANEGITZ et al, 2007). Por essa razão, decidiu-se utilizar a quitosana com cada corante adsorvido à sua superfície, na preparação

dos eletrodos de trabalho, haja vista todos possuem grupos que podem quelar o cobre (Tabela 2.1) ou mesmo pudessem acelerar tais processos por retrodoação, e foram aplicados na determinação de cobre em soluções aquosas por voltametria de redissolução anódica.

Os resultados da quantificação de cobre por quitosana modificada com os seis corantes estão apresentados nas Figuras 3.28 a 3.33, em pH 6,0 e com um tempo de pré-concentração de 60 segundos. É interessante frisar que este tempo de pré-concentração é menor que o fixado por JANEGITZ et al (2007), que estabeleceram um tempo favorável de 270 segundos em seu trabalho.

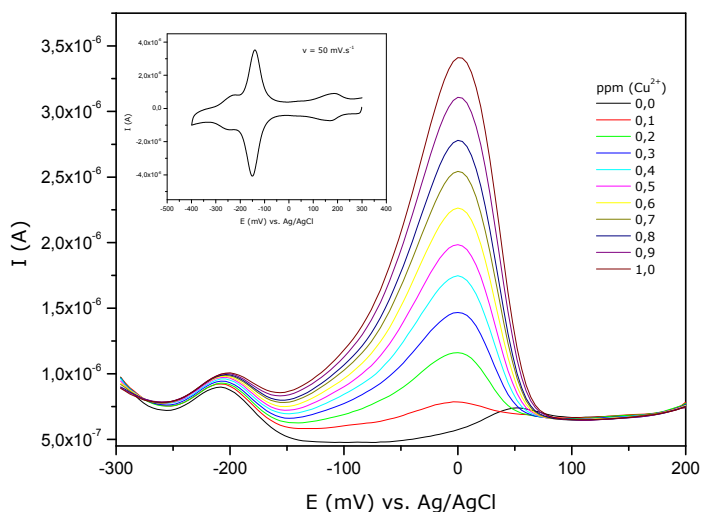


Figura 3.28. Voltamogramas de redissolução anódica a diferentes concentrações do cobre sobre eletrodo de pasta de carbono modificado com quitosana e o corante azul. Temperatura 301 ± 1 K e pH 6,0. O voltamograma cíclico do corante também é apresentado nas mesmas condições.

Em cada uma dessas figuras, são apresentados, além dos voltamogramas de redissolução, também os voltamogramas cíclicos dos respectivos corantes para melhor comparação e também justificar a ocorrência de processos redox que aparecem na voltametria de redissolução de cada experimento. Por exemplo, na Figura 3.31, referente à voltametria do eletrodo modificado com a quitosana e o corante verde, aparece um pico próximo ao potencial de 250 mV, além do pico em torno do potencial 0,0 mV (correspondente à redissolução do cobre). Esse

primeiro pico mencionado está associado ao processo redox de um grupo funcional, possivelmente o grupamento antraquinona, presente na molécula do corante (ZANONI et al, 2006).

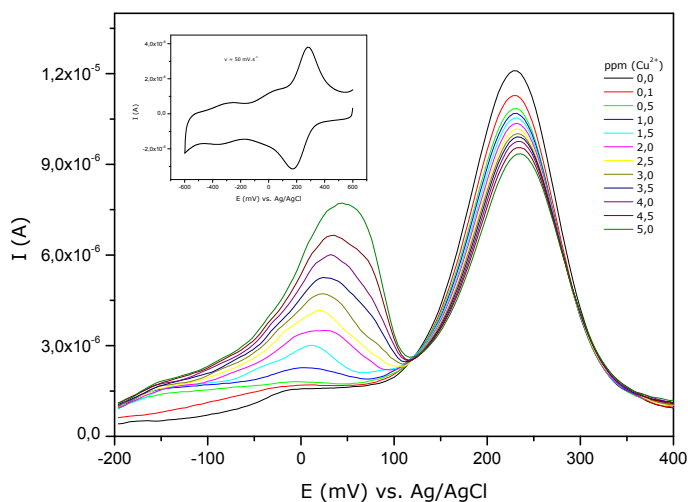


Figura 3.29. Voltamogramas de redissolução anódica a diferentes concentrações do cobre sobre eletrodo de pasta de carbono modificado com quitosana e o corante rubi. Temperatura 301 ± 1 K e pH 6,0. O voltamograma cíclico do corante também é apresentado nas mesmas condições.

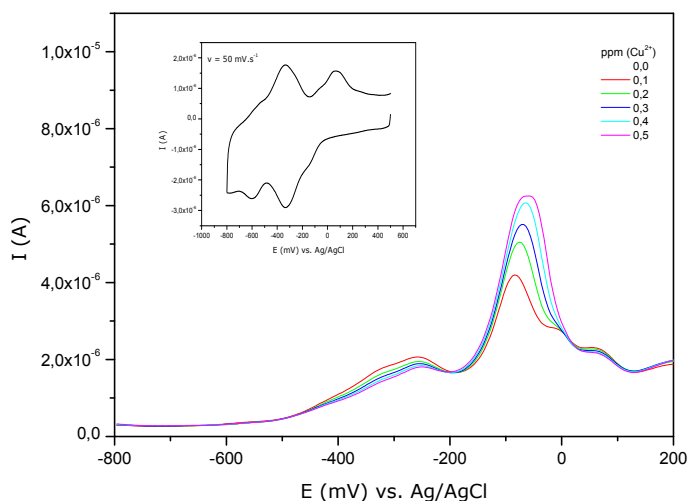


Figura 3.30. Voltamogramas de redissolução anódica a diferentes concentrações do cobre sobre eletrodo de pasta de carbono modificado com quitosana e o corante turquesa. Temperatura 301 ± 1 K e pH 6,0. O voltamograma cíclico do corante também é apresentado nas mesmas condições.

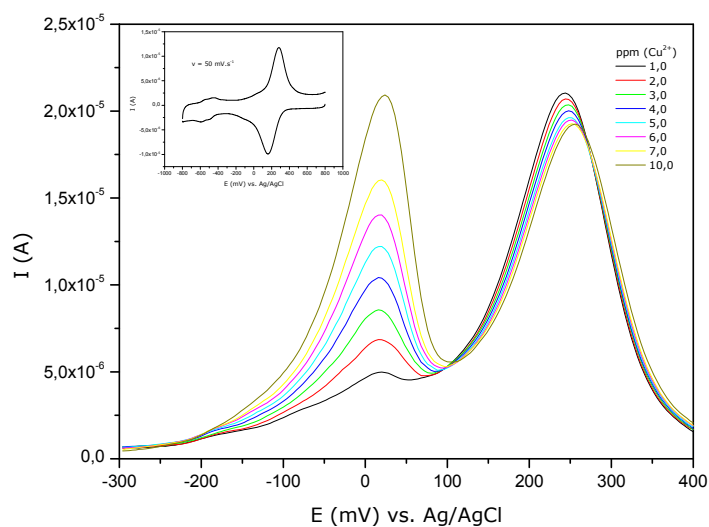


Figura 3.31. Voltamogramas de redissolução anódica a diferentes concentrações do cobre sobre eletrodo de pasta de carbono modificado com quitosana e o corante verde. Temperatura 301 ± 1 K e pH 6,0. O voltamograma cíclico do corante também é apresentado nas mesmas condições.

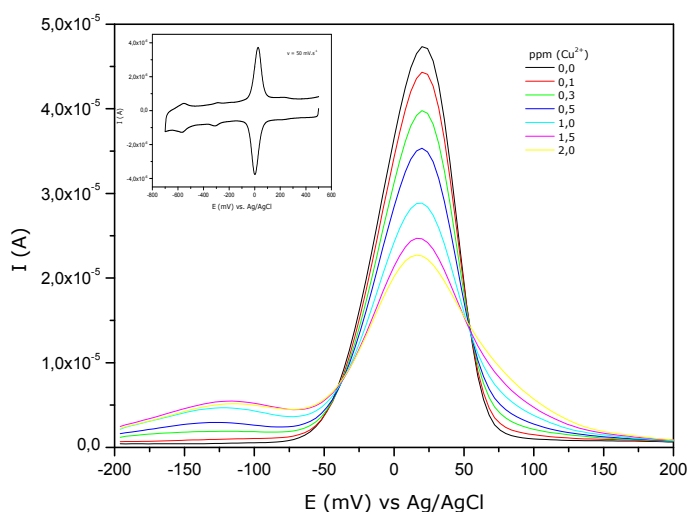


Figura 3.32. Voltamogramas de redissolução anódica a diferentes concentrações do cobre sobre eletrodo de pasta de carbono modificado com quitosana e o corante vermelho. Temperatura 301 ± 1 K e pH 6,0. O voltamograma cíclico do corante também é apresentado nas mesmas condições.

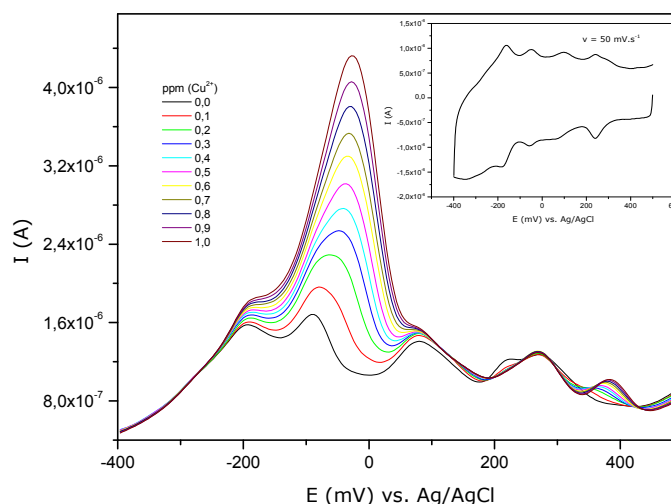


Figura 3.33. Voltamogramas de redissolução anódica a diferentes concentrações do cobre sobre eletrodo de pasta de carbono modificado com quitosana e o corante violeta. Temperatura 301 ± 1 K e pH 6,0. O voltamograma cíclico do corante também é apresentado nas mesmas condições anteriores.

Considerando os resultados obtidos através dos voltamogramas apresentados nas Figuras 3.28 a 3.33, foram construídas curvas analíticas relacionadas a cada um desses experimentos, e os resultados estão apresentados na Tabela 3.18. Os eletrodos à base de quitosana e corantes demonstraram boas linearidades para cada faixa de concentração estudada, além de apresentarem reprodutibilidade nas leituras realizadas.

Tabela 3.18. Valores referentes às curvas analíticas construídas a partir dos resultados apresentados nas Figuras 3.28 a 3.33.

Corante	Eletrodo modificado com Qt				
	N	R ²	dpr	Limite inferior (ppm)	Limite superior (ppm)
Azul	11	0,9993	$3,76 \times 10^{-8}$	0,1	1,0
Rubi	12	0,9973	$1,48 \times 10^{-7}$	0,1	5,0
Turquesa	5	0,9967	$1,92 \times 10^{-7}$	0,1	0,5
Verde	8	0,9995	$1,70 \times 10^{-7}$	0,1	0,8
Vermelho	4	0,9996	$3,64 \times 10^{-8}$	0,1	0,5
Violeta	11	0,9909	$1,46 \times 10^{-7}$	0,1	1,0

*N = número de pontos da curva analítica.

LIMA et al (2006a) apresentaram um trabalho em que fazem uso da técnica de voltametria cíclica para detecção de cobre em soluções aquosas, utilizando para tal eletrodo de pasta de carbono modificado com uma espécie de quitosana α -N,O-succinada, sugerindo que o mesmo apresentara estabilidade por aproximadamente um mês, o que nos leva a crer que os resultados obtidos neste trabalho são satisfatórios do ponto de vista da sua aplicabilidade.

Experimentos eletroquímicos empregando eletrodos de pasta de carbono misturada às quitosanas modificadas com pirocatecol e girassol também foram realizados. Os resultados estão mostrados nas Tabelas 3.19 e 3.20. Apenas salientando que os testes voltamétricos realizados com o eletrodo à base de Qt-P foram realizados no mesmo pH de adsorção, ou seja, pH 3,0, enquanto que os experimentos realizados com o eletrodo contendo Qt-G foram realizados em soluções de pH 8,0.

Com exceção do corante vermelho, que não apresentou resultados muito bons, os demais corantes apresentaram curvas analíticas satisfatórias nas faixas de concentrações estudadas para os ensaios envolvendo a quitosana modificada com o pirocatecol.

Tabela 3.19. Valores referentes às curvas analíticas construídas a partir dos experimentos de voltametria de redissolução anódica do cobre utilizando eletrodo com Qt-P.

Corante	Eletrodo modificado com Qt-P				
	N	R ²	dpr	Limite inferior (ppm)	Limite superior (ppm)
Azul	10	0,9969	$4,87 \times 10^{-7}$	0,1	0,9
Rubi	10	0,9877	$1,15 \times 10^{-6}$	0,1	1,0
Turquesa	5	0,9823	$1,96 \times 10^{-6}$	0,1	0,25
Verde	6	0,9974	$1,08 \times 10^{-6}$	0,1	0,35
Vermelho	–	–	–	–	–
Violeta	8	0,9999	$9,82 \times 10^{-8}$	0,1	0,5

*N = número de pontos da curva analítica.

Já os resultados envolvendo o eletrodo de Qt-G apresentaram resultados significativos somente quando utilizou-se os corantes azul, rubi e violeta, assim mesmo com uma faixa linear com menos pontos que os anteriores. Os demais corantes não foram satisfatórios na metodologia

empregada, talvez pelo fato de que nesse pH o cobre forme um hidróxido insolúvel no meio ($\text{Cu}(\text{OH})_2$).

Tabela 3.20. Valores referentes às curvas analíticas construídas a partir dos experimentos de voltametria de redissolução anódica do cobre utilizando eletrodo com Qt-G.

Corante	Eletrodo modificado com Qt-G				
	N	R^2	dpr	Limite inferior (ppm)	Limite superior (ppm)
Azul	5	0,9990	$3,79 \times 10^{-7}$	0,1	0,3
Rubi	5	0,9987	$4,06 \times 10^{-7}$	0,1	0,3
Turquesa	-	-	-	-	-
Verde	-	-	-	-	-
Vermelho	-	-	-	-	-
Violeta	5	0,9981	$2,63 \times 10^{-6}$	0,1	0,3

*N = número de pontos da curva analítica.

CAPÍTULO IV

CONCLUSÕES

Levando em consideração os resultados obtidos, podemos relacionar as seguintes conclusões acerca deste trabalho:

As modificações empregadas à quitosana (GD \approx 84 %) tiveram rendimentos satisfatórios se levarmos em consideração os resultados referentes às análises de caracterização empregadas (IV, DR-X, análise elementar e TG). Além disso, de acordo com os resultados obtidos das análises térmicas, tanto a quitosana quanto as suas formas modificadas apresentaram uma boa estabilidade térmica até temperaturas próximas de 200 °C, nas duas atmosferas empregadas.

A quitosana na forma não modificada empregada nos processos estudados possui boa propriedade adsorptiva frente aos seis corantes (azul Remazol, rubi Dianix, turquesa Remazol, verde Indanthren, vermelho Remazol e violeta Remazol), especialmente em pH próximos de 6,0. Já a modificação da quitosana permitiu que a faixa de pH de adsorção desses corantes fosse ampliada, desde valores extremamente ácidos (1 e 2), utilizando a forma modificada com pirocatecol, até pH's mais alcalinos (pH 8 e 9), para a modificação com óleo de girassol. Isto possibilitou a aplicação desse material como adsorvente removedor de impurezas em uma amostra real de efluente de pH 7,65, apresentando bons resultados de adsorção propriamente dito e na cinética dessa reação. A isoterma verificada não apresentou resultados satisfatórios.

As reações de adsorção verificadas para todos os processos obedecem a cinética de segunda ordem, evidenciando a influência das concentrações dos corantes e de grupos H^+ (especialmente) nas respectivas cinéticas reacionais.

Os estudos das isotermas de adsorção levaram à identificação de possíveis interações de caráter químico (quimiossorção) entre adsorventes e adsorvatos, caracterizados pela adequação do modelo de Langmuir a todos os processos investigados. As capacidades máximas adsorptivas (Q_{max}) e constante de adsorção (K_{ads}) apresentaram valores bem variados, e esses resultados obtidos estão associados ao pKa, à

natureza e estrutura químicas de cada corante, da superfície adsorvente utilizada e do pH do meio empregado.

Os parâmetros termodinâmicos obtidos de cada adsorção (K_e , ΔG° , ΔH° e ΔS°) permitiram a determinação da espontaneidade das reações em diferentes temperaturas e os respectivos valores energéticos de cada processo, bem como identificaram a melhor faixa de temperatura de adsorção para cada interação corante-material em cada meio pH.

As quitosanas utilizadas (modificadas ou não), após a adsorção com os corantes, apresentaram bons resultados analíticos como eletrodos quimicamente modificados em pasta de carbono para a determinação de cobre em soluções aquosas. Esse fato, do ponto de vista analítico, é de extrema importância já que houve a possibilidade da construção de curvas de calibração e, conseqüentemente a quantificação de cobre em três diferentes pH's (3,0; 6,0; 8,0), o que permite a utilização desses materiais em amostras reais.

4.1. Considerações ara Trabalhos Futuros

Para melhor interpretação dos resultados aqui encontrados e definição do modelo de adsorção, poderão ainda ser realizados:

- a) Melhor identificação dos grupamentos ácido-base dos corantes e atribuições dos pKa's, bem como dos possíveis sítios ativos das quitosanas modificadas, especialmente através de RMN;
- b) Experimentos em meio não aquoso, para se avaliar a participação do solvente no processo de adsorção (H^+ , solvatação, etc.);
- c) Validação da metodologia proposta para detecção e quantificação de íons Cu^{2+} , empregando a técnica de absorção atômica como metodologia comparativa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMSON, A.W.; GAST, A.P.; *Physical chemistry of Surfaces*. 6th ed. New York: John Wiley & Sons, 1997.

ALCÂNTARA, M.R.; DALTIM, D.; Textile chemistry. *Quim. Nova*. **19**: 320, 1996.

ANNADURAI, G.; LING, L.Y.; LEE, J.F.; Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. *J. Hazard. Mat.* **152**: 337, 2008.

ANOOP, K.K; ANIRUDHAN, T.S.; A preliminary examination of the adsorption characteristics of Pb(II) ions using sulphurised activated carbon prepared from bagasse pith. *Indian J. Chem. Technol.* **9**: 32, 2002.

ANTONINO, N.A.; *Otimização do processo de obtenção de quitina e quitosana de exoesqueletos de camarões oriundos da indústria pesqueira paraibana*. João Pessoa, Programa de Pós-graduação em Química, UFPB, 2007, Dissertação de mestrado, 88 p.

BABEL, S.; KURNIAWAN, A.; Low-cost adsorbents for heavy metal uptake from contaminated water: a review. *J. Hazard. Mat.* **B97**: 219, 2003.

BAILEY, S.E.; OLIN, T.J.; BRICKA, R.M.; ADRIAN, D.D.; A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Res.* **33**: 2469, 1999.

BAIRD, C.; *Química ambiental*. Tradução: Maria A. L. Recio, Luiz C. M. Carrera. 2^a ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. p. 313-439.

BEKÇI, Z.; ÖZVERI, C.; SEKI, Y.; YURDAKOÇ, K.; Sorption of Malachite green on chitosan bead. *J. Hazard. Mat.* **154**: 254, 2008.

BRITO, D.; CAMPANA Fo. S.P.; Kinetics of the thermal degradation of chitosan. *Thermochim. Acta.* **465**: 73, 2007.

CHANG, Y.C.; CHANG, S.W.; CHEN, D.H.; Magnetic chitosan nanoparticles: Studies on chitosan binding and adsorption of Co(II) ions. *React. Funct. Polym.* **66**: 395, 2006.

CHANG, Y.C.; CHEN, D.H.; Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan-bound Fe₂O₃ magnetic nanoparticles for removal of Cu(II) ions. *J. Coll. Interf. Sci.* **283**: 446, 2005.

CHANG, M.Y.; JUANG, R.S.; Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of surfactant, organic acids and dyes from water onto natural biopolymers. *Colloid. Surf. A.* **269**: 35, 2005.

CHAO, A.C.; SHYU, S.S.; LIN, Y.C.; MI, F.L.; Enzymatic grafting of carboxyl groups on to chitosan – to confer on chitosan the property of cationic dye adsorbent. *Biores. Technol.* **91**: 157, 2004.

CHATTERJEE, S.; CHATTERJEE, S.; CHATTERJEE, B.P.; DAS, A.R.; GUHA, A.K.; Adsorption of a model anionic dye, eosin Y, from aqueous solution by chitosan hydrobeads. *J. Coll. Interf. Sci.* **288**: 30, 2005.

CHATTERJEE, S.; CHATTERJEE, S.; CHATTERJEE, B.P.; GUHA, A.K.; Adsorptive removal of congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads: Binding mechanism, equilibrium and kinetics. *Coll. Surf. A.* **299**: 146, 2007.

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. *J. Hazard. Mat.* **154**: 184, 2008.

CHEUNG, W.H.; SZETO, Y.S.; MCKAY, G.; Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan. *Biores. Technol.* **98**: 2897, 2007.

CHIOU, M.S.; LI, H.Y.; Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads. *J. Hazard. Mat.* **B93**: 233, 2002.

CHIOU, M.S.; LI, H.Y.; Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads. *Chemosphe.* **50**: 1095, 2003.

CHIOU, M.S.; HO, P.Y.; LI, H.Y.; Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads. *Dyes Pigments.* **60**: 69, 2004.

CHIOU, M.S.; CHUANG, G.S.; Competitive adsorption of dye metanil yellow and RB15 in acid solutions on chemically cross-linked chitosan beads. *Chemosphe.* **62**: 731, 2006.

CHU, K.H.; Removal of copper from aqueous solution by chitosan in prawn shell: adsorption equilibrium and kinetics. *J. Hazard. Mat.* **B90**: 77, 2002.

CRINI, G.; Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbent in wastewater treatment. *Progress in Polym. Sci.* **30**: 38, 2005.

CRINI, G.; Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Biores. Technol.* **97**: 1061, 2006.

CRINI, G.; GIMBERT, F.; ROBERT, C.; MARTEL, B.; ADAM, O.; MORIN-CRINI, N.; GIORGI, F.; BADOT, P.M.; The removal of basic blue 3 from aqueous solutions by chitosan-based adsorbent: Bath studies. *J. Hazard. Mat.* **153**: 96, 2008.

CRINI, G.; BADOT, P.M.; Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using bath studies: A review of recent literature. *Progress in Polym. Sci.* **33**: 399, 2008.

DANTAS, M.B; *Obtenção, caracterização e estudo termoanalítico de biodiesel de milho (Zea mays L.)*. João Pessoa, Programa de Pós-graduação em Química, UFPB. Dissertação de mestrado, 2006, 116 p.

DEBBAUDT, A.L.; FERREIRA, M.L.; GSCHAIDER, M.E.; Theoretical and experimental study of M^{2+} adsorption on biopolymers. III. Comparative kinetic pattern of Pb, Hg and Cd. *Carbohydr. Polym.* **56**: 321, 2004.

DING, S.; ZHANG, X.; FENG, X.; WANG, Y.; MA, S.; PENG, Q.; ZHANG, W.; Synthesis of *N,N'*-diallyl dibenzo 18-crown-6 crown ether crosslinked chitosan and their adsorption properties for metal ions. *React. Funct. Polym.* **66**: 357, 2006.

DU, W.L.; XU, Z.R.; HAN, X.Y.; XU, Y.L. MIAO, Z.G.; Preparation, characterization and adsorption properties of chitosan nanoparticles for eosin Y as a model anionic dye. *J. Hazard. Mat.* **153**: 152, 2008.

DURÁN, N.; MORAIS, S.G.; FREIRE, R.S.; Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes. *Chemosp.* **40**: 369, 2000.

EVANS, J.R.; DAVIDS, W.G.; MacRAE, J.D.; AMIRBAHMAN, A.; Kinetics of cadmium uptake by chitosan-based crab shells. *Water Res.* **36**: 3219, 2002.

FORGIARINE, E.; *Degradação de corantes e efluentes têxteis pela enzima Horseradish Peroxidase (HRP)*. Florianópolis, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, UFSC, 2006, Dissertação de mestrado, 102 p.

FROECK, M.; *Methodische arbeiten zur entwicklung verbesserter enzymaktivitätsbestimmungen von xylanasen und glucanasen in komplexen proben (Futtermitteln und digesta)*. Berlin, Universidade de Berlin, 1999, Dissertação de mestrado. 141 p.

GINANI, M.F.; NAVARRO, M.V.; NASCIMENTO, E.G.; OLIVEIRA, U.OB.; Estudo da influência da natureza de reticulantes e aditivos orgânicos sobre o comportamento de géis de quitosana. *Quim. Nova.* **22**: 801, 1999.

GOTOH, T.; MATSUSHIMA, K.; KIKUCHI, K.I.; Preparation of alginate-chitosan hybrid gel beads and adsorption of divalent metal ions. *Chemosphe.* **55**: 135, 2004.

GRAN. Disponível em <http://www.academic.georgefox.edu/~cchamber/analytical/NeutTit.pdf>. Acessado em 25 de março de 2006.

GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, M.V.B.; Corantes têxteis. *Quim. Nova.* **23**: 71, 2000.

GÜRSES, A.; YALÇIN, M.; DOGAR, C.; Removal of remazol red RB by using Al(III) as a coagulant-flocculant: effect of some variables on settling velocity. *Wat. Air soil pollut.* **146**: 297, 2003.

GYLIENE, O.; REKERTAS, R.; SALKAUSKAS, Removal of free and complexed heavy-metal ions by sorbents produced from fly (*Musca domestica*) larva shells. *Wat. Res.* **36**: 4128, 2002.

HASAN, M.; AHMAD, A.L.; HAMEED, B.H.; Adsorption of reactive dye onto cross-linked chitosan/oil palm ash composite beads. *Chem. Engineer. J.* **136**: 164, 2008.

HU, K.J.; HU, J.L.; HO, K.P.; YEUNG, K.W.; Screening of fungi for chitosan producers, and cooper adsorption capacity of fungal chitosan and chitosanaceous materials. *Carbohydr. Polym.* **58**: 45, 2004.

JANEGITZ, B.C.; MARCOLINO Jr., L.H.; FATIBELLO-FILHO, O.; Determinação voltamétrica por redissolução anódica de Cu(II) em águas residuárias empregando um eletrodo de pasta de carbono modificado com quitosana. *Quim. Nova.* **30**: 1673, 2007.

JUANG, R.S.; SHAO, H.J.; A simplified equilibrium model for sorption of heavy metal ions from aqueous solutions on chitosan. *Water Res.* **36**: 2999, 2002.

JUSTI, K.C.; LARANJEIRA, M.C.M.; NEVES, A.; MANGRICH, A.S.; FÁVERE, V.T.; Chitosan functionalized with 2[-bis-(pyridilmethyl)aminomethyl]4-methyl-6-formyl-phenol: equilibrium and kinetics of cooper(II) adsorption. *Polymer.* **45**: 6285, 2004.

KARTHIKEYAN, G.; ANBALAGAN, K.; ANDAL, N.M.; Adsorption dynamics and equilibrium studies of Zn(II) onto chitosan. *J. Chem. Sci.* **116**: 119, 2004.

KIMURA I.Y.; GONÇALVES Jr. A.C.; STOLBERG, J.; LARANJEIRA, M.C.M.; FÁVERE, V.T.; Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana. *Polim: Ciência e Tecnol.* **9**: 51, 1999.

KLUG, M.; SANCHES, M.N.M.; LARANJEIRA, M.C.M.; FÁVERE, V.T.; Análise das isotermas de adsorção de Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Zn(II) pela N-(3,4-dihidroxilbenzil) quitosana empregando o método de regressão não linear., *Quim. Nova.* **21**: 410, 1998.

KUMAR, M.N.V.R.; A review of chitin and chitosan applications. *React. & Funct. Polym.* **46**: 1, 2000.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S.G.; DURÁN, N.; Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. *Quim. Nova.* **25**: 78, 2002.

LEE, S.T.; MI, F.L.; SHEN, Y.J.; SHYU, S.S.; Equilibrium and kinetic studies of copper(II) ion uptake by chitosan-tripolyphosphate chelating resin. *Polymer.* **42**: 1879, 2001.

LI, N.; BAI, R.; Cooper adsorption on chitosan-cellulose hydrogel beads: behaviors and mechanisms. *Separ. Purifc. Technol.* **42**: 237, 2005.

LIMA, I.S.; AIROLDI, C.; Interaction of copper with chitosan and succinic anhydride derivative – a factorial design evaluation of the chemisorption process. *Coll. Surf A.* **229**: 129, 2003.

LIMA, I.S.; AIROLDI, C.; A thermodynamic investigation on chitosan-divalent cation interactions. *Thermoch. Acta.* **421**: 133, 2004.

LIMA, I.S.; LAZARIN, A.M.; AIROLDI, C.; Cyclic voltammetric investigations on copper α -N,O-succinated chitosan interactions. *Carbohydr. Polym.* **64**: 385, 2006a.

LIMA, I.S.; RIBEIRO, E.M.; AIROLDI, C.; O emprego de quitosana quimicamente modificada com anidrido succínico na adsorção de azul de metileno. *Quim. Nova.* **29**: 501, 2006b.

LIU, C.; BAI, R.; Preparation of chitosan/cellulose acetate blend hollow fibers for adsorptive performance. *J. Memb. Sci.* **267**: 68, 2005.

LOURENÇO, N. D.; NOVAIS, J.M.; PINHEIRO, H.M.; Kinetic studies of reactive azo dye decolorization in anaerobic/aerobic sequencing bath reactors. *Biotechnol. Lett.* **28**: 733, 2006.

MONTEIRO Jr., O.A.C.; AIROLDI, C.; Some thermodynamic data on copper-chitin and copper-chitosan biopolymer interactions. *J. Coll. Interf. Sci.* **212**: 212, 1999a.

MONTEIRO Jr.; O.A.C.; AIROLDI, C.; Some studies of crosslinking-glutaraldehyde interaction in a homogeneous system. *Internat. J. Biolog. Macromolec.* **26**: 119, 1999b.

MORAIS, W.A.; FERNANDES, A.L.P.; DANTAS, T.N.C.; PEREIRA, M.R.; FONSECA, J.L.C.; Sorption studies of a model anionic dye on crosslinked chitosan. *Coll. Surf. A*. **310**: 20, 2007.

NG, J.C.Y.; CHEUNG, W.H.; MCKAY, G.; Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan. *Chemosphe*. **52**: 1021, 2003.

NGAH, W.S.W.; ENDUD, C.S.; MAYANAR, R.; Removal of cooper(II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads. *React. Funct. Polym*. **50**: 181, 2002.

NGAH, W.S.W.; KAMARI, A.; KOAY, Y.J.; Equilibrium and kinetics studies of adsorption of cooper (II) on chitosan/PVA beads. *Internat. J. Biologic. Macromolec*. **34**: 155, 2004.

NGAH, W.S.W.; GHANI, S.A.; KAMARI, A.; Adsorption behavior of Fe(II) and Fe(III) ions in aqueous solution on chitosan and cross-linked chitosan beads. *Biores. Technol*. **96**: 443, 2005.

ORTIZ, N.; *Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} em solução*. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, USP, 2000. Tese de doutorado, 176 p.

OSHITA, K.; TAKAYANAGI, T.; OSHIMA, M.; MOTOMIZU, S.; Adsorption properties of ionic species on cross-linked chitosans with catechol and salicylic acid moieties. *Anal. Sci*. **24**: 665, 2008.

PAULINO, A.T.; GUILHERME, M.R.; REIS, A.V.; TAMBOURGI, E.B.; NOZAKI, J.; MUNIZ, E.C.; Capacity of adsorption of Pb^{2+} and Ni^{2+} from aqueous solutions by chitosan produced from silkworm chrysalides in different degrees of deacetylation. *J. Hazard. Mat*. **147**: 139, 2007.

PAULINO, A.T.; SANTOS, L.B.; NOZAKI, J.; Removal of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Fe^{2+} from battery manufacture wastewater by chitosan produced from silkworm chrysalides as a low cost adsorbent. *React. Funct. Polym*. **68**: 634, 2008.

PRADHAN, S.; SHUKLA, S.S.; DORRIS, K.L.; Removal of nickel from aqueous solutions using crab shells. *J. Hazard. Mat*. **B125**: 201, 2005.

PRADO, A.G.S.; TORRES, J.D.; FARIA, E.A.; DIAS, S.C.L.; Comparative adsorption studies of indigo carmine dye on chitin and chitosan. *J. Coll. Interf. Sci*. **277**: 43, 2004.

PRICELIUS, S.; HELD, C.; SOLLNER, S.; DELLER, S.; MURKOVIC, M.; ULLRICH, R.; HOFRICHTER, M.; CAVACO-PAULO, A.; MACHEROUX, P.;

GUEBITZ, G.M.; Enzymatic reduction and oxidation of fiber-bound azo-dyes. *Enzim. Microb. Technol.* **40**: 1732, 2007.

QI, L.; XU, Z.; Lead sorption from aqueous solutions on chitosan nanoparticles. *Coll. Surf. A.* **251**: 183, 2004.

ROSALEN, L.A; MONTEIRO, R.T.R; DELLAMATRICE, P.M; KAMIDA, H.M.; Biodegradação de efluente têxtil e novos corantes técnicos utilizando fungos basidiomicetos. *Quim. Têxtil.* **76**: 44, 2004.

SABARUDIN, A.; OSHIMA, M.; NOGUCHI, O.; MOTOMIZU, S.; Functionalization of chitosan with 3-nitro-4-amino benzoic acid moiety and its application to the collection/concentration of molybdenum in environmental water samples. *Talanta.* **73**: 831, 2007.

SAG, Y.; AKTAY, Y.; Kinetics studies on sorption of Cr(IV) and Cu(II) ions by chitin, chitosan and *Rhizopus arrhizus*. *Biochem. Enginee. J.* **12**: 143, 2002.

SAHA, T.K.; KARMAKER, S.; ICHIKAWA, H.; FUKUMORI, Y.; Mechanisms and kinetics of trisodium 2-hydroxyl-1,1'-azonaphtalene-3,4',6'-trisulfonate adsorption onto chitosan. *J. Coll. Interf. Sci.* **286**: 433, 2005.

SAKKAYAWONG, N.; THIRAVETYAN, P.; NAKBANPOTE, W.; Adsorption mechanism of synthetic reactive dye wastewater by chitosan. *J. Coll. Interf. Sci.* **286**: 36, 2005.

SANKARARAMAKRISHNAN, N.; DIXIT, A.; IYENGAR, L.; SANGHI, R.; Removal of hexavalent chromium using a novel cross linked xanthated chitosan. *Biores. Technol.* **97**: 2377, 2006.

SANTOS, E.S.; SOARES, J.P.; DOCKAL, E.R.; CAMPANA Fo, S.P.; CAVALHEIRO, E.T.G.; Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens. *Polim. Ciência e Tecnol.* **13**: 242, 2003.

SEPTUM, C.; RATTANAPHANI, S.; BREMMER, J.B.; RATTANAPHANI, V.; An adsorption study of Al(III) ions onto chitosan. *J. Hazard. Mat.* **148**: 185, 2007.

SHAFAEI, A.; ASHTIANI, F.Z.; KAGHAZCHI, T.; Equilibrium studies of the sorption of Hg(II) ions onto chitosan. *Chem. Engineer. J.* **133**: 311, 2007.

SILVA, H.S.R.C.; SANTOS, K.S.C.R.; FERREIRA, E.I.; Quitosana: Derivados hidrossolúveis, aplicações farmacêuticas e avanços. *Quim. Nova.* **29**: 776, 2006.

SPINELLI, V.A.; LARANJEIRA, M.C.M.; FÁVERE, V.T.; Preparation and characterization of quaternary chitosan salt: adsorption equilibrium of chro-

mium(VI) ion. *React. Funct. Polym.* **61**: 347, 2004.

SRIVASTAVA, V.C.; MALL, I.D.; MISHRA, I.M.; Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA. *J. Hazard. Mat.* **134**: 257, 2006.

SUN, S.; WANG, A.; Adsorption kinetics of Cu(II) ions using *N,O*-carboxymethyl-chitosan. *J. Hazard. Mat.* **131**: 103, 2006.

TRIMUKHE, K.D.; BACHATE, S.; GOKHALE, D.V.; VARMA, A.J.; Metal complexes of crosslinked chitosans. Part II. An investigation of their hydrolysis to chitooligosaccharides using chitosanase. *Internat. J. Biologic. Macromolec.* **41**: 491, 2007.

TRIMUKHE, K.D.; VARMA, A.J.; Complexation of heavy metals by crosslinked chitin and its deacetylated derivatives. *Carbohydr. Polym.* **71**: 66, 2008.

UZUN, I.; Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitosan. *Dyes Pigments.* **70**: 76, 2006.

UZUN, I.; GÜZEL, F.; Kinetics and thermodynamics of the adsorption of some dyestuffs and *p*-nitrophenol by chitosan and MCM-chitosan from aqueous solution. *J. Coll. Interf. Sci.* **274**: 398, 2004.

UZUN, I.; GÜZEL, F.; Rate studies on the adsorption of some dyestuffs and *p*-nitrophenol by chitosan and monocarboxymethylated(mcm)-chitosan from aqueous solution. *J. Hazard. Mat.* **B118**: 141, 2005.

VALENTINI, A.; LARANJEIRA, M.C.M.; FIORI, S.; FÁVERE, V.T.; Processo alternativo para remoção de cobre (II) e níquel (II) de soluções aquosas utilizando cápsulas de quitosana – álcool polivinílico. *Quim. Nova.* **23**: 12, 2000.

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. *React. Funct. Polym.* **67**: 1052, 2007.

VASCONCELOS, H.L.; CAMARGO, T.P.; GONÇALVES, N.S.; NEVES, A.; LARANJEIRA, M.C.M.; FÁVERE, V.T.; Chitosan crosslinked with a metal complexing agent: synthesis, characterization and cooper(II) ion adsorption. *React. Funct. Polym.* **68**: 572, 2008.

VIEIRA, E.F.S.; CESTARI, A.R.; SANTOS, E.B.; DIAS, F.S.; Interaction of Ag(I), Hg(II) and Cu(II) with 1,2-ethanedithiol immobilized on chitosan: Thermochemical data from isothermal calorimetry. *J. Coll. Interf. Sci.* **289**: 42, 2005.

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. *Internat. J. Biologic. Macromolec.* **42**: 152, 2008.

WAN, M.W.; PETRISOR, I.G.; LAI, H.T.; KIM, D.; Yen, T.F.; Cooper adsorption through chitosan immobilized on sand to demonstrate the feasibility for in situ soil decontamination. *Carbohydr. Polym.* **55**: 249, 2004.

WANG, L.; WANG, A.; Adsorption properties of congo red from aqueous solution onto *N,O*-carboxymethyl-chitosan. *Biores. Technol.* **99**: 1403, 2008.

WONG, Y.C.; SZETO, Y.S.; CHEUNG, W.H.; McKAY, G.; Adsorption of acid dyes on chitosan – equilibrium isotherm analysis. *Process Biochem.* **39**: 693, 2004.

WU, F.C.; TSENG, R.L.; JUANG, R.S.; Comparative adsorption of metal and dye on flake- and bead-types of chitosans prepared from fishery wastes. *J. Hazard. Mat.* **B73**: 63, 2000.

WU, F.C.; TSENG, R.L.; JUANG, R.S.; Enhanced abilities of highly swollen chitosan beads for color removal and tyrosinase immobilization. *J. Hazard. Mat.* **B81**: 167, 2001a.

WU, F.C.; TSENG, R.L.; JUANG, R.S.; Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dye and metal ions on chitosan. *Water Res.* **35**: 613, 2001b.

XI, F.; WU, J.; Macroporous chitosan layer coated on non-porous silica gel as a support for metal chelate affinity chromatographic adsorbent. *J. Chromatog. A.* **1057**: 41, 2004.

ZANONI, M.V.B.; CARNEIRO, P.A.; O Descarte dos corantes têxteis. *Ciência Hoje.* **29**: 61, 2001.

ZANONI, M.V.B.; SOUSA, W.R.; LIMA, J.P.; CARNEIRO, P.A.; FOGG, A.G.; Application of voltammetric technique to the analysis of indanthrene dye in alkaline solution. *Dyes Pigments.* **68**: 19, 2006.

ZHAO, F.; YU, B.; YUE, Z.; WANG, T.; WEN, X.; LIU, Z.; ZHAO, C.; Preparation of porous chitosan gel beads for copper(II) ion adsorption. *J. Hazard. Mat.* **147**: 67, 2007.

ZUBIETA, C.E.; MESSINA, P.V.; LUENGO, C.; DENNEHY, M.; PIERONI, O.; SCHULZ, P.C.; Reactive dyes remotion by porous TiO₂-chitosan materials. *J. Hazard. Mat.* **152**: 765, 2008.