

Ana Paula Franco

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ADSORÇÃO DE ÍONS
METÁLICOS POR CARBOXIMETILCELULOSE E QUITOSANA *IN*
NATURA E IMPREGNADA COM ZEÓLITA**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção de grau de Doutor em Química.

Orientação: Profa. Dra. Nadia Krieger.

Curitiba, janeiro de 2009.

Dedico essa tese à minha família e a todos aqueles que me deram apoio e incentivo para seguir em frente.

AGRADECIMENTOS

À Deus pela vida e pela oportunidade de adquirir novos conhecimentos.

À minha família pela compreensão de minhas ausências, pelo carinho e pelo apoio incondicional.

À Orientação, Profa. Dra. Nadia Krieger, do Departamento de Química (UFPR).

Aos alunos de Iniciação Científica, de Mestrado e de Doutorado que trabalham ou que já trabalharam no Laboratório de Equilíbrio Químico (LEQ-DQUFPR).

Aos professores e à coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química, do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná.

Aos professores e funcionários do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná,

em especial às professoras Dra. Ana Lucia Ramalho Mercê, Dra. Jaísa Fernandes Soares e a Dra. Sueli Maria Drechsel, Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos e Prof. Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa, pela contribuição a esse trabalho.

Aos professores: profa. Dra. Aurora López Delgado [Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM-CSIC), localizado em Madri, Espanha], profa. Dra. Judith Felcman (Departamento de Química – PUC RJ), prof. Dr. Thomas Heinze (Kompetenzzentrum Polysaccharid Forschung an der Universität Jena) e Dra. Denise Alves Fungaro (Laboratório de Química dos Solos e Processos de Adsorção do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN – São Paulo), pela contribuição a esse trabalho.

À UFPR, CAPES, CNPq e Fundação Araucária pelo suporte financeiro.

Ao CENIM–CESIC (Madrid, España), pelas análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC), termogravimetria (TG) e espectrometria de absorção atômica (EAA).

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR, pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Laboratório Húmus-Fértil (DQ – UFPR), sob responsabilidade do prof. Dr. Antônio Sálvio Mangrich, pelas análises de espectroscopia no UV-Vis por reflectância difusa (UV-Vis RD).

Ao doutorando do Programa de Pós-Graduação em Química Gregorio Guadalupe Carbajal Arizaga (Laboratório de Química do Estado Sólido, DQ-UFPR), pelas análises de raio X.

Á todos os que de alguma forma contribuíram para o sucesso deste trabalho, me ajudando direta ou indiretamente na sua realização.

“A persistência é o caminho para o êxito”.

Charles Chaplin

SUMÁRIO

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	i
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	v
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE ANEXOS	xi
RESUMO	xiv
ABSTRACT.....	xv
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 OS POLISSACARÍDEOS COMO AGENTES NATURAIS DE ADSORÇÃO.....	1
1.1.1 POTENCIAL DE COMPLEXAÇÃO DA CARBOXIMETILCELULOSE E SEUS DERIVADOS.....	4
1.1.2 POTENCIAL DE COMPLEXAÇÃO DA QUITOSANA E SEUS DERIVADOS.....	7
1.2 AS ZEÓLITAS E SUA UTILIZAÇÃO COMO AGENTES DE COMPLEXAÇÃO.....	13
1.3 EFLUENTES INDÚSTRIAS DO AÇO INOXIDÁVEL.....	18
1.4 OS MÉTODOS DE TRATAMENTOS UTILIZADOS PARA REMEDIAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS	21
1.5 ÍONS METÁLICOS E SUAS FORMAS.....	24
2. OBJETIVOS.....	28
2.1 OBJETIVO GERAL.....	28
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	28
3.	
METODOLOGIA.....	29
3.1 MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
3.2	
PROCEDIMENTOS.....	30
3.2.1 OBTENÇÃO DOS PRODUTOS DE INTERAÇÃO DOS BIOPOLÍMEROS COM OS ÍONS METÁLICOS	30
3.2.2 PREPARAÇÃO DOS BIOPOLÍMEROS SÓLIDOS IMPREGNADOS COM ZEÓLITA NaP1.....	31
3.2.3 UTILIZAÇÃO DOS BIOPOLÍMEROS PUROS E IMPREGNADOS COM ZEÓLITA NaP1 NA REMEDIAÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS.....	31
3.3 TÉCNICAS ANALÍTICAS.....	33
3.3.1 TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA.....	33
3.3.2 ESPECTROSCOPIA NO UV-Vis	39
3.3.3 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO.....	39
3.3.4 ANÁLISE POR MICROSCOPIA DE VARREDURA.....	40
3.3.5 ANÁLISE TÉRMICA DOS MATERIAIS SÓLIDOS POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC) E TERMOGRAVIMETRIA (TG).....	40
3.3.6 ANÁLISE POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	41
3.3.7 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA NO UV-Vis POR REFLECTÂNCIA DIFUSA (UV-Vis RD).....	41
3.3.8 ANÁLISE PORTITULAÇÃO COMPLEXOMÉTRICA COM EDTA, PERMANGANOMETRIA E POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (EAA).....	41
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1 TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA	43
4.1.1 CARBOXIMETILCELULOSE	46
4.1.2 QUITOSANA.....	51

4.2 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL.....	62
4.3 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO.....	79
4.3.1 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DA CARBOXIMETILCELULOSE E DOS SEUS PRODUTOS DE INTERAÇÃO COM ÍONS METÁLICOS.....	81
4.3.2. ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DA QUITOSANA E DOS SEUS PRODUTOS DE INTERAÇÃO COM IONS METÁLICOS.....	85
4.3.3 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DOS BIOPOLÍMEROS IMPREGNADOS.....	89
4.4 ESTUDOS DOS BIOPOLÍMEROS IMPREGNADOS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	93
4.5 ANÁLISE TÉRMICA POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC) E TERMOGRAVIMETRIA (TG).....	101
4.5.1 ANÁLISE POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC) E TERMOGRAVIMETRIA (TG) DA CARBOXIMETILCELULOSE E DOS SEUS PRODUTOS DE INTERAÇÃO COM ÍONS METÁLICOS.....	102
4.5.2 ANÁLISE POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC) E TERMOGRAVIMETRIA (TG) DA QUITOSANA E DOS SEUS PRODUTOS DE INTERAÇÃO COM ÍONS METÁLICOS.....	104
4.5.3 ANÁLISE POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC) E TERMOGRAVIMETRIA (TG) DOS BIOPOLÍMEROS IMPREGNADOS.....	107
4.6 ANÁLISE POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DOS BIOPOLÍMEROS IMPREGNADOS.....	114
4.7 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA NO UV-VIS POR REFLECTÂNCIA DIFUSA DOS BIOPOLÍMEROS IMPREGNADOS.....	117
4.8 APLICAÇÃO DOS BIOPOLÍMEROS PUROS E IMPREGNADOS COM ZEÓLITA PARA TRATAMENTO DE AMOSTRAS DE ÁGUAS CONTENDO ÍONS METÁLICOS.....	120
4.8.1 ANÁLISE POR TITULAÇÃO COMPLEXOMÉTRICA COM EDTA E POR PERMANGANOMETRIA.....	121
4.8.2 TRATAMENTO DAS AMOSTRAS DE ÁGUA DE INDÚSTRIA DE AÇO INOX.....	125
5 CONCLUSÕES	133
6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	135
7 REFERÊNCIAS	136
ANEXOS.....	147

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- a** - Razão entre o número de milimols de KOH pelo número de milimols de ligante.
- BEST 7 - Programa de computador utilizado para determinar as constantes de estabilidade, constantes de protonação, constantes de formação globais para os complexos metálicos e as constantes das espécies hidrolíticas presentes no equilíbrio, utilizando tratamento estatístico dos dados obtidos das curvas de titulação potenciométrica.
- β - Constantes de formação global dos complexos ligante-íon metálico.
- CENIM (CSIC) - Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, localizado em Madri (Espanha).
- CMC - Carboximetilcelulose (242g/mol da unidade monossacarídica).
- CMC Pura - Carboximetilcelulose em solução aquosa na ausência de íons metálicos.
- CMCCr ou CMC-Cr (1:1) - Solução ou complexo de carboximetilcelulose (0,1 mmol) na presença de íons Cr^{III}, na razão ligante:íon (L:M) de 1:1.
- CMCCr ou CMC-Cr (2:1) - Solução ou complexo de carboximetilcelulose (0,1 mmol) na presença de íons Cr^{III}, na razão ligante:íon (L:M) de 2:1.
- CMCFe ou CMC-Fe (1:1) - Solução ou complexo de carboximetilcelulose (0,1 mmol) na presença de íons Fe^{III}, na razão ligante:íon (L:M) de 1:1.
- CMCFe ou CMC-Fe (2:1) - Solução ou complexo de carboximetilcelulose (0,1 mmol) na presença de íons Fe^{III}, na razão ligante:íon (L:M) de 2:1.
- CMCNi ou CMC-Ni (1:1) - Solução ou complexo de carboximetilcelulose (0,1 mmol) na presença de íons Ni^{II}, na razão ligante:íon (L:M) de 1:1.
- CMCNi ou CMC-Ni (2:1) - Solução ou complexo de carboximetilcelulose (0,1 mmol) na presença de íons Ni^{II}, na razão ligante:íon (L:M) de 2:1.
- CMCMo ou CMC-Mo (1:1) - Solução ou complexo de carboximetilcelulose (0,1 mmol) na presença de íons Mo^{VI}, na razão ligante:íon (L:M) de 1:1.
- CMCMo ou CMC-Mo (2:1) - Solução ou complexo de carboximetilcelulose (0,1 mmol) na presença de íons Mo^{VI}, na razão ligante:íon (L:M) de 2:1.
- CMCZeo - Carboximetilcelulose impregnada com zeólita 20 % (m/m) na ausência de íons metálicos.
- DRX - Difração de raios X de pó.
- DSC - Análise térmica por calorimetria diferencial de varredura.

ETDA ou edta - Ácido etilenodiaminotetracético.

G. S. - Grau das substituições estatísticas de grupamentos carboximéticos na estrutura da Carboximetilcelulose.

Gy ou gray - Dose de radiação absorvida por um corpo específico, expressa no sistema internacional (SI), correspondente a 1 joule de energia para 1 kg de massa.

H - Átomo de hidrogênio.

H⁺ - Íon hidrogênio ou próton.

HL - Unidade dimérica da CMC com o sítio alcóolico do C-2 e o carboxilato totalmente protonados ou dimérica quitosana com o sítio alcóolico do C-6 e o grupamento amina totalmente protonado, de acordo com o modelo químico escolhido para compor a matriz matemática, o qual utilizou os sítios mais expostos dos respectivos biopolímeros.

H₁L - Ligante com a unidade dimérica da CMC com o sítio alcóolico do C-2 e o carboxilato desprotonados ou dimérica da quitosana com o sítio alcóolico do C-6 e o grupamento amina desprotonados, conforme modelo químico escolhido para compor a matriz matemática, o qual utilizou os sítios mais expostos dos respectivos biopolímeros.

HYSS - O programa utilizado para calcular e visualizar a distribuição das espécies presentes em um equilíbrio, em função do pH.

IV - Espectrometria no Infravermelho.

K_H - Constante genérica de formação das espécies hidrolíticas.

KH_nL - Constante de protonação referente à espécie H_nL onde n é o número total de hidrogênios ácidos.

L - Ligante com a unidade dimérica da CMC com o sítio alcóolico do C-2 protonado e o carboxilato desprotonado ou dimérica da quitosana com o sítio alcóolico do C-6 protonado e o grupamento amina desprotonado.

LEQ - Laboratório de Equilíbrio Químico.

μ - Força iônica do meio (mol/L).

M ou YM^{x+} - Íon metálico (Fe^{III}, Ni^{II} e Mo^{VI}).

MH e MLH - Espécies protonadas dos íons e dos seus complexos, respectivamente.

MH₁ - Espécie hidrolítica do íon (M) em questão, contendo um mol de OH⁻.

ML - Representação da espécie formada pela ligação de 1 mol de íon metálico e 1 mol de ligante, espécie complexa.

M(OH)_nL - Representação da espécie equivalente a ML₂, contendo n mols de íons OH⁻.

ML_nH_m - Representação da espécie contendo n mols de L e m mols de íons H⁺.

ML₂ - Representação da espécie formada pela ligação de 1 mol de íon metálico com 2 mols de ligante.

ML₃ - Representação da espécie formada pela ligação de 1 mol de íon metálico com 3 mols de ligante.

M_Y(OH)_Z - Representação da espécie hidrolítica.

Mo^{VI} - Representação do íon MoO₄²⁻.

PAN - [1-(2-piridilazo)-2-naftol] indicador metalocrômico para titulações compleximétricas com EDTA para o íon Mo^{VI}.

Quitosana Pura - Quitosana isolada (344g/mol da unidade dimérica).

Quitosana-Cr, QuitCr ou Quit-Cr (1:1) - Solução ou complexo da quitosana (0,1 mmol) na presença de íons Cr^{III}, na razão ligante:íon (L:M) de 1:1.

Quitosana-Cr, QuitCr ou Quit-Cr (2:1) - Solução ou complexo da quitosana (0,1 mmol) na presença de íons Cr^{III}, na razão ligante:íon (L:M) de 2:1.

Quitosana-Fe, QuitFe ou Quit-Fe (1:1) - Solução ou complexo da quitosana (0,1 mmol) na presença de íons Fe^{III}, na razão ligante:íon (L:M) de 1:1.

Quitosana-Fe, QuitFe ou Quit-Fe (2:1) - Solução ou complexo da quitosana (0,1 mmol) na presença de íons Fe^{III}, na razão ligante:íon (L:M) de 2:1.

Quitosana-Ni, QuitNi ou Quit-Ni (1:1) - Solução ou complexo da quitosana (0,1 mmol) na presença de íons Ni^{II}, na razão ligante:íon (L:M) de 1:1.

Quitosana-Ni, QuitNi ou Quit-Ni (2:1) - Solução ou complexo da quitosana (0,1 mmol) na presença de íons Ni^{II}, na razão ligante:íon (L:M) de 2:1.

Quitosana-Mo, QuitMo ou Quit-Mo (1:1) - Solução ou complexo da quitosana (0,1 mmol) na presença de íons Mo^{VI}, na razão ligante:íon (L:M) de 1:1.

Quitosana-Mo, QuitMo ou Quit-Mo (2:1) - Solução ou complexo da quitosana (0,1 mmol) na presença de íons Mo^{VI}, na razão ligante:íon (L:M) de 2:1.

QuitZeo - Quitosana impregnada com zeólita 20 % (m/m) na ausência de íons metálicos.

TC - Banda de absorção de transferência de carga.

TG - Termogravimetria.

UV-Vis - Espectroscopia no ultravioleta e no visível.

UV-Vis RD - Análise de espectroscopia no ultravioleta e no visível por reflectância difusa.

X - 2, 3 e 6, correspondendo a carga dos íons metálicos.

Y - 1 a 4, correspondendo ao número de íons metálicos.

Z - 1 a 4, correspondendo ao número de hidroxilas.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Estrutura da unidade dimérica da carboximetilcelulose (sal de sódio) (SZORCSIK <i>et al.</i> , 2006).....	4
Figura 2. Estrutura da unidade monomérica da quitosana {poli[β -(1,4)-2-amino-2-desoxi-D-glucopiranoose]} (RINUDO, 2006).....	7
Figura 3. Estrutura idealizada da rede tetraédrica das zeólitas (a), e os diâmetros dos canais presentes na estrutura das zeólitas (b) (QUEROL <i>et al.</i> , 2002).....	14
Figura 4. Curvas de titulação potenciométrica de carboximetilcelulose pura, na quantidade de matéria de 0,1mmol, e na presença do íon Ni ^{II} , nas razões de L:M 1:1 e 2:1 (T= 25 °C e μ = 0,100 mol/L de KNO ₃).	47
Figura 5. Diagrama de especiação segundo a variação do pH (calculado segundo o programa HYSS) para soluções de carboximetilcelulose na presença do íon Ni ^{II} , na razão de L:M 2:1, com variação de pH 2 a 10.....	47
Figura 6. Curvas de titulação potenciométrica de carboximetilcelulose pura, na quantidade de matéria de 0,1mmol, e na presença do íon Mo ^{VI} , nas razões de L:M 1:1 e 2:1 (T= 25 °C e μ = 0,100 mol/L de KNO ₃).....	48
Figura 7. Diagrama de especiação segundo a variação do pH (calculado segundo o programa HYSS) para soluções de carboximetilcelulose na presença do íon Mo ^{VI} , na razão de L:M 2:1, com variação de pH 2 a 12.....	49
Figura 8. Curvas de titulação potenciométrica da quitosana pura, na quantidade de matéria de 0,1mmol, e na presença do íon Fe ^{III} , nas razões de L:M 1:1 e 2:1 (T= 25 °C e μ = 0,100 mol/L de KNO ₃).....	51
Figura 9. Diagrama de especiação segundo a variação do pH (calculado segundo o programa HYSS) para soluções de quitosana na presença do íon Fe ^{III} , na razão de L:M 2:1, com variação de pH 2 a 12.....	52
Figura 10. Curvas de titulação potenciométrica da quitosana pura, na quantidade de matéria de 0,1mmol, e na presença do íon Ni ^{II} , nas razões de L:M 1:1 e 2:1 (T= 25 °C e μ = 0,100 mol/L de KNO ₃).....	53
Figura 11. Diagrama de especiação segundo a variação do pH (calculado segundo o programa HYSS) para soluções de quitosana na presença do íon Ni ^{II} , na razão de L:M 2:1, com variação de pH 2 a 10.....	53
Figura 12. Curvas de titulação potenciométrica da quitosana pura, na quantidade de matéria de 0,1mmol, e na presença do íon Mo ^{VI} , nas razões de L:M 1:1 e 2:1 (T= 25 °C e μ = 0,100 mol/L de KNO ₃).....	55

- Figura 13. Diagrama de especiação segundo a variação do pH (calculado segundo o programa HYSS) para soluções de quitosana na presença do íon Mo^{VI} , na razão de L:M 2:1, com variação de pH 2 a 12.....55
- Figura 14. Espectros de UV para uma solução de carboximetilcelulose pura na concentração de 10^{-5} mol/L, varredura na faixa de 190 a 230 nm.....64
- Figura 15. Espectros de UV-Vis para uma solução aquosa de Ni^{II} na concentração de 10^{-3} mol/L, (a) varredura na faixa de 190 a 480 nm e (b) detalhe da região de 260 a 350 nm.....66
- Figura 16. Espectros de UV-Vis para uma solução de CMC com o íon Ni^{II} , ambos na concentração de 10^{-3} mol/L, (a) varredura na faixa de 190 a 480 nm e (b) detalhe da região de 260 a 350 nm.....67
- Figura 17. Espectros de UV-Vis para uma solução de Cr^{III} pura na concentração de 10^{-3} mol/L, varredura na faixa de 190 a 800 nm.....68
- Figura 18. Espectros de UV-Vis para uma solução de CMC com o íon Cr^{III} , ambos na concentração de 10^{-3} mol/L, varredura na faixa de 190 a 800 nm.....69
- Figura 19. Espectros de UV-Vis para uma solução de Mo^{VI} pura na concentração de 10^{-5} mol/L, (a) varredura na faixa de 190 a 300 nm e (b) detalhe da região entre 190 e 300 nm.....70
- Figura 20. Espectros de UV-Vis para uma solução de CMC com o íon metálico Mo^{VI} , ambos na concentração de 10^{-5} mol/L, (a) varredura na faixa de 190 a 230 nm e (b) detalhe da região entre 190 e 230 nm.....71
- Figura 21. Espectros de UV-Vis para uma solução de quitosana pura na concentração de 10^{-5} mol/L, varredura na faixa de 190 a 400 nm.....72
- Figura 22. Espectros de UV-Vis para uma solução aquosa do íon Fe^{III} pura na concentração de 10^{-3} mol/L, varredura na faixa de 190 a 800 nm.....73
- Figura 23. Espectros de UV-Vis para uma solução de quitosana com o íon Fe^{III} , ambos na concentração de 10^{-3} mol/L, varredura na faixa de 190 a 800 nm.....74
- Figura 24. Espectros de UV-Vis para uma solução de quitosana com o íon Ni^{II} , ambos na concentração de 10^{-3} mol/L, (a) varredura na faixa de 190 a 480 nm e (b) detalhe da região de 260 a 480 nm.....76
- Figura 25. Espectros de UV-Vis para uma solução de quitosana com o íon Cr^{III} , ambos na concentração de 10^{-3} mol/L, varredura na faixa de 190 a 800 nm.....77
- Figura 26. Espectros de UV-Vis para uma solução de quitosana com o íon Mo^{VI} , ambos na concentração de 10^{-5} mol/L, (a) varredura na faixa de 190 a 400 nm e (b) detalhe da região entre 190 e 400 nm.....78

- Figura 27. Espectros de infravermelho dos biopolímeros puros com variação do pH 2 a 12, a) CMC e b) quitosana, em pastilha de KBr.....80
- Figura 28. Espectros de infravermelho dos produtos de interação da carboximetilcelulose com o íon metálico Mo^{VI} , na razão de 2:1, com variação de pH 3 a 8, em pastilha de KBr.....83
- Figura 29. Espectros de infravermelho dos produtos de interação da carboximetilcelulose com o íons metálicos Fe^{III} , Cr^{III} , Ni^{II} e Mo^{VI} , na razão de 2:1, com variação de pH 3 a 8, em pastilha de KBr.....83
- Figura 30. Espectros de infravermelho dos produtos de interação da quitosana com o íons metálicos Fe^{III} , Cr^{III} , Ni^{II} e Mo^{VI} , na razão de 2:1, com variação de pH 3 a 8, em pastilha de KBr.....86
- Figura 31. Espectros de infravermelho para a zeólita NaP1 pura, carboximetilcelulose pura e impregnada com zeólita NaP1 20% m/m, em pastilha de KBr.....90
- Figura 32. Espectros de infravermelho para a zeólita NaP1 pura, quitosana pura e quitosana impregnada com zeólita NaP1 20% m/m, em pastilha de KBr.....90
- Figura 33. Micrografias dos materiais obtidos em diferentes ampliações, a) 5000x, CMC em pH 6; b) 500x, quitosana em HCl; c) 500x, zeólita NaP1 pura; d) 5000x, zeólita NaP1 pura; e) 500x, CMC-zeólita (20% m/m); f) 5000x, CMC-zeólita (20% m/m); g) 500x, quitosana-zeólita (20% m/m em HCl 2% v/v) e h) 5000x, quitosana-zeólita (20% m/m em HCl 2% v/v).....94
- Figura 34. Micrografias dos materiais obtidos em: a) 5000x, CMC pura e dos produtos de interação da CMC pura com os íons metálicos em pH 3: b) 5000x, CMCCr; c) 5000x, CMCFe; d) 5000x, CMCNi e e) 5000x, CMCMo.....95
- Figura 35. Micrografias dos materiais obtidos em: a) 5000x, Zeólita NaP1 pura; b) 5000x CMCzeólita20% pura; e dos produtos de interação da CMCzeólita20% com os íons metálicos em pH 3: c) 5000x, CMCZeoCr; d) 5000x, CMCZeoFe; e) 5000x, CMCZeoNi e f) 5000x, CMCZeoMo.....96
- Figura 36. Micrografias dos materiais obtidos em: a) 5000x, quitosana pura e dos produtos de interação da quitosana pura com os íons metálicos em pH 3: b) 5000x, QuitCr; c) 5000x, QuitFe; d) 5000x, QuitNi e e) 5000x, QuitMo.....97
- Figura 37. Micrografias dos materiais obtidos em diferentes ampliações, a) 5000x, Zeólita NaP1 pura; b) 5000x Quitzeólita20% pura; e dos produtos de interação da Quitzeólita20% com os íons metálicos em pH 3: c) 5000x, QuitZeoCr; d) 5000x, QuitZeoFe; e) 5000x, QuitZeoNi e f) 5000x, QuitZeoMo.....98
- Figura 38. Curva de DSC para a carboximetilcelulose pura *in natura* (a), temperatura na faixa de 20 a 400 °C, e para a carboximetilcelulose impregnada com zeólita NaP1 (20% m/m) (b), temperatura na faixa de 20 a 800 °C em pH 2.....108

- Figura 39. Curva de TGA para a carboximetilcelulose pura *in natura* (a), temperatura na faixa de 20 a 400 °C, e para a carboximetilcelulose impregnada com zeólita NaP1 (20% m/m) (b), temperatura na faixa de 20 a 800 °C em pH 2.....109
- Figura 40. Curva de DSC para a quitosana *in natura* (a) temperatura na faixa de 20 a 400 °C, e para a quitosana impregnada com zeólita NaP1 (20% m/m) (b), temperatura na faixa de 20 a 800 °C em pH 2.....110
- Figura 41. Curva de TGA para a quitosana pura *in natura*, temperatura na faixa de 20 a 400 °C. e para a quitosana impregnada com zeólita NaP1 (20% m/m) (b), temperatura na faixa de 20 a 800 °C em pH 3.....111
- Figura 42. Difratoogramas de Raios X de pó da zeólita NaP1 pura, (a) quitosana e quitosana impregnada com zeólita NaP1 e (b) CMC and CMC impregnada com zeólita NaP1, ambas com 20% m/m de impregnação.....116
- Figura 43. Espectros obtidos na análise de espectrometria por reflectância difusa (UV-Vis RD), para amostras pulverizadas da zeólita NaP1 pura, a) quitosana e quitosana impregnada com zeólita e b) CMC and CMC impregnada com zeólita, ambas com 20% m/m de impregnação.....119

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	LOGARITMOS DAS CONSTANTES DE PROTONAÇÃO CALCULADAS PELO PROGRAMA BEST7 PARA A CARBOXIMETILCELULOSE E PARA A QUITOSANA E DOS SEUS COMPLEXOS COM OS ÍONS METÁLICOS Fe ^{III} , Ni ^{II} e Mo ^{VI} (T = 25,0 °C e μ = 0,100 mol/L de KNO ₃).....	57
Tabela 2.	PRINCIPAIS BANDAS DE ABSORÇÃO DOS ESPECTROS DE INFRAVERMELHO OBTIDOS DA CARBOXIMETILCELULOSE E DOS SEUS PRODUTOS DE INTERAÇÃO COM OS ÍONS METÁLICOS Fe ^{III} , Ni ^{II} , Cr ^{III} e Mo ^{VI}	84
Tabela 3.	PRINCIPAIS BANDAS DE ABSORÇÃO DOS ESPECTROS DE INFRAVERMELHO OBTIDOS DA QUITOSANA E DOS SEUS PRODUTOS DE INTERAÇÃO COM OS ÍONS METÁLICOS Fe ^{III} , Ni ^{II} , Cr ^{III} e Mo ^{VI}	87
Tabela 4.	PRINCIPAIS MODOS DE VIBRAÇÃO DOS ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DA CMC PURA, QUITOSANA, CMC-ZEÓLITA 20% E QUITOSANA-ZEÓLITA 20%.....	91
Tabela 5.	RESULTADOS DA ANÁLISE TÉRMICA DA CARBOXIMETILCELULOSE PURA, DOS SEUS PRODUTOS DE INTERAÇÃO COM OS ÍONS Fe ^{III} , Ni ^{II} , Cr ^{III} e Mo ^{VI} , pH 3.....	103
Tabela 6.	RESULTADOS DA ANÁLISE TÉRMICA DA QUITOSANA PURA, DOS SEUS PRODUTOS DE INTERAÇÃO COM OS ÍONS Fe ^{III} , Ni ^{II} , Cr ^{III} e Mo ^{VI} , pH 3.....	105
Tabela 7.	RESULTADOS DA ANÁLISE TÉRMICA DOS BIOPOLÍMEROS IMPREGNADOS COM ZEÓLITA NaP1 (20% m/m).....	111
Tabela 8.	CONCENTRAÇÕES DOS ÍONS METÁLICOS Ni ^{II} e Mo ^{VI} ADICIONADOS À ÁGUA DO RIO IRAÍ E ÁGUA PURA.....	121
Tabela 9.	RESULTADOS OBTIDOS NAS TITULAÇÕES COM EDTA E NAS PERMANGANOMÉTRICAS* PARA AS AMOSTRAS DE ÁGUA CONTENDO OS ÍONS METÁLICOS APÓS TRATAMENTO COM CARBOXIMETILCELULOSE E QUITOSANA, EM PH 5**.....	122
Tabela 10.	COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS DE ÁGUA RESIDUAL DA INDÚSTRIA DE AÇO INOX (mg/L)*.....	125

- Tabela 11. ADSORÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS NAS AMOSTRAS DE ÁGUA DA INDÚSTRIA DE AÇO INOX (A1 E A2), UTILIZANDO CARBOXIMETILCELULOSE E QUITOSANA PURA, APÓS 90 MIN*.....126
- Tabela 12. ADSORÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS NAS AMOSTRAS DE ÁGUA RESIDUAL DE INDÚSTRIA DE AÇO INOX COM ZEÓLITA NaP1 PURA E COM OS BIOPOLÍMEROS IMPREGNADOS, APÓS 90 MIN*129

LISTA DE ANEXOS

1. ARTIGOS PUBLICADOS	148
Anexo 1. Curvas de validação da titulação potenciométrica para a carboximetilcelulose e o íon Ni ^{II} , proporção 2:1, experimental (linha contínua, em vermelho) e os valores teóricos (linha descontínua, em azul), obtidas pelo programa BEST7.....	149
Anexo 2. Curvas de validação da titulação potenciométrica para a carboximetilcelulose e o íon Mo ^{VI} , proporção 2:1, experimental (linha contínua, em vermelho) e os valores teóricos (linha descontínua, em azul), obtidas pelo programa BEST7.....	149
Anexo 3. Curvas de validação da titulação potenciométrica para a quitosana e o íon Fe ^{III} , proporção 2:1, experimental (linha contínua, em vermelho) e os valores teóricos (linha descontínua, em azul), obtidas pelo programa BEST7.....	150
Anexo 4. Curvas de validação da titulação potenciométrica para a quitosana e o íon Ni ^{II} , proporção 2:1, experimental (linha contínua, em vermelho) e os valores teóricos (linha descontínua, em azul), obtidas pelo programa BEST7.....	150
Anexo 5. Curvas de validação da titulação potenciométrica para a quitosana e o íon Mo ^{VI} , proporção 2:1, experimental (linha contínua, em vermelho) e os valores teóricos (linha descontínua, em azul), obtidas pelo programa BEST7.....	151
Anexo 6. Espectros de infravermelho para a carboximetilcelulose pura (<i>in natura</i>), em pastilha de KBr.....	151
Anexo 7. Espectro de infravermelho para a quitosana pura (<i>in natura</i>), em pastilha de KBr.....	152
Anexo 8. Espectro de infravermelho para carboximetilcelulose e o íon Fe ^{III} e em pH 3, em pastilha de KBr.....	152
Anexo 9. Espectro de infravermelho para a carboximetilcelulose e o íon Cr ^{III} em pH 3, em pastilha de KBr.....	153
Anexo 10. Espectro de infravermelho para a carboximetilcelulose e o íon Ni ^{II} em pH 3, em pastilha de KBr.....	153
Anexo 11. Espectro de infravermelho para a carboximetilcelulose com o íon Mo ^{VI} em pH 3, em pastilha de KBr.....	154
Anexo 12. Espectro de infravermelho para a quitosana e o íon Fe ^{III} em pH 3, em pastilha de KBr.....	154
Anexo 13. Espectro de infravermelho para a quitosana e o íon Cr ^{III} em pH 3, em pastilha de KBr.....	155
Anexo 14. Espectro de infravermelho para a quitosana e o íon Ni ^{II} em pH 3, em pastilha de KBr.....	155

Anexo 15. Espectro de infravermelho para a quitosana com o íon Mo^{VI} em pH 3, em pastilha de KBr.....	156
Anexo 16. Espectro de infravermelho para a zeólita NaP1 pura, em pastilha de KBr.....	156
Anexo 17. Espectro de infravermelho para a carboximetilcelulose impregnada com zeólita NaP1 20% m/m, em pastilha de KBr.....	157
Anexo 18. Espectro de infravermelho para a quitosana impregnada com zeólita NaP1 20% m/m, em pastilha de KBr.....	157
Anexo 19. Curvas de DSC para a carboximetilcelulose e o íon Fe^{III} , temperatura na faixa de 20 a 800 °C em pH 3.....	158
Anexo 20. Curvas de TGA para a carboximetilcelulose e o íon Fe^{III} , temperatura na faixa de 20 a 900 °C em pH 3.....	158
Anexo 21. Curvas de DSC para a quitosana e o íon Fe^{III} , temperatura na faixa de 20 a 800 °C em pH 3.....	159
Anexo 22. Curvas de TGA para a quitosana e o íon Fe^{III} , temperatura na faixa de 20 a 900 °C em pH 3.....	159
Anexo 23. Curvas de DSC para a carboximetilcelulose e o íon Cr^{III} , temperatura na faixa de 20 a 800 °C em pH 3.....	160
Anexo 24. Curvas de TGA para a carboximetilcelulose e o íon Cr^{III} , temperatura na faixa de 20 a 900 °C em pH 3.....	160
Anexo 25. Curvas de DSC para a quitosana e o íon Cr^{III} , temperatura na faixa de 20 a 800 °C em pH 3.....	161
Anexo 26. Curvas de TGA para a quitosana e o íon Cr^{III} , temperatura na faixa de 20 a 900 °C em pH 3.....	161
Anexo 27. Curvas de DSC para a carboximetilcelulose e o íon Ni^{II} , temperatura na faixa de 20 a 800 °C em pH 3.....	162
Anexo 28. Curvas de TGA para a carboximetilcelulose e o íon Ni^{II} , temperatura na faixa de 20 a 900 °C em pH 3.....	162
Anexo 29 . Curvas de DSC para a quitosana e o íon Ni^{II} , temperatura na faixa de 20 a 800 °C em pH 3.....	163
Anexo 30. Curvas de TGA para a quitosana e o íon Ni^{II} , temperatura na faixa de 20 a 900 °C em pH 3.....	163

Anexo 31. Curvas de DSC para a carboximetilcelulose e o íon Mo^{VI} , temperatura na faixa de 20 a 700 °C em pH 3.....	164
Anexo 32. Curvas de TG para a carboximetilcelulose e o íon Mo^{VI} , temperatura na faixa de 20 a 700 °C em pH 3.....	164
Anexo 33. Curvas de DSC para a quitosana e o íon Mo^{VI} , temperatura na faixa de 20 a 700 °C em pH 3.....	165
Anexo 34. Curvas de TG para a quitosana e o íon Mo^{VI} , temperatura na faixa de 20 a 700 °C em pH 3.....	165
Anexo 35. Padrão de raios X para a zeólita NaP1 obtido da base de dados do equipamento Shimadzu XRD-6000 do Departamento de Química da UFPR [ficha 1:46-1045 do Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)]......	166

RESUMO

Biopolímeros de fontes naturais, tais como a carboximetilcelulose (CMC) e a quitosana, são capazes de complexar íons metálicos por possuírem em suas estruturas sítios potencialmente básicos de Lewis que se ligam aos íons metálicos, retirando-os do meio aquoso. Neste contexto, o objetivo geral deste trabalho foi estudar a interação dos íons metálicos Fe^{III} , Cr^{III} , Ni^{II} e Mo^{VI} com os biopolímeros CMC e quitosana e destes materiais impregnados com zeólita NaP1 (20% m/m), e avaliar o potencial de utilização destes materiais no tratamento de águas residuais contendo íons metálicos. A titulação potenciométrica foi realizada em soluções aquosas dos biopolímeros puros e em soluções dos biopolímeros com os íons metálicos, em diferentes razões íons metálicos-ligante. Os resultados obtidos na potenciometria demonstraram a formação de complexos entre os biopolímeros e os íons metálicos nas proporções ligante-metal de 1:1 a 3:1. Os valores das constantes de complexação (obtidas no programa BEST7) e os diagramas de distribuição de espécies (obtidos no programa Hyss), demonstraram a existência de espécies complexadas na faixa de pH 2 a 12. Os estudos dos espectros no IV e as análises térmicas nas amostras sólidas dos produtos de interação dos íons metálicos com os biopolímeros, bem como dos materiais impregnados com zeólita NaP1, confirmaram a presença da zeólita nos sólidos e a interação dos íons com ambos os biopolímeros, impregnados ou não. Houve um aumento da estabilidade térmica dos materiais complexados e dos impregnados com zeólita, sendo este efeito mais pronunciado para o íon Ni^{II} . Os estudos dos sólidos por difratometria de raios X demonstraram modificações da estrutura dos biopolímeros impregnados com zeólita, com conservação de parte da estrutura cristalina da zeólita. Após o estudo dos produtos de interação biopolímero-íons metálicos, foi estudada a interação dos íons com os biopolímeros impregnados ou não com zeólita, em sistemas-modelo compostos por água pura, ou por água do Rio Iraí (Curitiba, PR), adicionadas dos íons Ni^{II} e Mo^{VI} . Observou-se maior eficiência quando foi utilizada a quitosana, com redução de 97% para os íons Mo^{VI} e de 92% para os íons Ni^{II} em 150 min e pH 5. Em seguida, os mesmos agentes de adsorção foram utilizados para tratar amostras efluentes de indústria de aço, sendo obtida uma eficiência maior quando se utilizou CMC pura ou impregnada com zeólita, no mesmo pH, com remoções acima de 90% para os íons Mo^{VI} e acima de 80% para os íons Ni^{II} . Os resultados obtidos para remoção dos íons após o tratamento mostram que a utilização dos biopolímeros utilizados neste trabalho pode ser vantajosa na remediação de efluentes contendo íons metálicos.

ABSTRACT

Natural biopolymers, such as carboxymethylcellulose (CMC) and chitosan, are used as agents for the complexation of metallic ions, due to the fact that their structures present sites that are potential Lewis bases that can bind to the ions, removing them from aqueous solution. The objectives of the present work were, firstly, to study the interaction of the metallic ions Fe^{III} , Cr^{III} , Ni^{II} and Mo^{VI} with CMC and chitosan, both in their pure forms and in a preparation impregnated with zeolite NaP1 (20% m/m), and, secondly, to evaluate the potential of using these natural biopolymers in a process for the remediation of wastewaters containing metallic ions. Potentiometric titrations were done in aqueous solutions of the biopolymers with and without metallic ions, in different ratios of metallic ions to ligands. The values of the complexation constants (obtained with the software BEST7) and the diagrams of distribution of the species (obtained with the software Hyss) showed the formation of complexes between the biopolymers and the metallic ions, when mixed in different ratios (polymer:metal from 1:1 to 3:1), from pH 2 to 12. IR spectroscopy, differential scanning calorimetry and thermogravimetric analyses of solid samples of the metallic complexes and of the impregnated materials demonstrated the presence of zeolite and the interaction of the ions with both biopolymers, impregnated or not with zeolite. Interaction with the ions and zeolite increased the thermal stability of these materials, with the highest thermal stability being obtained for the biopolymers complexed with the ion Ni^{II} . X ray diffraction analyses of the solids showed modifications of the crystalline structure of the biopolymers impregnated with zeolite, with partial maintenance of the crystalline structure of the zeolite. After the study of the interactions of the biopolymers with the metallic ions, the potential of using these natural biopolymers in a process for the remediation of wastewaters containing metallic ions was studied. These experiments were done using both biopolymers, impregnated or not with zeolite, added to aqueous solutions containing metallic ions Ni^{II} e Mo^{VI} , prepared either with pure water or with water of the Irai River (Curitiba, PR). The results showed that pure chitosan was more effective, removing 97% of free Mo^{VI} and 92% of free Ni^{II} in 150 min at pH 5. The same materials were used to treat samples of a wastewater from stainless steel processing. The efficiency was greater with CMC, either pure or impregnated with zeolite: at the same pH, more than 90% of the Mo^{VI} and more than 80% of the Ni^{II} were removed. The results obtained for the removal, in both model systems and real effluents containing metals ions, showed that the biopolymers used in this work have potential for the remediation of wastewaters that contain metal ions.

1. INTRODUÇÃO

Neste trabalho serão abordados temas básicos de estrutura e composição dos biopolímeros (CMC e quitosana), bem como os estudos da interação com íons metálicos e sua aplicação no tratamento de efluentes industriais contaminados com íons metálicos. Além disso, será apresentada uma alternativa para tentar aumentar a eficiência dos biopolímeros no tratamento, utilizando-se a impregnação dos biopolímeros com materiais zeolíticos.

1.1 OS POLISSACARÍDEOS COMO AGENTES NATURAIS DE ADSORÇÃO

Polissacarídeos, também conhecidos como glicanas, consistem de monossacarídeos unidos por ligações glicosídicas. Os polissacarídeos formados por um único tipo de monossacarídeo são chamados de homopolissacarídeos, enquanto que aqueles que possuem em sua constituição mais de um tipo de monossacarídeo são chamados de heteropolissacarídeos. Entre os polissacarídeos mais conhecidos, estão o amido, o glicogênio e a celulose. O amido é a principal reserva de alimento das plantas; já o glicogênio serve como reserva de carboidrato em animais, enquanto que a celulose atua como material estrutural para as plantas (SOLOMONS, 1996).

A celulose é um dos mais populares e abundantes dos biopolímeros naturais, é renovável e biodegradável, o que faz com que tenha as mais diversas utilizações. A celulose é um polímero linear que possui grupos hidroxilas (um grupo primário e dois grupos secundários por unidade monomérica de glucose) e como qualquer composto que contém grupamentos hidroxila, pode sofrer diversas reações, entre elas: adição, substituição, nitração, acetilação, esterificação e oxidação, utilizadas para preparar seus derivados. A natureza química, quantidade e distribuição dos grupos substituintes nos derivados da celulose governam propriedades como a solubilidade, estabilidade térmica, estabilização coloidal, atividade de superfície, termosplasticidade, características do filme e biodegradação, dentre outros (SHALABY e SHAH, 1991).

Os derivados da celulose são amplamente utilizados em produtos farmacêuticos, cosméticos, alimentícios, dentre outros. Para tal, faz-se necessário que sejam atóxicos, não carcinogênicos e biocompatíveis (SHALABY e SHAH, 1991). Esse é o caso da

carboximetilcelulose, que é um éter derivado da celulose, comercializado na forma sólida do sal de carboximetilcelulose de sódio (CMC). A forma sólida é a mais estável da CMC, uma vez que soluções de polímeros naturais podem degradar e permitir a proliferação de fungos quando estocadas (SZORCSIK *et al.*, 2006).

Muitos polissacarídeos, tais como a celulose, galactomananas, carboximetilcelulose (CMC) e a quitosana, são agentes de adsorção usados em processos industriais e na remediação, especialmente, devido à facilidade de obtenção, à grande produção mundial e ao seu custo acessível aos laboratórios de pesquisa e indústrias (CMC, 25 reais/kg e quitosana, 45 reais/kg, para materiais grau analítico e 6 reais/kg e 12 reais/kg, para os materiais comerciais, respectivamente) (GECOL *et al.*, 2005; SHALABY e SHAH, 1991). Estes materiais podem formar complexos com íons metálicos presentes em águas residuais de vários processos industriais, através de seus sítios básicos de Lewis (por exemplo, -COOH, -OH, -NH₂), presentes nas estruturas da CMC e da quitosana. A seletividade entre os sítios de coordenação encontrados na CMC e na quitosana, bem como, as constantes de formação dos complexos obtidos, são comparáveis com aquelas obtidas para EDTA (ácido etilenodiaminotetraacético, 300 reais/kg, grau analítico) (SKOOG *et al.*, 1991).

Os biopolímeros, devido as suas propriedades como agentes quelantes e também ao seu baixo custo relativo ao processos químicos tradicionais (precipitação, troca iônica, entre outros), têm sido muito estudados em remediação como agentes de complexação de íons metálicos, em especial aqueles que são derivados de celulose e da quitina, principalmente nos últimos quatro anos (CRINI e BADOT, 2006; RINUDO, 2006).

Também foi demonstrado na literatura (GOMES *et al.*, 2008; TRIMUKHE e VARMA, 2008; CRINI e BADOT, 2006) que a utilização de vários biopolímeros e de seus derivados associados aos tratamentos físico-químicos tradicionalmente utilizados, pode melhorar os resultados obtidos e diminuir o custo no tratamento de despejos (águas residuais). A quitosana, que é um derivado da quitina, que age em conjunto com cátions divalentes, como o cálcio(II), para ajudar na formação e sedimentação dos flocos do rejeito, em meios aeróbicos e anaeróbicos. Isso permite que a biomassa seja separada da fase líquida, deixando o efluente tratado, sem a necessidade da utilização de floculantes comerciais, reduzindo etapas e o custo final do processo.

Foram encontrados em literatura variados estudos sobre a utilização da quitosana na remediação de variados íons metálicos (Cu^{II}, Hg^{II}, Zn^{II}, Cd^{II}, Ni^{II}, Co^{II}, Ca^{II}, Cr^{III}, Cr^{VI}, Fe^{II}, Fe^{III}, Pb^{II}, Mn^{II}, entre outros) (GAMAGE e SHAHIDI, 2007; RAMNANI e SABHARVWAL,

2006; JUSTI *et al.*, 2005) e no tratamento de água (GOMES *et al.*, 2008; RINUDO, 2006). Nestes estudos, pode-se observar que a quitosana pode formar quelatos com quase todos os íons metálicos em meio aquoso, com a limitação de ser solúvel em meio ácido ($\text{pH} < 5$) (RAMNANI e SABHARVWAL, 2006). Além disso, foi possível observar que a retirada dos íons metálicos em solução pode se dar a partir de $\text{pH} 2$ para os íons Ni^{II} (RAMNANI e SABHARVWAL, 2006; ARICA e BAYRAMOGLU, 2005; JUSTI *et al.*, 2005).

Também foi relatado o método baseado na precipitação da quitosana em valores de pH acima de 5, e a retirada do poluente (íons metálicos, polímeros naturais ou sintéticos) por floculação, para clarear a água potável ou de piscina, além de deixá-las livres de odores. Além disso, deve-se levar em consideração que a remoção dos íons metálicos pela sua interação com os biopolímeros pode ocorrer por diversos mecanismos, tais como coordenação com os grupos com capacidade de ligação presentes na estrutura da CMC ($-\text{COOH}$ e $-\text{OH}$) e da quitosana ($-\text{NH}_2$ e $-\text{OH}$). Pode ocorrer uma atração eletrostática ou mesmo a troca iônica com o grupo amino protonado, no caso da quitosana. O simples arraste dos complexos metálicos formados em solução com outro ligante presente em solução, tais como o ácido húmico, pela floculação da quitosana, também é um fator importante a ser considerado (RINUDO, 2006).

Tendo em vista a necessidade crescente na diminuição dos custos nos tratamentos de efluentes industriais, este trabalho de tese pode dar contribuições importantes na compreensão do mecanismo de interação entre a carboximetilcelulose e a quitosana (*in natura* ou impregnada), visando melhorar a eficiência no processo. As informações obtidas nos processos de adsorção em biopolímeros, além de elevar à eficiência do tratamento, poderiam indicar maneiras para a redução nas etapas do processo, em especial, ao se utilizar a quitosana (floculante natural). Além disso, o uso dos biopolímeros impregnados com zeólita proporciona a possibilidade de utilização do tratamento em uma maior faixa operacional do que aquelas já estudadas e utilizadas nos trabalhos encontrados em literatura. Deve-se levar em conta também que certas condições experimentais podem favorecer a hidrólise dos biopolímeros, tais como: um tempo de reação elevado, em extremos de pH (soluções muito ácidas ou muito básicas) e temperaturas superiores a de $50\text{ }^\circ\text{C}$. Valores ácidos de $\text{pH} (< 2)$, por exemplo, poderiam induzir a hidrólise ácida da ligação glicosídica, tanto para a CMC quanto para a quitosana, enquanto que, a hidrólise básica ($\text{pH} > 10$), pode ocorrer com maior facilidade para a quitosana (AZEVEDO *et al.*, 2007; SOLOMONS, 1996).

1.1.1 POTENCIAL DE COMPLEXAÇÃO DA CARBOXIMETILCELULOSE E SEUS DERIVADOS

A carboximetilcelulose de sódio (CMC), um dos biopolímeros utilizados neste trabalho, é um derivado da celulose, solúvel em água e que possui uma estrutura linear (Figura 1), a qual consiste em unidades repetidas de *D*-glucose, ligadas por ligações glicosídicas do tipo β -(1,4) e substituídas por grupos carboximéticos (PIGMAN e HORTON, 1970). A CMC é obtida pelo tratamento da celulose com hidróxido de sódio aquoso, seguido pela reação com cloroacetato de sódio. Após a reação, pode-se obter a CMC com grau farmacêutico ou para utilização em indústrias de alimentos, através da lavagem com uma mistura de água e álcool, que remove o excesso de sal. Neste processo pode-se regular o grau de substituição (G. S.) e a uniformidade da substituição ao se utilizar excesso de cloroacetato de sódio, permitindo que uma quantidade maior de grupamentos carboximéticos esteja presente no produto final.

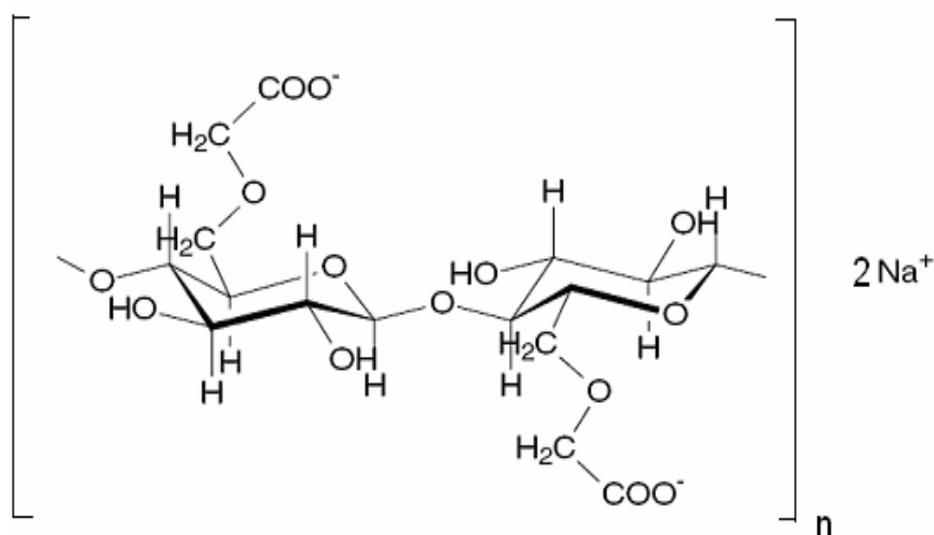


Figura 1. Estrutura da unidade dimérica da carboximetilcelulose (sal de sódio) (SZORCSIK *et al.*, 2006).

Dependendo do grau de substituição, a CMC pode apresentar substituições estatísticas de grupamentos carboximéticos, nos carbonos C-2, C-3 ou C-6 na unidade de glucose. Quando o grau de substituição for igual a 1, significa que a unidade de glucose contém apenas um grupamento carboximético substituindo a hidroxila ligada do carbono mais exposto da cadeia polimérica (C-6). Ao aumentar o grau de substituição, teremos então, substituição nos carbonos menos expostos da estrutura (C-2 e C-3, da unidade de glucose). O grau de substituição pode influenciar, entre outras propriedades físicas, a obtenção da solubilidade desejada em água (SHALABY e SHAH, 1991). A estrutura primária da CMC (Figura 1) não é afetada pelo aquecimento de suas soluções aquosas. Entretanto, podem ocorrer modificações da viscosidade de suas soluções e influenciar na solubilidade do sólido (mais solúvel em meio básico) pela variação do pH, uma vez que, na forma protonada (pH ácido), a CMC é menos solúvel do que na forma de sal sódico (PIGMAN e HORTON, 1970).

A CMC tem sido amplamente utilizada em cremes dentais, espessantes de sorvetes e outros produtos alimentícios, na formulação de cosméticos e na impermeabilização de cimentos, entre outros (UENO *et al.*, 2007 ; HARA *et al.*, 2004). Sua ampla utilização pode ser associada ao fato de que é um produto atóxico, não carcinogênico e biocompatível (UENO *et al.*, 2007; SHALABY e SHAH, 1991). Em laboratórios de pesquisa, costuma-se utilizar a CMC em vários processos cromatográficos, como os de cromatografia de troca iônica ou em membranas de permeação, devido a sua capacidade de retenção de íons metálicos através de interações eletrostáticas com os grupos -COOH e -OH, presentes na CMC.

HARA *et al.* (2004) utilizaram um gel de um derivado de reação de inter cruzamento da CMC por processo assistido por irradiação de raios- γ para absorção de íons Cu^{II} . Os autores irradiaram 1g de gel em diferentes concentrações (com 10, 12, 15, e 20 % da massa de gel) com radiação γ (nos valores de 20, 30, 40 e 50 kGy). Os resultados obtidos neste estudo revelaram que a captura dos íons Cu^{II} é dependente da dose de radiação aplicada na reação de inter cruzamento da CMC, bem como da concentração do biopolímero. Os autores observaram também que a complexação ocorreu via grupamento carboxila da cadeia polimérica.

Em outro estudo, POURJAVADI *et al.* (2006) produziram um novo hidrogel super-adsorvente, composto de CMC e alginato de sódio, preparado por reação de inter cruzamento, usando-se bis-N,N'-metilenoacrilamida, como agente de inter cruzamento, e persulfato de amônio como iniciador. O hidrogel obtido foi analisado por infravermelho e microscopia eletrônica de varredura. Os pesquisadores investigaram o efeito das variáveis de reação: água absorvida no hidrogel, temperatura, razão alginato/CMC, a concentração do agente

intercruzador e do persulfato de amônio, pH e tamanho das partículas. Foi testada a eficiência da adsorção destes hidrogéis em soluções aquosas contendo diferentes sais (LiCl, NaCl, KCl, CaCl₂ e AlCl₃), sendo encontrada a seguinte tendência de adsorção: Li^I > Na^I > K^I > Ca^{II} > Al^{III}. Esta tendência de adsorção mais elevada para íons monovalentes, que, em geral, é o inverso daquela observada para a CMC pura, poderia ser explicada pela interação dos íons com os sítios coordenação presentes na estrutura do alginato. Foi observado também, que os materiais obtidos (derivado alginato/CMC) possuem grande sensibilidade ao pH, devido à presença dos grupamentos carboxila na estrutura da CMC, uma vez que em valores de pH inferior a 3, esses grupamentos ainda estão protonados e que, em valores de pH superiores a 8, estão totalmente desprotonados e disponíveis para complexação.

A CMC foi usada como agente inibidor na flotação de íons metálicos indesejados por talco na mineração de platina. Neste trabalho (PAROLIS *et al.*, 2008) estudou-se o efeito da interação entre os íons e a CMC (inibidor) e o talco (floculante). O equilíbrio de adsorção e de microflotação foi estudado no talco puro e na CMC pura com diferentes graus de substituição (G. S. = 0,56 e 1,36). Observou-se que os cátions divalentes (Ca^{II} e Mg^{II}) foram mais efetivos na promoção da adsorção da platina na superfície do talco do que o íon monovalente K^I, uma vez que foram adsorvidos primeiro na CMC pura (em especial, com G. S. = 1,36). Os resultados apontaram que a utilização da CMC pura na retirada dos íons divalentes (pré-tratamento) aumenta o rendimento do processo de mineração da platina.

Nos estudos de WANG *et al.* (2008), hidrogéis de CMC-quitosana foram sintetizados com a utilização de radiação γ (com a potência de 20 kGy) para induzir a reação de intercruzamento em concentrações entre 12 e 22% de CMC. A difusão de água nos produtos obtidos foram difusões de Fickian, com suas dilatações afetadas pelo pH e pela força iônica. O mecanismo de intercruzamento preliminar com radiação γ foi discutido com base nas análises por FTIR. A cinética dos estudos de adsorção demonstrou que a adsorção de íons Fe^{III} dentro dos géis foi rápida (capacidade máxima de adsorção em 20 min, em pH 4,7) devido à coordenação dos íons Fe^{III} com os grupos amino, hidroxila e carboxila das moléculas dos hidrogéis de CMC-quitosana, sendo obtida uma capacidade máxima de adsorção dos íons Fe^{III} de 18,5 mg por grama do gel.

1.1.2 POTENCIAL DE COMPLEXAÇÃO DA QUITOSANA E SEUS DERIVADOS

A quitina, poli (β -(1-4)-*N*-acetil-*D*-glucosamina), é o segundo polímero natural mais abundante no mundo, sendo encontrado em crustáceos, fungos, e insetos (MOURYA *et al.*, 2008; CRINI e BADOT, 2006; RINUDO, 2006). Segundo RINUDO (2006) a quitina é extraída industrialmente das conchas de crustáceos por tratamento ácido, para dissolver o carbonato de cálcio(II), seguida pela extração alcalina para solubilizar proteínas. No entanto, a quitina possui baixa solubilidade em meio aquoso, sendo necessária à utilização de seus derivados. O derivado mais importante da quitina é a quitosana, que também foi utilizado neste trabalho de tese.

A quitosana (Figura 2) é um poliaminossacarídeo, obtido por vias químicas ou por hidrólise enzimática na presença da enzima quitina desacetilase. Quimicamente, este composto é obtido pela desacetilação parcial do polímero 2-*N*-acetilglucosamina (quitina), quando este é dissolvido em ácido acético diluído, sendo a quitosana precipitada na forma de sal, por soluções aquosas de NaOH ou NH₄OH. A quitosana também é naturalmente encontrada nas paredes das células de alguns fungos e no exoesqueleto de crustáceos (MOURYA *et al.*, 2008; CRINI e BADOT, 2006; RINUDO, 2006).

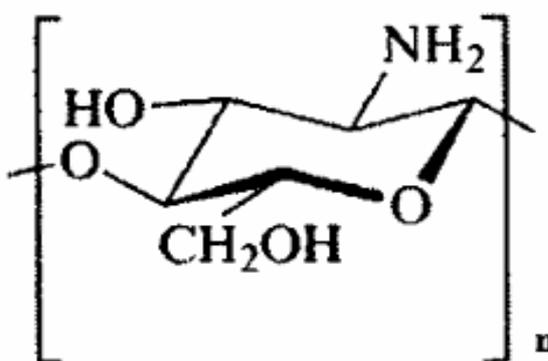


Figura 2. Estrutura da unidade monomérica da quitosana {poli[β -(1,4)-2-amino-2-desoxi-*D*-glucopiranoose]} (RINUDO, 2006).

As propriedades da quitosana têm grande importância para entender os mecanismos de adsorção de íons metálicos e sua utilização para diferentes aplicações. O grau de desacetilação (DA) e a cristalinidade são as características mais importantes da quitosana, porque regulam a

dilatação e a difusibilidade (capacidade de permeação) e influenciam nas propriedades físico-químicas deste biopolímero, tais como a solubilidade em meio aquoso e na capacidade de formar complexos metálicos através dos grupos amino e hidroxila (CRINI e BADOT, 2006; RINUDO, 2006).

A quitosana é caracterizada pelo elevado índice de nitrogênio (em torno de 7 %) e pela baixa porosidade, o que acarreta limitações difusionais nos mecanismos de adsorção, podendo apresentar redução na capacidade de adsorção com o aumento do tamanho da partícula. Isto faz com que a quitosana em pó seja capaz de adsorver maior quantidade de íons (420 mg/g de íons Cr^{III}) do que na sua forma fibrosa (92 mg/g de íons Cr^{III}). Para aumentar a capacidade de adsorção da quitosana pode-se modificar a estrutura do biopolímero por substituições químicas (tais como, os derivados de reações intercadeia ou das interações com outros polímeros) ou via modificações físicas, tais como a formação de gel ou pulverização (KARTAL e IMAMUR, 2007; CRINI e BADOT, 2006; BAILEY *et al.*, 1999).

O pH tem uma importância decisiva no mecanismo de adsorção de íons pela quitosana. Este biopolímero é solúvel em meio ácido ($\text{pH} < 5$), sendo que sua dissolução neste meio ocorre através da protonação do grupamento amina, um dos possíveis sítios de coordenação presentes na estrutura da quitosana. Uma vez que o íon solúvel (R-NH_3^+), formado durante a adição de ácido na solubilização da quitosana, é neutralizado em soluções com valores de pH superiores a 6, a partir deste valor de pH, pode-se encontrar em solução maior quantidade de complexos quitosana-íons metálicos (PAULINO *et al.*, 2008; CRINI e BADOT, 2006; RAMANI e SABHARWAL, 2006; RINUDO, 2006). Adicionalmente, a solubilização em meio ácido poderia elevar o potencial de utilização da quitosana em tratamentos de efluentes, pois a modificação rápida nos valores de pH poderia facilitar a retirada dos íons metálicos presentes na solução por precipitação. Por exemplo, ao tornar-se o pH da solução ácido, poder-se-ia interferir na capacidade de troca iônica das formas protonada e desprotonada dos sítios presentes na estrutura da quitosana, favorecendo a coordenação dos íons; enquanto que, um pH básico ($\text{pH} > 5$), possibilitaria a retirada do complexo quitosana-íon metálico por floculação (GAMAGE e SHAHIDI, 2007).

Nas referências encontradas sobre o mecanismo de coordenação dos íons metálicos pela quitosana (TRIMUKHE e VARMA, 2008; QU *et al.*, 2007; CRINI e BADOT, 2006; RINUDO, 2006), o grupo $-\text{NH}_2$ ligado ao carbono 2 (C-2) tem sido relatado como sítio de complexação. Entretanto, outros grupos, tais como, a hidroxila ligada ao carbono 6 (C-6), também podem participar na coordenação. Por se tratar de um carbono primário mais exposto

na estrutura polimérica, a hidroxila ligada ao C-6 possui maior capacidade de desprotonação do que aquelas ligadas aos outros carbonos da estrutura da quitosana. Além disso, pode-se ter a interação conjunta dos sítios vicinais -NH_2 (C-2) e -OH (C-3) presentes na quitosana, quelando o íon metálico presente na solução. Essas possibilidades são esperadas, uma vez que, para o caso da CMC, os principais sítios de complexação (-COOH e -OH) tiveram seu papel comprovado com íons metálicos (Cu^{II} , Co^{II} , Al^{III} , VO^{2+} , Fe^{III} , Zn^{II} e Mn^{II}), como pôde ser verificado em trabalhos anteriores (FRANCO *et al.*, 2007; FRANCO e MERCÊ, 2006; FRANCO, 2004; PICCIANI, 2004).

Além dos fatores já citados acima, a capacidade de adsorção dos biopolímeros é dependente de outros parâmetros. Em especial para a quitosana, os fatores mais importantes são: i) a origem e a natureza da quitosana, tais como: sua natureza química e grupos funcionais; ii) as condições de ativação do biopolímero (tratamento físico, modificações químicas); iii) a influência das variáveis do processo, tais como: tempo de contato, concentração inicial do íon metálico, dosagem do biopolímero e velocidade de agitação; e finalmente, iv) as condições da solução, força iônica, temperatura e a presença de impurezas, além do pH (CRINI e BADOT, 2006).

As aplicações da quitosana e de seus derivados estão embasadas na habilidade de coordenar fortemente com íons metálicos, devido à: a) alta hidrofilicidade, em decorrência ao seu grande número de hidroxilas, b) um grande número de grupos -NH_2 ativos quimicamente e c) flexibilidade da cadeia polimérica. Estas características, ao lado da facilidade de aquisição a partir de fontes naturais e renováveis, têm sido estudadas em vários trabalhos (MOURYA *et al.*, 2008; CRINI e BADOT, 2006; RINUDO, 2006).

Recentemente tem sido observado um maior interesse na utilização industrial da quitosana, incentivando a pesquisa sobre as suas aplicações em diversos campos, abrangendo desde material médico para sistemas de liberação de drogas e pele artificial, biossensores, espessante para cosméticos, alimentos e aditivos nutricionais, fibra e película funcional, até materiais para o tratamento de água (TRIMUKHE e VARMA, 2008; RINUDO, 2006; BAILEY *et al.*, 1999). No tratamento de água, pode-se utilizar a quitosana como agente floculante, agindo no clareamento de água (potável ou em piscinas), na remoção de íons metálicos, na eliminação de polímeros sintéticos e para diminuir odores (RINUDO, 2006; CRINI e BADOT, 2006). A quitosana é um coagulante natural e tem ação comparada aos coagulantes comerciais, tais como o sulfato de alumínio e a polietilenoimina, na remoção de clorofenóis em solução aquosa (ZENG *et al.*, 2008).

Vários estudos relatam as aplicações da quitosana e suas misturas com outros polímeros. Um estudo encontrado na literatura (WEBSTER *et al.*, 2007) apresentou a caracterização por espectroscopia de ressonância magnética no estado sólido, difratometria de raios X de pó, espectroscopia de emissão atômica com acoplamento de plasma induzido e espectroscopia de absorção no infravermelho, dos complexos metálicos (Cr^{VI} , Mn^{II} , Fe^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} e Zn^{II}) de um derivado de reação de inter cruzamento entre a quitosana e o glutaraldeído, para verificar a interação entre o íon e o nitrogênio do carbono 2 (C-2), nos complexos formados. Cálculos teóricos da razão íon metálico-polímero, a aproximação das cargas no nitrogênio das aminas, presentes tanto na estrutura da quitosana, quanto do novo composto (na forma imino), e a afinidade ao próton entre o grupamento hidroxila do polímero e o grupo amino/imino foram também reportados. O modelo proposto, para a quitosana e para os complexos quitosana-glutaraldeído, foi o de uma hélice enrolada formada por duas cadeias de quitosana, e descreve como o íon adsorvido interage com as hidroxilas vizinhas ao seu sítio de ligação. Os resultados obtidos nos cálculos teóricos dos mecanismos de adsorção dos íons metálicos para ambos os polímeros indicaram que a adsorção foi maior no complexo quitosana-glutaraldeído do que nas suas superfícies separadas. No entanto, os ensaios de adsorção, demonstraram que a utilização do derivado quitosana-glutaraldeído, resultou na diminuição na adsorção dos íons metálicos (entre 25 a 80 %).

No estudo de VASCONCELOS *et al.* (2008) foi obtido um derivado da quitosana usando-se o *N-N'*-[bis(2-hidroxi-3-formil-5-metilbenzil-dimetil)]-etilenodiamina na reação de inter cruzamento. As modificações químicas foram analisadas por espectroscopia Raman e análise termogravimétrica. O novo material foi usado para complexar íons Cu^{II} em solução aquosa. Os resultados demonstraram que a adsorção de íons Cu^{II} pelo novo derivado depende do pH da solução, com a capacidade máxima em pH próximo ao 6. Os dados do equilíbrio de adsorção revelaram a capacidade máxima de saturação para a monocamada foi de 113,6 mg de íons Cu^{II} por grama do novo material adsorvente (1,79 mmol/g), superior a capacidade máxima da quitosana pura (91 mg/g).

Em um estudo recente (GAMAGE e SHAHIDI, 2007), foi observada a utilização de diferentes variedades de quitosana, obtidas pela desacetilação da quitina isolada de resíduos do processamento de caranguejos, com variados tempos de reação de desacetilação (Tipo 1, 20 h, Tipo 2, 10 h e o Tipo 3, 4 h). Foi estudada a capacidade de complexação destas quitosanas com íons metálicos divalentes (Fe^{II} , Mn^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} , As^{II} , Mo^{II} , Pb^{II} , Hg^{II} e Zn^{II}) em amostras de águas residuais da mineração de zinco. A capacidade de adsorção dos

íons contidos nos efluentes pelos diferentes tipos de quitosanas foi determinada por espectroscopia de emissão atômica com fonte de plasma de argônio induzido com detecção por espectroscopia de massa, em diferentes valores de pH (5, 6 e 7). As quitosanas serviram como agente efetivo de coagulação na remoção das proteínas de águas residuais, a quitosana do Tipo 1, apresentou os melhores resultados, uma vez que demonstrou melhor habilidade de floculação do que os outros tipos estudados. Já para a remoção dos íons metálicos de efluentes industriais, especialmente em pH 7, o mercúrio(II) foi o íon que apresentou melhores resultados para os três tipos de quitosanas nos valores de pH estudados, ao serem utilizadas como preenchimento na coluna de separação, resultando em uma retirada deste íon das soluções superior a 97%. Os autores também conseguiram recuperar até 97% dos íons presentes em solução, ao eluir 10 mL EDTA (0,1 mol/L) para retirar os íons complexados na coluna de quitosana, uma vez que os complexos formados são altamente estáveis.

PAULINO *et al.* (2008) utilizaram a quitosana obtida da crisálida do bicho da seda para remediar os íons Pb^{II} , Cu^{II} e Fe^{III} de efluentes da indústria de baterias. A quitosana obtida foi caracterizada por espectroscopia de ressonância magnética de hidrogênio e por difração de raios X. Foi investigado o melhor tempo de desacetilação para a remoção dos íons Pb^{II} e Cu^{II} , através de experimentos de adsorção. O melhor tempo de desacetilação foi de 180 minutos para os íons Cu^{II} (92% de desacetilação) e 90 minutos para os íons Pb^{II} (80% desacetilação). A capacidade máxima de adsorção obtida foi de 1,6 mmol/g para o íon Pb^{II} e de 0,4247 mmol/g, para o íon Cu^{II} , em pH 5, utilizando-se partículas entre 300 até 425 μm , na temperatura de 20 °C e com o tempo de contato de 24h. Os resultados obtidos foram avaliados pelas isotermas de Langmuir e de Freundlich (utilizada para obter a capacidade máxima de adsorção). A isoterma de Langmuir é válida nos sistemas da adsorção homogêneos e de monocamada, dentro de uma superfície com um número finito de sítios idênticos (WANG *et al.* 2008), e a de Freundlich, utiliza um modelo empírico baseado na adsorção em superfícies heterogêneas (ATKINS, 1998). Um experimento foi realizado com a coluna empacotada com o derivado da quitosana para remover íons metálicos (Pb^{II} , Cu^{II} e Fe^{III}) do efluente da indústria de baterias, sendo que seus resultados demonstraram que a remoção dos íons foi superior a 90% em pH 5 e tempo de contato superior a 13 h.

Nos estudos de VIJAYA *et al.* (2008) foi investigada a remoção de íons Ni^{II} de soluções aquosas, através da adsorção em biopolímeros, tais como o alginato de cálcio, quitosana revestida com alginato de cálcio e da quitosana revestida com sílica. Os biopolímeros foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho com transformada de

Fourier, microscopia eletrônica de varredura e análise termogravimétrica. Experimentos de adsorção e ensaios de equilíbrio foram realizados com técnicas de coluna de fluxo. Os resultados obtidos demonstraram que a extensão da adsorção foi função do pH da solução, do tempo de contato, da concentração do biopolímero e da quantidade do adsorvente. O pH ótimo foi 5. Os dados dos equilíbrios de adsorção de íons Ni^{II} e dos biopolímeros adsorventes foram investigados pelas isothermas de Freundlich e de Langmuir (WANG *et al.*, 2008; ATKINS, 1998), sendo obtida cinética de pseudo-segunda ordem (possuem a somatória das ordens individuais das moléculas envolvidas na reação, próxima a 2) (ATKINS, 1998). A capacidade máxima de adsorção encontrada para monocamada dos biopolímeros foi de 310 mg/g para o alginato de cálcio, 222,2 mg/g para a quitosana revestida com alginato de cálcio e 254,3 mg/g para a quitosana revestida com sílica. Além disso, os autores conseguiram regenerar os íons Ni^{II} dos biopolímeros usando EDTA (0,1 mol/L).

Foram encontrados em literatura dois trabalhos (RODRIGUES *et al.*, 2008; WANG *et al.*, 2007) que relatam a utilização da quitosana e de seus derivados no tratamento de efluentes de indústrias de papel. No trabalho de WANG *et al.* (2007), um processo de coagulação–floculação foi usado para tratar o resíduo de indústrias de reciclagem de papel, utilizando-se AlCl_3 como coagulante e um derivado da quitosana, [cloreto de poli(2-metacrilóiloxietil) trimetil amônio], como floculante. Para otimizar o processo de tratamento, foi utilizada a metodologia de superfície de resposta para análise dos dados experimentais, utilizando o modelo de teste estatístico de Fisher para análise de variância, visando a obtenção dos parâmetros que poderiam minimizar a turbidez e o índice de volume de lodo. Foram avaliados os efeitos e interações de três fatores na eficiência do tratamento: a dosagem do coagulante, a dosagem do floculante e o pH. Sendo obtidos os melhores resultados com a utilização de 759 mg/L de agente coagulante (AlCl_3), 22,3 mg/L de agente floculante (derivado da quitosana), no pH 5,4.

No trabalho de RODRIGUES *et al.* (2008) foi investigado o tratamento combinado do efluente de pós-branqueamento da celulose e da indústria de papel. Primeiro, os autores submeteram o efluente ao tratamento de coagulação–floculação, aplicando FeCl_3 como coagulante e usaram a quitosana como um auxiliar. Na seqüência, a fase solúvel obtida foi tratada com o sistema fotoelétrico UV/ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, usando lâmpadas de mercúrio. As condições ótimas experimentais escolhidas foram: pH 6, 80 mg/L de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 50 mg/L de quitosana para a primeira fase, e para a fotocatalise, pH 3 em 0,50 g/L de TiO_2 e 10 mmol/L de H_2O_2 . O valor da demanda química de oxigênio (DQO) na amostra *in natura* foi

de 1303 mg/L, e depois do tratamento foi de 545 mg/L (sem quitosana) e 516 mg/L (com quitosana). Houve diminuição da turbidez (de 10 FTU para 2,5, sem quitosana, e 1,1 FTU, com quitosana) e na concentração de nitrogênio orgânico e inorgânico depois da coagulação. A DQO das amostras após a fotocatalise, foi de 344 mg/L (UV/H₂O₂), 326 mg/L (UV/TiO₂) e de 246 mg/L (UV/ TiO₂/ H₂O₂).

Nos estudos de HAKIM *et al.* (2008), foi utilizado um derivado da quitosana funcionalizada com treonina (via intercruzamento), como resina para coletar e concentrar os íons Mo^{VI}, V^V e Cu^{II}, em amostras de águas dos rios Zasu e Asahi da cidade de Okayama, no Japão (águas ambientais) com determinação por espectroscopia de emissão atômica com fonte de plasma de argônio induzido com detecção por espectroscopia de massa (ICP-AES). A resina sintetizada demonstrou boa capacidade de adsorção para traços de Mo^{VI}, V^V e Cu^{II}, possibilitando uma recuperação entre 90 a 100% dos íons, empregando soluções de HNO₃ em concentração 2 mol/L como eluente. Uma mini-coluna empacotada com este derivado da quitosana foi instalada em um sistema de pré-tratamento controlado por computador para coletar e concentrar os íons metálicos com a mini-coluna e determinar as concentrações dos íons metálicos por ICP-AES. Os parâmetros experimentais obtidos demonstraram que ocorreu uma elevação na sensibilidade do sistema otimizado, e o limite de detecção ficou abaixo de partes por bilhão (sub-ppb). O método proposto demonstrou que efeitos de matriz comuns, como por exemplo, a presença de interferentes nas amostras ambientais (tais como, a presença dos íons Fe^{III}, Ca^{II}, entre outros), que podem competir com os sítios de ligação do agente remediante, ou mesmo a presença de ácidos húmicos comum em amostras de águas naturais, os quais podem ligar-se aos íons metálicos em estudo, em detrimento do agente remediante, não interferiram na determinação.

1.2 AS ZEÓLITAS E SUA UTILIZAÇÃO COMO AGENTES DE COMPLEXAÇÃO

As zeólitas compreendem uma série de aluminossilicatos cristalinos com armação estrutural incluindo cavidades ocupadas por cátions grandes e moléculas de água, ambos tendo considerável liberdade de movimento, permitindo troca iônica e desidratação reversível. As zeólitas podem ser encontradas associadas ao vidro vulcânico (zeólitas naturais) ou podem ser sintetizadas por processos de ativação de uma ampla série de materiais, em especial cinzas, contendo elevados índices de silício e alumínio (zeólitas sintéticas). Entre os processos

de ativação, encontra-se o processo hidrotérmico, no qual são dissolvidas cinzas em soluções alcalinas (NaOH ou KOH), seguida pela precipitação das zeólitas contendo baixos índices de silicatos de sódio e potássio (Querol *et al.*, 2002) e grande capacidade de adsorção.

A estrutura das zeólitas (Figura 3) é formada por uma infinita rede tetraédrica dos aluminossilicatos, tendo o átomo de oxigênio no vértice compartilhado por dois ou mais tetraedros. Os tetraedros são interconectados em uma estrutura cristalina, formando uma rede tridimensional, capaz de permitir a permeação de íons, fornecendo sítios para troca iônica (FUNGARO e IZIDORO, 2006; QUEROL *et al.*, 2002).

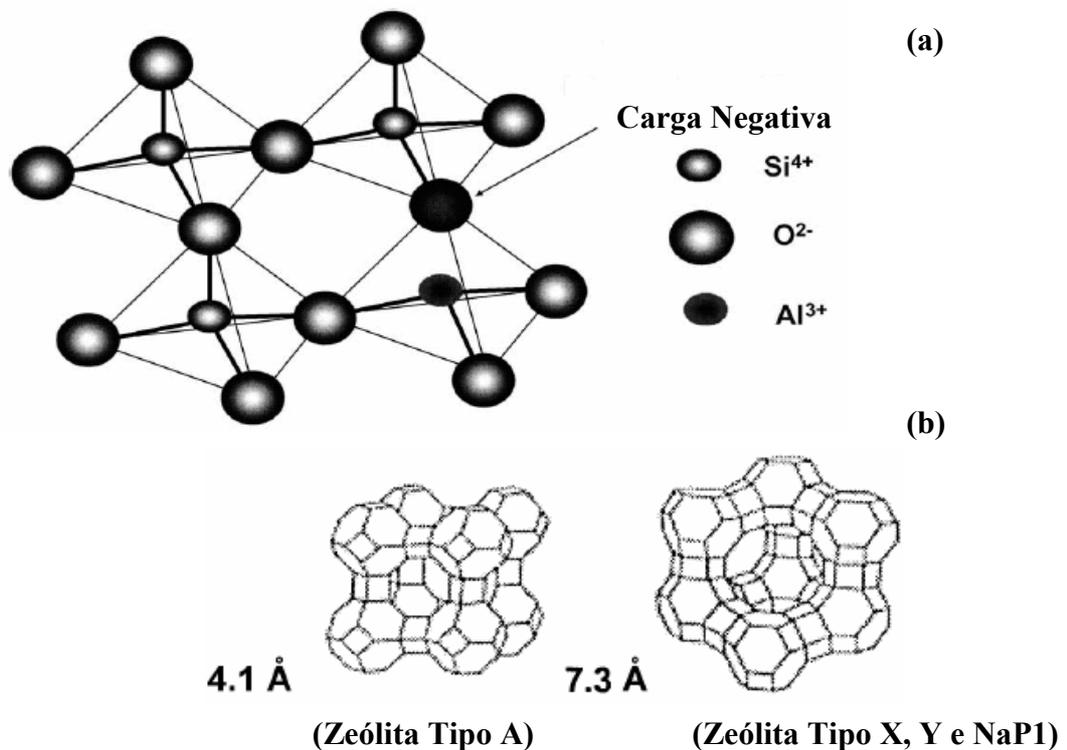


Figura 3. Estrutura idealizada da rede tetraédrica das zeólitas (a), e os diâmetros dos canais presentes na estrutura de dois tipos de zeólitas (b) (QUEROL, *et al.*, 2002).

Neste trabalho a zeólita utilizada foi a NaP1(Na₆Al₆Si₁₀O₃₂•12H₂O), na qual estão presentes resíduos de quartzo, mulita e traços de hidroxissodalita, obtida pelo processo de ativação hidrotérmica alcalino de resíduos de carvão mineral (cinza ou fuligem). A estrutura cristalográfica da zeólita obtida foi caracterizada por difração de raios X, e o resultado obtido comparado aos resultados de difração obtidos por outros autores (FUNGARO e IZIDORO, 2006; QUEROL *et al.*, 2002) utilizando o mesmo procedimento de obtenção.

A cinza de carvão mineral é o subproduto da combustão de carvão em diversas indústrias e é constituída basicamente de sílica e alumina (FUNGARO e SILVA, 2002). Sua grande produção criou interesses sérios em sua eliminação e diversas investigações foram realizadas a fim de tentar explorar este material de uma maneira economicamente vantajosa. Entre as diversas aplicações para reduzir a quantidade de resíduos industriais, a cinza de fuligem do carvão pode ser usada na remediação do solo na forma de zeólitas, que pode ser obtida por tratamento hidrotérmico em meio alcalino da cinza do carvão. O conteúdo de zeólitas obtido no tratamento hidrotérmico pode variar de 20% até 75%, dependendo das condições da reação de ativação (FUNGARO e IZIDORO, 2006; QUEROL *et al.*, 2006; FUNGARO e SILVA, 2002; QUEROL *et al.*, 2002).

O material zeolítico (ou zeólitas sintéticas) pode ser utilizado como adsorvente de baixo custo principalmente devido a sua capacidade de troca catiônica, que se situa na faixa de 100 a 396 mmol/100 g. A capacidade de troca catiônica é a quantidade de íons, que as zeólitas podem adsorver e trocar. A capacidade de adsorção das zeólitas é resultante da sua elevada área superficial (em torno de 1000 m²) e de sua carga líquida negativa nos canais de sua estrutura que atrai cátions (os de metais pesados, por exemplo). É uma das propriedades mais importantes resultante do desequilíbrio das cargas elétricas na estrutura cristalina. O uso das zeólitas depende da capacidade de troca catiônica; uma vez que, é inerente de cada material, bem como sua seletividade. Essas características podem ser controladas por fatores tais como pH e temperatura (FUNGARO e IZIDORO, 2006; KITTUR *et al.*, 2005).

As zeólitas podem ser adicionadas ao solo contaminado por íons de metais pesados para reduzir a mobilidade dos íons, agindo como material para troca iônica ou causando a precipitação dos hidróxidos deste íon sobre suas superfícies externas. A utilização das zeólitas como adsorvente de baixo custo é uma alternativa efetiva à precipitação química para a remoção de íons metálicos de águas e efluentes industriais (QUEROL *et al.*, 2006).

As vantagens do uso de zeólitas obtidas a partir das cinzas de carvão mineral são: (1) é sintetizada a partir de resíduo abundante e tem um baixo custo, se comparada às resinas poliméricas trocadoras de íons disponíveis comercialmente; (2) o reagente usado na síntese pode ser reaproveitado; (3) as zeólitas podem ser regeneradas com NaCl; (4) o íon pode ser recuperado, quando ocorre a precipitação dos hidróxidos deste íon metálico sobre suas superfícies externas; (5) as estruturas das zeólitas confere seletividade por tamanho, forma e carga, para um grande número de íons metálicos; e (6) finalmente, sua estabilidade térmica e resistência à radiação é alta (FUNGARO e SILVA, 2002).

Entre as desvantagens da utilização de zeólitas puras, e que justificam a pesquisa de sua utilização em misturas, está a dificuldade em se utilizar material finamente particulado (com maior capacidade de adsorção) em reatores de leitos fluidizados para o tratamento de efluente. Nesses reatores o agente remediante é fixado e o efluente escoado de maneira que o contato agente remediante/efluente possibilite a remoção dos íons metálicos. A utilização de materiais finamente particulados poderia acarretar no arraste de parte das partículas juntamente com o fluxo do efluente, resultando em perda de eficiência no processo de remediação e no entupimento do sistema de escoamento (FUNGARO e IZIDORO, 2006).

Outra desvantagem é que a presença de íons metálicos, tais como o íon Fe^{III} ou de seus hidróxidos em solução, os quais poderiam impedir a passagem de outros íons nos espaços intersticiais presentes na estrutura das zeólitas, impossibilitando seu uso na remediação (TERZANO *et al.*, 2007). Além disso, para uma utilização mais eficaz das zeólitas há a necessidade de flotação das zeólitas complexadas aos íons, para retirar da solução o material zeolítico complexado. Entre os materiais flocculantes utilizados para flotação das zeólitas complexadas, estão: o sulfato de alumínio (LUNA *et al.*, 2007), a polietilenoimina (ZENG *et al.*, 2008) e surfactantes catiônicos [por exemplo, a dodecilamina, (MATIS *et al.*, 2004)], com elevação dos custos do tratamento. Outros fatores a serem considerados como desfavoráveis à utilização das zeólitas puras são:

1) a baixa possibilidade de reutilização dos resíduos obtidos pela utilização das zeólitas puras na remedição de metais, tendo em vista que, após a remediação, o complexo obtido é altamente estável, sendo descartado em depósitos públicos como resíduo atóxico (IZQUERDO *et al.*, 2008), contribuindo para a diminuição da vida útil dos aterros sanitários;

2) a baixa capacidade de adsorção das zeólitas em valores de pH ácido (pH de efluentes industriais), nos quais ocorre maior competição entre os íons metálicos em solução e os íons hidrogênio, nos sítios de complexação das zeólitas, diminuindo a sua eficiência na remediação. Além disso, pode ocorrer o colapso das estruturas das zeólitas em soluções ácidas (AGUIAR e NOVAES, 2002);

3) devido à baixa seletividade dos sítios de complexação das zeólitas, quando comparado aos sítios de complexação dos biopolímeros, pode haver competição pelos sítios de complexação por outros íons metálicos em solução, mesmo aqueles que não são tóxicos, afetando a capacidade de remoção das zeólitas (QUEROL *et al.*, 2002);

4) as zeólitas não podem ser empregadas em soluções muito concentradas, visto que foi observado em literatura nos estudos de AGUIAR e NOVAES (2002) uma redução na

eficiência do processo de remoção com o aumento da concentração do íon. Enquanto que os biopolímeros, como por exemplo, a quitosana, apresentam uma relação linear entre a elevação da concentração de íons metálicos (em especial para os íons Cu^{II}) em solução e sua capacidade de adsorção (VASCONCELOS *et al.*, 2008).

Tendo em vista estas desvantagens na utilização de zeólitas, diversos autores (KITTUR *et al.*, 2005; WU *et al.*, 2007; YUAN *et al.*, 2007; MATIS *et al.*, 2004) têm estudado maneiras de melhorar o desempenho na utilização deste material na remediação. Uma das propostas para a melhoria do desempenho seria a incorporação de zeólitas em biopolímeros (impregnação dos biopolímeros), onde elas atuariam como enchimento poroso nas estruturas densas dos biopolímeros. Esse procedimento poderia melhorar o desempenho no tratamento de íons metálicos, devido aos efeitos combinados do aumento da flexibilidade da cadeia polimérica e da ação de permeação molecular (elevação nas taxas de difusão dos biopolímeros) (QU *et al.*, 2007; QUEROL *et al.*, 2006; KITTUR *et al.*, 2005). Além disso, as zeólitas têm boa resistência mecânica, estabilidade térmica e química; assim, as estruturas poliméricas incorporadas com estes materiais podem ser usadas em diferentes circunstâncias operacionais (KITTUR *et al.*, 2005; FUNGARO e SILVA, 2002).

WANG *et al.* (2008) relataram a incorporação de zeólitas (tipos 3A, 4A, 5A, 13X, mordenita e a zeólita comercial HZSM-5) em matrizes de quitosana para fabricar membranas utilizadas em células para produção de combustíveis (metanol). Os materiais obtidos foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e análise termogravimétrica. Os autores observaram que, devido à presença de ligações de hidrogênio entre a quitosana e as zeólitas, as membranas apresentaram boa estabilidade térmica e mecânica. As características do volume livre foram investigadas por espectroscopia de aniquilação de vida média de pósitrons [em inglês, analysis by positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS)], sendo observado que a incorporação de zeólitas hidrofílicas (as zeólitas dos tipos 3A, 4A, 5A, 13X) pode aumentar o tamanho da cavidade (volume livre), enquanto que, a incorporação de zeólitas hidrofóbicas (mordenita e HZSM-5) diminui o tamanho da cavidade e conseqüentemente, o volume livre. Foram realizados ensaios de permeabilidade do metanol, de retirada de água/metanol e de dilatação, que demonstraram que o desempenho da membrana depende do tamanho dos poros das zeólitas, de sua quantidade e da natureza hidrofílica ou hidrofóbica. O aumento da hidrofílicidade aumenta a permeação do metanol; além disso, os resultados dos

ensaios de difusão demonstraram que o material analisado apresentou permeação maior do que a membrana comercial Nafton®.

A utilização de biopolímeros puros (CMC e quitosana) e dos biopolímeros impregnados com zeólita NaP1 é a alternativa que está sendo proposta neste trabalho para o tratamento de efluentes da indústria de aço inoxidável, uma vez que os biopolímeros possibilitam a utilização de reatores e de leitos fluidizados para o tratamento de efluente e apresentam boa capacidade de adsorção com diversos íons metálicos (TRIMUKHE e VARMA, 2008; CRINI e BADOT, 2006; RINUDO, 2006; LII *et al.*, 2002).

Outro fator a ser considerado, é a possibilidade de redução nos custos do tratamento de efluentes industriais, uma vez que ao se utilizar a quitosana (floculante natural), não seria necessário o uso de outros agentes de floculação e de coagulação. Além disso, o uso dos biopolímeros impregnados com zeólita NaP1 proporcionaria a elevação na capacidade de adsorção das zeólitas, bem como sua utilização em processos de tratamento em faixas operacionais superiores aquelas utilizadas nos trabalhos encontrados em literatura para a zeólita pura. Por exemplo, enquanto que a capacidade de adsorção das zeólitas para os íons Cr^{III} é de 26 mg/g, a capacidade de adsorção da quitosana é de 420 mg/g do mesmo íon, ou seja, mais de 16 vezes superior.

1.3 EFLUENTES INDUSTRIAIS DO AÇO INOXIDÁVEL

Aço é uma liga metálica de múltiplas aplicações industriais, cujo principal componente é o ferro, na qual entram quantidades variáveis de carbono. Teores elevados de carbono comprometem a soldabilidade da liga e diminuem a resistência à corrosão atmosférica, sendo que o teor de carbono é usualmente limitado a 0,20 %, nos aços resistentes à corrosão atmosférica. Aços inoxidáveis contêm, além de Fe^{III} , Cr^{III} (0,50-11,50 %), Ni^{II} (0,04-15,0 %), Mo^{VI} (0,95 %), pequenas quantidades de outros elementos residuais, como enxofre, silício e fósforo, formando um aço mais resistente à corrosão localizada (DIAS, 1998; WALTER, 1989). Os íons metálicos presentes no aço inox formam uma camada de óxidos sobre o aço após sua laminação, a qual deve ser removida por decapagem através de ácidos para evitar danos à lâmina de aço nos processos subseqüentes, produzindo águas residuais contendo resíduos ácidos (nitríco e fluorídrico) e metálicos (SCHMIDT *et al.*, 2007).

Os íons metálicos presentes nas águas de lavagem do aço inoxidável têm quantidades altas o suficiente para serem tóxicos quando lançados sem tratamento no meio ambiente (DIAS, 1998; WALTER, 1989). A composição das águas de lavagem pode mudar de uma indústria para outra, tendo-se como exemplo, a seguinte, que contém aproximadamente: 1 g/L Fe^{III} , 0,14 g/L Cr^{III} , 0,07 g/L Ni^{II} , 0,05 g/L Mo^{VI} e 2 g/L HNO_3 e 1 g/L HF (WANG *et al.*, 2008; SCHMIDT *et al.*, 2007).

A produção de aço é um indicativo do desenvolvimento econômico de um país e cresce proporcionalmente à construção de edifícios, execução de obras públicas, instalação de meios de comunicação e produção de equipamentos (DIAS, 1998; WALTER, 1989). A produção mundial de aço inoxidável atingiu 27,6 bilhões de toneladas em 2007, tendo ocorrido um crescimento no consumo de aço de 18% em relação a 2006, com o Brasil participando com 410 milhões de toneladas e movimentado cerca de US\$ 3,5 bilhões por ano.

O consumo no país ainda é considerado baixo se comparado com a média mundial, no entanto para o ano de 2008, está sendo esperada uma elevação no consumo de aço inoxidável em torno de 10%, em relação ao consumo observado em 2007, com conseqüente elevação nos volumes dos seus efluentes (INSTITUTO BRASILEIRO DE SIDERURGIA, 2008; <http://www.revistafatorbrasil.com.br>, acesso em 29/08/08). Portanto, este é um processo com um potencial elevado de produção de efluentes, que necessitam de tratamento prévio, antes de serem descartados no ambiente, sendo o foco de investimentos (US\$ 184 milhões, entre os anos de 2005 e 2010) em estações de tratamento, pesquisas para reutilização de água no sistema de produção e em programas de treinamento e de educação ambiental (INSTITUTO BRASILEIRO DE SIDERURGIA, 2008).

A indústria do aço inoxidável possui pólos industriais (tais como, ArcelorMittal Inox Brasil, Grupo Gerdal e Villares Metais), que geram grandes quantidades de resíduos. O consumo estimado é de 10 m³ de água por tonelada de aço produzida, com a seguinte distribuição percentual no processo de produção do aço: resfriamento sem contato (56%), processos e atividades afins (43%), no uso sanitário e outros usos (1%). Em torno de 94% da água utilizada no processo é recirculada no sistema de produção, em especial no sistema de refrigeração dos equipamentos (fornos e alguns acessórios) e 6% descartada como efluentes industriais, correspondendo aos 326 milhões de m³ de efluentes produzidos em 2007 (INSTITUTO BRASILEIRO DE SIDERURGIA, 2008, DIAS, 2005; BRAILE e CAVALCANTI, 1993).

Efluentes industriais, como a água de lavagem da indústria de aços inoxidáveis, podem ser definidos como a descarga de poluentes (em seu estado natural, parcialmente tratados ou completamente tratados) no meio ambiente, os quais podem conferir à água características, tais como: cor, odor, sabor, atividade tóxica ou patogênica. A maior parte dos efluentes industriais perigosos após tratamento prévio é disposta no solo, principalmente porque essa opção é o método mais barato de se gerenciar efluentes.

Os efluentes industriais se não forem tratados adequadamente, podem modificar as condições hidrológicas e contribuir para a poluição de recursos hídricos e de mananciais, em especial de aquíferos subterrâneos. Seus principais componentes são ácidos, materiais sólidos suspensos e íons metálicos. Os efluentes provenientes de indústrias de acabamento de metais contêm óleos, cianeto, cromo e outros metais pesados (tais como chumbo, cádmio e mercúrio), que necessitam de pré-tratamentos, para que ao serem descartados venham a ter as concentrações de substâncias tóxicas compatíveis com a legislação em vigor (PAULINO *et al.*, 2008; VIJAYA *et al.*, 2008; HAMMER e HAMMER, 1996).

Segundo a legislação brasileira em vigor [CONAMA, resolução nº 397 (2008); Ministério da saúde, portaria nº 518/2004], que impõe regulamentações restritas sobre a disposição de resíduos e efluentes industriais, em geral, aqueles efluentes industriais que não são recuperados pelos processos de tratamentos convencionais são segregados em aterros sanitários apropriados, ou colocados no fundo de aquíferos salinos. Esta mesma legislação dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e determina que o lançamento de efluentes específicos para a indústria do aço inoxidável esteja abaixo das seguintes concentrações: para ferro dissolvido (15 mg/L Fe^{III}); cromo: 0,1 mg/L (Cr^{VI}) e 1 mg/L (Cr^{III}); níquel total (2,0 mg/L Ni^{II}). Não há especificação pelo CONAMA para o íon molibdênio(VI), no entanto, a legislação do Estado do Rio Grande do Sul, especifica um teor de máximo em efluentes industriais de 0,5 mg/L (Portaria nº 01/89-SSMA). A indústria é incumbida de realizar o tratamento para que o teor de íons metálicos no efluente esteja dentro destes limites legais.

Nos casos em que o efluente a ser descartado pela indústria estiver fora das especificações regulamentadas pela legislação ambiental em vigor, a indústria terá que tratá-los (pré-tratamento), uma vez que o tratamento final do esgoto urbano é realizado muitas vezes pelo Município, para reduzir as concentrações dos contaminantes tóxicos a um nível mais adequado ao seu descarte, visto que a presença de íons de metais pesados, é tóxica para

muitas formas de vida [CONAMA, resolução nº 397 (2008); PAULINO *et al.*, 2008; VIJAYA *et al.*, 2008].

1.4 OS MÉTODOS DE TRATAMENTO UTILIZADOS PARA REMEDIAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS

Diversas técnicas vêm sendo estudadas para o tratamento de uma ampla faixa de poluentes industriais, em especial nos casos em que os tratamentos de biodegradação tradicionais são pouco eficazes. Entre as técnicas utilizadas destacam-se: a precipitação química, oxidação e redução, filtração por troca iônica, filtração por membranas (eletrodialise, nanofiltração e osmose reversa), evaporação, tratamento eletroquímico, extração por solvente e processos de adsorção em diversos materiais, que permitem a reciclagem de água em processos industriais ou a sua descarga no meio ambiente sem contaminantes (VIJAYA *et al.*, 2008; ARICA e BAYRAMOGLU, 2005). Já o processo de eletrodialise (utilizando a separação de íons pelo efeito de um campo elétrico, através de membranas com seletividade variada), com custo mais elevado, permite a separação seletiva dos íons, tornando possível a sua re-utilização nos processos industriais. Este processo poderia ser utilizado também para regenerar ligantes, tais como a CMC, ao serem utilizadas membranas bipolares (SCHMIDT *et al.*, 2007; ARICA e BAYRAMOGLU, 2005).

No processo de tratamento por precipitação, a maior dificuldade é a precipitação concomitante de diversos íons metálicos, sem que as curvas de solubilidade apresentem coincidências entre as concentrações mínimas. Além disso, deve-se observar também, se as concentrações mínimas obtidas após o tratamento (quando o tratamento ocorre em valor de pH comum aos diversos íons), são inferiores aos limites estabelecidos para o lançamento de efluentes nos corpos receptores ou na rede coletora, de acordo com a legislação (JUNIOR, 2007, GIORDANO, 2004). Este processo apresenta uma eficiência na remoção, entre 90 e 98% , para os íons Cr^{III} (pH 6-9) e de 90 até 97%, para os íons Fe^{III} (pH 9,4), utilizando-se como auxiliares na formação dos hidróxidos os sais $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ou $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, elevando o percentual de remoção dos íons (GIORDANO, 2004; BERNARDO, 1993).

O processo de filtração em membranas é atualmente o processo com maior aplicação industrial, sendo utilizado tanto em reatores de lodo ativado quanto em processos de polimento de efluentes para retenção de microrganismos ou moléculas orgânicas responsáveis

por cor e toxicidade nos efluentes. Nos reatores biológicos são utilizadas as membranas de microfiltração (concentração de flocos biológicos), enquanto que, para o polimento de efluentes, são utilizadas as membranas de ultrafiltração (retenção de microrganismos) e nanofiltração (retenção de microrganismos e de moléculas orgânicas). (JUNIOR, 2007; GIORDANO, 2004; BERNARDO, 1993).

A osmose reversa é o principal processo de tratamento de íons metálicos, envolvendo filtração com membranas, consiste em um meio de separação de sólidos dissolvidos de soluções aquosas pela passagem através do uso de pressão (em torno de 50 psi, com uma velocidade de 10 a 40 galões/m² de membrana) em membranas especiais que são permeáveis apenas à água. Esse tratamento exige a necessidade de um pré-tratamento dos efluentes para o excesso de íons ferro(III) e correção da acidez, com uma eficiência na remoção, para os íons Fe^{III} presentes no efluente, na faixa de 90 até 99%. Além disso, apresentam elevado custo de instalação, operacional e de manutenção, por exemplo, o preço estimado para o m² de membrana está entre 30 a 60 reais, para uma vida útil de 6 a 12 meses (JUNIOR, 2007; GIORDANO, 2004; BERNARDO, 1993; CHANLETT, 1973).

O tratamento de efluente por filtração resina de troca iônica é baseado na fixação em uma superfície sólida contendo grupos funcionais, que permitem a remoção dos íons contidos na solução através de reações químicas por fenômenos de adsorção. Porém, a desvantagem da maioria das resinas comerciais de troca iônica está no fato de elas serem obtidas de derivados de petróleo (de fonte não renovável e não biodegradável), tendo um alto custo de aquisição e de manutenção. No entanto, pode se tornar um processo de tratamento com maior versatilidade, proporcionando a atuação em maiores campos no tratamento de efluentes, ao serem utilizados materiais com menor custo ou derivados de fonte renovável, tais como a CMC e a quitosana (VIJAYA *et al.*, 2008; JUNIOR, 2007; ARICA e BAYRAMOGLU, 2005). A eficiência na remoção de íons Fe^{III}, utilizando-se a filtração por resina de troca iônica, é de 95% (BERNARDO, 1993).

Além disso, os métodos acima citados utilizados na remediação de efluentes industriais removem baixas concentrações dos íons metálicos e são demorados, apresentando, então, limitações de custo e operacionais. Adicionalmente, são, em muitos casos, ineficientes na remoção dos íons metálicos tóxicos, principalmente em concentração dos íons em nível traço e pode gerar problemas secundários (novos rejeitos), sendo o emprego de novos materiais de baixo custo e de fontes renováveis, uma alternativa mais econômica para as indústrias (SCHMIDT *et al.*, 2007; ARICA e BAYRAMOGLU, 2005).

Alguns poucos estudos envolvendo agentes complexantes para remediar corpos aquáticos ou águas residuais que contenham substâncias tóxicas estão relatados na literatura e, especificamente envolvendo o processo de lavagem na produção do aço, o número é ainda menor. Esse processo é a última fase de fabricação dos aços onde se procede a uma etapa de lavagem com água, após o processo de decapagem, para retirar restos dos ácidos e compostos metálicos e seus óxidos (PERCIVAL *et al.*, 1998).

JUANG e WANG (2000) estudaram o processo de complexação e descomplexação em equilíbrio dos íons metálicos pesados (com concentração dos íons conhecida) por EDTA em águas modelo, que simulavam resíduos de efluentes de lavagem de solos contaminados. Na tentativa de reciclar o EDTA utilizado, devido ao seu alto custo (até 25 vezes maior do que a CMC e a quitosana), bem como os íons complexados (Cu^{II} , Pb^{II} , Cd^{II} , Cr^{III} e Zn^{II}) os autores demonstraram a dependência no rendimento do processo de fatores como a concentração dos reagentes, a variação do pH e a força iônica. Este trabalho relata a utilização bem sucedida de processos eletrolíticos na recuperação dos íons, porém sem maiores sucessos na recuperação do EDTA, devido à alta estabilidade dos complexos formados. Além disso, a utilização de resíduos sólidos da agricultura ou de diversos processos industriais no tratamento de efluentes pode resolver problemas na disposição dos resíduos sólidos e agregar valor econômico a materiais, tais como polissacarídeos e seus derivados (CRINI e BADOT, 2006).

Para outros efluentes aquosos industriais não derivados da indústria do aço, a literatura relata trabalhos em que se estudou a remediação de solos e de corpos aquáticos contendo íons de metais pesados, dentre outros poluentes, pela adsorção superficial em biopolímeros e em material zeolítico. Neles, a variação de parâmetros físico-químicos que influenciam o rendimento da adsorção, tais como concentração do íon metálico na solução, a variação da força iônica e pH foram investigados. Os resultados apresentados mostraram que a associação de mais de um agente de remediação ou o uso de processos de remediação subsequentes pode aumentar a eficiência do tratamento (CRINI e BADOT, 2006; RINUDO, 2006; QUEROL *et al.*, 2006; BAILEY *et al.*, 1999).

Métodos de adsorção de íons metálicos em materiais de fonte renovável, tais como resíduos agroindustriais, apresentam um bom desempenho no meio ambiente aquático e possuem baixo custo, sendo indicados para substituir o processo hoje em vigor para o tratamento das águas residuais da indústria do aço inoxidável, uma vez que, a adição de cal

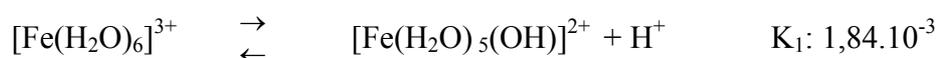
comercial, apenas neutraliza os ácidos nela presentes, porém os íons metálicos dissolvidos são perdidos e os precipitados são descartados após a filtração (DELGADO *et al.*, 2003).

Tendo em vista a necessidade crescente na diminuição dos custos nos tratamentos de efluentes industriais, este trabalho de tese pode dar contribuições importantes na compreensão do mecanismo de interação entre a carboximetilcelulose e a quitosana (*in natura* ou impregnada), visando melhorar a eficiência no processo. As informações obtidas nos processos de adsorção em biopolímeros, além de elevar à eficiência do tratamento, poderiam indicar maneiras para a redução nas etapas do processo, em especial, ao se utilizar a quitosana (floculante natural).

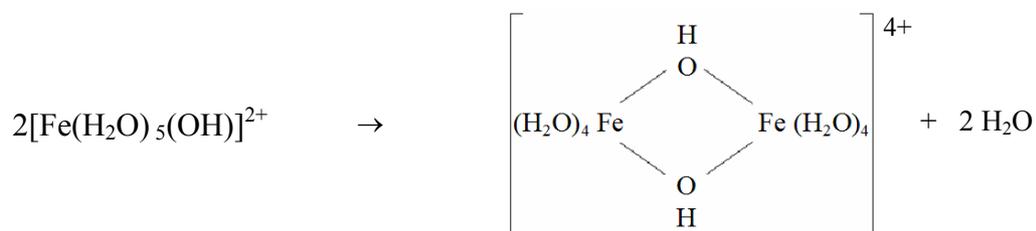
Além disso, o uso dos biopolímeros impregnados com zeólita proporciona a possibilidade de utilização do tratamento em uma maior faixa operacional do que aquelas já estudadas e utilizadas nos trabalhos encontrados na literatura. Tendo-se, apenas, o cuidado em se evitar as condições experimentais que poderiam favorecer a hidrólise dos biopolímeros, tais como: tempo de reação elevado, extremos de pH (soluções muito ácidas ou muito básicas) e temperaturas superiores a 50 °C. Para os valores de pH, por exemplo, os valores ácidos (pH < 2) poderiam induzir a hidrólise ácida da ligação glicosídica, tanto para a CMC quanto para a quitosana, enquanto que, a hidrólise básica (pH > 10), pode ocorrer com maior facilidade para a quitosana (AZEVEDO *et al.*, 2007; SOLOMONS, 1996).

1.5 ÍONS METÁLICOS E SUAS FORMAS

Os íons Fe^{III} presentes em solução aquosa de sais, tais como o nitrato de ferro(III) $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$, tendem a hidrolisar ou formar complexos, como por exemplo, o hexaaquo-complexo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. As espécies presentes em solução são dependentes da concentração e do pH da solução. Por exemplo, em valores de pH inferiores a 1, a única espécie presente é o $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (pK: 3), enquanto que em soluções com valores de pH próximos a 2, começa a hidrólise. Em soluções aquosas com baixas concentrações de íons férricos, o principal equilíbrio é (COTTON e WILKINSON, 1988):

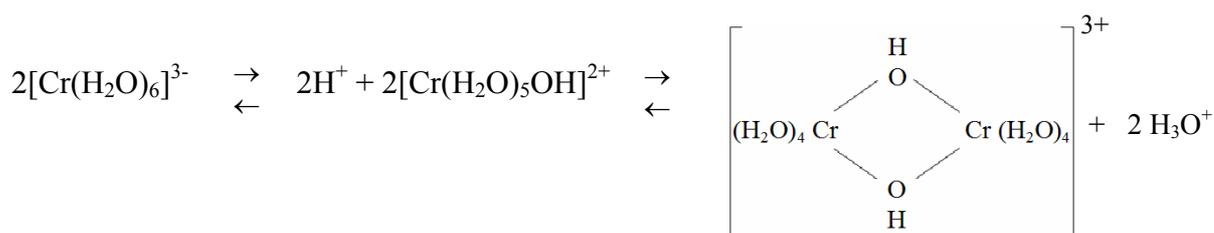


Uma pequena quantidade de $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ pode ser formada, mas a segunda espécie principal é o dímero μ -hidroxo (COTTON e WILKINSON, 1988):



Em valores de pH superiores a 2, espécies insolúveis [tais como α - $\text{FeO}(\text{OH})$ e β - $\text{FeO}(\text{OH})$] são observadas em solução, levando à formação de um precipitado gelatinoso com coloração marrom-avermelhada, na forma do óxido hidratado $[\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n]$, em pH acima de 5 (HERNÁNDEZ *et al.*, 2007; COTTON e WILKINSON, 1988).

O íon Cr^{III} em solução aquosa não precipita seu hidróxido com a adição de base, mas pode precipitar o óxido hidratado $[\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n]$. Pode formar, em solução aquosa, o hexaaquo-complexo $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ em valores de pH ácidos, e em meio alcalino concentrado as possíveis espécies são: o íon $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ e o íon $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$. O íon hexaaquo é ácido ($\text{pK} = 4$) e pode dimerizar por meio da formação de duas ligações em pontes, de acordo como sugerido por COTTON e WILKINSON (1988), pelo equilíbrio abaixo:

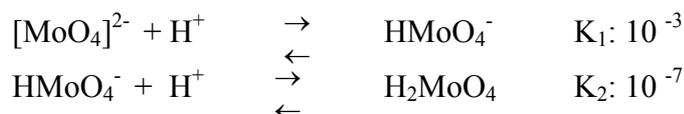


Os íons Cr^{III} formam uma variedade de complexos, com número de coordenação 6 e estruturas octaédricas que são muito estáveis, tanto em solução aquosa quanto no estado sólido, devido a alta energia de estabilização de campo cristalino decorrente da sua configuração (d^3). Os momentos magnéticos desses complexos são próximos a 3,87 MB, ou seja, é o momento magnético esperado para íons com três elétrons desemparelhados. Estes íons são considerados inertes em solução aquosa, sendo a troca de ligantes envolvendo

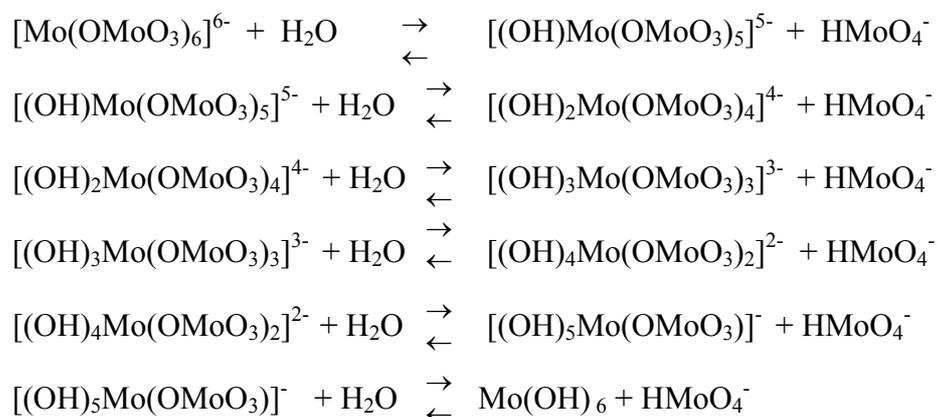
reações com complexos de íons Cr^{III} , somente 10 vezes mais rápida do que aquelas envolvendo os íons Co^{III} , com uma meia-vida na faixa de algumas horas. Devido a baixa velocidade de troca das moléculas de água presente na esfera de coordenação do íon hexaaquo-complexo $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, por ligantes tais como o íon cloreto ou por amônia, a cinética lenta do íon hexaaquo permite o isolamento de muitos complexos no estado sólido (LEE, 1997; COTTON e WILKINSON, 1988; LEVER, 1984).

O íon Ni^{II} , em solução aquosa na ausência de agentes complexantes fortes, forma o íon hexaaquo-complexo $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, o qual dá origem a cor verde característica dos sais hidratados de Ni^{II} . O hidróxido de níquel(II) $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ pode ser precipitado de soluções aquosas contendo sais de Ni^{II} , como por exemplo, durante a adição de hidróxidos de metal alcalino em soluções de nitrato de níquel(II) $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, formando gel. Os íons Ni^{II} formam um grande número de complexos com número de coordenação entre 3 e 6, com característica particular de existir um complicado equilíbrio, dependente da temperatura e da concentração, envolvendo diferentes tipos de estruturas, obtidas pela substituição das moléculas de água na esfera de coordenação do íon (COTTON e WILKINSON, 1988).

O íon Mo^{VI} , foi considerado neste trabalho na forma do oxoânion $[\text{MoO}_4]^{2-}$, uma vez que essa é a forma em maior concentração encontrada para esse íon em águas naturais (na faixa entre 0,25 até 20 $\mu\text{g}/\text{L}$, com pH entre 4 e 9), além de suas espécies protonadas em menor concentração (ZUIN *et al.*, 2008; PYRZYNSKA, 2007; SABARUDIN *et al.*, 2007). Outro fator a ser considerado, nos estudos de soluções aquosas contendo íons Mo^{VI} , é a possibilidade de ocorrer reações de interconversão nas soluções aquosas deste íon a medida em que os valores de pH são elevados, levando à formação de uma série de espécies. Por exemplo, o íon ortomolibdato $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$, ocorre em solução na faixa de pH entre 1,5 e 2,9, já o íon para-molibdato $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, pode ocorrer na faixa de pH entre 2,9 e 6, enquanto que o íon molibdato $[\text{MoO}_4]^{2-}$, está presente em solução em pH superior a 6. Em soluções aquosas básicas do íon Mo^{VI} , aparece a espécie $\text{Mo}(\text{OH})_6$ (PRASAD e GUIMARÃES, 1998; COTTON e WILKINSON, 1988). Além disso, o íon $[\text{MoO}_4]^{2-}$ (um ácido fraco), em meio ácido forte, segue o seguinte equilíbrio de protonação:



As espécies intermediárias possíveis entre o íon molibdato (na forma de $[\text{MoO}_4]^{2-}$ ou de $[\text{Mo}(\text{OMoO}_3)_6]^{6-}$) e o hidróxido de Mo(VI), são, segundo COTTON e WILKINSON (1988):



As espécies contendo íons Mo^{VI} acima citadas podem apresentar grupos como o $\text{Mo}=\text{O}$ e $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$, os quais podem apresentar bandas de estiramento nos espectros de infravermelho, nas regiões de 880 e 920 cm^{-1} (NAKAMOTO, 2004, COTTON e WILKINSON, 1988).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi a caracterização estrutural dos biopolímeros CMC e quitosana (*in natura* e impregnados com zeólita NaP1) e o estudo da adsorção dos íons metálicos Fe^{III}, Cr^{III}, Ni^{II} e Mo^{VI} visando à possível aplicação desses biopolímeros no processo de tratamento de águas residuais contendo íons metálicos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para se alcançar o objetivo geral, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Determinação das constantes de estabilidade de complexos dos biopolímeros com soluções modelos contendo os íons metálicos, por titulação potenciométrica, bem como a determinação da sua especiação segundo a variação de pH.
- Monitoramento da formação das espécies obtidas da interação dos biopolímeros com os íons metálicos por espectroscopia na região do UV-Vis.
- Obtenção dos produtos de interação dos biopolímeros com os íons metálicos (amostras sólidas) para estudos por espectroscopia de absorção no infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e análises térmicas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e termogravimetria (TG).
- Verificação do efeito da impregnação dos biopolímeros com zeólita NaP1 em diferentes proporções (m/m), caracterizando os materiais obtidos por espectroscopia de absorção no infravermelho e no UV-Vis por reflectância difusa, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X de pó e análises térmicas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e termogravimetria (TG).
- Utilização dos biopolímeros puros e impregnados com zeólita NaP1 para tratamento de amostras sintéticas contendo íons metálicos e amostras de água residual de indústria de aço inox, determinando o teor residual dos metais em solução por titulação com EDTA, permanganometria e espectrometria de absorção atômica.

3 METODOLOGIA

3.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização deste estudo foram utilizadas a CMC [242g/mol da unidade monossacarídica e G.S. 1,01 (SAAKE *et al.*, 2001), de média viscosidade, Sigma, USA] e quitosana (172g/mol da unidade monomérica, de massa molecular média e com 75 % de desacetilação, Aldrich, USA), ambas comerciais, sem nenhum tipo de tratamento prévio para purificação. Todas as amostras foram obtidas de soluções aquosas, na presença de ácidos minerais quando necessário, em variadas concentrações dos biopolímeros e dos íons metálicos que foram estudados. As soluções dos biopolímeros utilizadas neste trabalho foram preparadas imediatamente antes de serem utilizadas e não foram guardadas, tendo em vista que estas soluções podem se degradar e permitir a proliferação de microorganismos quando estocadas (SZORCSIK *et al.*, 2006; SHALABY e SHAH, 1991).

A CMC foi utilizada na forma sólida (sal de sódio), sendo sua dissolução realizada usando-se somente água. Já a quitosana foi previamente dissolvida em soluções de ácidos (CH_3COOH ou HCl) (PAWLAK e MUCHA, 2003). Foram utilizados três tipos de soluções diferentes contendo os íons metálicos em estudo, compreendendo: soluções de água modelo, soluções aquosas obtidas a partir de padrões e as águas de lavagem reais (amostras de efluentes). As soluções de água modelo foram obtidas pela adição de sais p. a.: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Baker, USA), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, Germany), $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Carlo Erba, Itália) em água destilada (água pura). Já as soluções aquosas, nas concentrações de 1, 3, 5, 8 e 10 mg/L, foram preparadas a partir de solução em água destilada de padrão Tritisol® (Merck, Germany), sendo utilizadas para monitorar as concentrações dos íons nos resultados obtidos das titulações por EDTA, permanganometria e por espectroscopia de absorção atômica (SCHWARZENBACH e FLASCHKA, 1969; FURMAN, 1962). As amostras de efluentes da indústria de aço inoxidável (contendo ácidos e íons Fe^{III} , Cr^{III} , Ni^{II} e Mo^{VI}) foram provenientes de uma indústria europeia de aço inox [procedência Madri (Espanha) e identificadas no trabalho como soluções A1 e A2].

A síntese da zeólita NaP1 foi feita no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares de São Paulo (IPEN) a partir de tratamento hidrotérmico de cinzas provenientes de um filtro ciclone de uma indústria carbonífera (Carbonífera do Cambuí Ltda), localizada no Município de Figueira-PR. Foi utilizado o seguinte procedimento: foram aquecidas 20 g de cinza até 100

°C em estufa, por 24 h, juntamente com uma solução aquosa de 160 mL de NaOH (3,5 mol/L). O material sólido obtido foi repetidamente lavado com água deionizada e seco em estufa a temperatura de 100 °C por 24 h, e caracterizado por difratometria de raios X, sendo a estrutura da zeólita identificada do tipo NaP1 ($\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}12\cdot\text{H}_2\text{O}$).

3.2 PROCEDIMENTOS

3.2.1 OBTENÇÃO DOS PRODUTOS DE INTERAÇÃO DOS BIOPOLÍMEROS COM OS ÍONS METÁLICOS

Os produtos da interação dos biopolímeros com os íons metálicos (amostras sólidas), foram obtidos da seguinte maneira: partindo-se de uma solução aquosa contendo 0,10 milimol do biopolímero puro (tendo como base de cálculo a unidade monomérica dos biopolímeros). A CMC foi dissolvida em um volume de 40 mL de água deslizada e em seguida, foi adicionado HNO_3 (1 mol/L), até o valor de pH 2 (pH inicial)], enquanto que, a quitosana foi dissolvida em uma solução aquosa ácida (com 2% do volume total de HCl, em 40 mL de água destilada). As soluções dos biopolímeros foram mantidas sob agitação magnética e à temperatura de 50 °C, em seguida adicionou-se os íons na razão íon metálico-ligante de 1:3 para os íons, Fe^{III} , Cr^{III} e Ni^{II} , e razão íon metálico-ligante de 1:2 para o íon Mo^{VI} . As razões íon-ligante utilizadas foram escolhidas após testes preliminares, sendo utilizadas aquelas que poderiam maximizar a produção das amostras sólidas dos sistemas biopolímeros-íons metálicos estudados. Adicionou-se KOH 0,1 mol/L até pH 3 (pH final), seguida por secagem em estufa por 1 dia em temperatura entre 25 e 40 °C. Os sólidos obtidos foram utilizados nas análises de IV, DSC e TG.

Para a obtenção dos filmes foram preparadas soluções aquosas dos biopolímeros puros, soluções aquosas dos biopolímeros puros na presença dos íons metálicos (conforme descrito anteriormente para a obtenção dos produtos de interação dos biopolímeros-íons metálicos) e dos biopolímeros impregnados puros (ver item 3.2.2). Em seguida, após correção do valor de pH final (pH 3) de cada uma das soluções, colocou-se alíquotas (2 mL) das amostras sobre laminulas de vidro. As laminulas foram colocadas em estufa por 1 dia em temperatura entre 25 e 40 °C. Os filmes sólidos obtidos foram utilizados nas análises por microscopia eletrônica de varredura (MERCÊ e LOMBARDI, 2003).

3.2.2 PREPARAÇÃO DOS BIOPOLÍMEROS SÓLIDOS IMPREGNADOS COM ZEÓLITA NaP1

Para a CMC impregnada, foi utilizada a adaptação do procedimento adotado por KITTUR *et al.* (2005). Preparou-se uma solução aquosa do polímero na concentração de 1g/L, adicionou-se HNO₃ (1 mol/L), até o valor de pH 3,5, então foi adicionada a zeólita NaP1 na proporção de 20% (m/m, solução 1) e de 40% (m/m, solução 2). A mistura foi agitada por 3 h e filtrada em cadinho de Gooch, sendo o filtrado colocado em vidro de relógio e seco em estufa (40 °C) por 48 h.

Para a quitosana impregnada, adicionou-se 1g/L do biopolímero, em uma solução aquosa ácida (com 2% do volume total de HCl ou CH₃COOH, ambos p.a.). Deixou-se em agitação magnética por 24 h e filtrou-se em cadinho de Gooch. O filtrado foi deixado em repouso durante 12 h, e adicionou-se a zeólita NaP1 na proporção de 20% (m/m, solução 1) e de 40% (m/m, solução 2). Em seguida, as soluções foram mantidas em agitação magnética por 24 h, em então, filtradas em papel filtro qualitativo e os filtrados obtidos foram deixados em repouso durante uma noite. Após esse procedimento, a solução foi colocada para secar em vidro de relógio, em estufa a temperatura de 40 °C, por 48 a 72 h (KITTUR *et al.*, 2005).

3.2.3 UTILIZAÇÃO DOS BIOPOLÍMEROS PUROS E IMPREGNADOS COM ZEÓLITA NaP1 NA REMEDIAÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS

Foi testada a eficiência da remediação empregando-se os materiais puros (zeólita NaP1, CMC e quitosana), bem como os biopolímeros impregnados com zeólita NaP1, em soluções diferentes, cada uma contendo os íons metálicos em estudo em concentração na ordem de 1×10^{-3} mol/L (mesma ordem de concentração do efluente da indústria de aço inox). As soluções sintéticas foram obtidas pela adição em separado de sais p.a. dos íons Ni^{II} e Mo^{VI} em 1 L de água destilada (água pura) e em 1 L da amostra de água proveniente do Rio Iraí (coletada na estação de tratamento de água da Sanepar, localizada no bairro Tarumã, em Curitiba) para os ensaios utilizando-se as titulações por EDTA para o íon Ni^{II} e permanganometria para o íon Mo^{VI} (SCHWARZENBACH e FLASCHKA, 1969; FURMAN, 1962). Para os ensaios por espectrometria de absorção atômica por chama (EAA), usaram-se

as amostras de águas de lavagem reais (amostras de efluentes), contendo ácidos e Fe^{III} , Cr^{III} , Ni^{II} e Mo^{VI} , provenientes de uma indústria europeia de aço inox [procedência Madri (Espanha), soluções A1 e A2]. Foram utilizadas soluções padrão para estimar os limites de detecção dos métodos das análises, preparadas em água destilada, contendo 1 mg/L dos íons metálicos Fe^{III} , Cr^{III} e Ni^{II} , e 5 mg/L do íon Mo^{VI} [ASTM: D 1068, 1687 e 1886 (1996)].

As amostras para as titulações por EDTA e permanganometria foram: a) água pura, como controle e referência, e b) água proveniente do Rio Iraí, localizado na Região Metropolitana de Curitiba e principal fonte de água potável desta mesma cidade, adicionadas dos íons metálicos Ni^{II} e Mo^{VI} . As titulações por EDTA e a permanganometria foram realizadas em alíquotas das amostras descritas em a) e b) após a adição em separado, em volumes de 500 mL de cada amostra contendo os íons metálicos, de soluções aquosas dos biopolímeros na concentração final de 1g/L do biopolímero, com agitação magnética e em pH 2 (pH inicial). Para a CMC pura foi dissolvida em 1 L de água, seguida pela adição de HNO_3 (1 mol/L), até o valor de pH 2, enquanto que para a quitosana pura foi utilizada a dissolução em solução aquosa ácida (obtida pela adição de 2% do volume total de HCl, em 1 L de água). Após a completa dissolução dos biopolímeros e a correção do valor de pH inicial, foram adicionados separadamente os sais p. a. dos íons Ni^{II} e Mo^{VI} , seguida de nova agitação magnética até homogeneização das soluções. As alíquotas foram tomadas do sobrenadante, após a decantação dos sólidos presentes nas amostras, em intervalos de tempo de 90, 120 e 150 min, em valores de pH de 5 (obtido pela adição de KOH aquoso, 0,1 mol/L), filtradas em filtro de papel quantitativo, e então analisadas empregando titulação com EDTA e por permanganometria (JUSTI *et al.*, 2005; SCHWARZENBACH e FLASCHKA, 1969; FURMAN, 1962). Essas análises foram realizadas no LEQ-DQ-UFPR.

Foi testada a eficiência da remediação pela CMC pura, pela quitosana pura, e pela zeólita NaP1, pela CMC e pela quitosana impregnada com zeólita NaP1 (materiais remediadores) nas soluções A1 e A2. As concentrações residuais dos íons nas amostras das soluções estudadas (na ordem de 10^{-3} mol/L), foram determinadas por espectrometria de absorção atômica (EAA). Após a adição de 1g de material remediante em 1 L das soluções A1 e A2 (JUSTI *et al.*, 2005), foram tomadas alíquotas do sobrenadante em intervalos de tempo de 90 min, após a decantação dos sólidos presentes nas amostras, em valores de pH de 3, 4 e 5 (obtidos com a adição de KOH aquoso, 0,1 mol/L). As alíquotas foram filtradas em filtro de papel quantitativo, e então em membrana Millipore e analisadas por EAA (Perkin Elmer

1100B) [ASTM: D 1068, D 1687 e D 1886 (1996)]. Essas análises foram feitas no Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM-CSIC), localizado em Madri (Espanha).

3.3 TÉCNICAS ANALÍTICAS

Todas as técnicas utilizadas contaram com instrumental analítico no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, ou de outras instalações desta mesma instituição, como no caso do Centro de Microscopia da UFPR. Para as análises de espectrometria de absorção atômica e para as análises térmicas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e termogravimetria (TG), foram utilizados equipamentos do Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM-Madrid Espanha).

3.3.1 TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

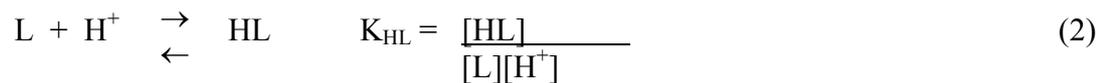
Foram realizadas titulações potenciométricas de soluções aquosas dos biopolímeros [CMC e quitosana, ambos puros (0,1 mmol)] e de soluções dos biopolímeros com os íons metálicos, nas diferentes razões íons metálicos-ligante, 1:1, 1:2 e 1:3 (M:L). A CMC foi dissolvida em água destilada e a quitosana foi dissolvida em 5 mL de HCl diluído (0,1 mol/L) no mesmo sistema no qual foram realizadas as titulações; em seguida, adicionou-se o íon. Variou-se o pH de 2 (inicial) até o pH 11 (final) com adição de KOH aquoso (0,1 mol/L, livre de CO₂, padronizado com biftalato de potássio - Reagen, Brasil), após a estabilização do sistema de titulação (em torno de 3 min), sob atmosfera inerte (N₂ – White –Martins) a 25,0 °C (mantida por banho termostático). O valor de pK_w utilizado foi de 13,78 a 25,0 °C. Os eletrodos utilizados foram o seletivo de vidro e o eletrodo de calomelano como referência. A força iônica foi mantida constante pela adição de KCl (0,100 mol/L) [ALDERIGHI *et al.*, (1999); NISHIO, (1996); MARTELL e MOTEKAITIS (1992)].

Foram utilizados os programas de microcomputador [BEST7, MARTELL e MOTEKAITIS (1992) e HYSS, ALDERIGHI *et al.*, (1999)], específicos para a obtenção das constantes de formação dos complexos metálicos (ligante-íon metálico) e das constantes de protonação do biopolímero, e para a distribuição das espécies em soluções em diferentes valores de pH, respectivamente, com adaptações para os biopolímeros. Todas as titulações

potenciométricas foram realizadas em triplicata; os valores das constantes de estabilidade foram calculados através da média dos resultados dos experimentos com maior reprodutibilidade.

A técnica da titulação potenciométrica permite a obtenção das constantes de protonação dos ligantes e permite relacioná-las com as constantes de formação dos complexos ligante-íons metálicos. A partir desses dados, é possível determinar a distribuição de espécies químicas em solução em função de diferentes valores de pH (ALDERIGHI *et al.*, 1999; MARTELL e MOTEKAITIS, 1992).

Os equilíbrios de protonação do ligante (L) em solução podem ser definidos pelas Equações 1 e 2 abaixo (SKOOG *et al.*, 1991):



onde:

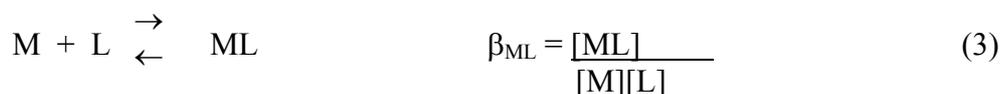
H_1L := ligante, unidade dimérica da CMC com o sítio alcóolico do C-2 e o carboxilato desprotonados ou dimérica da quitosana com o sítio alcóolico do C-6 e o grupamento amina desprotonados, conforme modelo químico escolhido para compor a matriz matemática, o qual utilizou os sítios mais expostos dos respectivos biopolímeros.

L = ligante, unidade dimérica da CMC com o sítio alcóolico do C-2 protonado e o carboxilato desprotonado ou dimérica da quitosana com o sítio alcóolico do C-6 protonado e o grupamento amina desprotonado.

HL = unidade dimérica da CMC com o sítio alcóolico do C-2 e o carboxilato totalmente protonados ou dimérica quitosana com o sítio alcóolico do C-6 e o grupamento amina totalmente protonado, de acordo com o modelo químico escolhido para compor a matriz matemática, o qual utilizou os sítios mais expostos dos respectivos biopolímeros.

K_{HnL} = Constante de protonação referente à espécie HnL onde n é o número total de hidrogênios ácidos.

Os equilíbrios em solução para a obtenção das constantes de formação global dos complexos ligante-íon metálico (β_n) podem ser definidos pelas equações a seguir (Equações 3 a 8) (SKOOG *et al.*, 1991):



onde

L = ligante, unidade dimérica da CMC e dimérica da quitosana;

M = íon metálico (Fe^{III} , Ni^{II} e Mo^{VI});

ML = representação da espécie formada pela ligação de 1 mol de íon metálico a 1 mol de ligante;

$M(OH)_nL$ = representação da espécie equivalente ao ML, mono- (n=1) ou di-hidroxilada, proveniente da hidrólise do cátion presente em solução (n=2);

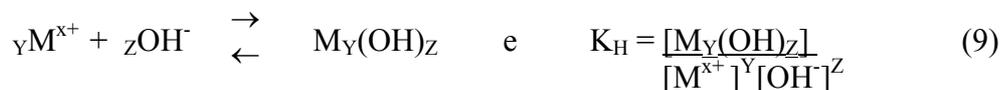
ML_nH_m = representação da espécie equivalente ao ML (n=1) ou ML_2 (n=2), mono-protonada, ML_1H_1 (m=1) ou di-protonada, ML_1H_2 (m=2);

ML_2 = representação da espécie formada pela ligação de 1 mol de íon metálico com 2 mols de ligante;

β = constantes de formação global dos complexos ligante-íon metálico.

A Equação 9 representa, genericamente, as reações de hidrólise dos íons metálicos estudados, que foram levadas em consideração para efeito de cálculo das constantes, e que

competem no equilíbrio dos complexos entre a CMC e os íons metálicos, e nos diagramas de distribuição das espécies (SKOOG *et al.*, 1991).



onde

${}_Y M^{x+}$ = íon metálico (Fe^{III}, Ni^{II} e Mo^{VI});

X = 2, 3 e 6, correspondendo a carga dos íons metálicos;

Y = 1 a 4, correspondendo ao número de íons metálicos;

Z = 1 a 4, correspondendo ao número de hidroxilas;

$M_Y(OH)_Z$ = representação da espécie hidrolítica;

K_H = constante genérica de formação das espécies hidrolíticas.

Para a obtenção das constantes de desprotonação dos biopolímeros e das constantes de complexação com os íons metálicos, foram utilizados modelos matemáticos que simulam o comportamento químico de biopolímeros e íons metálicos. Vêm sendo utilizados recentemente modelos onde se consideram as unidades de repetição de biopolímeros, ou moléculas modelos de estrutura mais simples. As moléculas modelos contêm os mesmos sítios de ligação, como as unidades referenciais de complexação, para poderem ser quantificadas e utilizadas em programas de microcomputador para substâncias não poliméricas. Como esses programas calculam as constantes de estabilidade condicionais a temperatura dos sistemas, além de determinar a sua especiação de acordo com a variação dos valores de pH, essa aproximação pode não descrever completamente o comportamento de moléculas grandes e não uniformes, tais como polissacarídeos. Sendo assim, estudos complementares sempre se farão necessários, obtendo-se modelos matemáticos mais complexos que melhor descrevam o comportamento químico dos compostos [GOMES *et al.*, 2008; WANG *et al.*, 2006; ALDERIGHI *et al.*, (1999); NISHIO, (1996); MARTELL e MOTEKAITIS (1992)].

Para a obtenção das constantes de protonação dos ligantes e das constantes de formação dos complexos ligante-íon, além da especiação segundo o pH e validação das curvas de titulação potenciométrica, foram utilizados os dados obtidos experimentalmente das titulações potenciométricas, os quais foram calculados pelo programa BEST7 (MARTELL e

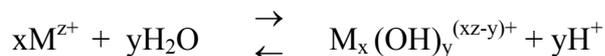
MOTEKAITIS, 1992). O programa BEST7 foi também utilizado para corrigir a concentração do ligante presente no equilíbrio, utilizando tratamento estatístico dos dados experimentais obtidos das curvas de titulação potenciométrica. Para a correção da concentração das espécies presentes no equilíbrio, inseriu-se a quantidade de matéria utilizada para o experimento, bem como os demais dados experimentais das curvas de titulação potenciométrica e gerou-se a curva de validação da titulação potenciométrica (Figura 1A a 5A, em anexo) através do processamento dos dados inseridos no programa. Quando se compara a curva experimental com a curva teórica obtida a partir dos dados experimentais, verifica-se se há correlação nas curvas. No caso de haver correlação das curvas, os valores de quantidade de matéria utilizados para a obtenção das constantes e, conseqüentemente, das curvas de validação estão corretos. Caso não haja correlação, os valores são re-calculados e re-inseridos no programa, até a obtenção da correlação.

O programa também apresenta as constantes de formação global para os complexos metálicos formados quando se insere na matriz de cálculo do programa as constantes das espécies hidrolíticas possíveis para aquele equilíbrio, obtidas na literatura de acordo com a Equação 9 (MARTELL e SMITH, 2001; BAES e MESMER, 1976). Além da quantidade estequiométrica dos reagentes, são inseridos no programa os valores estimados para as constantes das espécies complexadas e das espécies hidrolisadas (observados na literatura), além das respectivas espécies estimadas no equilíbrio, com base no formato das curvas obtidas pelos experimentos de titulação.

Neste trabalho, além dos dados experimentais referentes aos sistemas de titulação, tais como a quantidade de matéria dos biopolímeros (0,1 mmol), dos íons metálicos (0,1 mmol na razão 1:1 e 0,05 mmol na razão 2:1), concentração da base (KOH padronizado, 0,1 mol/L) e a concentração (e conseqüentemente sua quantidade de matéria em milimol) de HNO₃, utilizados para o cálculo das constantes, também foram utilizadas as constantes das espécies hidrolíticas possíveis para o equilíbrio mostrado na Equação 9 encontradas na literatura (MARTELL e SMITH, 2001; BAES e MESMER, 1976).

As espécies hidrolíticas presentes nas soluções de acordo com a literatura (MARTELL e SMITH, 2001; BAES e MESMER, 1976) foram as seguintes: Fe(OH)²⁺ (log K = -2,5630), Fe(OH)₂⁺ (log K = -6,204), Fe(OH)₃ (log K = -12,496), Fe(OH)₄⁻ (log K = -21,883), Fe₂(OH)₂⁴⁺ (log K = -2,8433) e Fe₃(OH)₄⁵⁺ (log K = -6,0546), para o íon Fe^{III}, Ni(OH)⁺ (log K = -10,063), Ni(OH)₂ (log K = -19,21), Ni(OH)₃⁻ (log K = -30,005), Ni(OH)₄²⁻ (log K = -44,45), Ni₂(OH)₃³⁺ (log K = -10,45) e Ni₄(OH)₄⁴⁺ (log K = -27,249), para o íon Ni^{II}; e

$\text{MoO}_2(\text{OH})^+$ ($\log K = 7,75$), para o íon Mo^{VI} . Sendo então, aquelas que possuem maior probabilidade de serem encontradas nos sistemas estudados, e que deverão ser inseridas na base de cálculo do programa Best7. Para o cálculo das constantes de hidrólise dos íons metálicos foi considerada a seguinte reação (BAES e MESMER, 1976):



Utilizaram-se os valores de quantidade de matéria na equação abaixo (BAES e MESMER, 1976):

$$\text{Log } Q_{xy} = \frac{\log K_{xy} + a\mu^{1/2}}{(1+\mu^{1/2}) + bm_x} \quad (10)$$

onde:

$\log Q_{xy}$ = logaritmo da constante de hidrólise;

$\log K_{xy}$ = logaritmo da constante de protonação;

a = atividade do cátions M^{Z^+} no produto de hidrólise;

μ = força iônica do meio (mol/L);

b = número de OH^- no produto de hidrólise;

m = quantidade de matéria do íon metálico (M).

Por exemplo, para a obtenção da espécie $\text{Ni}(\text{OH})^+$, tem-se a seguinte equação:



Utilizaram-se os valores da atividade dos cátions M^{Z^+} no produto de hidrólise obtidos na literatura (BAES e MESMER, 1976) e quantidade de matéria do íon na Equação 10 (de acordo como demonstrado abaixo), para se obter um valor de $\log Q_{xy} = -10,063$, que é o valor da constante da espécie hidrolítica $\text{Ni}(\text{OH})^+$ presente nas sistemas de titulações potenciométricas utilizados neste estudo, como demonstrado abaixo:

$$\text{Log } Q_{xy} = \frac{-9,86 + (-1.022 \times 0,1)^{1/2}}{(1+0,1^{1/2}) + (0,42 \times 0,1)} = -10,063$$

Os diagramas de distribuição das espécies (ou, simplesmente, diagramas de especiação) apresentados neste trabalho foram gerados pelo programa HYSS (ALDERIGHI *et*

al., 1999), e são apresentados como porcentagem relativa de formação (eixo das ordenadas), tendo a concentração total dos íons metálicos como 100%, contra pH (eixo das abcissas). Para os diagramas de especiação do íon Ni^{II} , para ambos os biopolímeros, foi utilizado o valor de pH máximo 10, devido ao fato que, em valores de pH básico, o sistema apresenta maior concentração de espécies hidrolisadas nos sistemas de titulação.

3.3.2 ESPECTROSCOPIA NO UV-VIS

Os espectros no UV-Vis foram realizados em equipamento Hewlett-Packard (modelo 8452-diode array spectrophotometer - USA), utilizando-se alíquotas de 3 mL de uma suspensão aquosa de CMC pura (10^{-5} mol/L) e de uma suspensão aquosa de quitosana pura (10^{-3} mol/L). Em geral, alíquotas das soluções dos biopolímeros com os diferentes íons metálicos foram utilizadas nas concentrações de 10^{-3} mol/L, para visualização das bandas de transição na região no UV, e de até 10^{-1} mol/L, para visualização das bandas de transição na região no visível para os íons Fe^{III} , Cr^{III} e Ni^{II} ; e a concentração de 10^{-5} mol/L para o íon Mo^{VI} , tanto para as suspensões aquosas puras quanto para as suspensões aquosas na presença dos biopolímeros. A razão utilizada de íon metálico-ligante foi de 1:1 e foi utilizado KOH (0,1 mol/L), adicionado gota a gota, para variar o pH inicial de 2 a 11. As concentrações e a razão ligante-íon metálico das soluções utilizadas foram escolhidas após testes preliminares, sendo utilizadas aquelas que forneceriam maiores quantidades dos produtos de interação biopolímero-íon metálico nas condições experimentais utilizadas. Foram realizadas varreduras na faixa de 200 a 800 nm nas alíquotas a diferentes valores de pH, em cubeta de quartzo (1 cm), à temperatura ambiente.

3.3.3 ANÁLISE POR ESPCTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO

Os espectros de IV foram obtidos no equipamento FTIR Bomem série MB 100, DTGS detector – USA, do Departamento de Química (UFPR), usando-se pastilhas de KBr contendo 1% (m/m) dos sólidos obtidos de acordo com os procedimentos descritos nos itens 3.2.1 e 3.2.2 e varredura na faixa de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. Os espectros foram obtidos da CMC pura (*in natura* e em pH 2, obtida pela re-precipitação em meio ácido, após a dissolução da CMC pura

em ácido nítrico, seguida pela secagem em estufa a temperatura de 40 °C, por 48 h), da quitosana pura (*in natura*), das amostras sólidas dos produtos da interação dos biopolímeros com os íons metálicos (pH 3) dos íons Fe^{III} , Cr^{III} e Ni^{II} , na razão íon metálico-ligante de 1:3, e com o íon Mo^{VI} , na razão 1:2 e dos biopolímeros impregnados com zeólita NaP1 (pH 2).

3.3.4 ANÁLISE POR MICROSCOPIA DE VARREDURA

As análises por MEV foram realizadas para as amostras de zeólita NaP1 pura, dos filmes dos biopolímeros puros (pH 6, CMC e pH 2, quitosana), dos materiais impregnados (pH 2) e das amostras sólidas dos produtos da interação dos biopolímeros com os íons metálicos Fe^{III} , Cr^{III} e Ni^{II} , na razão de 1:3, e com o íon Mo^{VI} , na razão íon metálico-ligante de 1:2 (pH 3). As amostras foram metalizadas com uma camada de ouro por 1 min em um metalizador BALZERS modelo SCD 030. As micrografias foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura Jeol, JSM – modelo 6360 LV (Tóquio – Japão), variando-se as magnificações. A tensão de aceleração usada foi de 10 kV. Essas análises foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná.

3.3.5 ANÁLISE TÉRMICA DOS MATERIAIS SÓLIDOS POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC) E TERMOGRAVIMETRIA (TG)

As análises térmicas foram realizadas no Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM-CSIC), localizado em Madri (Espanha). As análises de DSC foram realizadas num aparelho Shimadzu DSC-50 (Japão) e as análises de termogravimetria (TG) foram realizadas num aparelho Shimadzu TGA-50H (Japão). Foram utilizadas as seguintes condições nas análises térmicas: varredura na faixa de 20 °C a 900 °C, razão de aquecimento de 3 °C/min, sob atmosfera de argônio, em aproximadamente 30 mg das amostras sólidas dos biopolímeros puros, dos materiais impregnados (pH 2) e das amostras sólidas dos produtos da interação dos biopolímeros com os íons metálicos (pH 3), preparados no LEQ-DQ-UFPR.

3.3.6 ANÁLISE POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

As amostras da zeólita NaP1 pura, dos biopolímeros puros e dos materiais impregnados (pH 2), foram analisadas por difratometria de raios X de pó (DRX). O material pulverizado foi colocado em porta amostra de vidro com diâmetro de 25 mm e analisadas com o equipamento Shimadzu XRD-6000, utilizando-se radiação Cu K α ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$). Estas análises foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, utilizando-se as seguintes condições: potencial de 40 kV, corrente de 30 mA e ângulos de varredura variando de 3 a 60 ° (2θ) e velocidade de varredura de 2 °C/min (KITUR *et al.*, 2005).

3.3.7 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA NO UV-VIS POR REFLECTÂNCIA DIFUSA (UV-VIS RD)

As amostras sólidas da zeólita NaP1 pura, dos biopolímeros puros e dos biopolímeros impregnados com zeólita NaP1 (pH 2), foram submetidas à análise por espectroscopia no UV-Vis RD, utilizando-se um porta amostra redondo de 26 mm de diâmetro, à temperatura ambiente, operando-se na faixa de 190-900 nm. Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro Shimadzu UV-2401 PC, equipado com esfera de integração modelo 240-52454-01 (URREAGA e DE LA ORDEN, 2006). Estas análises foram realizadas no Laboratório Húmus-Fértil, Departamento de Química, da Universidade Federal do Paraná.

3.3.8 ANÁLISE POR TITULAÇÃO COMPLEXOMÉTRICA COM EDTA, PERMANGANOMETRIA E POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (EAA)

As concentrações das soluções aquosas de íons metálicos (aproximadamente 10^{-2} mol/L) foram determinadas com EDTA e indicadores apropriados (para o íon Fe^{III}, azul de variamina, para o íon Ni^{II}, murexida, e para o íon Cr^{III}, amarelo de xilenol) e o Mo^{VI} foi determinado com KMnO₄ (SCHWARZENBACH e FLASCHKA, 1969; FURMAN, 1962).

As soluções de Fe^{III} , Cr^{III} e Ni^{II} (3×10^{-2} mol/L) foram preparadas em ácido nítrico aquoso para prevenir a hidrólise (Merck – Brasil) e padronizados por Gran's Plot (MARTELL e MOTEKAITIS, 1992) após adição do sal. Essas análises foram realizadas no LEQ-DQ (UFPR). As amostras de efluentes da indústria de aço inox (soluções A1 e A2), após a adição de 1g de material remediante, foram analisadas por espectrometria de absorção atômica por chama (EAA) [ASTM: D 1068, D 1687 e D 1886 (1996)]. As soluções foram agitadas com agitador magnético por 90 min, após este período a agitação foi suspensa. As alíquotas foram tomadas do sobrenadante, em valores de pH de 3, 4 e 5 (obtido pela adição de KOH aquoso, 0,1 mol/L), após a decantação dos sólidos presentes nas soluções e foram filtradas em membrana Millipore e analisadas por EAA (Perkin Elmer 1100B).

Foram utilizadas as seguintes condições de análise por EAA: velocidade de 8 L/min para o oxidante (acetileno) e de 1,6 L/min para o ar auxiliar. Sistema de nebulizador a ar com velocidade de 1,0 L/min e introdução da amostra 1,5 mL/min, altura de observação 12 mm. Os comprimentos de onda (nm) utilizados, foram de: 284,325 nm para o íon Cr^{III} , 261,187 nm para o íon Fe^{III} , 231,600 nm para o íon Ni^{II} e 379,825 nm para o íon Mo^{VI} . As correntes utilizadas nas lâmpadas foram de 20, 10, 3 e 7 mA, para os íons Fe^{III} , Cr^{III} e Ni^{II} e Mo^{VI} , respectivamente. As curvas de calibração (por calibração externa) foram lineares até 1000 mgL^{-1} para o íon Fe^{III} , 100 mg/L para os íons Cr^{III} e Mo^{VI} e até 10 mg/L para o íon Ni^{II} , com limites de detecção: de 9,1 ppm para o íon Fe^{III} , 12 mg/L para o íon Cr^{III} , 1,6 mg/L para o íon Ni^{II} e de 21 mg/L para o íon Mo^{VI} . Essas análises foram realizadas no Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM-CSIC), localizado em Madri (Espanha).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados e discutidos a seguir são provenientes da execução do item 3.2 da metodologia. Compreendem os resultados das titulações potenciométricas dos biopolímeros puros com os íons metálicos (Fe^{III} , Cr^{III} , Ni^{II} e Mo^{VI}), os quais estão sendo demonstrados e discutidos na forma de diagramas de distribuição de espécies segundo variações de pH. São apresentados e discutidos os resultados das análises dos espectros de UV-Vis e de IV, bem como os resultados obtidos nas análises térmicas (TG e DSC) e de MEV, tanto da CMC quanto da quitosana (puros ou impregnados) e dos produtos de interação dos íons metálicos com ambos os biopolímeros. Também são apresentados e discutidos os resultados obtidos na impregnação dos biopolímeros com zeólita NaP1, através das análises de UV-Vis RD, IV, TG e DSC e de MEV, além dos resultados obtidos nos estudos dos potenciais de remoção dos íons metálicos, utilizando-se CMC ou quitosana (puros ou impregnados), através das titulações por EDTA, permanganometria e análise de EAA.

Não foram encontrados dados na literatura, tanto com relação aos íons metálicos estudados (Fe^{III} , Cr^{III} , Ni^{II} e Mo^{VI}) e seus possíveis complexos com CMC ou quitosana (puros) ou dos seus produtos de interação, em especial com relação às técnicas utilizadas neste trabalho, que permitam a comparação direta com os resultados apresentados e discutidos nesta tese.

4.1 TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

Os resultados obtidos das titulações potenciométricas podem ser representados em forma de gráfico, no qual se relaciona os valores de pH obtidos em função da razão entre o número de milimols de KOH pelo número de milimols de ligante ($a = n \text{ KOH}/n \text{ ligante}$), conforme pode ser observado na Figura 4 até 12. Não são apresentados os resultados da titulação potenciométrica dos íons Fe^{III} com a CMC, devido ao fato de já terem sido analisados em trabalho anterior de dissertação (PICCIANI, 2004), aqui sendo usados apenas como comparativos. As titulações potenciométricas do íon Cr^{III} , tanto com a CMC quanto com a quitosana, também não foram realizadas, devido a sua cinética de complexação ser muito lenta e essa demora ocasionar medidas incertas do potenciômetro, inviabilizando a

medição por essa técnica (LEE, 1997; COTTON e WILKINSON, 1988; LEVER, 1984). Uma vez que a substituição das moléculas de água na esfera de coordenação dos íons pode ocorrer em diferentes velocidades, pode-se classificar os complexos em lábeis (labilidade das moléculas de água na esfera de coordenação do íon metálico), quando a substituição de ligantes ocorre rapidamente (tempo inferior a 1 min, a 25 °C e em uma solução 0,1 mol/L, por convenção), ou inertes, quando a substituição é lenta (chegando a algumas horas) (LAVORENTI, 2002; COTTON e WILKINSON, 1988). Ao ser comparada, por exemplo, a inércia dos íons Cr^{III} (inerte), com baixa velocidade de troca das moléculas de água presentes no íon hexaaquo-complexo $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ à cinética de complexação do íon $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, com alta velocidade de troca (lábil), fica mais evidente a inviabilidade da titulação potenciométrica. Neste caso, os íons férrico possuem habilidade de formar novos complexos estáveis ao serem utilizados ligantes, tais como, os íons cloretos e a amônia, possibilitando medidas corretas do potenciômetro, enquanto que os íons cromo(III), considerados inertes, proporcionariam medidas incertas do potenciômetro.

A parte das curvas referente à titulação do ácido forte, sendo adicionado HNO_3 nos sistemas de titulação da CMC, bem como a neutralização do ácido (HCl) usado para dissolução da quitosana, não são mostradas nas curvas das titulações potenciométricas. A adição desse ácido ao sistema de titulação tem o propósito de garantir que, ao início da titulação potenciométrica, o sistema esteja sempre abaixo de pH 2, de modo que todos os sítios do ligante estejam protonados no início da titulação, para dissolução e também para prevenir a hidrólise do íon metálico no início do experimento.

No caso da CMC titulada na ausência de íons metálicos, essa adição foi necessária para se medir a desprotonação dos grupamentos carboxilas ou seus derivados, que se dá em pH inferior ao apresentado pela CMC sal sódico pura, quando dissolvida em água. Foram realizados experimentos em separado (curva não apresentada), utilizando-se a CMC pura e quitosana em meio fortemente ácido (abaixo de pH 2) e estes dados experimentais proporcionaram o cálculo da constante de protonação da carboxila presente na estrutura da CMC, bem como da protonação da amina presente na estrutura da quitosana.

Nas curvas que representam a titulação da CMC sozinha observa-se a completa desprotonação dos álcoois do C-2 das unidades de açúcar, em que a razão entre o número de milimols de KOH pelo número de milimols de ligante (**a**) é menor do que 1,0. Para a CMC a ordem de desprotonação esperada seria, em primeiro lugar, ocorrer a desprotonação do carboxilato em pH ácido (região não apresentada na curva da CMC pura), para em seguida,

ocorrer a desprotonação da -OH ligada ao carbono secundário (C-2) e portanto, mais ácida do que as hidroxilas ligadas aos carbonos primários da quitosana (desprotonação em pH básico > 6). Já nas curvas de titulação potenciométricas para a quitosana sozinha pode-se observar que no valor de pH 7, o grupo amino presente na estrutura da quitosana (Figura 2) está desprotonado em pH ácido (região não apresentada na curva da quitosana pura) e que a região de tamponamento subsequente está relacionada à desprotonação da -OH ligada ao carbono primário (C-6) e portanto, menos ácidas do que as hidroxilas ligadas aos carbonos secundários da CMC (desprotonação em pH básico > 7).

Optou-se pela dissolução prévia da quitosana em ácido acético, no próprio sistema de titulação, de acordo com a literatura (PAWLAK e MUCHA, 2003). Utilizou-se inicialmente 10 mL de ácido acético para cada litro de solução contendo 1g de quitosana. Como os resultados obtidos não foram satisfatórios e sem reprodutibilidade nas réplicas, apresentando longas regiões de tamponamento em valores ácidos de pH, além de ultrapassar o volume máximo do sistema de titulação (o que acarretaria em mais uma fonte de erro aos cálculos), optou-se, depois de variados estudos, pela utilização de HCl, sendo utilizados 5 mL (0,1 mol/L) na dissolução de 0,1 mmol de biopolímero para ensaios posteriores.

Os diagramas de distribuição de espécies gerados pelo programa HYSS (ALDERIGHI *et al.*, 1999) (Figuras 5, 7, 9, 11 e 13) são apresentados como porcentagem relativa de formação (eixo das ordenadas), tendo a concentração total dos íons metálicos como 100%, contra pH (eixo das abscissas). Nestes gráficos observam-se apenas as espécies que apresentaram um percentual de formação acima de 10%, por serem as espécies mais representativas dos sistemas de titulação, englobando então as demais fontes de erro da análise. Devido ao programa utilizado, que realiza os cálculos baseado na concentração do próton (H^+), ou seja, em função do pH, as espécies obtidas são registradas em função deste íon. Deste modo, a espécie MH_n representa a espécie $M(OH)_n$, enquanto que a espécie MLH_n , representa a espécie ML_n protonada, por exemplo. Para os diagramas de especiação do íon Ni^{II} para ambos os biopolímeros foi utilizado o valor máximo de pH 10, devido ao fato que, em valores de pH básico, os sistemas de titulação apresentam maiores concentrações de espécies hidrolisadas. A razão entre ligante-íon metálico de 2:1, foi escolhida para os diagramas de especiação, porque seria capaz de demonstrar uma maior quantidade de espécies complexadas, devido a maior proporção ligante-íon.

4.1.1 CARBOXIMETILCELULOSE

As Figuras 4 e 6 se referem às curvas das titulações de CMC, na quantidade de matéria de 0,1 milimol e de CMC, na mesma quantidade, com os íons Ni^{II} e Mo^{VI} , em diferentes razões ligante-íon. As Figuras 5 e 7 se referem aos diagramas de distribuição segundo o pH, obtidas para as titulações potenciométricas experimentais da CMC, na quantidade de matéria de 0,1 milimol de CMC e os íons Ni^{II} e Mo^{VI} , na razão ligante-íon de 2:1, com variação do pH 2 a 12. Pode-se observar que, tanto para o íon Ni^{II} (Figura 4) quanto para o íon Mo^{VI} (na forma inicial de oxoânion, $[\text{MoO}_4]^{2-}$) (Figura 5), as curvas de titulação potenciométrica na presença da CMC, no início da titulação apresentam um comportamento semelhante tanto para a razão 1:1 quanto para a razão 2:1. Observa-se também, o abaixamento do pH inicial das curvas, em relação ao pH da solução de CMC pura, nas curvas de titulação potenciométrica na presença da CMC. Esse comportamento indica que ocorre a complexação entre a CMC e os íons metálicos já nos primeiros pontos do experimento, uma vez que ao se ligar com o biopolímero, o íon provoca o deslocamento do H^+ (desprotonação) ligado ao sítio de complexação.

Na Figura 5 pode-se observar a presença das espécies complexadas ML (CMCNi), ML_2 (CMC_2Ni), $\text{Ni}(\text{OH})$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e $\text{Ni}_4(\text{OH})_4$, presentes no equilíbrio para o íon Ni^{II} entre os valores de pH 7 a 10, indicando pouca afinidade do íon frente a CMC. A espécie ML (CMCNi, primeira espécie complexada) tem seu aparecimento em pH próximo a 7 e atinge seu máximo de concentração em pH próximo a 9 (30 %). Por ser a primeira espécie complexada a estar presente no sistema de titulação, ela está sendo titulada no decorrer do experimento, resultando na região de tamponamento observada entre os valores de pH 8 a 10, levando à formação da espécie ML_2 (CMC_2Ni). A espécie ML_2 (CMC_2Ni , segunda espécie complexada) teve o início de sua formação a partir de pH 8 e o seu máximo de concentração próximo ao pH 10 (60 %), está relacionada com a segunda região de tamponamento observada nas curvas de titulação (em $\text{pH} > 10$). Pode-se observar também que as espécies hidrolíticas [$\text{Ni}(\text{OH})$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e $\text{Ni}_4(\text{OH})_4$] tiveram sua formação após pH 8, permanecendo no sistema até o final da titulação ($\text{pH} > 10$).

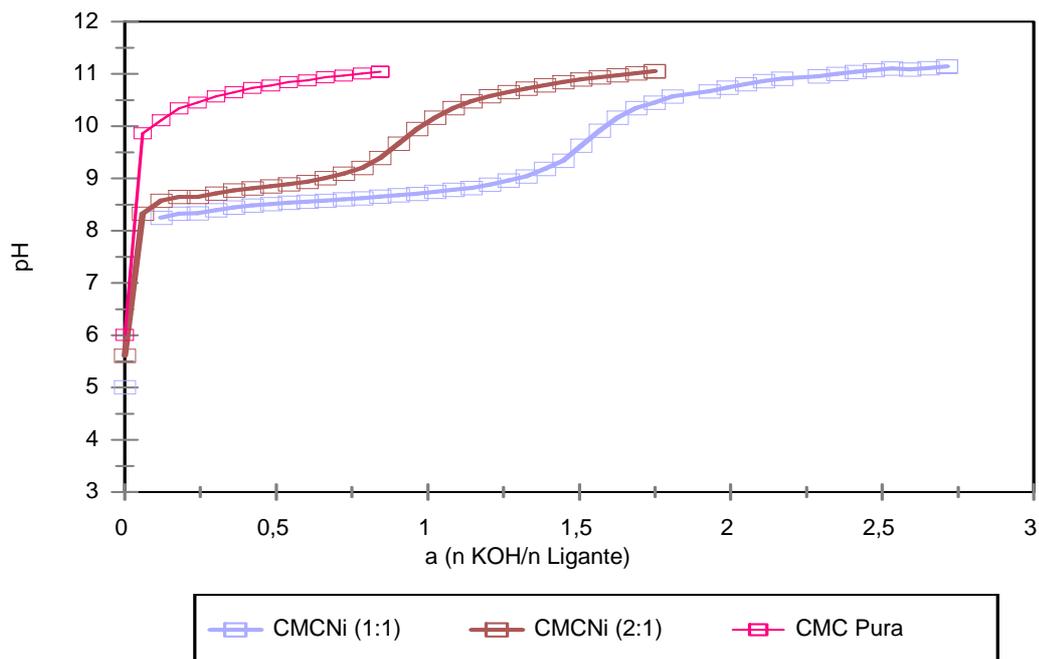


Figura 4. Curvas de titulação potenciométrica de carboximetilcelulose pura, na quantidade de matéria de 0,1mmol, e na presença do íon Ni^{II} , nas razões de L:M 1:1 e 2:1 ($T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ e $\mu = 0,100\text{ mol/L}$ de KNO_3).

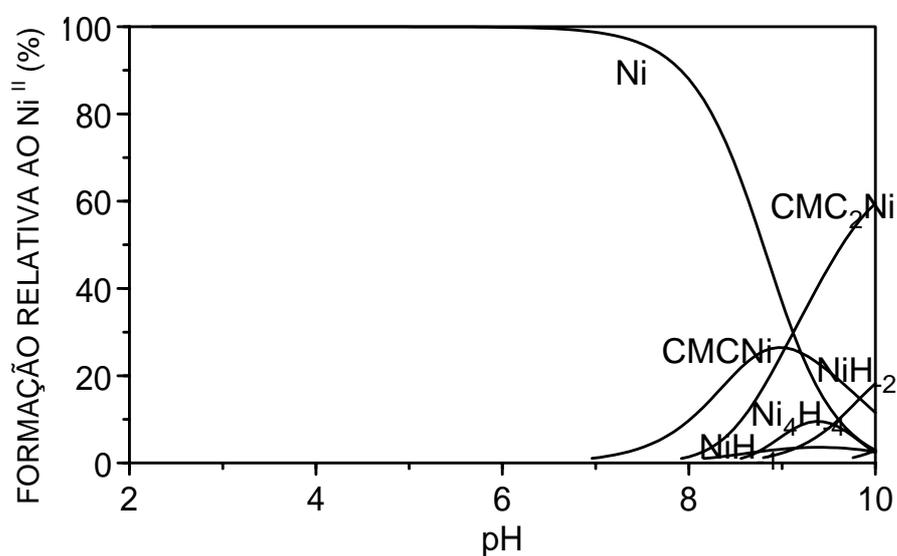


Figura 5. Diagrama de especiação segundo a variação do pH (calculado segundo o programa HYSS) para soluções de carboximetilcelulose na presença do íon Ni^{II} , na razão de L:M 2:1, com variação de pH 2 a 10.

A presença de espécies complexadas em valores de pH > 6, pode ser explicada pela afinidade moderada dos sítios de complexação dos biopolímeros (ácidos duros) com os íons Ni^{II} (ácidos intermediários) (PEARSON, 1963, 1966 e 1968). Pode-se observar (Figura 6) que as espécies complexadas no sistema CMC-Ni aparecem em valores a partir do pH 6, por ser um ácido moderado, precisa da presença de base para que haja a desprotonação dos sítios de complexação, e que acima de pH 8, região de tamponamento das curvas de titulação, ocorre a formação de produtos de hidrólise do íon metálico.

No caso do íon Mo^{VI} (Figura 6), a interação com o biopolímero provoca o deslocamento dos íons H^+ do ácido HMoO_4^- presente em solução altamente acidificada (COTTON e WILKINSON, 1988), bem como o deslocamento dos íons H^+ dos sítios protonados da CMC e explicaria a presença no sistema de titulação da espécie complexada protonada MLH_2 , em pH 2. Esse comportamento em solução contribui para o abaixamento do pH inicial das curvas, em relação ao pH da solução de CMC pura, observados nas curvas de titulação potenciométrica deste íon.

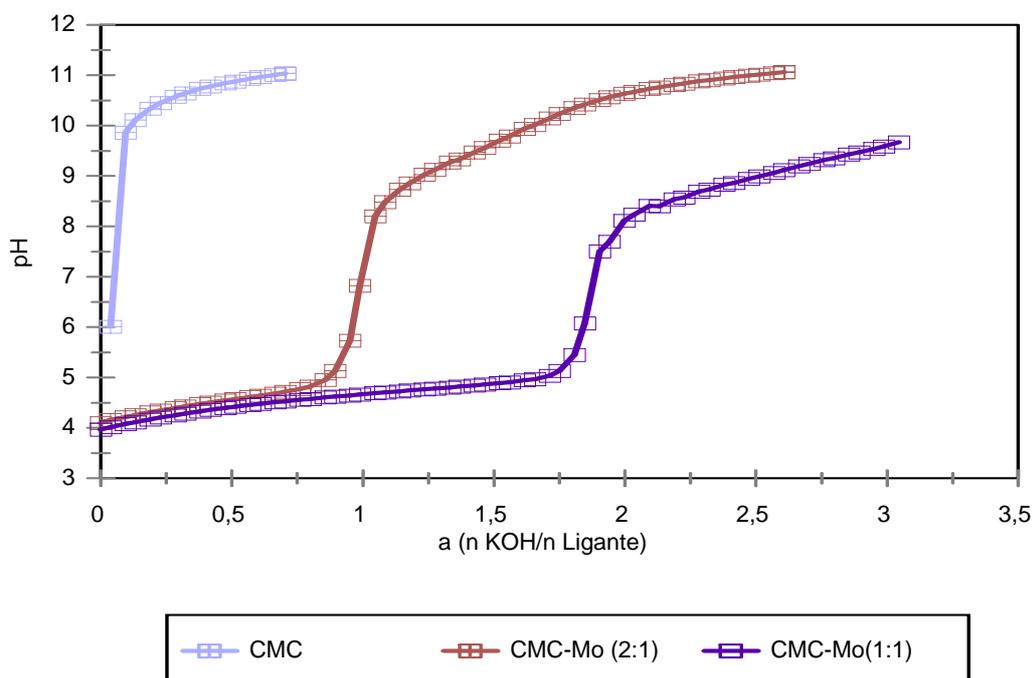


Figura 6. Curvas de titulação potenciométrica de carboximetilcelulose pura, na quantidade de matéria de 0,1mmol, e na presença do íon Mo^{VI} , nas razões de L:M 1:1 e 2:1 ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\mu = 0,100\text{ mol/L}$ de KNO_3).

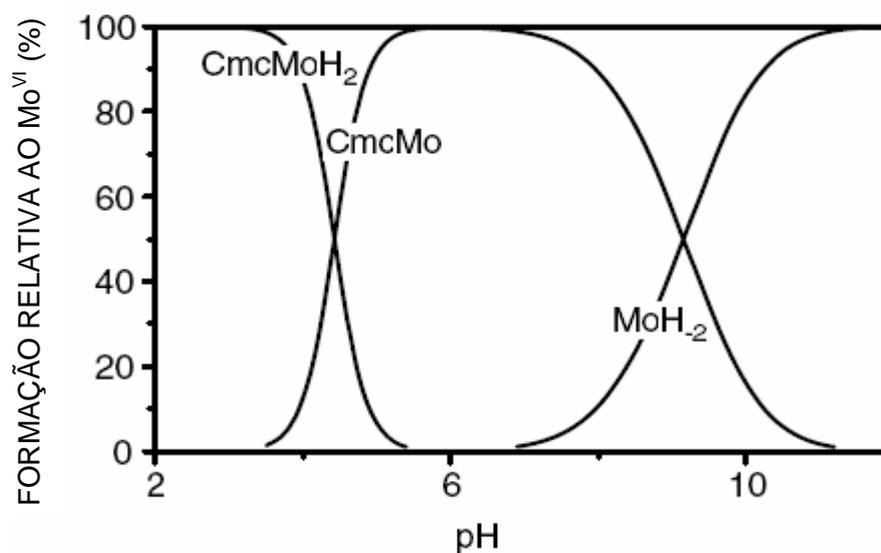


Figura 7. Diagrama de especiação segundo a variação do pH (calculado segundo o programa HYSS) para soluções de carboximetilcelulose na presença do íon Mo^{VI} , na razão de L:M 2:1, com variação de pH 2 a 12.

No sistema CMC-Mo (Figuras 6 e 7), observa-se a formação de complexos logo no início das titulações potenciométricas. Por ter maior afinidade com a CMC do que Ni^{II} , o íon Mo^{VI} proporciona uma reação entre um ácido duro e uma base dura de Pearson, sendo assim, a presença do íon metálico em solução já é suficiente para que ocorra a desprotonação dos sítios de complexação; observa-se também que os produtos de hidrólise do íon metálico aparecem em valores de pH maiores do que 8.

No sistema CMCMo (Figura 6), abaixo do pH 5,5, as curvas observadas, tanto para a razão 1:1 quanto 2:1, são coincidentes, pois nessa região as espécies formadas estão relacionadas com os polimolibdatos interagindo com a CMC. Apenas acima do pH 5,5 é que ocorre a formação de espécies mais simples contendo o íon Mo^{VI} , como por exemplo, o hidróxido $\text{Mo}(\text{OH})_6$, possibilitando que espécies mais simples complexadas com o íon Mo^{VI} ocorram em solução nos sistemas, CMC-Mo, ocorrendo diferenciação para a razão ligante-íon de 1:1 e 2:1 (PRASAD e GUIMARÃES, 1998; COTTON e WILKINSON, 1988). Esse fato pode ser observado pelo formato diferenciado das curvas, no qual se nota uma região de tamponamento maior para a razão 1:1.

A presença inicial de polimolibdatos já era esperada nos sistemas de titulação potenciométrica para o íon Mo^{VI} , uma vez que foi utilizado o sal para-molibdato de amônio

$[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ no preparo das soluções, o que ocasionou a presença dos íons paramolibdatos nas soluções utilizadas. Uma vez que ocorre variação nas espécies contendo o íon Mo^{VI} , a medida em que os valores de pH são elevados nos sistemas de titulação, pode-se inferir que a região de tampão após pH 8 pode ser associada ao início da formação de produtos de hidrólise dos complexos presentes no sistema CMC-Mo. Este fato pode ser constatado no diagrama de especiação, uma vez que a Figura 7 apresenta o aparecimento da espécie hidrolítica $\text{Mo}(\text{OH})_2$, a partir de pH 6, e que seu máximo de concentração é atingido em pH 12.

No diagrama de distribuição das espécies para o sistema CMCMo (Figura 7) pode-se observar o aparecimento das espécies complexadas presentes no equilíbrio a partir de pH 3 indo até pH 10, relacionado com a primeira região de tamponamento observada nas curvas de titulação (pH acima de 4 até $\text{pH} > 5$). Observa-se também, o aparecimento da espécie ML (CMCMo) em solução (pH 3), sendo o resultado da titulação da espécie MLH_2 (CMCMoH_2) no decorrer da titulação, com o máximo de concentração em valor de pH 6 (100 %), desaparecendo em seguida no pH 10, sendo relacionada com a segunda região de tamponamento (na faixa de $\text{pH} > 8$ e após o pH 10, região de desprotonação da -OH ligada a C-2 na estrutura da CMC). Pode-se observar que ocorre um tamponamento mais pronunciado na razão 1:1 do que aquele observado para a razão 2:1, em valores de superiores a pH 8 para o íon Mo^{VI} . Este fato pode ser explicado porque na razão 2:1 a quantidade de íon metálico é menor do que o da razão 1:1, interagindo com o mesmo número de sítios complexantes presentes na estrutura da CMC, favorecendo a complexação dos íons, e resultando numa menor região de tamponamento.

Pode-se verificar também, tanto para o sistema de titulação CMCNi quanto para o sistema de titulação CMCMo, a ocorrência de mudança brusca (região de salto de pH ou “break”), em valores de pH de 8 a 10 (Ni^{II}) e 5 a 8 (Mo^{VI}), respectivamente, seguida de uma região de tamponamento que se estende até o valor de $\alpha = 3,0$. No sistema CMC-Mo, o valor de pH inicial do sistema reacional (pH 4) (Figura 6) é menor do que para o sistema CMC-Ni (pH 6) (Figura 4), indicando que o comportamento da CMC frente ao íon molibdênio(VI) é diferenciado, sugerindo uma maior afinidade deste biopolímero frente a esse íon na forma inicial de HMoO_4^- .

4.1.2 QUITOSANA

As Figuras 8, 10 e 12 se referem às curvas das titulações da quitosana, na quantidade de matéria de 0,1 milimol de quitosana e os íons Fe^{III} , Ni^{II} e Mo^{VI} , na razão ligante-íon de 1:1 e 2:1. Já as Figuras 9, 11 e 13, se referem aos diagramas de especiação das curvas das titulações potenciométricas experimentais da quitosana e os íons Fe^{III} , Ni^{II} e Mo^{VI} , na razão ligante-íon de 2:1, com variação do pH 2 a 12. Pode-se observar para o sistema quitosana-Fe (Figuras 8 e 9) o aparecimento das espécies complexadas ML (QuitFe), ML_2H (Quit₂FeH), ML_3 (Quit₃Fe) e ML_3H (Quit₃FeH), presentes no equilíbrio, entre os valores de pH 2 a 12. Observa-se também que a espécie ML (QuitFe) aparece em valores de pH inferiores a 2 (relacionado com a primeira região de tamponamento), com sua concentração máxima em pH 4 (45 %) e o seu desaparecimento até pH 6.

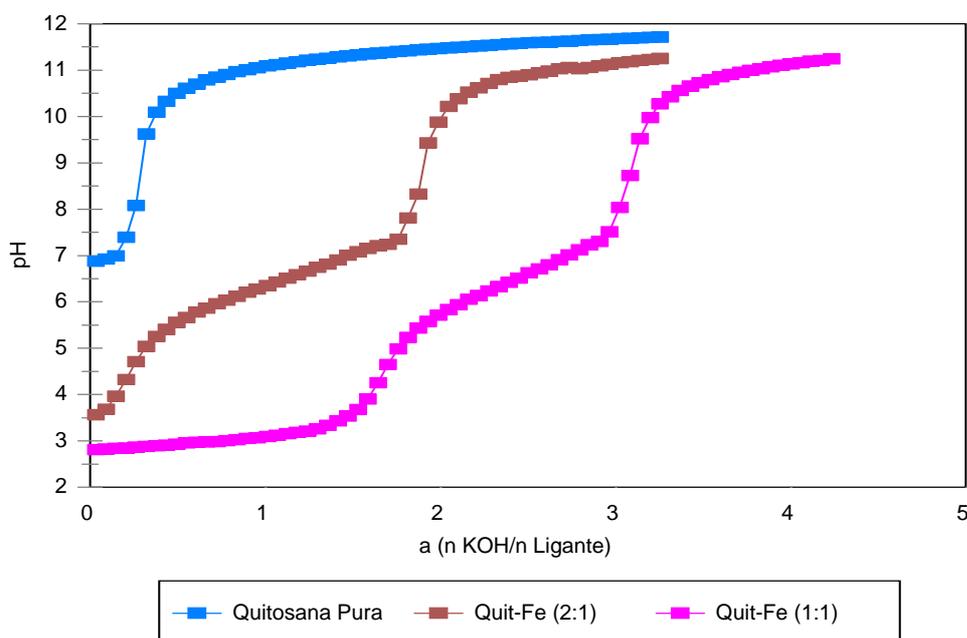


Figura 8. Curvas de titulação potenciométrica da quitosana pura, na quantidade de matéria de 0,1mmol, e na presença do íon Fe^{III} , nas razões de L:M 1:1 e 2:1 ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\mu = 0,100\text{ mol/L}$ de KNO_3).

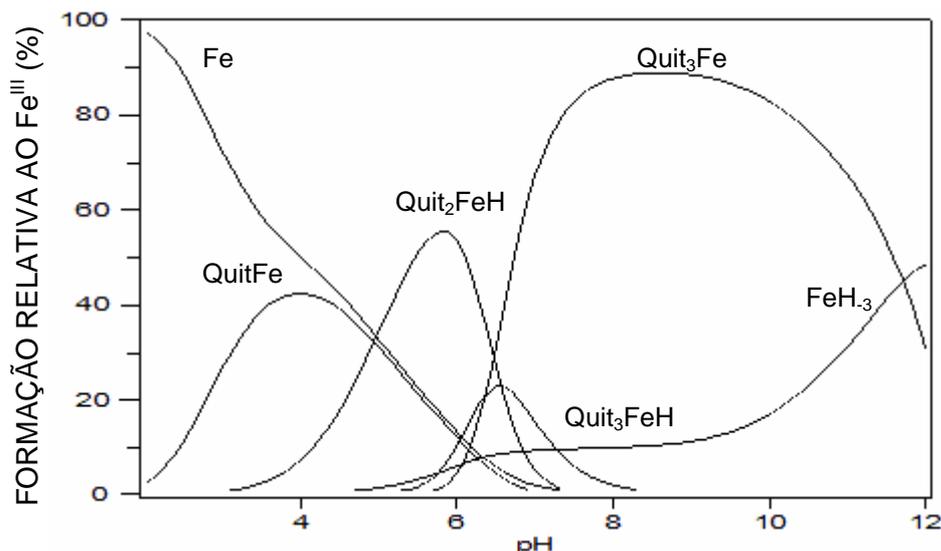


Figura 9. Diagrama de especiação segundo a variação do pH (calculado segundo o programa HYSS) para soluções de quitosana na presença do íon Fe^{III} , na razão de L:M 2:1, com variação de pH 2 a 12.

Verificou-se a formação da espécie ML_2H (Quit_2FeH) a partir de pH 3, resultante da titulação da espécie ML (QuitFe , região de tampão na faixa de pH entre 5 e 7), máximo de concentração em pH 6 (cerca de 55 %). Para a espécie ML_3 (Quit_3Fe), observa-se seu aparecimento em valor de pH 6 (máximo de concentração em pH 8, 85 %), como resultado da titulação da espécie ML_2H (Quit_2FeH , região de tampão em pH > 7), permanecendo em solução até o final da titulação (pH > 11). Já a espécie ML_3H (Quit_3FeH) aparece a partir de pH 5 (região de tampão em pH superior ao 9, associada à formação de produtos de hidrólise no sistema quitosana-Fe), sendo sua concentração máxima observada em pH 6,5 (20 %). Além disso, nessa região (pH > 10), a espécie hidrolítica $\text{Fe}(\text{OH})_3$ aparece em solução, permanecendo no sistema até o final da titulação.

Pode-se observar para o sistema quitosana-Ni (Figura 10) o aparecimento das espécies ML (QuitNi), ML_2 (Quit_2Ni), $\text{Ni}(\text{OH})^+$ e $\text{Ni}(\text{OH})_2$, presentes no equilíbrio, entre os valores de pH 6 a 10, como já havia sido observado com a CMC. Foi possível observar o aparecimento em pH 6 da espécie ML (QuitNi , correspondente a primeira região de tamponamento, entre os valores de pH 6 até 8) com o máximo de concentração em pH 8,5 (60 %), desaparecendo em pH maior do que 10.

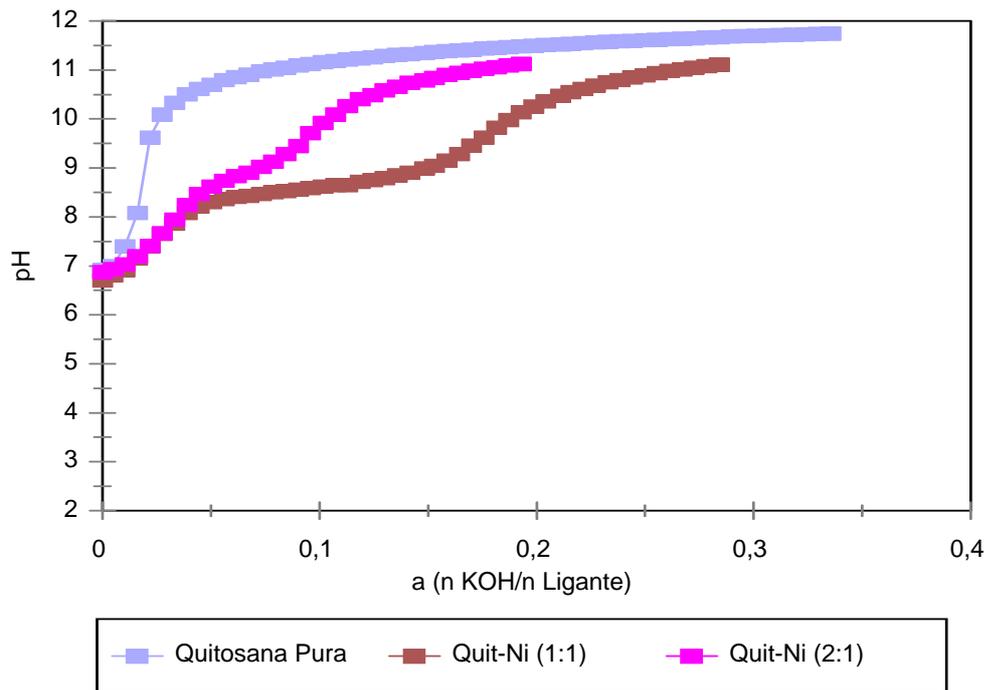


Figura 10. Curvas de titulação potenciométrica da quitosana pura, na quantidade de matéria de 0,1mmol, e na presença do íon Ni^{II} , nas razões de L:M 1:1 e 2:1 ($T= 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\mu = 0,100\text{ mol/L}$ de KNO_3).

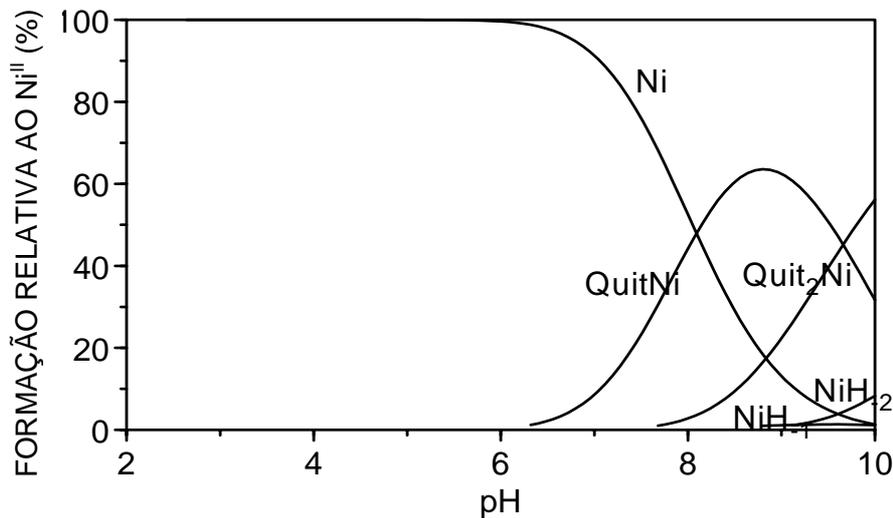


Figura 11. Diagrama de especiação segundo a variação do pH (calculado segundo o programa HYSS) para soluções de quitosana na presença do íon Ni^{II} , na razão de L:M 2:1, com variação de pH 2 a 10.

A espécie ML_2 ($Quit_2Ni$), resultante da titulação da espécie ML no decorrer do experimento, tem sua formação a partir de pH 8 (região de tampão na faixa de pH entre 8 e 10) com máxima concentração em pH acima de 10 (55 %). Já as espécies hidrolíticas $Ni(OH)^+$ e $Ni(OH)_2$ têm o seu início de formação após pH 8 (região de tampão superior ao pH 10, associada à formação de produtos de hidrólise no sistema quitosana-Ni), permanecendo no sistema de titulação até o final (pH > 11).

Para o sistema quitosana-Mo (Figura 13), pode-se observar somente o aparecimento de espécies complexadas presentes no equilíbrio. A formação de produtos de hidrólise foi baixa no equilíbrio, indicando uma boa afinidade deste íon pela quitosana, em valores de pH >6, relacionado com os íons molibdato $[MoO_4]^{2-}$. Desta forma, os complexos formados com a quitosana, poderiam ser obtidos com a interação dos íons molibdatos e teriam sua formação a partir de pH 6, permanecendo em solução até valores de pH acima de 10. A espécie ML ($QuitMo$) aparece em pH próximo a 6 (correspondente a primeira região de tamponamento) com o máximo de concentração ocorre em pH 7, onde existe cerca de 80 %, desaparecendo em valores de pH > 10. Já a espécie ML_2 ($Quit_2Mo$) tem sua formação após pH 6,5 (segunda região de tamponamento) com o máximo de concentração (100 %) em valores de pH acima de 12. Para este sistema, também foi possível observar que o diagrama de especiação está em acordo com as curvas de titulação, uma vez que foram encontradas espécies complexadas em valores de pH correlacionados com as regiões de tamponamento.

De acordo com as curvas de titulação potenciométricas para a quitosana e os íons metálicos Fe^{III} , Ni^{II} e Mo^{VI} (Figuras 6 a 8), pode-se observar que, o início da titulação, o sistema de titulação apresenta pH de 3,0 – 3,5 para o íon Fe^{III} , enquanto que para a solução de quitosana pura, o pH inicial é de 6,9. Já para os íons Ni^{II} e Mo^{VI} , o sistema de titulação apresentou pH inicial próximo a pH 6 indo até pH 6,8. Este abaixamento do pH inicial das curvas de titulação, como já havia sido observado antes com a CMC, é uma das evidências de complexação ocorrida entre a quitosana e o íon estudado no sistema, devido ao deslocamento de íons H^+ do ligante [desprotonação da amina (pH ácido)], levando ao abaixamento do pH da solução e formação de regiões de tamponamento. O maior abaixamento do valor de pH inicial observado para o íon Fe^{III} , pode ser explicado pelo acréscimo de íons H^+ provenientes do íon $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ (pK: 3), que ocorre em valores de pH ácidos; os íons H^+ são provenientes da complexação dos íons Fe^{III} com a quitosana (COTTON e WILKINSON, 1988). Esse comportamento indica que ocorreu a complexação entre a quitosana e os íons Fe^{III} já nos

primeiros pontos do experimento, uma vez que, ao se ligar com o biopolímero, o íon provoca o deslocamento do H^+ (desprotonação) ligado ao sítio de complexação.

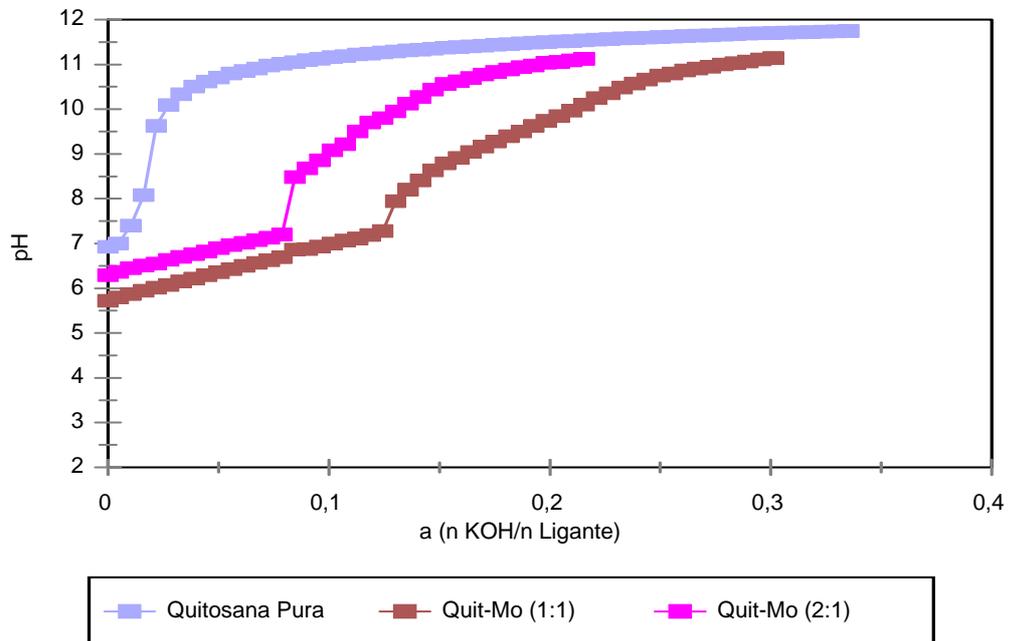


Figura 12. Curvas de titulação potenciométrica da quitosana pura, na quantidade de matéria de 0,1mmol, e na presença do íon Mo^{VI} , nas razões de L:M 1:1 e 2:1 ($T= 25\text{ }^{\circ}C$ e $\mu = 0,100$ mol/L de KNO_3).

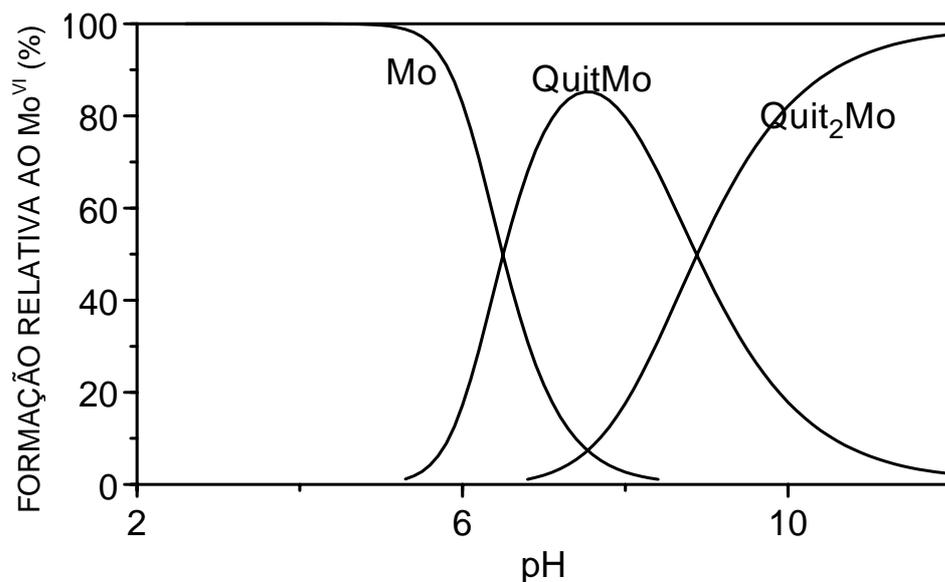


Figura 13. Diagrama de especiação segundo a variação do pH (calculado segundo o programa HYSS) para soluções de quitosana na presença do íon Mo^{VI} , na razão de L:M 2:1, com variação de pH 2 a 12.

O comportamento observado para o sistema quitosana-Fe está em acordo com a literatura (LEE, 1997; COTTON e WILKINSON, 1988; LEVER, 1984), a qual indica uma boa estabilidade dos complexos formados entre os íons Fe^{III} frente a ligantes que coordenam através de átomos de oxigênio (-OH desprotonada em C-6), sendo neste caso a estabilidade acrescida, devido à coordenação em conjunto com o grupamento amino (em C-2) presente na estrutura da quitosana. Além disso, pode-se observar que a única espécie hidrolítica do íon Fe^{III} tem o seu início de formação após pH 10, permanecendo no sistema de titulação até o final (pH > 12).

Quando comparamos os valores de pH iniciais para os dois sistemas de titulação potenciométrica (CMC e quitosana) utilizando-se o íon molibdênio(VI) na forma do oxoânion $[\text{MoO}_4]^{2-}$, inicialmente em solução, podemos observar que, na presença da quitosana, o abaixamento do pH inicial é inferior (pH 6 até 6,8) aos das titulações com a CMC (pH 4 até 6). Essa diferença nos valores de pH inicial pode ser atribuída à uma menor afinidade do íon Mo^{VI} para coordenar ao grupamento amina (C-2) presente na estrutura da quitosana, do que ao coordenar-se com a carboxila (C-6) presente na estrutura da CMC. Além disso, de acordo com os estudos de DAMBIES *et al.* (2001) o qual indica que pode ocorrer a redução dos íons metálicos (Cr^{VI} para Cr^{III} e Mo^{VI} para Mo^{V}) adsorvidos à superfície da quitosana. Portanto, este fenômeno pode ter influenciado ainda mais a afinidade inferior do íon Mo^{VI} pela quitosana.

O deslocamento ao longo do eixo x, a medida que se aumentou os valores de pH e a formação de regiões de tamponamento, observados para as titulações potenciométricas da quitosana frente aos íons metálicos estudados, também são indicativos de complexação. Mais uma vez, pode-se observar que, ocorre um tamponamento mais pronunciado na razão 1:1 do que na razão 2:1, em valores de pH abaixo de 7, para o íon Fe^{III} , e de pH 8, para os íons Ni^{II} e Mo^{VI} .

A Tabela 1 apresenta os valores dos logaritmos (log K) para as constantes de protonação dos biopolímeros e as constantes de formação (constantes de estabilidade condicionais a temperatura) dos complexos ligante-íon metálico, de acordo com os resultados da titulação potenciométrica para os íons metálicos Fe^{III} , Ni^{II} e Mo^{VI} , tendo como base os equilíbrios que foram apresentados anteriormente na Equação 1 até a Equação 9.

Tabela 1. LOGARITMOS DAS CONSTANTES DE PROTONAÇÃO CALCULADAS PELO PROGRAMA BEST7 PARA A CARBOXIMETILCELULOSE E PARA A QUITOSANA E DOS SEUS COMPLEXOS COM OS ÍONS METÁLICOS Fe^{III}, Ni^{II} e Mo^{VI} (T = 25,0 °C e $\mu = 0,100$ mol/L de KNO₃).

Espécies	Log K (\pm d.p.)			
	Ligante (L)	Íon (M)		
	CMC	Fe ^{III}	Ni ^{II}	Mo ^{VI}
[L]/[H].[H-1L]	11,7 \pm 0,01*	-	-	-
[HL]/[H].[L]	3,0 \pm 0,01*	-	-	-
[ML]/[M].[L]	-	15,5 \pm 0,3**	5,4 \pm 0,05	15,9 \pm 0,03
[MHL]/[ML].[H]	-	3,3 \pm 0,04**	-	-
[MLH ₂]/[MLH].[H]	-	-	-	8,8 \pm 0,06
[ML ₂]/[ML].[L]	-	-	5,0 \pm 0,1	-
Espécies	Quitosana	Fe ^{III}	Ni ^{II}	Mo ^{VI}
[L]/[H].[H-1L]	12,4 \pm 0,08	-	-	-
[HL]/[H].[L]	6,3 \pm 0,08	-	-	-
[ML]/[M].[L]	-	16,0 \pm 0,07	7,2 \pm 0,1	8,5 \pm 0,1
[MLH]/[ML].[H]	-	-	15,2 \pm 0,1	-
[ML ₂]/[ML].[L]	-	-	5,9 \pm 0,1	7,1 \pm 0,1
[ML ₂ H]/[M].[L] ² . [H] [#]	-	32,6 \pm 0,07	-	-
[MLH ₂]/[M].[L]. [H] ² #	-	-	21,4 \pm 0,2	-
[M(OH)L]/[ML].[OH]	-	-	-2,0 \pm 0,1	-
[ML ₃]/[M].[L] ³ #	-	35,6 \pm 0,1	-	-
[ML ₃ H]/[ML ₃].[H]	-	13,4 \pm 0,2	-	-

1) d. p. : desvio padrão dos experimentos;

2) * Dados provenientes de Franco (2004);

3) ** Dados de Picciani (2004);

4) - : espécie não detectada.

5) # Log β , porque não foram encontrados valores para representar o equilíbrio em log K.

Os valores obtidos se referem às constantes de protonação do alcóxido do C-2 e o grupo carboxilato do C-6 da unidade dimérica da CMC (Figura 1) (MARTELL e MOTÉKAITIS, 1992). As constantes de protonação calculadas para a CMC tiveram como

base comparativa os valores para álcoois primários de açúcares (log K: 12,0, espécie H₁L observada na Tabela 1), referentes a *D*-gluco-hexose e de grupamentos carboxílicos referentes a 5-carboxi-*D*-glucopiranosose (*D*-ácido glucurônico, log K: 2,0, espécie L observada na Tabela 1) encontrados na literatura (WANG *et al.*, 2006; MARTELL e SMITH, 2001; BAES e MESMER, 1976). Para a quitosana, além do grupamento de álcool primário no C-6 do monômero de açúcar, o grupamento amino no C-2 (log K: 6,0, espécie L observada na Tabela 1) foi medido no estado protonado. O valor utilizado para comparação do grupo amino presente na estrutura da quitosana (log K: 6,0) foi encontrado na literatura (GOMES *et al.*, 2008; WANG *et al.*, 2006).

Os valores obtidos experimentalmente para a CMC foram de log K de 11,7±0,01, para o alcóxido (sendo o valor teórico para açúcares de álcool primário, log K: 12,0) e para o carboxilato, log K de 3,0±0,05 (sendo o valor teórico para o *D*-ácido glucurônico, log K: 2,0). Para a quitosana, foram obtidos log K de 12,4±0,08 para o alcóxido (sendo o valor teórico para açúcares de álcool primário, log K: 12,0) e para o grupo amino, log K de 6,3±0,08 (sendo o valor teórico para a amina presente na estrutura da quitosana, log K: 6,0). Esses valores obtidos para as espécies protonadas de ambos os biopolímeros estão próximos aos valores esperados na literatura (GOMES *et al.*, 2008; WANG *et al.*, 2006; MARTELL e SMITH, 2001).

No cálculo das constantes de protonação não foi possível fazer a distinção entre as espécies L e HL nas condições experimentais das titulações potenciométricas empregadas com os ligantes na presença de íons metálicos. Desta maneira, os complexos estão representados pelas espécies ML_n ou MH₁L_n, e sendo n = 1 ou 2. A espécie ML é obtida pela reação de um mol da unidade dimérica do ligante ou utilizando-se um mol dos sítios ligantes desprotonados (-OH ou -COOH, para a CMC, e para a quitosana, -NH₂ e -OH) da unidade dimérica do biopolímero com um mol de íon metálico. A espécie ML₂ é obtida pela reação de dois mols da unidade dimérica do ligante ou utilizando-se dois mols da unidade dimérica dos sítios ligantes desprotonados do biopolímero com um mol de íon metálico. Finalmente, a espécie ML₃ é obtida pela reação de três mols da unidade dimérica do ligante ou utilizando-se três mols dos sítios ligantes da unidade dimérica do biopolímero com um mol de íon metálico. Para a formação das espécies ML₂ e ML₃, podem ser utilizados dois (ML₂) ou mais (ML₃) sítios de complexação do mesmo monômero da cadeia polimérica, uma vez que ocorrem sítios potencialmente básicos em carbonos adjacentes. Devido à grande flexibilidade da cadeia polimérica, o íon pode aproximar-se de mais de um sítio ligante do biopolímero.

De acordo com os estudos de PEARSON (1963, 1966 e 1968), os íons ácidos H^+ , Cr^{III} , Fe^{III} , Mo^{VI} e RCO^+ seriam classificados como pertencentes à classe de ácidos duros, enquanto que o íon Ni^{II} seria classificado como intermediário, e os íons básicos RCO_2^- , OH^- e RNH_2 seriam classificados como bases duras. Uma vez que bases duras tendem a ter grande afinidade por ácidos duros e afinidade moderada por ácidos intermediários, já era de se esperar que, tanto os íons Cr^{III} e os íons Fe^{III} , quanto o Mo^{VI} , tivessem forte afinidade pelos biopolímeros utilizados, como pode ser observado pelos valores das constantes obtidas (Tabela 1) para o íon Fe^{III} e para o íon Mo^{VI} .

Além disso, o íon Mo^{VI} pode ter sofrido influência devido ao fato dele se apresentar-se inicialmente na forma de $[MoO_4]^{2-}$; isto pode ter afetado na afinidade do íon com ambos os biopolímeros, uma vez que o íon Mo^{VI} poderia receber elétrons provenientes dos ligantes a ele associados após complexação, em especial com relação à quitosana, através dos átomos de oxigênio e nitrogênio presentes em sua estrutura. Além disso, o íon Mo^{VI} pode apresentar impedimento estérico na esfera de coordenação do íon devido aos grupamentos $Mo=O$ e $Mo-O-Mo$, além de ser possível a redução dos íons Mo^{VI} para Mo^V adsorvidos à superfície da quitosana (DAMBIES *et al.*, 2001; DOUGLAS *et al.*, 1994; COTTON e WILKINSON, 1988; LEVER, 1968). Estes fenômenos podem ter influenciado na menor afinidade do íon Mo^{VI} pela quitosana, como pode ser observado nos valores das constantes de formação do íon Mo^{VI} , com pouca diferenciação entre os valores de ML ($\log K: 8,5\pm 0,1$) e de ML_2 ($\log K: 7,1\pm 0,1$).

A complexação do íon Fe^{III} frente à CMC foi estudada anteriormente por potenciometria por PICCIANI (2004). Apesar de ter havido formação de produtos de hidrólise em baixos valores de pH na titulação potenciométrica com esse íon metálico, os valores encontrados para as espécies detectadas foram: ML , $\log K = 15,5\pm 0,3$ e MHL , $\log K = 3,3\pm 0,04$. Não foram detectadas outras espécies, pois o sistema apresentou a formação de produtos de hidrólise em baixos valores de pH (inferior ao 2). Estudos complementares foram realizados, em solução aquosa por espectrometria no UV-Vis e no estado sólido no IV e por MEV, com a CMC em variados valores de pH, e concluiu-se, pela análise destes dados, que ocorre a complexação entre o íon Fe^{III} e a CMC.

Os valores das constantes de formação ao ser utilizada a quitosana demonstraram que o íon Fe^{III} apresentou a maior afinidade frente a quitosana dentre os três íons metálicos ($\log K: 16,0\pm 0,07$), analisando-se a formação de ML ; enquanto que os íons Mo^{VI} ($\log K: 8,5\pm 0,1$) e os íons Ni^{II} ($\log K: 7,2\pm 0,1$) apresentaram afinidades moderadas na mesma razão ligante-íon

metálico. Essa afinidade entre o íon Fe^{III} pode ser explicada pelo fato de que este pode formar complexos estáveis com ligantes que possuam hidroxilas desprotonadas em sua estrutura, tais como a CMC e a quitosana (LEE, 1997), sendo essa estabilidade acrescida na quitosana pela coordenação com o grupo amina, enquanto que os íons Mo^{VI} , apresentou maior afinidade frente a carboxila (C-6, CMC).

Além disso, esse foi o único sistema no qual foi possível calcular a espécie ML_3 ($\log \beta$: $35,6 \pm 0,1$, porque não foram encontrados valores para representar o equilíbrio em $\log K$), uma vez que, os íons Mo^{VI} possuem posições dos sítios de coordenação ocupados por átomos de oxigênio, já era previsto que não seria possível a formação da espécie ML_3 , para os íons molibdênio(VI). Já os íons Ni^{II} , com capacidade para formar tanto complexos octaédricos (na presença de moléculas neutras, por exemplo, água, etilenodiamina e amônia) quanto tetraédricos (na presença de ligantes de campo fraco, por exemplo, de haletos) e quadrados planares (apenas na presença de ligantes de campo forte, por exemplo, o grupo CN^-), poderiam apresentar apenas a formação de espécies tetraédricas na presença dos biopolímeros utilizados neste trabalho (contendo íons OH^- como sítios de coordenação, considerados de campo fraco), tais como aquelas observadas em literatura nos trabalhos de WEBSTER *et al.* (2007) e de VIJAYA *et al.* (2008) para os íons Ni^{II} na presença da quitosana.

A formação desta espécie ML_3 demonstra que, na complexação da quitosana com os íons Fe^{III} , foram mais pronunciados os efeitos relacionados com a flexibilidade das cadeias poliméricas e que se deve levar em conta que os biopolímeros apresentam estruturas tridimensionais e que a possibilidade de flexibilização da cadeia poderia facilitar a formação de espécies ML_2 e ML_3 , como descrito por CRINI e BADOT, (2006) e RINUDO, (2006). As outras espécies de complexos protonados que estão presentes no equilíbrio de complexação ligante-íon, entre a quitosana e os íons metálicos utilizados neste trabalho, são: para o íon Fe^{III} , ML_2H ($\log \beta$: $32,6 \pm 0,07$, porque não foram encontrados valores para representar o equilíbrio em $\log K$) e ML_3H ($\log K$: $13,4 \pm 0,2$); para o íon Ni^{II} , MLH_2 ($\log \beta$: $21,4 \pm 0,2$, porque não foram encontrados valores para representar o equilíbrio em $\log K$) e a hidrolítica para o íon Ni^{II} , M(OH)L ($\log K$: $-2,0 \pm 0,2$), as quais foram obtidas pelo cálculo no programa BEST7 e estão presentes nos diagramas de distribuição das espécies para as soluções de quitosana e o íon respectivo.

Com relação aos valores de $\log K$ para a espécie ML encontrados para a quitosana, pode-se observar que a afinidade deste biopolímero é maior com relação ao íon Fe^{III} ($\log K$: $16,0 \pm 0,07$), seguida pelo íon Mo^{VI} ($\log K$: $8,5 \pm 0,1$), uma vez que tratam-se de reações entre

um ácido duro e uma base dura, do que para o íon Ni^{II} ($\log K: 7,2\pm 0,1$), reação entre ácido moderado e uma base dura. Já com relação as espécies ML_2 , observa-se que com ambos o íon Mo^{VI} ($\log K: 7,1\pm 0,1$) e o íon Ni^{II} ($\log K: 5,9\pm 0,1$), ocorreu uma pequena variação na afinidade do que com as espécies ML . Com o íon Fe^{III} observou-se que ocorreu preferencialmente a formação de espécies protonadas e complexadas com a quitosana, tais como: ML_2H ($\log \beta: 32,6\pm 0,07$, porque não foram encontrados valores para representar o equilíbrio em $\log K$), ML_3 ($\log \beta: 35,6\pm 0,1$, porque não foram encontrados valores para representar o equilíbrio em $\log K$), ML_3H ($\log K: 13,4\pm 0,2$), com valores de $\log K$ superiores aos dos outros íons metálicos estudados.

Ao se comparar os valores das constantes de formação de espécies, obtidas para os biopolímeros ($\log K$, para ML , da ordem de 5 até 15), estas são inferiores aquelas encontradas em literatura para a formação de complexos com o EDTA na presença dos mesmos íons metálicos ($\log K$, para ML , da ordem de 18 até 23) (SKOOG *et al.*, 1991); mesmo sendo um pouco inferiores, estas constantes são capazes de indicar a ocorrência de complexos com relativa estabilidade. Especialmente, se levarmos em consideração as constantes observadas para as demais espécies detectadas ($\log K$ da ordem de 8 até 35), pode-se inferir que ocorreu a formação de espécies complexadas, em detrimento das outras formas de interações biopolímero-íons metálicos (tais como, adsorção superficial, atração eletrostática e a troca iônica com o grupo amino protonado) possíveis de serem observadas nos sistemas analisados.

No entanto, uma vez que, os biopolímeros apresentam cadeias poliméricas extensas, com boa capacidade de flexibilização e por se tratar de macromoléculas com interações intercadeias (ligações de hidrogênio dos sítios de ligação, por exemplo), não podemos descartar a possibilidade de que a formação dos complexos metálicos pode ter ocorrido em conjunto com outros os tipos de interação biopolímeros-íons metálicos. Além disso, se for observada a relação custo benefício, a utilização dos biopolímeros (custando, 6 reais/kg para a CMC e 12 reais/kg, para os materiais comerciais, enquanto que a utilização do EDTA, custando, 25 vezes mais caro ou do processo de filtração por membranas com osmose reversa, com o preço estimado para o m^2 de membrana, entre 30 a 60 reais, para uma vida útil de 6 a 12 meses) pode ser bastante vantajosa.

Para verificar a confiabilidade das informações contidas nos ensaios de potenciometria, uma vez que não foram encontrados em literatura até o momento valores das constantes de formação de espécies metálicas complexadas em sistemas semelhantes ao usados neste estudo, utilizou-se a comparação entre as curvas obtidas experimentalmente com

curvas teóricas obtidas pelo programa de cálculo BEST7. As curvas das titulações potenciométricas calculadas (teóricas) da CMC e da quitosana com os íons metálicos e as obtidas com as constantes propostas (experimental) na razão ligante/íon metálico de 2:1, foram geradas e comparadas (Anexo 1 a 5). Pode-se verificar que os resultados obtidos experimentalmente e os valores teóricos estão de acordo, uma vez que há máxima sobreposição possível com as constantes calculadas e apresentadas.

A técnica de titulação potenciométrica demonstrou que os modelos (químico e matemático) empregados permitiram determinar as constantes de complexação (CMC e quitosana e os íons metálicos estudados), além da especiação dos sistemas estudados em função do pH do meio. Além disso, a comparação entre as constantes obtidas permite determinar a maior ou menor afinidade dos íons metálicos estudados com os sítios ligantes do biopolímero.

Os dados obtidos experimentalmente e os programas de microcomputador empregados possibilitaram o cálculo de constantes de estabilidade (Tabela 1) com erros relativamente baixos, dentro dos valores esperados para o método utilizado. O fato de terem sido utilizadas aproximações (com moléculas-modelo de estrutura mais simples contendo as unidades de repetição dos biopolímeros), parece não ter afetado a confiabilidade dos dados obtidos, mesmo em se tratando de biopolímeros. As concentrações das espécies obtidas estatisticamente pelo programa HYSS para os sistemas de titulação empregados estão de acordo com as curvas obtidas experimentalmente (Anexo 1 a 5) bem como, com os valores das constantes de formação dos complexos dos íons metálicos estudados.

4.2 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL

A análise por espectroscopia na região do UV-Visível foi feita para comparar as características de absorção das moléculas dos biopolímeros na região do ultravioleta e no visível (UV-Vis), as quais dependem das transições eletrônicas dos átomos presentes nos sistemas estudados (DOMARD e PIRON, 1998). Frequentemente, utiliza-se a comparação do espectro de um composto puro que contenha os mesmos grupos cromóforos ou os mesmos átomos constituintes, que absorvam radiação na mesma região que o composto em estudo, para identificar a ocorrência da complexação com íons metálicos. A presença de novas bandas

de absorção ou suas modificações observadas nos espectros pode indicar o tipo de ligação destes grupos de átomos com os íons metálicos (SOLOMONS, 1996; SILVERSTEIN *et al.*, 1991).

Por esse motivo, foram realizadas varreduras tanto na solução dos biopolímeros puros, ou seja, na ausência dos íons metálicos, quanto nas soluções aquosas dos íons metálicos (na ausência dos biopolímeros), nas mesmas condições de análise. Utilizou-se a comparação dos espectros obtidos experimentalmente dos compostos puros (biopolímeros e dos íons metálicos em solução aquosa) com aqueles obtidos para os possíveis complexos, nas mesmas concentrações, para identificar a presença ou modificações das bandas de absorção que pudessem indicar a ocorrência de complexação com os íons metálicos (DOMARD e PIRON, 1998; LEVER, 1968).

Não foi possível encontrar na literatura, até o momento, dados com relação aos espectros de UV-Vis dos íons Fe^{III} , Cr^{III} , Ni^{II} e Mo^{VI} complexados com CMC ou quitosana, que permitam a comparação direta entre os resultados apresentados e discutidos nesta tese. Por esse motivo, foram utilizadas adaptações das interpretações espectrais encontradas em literatura (COTTON e WILKINSON, 1988; DOUGLAS *et al.*, 1994; LEVER, 1984) para os íons estudados, envolvendo transições relacionadas com soluções aquosas dos íons metálicos, para sistemas mais complexos como os biopolímeros.

Os espectros de UV-Vis estão apresentados nas Figuras 14 a 26, sendo que as Figuras 14 a 20 se referem aos espectros experimentais de CMC pura (0,1 milimol, em 40 mL de solução aquosa), dos íons metálicos em soluções aquosas e da CMC na presença dos íons Ni^{II} , Cr^{III} e Mo^{VI} , em diferentes valores de pH e na razão ligante-íon de 1:1. Estudos dos espectros de UV-Vis da CMC frente ao íon Fe^{III} foram realizados anteriormente (PICCIANI, 2004) e indicaram a complexação deste íon com a CMC. Estão apresentados nas Figuras 21 a 26 os espectros experimentais referentes à quitosana (0,1 milimol) e da quitosana na presença dos íons metálicos Fe^{III} , Cr^{III} , Ni^{II} e Mo^{VI} , em diferentes valores de pH e na razão ligante-íon de 1:1.

A razão de 1:1 ligante-íon metálico foi escolhida de acordo com os resultados dos valores das constantes de estabilidade e das condições experimentais das titulações potenciométricas, sendo os espectros dos produtos de interação biopolímero-íon metálico obtidos com a mesma variação do pH e nas mesmas concentrações dos espectros de UV-Vis em que foram obtidos dos íons metálicos puros. A faixa de valores de pH empregados nas análises foi escolhida de maneira a minimizar os efeitos da hidrólise da ligação glicosídica

dos biopolímeros (tais como extremos de $\text{pH} < 2$ e $\text{pH} > 10$) (AZEVEDO *et al.*, 2007; SOLOMONS, 1996).

Nos espectros de UV (Figura 14) para a solução de CMC pura (10^{-5} mol/L), varrendo-se a faixa de 190 a 230 nm, observam-se duas bandas de absorção máxima na região de 190 nm, uma banda em 192 nm e a outra banda próxima a região de 193 nm, referentes à carboxila da CMC (SILVERSTEIN *et al.*, 1991). Observam-se modificações destes máximos de absorção em valores de pH mais básicos, sendo obtidos máximos ligeiramente maiores em valores de pH mais elevados, devido à desprotonação das hidroxilas deste biopolímero, conforme proposto por VIJAYA *et al.* (2008). Além disso, pode-se observar que ocorreu o deslocamento da banda na região de 200 nm para regiões de maior comprimento de onda, a medida em que se elevou o pH da solução, sendo mais um indício da desprotonação das hidroxilas presentes na estrutura da CMC.

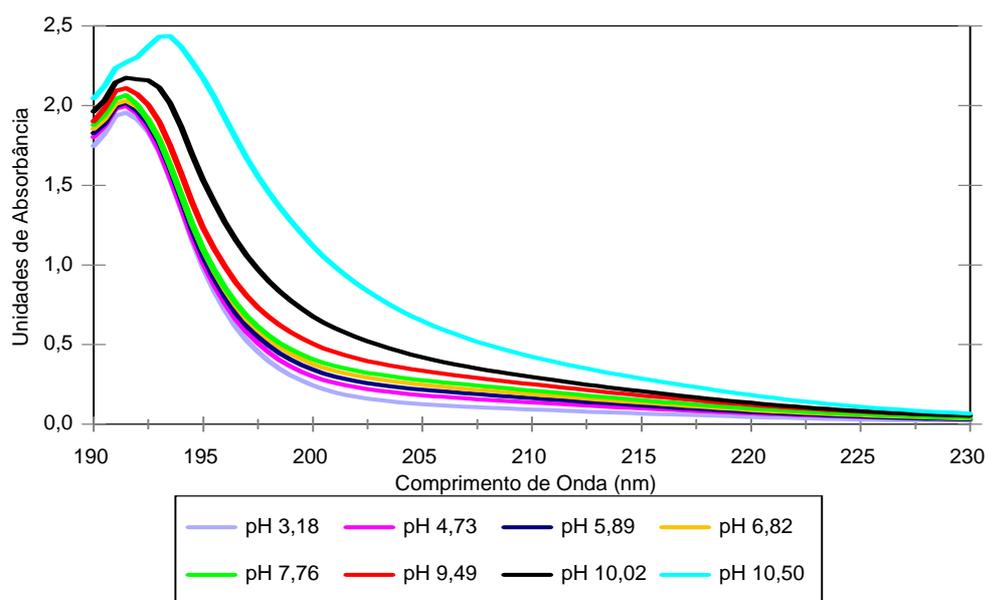


Figura 14. Espectros de UV para uma solução de carboximetilcelulose pura na concentração de 10^{-5} mol/L, varredura na faixa de 190 a 230 nm.

Na Figura 15, referente ao íon metálico em solução aquosa, são mostrados os espectros de UV-Vis para uma solução do íon Ni^{II} na concentração de 10^{-3} mol/L (a) e o detalhe da região de 260 a 350 nm (b). Na Figura 16, referente ao espectro do íon metálico em

presença da CMC, estão apresentados os espectros de UV para uma solução de CMC com o íon Ni^{II} na concentração de 10^{-3} mol/L (a) e o detalhe da região de 260 a 350 nm (b).

Os espectros de absorção no UV-Vis das soluções aquosas dos íons Ni^{II} (Figura 15) apresentam em 300 nm os máximos de absorção referentes ao íon nitrato, presente tanto como ânion do sal, quanto no ácido utilizado no preparo da amostra, e a banda referente à transição d-d [${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ (P), 379-526 nm] de baixa intensidade, referente ao íon hexaaquoníquel(II) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, tanto para a solução aquosa do íon quanto na presença da CMC (Figura 16). Os valores de pH na faixa de 3 a 5 não foi possível de ser observado nos espectros do íon em solução aquosa. A banda que deveria aparecer na região correspondente ao visível [${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ (F), 690-790 nm] e observada por outros autores (COTTON e WILKINSON, 1988; LEVER, 1984) para soluções aquosas do íon Ni^{II} , não foi observada, nem nos espectros da solução aquosa do íon Ni^{II} , nem na presença da CMC (Figura 16), acabou sendo mascarada pela intensidade elevadas das outras bandas de absorção observadas no espectro. Este fato pode ser explicado pela baixa intensidade das bandas de transição d-d, que poderia ter sido visualizada em concentrações mais elevadas das soluções contendo o íon Ni^{II} , mas esse aumento na concentração não foi possível de ser realizado. Ao ser utilizado-se a concentração de 10^{-1} mol/L para o íon metálico isolado, porém, na presença da CMC, foi obtido um gel, inviabilizando a utilização do método nas condições experimentais empregadas.

Pode-se observar que não ocorreu o aparecimento de novas bandas de absorção nem o deslocamento das bandas d-d observadas para o íon $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, os quais seriam indícios fortes de complexação do íon. Uma vez que, esses indícios estariam relacionados com a substituição das moléculas de água na esfera de coordenação do íon, e conseqüentemente, poderiam dar informações valiosas sobre a interação ligante-íon, a falta dessas informações na concentração na qual o íon foi analisado, pode ser bastante significativa. No entanto, quando o íon metálico está na presença de CMC, ocorrem pequenas modificações nos máximos de absorção na região de nitrato (300 nm), sendo observada a diminuição da intensidade desta banda de absorção, quando os valores de pH são deslocados para a faixa básica, a qual pode estar relacionada apenas com a diluição da solução analisada e não com modificações na esfera de coordenação do íon.

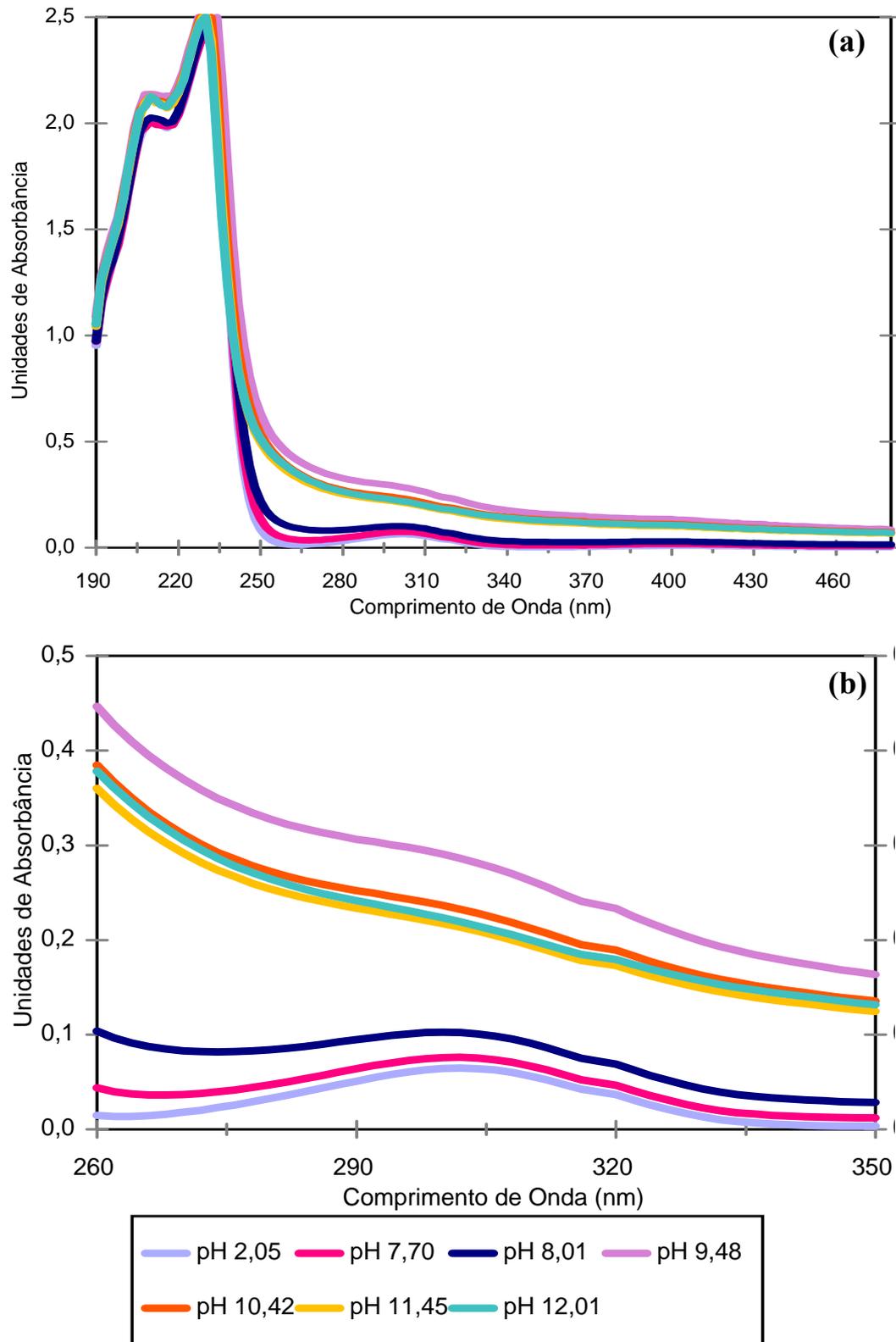


Figura 15. Espectros de UV-Vis para uma solução aquosa de Ni^{II} na concentração de 10^{-3} mol/L, (a) varredura na faixa de 190 a 480 nm e (b) detalhe da região de 260 a 350 nm.

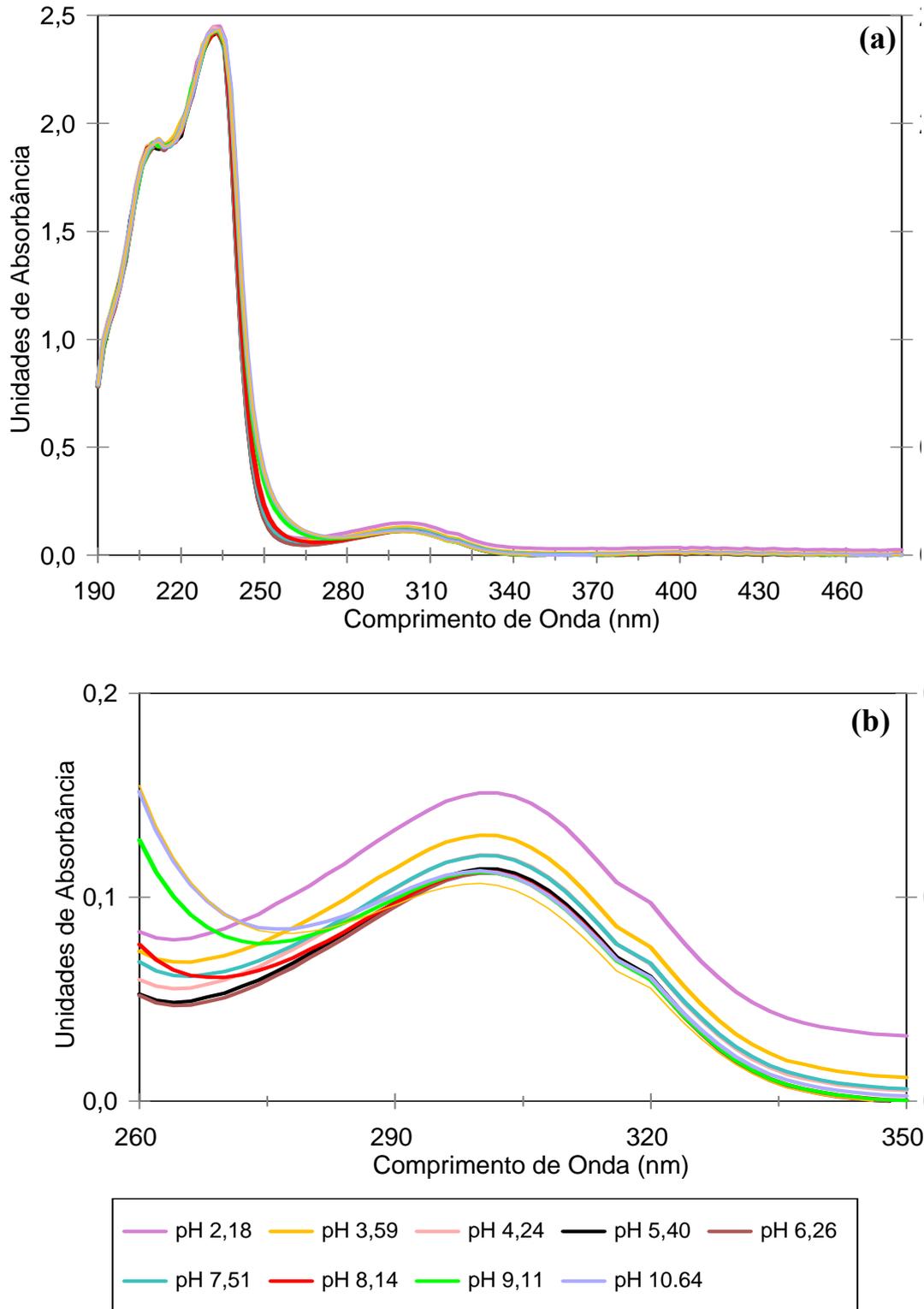


Figura 16. Espectros de UV-Vis para uma solução de CMC com o íon Ni^{II} , ambos na concentração de 10^{-3} mol/L, (a) varredura na faixa de 190 a 480 nm e (b) detalhe da região de 260 a 350 nm.

As Figuras 17 e 18 mostram os espectros de absorção no UV-Vis de soluções aquosas dos íons Cr^{III} , na concentração de 10^{-3} mol/L, sendo relacionadas respectivamente, a solução aquosa dos íons metálicos (Figura 17) e ao espectro do íon metálico em presença da CMC (Figura 18), ambos com varredura de leitura na faixa de comprimento de onda de 190 a 800 nm e em variados valores de pH. Observam-se em 300 nm (Figura 17) os máximos de absorção referentes ao íon nitrato do ácido utilizado no preparo das amostras, além das transições d-d referentes ao íon hexaaquo-complexo $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, nas regiões de 290 nm $[^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_{1g}(\text{P})]$ e 400 nm $[^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_{1g}(\text{F})]$ observadas por outros autores (COTTON e WILKINSON, 1988; LEVER, 1968) para soluções aquosas do íon Cr^{III} .

Podem ser observadas para o íon cromo(III) as mesmas modificações nas intensidades de absorção da banda de nitrato, a medida em que se elevou o valor do pH das soluções, como descrito anteriormente com o íon Ni^{II} em presença da CMC. Já a banda de transição d-d na região de 600 nm $[^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_{2g}(\text{F})]$ de baixa intensidade, foi observada nas soluções analisadas do íon Cr^{III} , apresentado uma redução na intensidade quando na presença da CMC. Aqui mais uma vez, a análise do espectro não originou modificações significativas que poderiam indicar a complexação do íon Cr^{III} com a CMC.

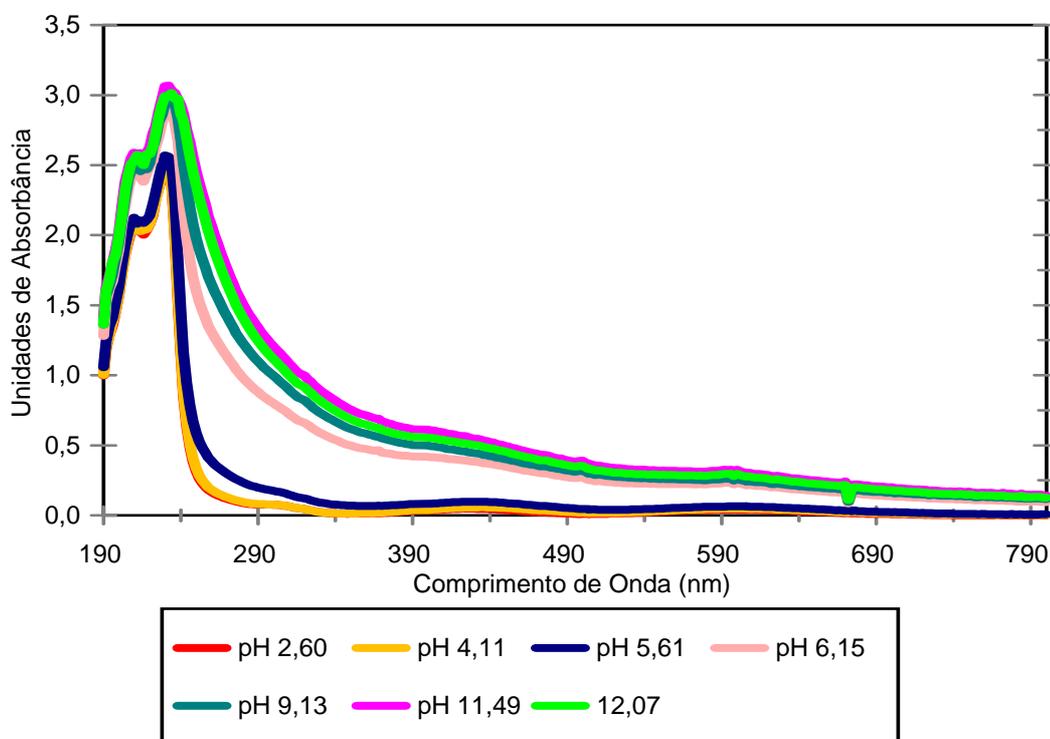


Figura 17. Espectros de UV-Vis para uma solução de Cr^{III} pura na concentração de 10^{-3} mol/L, varredura na faixa de 190 a 800 nm.

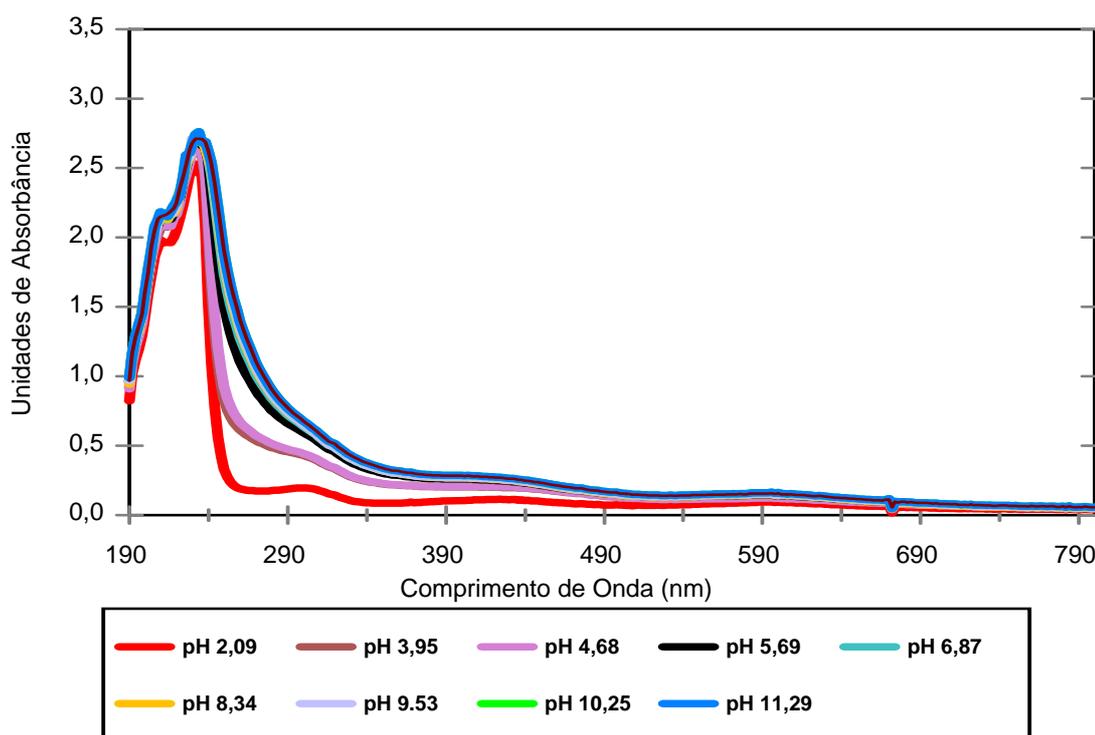


Figura 18. Espectros de UV-Vis para uma solução de CMC com o íon Cr^{III} , ambos na concentração de 10^{-3} mol/L, varredura na faixa de 190 a 800 nm.

As Figuras 19 e 20 apresentam os espectros de UV-Vis para uma solução aquosa do íon Mo^{VI} , na concentração de 10^{-5} mol/L. Na Figura 19 apresenta os espectros de UV para uma solução aquosa do íon metálico na concentração de 10^{-5} mol/L (a) e o detalhe da região entre 190 e 300 nm (b). Já a Figura 20, relacionada ao íon Mo^{VI} na presença da CMC, apresenta os espectros de UV para uma solução de CMC com o íon Mo^{VI} na concentração de 10^{-5} mol/L (a) e o detalhe da região entre 190 e 230 nm (b). Nos espectros de UV-Vis da solução aquosa do íon Mo^{VI} (Figura 19), varredura na faixa de 190 a 300 nm, pode-se observar picos de absorção máxima na região próxima a 200 nm (UV), compatível com as soluções de molibdato de amônio. Observa-se também o aparecimento de produtos de hidrólise nas soluções em valores de pH 6, uma vez que os espectros começaram a apresentar uma divisão na banda na região de 190 nm. Esse fato tornou-se mais evidente em valores de pH básicos, devido à interconversão de diferentes espécies dos íons molibdatos na região de 215 nm (PRASAD e GUIMARÃES, 1998; COTTON e WILKINSON, 1988). O aparecimento do ponto isobéstico em valores de pH entre 4 e 11 nas soluções do íon Mo^{VI} (Figura 19-b), também é um indício da interconversão de espécies contendo íons Mo^{VI} . Os pontos isobésticos aparecem como modificações bruscas no perfil do espectro, ocasionando

o cruzamento entre os espectros observados, em determinada faixa de pH. As modificações citadas acima, estão em acordo com a literatura (PRASAD e GUIMARÃES, 1998) para soluções aquosas do íon Mo^{VI} .

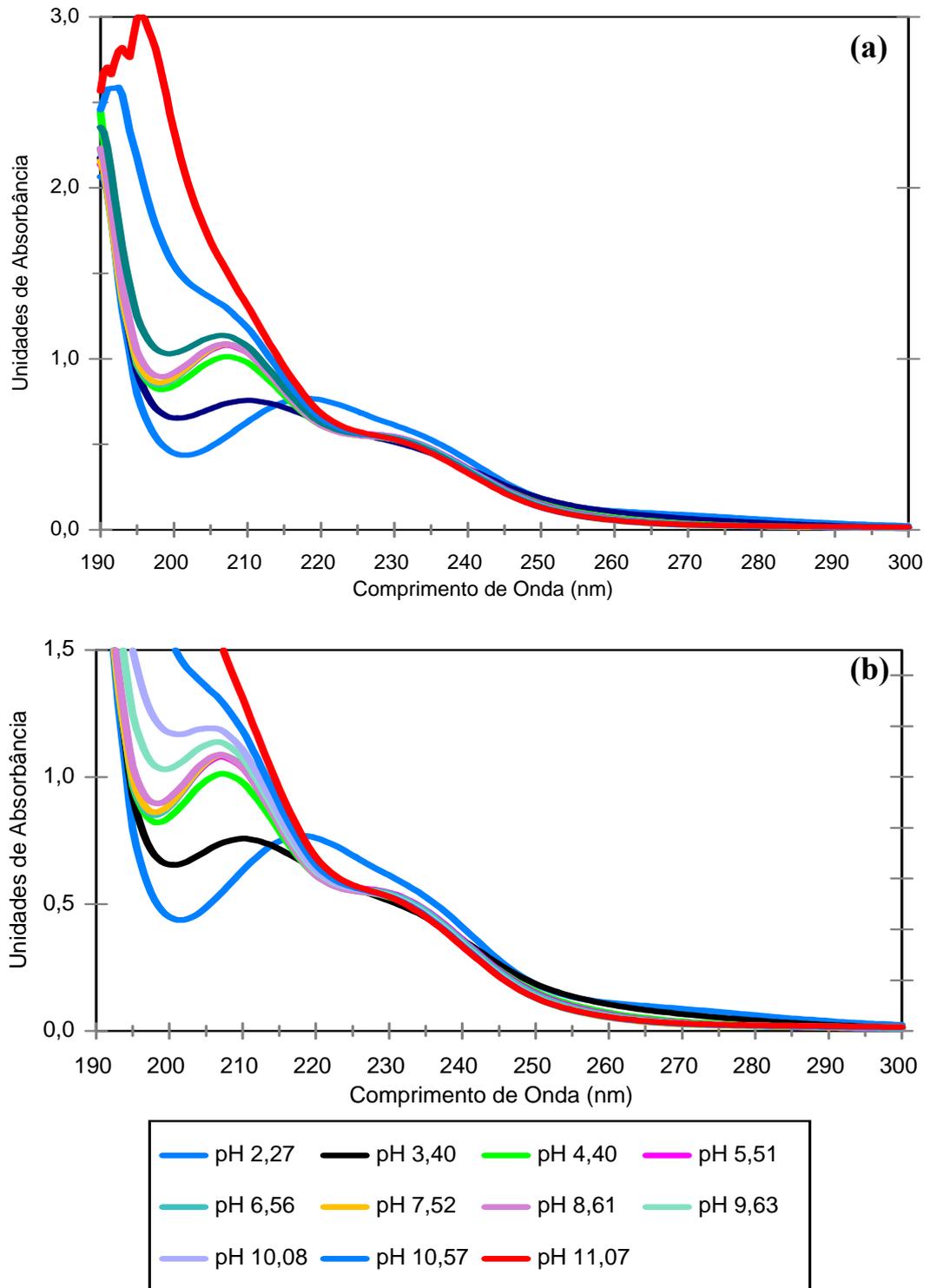


Figura 19. Espectros de UV-Vis para uma solução de Mo^{VI} pura na concentração de 10^{-5} mol/L, (a) varredura na faixa de 190 a 300 nm e (b) detalhe da região entre 190 e 300 nm.

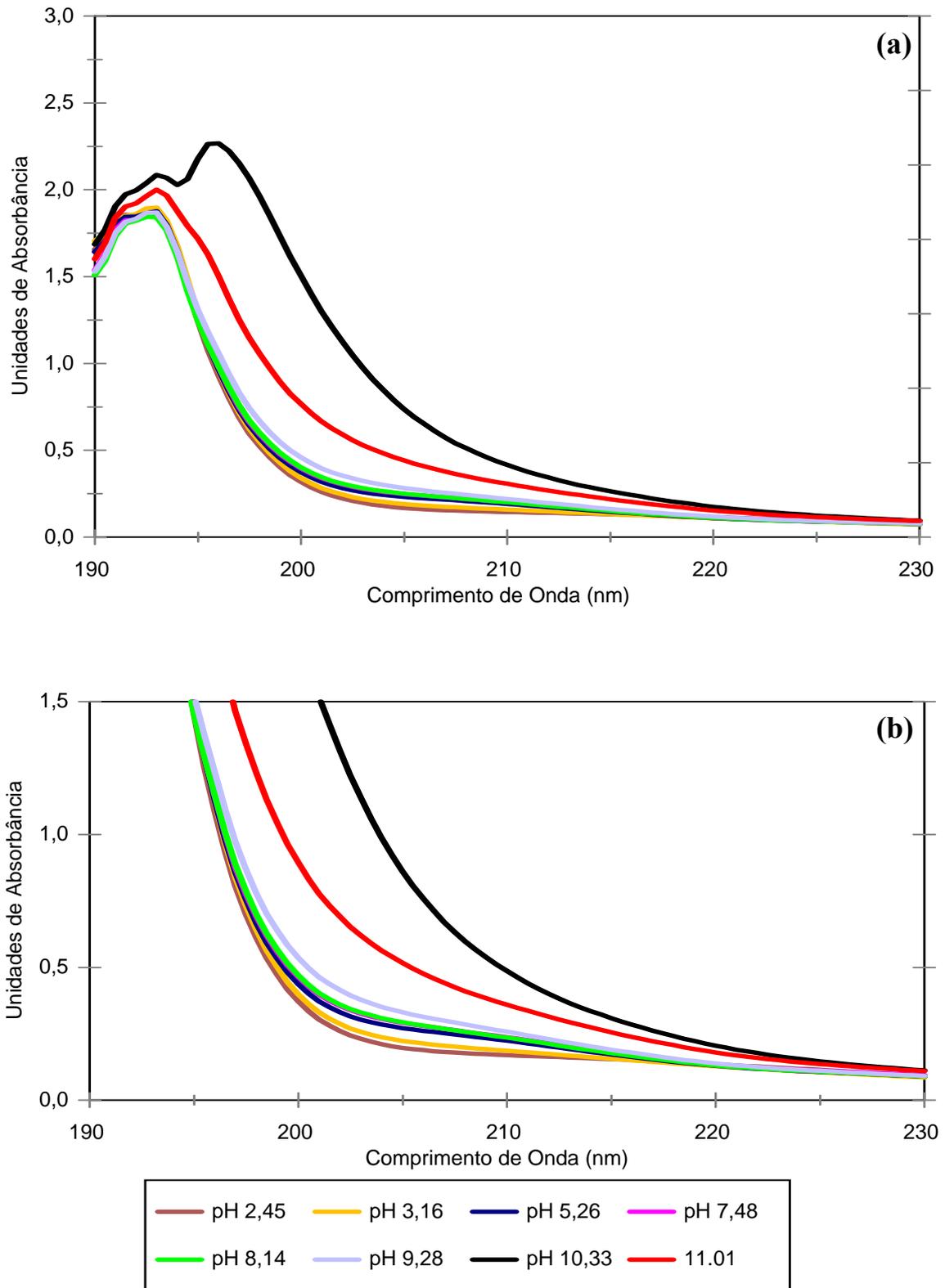


Figura 20. Espectros de UV-Vis para uma solução de CMC com o íon metálico Mo^{VI} , ambos na concentração de 10^{-5} mol/L, (a) varredura na faixa de 190 a 230 nm e (b) detalhe da região entre 190 e 230 nm.

Para uma solução de CMCMo [(10⁻⁵ mol/L), Figura 20-a] observa-se picos de absorção máxima na região de 190 nm referentes à carbonila da CMC, sobrepostos na região de 200 nm, obtida para a solução aquosa do íon. Além disso, pode-se observar também o aparecimento de produtos de hidrólise (em valores de pH 11) nas soluções de íons Mo^{VI} frente a CMC, evidenciado mais uma vez, devido ao aparecimento de uma divisão no máximo de absorção na região de 190 nm, como já havia sido observado para o íon metálico puro.

Pode-se observar também, a ausência dos pontos isobésticos (Figura 20 b) relacionado à formação de variadas espécies de molibdatos em valores de pH 8 ao 11. Uma vez que essa faixa de pH coincide com aquela na qual foram observadas espécies do complexo CMC-Mo em solução, de acordo com o diagrama de distribuição de espécies (Figura 10), pode-se inferir que houve modificações nos espectros dos íons Mo^{VI} com a CMC, sendo este um indício de interação, com possibilidade de coordenação via complexação (PRASAD e GUIMARÃES, 1998; COTTON e WILKINSON, 1988).

A Figura 21 apresenta espectros de absorção no UV-Vis de uma solução de quitosana pura, na concentração de 10⁻⁵ mol/L. Os espectros de absorção apresentam máximos de absorção na região de 200 nm, devido ao grupamento amina presente na estrutura da quitosana segundo a literatura (LIU *et al.*, 2006).

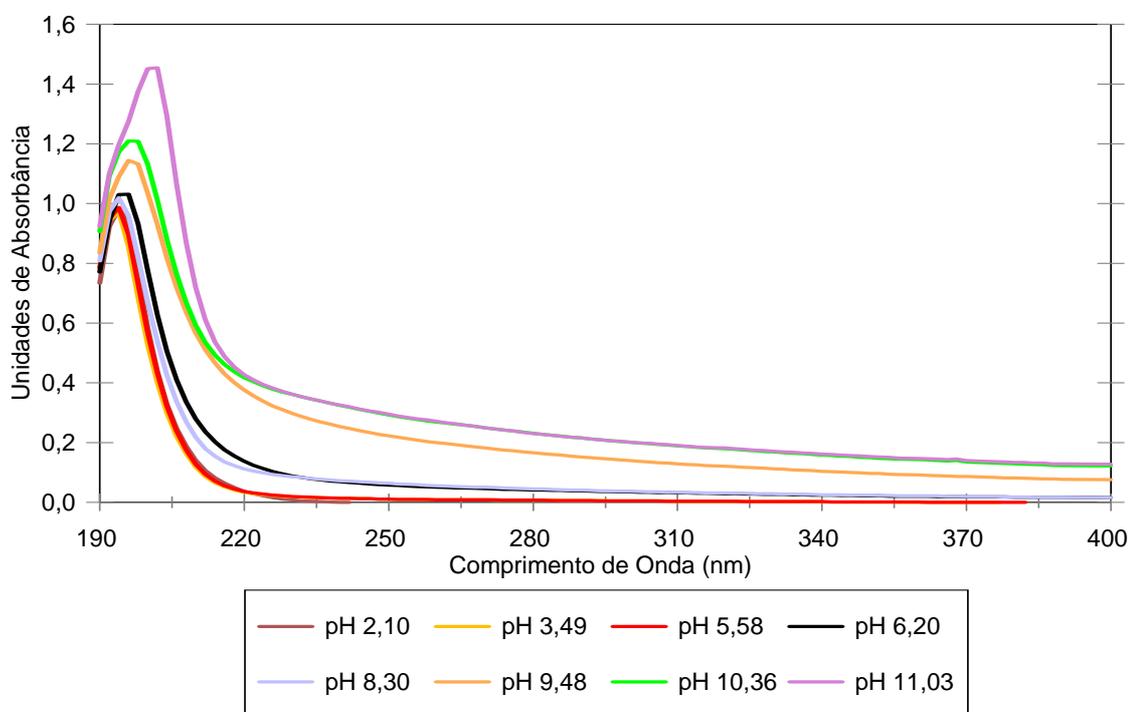


Figura 21. Espectros de UV-Vis para uma solução de quitosana pura na concentração de 10⁻⁵ mol/L, varredura na faixa de 190 a 400 nm.

Observam-se modificações dos máximos de absorção (Figura 21) em valores de pH mais básicos, sendo obtidos máximos ligeiramente maiores em valores de pH mais elevados, devido à desprotonação das hidroxilas deste biopolímero, conforme proposto por VIJAYA *et al.*, (2008). Além disso, pode-se observar que ocorreu o deslocamento da banda na região de 200 nm para regiões de maior comprimento de onda, a medida em que se elevou o pH da solução, como já havia sido observado para a CMC, sendo considerado mais um indício da desprotonação das hidroxilas presentes na estrutura da quitosana.

Nas Figuras 22 e 23 observam-se os espectros de UV-Vis obtidos para uma solução aquosa do íon Fe^{III} , na concentração de 10^{-3} mol/L, sendo que a Figura 22 apresenta os espectros obtidos para a solução aquosa do íon, enquanto que a Figura 23 apresenta os espectros do íon Fe^{III} na presença da quitosana, na razão íon-ligante de 1:1. As transições d-d com baixa intensidade, na região de 406 nm [${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{1g}(\text{G})$] e 411 nm [${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{E}_g(\text{G})$], de 540 nm [${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{G})$] e de 794 nm [${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{G})$], e observadas na literatura (LEVER, 1968), não foram encontradas nos espectros para as soluções aquosas do íon $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

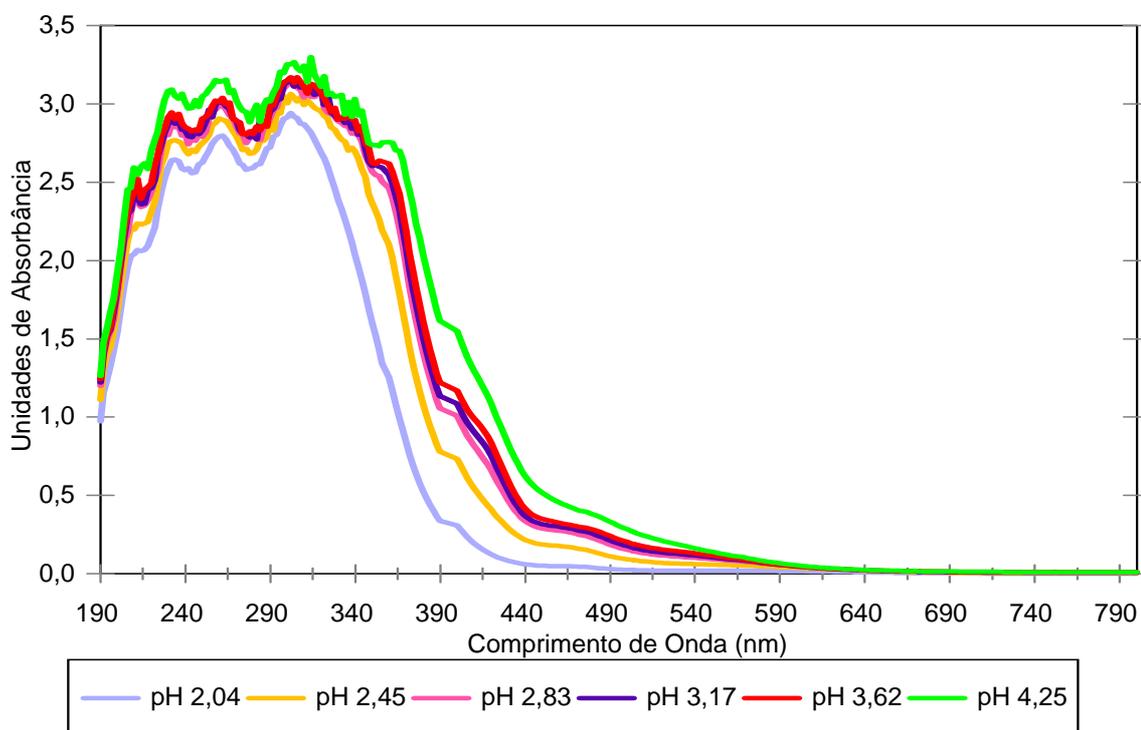


Figura 22. Espectros de UV-Vis para uma solução aquosa do íon Fe^{III} pura na concentração de 10^{-3} mol/L, varredura na faixa de 190 a 800 nm.

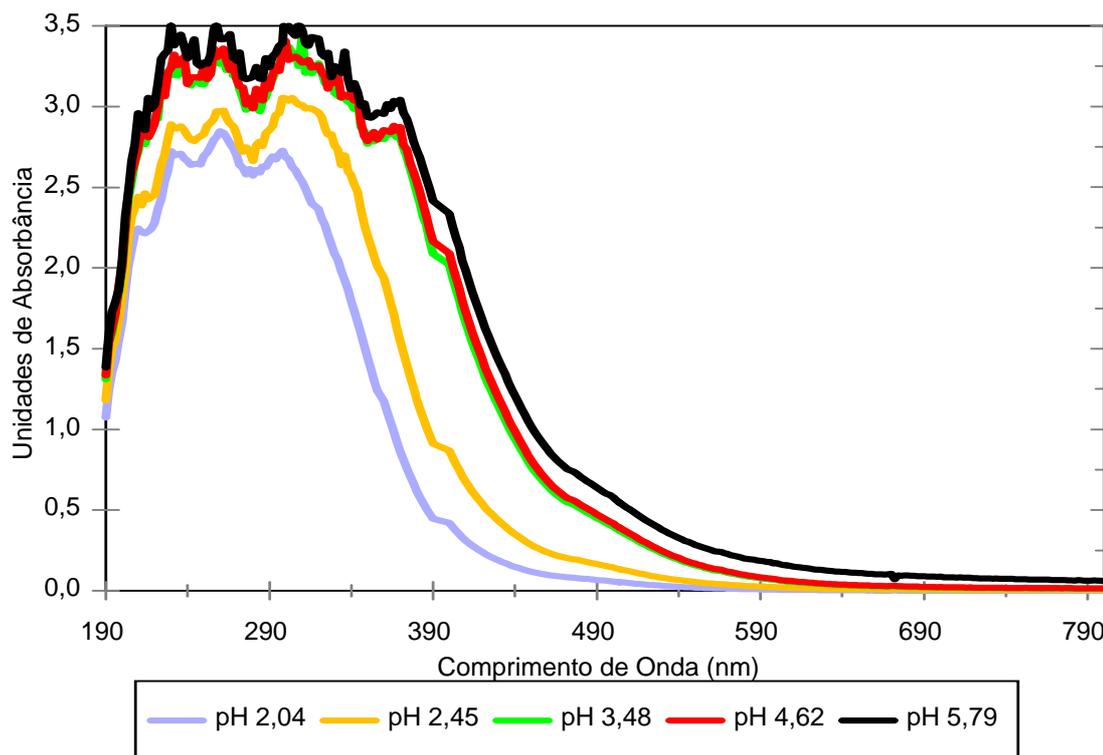


Figura 23. Espectros de UV-Vis para uma solução de quitosana com o íon Fe^{III} , ambos na concentração de 10^{-3} mol/L, varredura na faixa de 190 a 800 nm.

As bandas d-d de baixa intensidade que poderiam ser atribuídas a este íon e que por ventura estivessem presentes no espectro analisado, podem ter sofrido influência devido a presença das bandas de alta intensidade (transferência da carga, CT) na região de 300 nm. A banda referente aos produtos de hidrólise do $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (região de 300 nm) foi sobreposta a banda do íon nitrato utilizado na preparação das amostras, ocasionando bandas com uma alta intensidade e mascarando as das bandas d-d que poderiam aparecer nesta região. Observa-se também que houve o aumento do máximo de absorção para as bandas de CT, a medida que os valores de pH foram deslocados para a faixa básica.

Pode-se notar (Figura 22) que o valor máximo de pH atingido foi de 4,25, uma vez que a formação de espécies hidrolisadas, como aquelas consideradas para o cálculo das constantes de formação dos complexos para esse íon $[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ e $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}]$ impediram que fossem atingidos valores de pH mais elevados. Já os espectros do complexo quitosana-Fe (Figura 23), demonstraram as mesmas transições na região de transferência da carga observadas anteriormente para as soluções aquosas do íon Fe^{III} na concentração de 10^{-3} mol/L, desta vez com intensidade ligeiramente

mais elevada. As modificações observadas indicam que, mais uma vez, ocorreram alterações nos espectros na presença do ligante, mas não há indícios significativos de complexação.

Nos espectros (Figura 24) no UV-Vis obtidos para uma solução de quitosana com o íon Ni^{II} (10^{-3} mol/L), mais uma vez, não foi possível a observação das regiões características de 400 nm e de 690 a 790 nm, para as transições d-d de baixa intensidade deste íon em solução aquosa. Pode-se verificar nesses espectros o aparecimento das transições na região de 300 nm devido ao nitrato do preparo das amostras, desta vez com baixa intensidade se comparada aos espectros da solução aquosa do íon ou dos seus complexos com a CMC. Utilizou-se a concentração de 10^{-1} mol/L para o íon metálico isolado, porém, na presença da quitosana, aparecem somente as mesmas faixas das transições na região do íon nitrato. As modificações observadas nos espectros para o sistema quitosana-Ni também foram insuficientes para indicar que está acontecendo a complexação.

Na Figura 25 são apresentados os espectros de absorção no UV-Vis de soluções quitosana com o íon Cr^{III} na concentração de 10^{-3} mol/L, na razão ligante-íon de 1:1 e com varredura na faixa de comprimento de onda de 190 a 800 nm. Observa-se na região de 300 nm máximos de absorção referentes ao nitrato do preparo das amostras, sobrepostos as transições d-d na região de 290 nm [${}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$], referente ao íon hexaaquo-complexo [$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6$] $^{3+}$, mas não foi possível observar a transição d-d na região de 400 nm [${}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$] observadas por outros autores (COTTON e WILKINSON, 1988; LEVER, 1984) para esse íon. Pode-se observar para o sistema quitosana-Cr as mesmas modificações (Figura 25), como descrito anteriormente com os outros íons metálicos, tanto na presença da CMC quanto da quitosana. No entanto, essas modificações, mais uma vez, são insuficientes para indicar a ocorrência do complexo quitosana-cromo.

Nos espectros (Figura 26) no UV de soluções aquosas de quitosana com o íon Mo^{VI} (10^{-5} mol/L) pôde ser observado, assim como na presença da CMC, a ausência das interconversões das espécies de molibdatos (pontos isobésticos) nos espectros do íon metálico nos valores de pH maiores que 4 na presença de quitosana, indicando uma possível interação do íon Mo^{VI} com a quitosana. Os resultados obtidos nos espectros no UV para a quitosana e o íon Mo^{VI} estão de acordo com os dados obtidos nas titulações potenciométricas e com o diagrama de distribuição de espécies, uma vez que os espectros das misturas quitosana- Mo^{VI} foram observados em valores de pH próximos a 6, sendo de interação ligante-íon metálico.

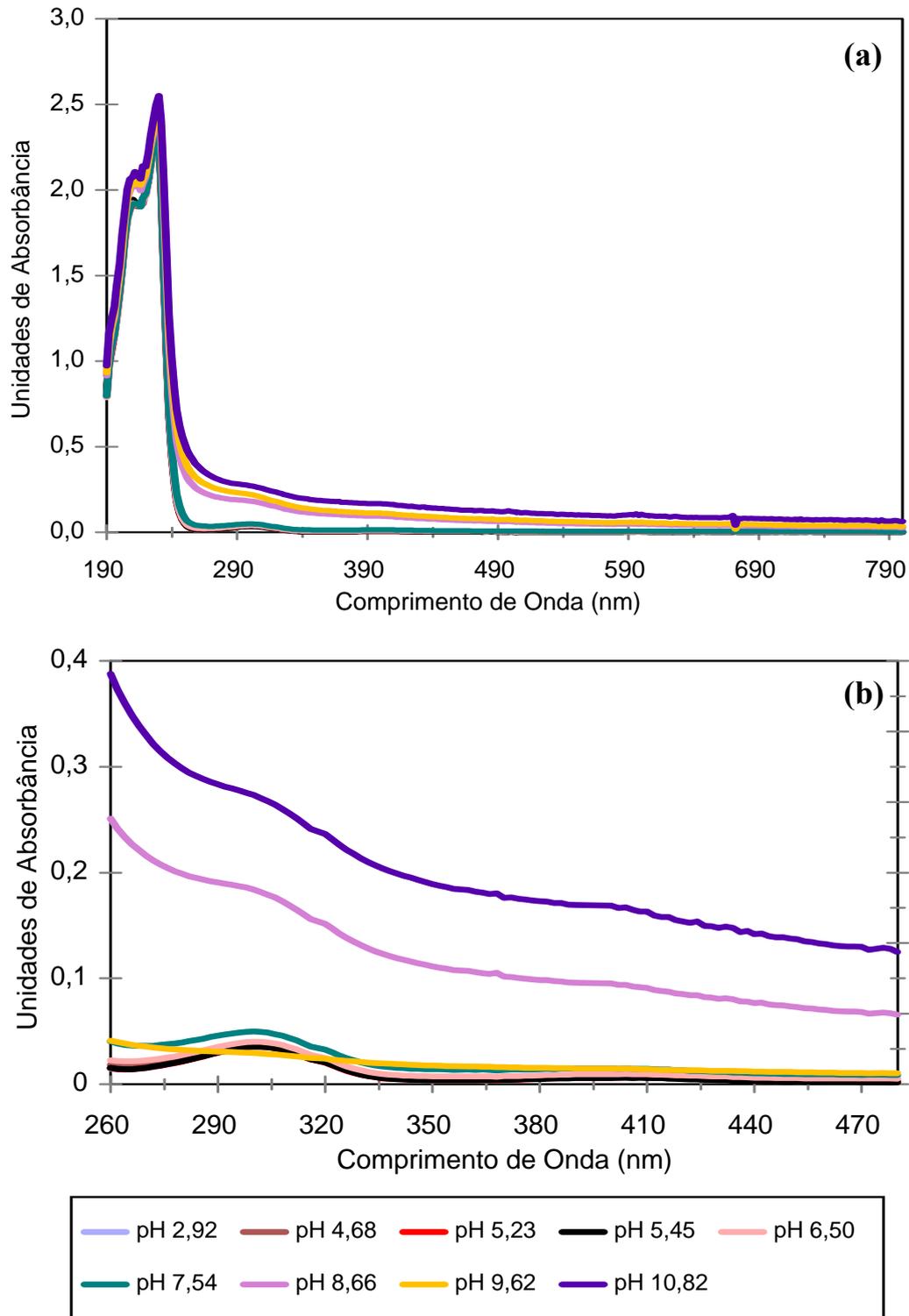


Figura 24. Espectros de UV-Vis para uma solução de quitosana com o íon Ni^{II} , ambos na concentração de 10^{-3} mol/L, (a) varredura na faixa de 190 a 480 nm e (b) detalhe da região de 260 a 480 nm.

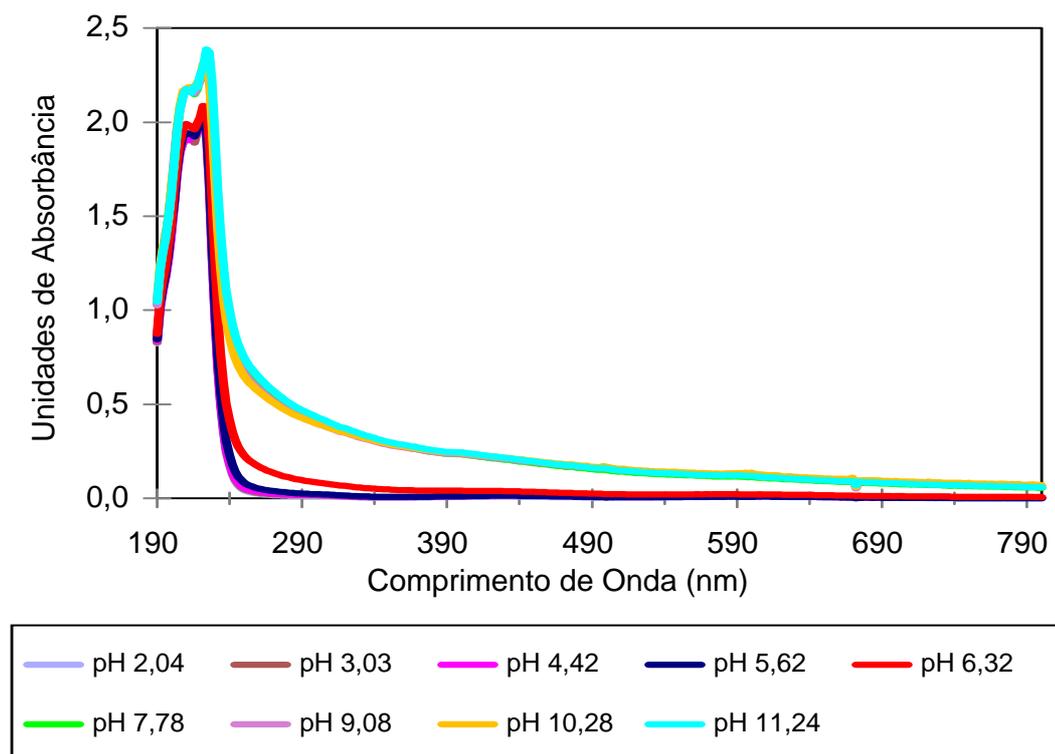


Figura 25. Espectros de UV-Vis para uma solução de quitosana com o íon Cr^{III} , ambos na concentração de 10^{-3} mol/L, varredura na faixa de 190 a 800 nm.

De uma maneira geral, pode-se concluir que não foi possível monitorar a formação das espécies complexadas em vários valores de pH, utilizando-se a espectroscopia de absorção no UV-Vis. Uma vez que, não foram observados indícios mais significativos da formação dos complexos íon metálico-ligante, tais como o desaparecimento ou o aparecimento de novas bandas de absorção nos espectros analisados, pode-se concluir que essa técnica não é a mais adequada para acompanhar a complexação de íons metálicos nas condições analisadas. Além disso, as informações obtidas na análise dos espectros quando os íons metálicos estavam frente aos biopolímeros (CMC e quitosana), são insuficientes para indicar a maneira como o íon está se comportando no sistema, se estaria, por exemplo, apenas adsorvido aos biopolímeros, ou ligado aos sítios de complexação. Pode-se concluir também que, a formação de gel, nos sistemas contendo os íon $\text{Ni}^{\text{(II)}}$ frente aos biopolímeros, impossibilitou a verificação dos indícios de complexação na região de transição d-d, para este íon.

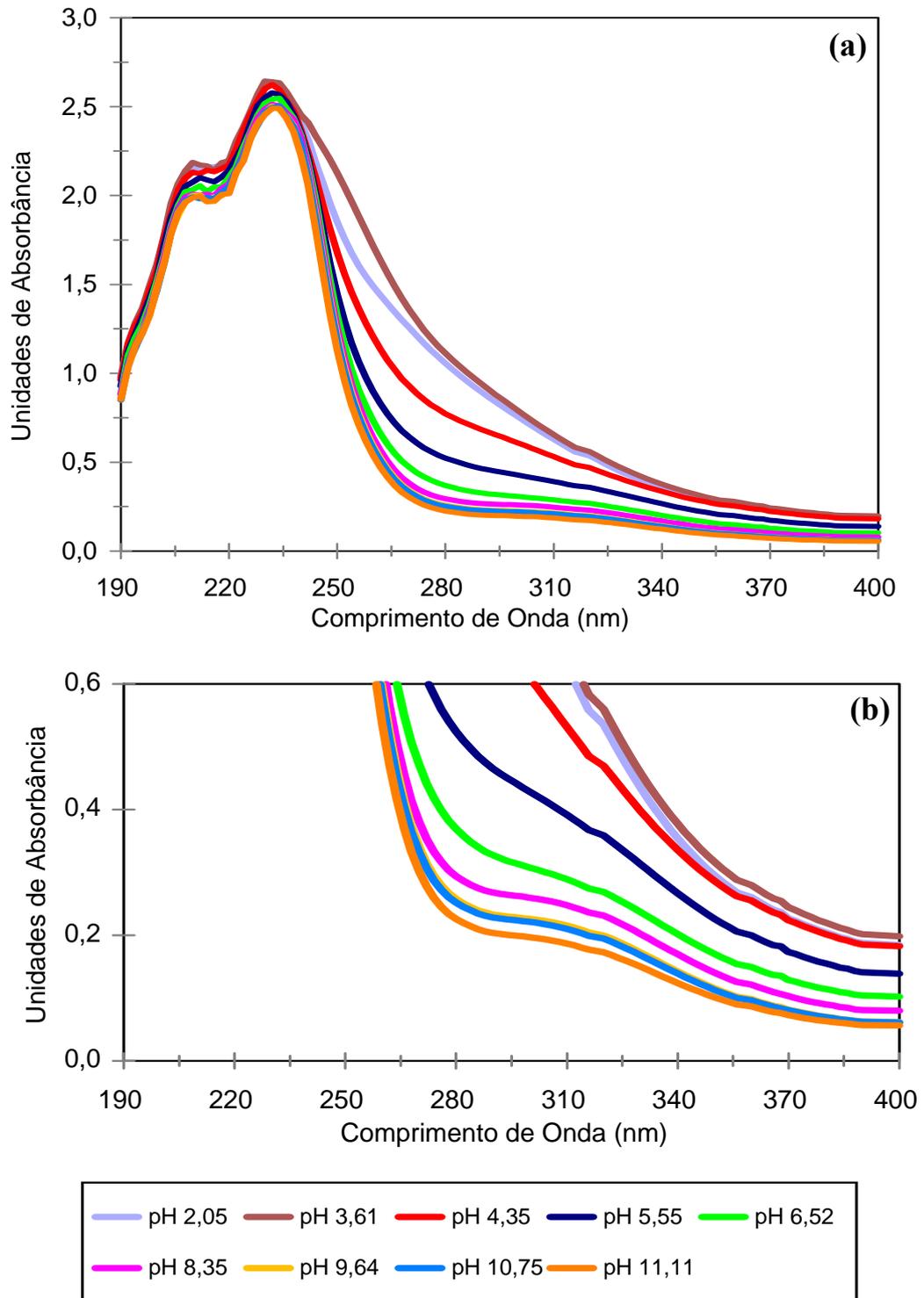


Figura 26. Espectros de UV-Vis para uma solução de quitosana com o íon Mo^{VI} , ambos na concentração de 10^{-5} mol/L, (a) varredura na faixa de 190 a 400 nm e (b) detalhe da região entre 190 e 400 nm.

Novos estudos, com a utilização de maiores quantidades de íons metálicos em relação aos biopolímeros, visando favorecer a formação dos complexos, bem como a substituição na preparação das soluções analisadas, do ácido nítrico e de seus sais por ácido clorídrico e seus respectivos sais (para reduzir a interferência do íon nitrato) poderão ser realizados em trabalhos futuros.

4.3 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO

Estudos de espectrometria no infravermelho em polissacarídeos, como relatado em literatura (LIANG e MARCHESSAULT, 1962, 1960 e 1959), para materiais poliméricos, apresentam em geral, bandas degeneradas pela sobreposição de grupos quimicamente similares, ocasionando bandas intensas e largas. Este fato deve ser considerado ao se interpretar os espectros obtidos para os biopolímeros na ausência e na presença dos íons metálicos, bem como na interpretação dos espectros obtidos para os biopolímeros impregnados com zeólita NaP1 (20 % m/m).

Neste trabalho foi possível verificar modificações nas bandas dos possíveis sítios de complexação dos biopolímeros (CMC e quitosana), como as deformações axiais de -OH no plano ou fora do plano (3500 e 3450 cm^{-1}), e as deformações axiais da carboxila nas regiões de 1600 e 1425 cm^{-1} , além do estiramento -NH₂ (3400 cm^{-1}), entre outras, permitindo avaliar comparativamente a interação biopolímeros-íons metálicos e a impregnação dos biopolímeros com a zeólita NaP1 (20 % m/m).

Os espectros de polissacarídeos, em especial da celulose e seus derivados, têm sido investigados por muitos autores (ELSABEE *et al.*, 2008; KASAAI, 2007; QU *et al.*, 2007; ADINUGRAHA *et al.*, 2005; ROSCA, *et al.*, 2005) e servem de base para a compreensão nos estudos de interação dos biopolímeros com os íons metálicos utilizados neste trabalho. Alguns autores (VIEIRA e BEPPU, 2007; WEBSTER *et al.*, 2007; SZORCSIK *et al.*, 2006; WANG *et al.*, 2006) apontam que o deslocamento do sinal original, para regiões de maior ou menor energia, da banda de absorção dos grupos funcionais pode ser um indicativo da interação biopolímero-íon metálico (possivelmente com a formação de espécies complexadas) e da impregnação dos biopolímeros com a zeólita NaP1.

Foi realizado neste trabalho um estudo para monitorar a desprotonação dos sítios de coordenação presentes na estrutura dos biopolímeros puros. Neste estudo foram monitoradas

modificações nas regiões dos grupos -OH e da carboxila presentes na estrutura da CMC, e da desprotonação dos grupos -OH e do grupo -NH₂ presentes na estrutura da quitosana, nos espectros de infravermelho obtidos para os biopolímeros puros (Figura 27), em valores variados de pH.

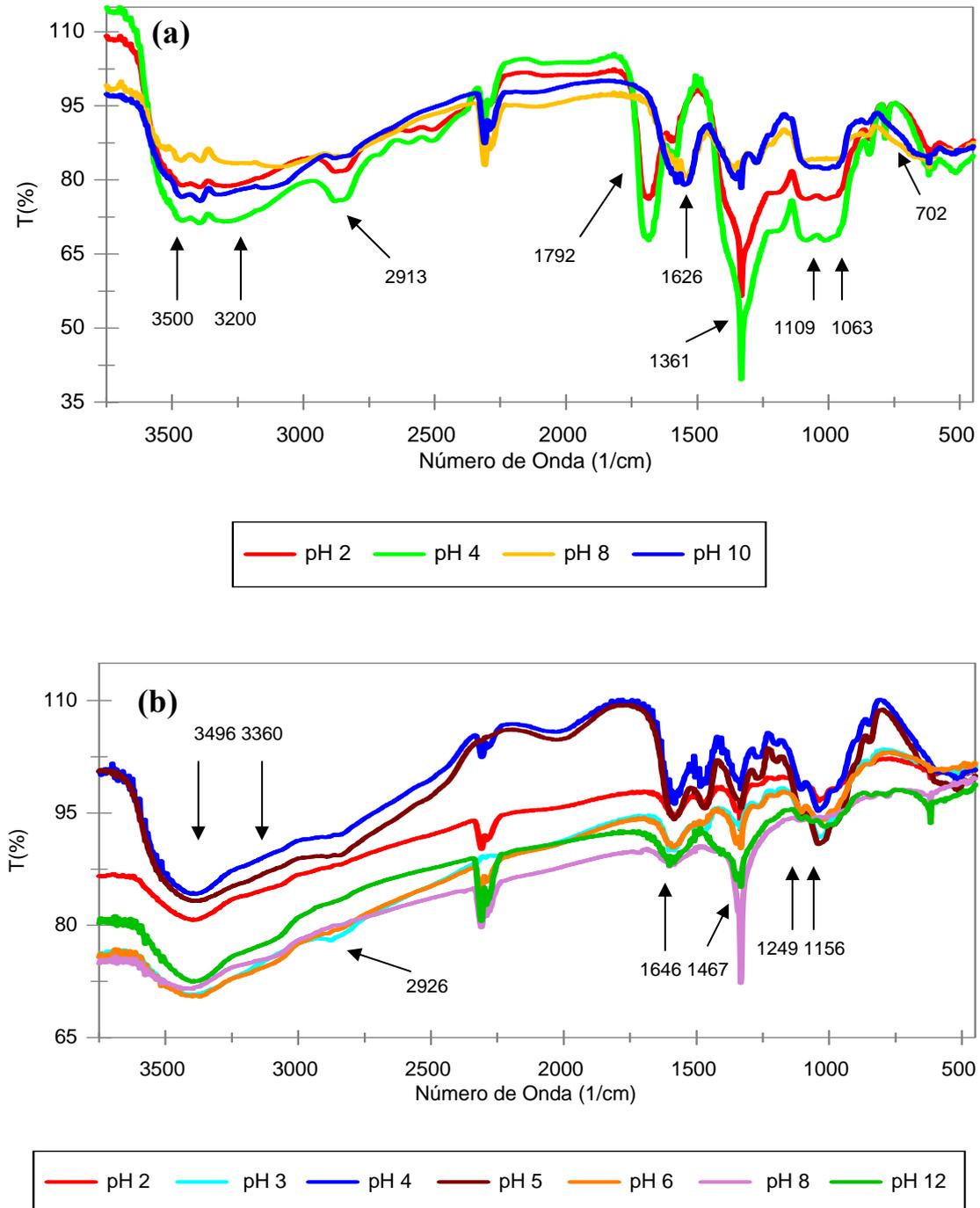


Figura 27. Espectros de infravermelho dos biopolímeros puros com variação do pH 2 a 12, a) CMC e b) quitosana, em pastilha de KBr.

As figuras originais dos espectros dos biopolímeros puros, com as atribuições dos sinais espectrais observadas que possibilitaram a obtenção de informações sobre os grupos funcionais presente na estrutura, tanto da CMC quanto da quitosana, estão sendo apresentadas nos Anexos 6 e 7. Nos espectros apresentados na Figura 27, podem ser observados indícios da desprotonação dos grupos -OH e da carboxila presentes na estrutura da CMC, e da desprotonação dos grupos -OH e do grupo -NH₂ presentes na estrutura da quitosana. Entre os indícios destacam-se o deslocamento na região espectral do sinal original e a redução na intensidade da banda de absorção, a medida que o valor de pH é levado para valores básicos.

Com isso, as modificações observadas nos espectros obtidos dos produtos de interações entre os íons metálicos e os biopolímeros, em especial nas regiões características dos possíveis sítios de complexação dos biopolímeros, podem ser associadas à complexação com íons metálicos. Enquanto que as modificações observadas nos espectros obtidos para os biopolímeros após a impregnação, nas regiões dos grupos -OH, -COOH e -NH₂, podem ser indícios da impregnação dos biopolímeros com a zeólita NaP1 (20 % m/m) (VIEIRA e BEPPU, 2007; WEBSTER *et al.*, 2007; SZORCSIK *et al.*, 2006; WANG *et al.*, 2006).

4.3.1 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DA CARBOXIMETILCELULOSE E DOS SEUS PRODUTOS DE INTERAÇÃO COM ÍONS METÁLICOS

Podem ser observadas, no espectro de infravermelho da CMC pura (Figuras 27, 28 e Anexo 6), as deformações axiais da hidroxila proveniente de álcool primário saturado (-OH ligado ao C-2), ν OH livre em 3600 cm⁻¹ e π OH no plano, com pontes de hidrogênio intermolecular em 3200 cm⁻¹. Estiramento simétrico do ânion carboxilato em 1425 cm⁻¹ (sobreposto a região de 1361 cm⁻¹) e o estiramento antissimétrico do ânion carboxilato em 1626 cm⁻¹, conforme a literatura (SZORCSIK *et al.*, 2006; ADINUGRAHA *et al.*, 2005; NAKAMOTO, 2004). Nesta região, ocorreu o aparecimento do pico de absorção em 1361 cm⁻¹ decorrente da banda com alta intensidade do contra íon do ácido (HNO₃, utilizado na precipitação da CMC) sobreposto ao modo de deformação dos grupos OH que aparecem na região de 1327 cm⁻¹ (NAKAMOTO, 2004; COTTON e WILKINSON, 1988; LEVER, 1968).

A banda na região entre 1355 e 1367 cm^{-1} , referente ao íon nitrato, está presente também nos espectros dos seus produtos de interação com os íons metálicos, uma vez que este ácido foi usado tanto para acidificar a solução do biopolímero e como contra-íon dos sais utilizados para preparar as amostras para os íons Fe^{III} e Ni^{II} . Observam-se também picos na região de 1000 a 1100 cm^{-1} , correspondente $\nu(\text{C-O})$. Além disso, observam-se bandas correspondentes à água adsorvida nas amostras, que também pode estar sobreposta aos picos que apareceram na região entre 1640 a 1650 cm^{-1} . Uma vez que essa mesma região é característica do ânion carboxilato, a presença de água adsorvida pode induzir a presença do íon carboxilato livre nos complexos, quando na verdade o ânion carboxilato está ligado com os íons metálicos, como proposto por SZORCSIK *et al.* (2006) e ROSCA, *et al.* (2005).

As figuras apresentadas (Figura 28 e 29) foram escolhidas para comparação e melhor compreensão dos dados obtidos na análise de infravermelho. Na Figura 28 estão representados os espectros quantitativos de infravermelho da CMC pura em meio ácido (pH 2, para comparação) e dos produtos de interação da CMC com o íon metálico Mo^{VI} , na razão 1:2 (M:L) e com variação dos valores de pH 3 a 8. Já na Figura 29 estão representados os espectros qualitativos de infravermelho da CMC pura em meio ácido (pH 3, para comparação) e dos produtos de interação da CMC com os íons metálicos Fe^{III} , Cr^{III} , Ni^{II} e Mo^{VI} , na razão 1:2 (M:L) em pH 3. Os espectros de IV originais dos produtos de interação entre a CMC com os íons metálicos, com as atribuições dos sinais espectrais observadas que possibilitaram a obtenção de informações sobre os grupos funcionais presente na estrutura, estão apresentadas nos anexos (Anexo 8 até 11).

Nos espectros das amostras sólidas do sistema CMC-Mo (Figura 28 e Figura 29), observou-se um aumento da banda de absorção nas regiões de 3500 cm^{-1} , nos valores de pH mais ácidos, possivelmente por ser mais higroscópico do que os outros. Conforme a literatura (VIEIRA e BEPPU, 2007; WEBSTER *et al.*, 2007; SZORCSIK *et al.*, 2006; WANG *et al.*, 2006) são indicativos dos deslocamentos das bandas de νOH (3600 cm^{-1}) e de $\nu(\text{COO}^-)$ (1600 cm^{-1}), que seriam um indicativo de que esses grupamentos estão ligados ao íon metálico em estudo, foi observado. Além desse deslocamento também foi observado o alargamento das bandas das regiões de -OH e de -COOH, o qual também pode ser mais um indicio de interação desses sítios com o íon metálico. Os resultados obtidos na análise de infravermelho para as amostras estudadas estão reportados na Tabela 2. Estes resultados foram obtidos a partir dos espectros da CMC pura (Figura 27 e Anexo 6), bem como das amostras sólidas dos

produtos de interação dos íons metálicos com a CMC em pH 3, apresentados na Figura 29 e nos anexos (Anexo 8 até 11).

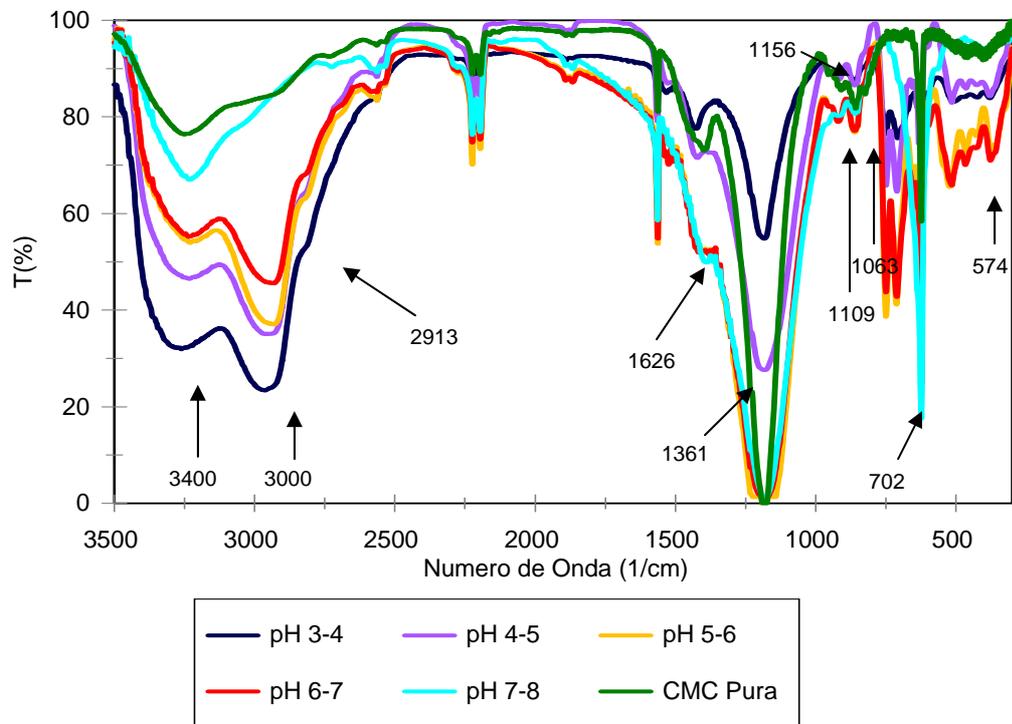


Figura 28. Espectros de infravermelho dos produtos de interação da carboximetilcelulose com o íon metálico Mo^{VI} , na razão de 2:1, com variação de pH 3 a 8, em pastilha de KBr.

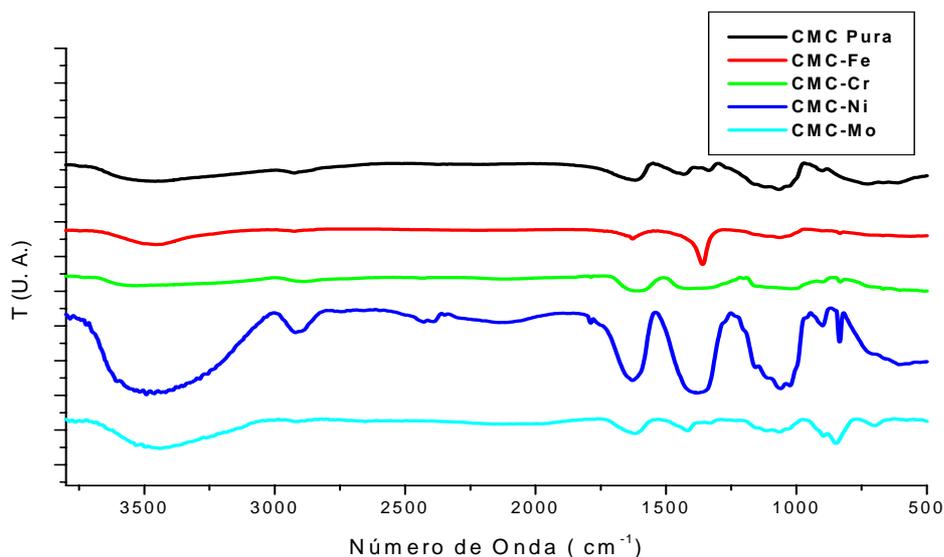


Figura 29. Espectros de infravermelho dos produtos de interação da carboximetilcelulose com o íons metálicos Fe^{III} , Cr^{III} , Ni^{II} e Mo^{VI} , na razão de 2:1, com variação de pH 3 a 8, em pastilha de KBr.

Tabela 2. PRINCIPAIS BANDAS DE ABSORÇÃO DOS ESPECTROS DE INFRAVERMELHO OBTIDOS DA CARBOXIMETILCELULOSE E DOS SEUS PRODUTOS DE INTERAÇÃO COM OS ÍONS METÁLICOS Fe^{III}, Ni^{II}, Cr^{III} e Mo^{VI}.

Modos de Vibração (cm ⁻¹)*	CMC	CMCFe	CMCNi	CMCCr	CMCMo
$\nu(\text{O-H})^{1,2}$	3456	3503, 3443	3609, 3496	3522	3609, 3200
$\nu(\text{COO})^3$	1613	1627	1626	1606	1626
$\nu(\text{C-O})^3$	1162	1162	1156	1156	1156
$\nu(\text{-C-O-C-})^3$	1123, 1063	1116, 1063	1109, 1063	1116, 1023	1109, 1063
$\nu(\text{CH}_3)^{3**}$	1328	1355	1361	1367	1361
$\text{N}(\text{CH}_2)^3$	2919	2926	2913	2886	2913
$\nu(\text{MO})^{3***}$	-	831 e 566	725	712, 672 e 513	702, 574 e 478

* Atribuições dos modos de vibração: ν - estiramento, δ - deformação, 1 - deformação axial de OH livre, 2 - deformação $\nu(\text{OH})$ no plano e com pontes de hidrogênio intermolecular, 3 - estiramento assimétrico e 4 - estiramento simétrico. ** A banda pode estar sobreposta a banda de absorção com alta intensidade na região de 1361 cm⁻¹ decorrente do contra íon do ácido (NO₃⁻) utilizado no preparo das amostras. *** A banda correspondente ao MO, proveniente dos aquacomplexos dos íons metálicos.

De uma maneira geral, pode-se observar (Tabela 2) para as amostras sólidas dos produtos de interação dos íons metálicos Fe^{III}, Cr^{III} e Ni^{II} com a CMC, os mesmos padrões de interação encontrados para os espectros das amostras CMCMo (Figura 28), discutido anteriormente. Observou-se o deslocamento para regiões de maior número de onda das deformações do $\nu(\text{OH})$ (3500 cm⁻¹) e da carboxila $\nu(\text{COO})$ do grupo carboxilato (1646 e 1467 cm⁻¹). Além disso, pode-se observar o deslocamento da banda correspondente ao grupo carboxila da região de 1792 cm⁻¹, observada para a CMC pura, para a região de 1626 cm⁻¹, quando a CMC está na presença dos íons metálicos nas amostras analisadas. Essas modificações observadas podem estar relacionadas com uma menor diferença de eletronegatividade nos sítios de coordenação do biopolímero, ao interagir com os íons metálicos, possivelmente via complexação.

4.3.2 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DA QUITOSANA E DOS SEUS PRODUTOS DE INTERAÇÃO COM ÍONS METÁLICOS

O espectro de infravermelho da quitosana pura (Figuras 27, 30 e Anexo 7) apresenta as mesmas bandas e regiões observadas na literatura (GOMES *et al.*, 2008; KASAAI, 2008; BRITTO e CAMANA-FILHO, 2007). Podem ser observadas no espectro bandas de estiramento na região das ligações ν -C-O-C- do glicosídeo (1249 cm^{-1}); estiramento do ν C-O ($1156\text{-}1030\text{ cm}^{-1}$); estiramento ν CH₂ ($2926\text{ e }2873\text{ cm}^{-1}$); estiramento ν C=O ($1646\text{ e }1467\text{ cm}^{-1}$) e de deformação do δ NH₂ (simétrico ou anti-simétrico, 1593 cm^{-1}). Além disso, pode ser observada uma banda de baixa intensidade do estiramento do ν CH₃ no grupo amida (1381 cm^{-1}) residual e bandas sobrepostas na região de 3500 cm^{-1} (como ν N-H, 3360 cm^{-1} ou ν O-H, 3496 cm^{-1}), da estrutura da quitosana. Nesta mesma região (3500 cm^{-1}), em geral, aparece sobreposta uma banda referente à água adsorvida pelo biopolímero, fazendo com que a banda larga resultante observada no espectro possua grande intensidade. Este fato está em acordo com os estudos de KASAAI (2008), que observou que os espectros de infravermelho da quitosana pura podem apresentar três bandas de absorção nas regiões de 3756 , 3657 , e 1595 cm^{-1} , devido às altas higroscopicidades dos grupos presentes na estrutura do biopolímero. A elevação no percentual de água adsorvida na amostra do biopolímero (devido a uma secagem incompleta ou pelo excesso de umidade do ar no recinto durante o procedimento de análise) pode resultar no aumento da intensidade destas bandas ou do seu alargamento.

O grupamento amida ($\text{NHC}=\text{OCH}_3$), pertencente à estrutura da quitosana e observado por outros autores (ELSABEE *et al.*, 2008; KASAAI, 2007; QU *et al.*, 2007), foi considerado neste trabalho como grupamento residual da desacetilação da quitosana, devido aos resultados obtidos nos cálculos das constantes de complexação (iem 4.1). As constantes obtidas indicavam que não ocorre a participação do grupo amida nas complexações, e apesar de ser indicada por alguns autores nos espectros de IV da quitosana, como uma banda de baixa intensidade sobreposta a região da deformação δ (NH₂) em 1593 cm^{-1} , neste trabalho a banda do grupo amida não foi considerada.

Na Figura 30 estão representados os espectros qualitativos de infravermelho da quitosana pura em meio ácido (pH 3, para comparação) e dos produtos de interação da

quitosana com os íons metálicos Fe^{III} , Cr^{III} , Ni^{II} e Mo^{VI} , na razão 1:2 (M:L) em pH 3. Os espectros originais dos produtos de interação entre a quitosana com os íons metálicos, com as atribuições dos sinais espectrais observadas que possibilitaram a obtenção de informações sobre os grupos funcionais presentes na estrutura, estão apresentadas nos anexos (Anexo 12 até 15). Os resultados obtidos na análise de infravermelho para as amostras estudadas estão reportados na Tabela 3. Estes resultados foram obtidos a partir dos espectros da quitosana pura (Figura 27 e Anexo 7), bem como das amostras sólidas dos produtos de interação dos íons metálicos com a quitosana em pH 3, apresentados na Figura 30 e nos anexos (Anexo 12 até 15).

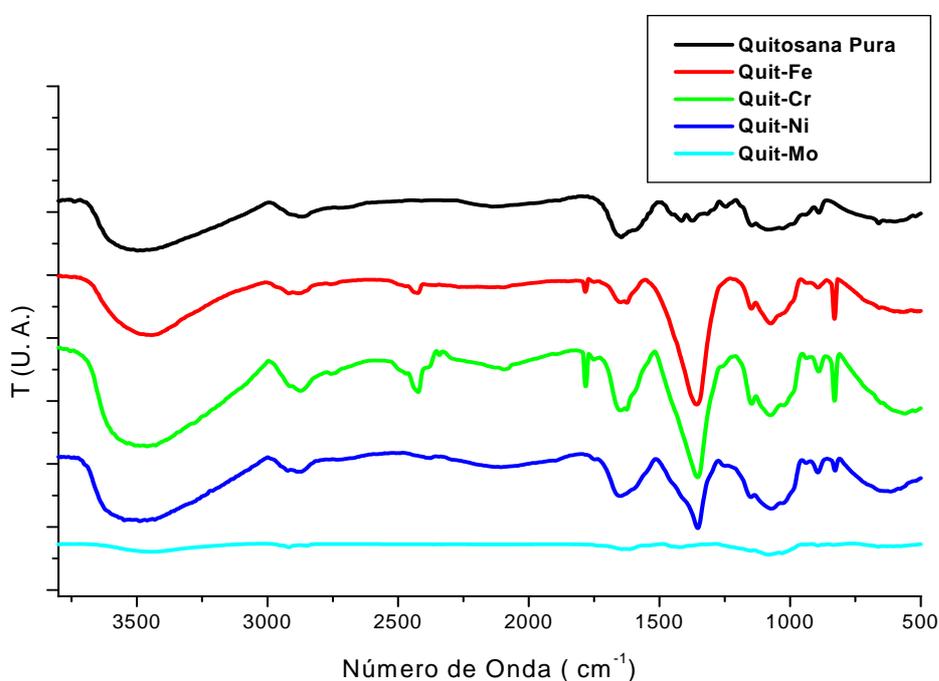


Figura 30. Espectros de infravermelho dos produtos de interação da quitosana com o íons metálicos Fe^{III} , Cr^{III} , Ni^{II} e Mo^{VI} , na razão de 2:1, com variação de pH 3 a 8, em pastilha de KBr.

Nas amostras sólidas dos produtos de interação dos íons metálicos com a quitosana (Tabela 3), observa-se que a banda que aparece na região de absorção do grupamento hidroxila (3496 cm^{-1}) na quitosana pura foi deslocada para regiões de menor número de onda, apenas para as amostras QuitFe (3450 cm^{-1}) e QuitMo (3443 cm^{-1}).

Tabela 3. PRINCIPAIS BANDAS DE ABSORÇÃO DOS ESPECTROS DE INFRAVERMELHO OBTIDOS DA QUITOSANA E DOS SEUS PRODUTOS DE INTERAÇÃO COM OS ÍONS METÁLICOS Fe^{III}, Ni^{II}, Cr^{III} e Mo^{VI}.

Modos de Vibração (cm ⁻¹)*	Quitosana	QuitFe	QuitNi	QuitCr	QuitMo
$\nu(\text{O-H})^{1,2}$	3496	3450	3496	3496	3443
$\nu(\text{N-H})^{3\#}$	3360	3360	3360	3360	3360
$\nu(\text{C=O})^3$	1646, 1467	1660	1660	1653	1653, 1454 e 1420
$\nu(\text{C-O})^3$	1249	1262	1262	-	-
$\nu(\text{-C-O-C-})^3$	1156, 1030	1156, 1076	1156, 1083	1156, 1023	1158, 1089
$\nu(\text{CH}_3)^{3**}$	1381	1361	1361	1355	1347
$\nu(\text{CH}_2)^{3,4}$	2926, 2873	2926, 2886	2933, 2830	2933, 2830	2925, 2855
$\delta(\text{NH}_2)^{1,4\#\#}$	1593	1660	1660	1587	1613
$\nu(\text{MO})^{3***}$	-	579	665 e 612	566	582-670 e 462

* Atribuições dos modos de vibração: ν - estiramento, δ - deformação, 1 – deformação axial de OH livre, 2 – deformação $\nu(\text{OH})$ no plano e com pontes de hidrogênio intermolecular, 3 – estiramento assimétrico e 4 – estiramento simétrico. ** A banda pode estar sobreposta a banda de absorção com alta intensidade na região de 1361 cm⁻¹ decorrente do contra íon do ácido (NO₃⁻) utilizado no preparo das amostras. *** A banda correspondente ao MO, proveniente dos aquacomplexos dos íons metálicos. # A banda de absorção dos espectros da quitosana pura, bem como dos seus produtos de interação com os íons metálicos, referentes ao grupo N-H, não está assinalada nos espectros, mas pode estar sobreposta à banda (assinalada) de OH na região de 3500 cm⁻¹. ## O grupamento amida (-NHC=OCH₃) pertencente à estrutura da quitosana, aparece como grupamento residual da desacetilação da quitosana, sobreposto à região de $\delta(\text{NH}_2)$.

As vibrações de estiramento de CH₂ e dos estiramentos simétricos ou anti-simétricos (2926 e 2873 cm⁻¹), o estiramento do CH₃ no grupo de amina (1381 cm⁻¹) (Tabela 3), foram todos deslocados para regiões de menores números de onda, aqui mais uma vez, devido a

menor diferença de eletronegatividade observada nos sítios de coordenação do biopolímero, ao interagir com os íons metálicos. Essas modificações indicam a interação destes íons com o biopolímero, possivelmente via complexação, de acordo com os trabalhos de ELSABEE *et al.* (2008), KASAAI (2008) e QU *et al.* (2007).

Foram encontrados sinais de interação dos íons metálicos através dos grupamentos -OH e -COOH para a CMC e dos grupamentos -OH e -NH₂ para a quitosana, de acordo com as técnicas discutidas anteriormente. Além disso, observa-se a presença de água nas esferas de coordenação dos íons metálicos, em acordo com a literatura (NAKAMOTO, 2004), devido às modificações observadas na região entre 400-1000 cm⁻¹. Estas bandas, segundo SZORCSIK *et al.* (2006) e NAKAMOTO (2004) aparecem como $\rho_r(\text{H}_2\text{O})$ em 949 cm⁻¹, $\rho_w(\text{H}_2\text{O})$ em 904 cm⁻¹, as quais coincidem com as vibrações de $\rho_w(\text{NH}_2)$ e $\rho_t(\text{NH}_2)$, respectivamente, nos espectros dos produtos de interação com os íons metálicos-quitosana, e de $\rho_t(\text{H}_2\text{O})$ em 703 cm⁻¹.

O equipamento utilizado, mesmo apresentando problemas na região abaixo de 900 cm⁻¹, foi capaz de fornecer informações na região compreendida entre 500 até 900 cm⁻¹. Para o íon Mo^{VI}, por exemplo, podem ser observadas bandas de absorção íon metálico-ligante, em especial para ambos os biopolímeros. Além disso, a literatura (COTTON e WILKINSON, 1988, NAKAMOTO, 2004) cita que as espécies contendo íons Mo^{VI} devido as ligações dos grupamentos Mo=O e Mo-O-Mo, apresentam bandas de estiramento nos espectros de infravermelho, nas regiões de 880 e 920 cm⁻¹, indicando a presença destas espécies nas amostras sólidas analisadas. Essa região está relacionada com a ligação íon metálico-alcóxido (MO) de álcool, ácido ou íon metálico-hidroxo (em aqua-complexo, MOH).

A banda que deveria aparecer em 820 cm⁻¹, foi deslocada para 831 cm⁻¹ (no sistema, CMC-Fe) e para 824 cm⁻¹ (no sistema, Quit-Fe), indicando que ocorreu a interação deste íon com os biopolímeros estudados. Esse deslocamento das bandas nesta região também pode ser observado para os demais íons metálicos. Para o íon níquel(II) a banda que deveria aparecer em 755 cm⁻¹ (Ni-O), foi deslocada para a região de 725 cm⁻¹ (no sistema, CMC-Ni) e apareceram duas bandas subseqüentes nas regiões de 665 e 612 cm⁻¹ (no sistema, Quit-Ni). Para o íon cromo(III), observou-se que a banda que deveria aparecer em 800 cm⁻¹ (Cr-O), foi deslocada para a região de 824 cm⁻¹ (no sistema, CMC-Cr) e para 838 cm⁻¹ (no sistema, Quit-Cr) (NAKAMOTO, 2004).

Para as amostras sólidas dos produtos de interação do sistema Quit-Fe, observam-se (Tabela 2) bandas de absorção íon metálico-ligante $\nu(\text{Fe-N})$ na região de 579 cm^{-1} . Em região abaixo de 500 cm^{-1} , as bandas observadas, são devido as $\nu(\text{Fe-O})$ dos grupos OH nas posições equatoriais e axiais, respectivamente. No entanto, não foi possível a obtenção de informações nesta região devido ao equipamento utilizado. Estes dados sugerem a coordenação dos íons metálicos através dos grupos $-\text{NH}_2$ e $-\text{OH}$, além de indicar a presença de água na esfera de coordenação dos íons metálicos complexados de acordo com a literatura (NAKAMOTO, 2004).

4.3.3 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DOS BIOPOLÍMEROS IMPREGNADOS

Os estudos realizados por espectroscopia no IV nos materiais impregnados pela zeólita NaP1 em estado sólido apresentaram modificações das bandas de IV, obtidas referentes à região dos grupos $-\text{OH}$ (C-6) e dos grupos carboxilatos, para CMC, e dos grupos $-\text{OH}$ e $-\text{NH}_2$ para a quitosana, e na região de estiramento C-O. Os espectros dos biopolímeros impregnados estão apresentadas abaixo (Figura 31, CMC impregnada e Figura 32, quitosana impregnada). Já os espectros da zeólita pura, dos biopolímeros puros e dos biopolímeros impregnados originais, com as atribuições dos sinais espectrais observadas que possibilitaram a obtenção de informações sobre os grupos funcionais presente na estrutura, estão apresentados nos anexos (Anexo 16 até 18). Estão representados na Tabela 4 os principais modos de vibração dos espectros de infravermelho observados nos espectros dos biopolímeros puros e depois da impregnação de 20% de zeólita NaP1.

As informações foram obtidas, em especial, nas regiões dos grupos funcionais: $-\text{OH}$ (3600 e 3456 cm^{-1}), $-\text{COOH}$ (1760 cm^{-1}), $-\text{C=O}$ ($1600\text{-}1425 \text{ cm}^{-1}$) e $-\text{NH}_2$ (1593 cm^{-1}), presentes nas estruturas dos biopolímeros utilizados. Essas regiões apresentaram algumas modificações nos espectros dos materiais impregnados, indicando que ocorreu a impregnação dos biopolímeros com a zeólita NaP1 (20% m/m). O Anexo 16, apresenta o espectro de infravermelho da zeólita NaP1 pura, no qual podem ser observadas bandas na região de 3600 cm^{-1} , atribuída à combinação das vibrações simétricas ($\nu_s \text{ OH}$) e antissimétricas ($\nu_{as} \text{ OH}$) do grupamento hidroxila presente na molécula de água adsorvida nas cavidades da zeólita NaP1,

e na região de 1650 cm^{-1} (em 1670 e 1616 cm^{-1}), referente à interação da $-\text{OH}$ com o oxigênio da estrutura zeolítica.

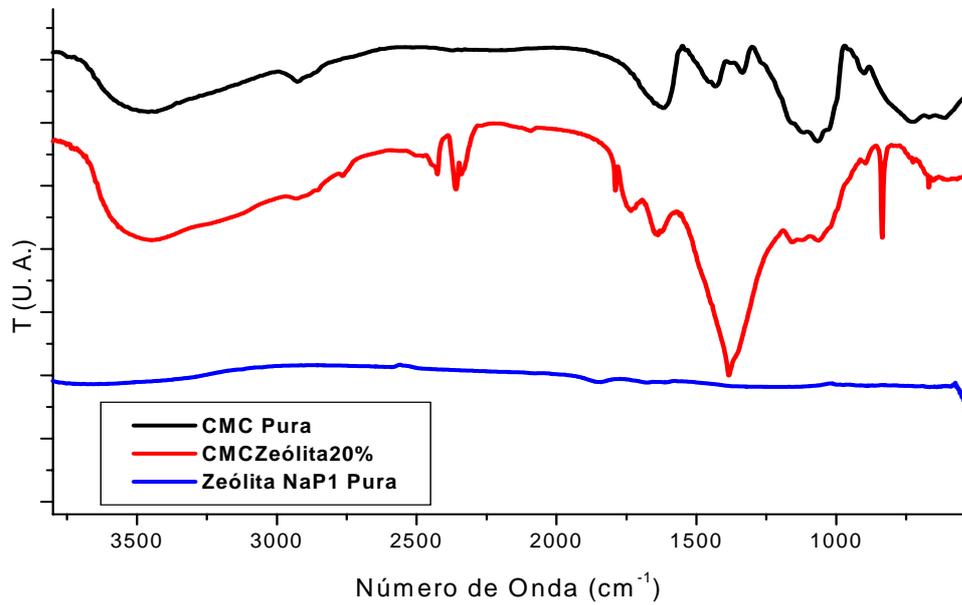


Figura 31. Espectros de infravermelho para a zeólita NaP1 pura, carboximetilcelulose pura e impregnada com zeólita NaP1 20% m/m, em pastilha de KBr.

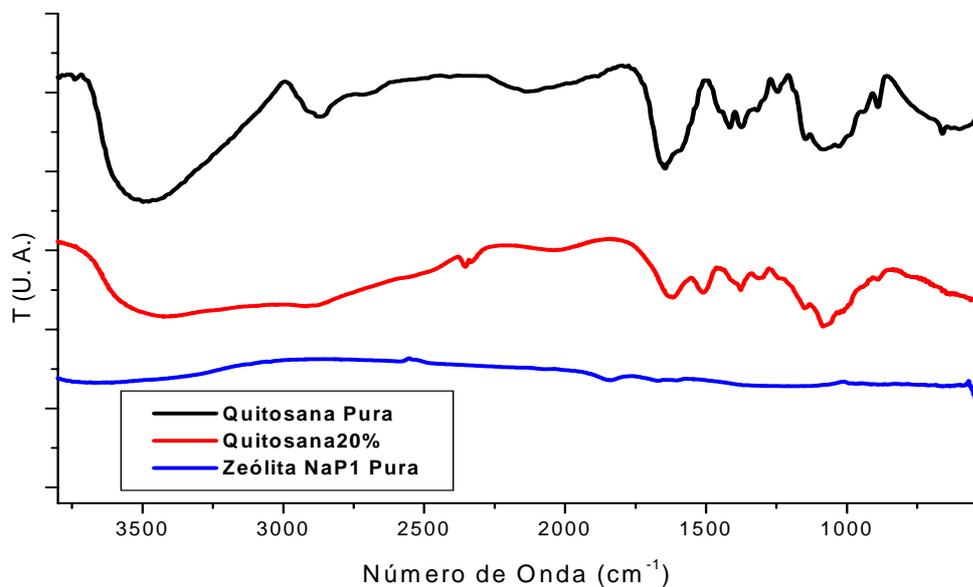


Figura 32. Espectros de infravermelho para a zeólita NaP1 pura, quitosana pura e quitosana impregnada com zeólita NaP1 20% m/m, em pastilha de KBr.

Tabela 4. PRINCIPAIS MODOS DE VIBRAÇÃO DOS ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DA CMC PURA, QUITOSANA, CMC-ZEÓLITA 20% E QUITOSANA-ZEÓLITA 20%.

Modos de Vibração (cm ⁻¹)*	CMC Pura	CMC-Zeólita	Quitosana Pura	Quitosana-Zeólita
$\nu(\text{O-H})^{1,2}$	3456	3435	3496	3418
$\nu(\text{COOH})^3$	-	1793, 1752	-	-
$\nu(\text{COO})^3$	1613	1624	1646, 1467	1628
$\delta(\text{NH}_2)^{1,4**}$	-	-	1593	1519
$\nu(\text{C-O})^3/\text{Si-O}$	1162	1153	1249	1262
$\nu(-\text{C-O-C-})^3/\text{Si-O}$	1123, 1063	1116, 1064	1156, 1096 e 1030	1149, 1088 e 1049
$\nu(\text{CH}_3)^{3***}$	1328	1378	1381	1382
$\nu(\text{CH}_2)^{3,4}$	2919	2928	2926, 2873	2915

Atribuições dos modos de vibração: ν - estiramento, δ - deformação, 1 – deformação axial de OH livre, 2 – deformação $\nu(\text{OH})$ no plano e com pontes de hidrogênio intermolecular, 3 – estiramento assimétrico e 4 – estiramento simétrico. **A banda de absorção dos espectros da quitosana pura, referentes ao grupo N-H, não está assinalada nos espectros, mas pode estar sobreposta à banda (assinalada) de OH na região de 3500 cm⁻¹. *** O grupamento amida (-NHC=OCH₃) pertencente à estrutura da quitosana, aparece como grupamento residual da desacetilação da quitosana, sobreposto à região de $\delta(\text{NH}_2)$.

As bandas que aparecem nas regiões de 723 cm⁻¹ (vs) e 1049 cm⁻¹ (vas), designadas como bandas T–O de acordo com a literatura (LUVISON, *et al.*, 2009; RIGO, *et al.*, 2008; WU *et al.*, 2007), são devidas aos três modos de vibração relacionados com as vibrações internas das unidades tetraédricas de Si-O₄ e Al-O₄ presentes na estrutura da zeólita NaP1. As vibrações devido às pontes entre os tetraedros são encontradas nas regiões de 580 cm⁻¹ (vas), 795 cm⁻¹ (vs) e 1158 cm⁻¹ (duplo anel de seis membros). Estes modos de vibração também foram observados nas proximidades destas mesmas regiões nas amostras dos biopolímeros impregnados.

Podem-se observar modificações nos espectros de infravermelho biopolímeros impregnados (Figura 31, CMC impregnada e Figura 32, quitosana impregnada), tais como o deslocamento para regiões de menores números de onda e a diminuição na intensidade, das bandas observadas nas regiões características dos sítios de complexação dos biopolímeros (-OH de C-2, e -COOH, para a CMC; e -OH do C-6 e -NH₂, para a quitosana), as quais indicam interação dos mesmos com a zeólita NaP1. Além disso, os picos múltiplos, que apareceram entre as regiões de 1000 e 1200 cm⁻¹, em ambos os biopolímeros puros (Figura 32 e Figura 33) correspondentes às vibrações estiramento do C-O (ν-C-O-C- do glicosídeo, 1249 cm⁻¹ e de νC-O, entre 1156-1030 cm⁻¹), sobreposta ao estiramento dos grupos Si-O presentes na estrutura da zeólita NaP1, as quais aparecem nessa mesma região de acordo com o trabalho de LOPES *et al.* (2007) e KITTUR *et al.* (2005).

Apesar de serem observados (Figura 31, CMC impregnada e Figura 32, quitosana impregnada) os deslocamentos e diminuição na intensidade das bandas nas regiões de 3500 cm⁻¹ (OH, CMC e quitosana impregnadas) e de 1593 cm⁻¹ (N-H, para a quitosana impregnada), além do aparecimento de bandas na região 1700 cm⁻¹ (COOH, CMC impregnada), não há como prever a maneira na qual a zeólita NaP1 está interagindo com os biopolímeros. As modificações observadas apenas apontam que a zeólita pode ter sido introduzida fisicamente na estrutura dos biopolímeros (entremeadas ou recobertas pelos filmes obtidos, ou por atração eletrostática entre a cadeia polimérica e a zeólita NaP1), mas não indicam a formação de ligações química entre os materiais analisados.

Os estudos nas amostras sólidas obtidas com ambos os biopolímeros, confirmaram a interação dos biopolímeros com íons metálicos e sua permanência no estado sólido. Foram observados deslocamentos nas bandas de infravermelho das faixas apresentadas nas Tabelas 2 e 3, os quais indicam que os íons metálicos estão interagindo com os sítios de complexação. Esta interação, poderia estar ocorrendo, através dos grupos -OH (C-2 e C-3) e dos grupos carboxilatos (C-6), para CMC, ou dos grupos -OH (C-6) e -NH₂ (C-2) para a quitosana, de acordo com os resultados obtidos na titulação potenciométrica (Item 4.1). Além disso, as modificações nos principais modos de vibração dos espectros de infravermelho dos biopolímeros puros e depois da impregnação com 20% m/m de zeólita NaP1 (Tabela 4), indicam a presença da zeólita em ambos os biopolímeros.

4.4 ESTUDOS DOS BIOPOLÍMEROS IMPREGNADOS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) possibilita o estudo morfológico de filmes e de características tais como tamanho, forma e distribuição de suas partículas. Também serve para examinar a superfície e a textura, cristalinidade, a formação de filmes com mais de uma fase e a espessura do filme (TRIMUKHE e VARMA, 2007; FRANCO *et al.*, 2007; HEMSLEY, 1989). No entanto, apesar desta técnica possibilitar a obtenção de todas essas informações, a análise por microscopia eletrônica de varredura realizada nos materiais obtidos nesse trabalho foi utilizada como um estudo inicial dos ensaios de impregnação dos biopolímeros por zeólita NaP1 e para determinar a integridade física dos materiais obtidos após a interação dos íons metálicos com os biopolímeros, através de modificações na morfologia das amostras analisadas.

Estão apresentados na Figura 33-a até 33-h os resultados obtidos na análise de MEV da CMC (Figura 33-a) e da quitosana (Figura 33-b), ambas isoladas, da zeólita NaP1 pura (Figura 33-c e d), e dos biopolímeros após a impregnação da zeólita NaP1 (Figura 33-e até h), na proporção de 20% m/m. Já nas Figuras 34 até 37 apresenta os resultados obtidos na análise de MEV das amostras sólidas dos produtos de interação dos íons metálicos de ambos os biopolímeros puros (CMC, Figura 34 e quitosana, Figura 36) e dos biopolímeros após com impregnação de zeólita NaP1, na proporção de 20% m/m (Figuras 35 e 37, respectivamente).

As ampliações utilizadas (de 500x e de 5000x) foram consideradas adequadas para os estudos morfológicos dos filmes. A ampliação de 5000x foi utilizada por ser a maior possível para as condições de análise, a qual demonstrou diferenças nas morfologias e das cristalinidades entre as amostras puras e após a impregnação, que possibilitaram a confirmação da impregnação dos biopolímeros pela zeólita (NaP1). Os resultados obtidos nesta análise estão em acordo com aqueles obtidos na literatura (GOMES *et al.*, 2008; TRIMUKHE e VARMA, 2007; WU *et al.*, 2007), e informam que, em todos os casos, houve a formação de filmes estáveis no decorrer da análise.

As micrografias dos materiais puros foram obtidas para comparação das morfologias e das cristalinidades com aquelas observadas nos materiais impregnados. Para a zeólita NaP1 pura (Figura 35-c e d), pode-se observar um perfil morfológico, originado pelo empacotamento de grãos da zeólita.

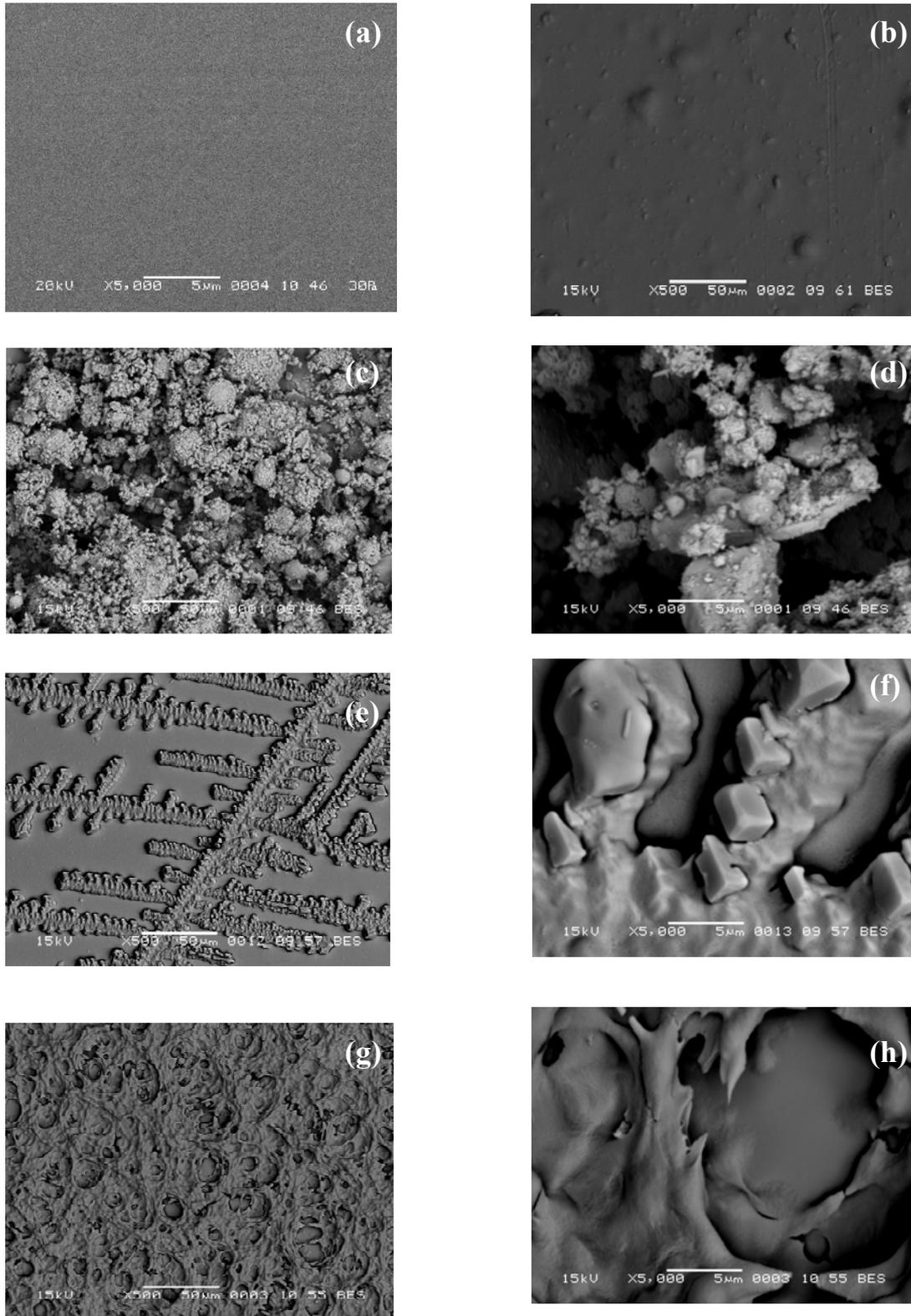


Figura 33. Micrografias dos materiais obtidos em diferentes magnificações, a) 5000x, CMC em pH 6; b) 500x, quitosana em HCl; c) 500x, zeólita NaP1 pura; d) 5000x, zeólita NaP1 pura; e) 500x, CMC-zeólita (20% m/m); f) 5000x, CMC-zeólita (20% m/m); g) 500x, quitosana-zeólita (20% m/m em HCl 2% v/v) e h) 5000x, quitosana-zeólita (20% m/m em HCl 2% v/v).

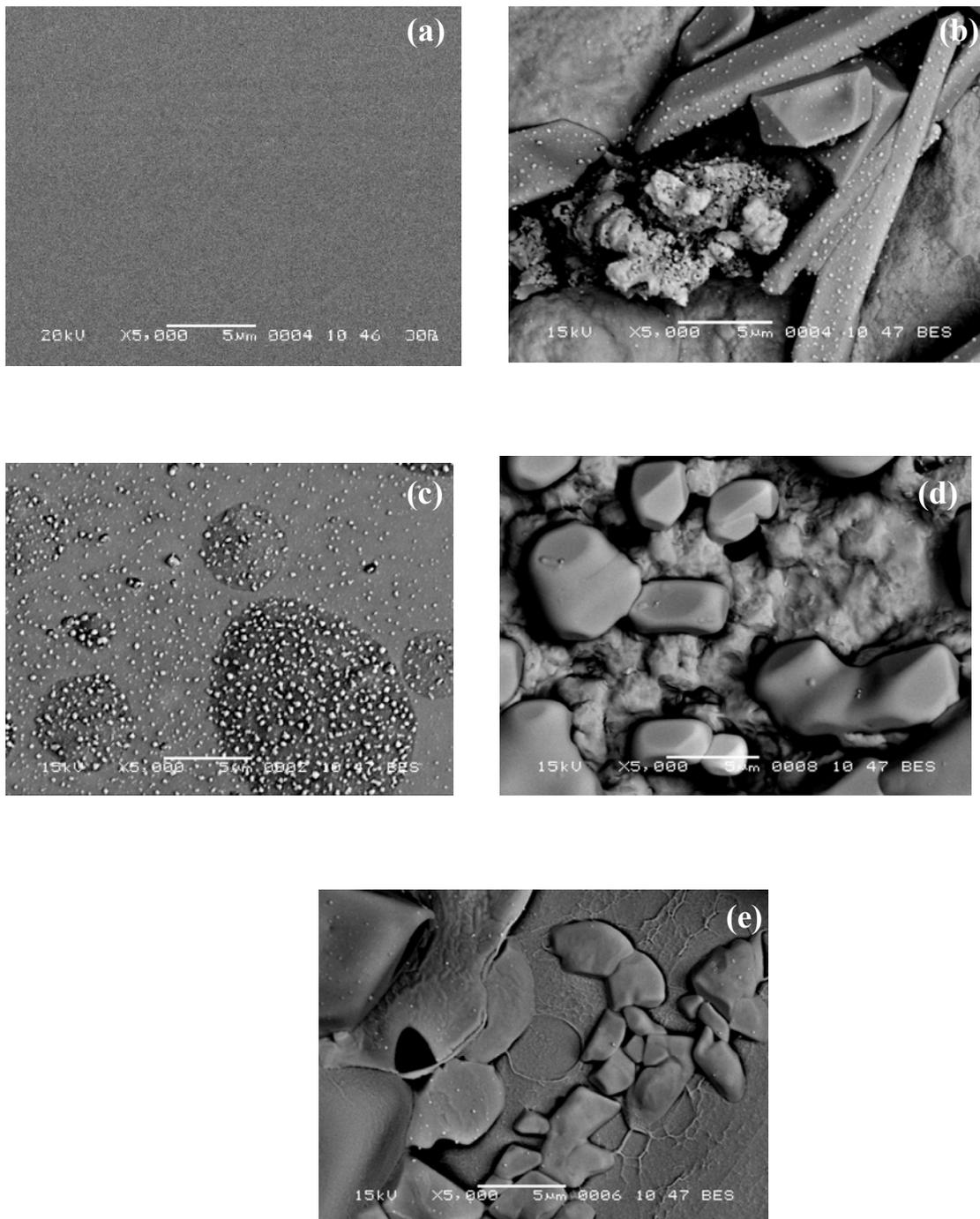


Figura 34. Micrografias dos materiais obtidos em: a) 5000x, CMC pura e dos produtos de interação da CMC pura com os íons metálicos em pH 3: b) 5000x, CMCCr; c) 5000x, CMCFe; d) 5000x, CMCNi e e) 5000x, CMCMo.

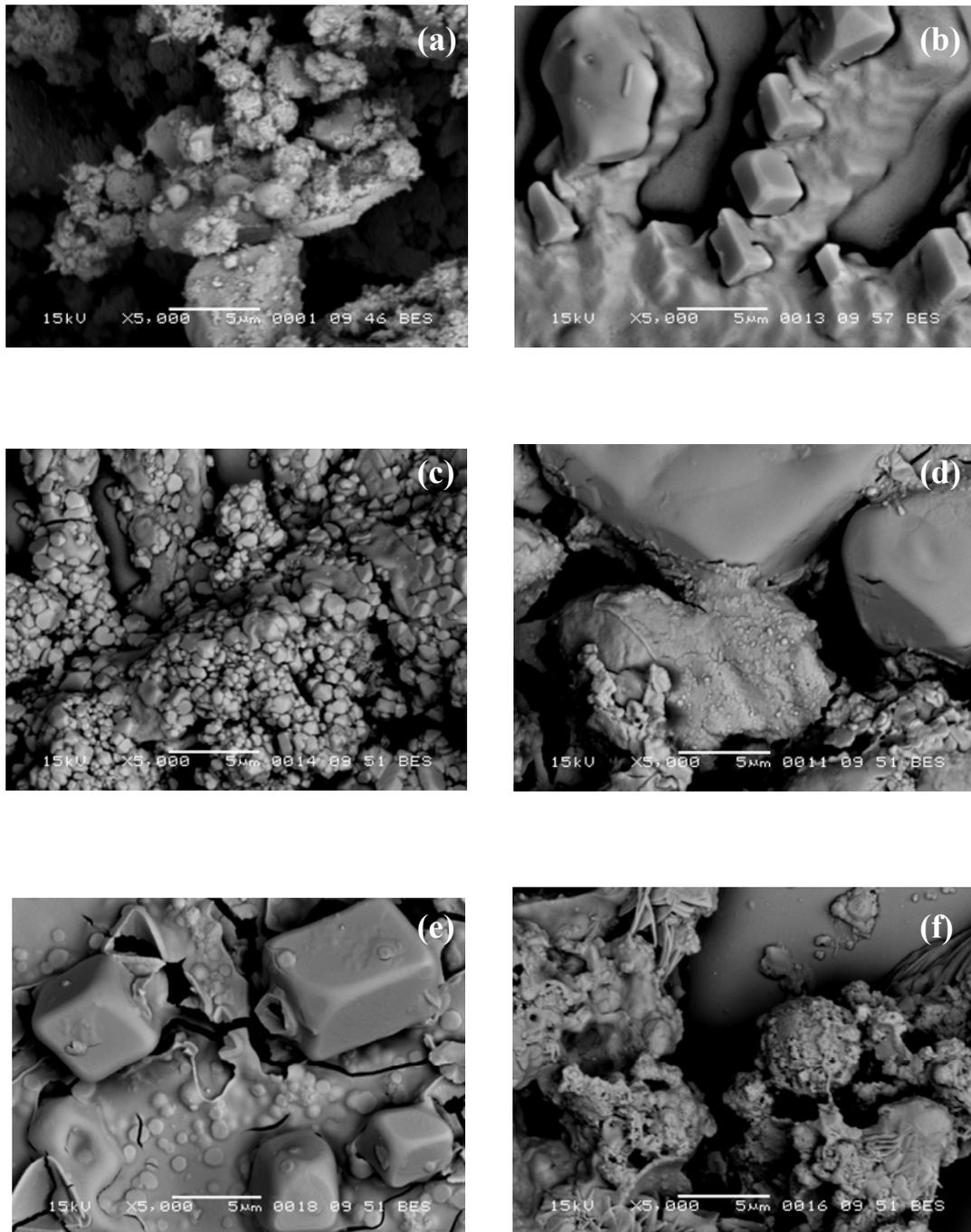


Figura 35. Micrografias dos materiais obtidos em: a) 5000x, Zeólita NaP1 pura; b) 5000x CMCzeólita20% pura; e dos produtos de interação da CMCzeólita20% com os íons metálicos em pH 3: c) 5000x, CMCZeoCr; d) 5000x, CMCZeoFe; e) 5000x, CMCZeoNi e f) 5000x, CMCZeoMo.

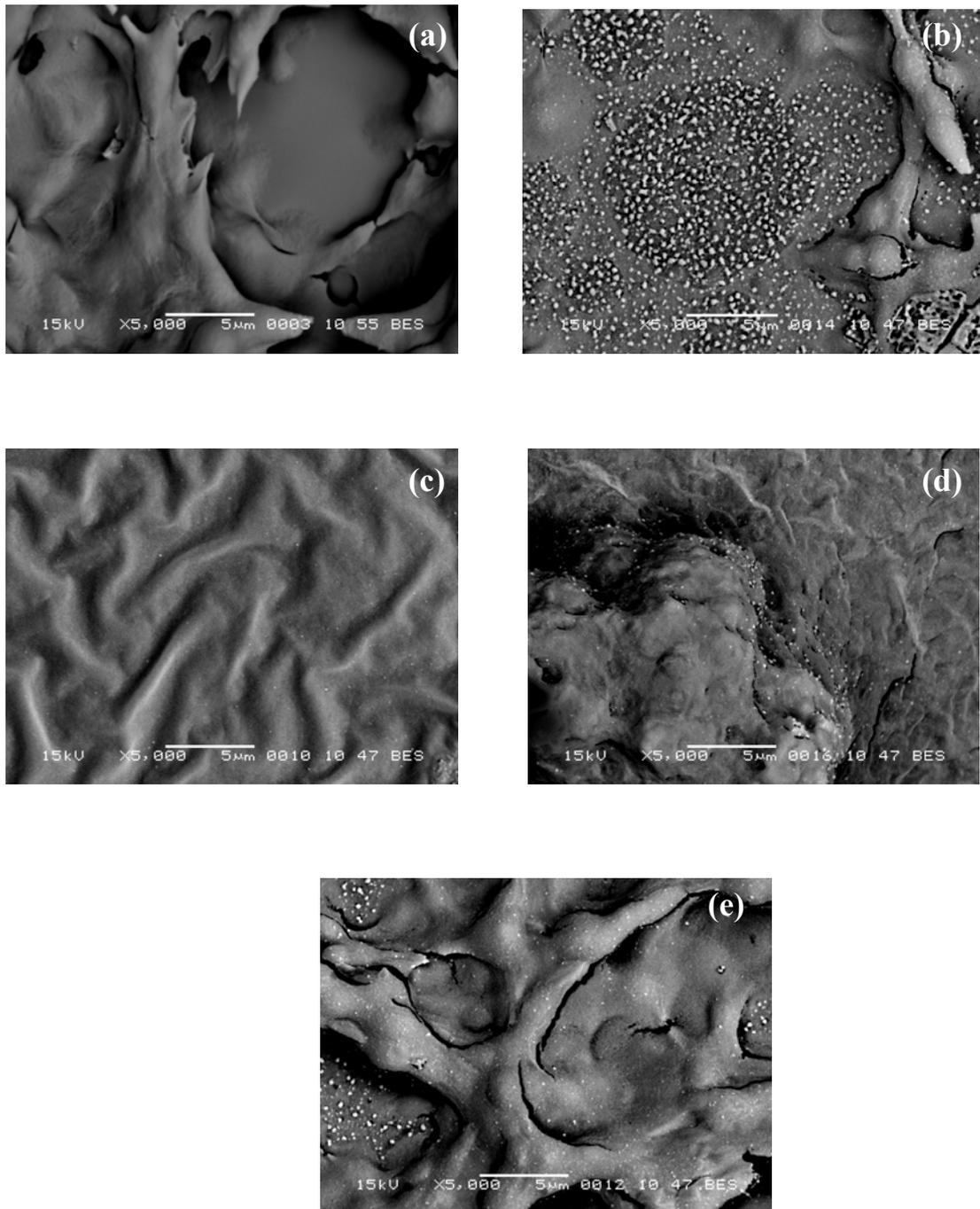


Figura 36. Micrografias dos materiais obtidos em: a) 5000x, quitosana pura e dos produtos de interação da quitosana pura com os íons metálicos em pH 3: b) 5000x, QuitCr; c) 5000x, QuitFe; d) 5000x, QuitNi e e) 5000x, QuitMo.

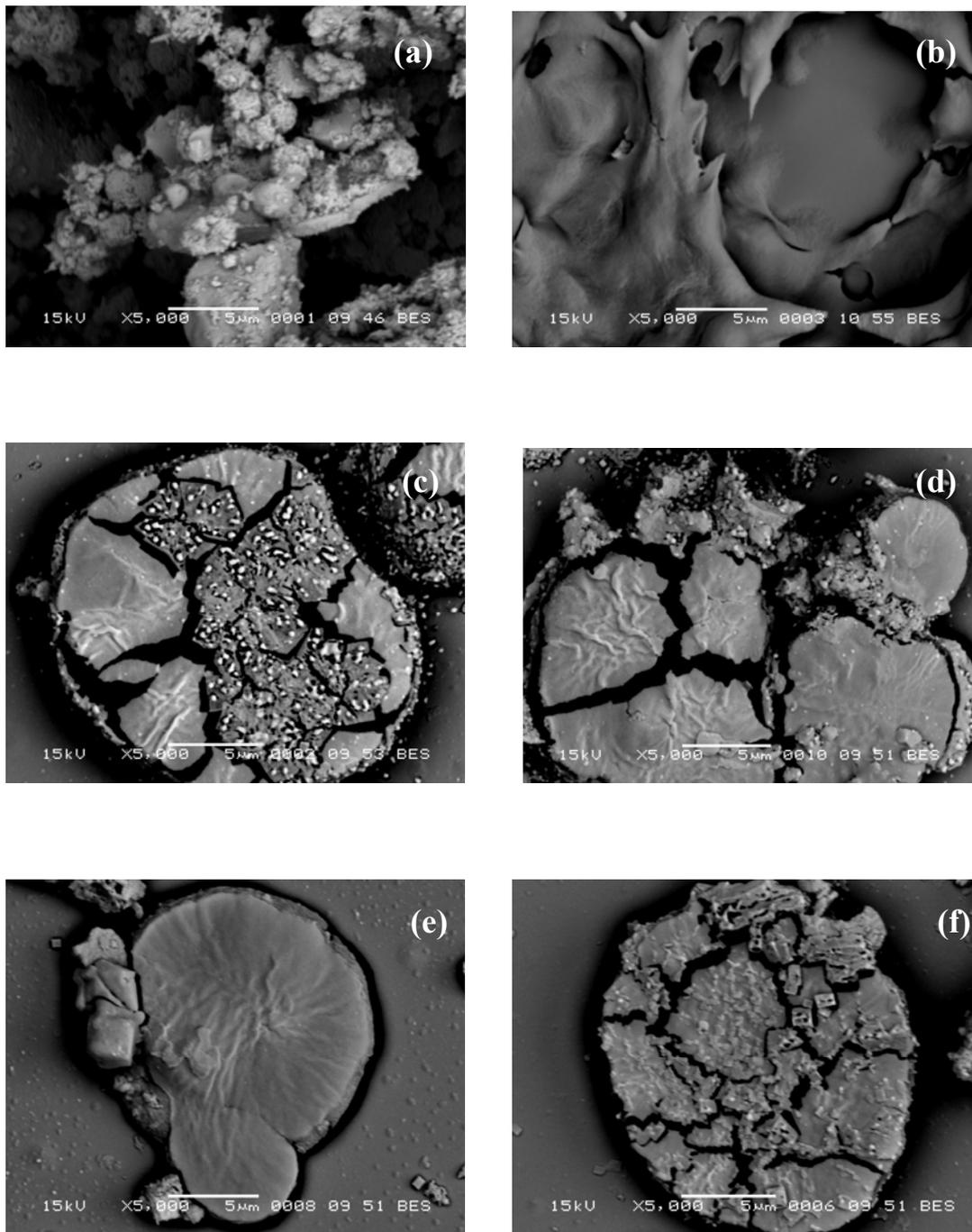


Figura 37. Micrografias dos materiais obtidos em diferentes magnificações, a) 5000x, Zeólita NaP1 pura; b) 5000x Quitzeólita20% pura; e dos produtos de interação da Quitzeólita20% com os íons metálicos em pH 3: c) 5000x, QuitZeoCr; d) 5000x, QuitZeoFe; e) 5000x, QuitZeoNi e f) 5000x, QuitZeoMo.

Os filmes obtidos dos biopolímeros puros foram uniformes e compactos, enquanto que os materiais impregnados apresentaram diferenças morfológicas, as quais indicam a presença da zeólita (NaP1) impregnada nos materiais analisados. Para informações mais detalhadas sobre a maneira nas quais a zeólita estariam inseridas nos filmes, utilizando-se magnificações maiores (10000x), seriam necessárias outras formas de preparação das amostras, como por exemplo, a utilização de matrizes poliméricas e o polimento da superfície (HEMSLEY, 1989), esta técnica não está disponível no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR.

A condição experimental utilizada nos estudos dos filmes não destruiu a cadeia do biopolímero, apesar de gerar bolhas na superfície do filme da quitosana pura, ocasionadas pelo aumento da temperatura no ponto de contato com o feixe de elétrons. A razão de íon metálico-ligante, de 1:3 para os íons Fe^{III} , Cr^{III} e Ni^{II} e a razão íon metálico-ligante de 1:2 para o íon Mo^{VI} (ver item 3.2.1), foram escolhidas para maximizar a formação dos produtos de interação íon-biopolímero em estado sólido, de acordo com os resultados dos diagramas de distribuição de espécies (item 4.1) e dos espectros de infravermelho (item 4.3). Foi possível após a análise dos filmes a observação de diferenças nas morfologias dos filmes dos biopolímeros puros e de seus filmes na presença dos íons metálicos. Essas diferenças, apesar de indicar a presença dos íons metálicos nas amostras, não forneceram informações suficientes sobre as maneiras nas quais os íons estão interagindo com os biopolímeros, as quais poderiam indicar que ocorreu a complexação.

O modo de interação íon metálico-biopolímero poderia ser observado por outras técnicas mais sofisticadas, tais como a espectroscopia por dispersão de energia (em inglês, EDS, que permite a comparação entre os percentuais do biopolímero e do íon metálico presente na amostra) e o mapping (XPS, que fornece informações sobre o modo de interação entre o íon metálico e o biopolímero, para os dados obtidos no EDS). No entanto, os testes preliminares realizados utilizando-se a técnica de EDS, devido à grande diferença entre os percentuais de carbono e hidrogênio presentes na estrutura dos biopolímeros em relação aos íons metálicos na amostras, apresentaram índices percentuais para os íons metálicos inferiores ao limite do equipamento, inviabilizando a utilização dos métodos citados acima para o estudo do modo de interação íon-metálico-bioplímero.

Para as amostras dos produtos de interação íons metálicos-CMC pura (Figura 34), observou-se a presença de partículas (sólidos sem cristalinidade) nas amostras dos íons Cr^{III} , Ni^{II} e Mo^{VI} , provenientes da etapa de secagem das amostras. Já para o íon Fe^{III} , pode-se observar a formação de um filme mais uniforme com a presença de partículas (Figura 34-c).

As micrografias obtidas para as amostras dos produtos de interação íons metálicos-CMC impregnada (Figura 35), também apresentaram a presença de partículas sem cristalinidade definida.

Para as amostras dos produtos de interação íons metálicos-quitosana pura (Figura 36), observou-se a presença de partículas sem cristalinidade definida nas amostras dos íons Cr^{III} , Ni^{II} e Mo^{VI} , provenientes da etapa de secagem das amostras. Já para o íon Fe^{III} , pode-se observar a formação de um filme compacto e uniforme, sem a presença de partículas sólidas (Figura 36-c). As micrografias obtidas para as amostras dos produtos de interação íons metálicos-quitosana impregnada apresentaram a formação de uma morfologia diferenciada em comparação aos materiais puros. Observa-se também que os filmes apresentaram a presença de partículas sólidas sem cristalinidade definida para os íons Fe^{III} , Cr^{III} e Mo^{VI} , enquanto que para o íon Ni^{II} não ocorreu a observação de partículas.

A presença de partículas nos filmes obtidos podem indicar o valor de pH utilizado (3) pode ter sido insuficiente para a formação dos produtos de interação dos biopolímeros com os íons Ni^{II} , como indicado nos resultados obtidos na especificação segundo o pH (Figura 5, item 4.1). Neste caso o aumento na razão íon metálico-ligante de 1:2 para 1:3, para os íons níquel(II), na tentativa de maximizar a formação dos produtos de interação de ambos os biopolímeros, parece não ter sido capaz de gerar o efeito desejado. Outro fator que deve ser levado em consideração, e que pode ter contribuído para a presença de partículas, são as condições de secagem das amostras (temperatura de 40 °C por 1 dia), uma vez que, ao secar-se lentamente as amostras, haveriam condições apropriadas para a formação de partículas. Além disso, pode-se observar também, que a presença da zeólita (NaP1, com cristalinidade definida) na amostra da CMC pura já foi suficiente para proporcionar características cristalinas ao filme obtido, sendo então, um outro fator que poderia ter contribuído para a presença das partículas sólidas observadas na análise das amostras dos produtos de interação dos íons metálicos com os materiais impregnados.

Após a verificação inicial da morfologia das amostras dos produtos de interação dos íons metálicos com os biopolímeros e da impregnação dos biopolímeros com 20% m/m da zeólita NaP1 por microscopia eletrônica de varredura, os materiais obtidos foram então analisados por termogravimetria (DSC e TG), por difração de raios X e espectroscopia no ultravioleta-visível com reflectância difusa (UV-VIS RD).

4.5 ANÁLISE TÉRMICA POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC) E TERMOGRAVIMETRIA (TG)

A análise termogravimétrica acoplada à calorimetria diferencial de varredura (TG-DSC) possibilita o estudo do comportamento térmico dos biopolímeros, dos produtos de interação dos íons metálicos e de seus constituintes mediante o aquecimento programado. A estabilidade térmica pode ser investigada através de parâmetros tais como a velocidade de decomposição, ordem da reação e energia de ativação, o grau de pureza e a cristalinidade, a ocorrência de rearranjos moleculares e de polimorfismo (POURJAVADI *et al.*, 2006; ARICA e BAYRAMOGLU, 2005; KITTUR *et al.*, 2005).

A termogravimetria é um método simples e seguro para estudar padrões de degradação e estabilidade térmica de biopolímeros. Em geral, são observadas modificações nas cadeias poliméricas, decorrentes de reações de desidratação, despolimerização e decomposição pirolítica (degradação oxidativa devido à carbonização). Essas reações são influenciadas, entre outros fatores, pelo tamanho da partícula e pela estrutura do material analisado, como por exemplo, o grau de substituição da CMC ou o grau de deacetilação da quitosana (ZOHURIAAN e SHOKROLAHI, 2004).

A degradação térmica da estrutura dos polissacarídeos se caracteriza por reações de despolimerização e de decomposição térmica, iniciada por uma quebra aleatória das ligações glicosídicas, seguida pela decomposição da cadeia polimérica residual em temperaturas superiores a 400 °C. Acima desta temperatura, ocorre a carbonização da amostra, com massa residual referente aos óxidos metálicos restantes no sistema (FARIA e PRADO, 2007; SANTOS *et al.*, 2003). Segundo FARIA e PRADO (2007), esse tipo de degradação térmica pode ocorrer na estrutura de biopolímeros, tais como a CMC, com a degradação da cadeia polimérica, liberando CO₂ (devido ao grupamento –COOH da estrutura do biopolímero) estável até a temperatura de 300 °C. Para a quitosana, de acordo com a literatura (LOPEZ *et al.* 2008), durante sua degradação térmica ocorre a liberação de ácido acético e de ácido butírico, além de uma série dos ácidos graxos de cadeias pequenas.

Os ensaios de TG e DSC apresentados neste trabalho foram realizados no Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM-CSIC), localizado em Madri (Espanha) e foram conduzidos até temperaturas acima de 400 °C para as análises térmicas dos biopolímeros puros (baseado nos ensaios preliminares de termogravimetria, os quais indicaram a caramelização dos biopolímeros nas condições experimentais utilizadas, em

temperatura superior a 400 °C) e os demais ensaios foram realizados até a temperatura máxima superior a 800 °C (mais uma vez, baseado nos ensaios preliminares das amostras sólidas). As curvas originais de DSC e de TG dos biopolímeros puros, das amostras dos produtos de interação dos biopolímeros com os íons metálicos e dos biopolímeros impregnados com zeólitas, com as atribuições dos eventos térmicos observados que possibilitaram a obtenção de informações sobre o comportamento térmico das amostras, estão apresentadas em anexo (Anexo 19 até 34).

Os eventos térmicos e suas respectivas temperaturas, obtidos a partir dos termogramas dos biopolímeros isolados, dos materiais impregnados com zeólita NaP1 (20% m/m) e dos produtos de interação dos íons metálicos-biopolímeros puros com os íons Fe^{III} , Cr^{III} , Ni^{II} e Mo^{VI} , em pH 3, estão apresentados nas Tabela 5 e 6. As condições de preparação das amostras dos produtos de interação foram escolhidas para maximizar a formação dos possíveis produtos de interação dos biopolímeros com os íons metálicos, de acordo com os resultados das técnicas anteriores.

4.5.1 ANÁLISE POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC) E TERMOGRAVIMETRIA (TG) DA CARBOXIMETILCELULOSE E DOS SEUS PRODUTOS DE INTERAÇÃO COM ÍONS METÁLICOS

Nas análises térmicas (Tabela 5), podem ser observados vários eventos, tanto endotérmicos quanto exotérmicos, para as amostras sólidas da CMC pura e dos possíveis produtos de interação dos biopolímeros com os íons metálicos. Os eventos 1 e 2 ocorreram em um único intervalo de temperatura (19 a 272 °C) nas amostras analisadas, com variação na sua amplitude térmica de acordo com a amostra. A amostra sólida de CMC-Ni (26 a 272 °C), apresentou maior amplitude térmica para os eventos 1 e 2. O evento 1 (endotérmico), que tem seu início na faixa de temperatura entre 19 e 38 °C, nas amostras, pode ser associado com a evaporação de água residual absorvida nas amostras, devido à natureza hidrofílica dos grupos funcionais nos biopolímeros. Em geral, as amostras analisadas apresentaram esse evento em temperatura superior a 20 °C, sendo exceção a amostra do produto de interação entre a CMC e o íon Mo^{VI} (CMC-Mo), que apresentou esse mesmo evento, em temperatura abaixo de 20 °C, indicando maior facilidade para desidratar.

Tabela 5. RESULTADOS DA ANÁLISE TÉRMICA DA CARBOXIMETILCELULOSE PURA, DOS SEUS PRODUTOS DE INTERAÇÃO COM OS ÍONS Fe^{III}, Ni^{II}, Cr^{III} e Mo^{VI}, pH 3.

AMOSTRA	EVENTOS TÉRMICOS OBSERVADOS									MASSA RESIDUAL (%)
	EVENTOS 1-2			EVENTOS 3-4			EVENTO 5			
	T _i (°C)	T _f (°C)	Δm (%)	T _i (°C)	T _f (°C)	Δm (%)	T _i (°C)	T _f (°C)	Δm (%)	
CMC ¹	38	150	10,0	277	305	45,0	357	372	9,0	36,0
CMC-Fe ²	35	168	8,0	168	315	40,0	315	826	40,0	12,0
CMC-Mo ³	19	163	14,0	163	326	5,0	326	600	14,0	67,0
CMC-Cr ⁴	26	153	8,0	153	296	36,0	296	818	33,0	23,0
CMC-Ni ⁵	26	272	7,0	272	382	55,0	382	612	11,0	27,0

¹CMC: CMC pura; ²CMC-Fe: CMC e íons Fe^{III}; ³CMC-Mo: CMC e íons Mo^{VI}; ⁴CMC-Cr: CMC e íons Cr^{III}; e

⁵CMC-Ni: CMC e íons Ni^{II}.

O evento 2 (exotérmico, Tabela 5) ocorreu com máximo de temperatura acima de 100 °C (faixa de temperatura entre 150 e 272 °C), e pode ser relacionado com o início das modificações na cadeia polimérica (diferença nas fases cristalinas e amorfo, ou vitrificação, por exemplo). Pode-se observar que este evento está apresentando seu término em temperatura inferior a 200 °C, para a amostra do produto de interação CMC-Mo, indicando maior facilidade desta amostra em dar início à degradação da cadeia polimérica. Ocorreram perdas de massa entre 7 e 16 %, referentes aos dois eventos térmicos seguidos, a perda de água e o início das modificações na cadeia polimérica, sendo observada uma menor perda de massa para os eventos 1 e 2, para a amostra CMC-Ni (7%).

Já os eventos 3 e 4 (exotérmicos), foram observados para todas as amostras analisadas (Tabela 5), que ocorrem com o máximo de temperatura acima de 100 °C (de 153 a 430 °C), com variações na sua amplitude térmica de acordo com a amostra. Em geral, nessa faixa de temperatura ocorrem as primeiras modificações das cadeias poliméricas, resultantes das reações de despolimerização e da decomposição térmica, com formação de produtos voláteis de baixa massa molecular, tais como água, monóxido de carbono, dióxido de carbono e metano. Pode-se observar, para esses eventos, maior faixa de amplitude da temperatura para a amostra CMC-Mo (163 a 336 °C). Houve perda de massa entre 5 e 55 %, referentes aos dois eventos térmicos seguidos, sendo observado o menor percentual para a amostra CMC-Mo (5%).

O evento 5 (exotérmico, Tabela 5), que ocorre com o máximo de temperatura de 400 °C (entre 296 e 826 °C), pode ser relacionado com a degradação oxidativa devido à carbonização do material analisado. Esse evento foi observado com maior amplitude para as amostras dos produtos de interação dos biopolímeros com os íons metálicos, compreendendo as amostras sólidas de CMC-Fe (315 a 826 °C) e CMC-Cr (296 a 818 °C). Para as amostras da CMC e dos seus produtos de interação com os íons metálicos, a degradação oxidativa é seguida pela formação de Na_2CO_3 , uma vez que essa espécie pode ser obtida pela oxidação das amostras analisadas e é estável até 300 °C, de acordo com o estudo de FARIA e PRADO (2007), com perdas de massas entre 9% e 40%.

4.5.2 ANÁLISE POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC) E TERMOGRAVIMETRIA (TG) DA QUITOSANA E DOS SEUS PRODUTOS DE INTERAÇÃO COM ÍONS METÁLICOS

Nas análises térmicas (Tabela 6), podem ser observados vários eventos, tanto endotérmicos quanto exotérmicos, para as amostras da quitosana pura e dos possíveis produtos de interação dos biopolímeros com os íons metálicos. Os eventos 1 e 2 ocorreram em um único intervalo de temperatura (20 a 249 °C) nas amostras analisadas, com variação na sua amplitude térmica de acordo com a amostra, como observado anteriormente para a CMC. As amostras sólidas de quitosana pura (23 a 249 °C), Quit-Cr (26 a 212 °C) e Quit-Ni (34 a 228 °C) apresentaram maior amplitude térmica para os eventos 1 e 2.

O evento 1 (endotérmico, Tabela 6), que teve seu início na faixa de temperatura entre 20 e 35 °C, nas amostras analisadas, e pode ser associado com a evaporação de água residual absorvida nas amostras, devido à natureza hidrofílica dos grupos funcionais nos biopolímeros. Em geral, as amostras analisadas apresentaram esse evento em temperatura inferior a 30 °C, sendo exceções as amostras dos produtos de interação Quit-Fe (35 °C) e Quit-Ni (34 °C), que apresentaram esse mesmo evento, em temperatura acima de 30 °C, indicando menor facilidade para desidratar. O evento 2 (exotérmico, Tabela 6) ocorreu com máximo de temperatura acima de 100 °C (faixa de temperatura entre 123 e 249 °C), e pode ser relacionado com o início das modificações na cadeia polimérica (diferença nas fases cristalinas e amorfo, ou vitrificação, por exemplo). Pode-se observar que este evento está apresentando seu término

em temperatura inferior a 200 °C, para as amostras de Quit-Fe (123 °C) e Quit-Mo (168 °C), indicando maior facilidade destas amostras em dar início à degradação da cadeia polimérica. Ocorreram perdas de massa entre 3 e 10 %, referentes aos dois eventos térmicos seguidos, a perda de água e o início das modificações na cadeia polimérica. As perdas de massas observadas foram menores para os eventos 1 e 2, para as amostras de Quit-Mo (3%) e Quit-Cr (6%).

Tabela 6. RESULTADOS DA ANÁLISE TÉRMICA DA QUITOSANA PURA, DOS SEUS PRODUTOS DE INTERAÇÃO COM OS ÍONS Fe^{III}, Ni^{II}, Cr^{III} e Mo^{VI}, pH 3.

AMOSTRA	EVENTOS TÉRMICOS OBSERVADOS									MASSA RESIDUAL (%)
	EVENTOS 1-2			EVENTOS 3-4			EVENTO 5			
	T _i (°C)	T _f (°C)	Δm (%)	T _i (°C)	T _f (°C)	Δm (%)	T _i (°C)	T _f (°C)	Δm (%)	
Quit ¹	23	249	10,0	249	397	47,0	-	-	-	43,0
Quit-Fe ²	35	168	8,0	168	315	40,0	315	826	40,0	12,0
Quit-Mo ³	20	123	3,0	123	334	12,0	334	700	17,0	68,0
Quit-Cr ⁴	26	212	6,0	212	374	43,0	374	700	20,0	31,0
Quit-Ni ⁵	34	228	9,0	228	500	46,0	500	900	34,0	11,0

¹Quit: quitosana pura; ²Quit-Fe: quitosana e íons Fe^{III}; ³Quit-Mo: quitosana e íons Mo^{VI}; ⁴Quit-Cr: quitosana e íons Cr^{III}; e ⁵Quit-Ni: quitosana e íons Ni^{II}.

Em geral, as amostras analisadas apresentaram o evento 1 (Tabela 6) em temperatura inferior a 30 °C, sendo exceções as amostras dos produtos de interação Quit-Fe (35 °C) e Quit-Ni (34 °C), que apresentaram esse mesmo evento, em temperatura acima de 30 °C, indicando menor facilidade para desidratar. O evento 2 (exotérmico, Tabela 6) ocorreu com máximo de temperatura acima de 100 °C (faixa de temperatura entre 123 e 249 °C), e pode ser relacionado com o início das modificações na cadeia polimérica (diferença nas fases cristalinas e amorfo, ou vitrificação, por exemplo). Pode-se observar que este evento está apresentando seu término em temperatura inferior a 200 °C, para as amostras de Quit-Fe (123 °C) e Quit-Mo (168 °C), indicando maior facilidade destas amostras em dar início à degradação da cadeia polimérica. Ocorreram perdas de massa entre 3 e 10 %, referentes aos dois eventos térmicos seguidos, a perda de água e o início das modificações na cadeia

polimérica. As perdas de massas observadas foram menores para os eventos 1 e 2, para as amostras de Quit-Mo (3%) e Quit-Cr (6%).

Já os eventos 3 e 4 (exotérmicos), foram observados para todas as amostras analisadas (Tabela 6), que ocorrem com o máximo de temperatura acima de 100 °C (de 123 a 500 °C), com variações na sua amplitude térmica de acordo com a amostra. Nessa faixa de temperatura os eventos observados estão relacionados com as primeiras modificações das cadeias poliméricas, resultantes das reações de despolimerização e da decomposição térmica, com formação de produtos voláteis de baixa massa molecular, tais como água, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano e amônia. Pode-se observar, para esses eventos, maior faixa de amplitude da temperatura para a amostra Quit-Mo (123 a 334 °C). Houve perdas de massas entre 12 e 46 %, referentes a dois eventos térmicos seguidos, sendo observado o menor percentual para a Quit-Mo (12%). Segundo GUINESI e CAVALHEIRO (2006), para as amostras da quitosana, estes eventos representam também a perda do grupo $-NH_2$ (na forma de NH_3), que é menos estável que os grupamentos acetil presentes na estrutura da quitosana. Em temperatura superior a 300 °C, a quitosana e seus derivados apresentam picos exotérmicos largos, seguidos da perda de massa, relacionados com a decomposição do grupo acetil. Esse evento pode ser resultante de reações do tipo intercadeia do biopolímero, que ocorrem durante a degradação térmica da quitosana pura. Estes fenômenos foram observados por vários autores (BRITTO e CAMPANA-FILHO, 2007; GUINESI e CAVALHEIRO, 2006), com desacetilação e despolimerização da cadeia polimérica da quitosana pura.

O evento 5 (exotérmico, Tabela 6), que ocorre com o máximo de temperatura de 400 °C (entre 296 e 900 °C), pode ser relacionado com a degradação oxidativa devido à carbonização do material analisado. Esse evento foi observado com maior amplitude para as amostras dos produtos de interação da quitosana com os íons metálicos, compreendendo as amostras sólidas de Quit-Fe (315 a 826 °C), Quit-Mo (334 a 700 °C) e Quit-Cr (374 a 700 °C), com perda de massa entre 11% e 68%. Para a amostra de quitosana pura, esse evento não foi observado, provavelmente porque pode ter ocorrido em temperatura inferior a das demais amostras, indicando menor estabilidade térmica.

4.5.3 ANÁLISE POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC) E TERMOGRAVIMETRIA (TG) DOS BIOPOLÍMEROS IMPREGNADOS

Nas análises térmicas (Figuras 38 até 41, Tabela 7), podem ser observados vários eventos, tanto endotérmicos quanto exotérmicos, para as amostras puras e para os materiais impregnados. Os eventos 1 e 2 (Tabela 7) ocorreram em um único intervalo de temperatura (23 a 249 °C) nas amostras analisadas, a amostra sólida de CMCZeo (31 a 226 °C) e de quitosana pura (23 a 249 °C), apresentaram maior amplitude térmica. Os eventos 1 e 2 podem ser associados com a evaporação de água residual absorvida nas amostras, devido à natureza hidrofílica dos grupos funcionais nos biopolímeros. O evento 2 (exotérmico) ocorreu com máximo de temperatura acima de 100 °C (faixa de temperatura entre 140 e 249 °C), e pode ser relacionado com o início das modificações na cadeia polimérica (diferença nas fases cristalinas e amorfo, ou vitrificação, por exemplo).

Pode-se observar que o evento 2 (Tabela 7) está apresentando seu término em temperatura inferior a 200 °C, para a amostra QuitZeo, indicando maior facilidade desta amostra em dar início à degradação da cadeia polimérica. Ocorreram perdas de massa entre 10 e 16 %, referentes aos dois eventos térmicos seguidos, a perda de água e o início das modificações na cadeia polimérica.

Já os eventos 3 e 4 (exotérmicos, Tabela 7), os quais foram observados para todas as amostras analisadas, ocorrem com o máximo de temperatura acima de 100 °C, com variações na sua amplitude térmica de acordo com a amostra (entre 140 a 460 °C), estão relacionados com as primeiras modificações das cadeias poliméricas devido as reações de despolimerização e da decomposição térmica, resultando na formação de produtos voláteis de baixa massa molecular (H_2O , CO , CO_2 , NH_3 e CH_4). Pode-se observar, que esse evento apresentou maior faixa de amplitude da temperatura para a amostra de QuitZeo (140 a 460 °C), com perdas de massas entre 15 e 47 %, referentes a dois eventos térmicos seguidos, sendo observado o menor percentual para a amostra de CMCZeo (15%).

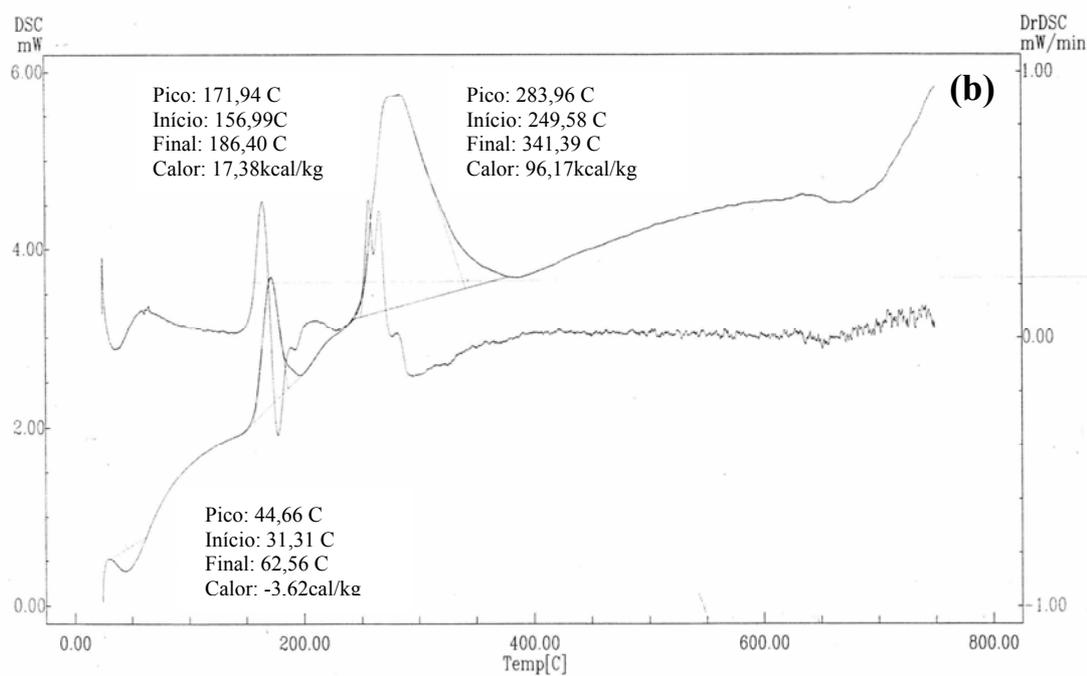
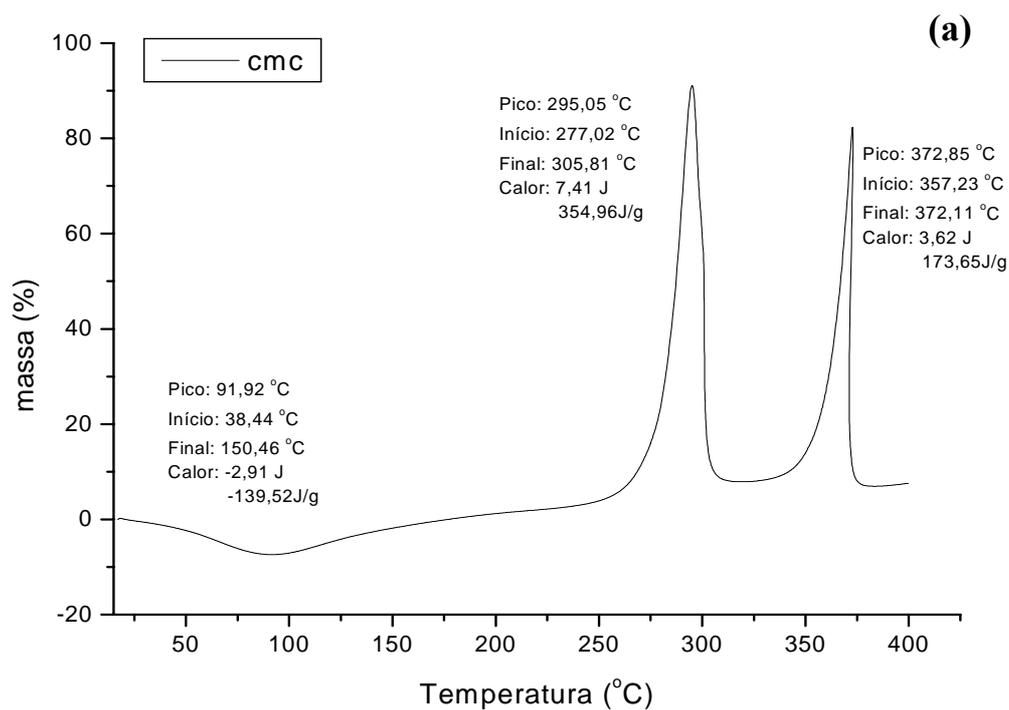


Figura 38. Curva de DSC para a carboximetilcelulose pura *in natura* (a), temperatura na faixa de 20 a 400 °C, e para a carboximetilcelulose impregnada com zeólita NaP1 (20% m/m) (b), temperatura na faixa de 20 a 800 °C em pH 2.

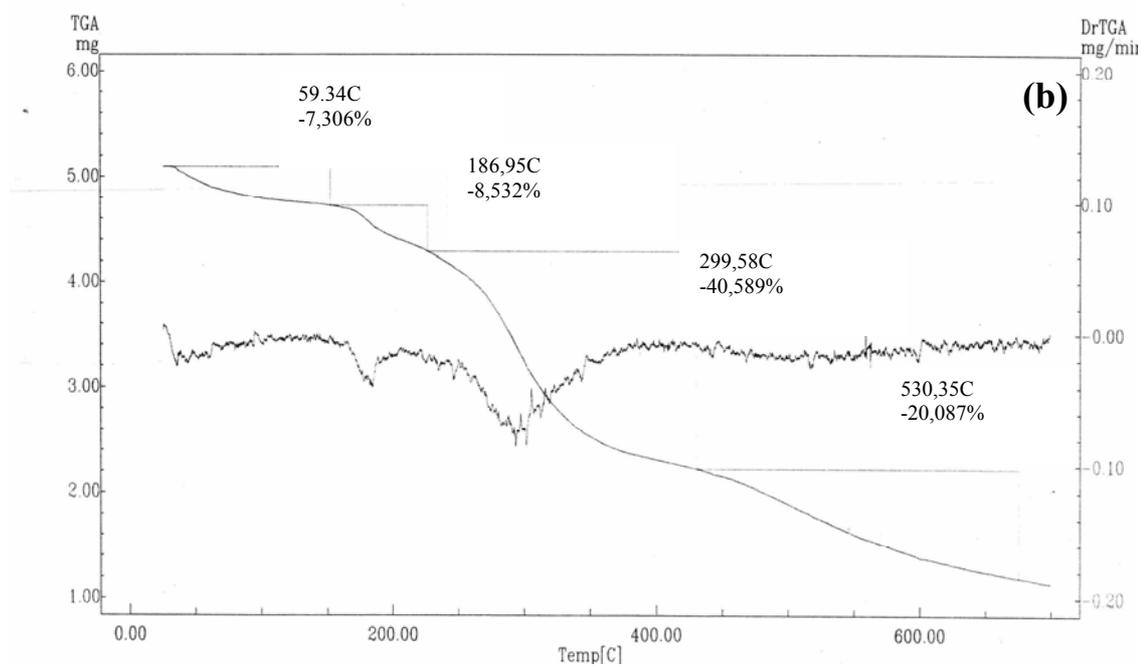
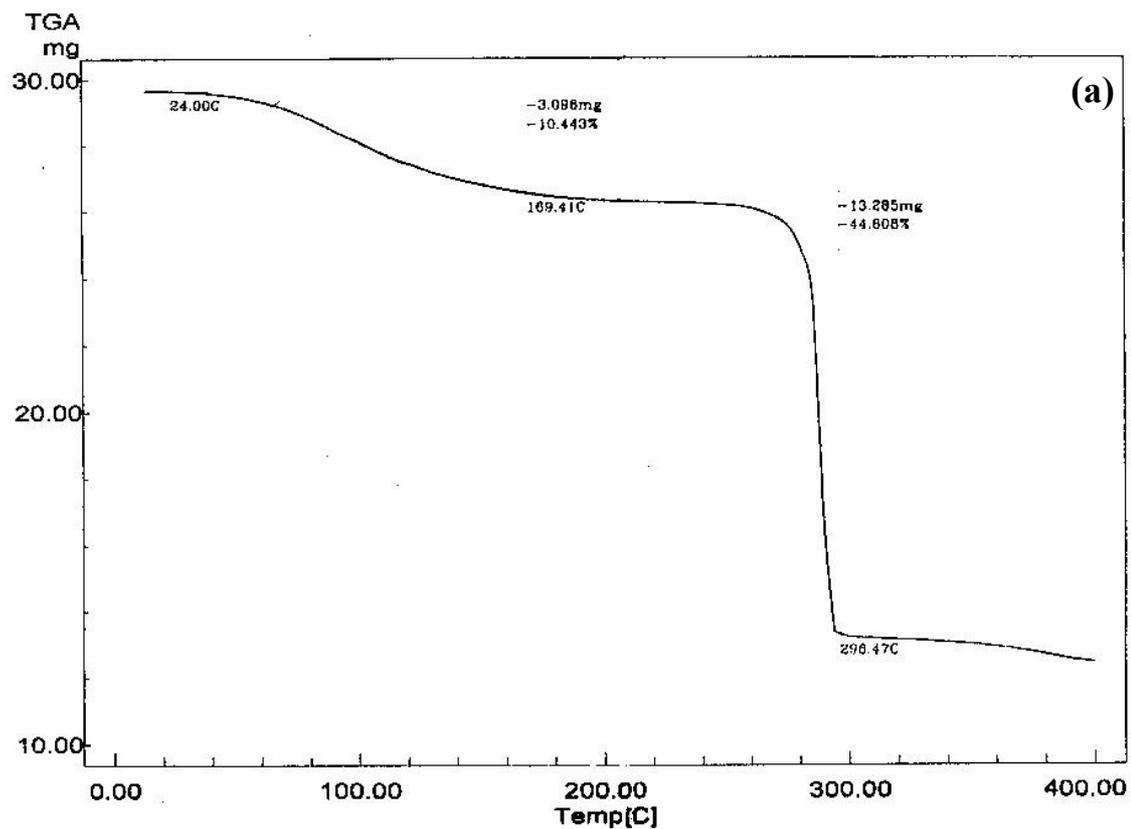


Figura 39. Curva de TGA para a carboximetilcelulose pura *in natura* (a), temperatura na faixa de 20 a 400 °C, e para a carboximetilcelulose impregnada com zeólita NaP1 (20% m/m) (b), temperatura na faixa de 20 a 800 °C em pH 2.

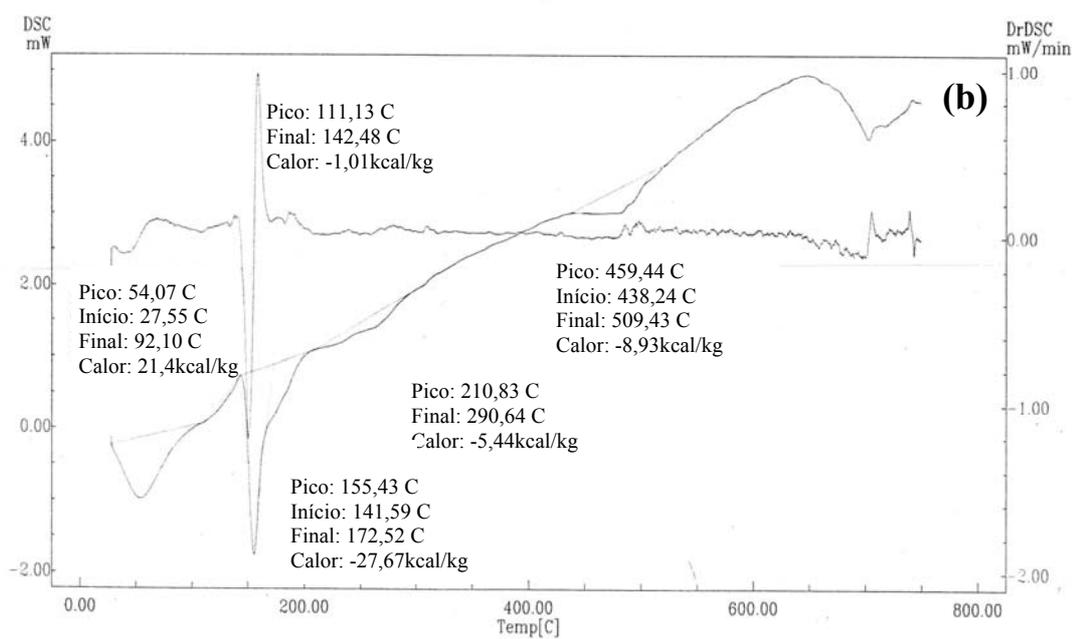
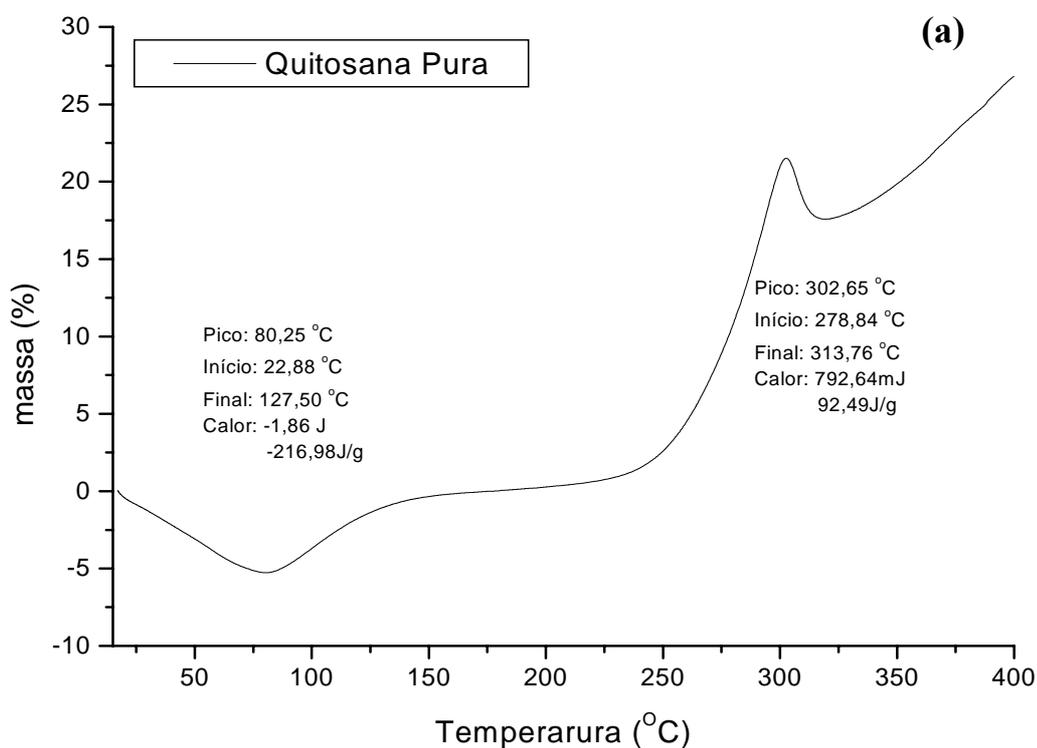


Figura 40. Curva de DSC para a quitosana in natura (a) temperatura na faixa de 20 a 400 °C, e para a quitosana impregnada com zeólita NaP1 (20% m/m) (b), temperatura na faixa de 20 a 800 °C em pH 2.

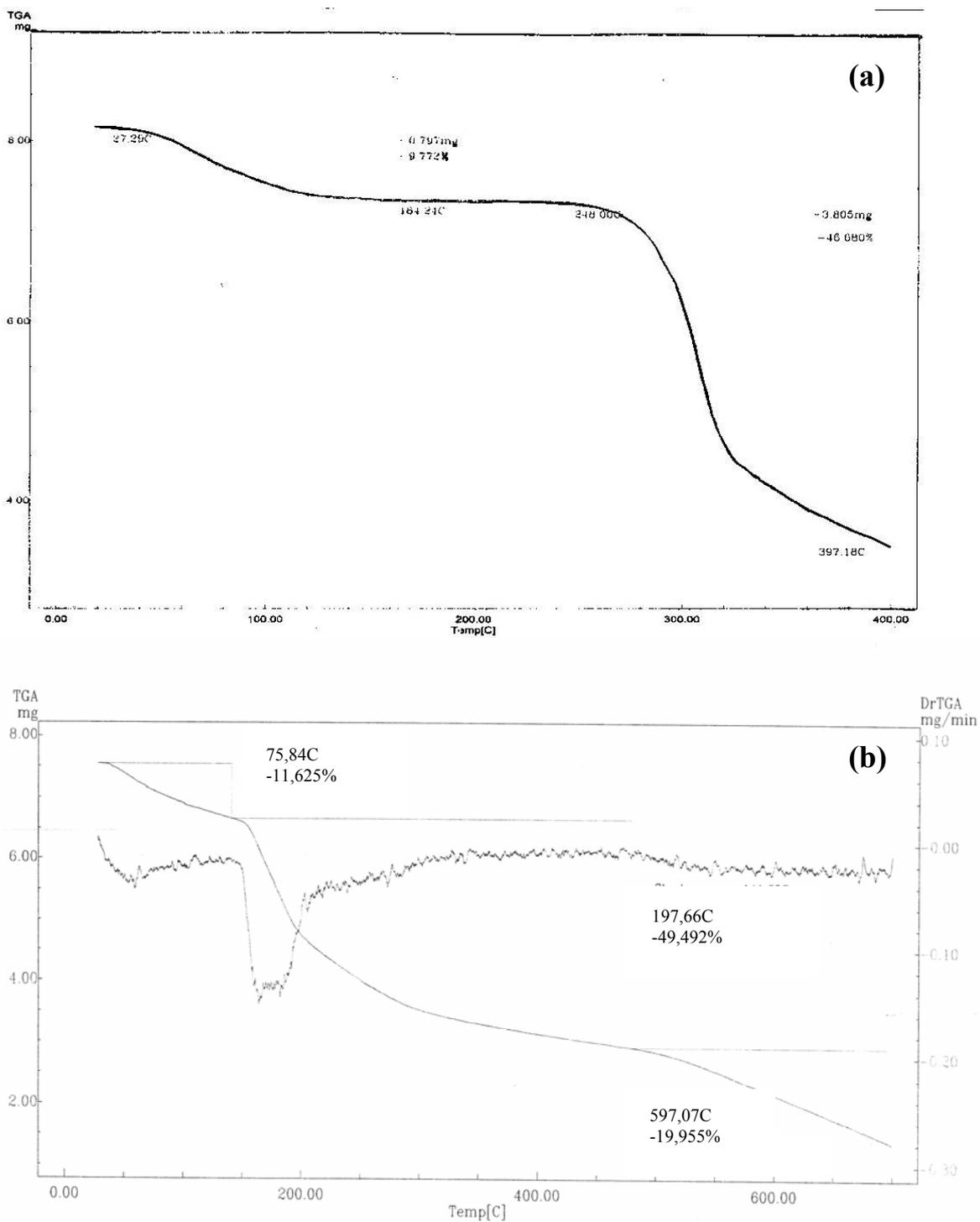


Figura 41. Curva de TGA para a quitosana pura *in natura*, temperatura na faixa de 20 a 400 °C. e para a quitosana impregnada com zeólita NaP1 (20% m/m) (b), temperatura na faixa de 20 a 800 °C em pH 3.

Tabela 7. RESULTADOS DA ANÁLISE TÉRMICA DOS BIOPOLÍMEROS IMPREGNADOS COM ZEÓLITA NaP1 (20% m/m).

AMOSTRA	EVENTOS TÉRMICOS OBSERVADOS									MASSA RESIDUAL (%)
	EVENTOS 1-2			EVENTOS 3-4			EVENTO 5			
	T _i (°C)	T _f (°C)	Δm (%)	T _i (°C)	T _f (°C)	Δm (%)	T _i (°C)	T _f (°C)	Δm (%)	
CMC ¹	38	150	10,0	277	305	45,0	357	372	9,0	36,0
CMCZeo ²	31	226	16,0	226	430	15,0	430	675	20,0	49,0
Quit ³	23	249	10,0	249	397	47,0	-	-	-	43,0
QuitZeo ⁴	30	140	12,0	140	460	45,0	460	693	23,0	20,0

¹CMC: CMC pura; ²CMCZeo: CMC impregnada com zeólita NaP1 (20% m/m); ³Quit: quitosana pura;

⁴QuitZeo: quitosana zeólita NaP1 (20% m/m).

O evento 5 (exotérmico, Tabela 7), que ocorre com o máximo de temperatura de 400 °C (entre 296 e 900 °C), pode ser relacionado à degradação oxidativa devido à carbonização do material analisado. No caso das amostras dos biopolímeros impregnados com zeólita NaP1 (20% m/m), esse evento ocorreu a partir de 430 °C, para a CMC, e a partir de 460 °C, para a quitosana, indicando maior estabilidade térmica dos materiais impregnados com zeólita NaP1, com perda de massa entre 9% e 23%.

As massas residuais observadas ao final das análises térmicas foram de 11% (Quit-Ni) até acima de 68% (Quit-Mo), e são atribuídos pela literatura aos óxidos metálicos restantes no sistema (BRITTO e CAMPANA-FILHO, 2007; FARIA e PRADO, 2007; GUINESI e CAVALHEIRO, 2006). Apesar de não terem sido efetuadas análises de difração de raios X dos resíduos finais após a carbonização das amostras (para confirmação das estruturas cristalográficas do material residual), pode-se observar que os percentuais de massa residual (ao serem consideradas apenas as massas iniciais, 30 mg e finais das amostras sólidas analisadas, entre 2 e 16 mg, bem como a estequiometria biopolímero-íon metálico), possuem valores que indicam a formação de óxidos metálicos em detrimento dos resíduos não-carbonizados dos biopolímeros (devido, por exemplo, a caramelização das amostras no decorrer do aquecimento).

Para a amostra da CMC impregnada, o aumento observado no percentual de massa residual pode ser devido à presença dos óxidos metálicos provenientes da zeólita NaP1 (Na₂O), como aponta a literatura (BRITTO e CAMPANA-FILHO, 2007; FARIA e PRADO, 2007; GUINESI e CAVALHEIRO, 2006), acrescidos pelo óxido de sódio, proveniente da

carbonização da cadeia polimérica da CMC. Para a amostra sólida de quitosana impregnada com zeólitas NaP1 (20% m/m), pode-se observar que a massa residual foi de 20%, o que pode ser explicado pela menor estabilidade térmica no decorrer da análise. Uma vez que essa menor estabilidade pode ter contribuído para a total carbonização da amostra, o resíduo obtido ao final da análise é devido somente aos 20% da zeólita adicionada durante a preparação do sólido. Enquanto que, para o íon Mo^{VI} , os elevados teores de massa residuais podem ser atribuídos aos produtos de condensação observados para esse íon, os quais poderiam originar óxidos de massa molecular elevada (COTTON e WILKINSON, 1988).

Quando se faz a comparação entre as análises térmicas de TG e DSC, com relação aos eventos, às temperaturas e às perdas de massa, bem como, às massas residuais no final das análises, observa-se que os resultados obtidos para as amostras estão dentro do esperado. As modificações atribuídas em ambas as análises térmicas, para os biopolímeros puros, segundo o trabalho de ZOHURIAAN e SHOKROLAHI (2004) para degradação térmica da CMC pura e quitosana pura, e os trabalhos de FARIA e PRADO (2007) e de BRITTO e CAMPANA-FILHO (2007), para a quitosana pura, foram observadas nos materiais analisados.

As análises de DSC e de TG, tanto das amostras dos seus produtos de interação com os íons metálicos no estado sólido da CMC e da quitosana com os íons metálicos Fe^{III} , Cr^{III} , Ni^{II} e Mo^{VI} , quanto dos biopolímeros impregnados com a zeólita NaP1, demonstraram modificações nos comportamentos térmicos, quando comparados com os biopolímeros puros. Para ambos os biopolímeros impregnados, tanto a presença dos íons metálicos, em especial o íon Ni^{II} , quanto a presença da zeólita NaP1, elevou a estabilidade térmica das amostras, sendo estável até a temperatura de 382 °C, para CMC-Ni e 500 °C, para Quit-Ni, para então ocorrer a carbonização das amostras. Além disso, observou-se que o íon Mo^{VI} presente, tanto na amostra sólida de CMC-Mo quanto na amostra sólida de Quit-Mo, proporcionaram um comportamento térmico diferenciado dos demais íons metálicos, uma vez que foi observada maior amplitude na faixa da temperatura nas quais ocorreram os eventos térmicos (eventos 1 e 2, entre 19 e 163 °C; eventos 3 e 4, entre 123 e 336 °C; e evento 5, entre 326 e 700 °C). Pode-se observar também, que para essas amostras, os eventos térmicos ocorreram em temperaturas inferiores às observadas para as demais amostras analisadas, indicando menor estabilidade térmica destas amostras contendo íons Mo^{VI} .

4.6 ANÁLISES POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DOS BIOPOLÍMEROS IMPREGNADOS

A difração de raios X é usada para se obter informações importantes sobre a estrutura e o estado cristalino de um composto. Estas informações são geradas pelo fenômeno físico, através dos raios incidentes sobre um cristal, após ocorrer a penetração do raio na rede cristalina. A partir disso, tem-se várias interferências construtivas e destrutivas, que permitem identificar a estrutura cristalina do material analisado. Comparando-se as informações obtidas nos difratogramas das substâncias sintetizadas com aqueles obtidos de compostos com a sua estrutura cristalina definida (monômeros, por exemplo), pode-se obter informações a respeito dos ângulos das faces e composição química, e interpretar a estrutura cristalina ou sua modificação, nos materiais analisados (SKOOG *et al.*, 2001).

Foi encontrado em literatura (PAULINO *et al.*, 2008; WEBSTER *et al.*, 2007) que as interações entre quitosana e outros materiais (tais como biopolímeros e íons metálicos, como por exemplo: Cr^{VI}, Ni^{II}, Fe^{II} e Fe^{III}), bem como as condições experimentais utilizadas, podem afetar a cristalinidade da quitosana. Em alguns casos, a literatura (PAULINO *et al.*, 2008; QU *et al.*, 2007) sugere como indício de formação de complexos com novas fases cristalinas, a perda de cristalinidade, devido às reações intercadeias ou a quebra de ligações de hidrogênio e interações com íons metálicos, por adsorção ou complexação. Portanto, a literatura encontrada até o momento indica que, em geral, ao ocorrer a formação de uma nova ligação covalente entre os biopolímeros e outras substâncias (como por exemplo, durante as interações com os íons metálicos) podem ocorrer variações na estrutura cristalina dos biopolímeros, as quais podem ser acompanhadas por difração de raios X.

Na Figura 42 são apresentados os difratogramas de raios X obtidos para a zeólita NaP1 pura, os biopolímeros puros e os materiais impregnados, ambos com 20% m/m de impregnação. Pode-se observar nos difratogramas dos biopolímeros impregnados a formação de materiais com cristalinidade diferente daquelas observadas para os materiais puros, como já havia sido observado anteriormente na análise de microscopia eletrônica de varredura (item 4.4). Para a zeólita NaP1 pura (Figura 42) observam-se sete picos principais com reflexões finas e intensas, cujos ângulos (2θ) estão entre 13,9° e 50°. Os picos observados para a zeólita NaP1 pura foram comparados com aqueles encontrados na base de dados do equipamento utilizado [Anexo 35, para a ficha 46-1045, do Joint Committee on Powder Diffraction

Standards (JCPDS)] e com os difratogramas obtidos para a zeólita NaP1 pura, obtidos por outros autores (FUNGARO e IZIDORO, 2006; QUEROL *et al.*, 2002), sendo confirmado que amostra analisada apresentou os picos correspondentes a estrutura cristalográfica da zeólita do tipo NaP1 ($\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$), com resíduos de quartzo, mulita e traços de hidroxisodalita, provenientes do processo de obtenção da mesma.

Quando se comparam os picos obtidos para a amostra da zeólita NaP1 pura com as amostras dos materiais impregnados (Figura 42-a e b), pode-se observar que os materiais analisados apresentaram um deslocamento nos valores de 2θ , bem como mudanças nas intensidades relativas destes picos, em acordo com os dados de difração de raios X de derivados de zeólitas encontrados na literatura (TERZANO *et al.*, 2007; TRIMUKIE e VARMA, 2007). De acordo com variados autores (QU *et al.*, 2007; VIEIRA e BEPPU, 2006; ZANGH *et al.*, 2005), a quitosana pura apresenta uma estrutura semicristalina, apresentando dois picos consecutivos cujos ângulos estão nos valores de (2θ) entre 9° e 25° . Sendo o pico na região de (2θ) entre 9° e 13° , referente a porção amorfa da estrutura da quitosana (devido à presença aleatória dos grupos $-\text{NH}_2$) e o pico na região de (2θ) entre 15° e 25° (relacionado à com porção cristalina da estrutura do biopolímero, resultado do empacotamento da cadeia polimérica e de suas interações intercadeias) (Figura 42-a).

A quitosana impregnada com 20% m/m de zeólita NaP1 (Figura 42-a) apresentou a conservação de parte da estrutura cristalina da zeólita, além da redução da intensidade dos picos, com perda das características de cristalinidade da quitosana. Observou-se (Figura 42-a) que ocorreu uma diminuição na intensidade e o deslocamento dos picos relacionados com a estrutura semicristalina da quitosana pura, para os valores máximos dos ângulos (2θ) de 13° e 28° (quitosana impregnada), respectivamente, indicando a presença da zeólita no material impregnado. Segundo os estudos de WANG *et al.* (2008) a presença de partículas de zeólitas interfere no empacotamento das cadeias de quitosana, resultando na modificação da estrutura cristalina (tanto da zeólita NaP1 pura quanto da quitosana pura), pela combinação dos efeitos estéricos e das interações por ligações de hidrogênio, entre a quitosana e as zeólitas.

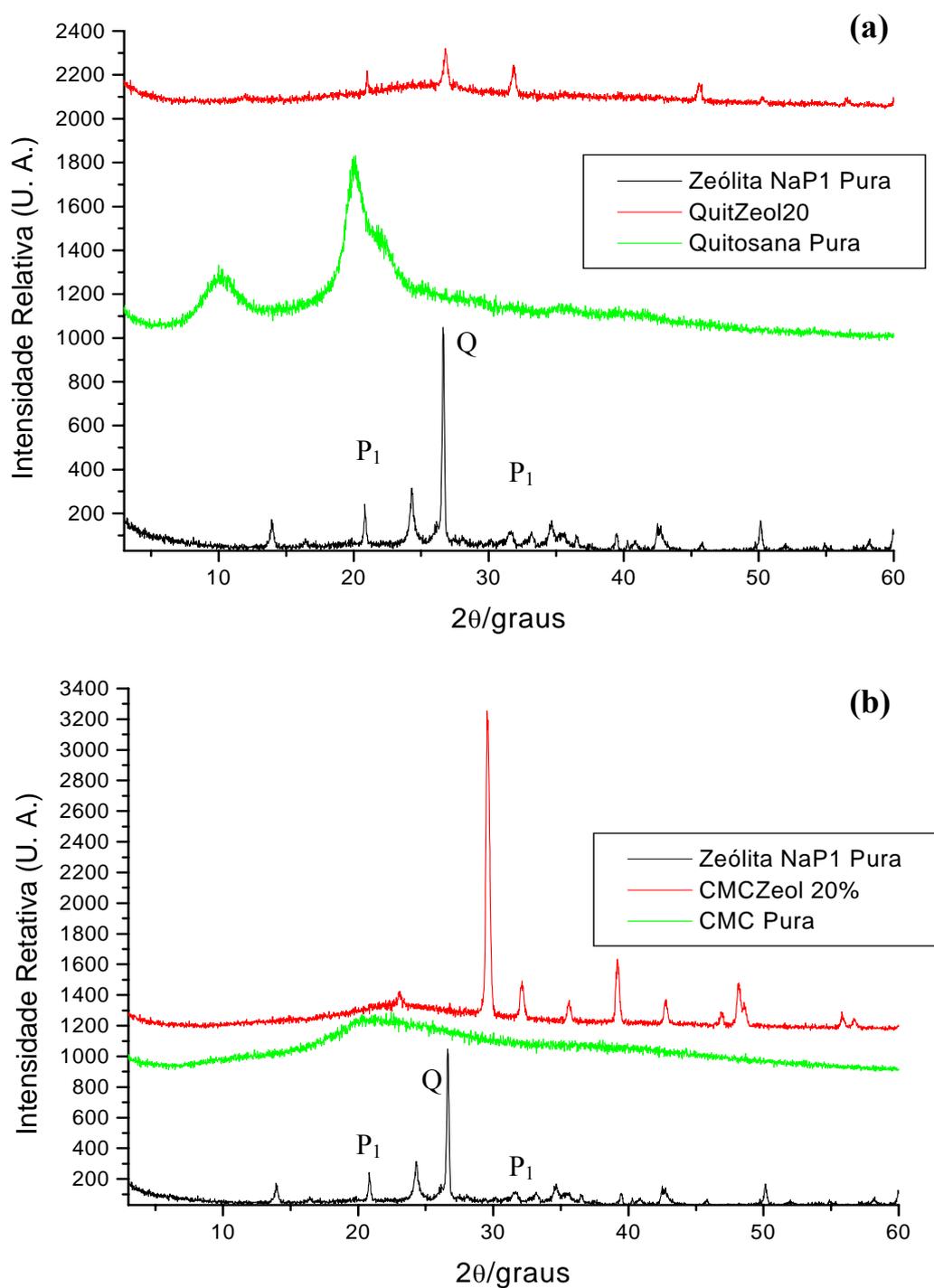


Figura 42. Difratomogramas de Raios X de pó da zeólita NaP1 pura, (a) quitosana e quitosana impregnada com zeólita NaP1 e (b) CMC and CMC impregnada com zeólita NaP1, ambas com 20% m/m de impregnação.

A análise de difração de raios X do pó das amostras de CMC (Figura 42-b) apresentou uma composição amorfa com um (halo) em ângulos (2θ) de 20-30°, compatível com os resultados de estudos de difrações de raios X de amostras comerciais de CMC obtidos por ADINUGRAHA *et al.* (2005). Este halo ainda pode ser observado na CMC após o tratamento com a zeólita NaP1, entretanto, o perfil cristalino da zeólita (linha preta, na Figura 42-b) sofre modificações, tanto na intensidade quanto de deslocamento dos picos, que indicam a formação de uma fase cristalina nova, como já havia sido observado na análise deste mesmo material por MEV. As modificações observadas para o perfil cristalino da CMC impregnada estão de acordo com a literatura (TERZANO *et al.*, 2007; TRIMUKHE e VARMA, 2007). A identificação mais detalhada desta nova fase cristalina da CMC impregnada com zeólita NaP1 necessita de novas pesquisas em literatura para os padrões cristalográficos observados (linha vermelha, na Figura 42-b).

Ao se comparar os resultados obtidos na análise por difração de raios X (Figura 42) com aqueles obtidos na análise de microscopia eletrônica de varredura (Figura 33), pode-se concluir que tanto as micrografias dos materiais impregnados (com morfologias diferenciadas) quanto as difrações de raios X (com cristalinidades diferenciadas), apresentaram diferenças significativas em relação aos materiais puros, indicando que as modificações observadas são devido à presença da zeólita (NaP1, com cristalinidade definida) nas amostras analisadas. Após a verificação da impregnação dos biopolímeros com 20% m/m de zeólita NaP1 por difração de raios X, os materiais obtidos foram então analisados por espectroscopia no ultravioleta-visível com reflectância difusa (UV-VIS RD).

4.7 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA NO UV-VIS POR REFLECTÂNCIA DIFUSA DOS BIOPOLÍMEROS IMPREGNADOS

A análise de espectroscopia no UV-Vis por reflectância difusa (UV-Vis RD) é utilizada para análise de superfícies não polidas como nas amostras sólidas pulverizadas de biopolímeros, com pouca manipulação, a fim de preservar as características da amostra. O perfil espectral obtido é semelhante àquele observado nos espectros de absorção, ou seja, as regiões onde ocorreria absorção da radiação incidida na amostra num espectro de absorção de soluções são as mesmas regiões onde irá ocorrer a reflexão da luz incidida nas amostras sólidas; a diferença é que os gráficos são obtidos em função do logaritmo do inverso da

reflectância (log de 1/R) e não da absorbância (LEVER, 1968).

Os espectros de UV-Vis RD estão apresentados na Figura 43, para a análise do pó da zeólita NaP1 pura, da CMC pura e da quitosana, bem como, dos biopolímeros impregnados com 20% (m/m) de zeólita NaP1, a varredura experimental foi feita na faixa entre 190-900 nm, no entanto, estão sendo apresentadas na Figura 43 apenas a região entre 245 até 800 nm. Os espectros de UV-Vis RD apresentaram modificações nas regiões características dos materiais analisados; aqui, mais uma vez, foram comparados os espectros obtidos para as substâncias puras com aqueles obtidos após a impregnação com 20% m/m de zeólita NaP1 (URREAGA e DE LA ORDEN, 2006; SILVERSTEIN *et al.*, 1991; LEVER, 1968). O espectro obtido para a zeólita NaP1 pura (Figura 43) apresenta uma banda de reflexão na região entre 245-600 nm, com intensidade máxima de 4000 (log de 1/R). A quitosana pura (Figura 43-a) apresentou duas bandas de reflexão na região entre 275-500 nm com máximo de intensidade de 6500 (log de 1/R). Para a quitosana impregnada com zeólita NaP1 (20% m/m), observa-se redução na intensidade máxima das bandas (5000) e o deslocamento para as regiões entre 230-300 nm e de 300-500 nm, indicando a presença da zeólita.

Já para a CMC pura (Figura 43-b), observa-se uma banda de reflexão na região entre 245-500 nm, entre as regiões do UV e do visível do espectro, com intensidade máxima de 5000. Quando se analisa o espectro da CMC impregnada, observa-se o deslocamento da banda de reflexão para a região entre 265-565 nm. Além disso, ocorreu o aumento da intensidade (8500) e observou-se o aparecimento de um novo máximo na região de 245 nm. O deslocamento da banda de reflexão na região de 265-565 nm e o aparecimento da banda de reflexão na região de 245 nm, na amostra de CMC impregnada, indica a presença da zeólita NaP1 no biopolímero e sua permanência no estado sólido.

As modificações na intensidade e o deslocamento na região das bandas de reflexão, e são indicativos da impregnação dos biopolímeros com zeólita NaP1 (20% m/m) e estão em concordância com os resultados apresentados nas técnicas anteriores e com os resultados dos estudos de URREAGA e DE LA ORDEN (2006). Além disso, poderão fornecer informações importantes para a comparação de dados, nos futuros estudos, a serem realizados visando compreender as interações entre os biopolímeros (puros ou impregnados com zeólita NaP1) e seus respectivos os produtos de interação com os íons metálicos, além de fornecer dados para elucidar suas estruturas cristalinas.

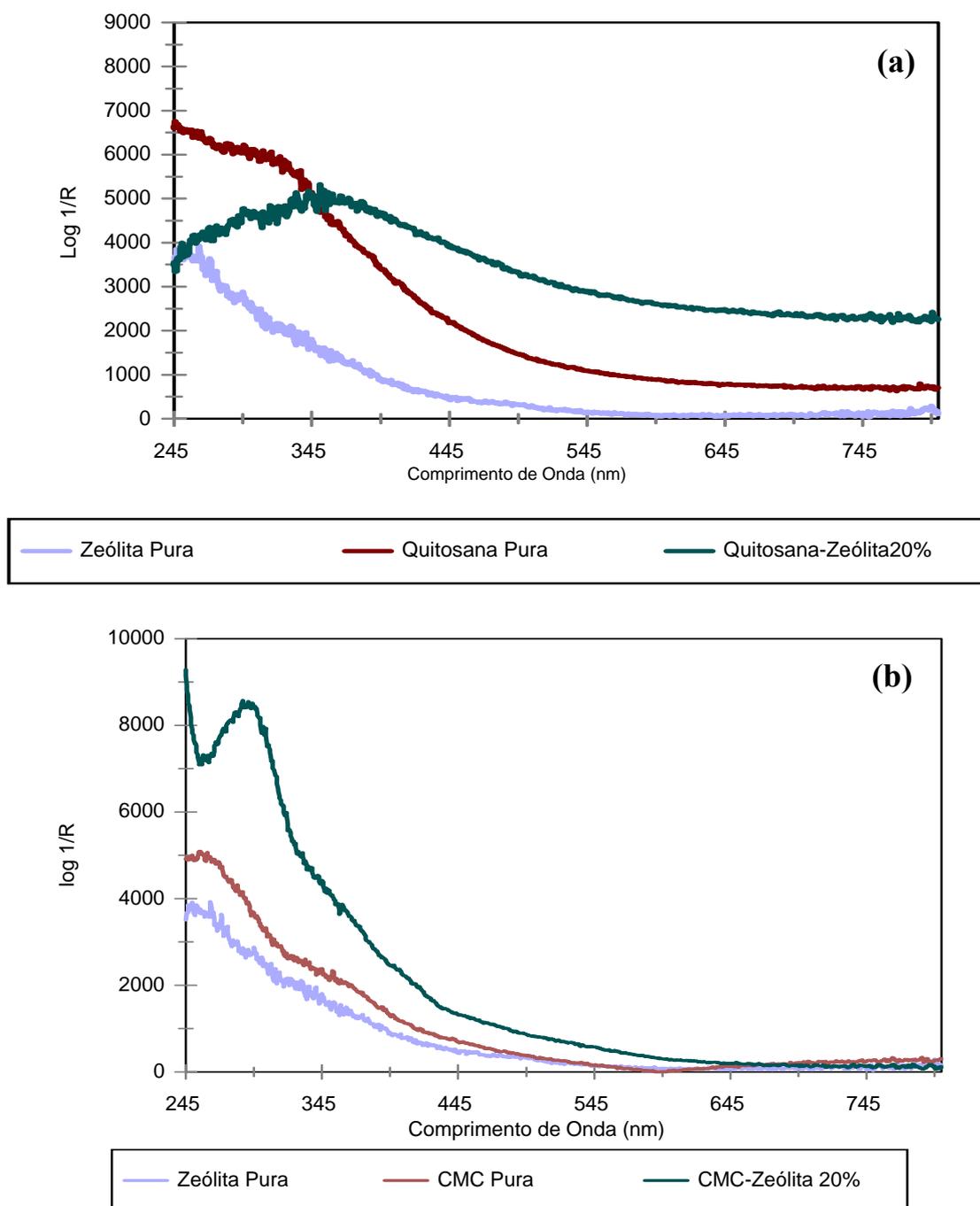


Figura 43. Espectros obtidos na análise de espectrometria por reflectância difusa (UV-Vis RD), para amostras pulverizadas da zeólita NaP1 pura, a) quitosana e quitosana impregnada com zeólita e b) CMC and CMC impregnada com zeólita, ambas com 20% m/m de impregnação.

4.8 APLICAÇÃO DOS BIOPOLÍMEROS PUROS E IMPREGNADOS COM ZEÓLITA PARA TRATAMENTO DE AMOSTRAS DE ÁGUA CONTENDO ÍONS METÁLICOS

Diferentes técnicas para a determinação da concentração dos íons metálicos nas amostras sintéticas (água pura e água do Rio Iraí adicionadas de íons metálicos) e das amostras provenientes da indústria de aço européia (identificadas como amostras A1 e A2), foram usadas para as diferentes faixas de concentração dos íons analisados neste estudo. Foram utilizadas titulações por EDTA e permanganometria quando as concentrações dos íons estavam na faixa de 3 a 5 mg/L ou superiores; já a espectrometria de absorção atômica por chama (EAA), foi utilizada quando as concentrações mínimas dos íons em solução estavam entre 1 e 5 mg/L (SKOOG *et al.*, 1991).

As amostras analisadas por titulações por EDTA e a permanganometria necessitaram de filtração em filtro de papel quantitativo devido à presença de sólidos nas soluções após a decantação (produzidos pela floculação dos biopolímeros, em especial da quitosana). Já as análises por EAA, além da filtração em filtro de papel quantitativo foram filtradas, também, em membrana Millipore. Esse procedimento é o mais indicado para a preparação destas amostras, uma vez que os materiais sólidos presentes poderiam obstruir o sistema de aspiração das amostras e danificar o aparelho equipamento.

A análise por permanganometria foi escolhida para a determinação dos íons Mo^{VI} , devido ao fato que, esta técnica poderia fornecer dados experimentais com maiores exatidões para o íon analisado, do que a utilização da titulação compleximétrica com EDTA. A maior dificuldade encontrada para a análise das amostras de efluentes, em especial, ao influenciar a determinação do ponto de viragem dos indicadores metalocrômicos nas titulações com EDTA, foi a coloração forte destas amostras mais complexas. Além disso, o indicador metalocrômico necessário para a determinação da concentração dos íons Mo^{VI} em solução [1-(2-piridilazo)-2-naftol-PAN] possui um custo elevado, em comparação com a solução de permanganato de potássio (auto-indicador) usada na permanganometria.

4.8.1 ANÁLISE POR TITULAÇÃO COMPLEXOMÉTRICA COM EDTA E POR PERMANGANOMETRIA

Para os ensaios do potencial de aplicação dos biopolímeros no tratamento de amostras de água contaminadas com os íons metálicos, foram estudados dois sistemas: um sistema composto por água pura adicionada dos íons Ni^{II} e Mo^{VI} (na forma de oxoânion, $[\text{MoO}_4]^{2-}$), e outro composto pela água do Rio Iraí adicionada dos mesmos íons. Para verificar o teor de metais após a ação dos agentes complexantes (CMC pura e da quitosana pura) foram realizadas titulações com EDTA para os íons Ni^{II} e permanganometria para os íons Mo^{VI} . As concentrações iniciais dos íons (na ordem de $10^{-3} \text{ mol/L}^{-1}$) nas soluções sintéticas foram escolhidas a fim de se aproximarem das águas residuais da indústria do aço [amostras reais da indústria de aço inox (A1 e A2)]. A concentração dos íons adicionados nestas amostras (antes da adição dos biopolímeros) foi determinada por espectrometria de absorção atômica por chama e está apresentada na Tabela 8.

Tabela 8. CONCENTRAÇÕES DOS ÍONS METÁLICOS Ni^{II} e Mo^{VI} ADICIONADOS À ÁGUA DO RIO IRAÍ E ÁGUA PURA.

ÍON ADICIONADO	ÁGUA DO RIO IRAÍ (mg/L)	ÁGUA PURA (mg/L)
Ni^{II}	160,0±0,1	158,0±0,1
Mo^{VI}	35,5±0,1*	34,0±0,1

* Concentrações de íons Mo^{VI} obtidas na amostra de água Rio Iraí, compreendendo a concentração de íon adicionada, acrescida da concentração de íons molibdênio(VI) já presente em águas naturais (na forma do oxoânion $[\text{MoO}_4]^{2-}$), em torno de 0,25 até 20 $\mu\text{g/L}$.

A Tabela 9 mostra os resultados do tratamento das amostras de água do Rio Iraí e da água pura com os biopolímeros puros. Observou-se (Tabela 9) que o tratamento das soluções dos íons metálicos Ni^{II} e Mo^{VI} mostrou-se mais eficiente quando foi utilizada a quitosana para as duas amostras estudadas. Após 150 min de contato entre a quitosana e a solução analisada, a redução chegou a 97% para os íons Mo^{VI} e de 92% para os íons Ni^{II} . Já para a CMC, observou-se que, após 150 min, ocorreu uma redução de apenas 50 % dos íons Mo^{VI} e de 31% para o íon Ni^{II} . Os resultados obtidos para ambos os íons demonstraram que o tempo de

contato contribuiu para a remoção dos íons em solução, e que ocorreu uma maior afinidade do íon molibdênio(VI) (na forma de oxoânion, $[\text{MoO}_4]^{2-}$) frente aos biopolímeros, de acordo com o que já foi observado nas técnicas anteriores (ver titulação potenciométrica, item 4.1, apresentando: $\log K = 15,9 \pm 0,03$ (ML) e $8,8 \pm 0,06$ (MLH₂), para a CMC e $\log K = 8,5 \pm 0,1$ (ML) e $7,1 \pm 0,1$ (ML₂), para a quitosana).

Tabela 9. RESULTADOS OBTIDOS NAS TITULAÇÕES COM EDTA E NAS PERMANGANOMETRIAS* PARA AS AMOSTRAS DE ÁGUA CONTENDO OS ÍONS METÁLICOS APÓS TRATAMENTO COM CARBOXIMETILCELULOSE E QUITOSANA, em pH 5**.

POLÍMERO	TEMPO (min.)	ÍONS	REDUÇÃO DO TEOR DE ÍONS (%)***	
			AMOSTRAS DE ÁGUA DO RIO IRAÍ	AMOSTRAS DE ÁGUA PURA
CMC	90	Ni ^{II}	4,5	12,0
		Mo ^{VI}	11,0	17,0
	120	Ni ^{II}	5,0	30,0
		Mo ^{VI}	16,0	34,0
	150	Ni^{II}	7,0	31,0
		Mo^{VI}	32,0	50,0
QUITOSANA	90	Ni ^{II}	54,0	23,0
		Mo ^{VI}	57,0	58,0
	120	Ni ^{II}	71,0	39,0
		Mo ^{VI}	60,0	72,0
	150	Ni^{II}	92,0	81,0
		Mo^{VI}	90,0	97,0

* Utilizando indicadores apropriados nas titulações por EDTA para os íons Ni^{II} e permanganometria para os íons Mo^{VI} (SCHWARZENBACH e FLASCHKA, 1969; FURMAN, 1962).

** Desvio padrão para a água do Rio Iraí e para água pura (d.p. = $\pm 0,1$).

*** Redução do teor de íon na amostra (%) = percentual de redução = $100 - [(concentração\ inicial\ do\ íon\ metálico\ adicionado - concentração\ do\ íon\ metálico\ após\ a\ adição\ do\ polímero) / concentração\ inicial\ do\ íon\ metálico\ adicionado] \times 100$.

A utilização do pH 5 para todos os ensaios, visando padronizar o procedimento, parece não ter afetado de forma significativa os resultados obtidos. Entretanto, este baixo valor de pH poderia explicar a menor redução dos íons Ni^{II} nas soluções estudadas, uma vez que, os resultados obtidos na especiação segundo o pH (Figuras 7 e 10, item 5.1), mostram que há maior complexação deste íon para ambos os biopolímeros, em valores superiores a pH 6. Apesar do baixo valor de pH utilizado nos experimentos, ao se comparar os resultados aqui obtidos com os valores encontrados na literatura, pode-se observar que estes foram superiores aos alcançados em estudos semelhantes. Por exemplo, nos estudos de JUSTI *et al.* (2005), foi possível retirar 4,8 % de íons Ni^{II} por grama de quitosana após 2 h de contato em pH 3. Já GAMAGE e SHAHADI (2007), utilizando 2g/L de quitosana e 3 h de tempo de contato, conseguiram retirar das soluções quase 63% de íons Ni^{II} , em pH 7, o que equivale a 31,5 % ao se utilizar 1g/L do biopolímero [considerando uma linearidade da adsorção dos íons, de acordo com aquela observada para os íons Cu^{II} (VASCONCELOS *et al.*, 2008)].

No presente trabalho, para o caso da quitosana, com 150 min de reação, a redução chegou a mais de 90 % de íons retirados da solução, utilizando-se 1g/L do biopolímero. A elevação na redução do teor de íons observada neste trabalho pode ser atribuída, entre outros fatores, às condições experimentais utilizadas, uma vez que haviam sido realizados experimentos visando maximizar os produtos de interação entre os biopolímeros e os íons metálicos estudados. No entanto, apesar dos resultados parciais indicarem que ocorreu redução no teor de íons no valor de pH utilizado no experimento, sugere-se para futuros trabalhos a utilização de maiores valores de pH ($\text{pH} > 6$), para facilitar a desprotonação dos sítios de coordenação dos biopolímeros.

Para a CMC, verificou-se que a remoção dos íons foi menor quando se utilizou água do Rio Iraí, com um máximo de 7% para o íon Ni^{II} e 32% para o íon Mo^{VI} enquanto que praticamente não ocorreu diferença entre as duas amostras de água (Iraí e água pura) tratadas com a quitosana (92% e 81%, e 90% e 97%, respectivamente, para os íons Ni^{II} e Mo^{VI}). A matéria orgânica contida nestas amostras, na forma de ácido húmico dissolvido (proveniente de material orgânico em decomposição), pode ter influenciado neste resultado. YAN e BAI (2005) sugeriram que, em sistemas aquosos contendo ácido húmico e íons metálicos, pode ocorrer a competição dos íons metálicos entre diversos tipos de sítios ligantes da quitosana e do ácido húmico. Os autores mostraram também que biopolímeros flocculantes, como a

quitosana, podem retirar o complexo íon metálico-ácido húmico por floculação. Uma vez que isso pode ter ocorrido durante os ensaios de tratamento das soluções estudadas no presente trabalho, propõe-se a quantificação dos ácidos húmicos presentes na amostra, para avaliar o resultado final do tratamento em futuros estudos.

Apesar da influência do ácido húmico nos experimentos realizados, ao serem comparados os valores de redução nos teores dos íons metálicos em solução (97% para os íons Mo^{VI} e de 92% para os íons Ni^{II} , para a quitosana e de apenas 50 % e de 31% para a CMC, para os íons Mo^{VI} e Ni^{II} , respectivamente), pode-se observar que a utilização da quitosana pura pode ser mais apropriada do que a utilização da CMC, para o tratamento de efluentes que contenham estes mesmos íons metálicos. Adicionalmente, os resultados obtidos nos ensaios de remediação indicaram a necessidade de novos experimentos, visando à otimização do processo de tratamento, nos quais deverão ser considerados os estudos de cinética e de capacidade máxima de adsorção dos biopolímeros, utilização de valores de pH superiores ao pH 6, soluções com diferentes condições de força iônica e do tempo de tratamento.

Os resultados obtidos na redução da concentração dos íons após o tratamento, aliados a facilidade de obtenção dos materiais usados, apontam que a utilização dos biopolímeros utilizados neste trabalho pode ser mais vantajosa do que a utilização de agentes de precipitação convencionalmente utilizados no tratamento de água, tais como $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (MATIS *et al.*, 2004; LUNA *et al.*, 2007), polietilenoimina e o poli(cloreto de alumínio) (ZENG *et al.*, 2008), ou do que a utilização dos métodos tradicionais de remediação.

Com relação aos métodos físico-químicos tradicionalmente usados na remediação de águas contendo íons metálicos (de elevado custo de instalação, operacional e de manutenção), o tratamento com biopolímeros custa até 5 vezes menos, com uma eficiência na remoção dos íons metálicos de até 97%, de acordo com a literatura (TRIMUKHE e VARMA, 2008; RINUDO, 2006; JUNIOR, 2007, GIORDANO, 2004; BERNARDO, 1993; CHANLETT, 1973). Outro fator importante foi que a utilização dos biopolímeros *in natura* apresentou resultados semelhantes ou superiores aos obtidos por outros autores citados acima, utilizando derivados dos biopolímeros, os quais agregariam custos ao método de remediação.

4.8.2 TRATAMENTO DAS AMOSTRAS DE ÁGUA DE INDÚSTRIA DE AÇO INOX

O método utilizado para avaliar o efeito do tratamento nas amostras de água residual da indústria de aço inox (efluentes, A1 e A2) com os biopolímeros foi a espectrometria de absorção atômica por chama (EAA), pois, em ensaios prévios, verificou-se que não era possível usar a titulação por EDTA por haver interferência da cor das amostras. Além disso, este método é considerado, de acordo com a literatura (RAO, *et al.*, 1998), como o mais indicado para determinar as concentrações de íons metálicos (em especial, para os íons Cr^{III} e em concentrações na ordem 4 mg/L), devido à menor influência dos efeitos interferentes (efeitos de matriz, tais como a presença de outros íons em alta concentração, como por exemplo, o íon Fe^{III}) que poderiam ocorrer no experimento.

Tendo em vista que os resultados com os biopolímeros puros (CMC e quitosana) demonstraram que ocorreu a complexação dos íons metálicos Ni^{II} e Mo^{VI} (na forma de oxoânion, [MoO₄]²⁻) com ambos os biopolímeros puros, o parâmetro químico escolhido para variação nestas análises por EAA foi o pH nas amostras, uma vez que esse parâmetro pode ter sido importante nos ensaios de titulações por EDTA e por permanganometria. O tratamento das amostras de água residual de uma indústria europeia de aço inox (A1 e A2), foi realizado empregando-se 1g/L da zeólita NaP1 pura, dos biopolímeros puros e dos biopolímeros impregnados com 20% m/m da zeólita NaP1 e o tempo de 90 min. Estas amostras cuja composição está mostrada na Tabela 10, continham, além dos íons Fe^{III}, Cr^{III}, Ni^{II} e Mo^{VI}, concentrações variadas dos ácidos nítrico e fluorídrico. A Tabela 11 mostra os resultados do tratamento das amostras de água residual de uma indústria europeia de aço inox com os biopolímeros puros.

Tabela 10. COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS DE ÁGUA RESIDUAL DA INDÚSTRIA DE AÇO INOX (mg/L)*.

	Fe ^{III}	Cr ^{III}	Ni ^{II}	Mo ^{VI}	NO ₃ ⁻	F ⁻
A1	130,0	29,0	23,0	30,0	331,0	149,0
A2	95,0	16,0	22,0	24,0	250,0	115,0

* As concentrações obtidas por espectrometria de absorção atômica por chama, com o desvio padrão (d.p.= ± 0,1).

Tabela 11. ADSORÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS NAS AMOSTRAS DE ÁGUA DA INDÚSTRIA DE AÇO INOX (A1 E A2), UTILIZANDO CARBOXIMETILCELULOSE E QUITOSANA PURA, APÓS 90 MIN*.

POLÍMERO	ÍONS	pH	REDUÇÃO DO TEOR DOS ÍONS (%)**	
			AMOSTRA A1	AMOSTRA A2
CMC	Fe ^{III}	3	37,0	40,0
		4	54,0	76,0
		5	85,0	90,0
	Cr ^{III}	3	22,0	9,0
		4	44,0	21,0
		5	72,0	46,0
	Ni ^{II}	3	74,0	54,0
		4	74,0	66,0
		5	81,0	90,0
	Mo ^{VI}	3	52,0	18,0
		4	95,0	43,0
		5	97,0	65,0
Quitosana	Fe ^{III}	3	85,0	68,0
		4	90,0	82,0
		5	95,0	89,0
	Cr ^{III}	3	5,90	20,0
		4	68,0	70,0
		5	74,0	71,0
	Ni ^{II}	3	39,0	63,0
		4	76,0	90,0
		5	82,0	92,0
	Mo ^{VI}	3	25,0	6,0
		4	51,0	17,0
		5	54,0	48,0

* Concentrações obtidas por espectrometria de absorção atômica por chama, com o desvio padrão (d.p.= ± 0,1).

** Redução do teor de íon na amostra (%) = percentual de redução = 100 - [(concentração inicial do íon metálico adicionado - concentração do íon metálico após a adição do polímero)/concentração inicial do íon metálico adicionado]x100.

Pode-se observar, neste caso, que as maiores reduções para os íons Mo^{VI} (97%, amostra A1) e para os íons Ni^{II} (90%, amostra A2) ocorreram ao se utilizar a CMC. Estes valores são muito maiores do que os valores obtidos no ensaio realizado utilizando-se CMC e água pura para os mesmos íons analisados isoladamente (50%, para os íons Mo^{VI} e 31%, para os íons Ni^{II} , Tabela 9), mesmo em se tratando de uma amostra complexa contendo outros compostos. O efeito esperado na diminuição no teor de redução (Tabela 11), devido à competição dos íons metálicos pelos sítios complexantes dos biopolímeros, parece não ter sido observado para a CMC nas condições experimentais utilizadas.

Um resultado inverso foi observado para quitosana (Tabela 11): houve uma menor remoção (aproximadamente 50%) no teor do íon Mo^{VI} se comparada ao tratamento com CMC. No tratamento de amostras de água sintéticas (água pura e Rio Iraí), a quitosana apresentou os maiores índices de remoção dos íons metálicos (92% e 81%, e 90% e 97%, respectivamente, para os íons Ni^{II} e Mo^{VI}). Provavelmente a composição complexa das amostras de águas residuais de aço inox teve influência nos resultados, mas quais componentes nestas amostras seriam responsáveis por este efeito somente poderão ser determinados em ensaios mais aprofundados. Já para os íons Fe^{III} e Cr^{III} , houve a redução de quantidades consideráveis dos íons metálicos em solução, sendo obtida uma redução de 90 % para os íons Fe^{III} (solução A2) e de 72 % para os íons Cr^{III} (solução A1), ao ser utilizada a CMC, enquanto que, para a quitosana, observou-se um teor de 95 % para os íons Fe^{III} (solução A1) e de 74 % para os íons Cr^{III} (solução A1).

Observou-se também, que, para ambos os íons (Fe^{III} e Cr^{III}), não houveram diferenças significativas nos resultados, mostrando que tanto a CMC quanto a quitosana podem ser utilizadas para tratar soluções aquosas contendo esses íons metálicos. Além disso, pode-se observar, que ambos os íons metálicos apresentaram, em geral, maior redução nas soluções A1, que possui em sua composição um elevado teor de íons Fe^{III} [130,0 mg/L (Tabela 10)], indicando que a presença de íons férrico em solução pode beneficiar o tratamento proposto. Pode-se observar também que ocorreu uma maior afinidade dos íons Mo^{VI} frente à CMC, e dos íons Fe^{III} frente a quitosana, de acordo com o que já foi observado nas técnicas anteriores (ver titulação potenciométrica, item 4.1).

Os resultados (Tabela 11) obtidos para os ambos os biopolímeros demonstraram que ocorreu uma elevação na redução no teor dos íons em solução, a medida que valor de pH da solução foi elevado de 3 para 5. Esse comportamento foi observado para todos os sistemas estudados, e está em acordo com os diagramas de distribuição (Figuras 5, 7, 9, 11 e 13, item

4.1), que apontam a maior formação dos complexos metálicos entre os valores de pH 3 e 10. Pode-se observar que o íon Fe^{III} apresentou, também, uma boa afinidade, com ambos os biopolímeros nos sistemas estudados, de acordo com as constantes de complexação obtidos no item 4.1 [compreendendo, as espécies: ML ($\log K = 15,5 \pm 0,3$) e MHL ($\log K = 3,3 \pm 0,04$), para a CMC, de acordo com PICCIANI (2004), e as espécies: ML ($\log K = 16,0 \pm 0,07$), ML_2H ($\log K = 32,6 \pm 0,07$), ML_3 ($\log K = 35,6 \pm 0,1$) e ML_3H ($\log K = 13,4 \pm 0,2$), para a quitosana].

Quando se compara os resultados do presente trabalho (Tabela 11) com outros trabalhos encontrados em literatura, pode-se observar que os valores obtidos, foram comparáveis ou superiores ao alcançados por outros autores em ensaios similares. Por exemplo, JUSTI *et al.* (2005) conseguiram retirar 4,8 % de íons Ni^{II} por grama de quitosana pura após 2h de contato em pH 3; enquanto que, KARTAL e IMAMURA (2005), conseguiram retirar 43% de íons cromo(VI), utilizando 2,5g/L e 10 dias de tempo de contato, o que equivale a 17% utilizando 1g/L de quitosana. Já GAMAGE e SHAHADI (2007), utilizando 2g/L de quitosana pura e 3 h de tempo de contato, conseguiram retirar das soluções: 94% de íons Fe^{II} , em pH 5, quase 63% de íons Ni^{II} e 20% de íons Mo^{II} , ambos em pH 7. No trabalho de PAULINO *et al.* (2008) foi utilizada a quitosana pura obtida da crisálida do bicho da seda para remediar os íons Fe^{III} do efluente de indústria de baterias. Os resultados dos estudos mostraram que a remoção dos íons foi superior a 90%, em pH 5 e tempo de contato superior a 13 h.

A Tabela 12 mostra os resultados do tratamento das amostras de água residual com zeólita NaP1 pura e biopolímeros impregnados com zeólita NaP1 (20% m/m). Quando se compara os resultados apresentados na Tabela 11, pode-se observar que tanto a utilização da zeólita NaP1 pura, quanto dos biopolímeros impregnados, é bastante eficaz na remoção dos íons Fe^{III} (acima de 85%) e dos íons Ni^{II} (acima de 57%), no intervalo de tempo de 90 min e em pH 5. Pode-se observar, também, que as porcentagens de redução dos íons Fe^{III} e Mo^{VI} foram acima de 90% quando submetidos ao tratamento com a CMC impregnada. Com relação aos íons Cr^{III} e Ni^{II} , pode-se observar que os biopolímeros puros proporcionaram uma redução acima de 70%, enquanto que com a zeólita NaP1 pura, bem como com os materiais impregnados, observou-se um valor acima de 80%. Os resultados obtidos nos ensaios de tratamento das soluções contendo íons metálicos estão, mais uma vez, indicando a maior afinidade do íon Mo^{VI} frente aos biopolímeros, em especial com a CMC impregnada, de acordo com o observado nas técnicas anteriores.

Tabela 12. ADSORÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS NAS AMOSTRAS DE ÁGUA RESIDUAL DE INDÚSTRIA DE AÇO INOX COM ZEÓLITA NaP1 PURA E COM OS BIOPOLÍMEROS IMPREGNADOS, APÓS 90 MIN*.

COMPLEXANTE	ÍONS	pH	REDUÇÃO DO TEOR DOS ÍONS (%)**	
			AMOSTRA A1	AMOSTRA A2
Zeólita NaP1 pura	Fe ^{III}	3	73,0	65,0
		4	83,0	85,0
		5	89,0	92,0
	Cr ^{III}	3	13,0	12,0
		4	32,0	19,0
		5	90,0	67,0
	Ni ^{II}	3	75,0	48,0
		4	77,0	53,0
		5	82,0	57,0
	Mo ^{VI}	3	70,0	16,0
		4	84,0	40,0
		5	98,0	74,0
CMC 20%	Fe ^{III}	3	61,0	83,0
		4	92,0	92,0
		5	96,0	94,0
	Cr ^{III}	3	13,0	11,0
		4	23,0	42,0
		5	43,0	92,0
	Ni ^{II}	3	74,0	54,0
		4	77,0	66,0
		5	82,0	70,0
	Mo ^{VI}	3	52,0	98,0
		4	98,0	99,0
		5	99,0	100,0
Quitosana 20%	Fe ^{III}	3	34,0	82,0
		4	65,0	83,0
		5	88,0	86,0
	Cr ^{III}	3	32,0	26,0
		4	45,0	30,0
		5	53,0	83,0
	Ni ^{II}	3	76,0	54,0
		4	81,0	63,0
		5	82,0	79,0
	Mo ^{VI}	3	52,0	6,0
		4	52,0	40,0
		5	52,0	74,0

* Concentrações obtidas por espectrometria de absorção atômica das soluções, com o desvio padrão (d.p.= ± 0,1).

** Redução do teor de íon na amostra (%) = percentual de redução = 100 - [(concentração inicial do íon metálico adicionado - concentração do íon metálico após a adição do polímero)/concentração inicial do íon metálico adicionado]x100.

Além disso, indicaram mais uma vez que, devido ao percentual máximo de redução dos íons Cr^{III} (até 74% para a quitosana pura e entre 83 e 92% para a CMC impregnada), a cinética lenta para a troca das moléculas de água na esfera de coordenação dos íons cromo(III), pode ter contribuído para os resultados obtidos. Ao se comparar com os resultados obtidos neste trabalho (Tabela 12) com aqueles obtidos por outros autores utilizando derivados dos biopolímeros, pode-se observar que a remoções de íons metálicos encontradas neste trabalho foram superiores com um menor tempo de tratamento.

Nos estudos de HAKIM *et al.* (2008), por exemplo, foi utilizado um derivado da quitosana funcionalizada com treonina (via reação intercadeia) para coletar e concentrar os íons metálicos Mo^{VI} , V^{V} e Cu^{II} , em amostras de águas ambientais, com a retirada entre 90 até 100% dos íons presentes nas amostras, utilizando 0,1 g/L de agente remediante e 24 h de tempo de contato. Em outro estudo, WANG *et al.* (2008), usando um hidrogel derivado da CMC com quitosana para estudar a adsorção de íons Fe^{III} , atingiram percentuais de redução entre 46 até 61%, em pH 4,7 e com tempo de contato de 3 h. Os resultados obtidos por EAA (Tabela 12) demonstraram que o tempo de contato de 90 min é suficiente para a remoção dos íons em solução em pH 5, tempo este inferior ao de permanência nas estações de tratamento, que é de 120 min, segundo a Companhia de Tratamento de Águas de Curitiba - SANEPAR.

Além disso, foi observado que, em pH 5, houve a remoção de quantidades consideráveis dos íons estudados com os biopolímeros impregnados com 20% m/m de zeólita NaP1, especialmente para a CMC, com remoções acima de 99% para os íons Mo^{VI} . No entanto, apesar dos resultados parciais indicarem que ocorreram reduções nos teores de íons nos valores de pH utilizados no experimento, sugere-se, para futuros trabalhos, a utilização de maiores valores de pH ($\text{pH} > 6$). Adicionalmente, novos experimentos visando à otimização do processo de tratamento, levando-se em consideração os resultados dos futuros estudos de cinética, da capacidade máxima de adsorção dos biopolímeros, bem como as modificações na força iônica e no tempo de tratamento, também podem ser necessários.

As diferenças entre os percentuais de redução obtidos para as soluções A1 e A2 pode ser atribuída a um percentual mais elevado de íons Fe^{III} (130 mg/L) na solução A1, resultando na maior remoção dos íons metálicos analisados. Uma vez que os íons Fe^{III} tendem a formar hidróxidos em valores de pH acima de 3, parte dos demais íons presentes nas soluções poderia ter sido arrastada das soluções pelos hidróxidos formados, durante a filtração, influenciando nos resultados obtidos. Novos estudos, nos quais o procedimento deverá levar em consideração a alta concentração dos íons Fe^{III} , poderão ser realizados em trabalhos futuros.

Entretanto, os resultados parciais obtidos mostram que a utilização dos biopolímeros puros ou dos biopolímeros impregnados para a remediação de águas residuais da indústria de aço inoxidável é viável.

Sugere-se a utilização preferencial dos biopolímeros puros e dos biopolímeros impregnados com zeólita NaP1, apesar dos altos índices de redução na concentração dos íons obtidos com zeólita NaP1 pura, uma vez que os biopolímeros possibilitam a utilização de reatores de leito fluidizado para o tratamento de efluentes. Nestes reatores, o agente complexante escolhido é fixado e o efluente é escoado, de maneira que o contato entre agente complexante e o efluente possibilite a remoção dos íons metálicos (FUNGARO e IZIDORO, 2006). Ao se utilizar a zeólita NaP1 pura, por se tratar de material particulado, poderia haver problemas na fixação desse material, levando à remoção da zeólita a medida que o efluente escoasse, inviabilizando o método de tratamento. Novamente, observa-se a necessidade de estudos futuros para otimizar as condições de utilização dos reatores propostos acima, em especial, para o tempo de contato entre o agente remediante e a solução a ser tratada, através de experimentos de cinética de adsorção e de desorção.

As outras desvantagens na utilização da zeólita NaP1 pura no tratamento de íons, de acordo com os trabalhos encontrados na literatura (ZENG *et al.*, 2008; LUNA *et al.*, 2007; TERZANO *et al.*, 2007; MATIS *et al.*, 2004; QUEROL *et al.*, 2002), podem ser superadas pela impregnação dos biopolímeros. Uma vez, que os biopolímeros possuem sítios de ligação mais seletivos aos íons do que a zeólita NaP1 pura, pode-se diminuir a interferência devida à presença de variados íons metálicos em solução. A presença dos íons Fe^{III} , por exemplo, que poderia impedir a passagem de outros íons, teria seu efeito reduzido, devido ao fato de este íon apresentar boa afinidade aos sítios de ligação dos biopolímeros. Além disso, ao se utilizar os biopolímeros poder-se-ia aproveitar a capacidade de floculação em valores de pH superiores a 5, como relatado em literatura (VIJAYA *et al.*, 2008; ZENG *et al.*, 2008; CRINI e BADOT, 2006). A utilização da quitosana pura ou da quitosana impregnada pode contribuir para um melhor rendimento para o tratamento de efluentes, sem a necessidade de utilização dos floculantes comerciais, tais como o $Al_2(SO_4)_3$ ou surfactantes catiônicos, como por exemplo, a dodecilamina, os quais poderiam elevar o custo do tratamento. Adicionalmente, poderíamos ampliar a faixa de operação da zeólita NaP1, uma vez que os biopolímeros podem adsorver íons metálicos em ampla faixa de pH (entre o pH 2 e 12). O uso dos biopolímeros, bem como dos biopolímeros impregnados poderia possibilitar a re-utilização do material remediante, mas

há necessidade de futuros estudos sobre o ciclo de vida dos reatores e condições para uso contínuo.

Uma alternativa a ser considerada, é a possibilidade de que o material residual obtido nesses processos de tratamento poderia ser utilizado na indústria de cimento. Para análises práticas, quando do emprego comercial desse processo e desses materiais, análises por EDTA e por permanganometria podem ser realizadas sem problemas, uma vez que a concentração exigida pela legislação está dentro dos limites de detecção dessas técnicas. Além disso, se for considerado que a relação preço/benefício, levando-se em consideração o preço dos biopolímeros comerciais (entre 6 e 12 reais/kg) (GECOL *et al.*, 2005; SHALABY e SHAH, 1991), a capacidade de adsorção dos íons [420 mg/g, para a quitosana frente aos íons Cr^{III}, WANG *et al.* (2008)], e a concentração dos íons nas águas residuais para a indústria de aço inox [0,14 g/L de Cr^{III}, em geral (SCHMIDT *et al.*, 2007)], o custo estimado para remediar um volume de 1 L de efluente ficará em R\$ 0,004. Os resultados obtidos com a utilização da massa de 1g/L do material remediante (biopolímeros ou biopolímeros impregnados com zeólita NaP1), demonstram a necessidade de novos experimentos visando diminuir, tanto a quantidade de biopolímero necessária para o tratamento quanto a capacidade de regeneração dos biopolímeros, para que o custo final seja diminuído.

Os resultados obtidos nos ensaios de tratamento utilizando os biopolímeros puros ou os biopolímeros impregnados indicam que é possível a utilização dos materiais usados (atóxicos, derivados de fonte renovável e de fácil obtenção), como alternativa à utilização dos métodos tradicionais de tratamento de efluentes (precipitação química, filtração por membranas, métodos eletrolíticos, osmose reversa, extração por solvente, entre outros).

5 CONCLUSÕES

Foi possível, através das técnicas e métodos utilizados neste trabalho, o estudo da interação dos íons metálicos com biopolímeros (carboximetilcelulose e a quitosana) provenientes de fontes naturais e renováveis, visando a possível utilização no tratamento de águas residuais contendo íons metálicos. Os resultados obtidos indicaram a ocorrência da interação dos íons metálicos com ambos os biopolímeros estudados e que tanto a utilização dos biopolímeros puros quanto dos biopolímeros impregnados com zeólita NaP1 pode ser uma proposta vantajosa para o tratamento de efluentes industriais.

A titulação potenciométrica pode ser utilizada para obter as constantes de protonação e complexação mediante a variação de pH para a CMC e seus complexos com os íons Ni^{II} e dos íons Mo^{VI} , e para a quitosana pura e seus complexos com os íons metálicos Fe^{III} , Ni^{II} e Mo^{VI} , em diferentes razões de M:L. Os valores das constantes, obtidas no programa BEST7, e os diagramas de distribuição de espécies (SPE), obtidos no programa Hyss, demonstraram a existência de espécies complexadas desde valores de pH 2 ao 12, para os íons metálicos estudados, com ambos os biopolímeros.

Os estudos realizados através de espectros no infravermelho dos produtos de interação da CMC, da quitosana na presença dos íons metálicos (Fe^{III} , Cr^{III} , Ni^{II} e Mo^{VI}), bem como dos materiais impregnados, mostraram modificações das bandas no IV referentes às regiões de OH e de carboxilato, para a CMC, e dos grupos -OH e NH_2 para a quitosana, as quais indicam a interação dos íons metálicos. Além disso, esses estudos indicaram, também, a presença da zeólita NaP1 nos sólidos obtidos.

As análises térmicas (DSC e TG) das amostras estudadas demonstraram modificações nos comportamentos térmicos, quando comparados com os biopolímeros puros, indicando, a presença dos íons metálicos nos produtos de interação biopolímeros-íons metálicos. Além disso, indicaram que, tanto a impregnação com zeólita NaP1 (20% m/m) quanto a presença dos íons metálicos, particularmente para os íons Ni^{II} , aumentou a estabilidade térmica dos biopolímeros.

Os estudos nos materiais impregnados pela espectroscopia no UV-Vis DR, difractometria de raios X e MEV nos sólidos pulverizados e dos filmes obtidos propiciaram a confirmação da impregnação dos biopolímeros pela zeólita NaP1 e a permanência no estado

sólido, através das modificações das bandas de reflectância, diferenças morfológicas e cristalográficas.

No tratamento das amostras modelo (água pura e água do Rio Irai, adicionadas dos íons metálicos Ni^{II} e Mo^{VI}) houve maior eficiência quando foi utilizada a quitosana, com redução de 97% para os íons Mo^{VI} e de 92% para os íons Ni^{II} em 150 min e pH 5, devido aos efeitos combinados de complexação e floculação, observados para este biopolímero. Os resultados obtidos por EAA demonstraram que o tempo de contato de 90 min é suficiente para a remoção dos íons metálicos em solução em pH 5, tempo este inferior ao de permanência nas estações de tratamento da SANEPAR, que é de 120 min. Além disso, foi observado que, em pH 5, houve a remoção de quantidades consideráveis dos íons estudados com os biopolímeros impregnados com 20% m/m de zeólita NaP1, especialmente para a CMC, com remoções acima de 90% para os íons Mo^{VI} . Os resultados obtidos também indicam que a presença de íons Fe^{III} (para ambos os biopolímeros) e a complexidade da amostra (em especial para a quitosana) podem interferir nos resultados obtidos. No entanto, o aumento observado nas reduções das concentrações dos íons metálicos ao se utilizar os biopolímeros impregnados indica que a utilização dos materiais obtidos após a impregnação com 20% de zeólita NaP1 pode ser mais favorável em relação aos biopolímeros puros.

Os resultados obtidos também indicaram que o equilíbrio de complexação não é simples, e que todas as variáveis, tais como material complexante, estado físico do agente complexante, grau de substituição (CMC) e de desacetilação (quitosana), massa molar, pH, tempo de contato, concentração dos íons metálicos, basicidade dos sítios ligantes, solubilidade dos biopolímeros e a presença de ácido húmico precisam ser considerados no equilíbrio dos sistemas aquosos estudados.

6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

No presente trabalho foram obtidos resultados que indicaram a possível utilização de biopolímeros (*in natura* e impregnados com zeólita NaP1) em remediação de águas residuais contendo íons metálicos. Para viabilizar esta aplicação, sugere-se a continuidade dos estudos, com enfoque nos seguintes tópicos:

- complementar os estudos dos produtos de interação entre os íons metálicos e os obtidos dos biopolímeros puros e dos biopolímeros impregnados com zeólita NaP1, no estado sólido, por espectroscopia no IV, DSC, TG, MEV, raios X de pó e UVDR;
- estudar a interferência de compostos como ácido húmico e sais de ferro(III) na complexação;
- estudar a re-utilização dos agentes complexantes, para evitar descarte dos compostos complexados em depósitos públicos;
- estudar a recuperação dos íons metálicos dos materiais complexados, através de estudos de cinética de adsorção e desorção, da capacidade máxima de adsorção dos biopolímeros, de modificações na força iônica e no tempo de tratamento;
- desenvolver sistemas de tratamento contínuo de águas residuais, utilizando reatores de leito fluidizado;
- estudar a diminuição da quantidade de biopolímero necessária para o tratamento, bem como, avaliar a capacidade de regeneração dos biopolímeros, visando reduzir o custo do tratamento.

7 REFERÊNCIAS

ADINUGRAHA, M. P., MARSENO, D. W. and HARYADY. **Synthesis and characterization of sodium carboxymethylcellulose from cavendish banana pseudo stem (*Musa cavendishii* LAMBERT).** Carbohydrate Polymers, 62, p. 164–169, 2005.

AGUIAR, M. R. M. P. e NOVAES, A. C. **Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos.** Química Nova, 25 (6B), p. 1145-1154, 2002.

ALDERIGHI, L., GANS, P., IENCO, A., PETERS, D., SABATINI, A. and VACCA, A. **Hyperquad simulation and speciation (HySS): a utility program for the investigation of equilibria involving soluble and partially soluble species.** Coordination Chemistry Reviews, 184, p. 311–318, 1999.

ARICA, M. Y. and BAYRAMOGLU, G. **Cr^{VI} biosorption from aqueous solutions using free and immobilized biomass of *Lentinus sajor-caju*: preparation and kinetic characterization.** Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 253, p. 203–211, 2005.

ASTM, Standard D 11068-92 (1996), Standard Test Methods for Iron in water, D 1687-92 (1996), Standard Test Methods for Chromiôm in water, and D 1886-92 (1996), Standard Test Methods for Nickel in water, ASTM International, West Conshohocken, PA, www.astm.org.

ATKINS, P. W. **Physical Chemistry.** 6 th ed. Oxford: Oxford University Press, 1998, p. 859 e 862.

AZEVEDO, V. V. C., CHAVES, S. A., BEZERRA, D. C., LIA FOOK, M. V. e COSTA, A. C. F. M. **Quitina e Quitosana: aplicações como biomateriais.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.2.3, p. 27-34, 2007, com acesso livre no site www.dema.ufcg.edu.br/revista.

BAES, Jr., C.F. and MESMER, R.E. **The Hydrolysis of Cations.** N.Y.: J. Wiley. 1976. p. 121, 274, 365.

BAILEY, S.E., OLIN, T.J., BRICKA, R.M., ADRIAN, D.D. **A Review of Potentially Low Cost Sorbents for Heavy Metals.** Water Res. v. 33, n. 11, p. 2469-2479, 1999.

BARAN, E. J. **Spectroscopic investigation of the VO²⁺/chitosan interaction.** In press: Carbohydrate Polymers, 2008, doi:10.1016/j.carbpol.2008.04.031.

BERNARDO, L. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Efluentes de Água.** Vol. 1. R. J. : ABES. 1983. p. 100-103.

BRAILE, P. M. E CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais.** S. P.: CETESB. 1993. p. 356-360.

BRITTO, D. and CAMPANA-FILHO, S. P. **Kinetics of the thermal degradation of chitosan**. *Thermochimica Acta*, 465, p. 73–82, 2007.

CHANLETT, E. T. **Environmental Protection**. N. Y.: Mc Graw-Hill Book Company. 1973. p. 177-178.

COTTON, F. A. and WILKINSON, G. **Advanced Inorganic Chemistry**. N. Y.: John Wiley and Sons, 5 th ed., 1988, p. 683, 686-690, 717-720, 741-744 e 804-830.

CRINI, G. and BADOT, P.M. **Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature**. *Prog. Polym. Sci.*, 33, p. 399-447, 2006.

CROSBY, D.G. **Environmental Toxicology and Chemistry**. N.Y.: Oxford University Press. 1998. p. 205-225.

DAMBIES, L. GUIMON, C., YIACOUMI, S and GUIBAL, E. **Characterization of metal ion interactions with chitosan by X-ray photoelectron spectroscopy**. *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 177, p. 203–214, 2001.

DELGADO, A. L., LOBO-RECIO, M. A., LÓPEZ, F. A, SCHMIDT, B., ENDERS, M., KAPLIN J.and SCHNEIKER, T. **Preliminary steps for recovery acids and metals from pickled stainless steel rinse water**. In: *Avances en Ciencia y Tecnología del Acero Inoxidable II* (ISBN: 84-933135-0-5). Clave:CL, Volumen:1, Editorial (si libro): J. A. Odriazola, J. Botella, C. Merino. Centro de invest. Científ. isla de la Cartuja, Sevilla. España. 2003. p.483-487.

DIAS, C. A. B. **UTILIZAÇÃO DE EFLUENTES SANITÁRIOS TRATADOS COMO ÁGUA DE REUSO INDUSTRIAL NA REGIÃO METROPOLITANA DO RIO DE JANEIRO: UMA AVALIAÇÃO PRELIMINAR**. Rio de Janeiro, novembro de 2005. Documento disponível em: www.tratamentodeagua.com.br, acesso em 27/02/09.

DIAS, L. A. M. **Estruturas de Aço – Conceitos, Técnicas e Linguagem**. SP: Ziguarte, 2ª ed., 1998. p. 15-34.

DOMARD, A. and PIRON, E. **Interaction between chitosan and uranyl ions. Part 2. Mechanism of interaction**. *International Journal of Biological Macromolecules*, 22, p.33–40, 1998.

DOUGLAS, B., MCDANIEL, D. and ALEXANDER, J. **Concept and Models of Inorganic Chemistry**. 3th ed. N.Y.: J. Wiley, 1994. p. 443-451, 463-464, 740-749.

DUFOUR, J., MARRÓN, J.O., NEGRO, C., LATORRE, R., FORMOSO, A. and LÓPEZ-MATEOS F. **Mechanism and kinetic control of the oxyprecipitation of sulphuric liquors from steel pickling**. *Chem. Eng. J.*, 68, p. 173-187, 1967.

ELSABEE, M. Z., ABDOU, E. S., NAGY, K. S. A. and EWEIS, M. **Surface modification of polypropylene films by chitosan and chitosan/pectin multilayer**. *Carbohydrate Polymers*, 71, p. 187–195, 2008.

FARIA, E. A. and PRADO, A. G. S. **Kinetic studies of the thermal degradation of cellulose acetate/niobium and chitosan/niobium composites.** *Reactive & Functional Polymers*, 67, p. 655–661, 2007.

FRANCO, A.P. **Estudo do Equilíbrio Químico de Carboximetil Celulose e Íons Metálicos Cu^{II} , Co^{II} , Al^{III} e VO^{2+} , para Aplicações Industriais e na Remediação de Efluentes.** Curitiba, 2004. 120 f. Dissertação de Mestrado, Setor de Ciências Exatas, UFPR.

FRANCO, A. P. and MERCÊ, A. L. R. **Complexes of carboxymethylcellulose in water. 1: Cu^{II} , VO^{2+} and Mo^{VI} .** *Reactive & Functional Polymers*, 66, p. 667-681, 2006.

FRANCO, A. P., LOBO-RECIO, M. A., SZPOGANICZ, B., DELGADO, A. L., FELCMAN, J. and MERCÊ, A. L. R. **Complexes of carboxymethylcellulose in water. Part 2. Co^{II} and Al^{III} Remediation studies of wastewaters with Co^{II} , Al^{III} , Cu^{II} , VO^{2+} and Mo^{VI} .** *Hydrometallurgy*, 87, p. 178-189, 2007.

FUNGARO, D.A. e SILVA, M.G. **Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água.** *Química Nova*, 25 (6B), p. 1081-1085, 2002.

FUNGARO, D.A. e IZIDORO, J.C. **Remediação de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão.** *Química Nova*, 29 (4), p. 735-740, 2006.

FURMAN, N.H. *Standard Methods of Chemical Analysis. Vol. 1. The elements.* 6 th edition. N.Y.: D. Van Nostrand. 1962. p 686-689, 1211-1213.

GAMAGE, A. and SHAHIDI, F. **Use of chitosan for the removal of metal ion contaminants and proteins from water.** *Food Chemistry*, 104, p. 989–996, 2007.

GECOL, H, ERGICAN, E. and MIAKATSINDILA, P. **Biosorbent for tungsten species removal from water: Effects of co-occurring inorganic species.** *Journal of Colloid and Interface Science*, 92, p. 344–353, 2005.

GIORDANO, G. **Tratamento e Controle de Efluentes Industriais.** Manual. Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente, Rio de Janeiro, 2004. 81 f. UERJ.

GOMES, P., GOMES, C. A. R., BATISTA, M. K. S., PINTO, L. F. and SILVA, P. A. P. **Synthesis, structural characterization and properties of water-soluble N-(γ -propanoyl-amino acid)-chitosans.** *Carbohydrate Polymers*, 71, p. 54–65, 2008.

GUINESI, L. S. and CAVALHEIRO, E. T. G. **The use of DSC curves to determine the acetylation degree of chitin/chitosan samples.** *Thermochimica Acta*, 444, p. 128–133, 2006.

HAKIM, L., SABARUDIN, A., OSHITA, K., OSHIMA, M. and MOTOMIZU, S. **Synthesis of cross-linked chitosan functionalized with threonine moiety and its application to on-line collection/concentration and determination of Mo, V and Cu.** *Talanta*, 74, p. 977–985, 2008.

HAMMER, M.J. and Jr. HAMMER, M.J. **Water and Wastewater Techonology**. 3th. edition. Prentice Hill, New Jersey, 1996, 519 p.

HARA, K., IIDA, M., YANO, K. and NISHIDA, T. **Metal ion absorption of carboxymethylcellulose gel formed by g-ray irradiation for the environmental purification**. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 38, p. 227–230, 2004.

HEMSLEY, D.A. **Applied Polymer Light Microscopy**. N.Y.: Elsevier Science Publishing. 1989.

HERNÁNDEZ, R. B., FRANCO, A. P., YOLA, O. R., DELGADO, A. L., FELCMAN, J., RECIO, M. A. L. e MERCÊ, A. L. R. **Coordination study of chitosan and Fe^{III}**. *Journal Molecular Chemistry*. vol. 87, Issues 3-4, p. 178-189, 2007.

<http://www.revistafatorbrasil.com.br>, acesso em 29/08/08.

INSTITUTO BRASILEIRO DE SIDERURGIA, **Relatório de sustentabilidade**, 2008, 64 f.

IZQUERDO, M., MORENO, N., FONT, O., QUEROL, X., ALVAREZ, E., ANTENUCCI, D., NUGTEREN, H., LUNA, Y. and C. FERNÁNDEZ-PEREIRA. **Influence of the co-firing on the leaching of trace pollutants from coal fly ash**. *Fuel*, 87, p. 1958-1966, 2008.

JIANG, L., LI, Y., WANG, X., ZHANG, L., WEN, J. and GONG, M. **Preparation and properties of nano-hydroxyapatite/chitosan/carboxymethyl cellulose composite scaffold**. In press: *Carbohydrate Polymers*, 2008, doi:10.1016/j.carbpol.2008.04.035.

JUANG, R-S. and WANG, S-W. **Metal Recovery and EDTA recycling from simulated washing effluents of metal-contaminated soils**. *Water Res.* 34, n.15, p. 3795-3803, 2000.

JUNIOR, O. K. **Modificação Química do Bagaço de Cana e Celulose Usando Anidrido deo EDTA. Usos destes materiais na adsorção de metais pesados em solução aquosa**. Ouro Preto, 2007. 128 f. Dissertação de Mestrado, Instituto de Ciências e Biológicas, UFOP.

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

KARTAL, S. N and IMAMYRA, Y. **Removal of copper, chromium, and arsenic from CCA-treated wood onto chitin and chitosan**. *Bioresource Technology*, 96, p. 389–392, 2005.

KASAAL, M. R. **A review of several reported procedures to determine the degree of N-acetylation for chitin and chitosan using infrared spectroscopy**. *Carbohydrate Polymers*, 71, p. 497-508, 2008.

KITTUR, A. A., KULKARNI, S. S., ARALAGUPPI, M. I. and KARIDURAGANAVAR, M. Y. **Preparation and characterization of novel pervaporation membranes for the separation of water–isopropanol mixtures using chitosan and NaY zeolite.** Journal of Membrane Science, 247, p. 75–86, 2005.

LEE, J.D. **Química Inorgânica Não Tão Concisa.** 5ª ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1997, p. 360-370, 381-395 e 406-414.

LEVER, A.B.P. **Inorganic Electronic Spectroscopy.** N.Y.: Elsevier, 1984, p. 225-355, 417, 419, 450, 452 e 507.

LIANG, C.Y. and MARCHESSAULT, R.H. **Infrared Spectra of Crystalline Polysaccharides. I.** Hydrogen Bonds in Native Celluloses. Journal of Polymer Science. v. XXXVII, p. 385-395, 1959.

_____ and _____. **Infrared Spectra of Crystalline Polysaccharides. IV.** The Use of Inclined Incidence in the Study of Oriented Films. Journal of Polymer Science. v. XLIII, p. 85-100, 1960.

_____ and _____. **Infrared Spectra of Crystalline Polysaccharides. v. VIII.** Xylans, Journal of Polymer Science. v. 59, p. 357-378, 1962.

LII, C., TOMASIK, P., ZALESKA, H., LIAW, S. and LAI, V.M-F. **Carboxymethylcellulose-gelatin complexes.** Carbohydrate Polymers. 50, 19-26 (2002).

LIU, D., WEI, Y., YAO, P. And JIANG, L. **Determination of the degree of acetylation of chitosan by UV spectrophotometry using dual standards.** Carbohydrate Research, 341, p. 782–785, 2006.

LOPES, C. B., OTERO, M., COIMBRA, J., PEREIRA, E., ROCHA, J., LIN, Z. and DUARTE, A.. **Removal of low concentration Hg^{II} from natural waters by microporous and layered titanosilicates.** Microporous and Mesoporous Materials, 103, p. 325–332, 2007.

LÓPEZ, F. A., MERCÊ, A. L. R., ALGUACIL, F. J. and DELGADO, A. L. **A kinetic study on the thermal behaviour of chitosan.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 91 (2), P. 633-639, 2008.

LAVORENTI, A. **EQUILÍBRIO DOS COMPLEXOS E QUELATOS.** Publicação Destinada ao Ensino de Ciências, Depto. de Ciências Exatas, Piracicaba: ESALQ/USP, Química, publicado em 28/3/2002, 17 f.

LUNA, Y., OTAL, E., VILCHES, L.F., VALE, J., QUEROL, X. and FERNÁNDEZ-PEREIRA, C. **Use of zeolitised coal fly ash for landfill leachate treatment: A pilot plant study.** Waste Management 27, p. 1877–1883, 2007.

LUVISON, C.; MIGNOMI, M. I. e PERGHER, S. B. C. **Estudo da síntese da zeólita MCM-71.** Química Nova, 32 (1), p. 45-47, 2009.

MARTELL, A.E. and MOTEKAITIS, R.J. **The Determination and Use of Stability Constants**. 2nd ed., N.Y.: VCH. 1992.

MARTELL, A.E., SMITH, R.M. **NIST Critical Constants of Metal Complexes**. Version 6.0. Database 46. Gaithersburg, MD, USA. 2001.

MATIS, K. A., ZOUBOULIS, A. I., GALLIOS, G. P., ERWE, T. and BLÖCHER, C. **Application of flotation for the separation of metal-loaded zeolites**. Chemosphere, 55, p. 65–72, 2004.

MERCÊ, A.L.R., LOMBARDI, S. C. **Properties of complexes of galactomannan of *Leucaena leucocephala* and Al^{III}, Cu^{II} and Pb^{II}**. Biores. Technol. 89, p. 63-73, 2003.

MINISTÉRIO DA SAÚDE, Secretaria de Vigilância em Saúde, Coordenação-Geral de Vigilância em Saúde Ambiental. **Portaria MS n.º 518/2004**.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA) **RESOLUÇÃO N.º 397, DE 03 DE ABRIL DE 2008**.

MOURYA, V.K. and INAMDAR, N. N. **Chitosan-modifications and applications: Opportunities galore (Review)**. Reactive & Functional Polymers, 68, p. 1013–1051, 2008.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**. Part B: Application in Coordination Organometallic and Bioinorganics Chemistry. Fourth edition. N.Y.: Wiley & Sons, 2004, p. 221-235, 271, 291, 384-385.

NISHIO, T. **Monte Carlos Studies on Potentiometric Titrations of Carboxymethylcellulose**. Biophys. Chem. v. 57, p. 262-267, 1996.

PAWLAK, A. and MUCHA, M. **Thermogravimetric and FTIR studies of chitosan blends**. Thermochemica Acta, 396, p.153–166, 2003.

PAROLIS, L. A. S, VAN DER MERWE, R., GROENMEYER, G. V. and HARRIS, P. J. **The influence of metal cations on the behaviour of carboxymethyl celluloses as talc depressants**. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 317, p. 109–115, 2008.

PAULINO, A. T., SANTOS, L. B. and NOZAKI, J. **Removal of Pb^{II}, Cu^{II}, and Fe^{III} from battery manufacture wastewater by chitosan produced from silkworm chrysalides as a low-cost adsorbent**. Reactive & Functional Polymers, 68, p. 634–642, 2008.

PEARSON, R.G. **Hard and Soft Acids and Bases**. J. Am. Chem. Soc., v. 85, p. 3533-3537, 1963.

_____. **Acids and Bases**. Science, v. 151, p. 172-177, 1966.

_____. **Hard and Soft Acids and Bases, HSAB, Part I and II**. J. Chem. Educ., v. 45, n.º 9, p. 581-587, 643-648, 1968.

PERCIVAL S.L., KNAPP J.S., EDYVEAN R.G.J. and WALES, D.S. **Biofilms, mains water and stainless steel.** *Water Res.* 32, n. 7, p. 2187-2201, 1998.

_____. *ibid* _____. **Biofilm developments on stainless steel in mains water.** *Water Res.* 32, n. 1, p. 243-253, 1998.

PICCIANI, P.H. de S. **Equilíbrio Químico da Formação de Complexos de Carboximetilcelulose com os Íons Fe^{III} , Mn^{II} e Zn^{II} .** Estudo da Influência da Adição desses Complexos nas Propriedades do Cimento Portland. Curitiba, 2004. 144 f. Dissertação de Mestrado, Setor de Ciências Exatas, UFPR.

PIGMAN, W. and HORTON, D. **The Carbohydrates: Chemistry and Biochemistry.** Second Edition, Vol. IIA. N.Y.: Academic Press, 1970. p. 385-433.

POUJAVADI, A., BARZEGAR, S. and MAHDAVINIA, G. R. **MBA-crosslinked Na-Alg/CMC as a smart full-polysaccharide superabsorbent hydrogels.** *Carbohydrate Polymers*, 66, p. 386-395, 2006.

PRASAD, S. and GUIMARÃES, T. L. M. **Electrometric Investigations on the System Acid-Molybdate and the Formation of Heavy Metal Molybdates.** *J. Braz. Chem. Soc.*, 9, p. 253-259, 1998.

PYRZYNSKA, K. **Determination of molybdenum in environmental samples.** *Review. Analytica Chimica Acta*, 590, p. 40-48, 2007.

QUEROL, X., MORENO, N., UMAÑA, J. C., ALASTUEY, A. HERNÁNDEZ, E., LÓPEZ-SOLER, A. and PLANA, F. **Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview.** *International Journal of Coal Geology*, 50, p. 413-423, 2002.

QUEROL, X., ALASTUEY, A., MORENO, N., ALVAREZ-AYUSO, E., GARCÍA-SÁNCHEZ, A. CAMA, J., AYORA, C. and Simón, M. **Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition of zeolitic material synthesized from coal fly ash.** *Chemosphere*, 62, p. 171-180, 2006.

QU, R., SUN, C., JI, C., WANG, C. NIU, Y., LIANG, C. and SONG, Q. **Preparation and metal-binding behaviour of chitosan functionalized by ester- and amino-terminated hyperbranched polyamidoamine polymers.** *Carbohydrate Research*, 343, p. 267-273, 2008.

RAMMANI, S. P. and SABHARWAL, S. **Adsorption behavior of Cr^{VI} onto radiation crosslinked chitosan and its possible application for the treatment of wastewater containing $Cr^{(VI)}$.** *Reactive & Functional Polymers*, 66, p. 902-909, 2006.

RAO, T. P., KARTHIKEYAN, S., VIJAYALEKSHMY, B. and IYER, S. P. **Speciative determination of chromium(VI) and chromium(III) using flow-injection on-line preconcentration and flame atomic-absorption spectrometric detection.** *Analytica Chimica Acta*, 369, p. 69-77, 1998.

RINUDO, M. **Chitin and chitosan: Properties and applications**. Prog. Polym. Sci., 31, p. 603–632, 2006.

RIGO, R. T., PETKOWICZ, D. I., DOS SANTOS, J. H. Z. e PERGHER, S. B. C. **Síntese e caracterização da zeólita A com relação Si/Al > 1: ZK – 4, livro de resumo da XVI Encontro de Química da Região Sul, novembro de 2008**.

RODRIGUES, A. C., BOROSKI, M., SHIMADA, N. S., GARCIA, J. C., NOZAKIM, J. and HIOKA, N. **Treatment of paper pulp and paper mill wastewater by coagulation–flocculation followed by heterogeneous photocatalysis**. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 194, p. 1–10, 2008

ROSCA, C., POPA, M. I., LISA, G. and CHITANU, G. C. **Interaction of chitosan with natural or synthetic anionic polyelectrolytes**. 1. The chitosan–carboxymethylcellulose complex. Carbohydrate Polymers, 62, p. 35–41, 2005.

SAAKE, B., HORNER, S., PULS, J.; HEINZE, T.; KOCH, W. **A new approach in the analysis of the substituent distribution of carboxymethyl celluloses**. Cellulose, 8, p.59-67. 2001.

SABARUDIN, A., OSHIMA, M., NOGUCHI, O. and MOTOMIZUS, S. **Funtionalization of chitosan with 3-nitro-4-aminobenzoic acid moiety and its application to the collection/concentration od molybdenum in environmental water samples**. Talanta, 73, p. 831-837, 2007.

SANTOS, J. E., SOARES, J. P., DOCKAL, E. R., CAMPANA-FILHO, S. P. e CAVALHEIRO, É. T. G. **Caracterização de Quitosanas Comerciais de Diferentes Origens**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 13, nº 4, p. 242-249, 2003.

SCHWARZENBACH, G. and FLASCHKA, H. **Complexometric Titrations**. London: Methuen. 1969. p. 222, 241, 248-249.

SECRETARIA DA SAÚDE E DO MEIO AMBIENTE, **PORTARIA Nº 05/89 – SSMA**. Porto Alegre, 16 de março de 1989.

SHALABY, W.S. and SHAH, K.R. Chemical Modifications of Natural Polymers and their Technological Relevance. In: **Water-Soluble Polymers, Syntheses, Solution Properties and Applications**. Washington D.C.: Shalaby, W.S., ACS, Series 467, p. 74-80, 1991.

SHAMS, K. and MIRMOHAMMADI. S. J. **Preparation of 5A zeolite monolith granular extrudates using kaolin: Investigation of the effect of binder on sieving/adsorption properties using a mixture of linear and branched paraffin hydrocarbons**. Microporous and Mesoporous Materials, 106, p. 268–277, 2007.

SCHMIDT, B., WOLTERS, R., KAPLIN, J., SCHNEIKEN, T., LOBO-RECIO, M. A., LÓPEZ, F., DELGADO, A. L. and ALGUACIL, F. J. **Rinse water regeneration in stainless steel pickling**. Desalination, 211, p. 64–71, 2007.

SILVA, J.J.F. da and WILLIAMS, R.J.P. **The Biological Chemistry of Elements - The Inorganic Chemistry of Life**. Oxford: Clarendon Press. 1991. p. 266, 525, 402-410, 537, 539, 541.

SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C. and MORRIL, T.C. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 5th ed. Chapter 3 and 7. N.Y.: J. Wiley. 1991.

SKOOG, A.D., WEST, D.M. and HOLLER, F.J. **Fundamentals of Analytical Chemistry**. 7th edition. N.Y.: Saunders College Publishing. 1991. p. 386-430, 497-526, 557-600.

SKOOG, A.D., HOLLER, F.J. and NIEMAN, T. A. **Princípios de Análisis Instrumental**. 5th edition. Madrid.: Mc Graw & Hill, 2001, 1028 p.

SOLOMONS, T.G.W. **Organic Chemistry**. 6th ed., N.Y.: J. Wiley, 1996. p. 1082-1084.

SZORCSIK, A., NAGY, L., SCOPELLITI, M., PELLERITO, L. and SIPOS, P. **Characterization of complexes formed between $[\text{Me}_2\text{Sn}^{\text{VI}}]^{2+}$ and Carboxymethylcelluloses**. Carbohydrate Research, 341, p. 2083–2089, 2006.

TERZANO, R., SPAGNUOLO, M., MEDICI, L., DORRINÉ, W., JANSSENS, K. and RUGGIERO, P. **Microscopic single particle characterization of zeolites synthesized in a soil polluted by copper or cadmium and treated with coal fly ash**. Applied Clay Science, 35, p. 128–138, 2007.

TRIMUKHE, K. D. and VARMA, A. J. **A morphological study of heavy metal complexes of chitosan and crosslinked chitosans by SEM and WAXRD**. In press, Carbohydrate Polymers, 2007.

TRIMUKHE, K. D. and VARMA, A. J. **Complexation of heavy metals by crosslinked chitin and its deacetylated derivatives**. Carbohydrate Polymers, 71, p. 66–73, 2008.

UENO, T., YOKOTA, S., KITAOKA, T. and WARIISHI, H. **Conformational changes in single carboxymethylcellulose chains a highly oriented pyrolytic graphite surface under different salt conditions**. Carbohydrate Research, 342, p. 954–960, 2007.

URREAGA, J. M. and LA ORDEN, M. U. **Chemical interactions and yellowing in chitosan-treated cellulose**. European Polymer Journal, 42, p. 2606–2616, 2006.

VASCONCELOS, H. L., CAMARGO, T, P., GONÇALVES, N. S., NEVES, A., LARANJEIRA, M. C. M. and FÁVERE, V. T. **Chitosan Crosslinked with a metal complexing agent: synthesis, characterization and copper(II) ion adsorption**. Reactive & Functional Polymers, 68, p. 572-579, 2008.

VIEIRA, R. S. and BEPPU, M. M. **Interaction of natural and crosslinked chitosan membranes with Hg^{II} ions**. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 279, p. 196–207, 2006.

VIEIRA, E. F. S., CESTARI, A. R., LOPES, E. C. N., BARRETO L. S. LÁZARO, G. S. and ALMEIDA, L. E. **Determination of kinetic parameters from isothermal calorimetry for interaction processes of pyrimethamine with chitosan derivatives.** *Reactive & Functional Polymers*, 67, p. 820–827, 2007.

VIJAYA, Y., POPURI, S. R., BODDU, V. M. and KRISHNAIAH, A. **Modified chitosan and calcium alginate biopolymer sorbents for removal of nickel(II) through adsorption.** *Carbohydrate Polymers*, 72, p. 261–271, 2008.

XUE, X. LI, L. and HE J. **The performances of carboxymethyl chitosan in wash-off reactive dyeings.** In press: *Carbohydrate Polymers*, 2008, DOI: 10.1016/j.carbpol.2008.05.012.

WALTER, P. **“Estruturas de Aço-Dimensionamento Prático.** Cap. 1. 1989. *Livros Técnicos e Científicos: SP*, 1989, p. 1-2.

WANG, Q. Z., CHEN, X. G., LIU, N., WANG, S. X., LIU, C. S., MENG, X. H. and LIU, C. G. **Protonation constants of chitosan with different molecular weight and degree of deacetylation.** *Carbohydrate Polymers*, 65, p. 194–201, 2006.

WANG, J.-P., CHEN, Y.-Z., GE, X.-W. and YU, H.-Q. **Optimization of coagulation–flocculation process for a paper-recycling wastewater treatment using response surface methodology.** *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 302, p. 204–210, 2007.

WANG, J., ZHENG, X. WU, H., ZHENG, B., JIANG, Z., HAO, X. and WANG, B. **Effect of zeolites on chitosan/zeolite hybrid membranes for direct methanol fuel cell.** *Journal of Power Sources*, 178, p. 9–19, 2008.

WANG, M., XU., L., ZHAI, M. PENG, J., LI, J. and WEI, G. **γ -ray radiation-induced synthesis and Fe^{III} ion adsorption of carboxymethylated chitosan hydrogels.** In press: *Carbohydrate Polymers*, 2008, doi:10.1016/j.carbpol.2008.04.008.

WEBSTER, A., HALLING, M. D. and GRANT, D. M. **Metal complexation of chitosan and its glutaraldehyde cross-linked derivative.** *Carbohydrate Research*, 342, p. 1189–1201, 2007.

WU, H., ZHENG, B., ZHENG, X., WANG, J., YUAN, W. and JIANG, Z. **Surface-modified Y zeolite-filled chitosan membrane for direct methanol fuel cell.** *Journal of Power Sources*, 173, p. 842–852, 2007.

YAN, W.L. and BAI, R. **Adsorption of lead and humic acid on chitosan hydrogel beads.** *Water Research*, 39, p. 688–698, 2005.

YUAN, W., WU, H., ZHENG, B., ZHENG, X., JIANG, Z., HAO, X. and WANG, B. **Sorbitol-plasticized chitosan/zeolite hybrid membrane for direct methanol fuel cell.** *Journal of Power Sources*, 172, p. 604–612, 2007.

ZENG, D. WU, J. and KENNEDY, J. F. **Application of a chitosan flocculant to water treatment.** *Carbohydrate Polymers*, 71, p. 135–139, 2008.

ZHANG, Y., XUE, C., XUE, Y., GAO, R. and ZHANG, X. **Determination of the degree of deacetylation of chitin and chitosan by X-ray powder diffraction.** Carbohydrate Research, 340, p. 1914–1917, 2005.

ZOHURIAAN, M.J. and SHOKROLAHI, F. **Thermal studies on natural and modified gums.** Material Characterisation, Polymer Testing, 23, p. 575–579, 2004.

ZUIN, V. G., IORIATTI, M. C. e MATHEUS, C. E. **O Emprego de Parâmetros Físicos e Químicos para a Avaliação da Qualidade de Águas Naturais: Uma Proposta para a Educação Química e Ambiental na Perspectiva CTSA.** In press: Recebido em 01/11/07, aceito em 25/08/08, QUÍMICA NOVA NA ESCOLA..

ANEXOS

1 ARTIGOS PUBLICADOS

No decorrer deste trabalho de doutoramento, foi possível a preparação, visando quatro publicações e estão em vias de finalização e publicação, englobando o trabalho anteriormente desenvolvido pela aluna durante o mestrado e os resultados parciais desenvolvidos nos anos de trabalho de doutoramento, desta mesma aluna. Sendo que das quatro publicações, três artigos já estão submetidos, enquanto que a outra publicação, foi submetido como capítulo de livro.

Título do Artigo: Complexes of carboxymethylcellulose in water. 1: Cu^{II} , VO^{2+} and Mo^{VI} .

Periódico: Reactive & Functional Polymers.

Autores: Ana Paula Franco e Ana Lucia Ramalho Mercê.

Publicação: vol. 66 (2006) p.667-681.

Título do Artigo: Complexes of carboxymethylcellulose in water. Part 2. Co^{II} and Al^{III} Remediation studies of wastewaters with Co^{II} , Al^{III} , Cu^{II} , VO^{2+} and Mo^{VI} .

Periódico: Hydrometallurgy.

Autores: Ana Paula Franco, Ana Lucia Ramalho Mercê, Bruno Szpoganicz, Maria Angeles Lobo Recio e Judith Felcman.

Publicação: vol. 87, Issues 3-4, (2007), p. 178-189.

Capítulo de Livro: aceito para publicação pela editora Novapublishers, N. Y.

Título do Capítulo: Metal Ions and Biopolymers Complexes for Protecting and Improving the Environment. Complexation, Speciation and Remediation Studies of Ni^{II} and Mo^{VI} with Chitosan and Carboxymethylcellulose.

Autores: Ana Lucia Ramalho Mercê e Ana Paula Franco.

Publicação: 2008, capítulo submetido e aceito.

Título do Artigo: Coordination study of chitosan and Fe^{III} .

Periódico: Journal Molecular Chemistry.

Autores: Raúl Bonne Hernández, Ana Paula Franco, Oscar Reyes Yola, Aurora López Delgado, Judith Felcman, María Angeles Lobo Recio e Ana Lucia Ramalho Mercê.

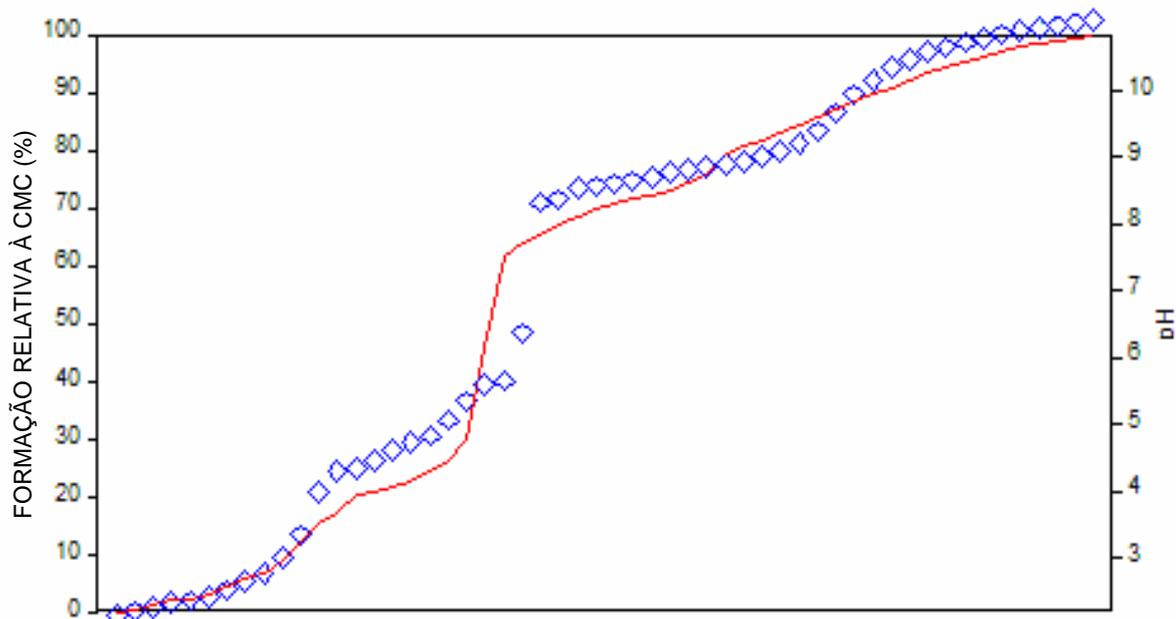
Publicação: vol. 87, Issues 3-4, (2007), p. 178-189.

Título do Artigo: Degree of Substitution (DS) influence on the complexation of CMC and Fe^{III} , Mn^{II} and Zn^{II} . Potentiometric, ultraviolet-visible titrations and infrared spectroscopy”.

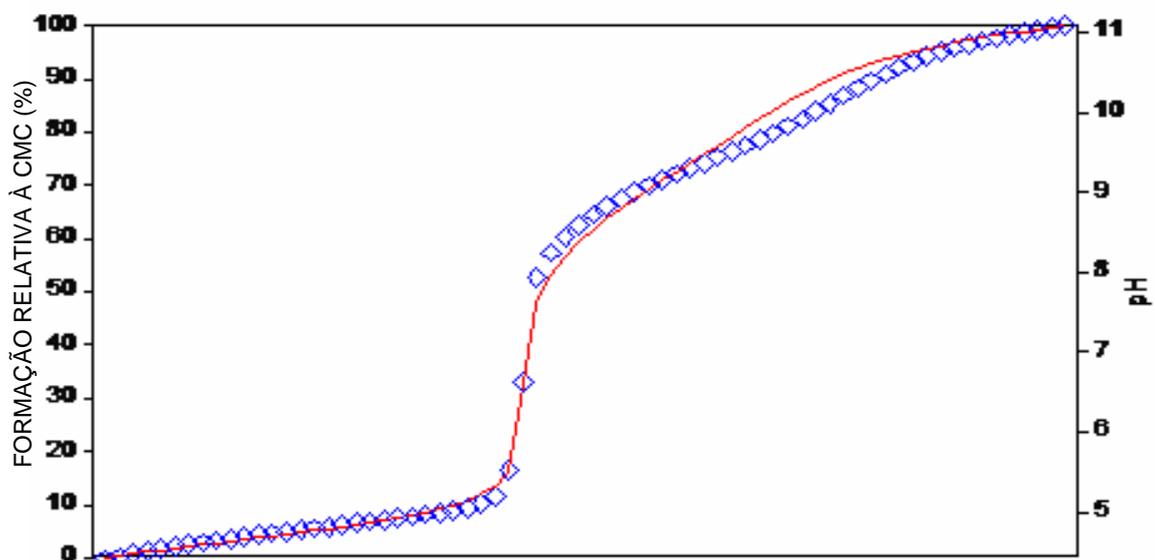
Periódico: Hydrometallurgy.

Autores: Ana Lucia Ramalho Mercê, Paulo Henrique Picciani, Ana Paula Franco, Joate Grazianna Gelbcke Ramos, Elizabete Cristina Reis Rosa, Thomas Heinze.

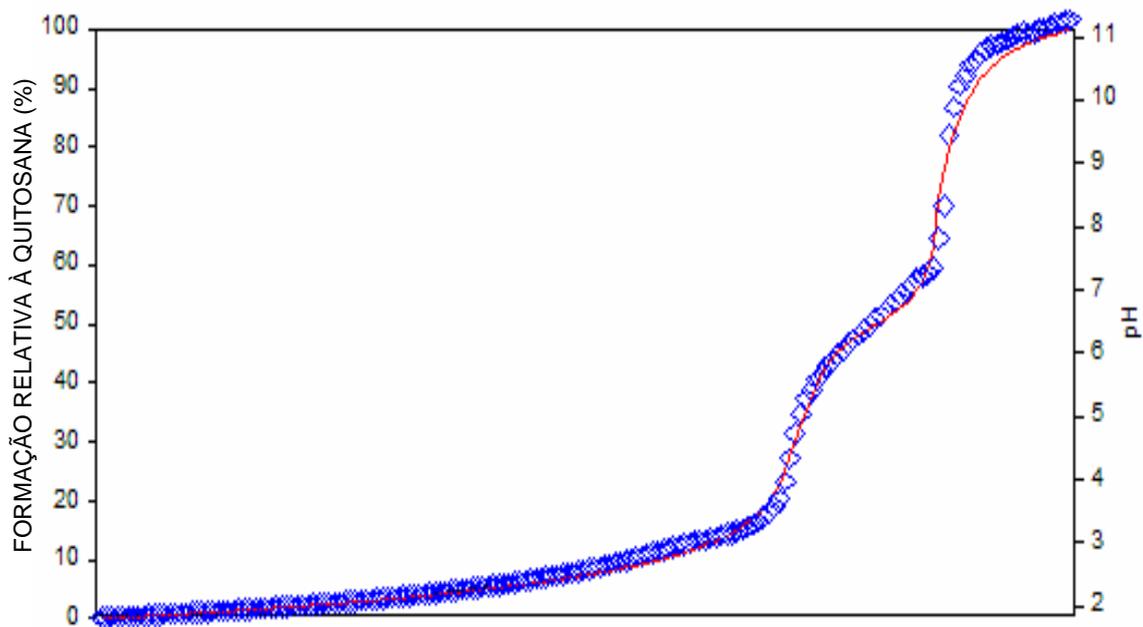
Publicação: artigo submetido.



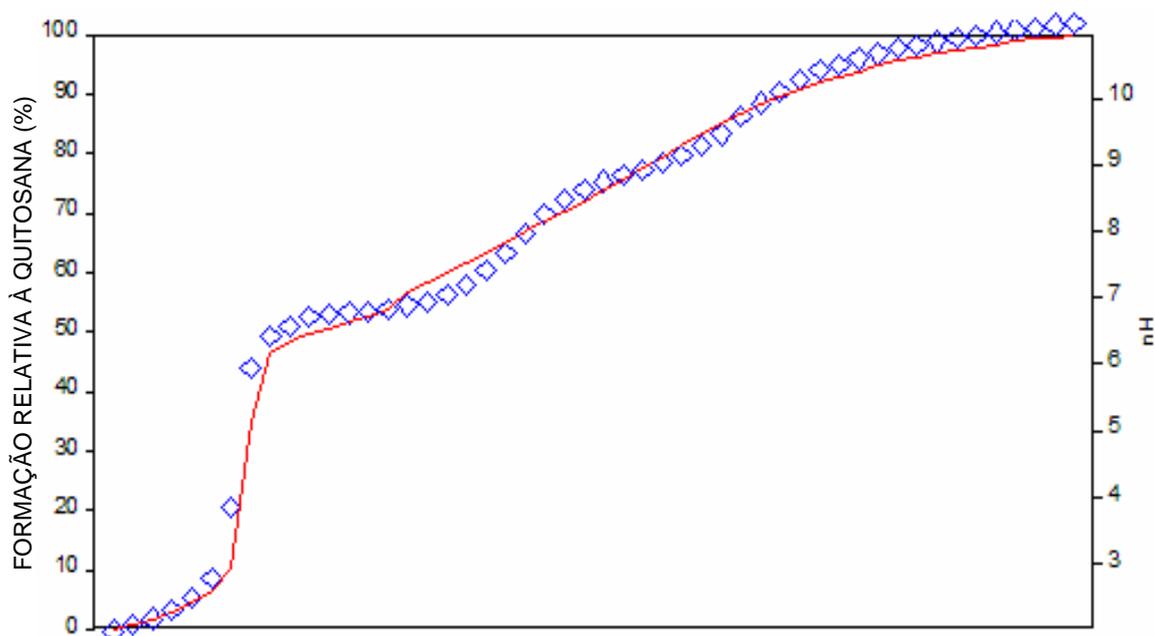
Anexo 1. Curvas de validação da titulação potenciométrica para a carboximetilcelulose e o íon Ni^{II} , proporção 2:1, experimental (linha contínua, em vermelho) e os valores teóricos (linha descontínua, em azul), obtidas pelo programa BEST7.



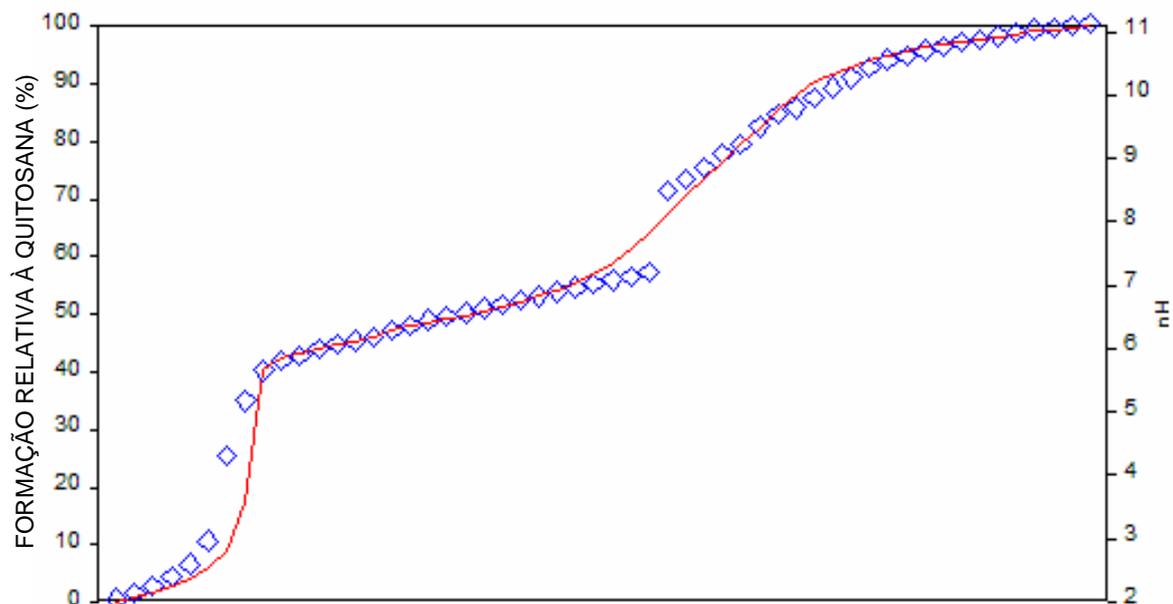
Anexo 2. Curvas de validação da titulação potenciométrica para a carboximetilcelulose e o íon Mo^{VI} , proporção 2:1, experimental (linha contínua, em vermelho) e os valores teóricos (linha descontínua, em azul), obtidas pelo programa BEST7.



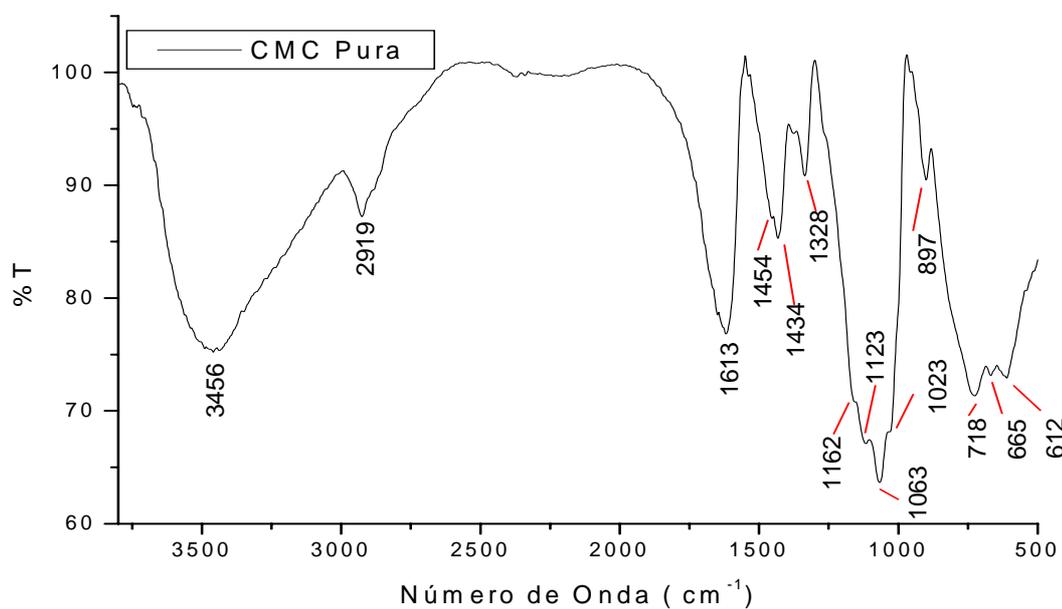
Anexo 3. Curvas de validação da titulação potenciométrica para a quitosana e o íon Fe^{III} , proporção 2:1, experimental (linha contínua, em vermelho) e os valores teóricos (linha descontinua, em azul), obtidas pelo programa BEST7.



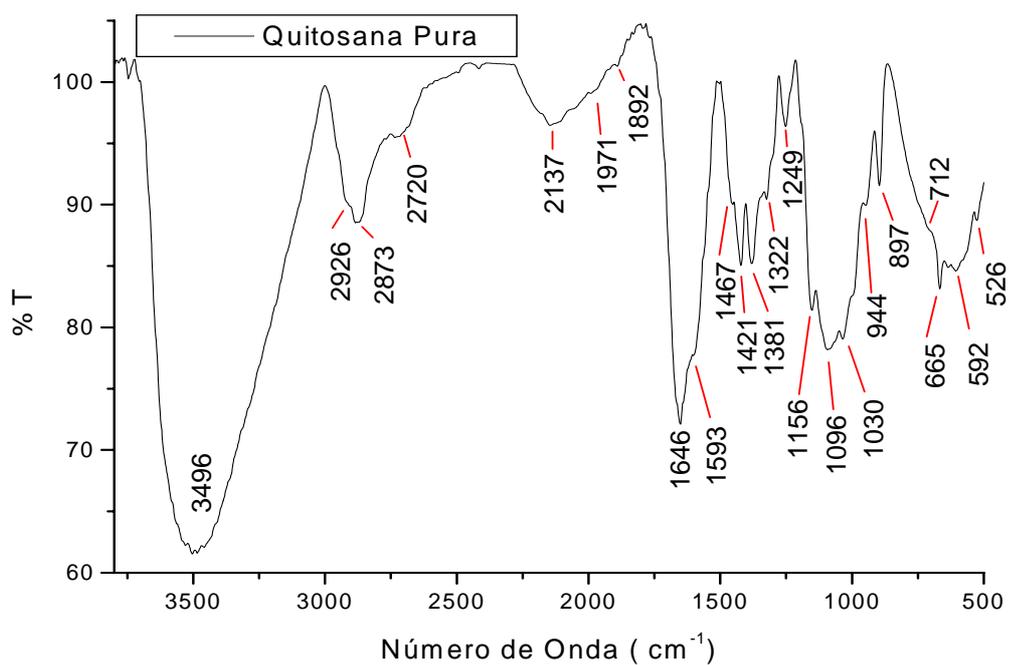
Anexo 4. Curvas de validação da titulação potenciométrica para a quitosana e o íon Ni^{II} , proporção 2:1, experimental (linha contínua, em vermelho) e os valores teóricos (linha descontinua, em azul), obtidas pelo programa BEST7.



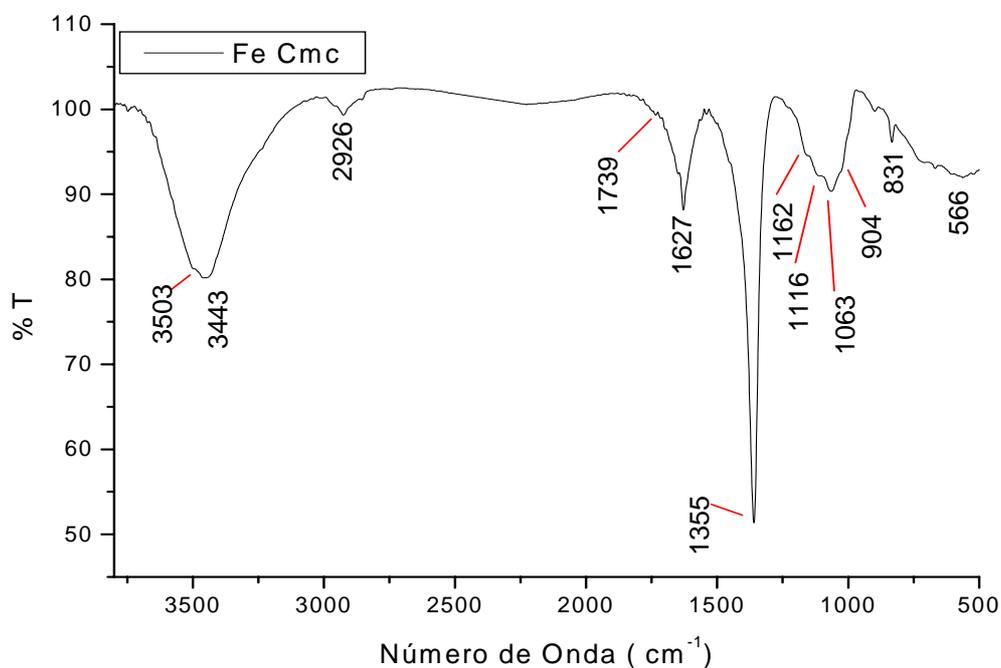
Anexo 5. Curvas de validação da titulação potenciométrica para a quitosana e o íon Mo^{VI} , proporção 2:1, experimental (linha contínua, em vermelho) e os valores teóricos (linha descontínua, em azul), obtidas pelo programa BEST7.



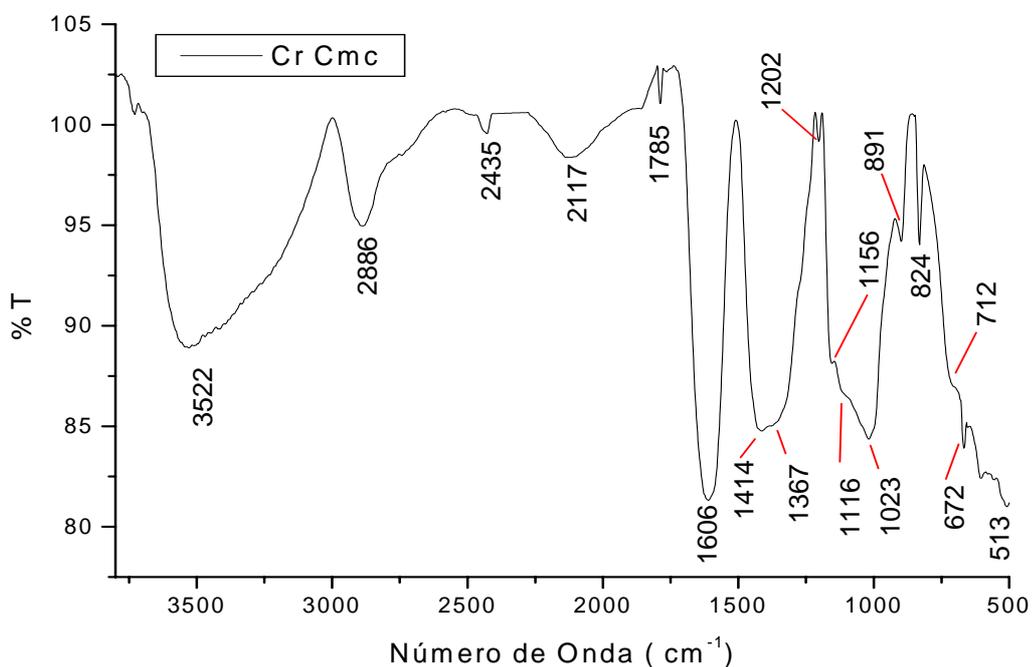
Anexo 6. Espectros de infravermelho para a carboximetilcelulose pura (*in natura*), em pastilha de KBr.



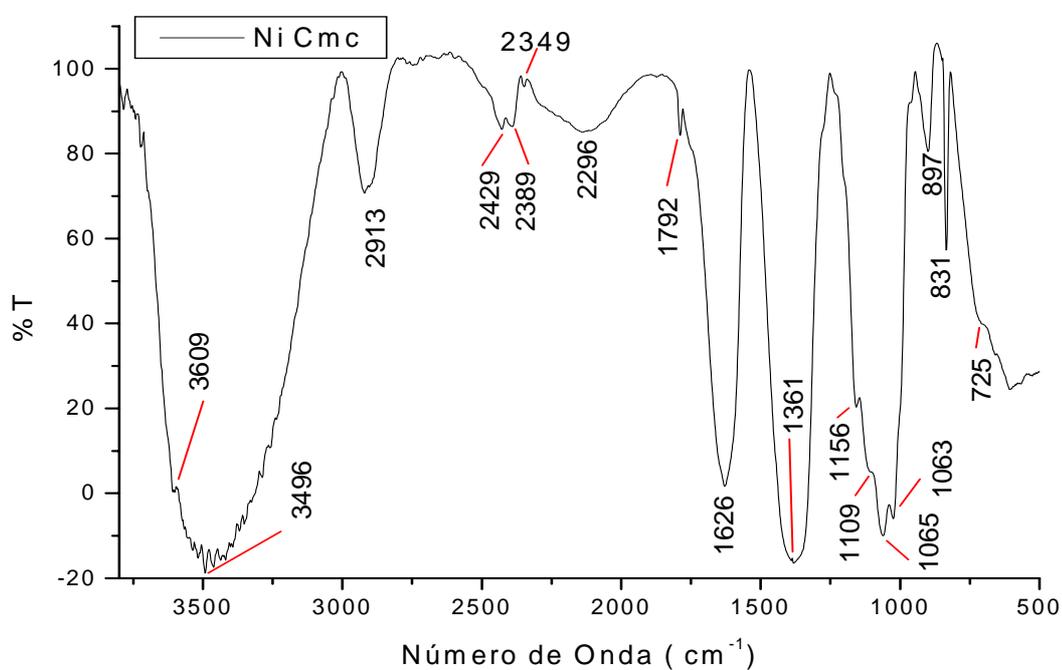
Anexo 7. Espectro de infravermelho para a quitosana pura (*in natura*), em pastilha de KBr.



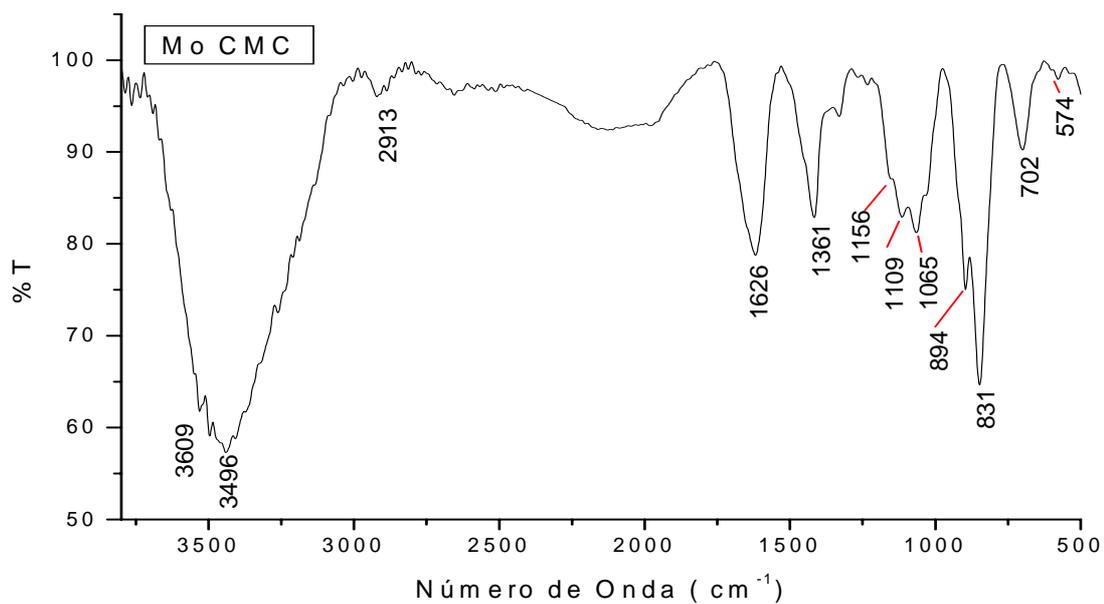
Anexo 8. Espectro de infravermelho para carboximetilcelulose e o íon Fe^{III} e em pH 3, em pastilha de KBr.



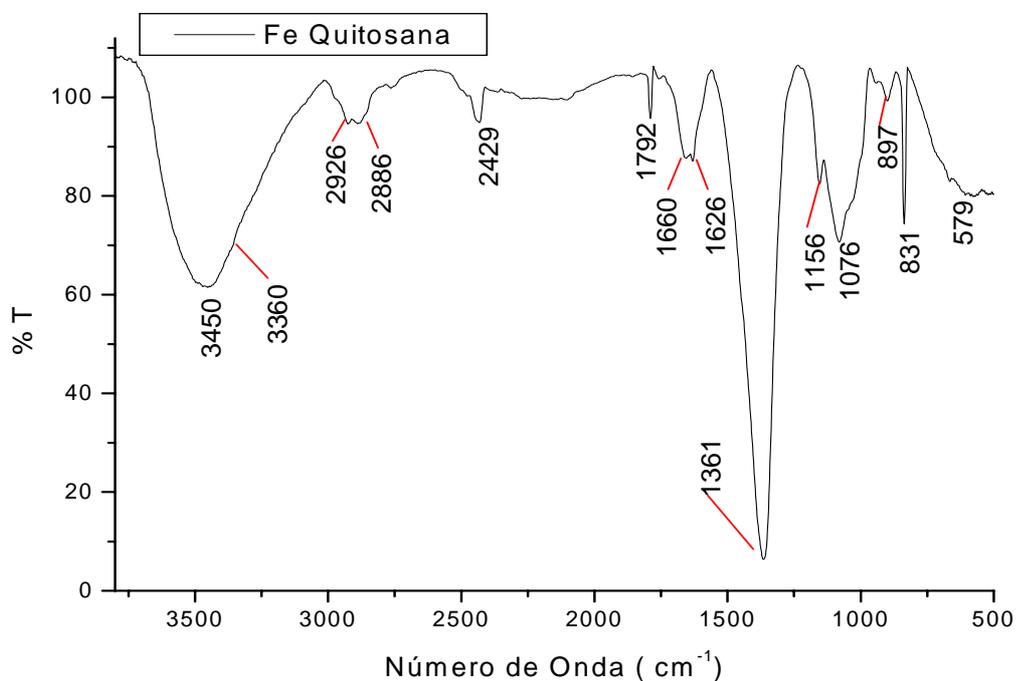
Anexo 9. Espectro de infravermelho para a carboximetilcelulose e o íon Cr^{III} em pH 3, em pastilha de KBr.



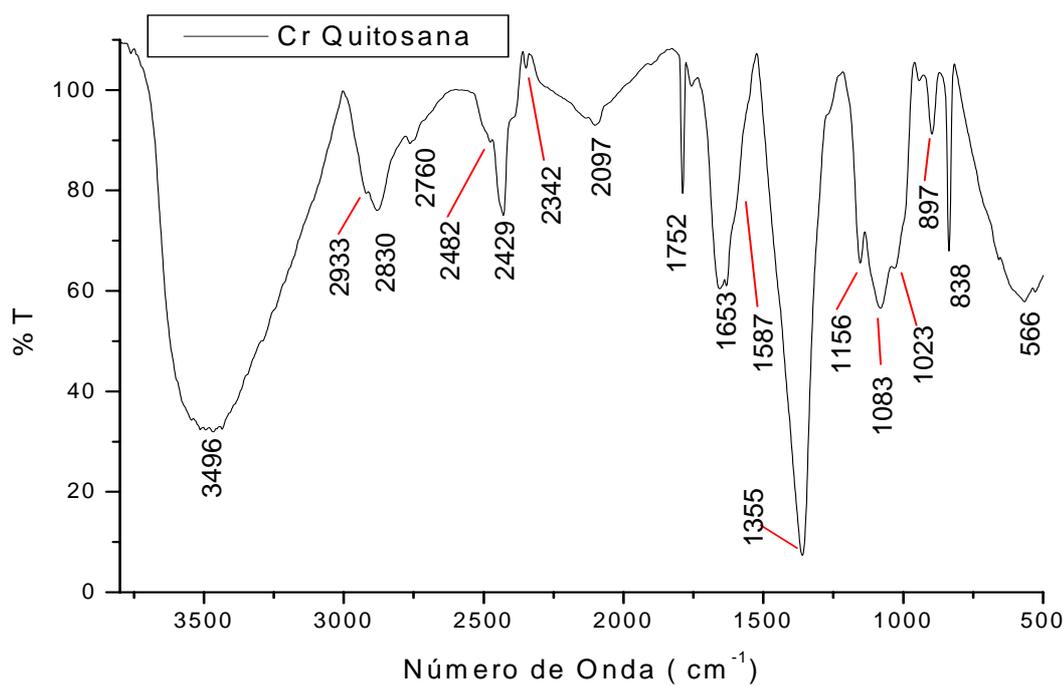
Anexo 10. Espectro de infravermelho para a carboximetilcelulose e o íon Ni^{II} em pH 3, em pastilha de KBr.



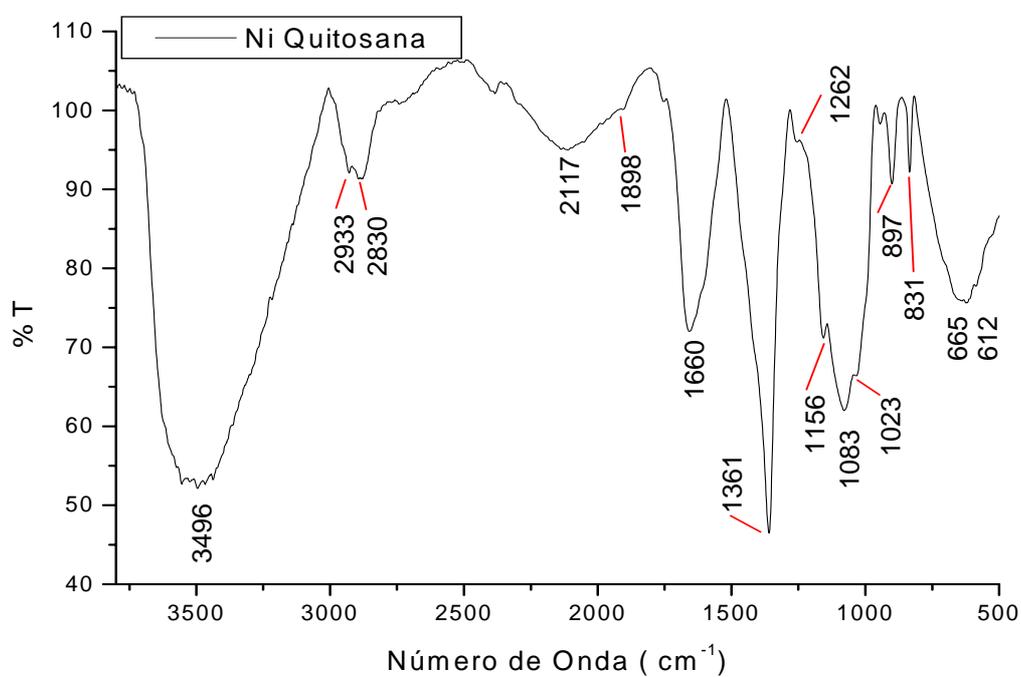
Anexo 11. Espectro de infravermelho para a carboximetilcelulose com o íon Mo^{VI} em pH 3, em pastilha de KBr.



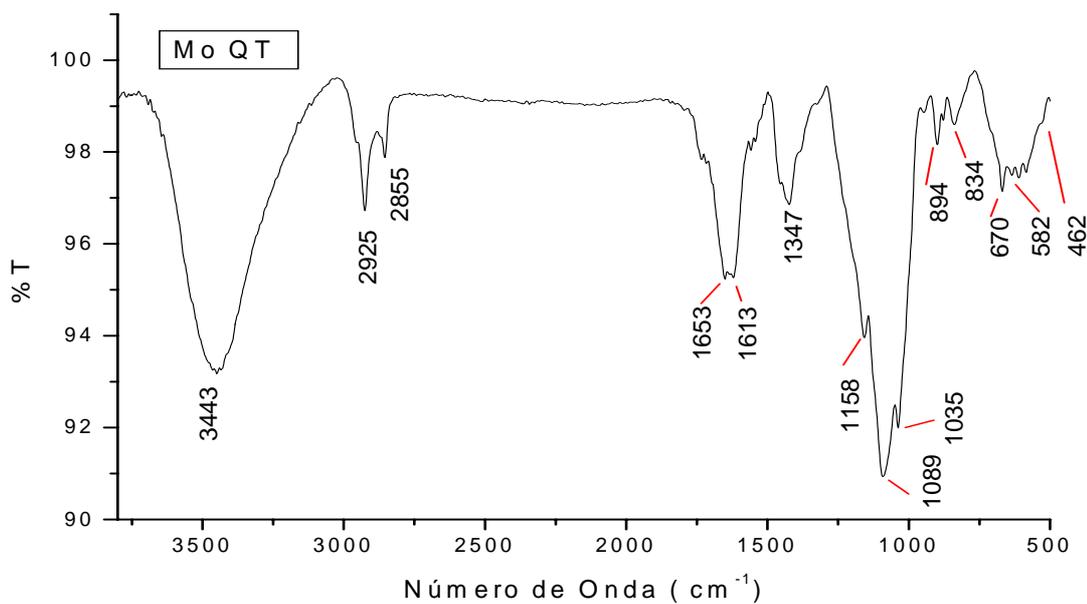
Anexo 12. Espectro de infravermelho para a quitosana e o íon Fe^{III} em pH 3, em pastilha de KBr.



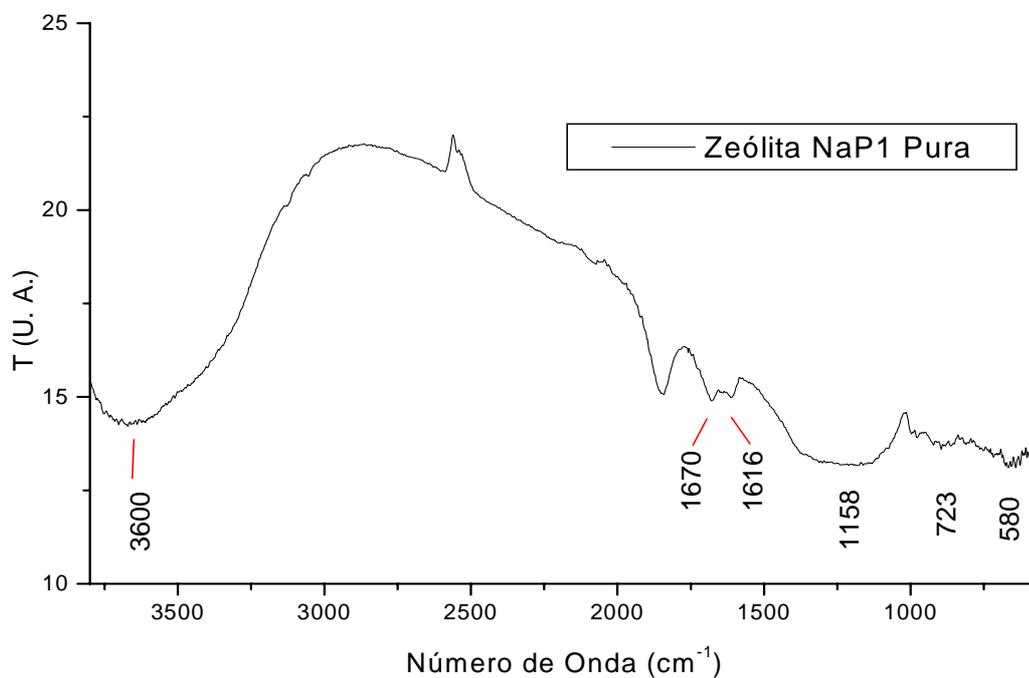
Anexo 13. Espectro de infravermelho para a quitosana e o íon Cr^{III} em pH 3, em pastilha de KBr.



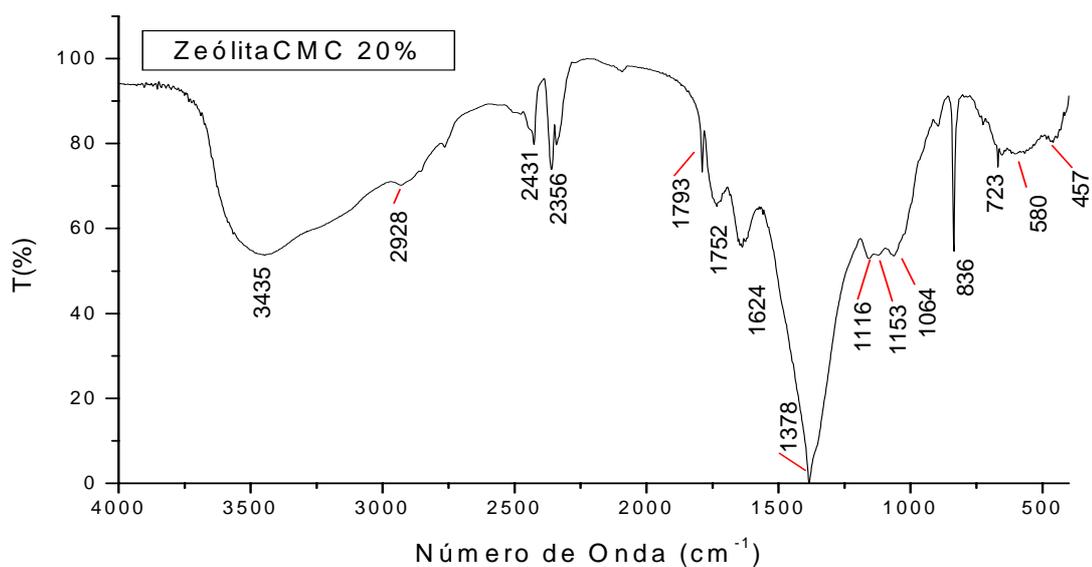
Anexo 14. Espectro de infravermelho para a quitosana e o íon Ni^{II} em pH 3, em pastilha de KBr.



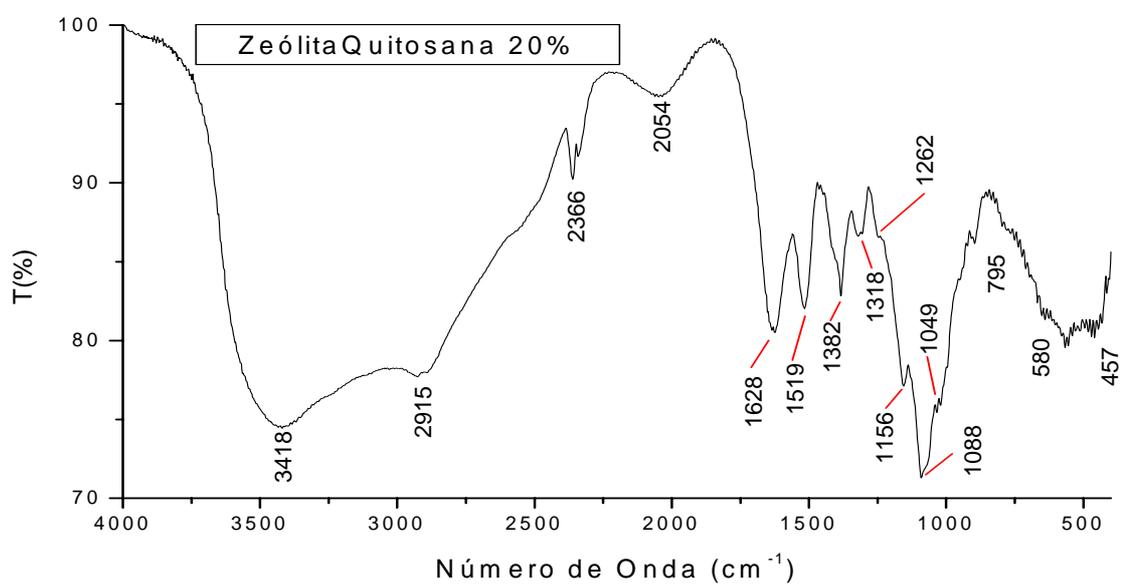
Anexo 15. Espectro de infravermelho para a quitosana com o íon Mo^{VI} em pH 3, em pastilha de KBr.



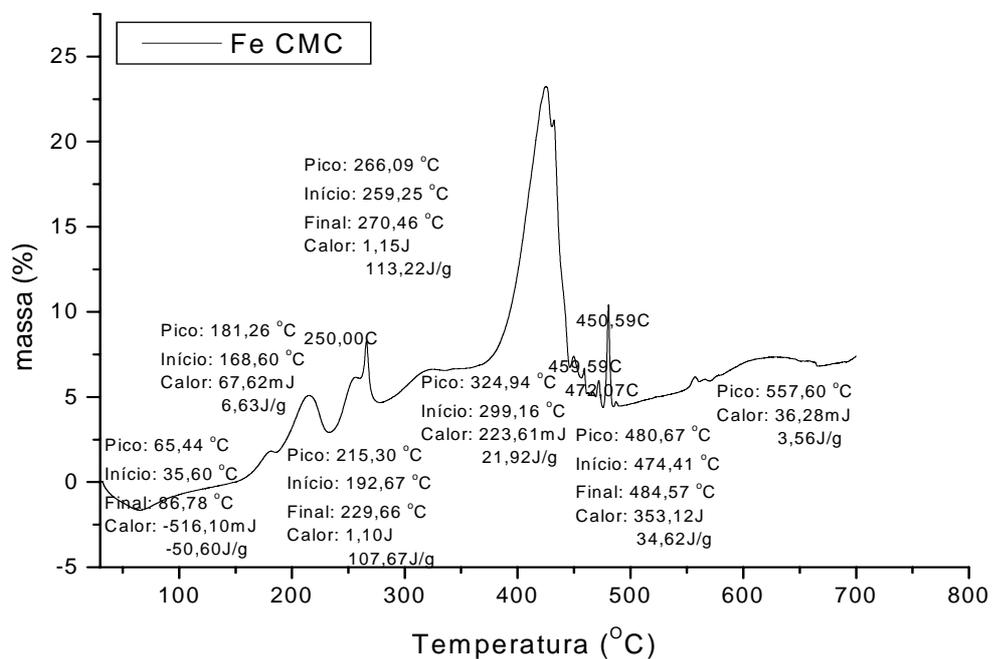
Anexo 16. Espectro de infravermelho para a zeólita NaP1 pura, em pastilha de KBr.



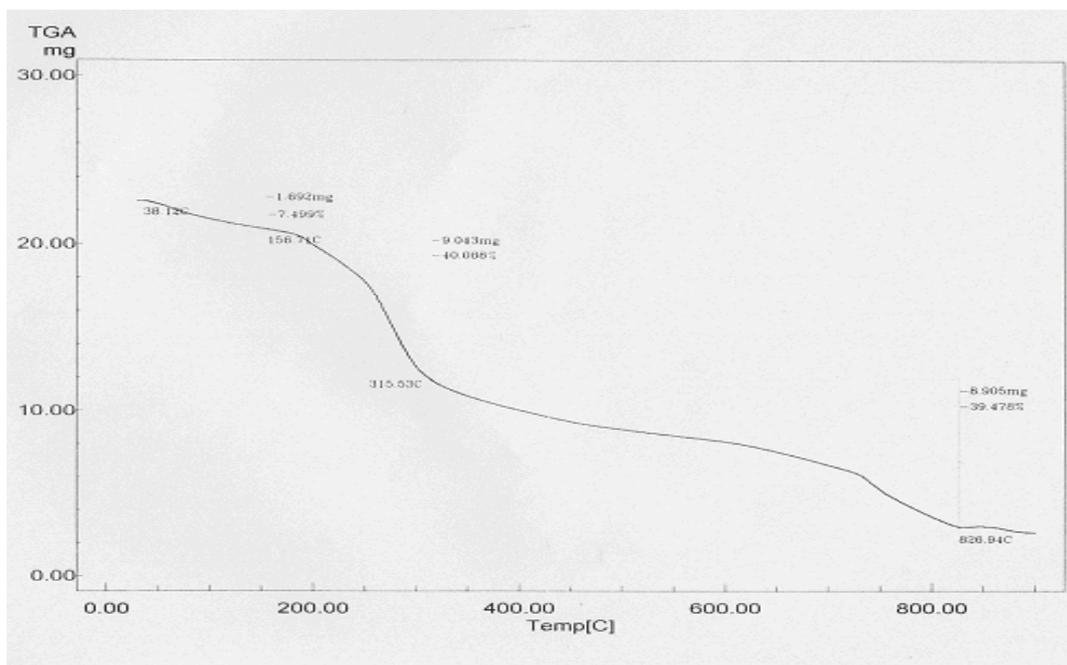
Anexo 17. Espectro de infravermelho para a carboximetilcelulose impregnada com zeólita NaP1 20% m/m, em pastilha de KBr.



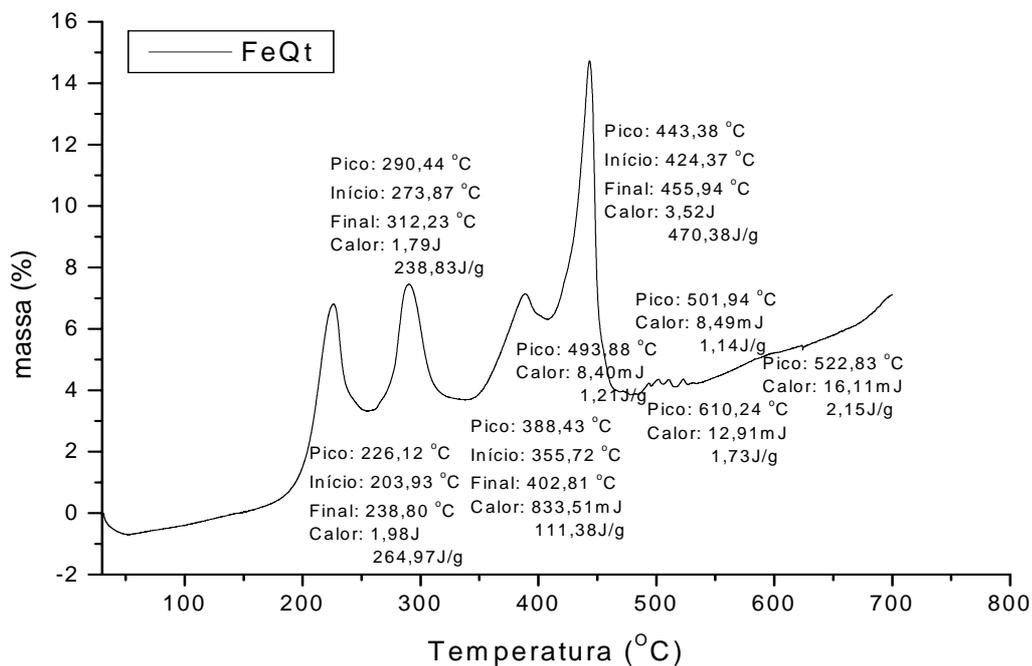
Anexo 18. Espectro de infravermelho para a quitosana impregnada com zeólita NaP1 20% m/m, em pastilha de KBr.



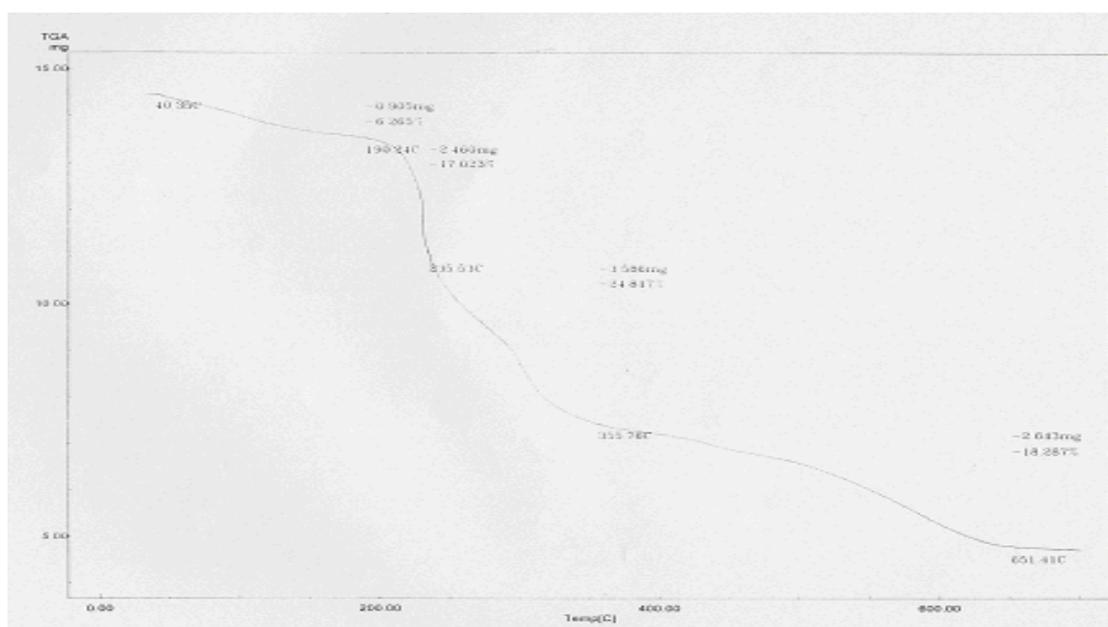
Anexo 19. Curvas de DSC para a carboximetilcelulose e o íon Fe^{III} , temperatura na faixa de 20 a 800 °C em pH 3.



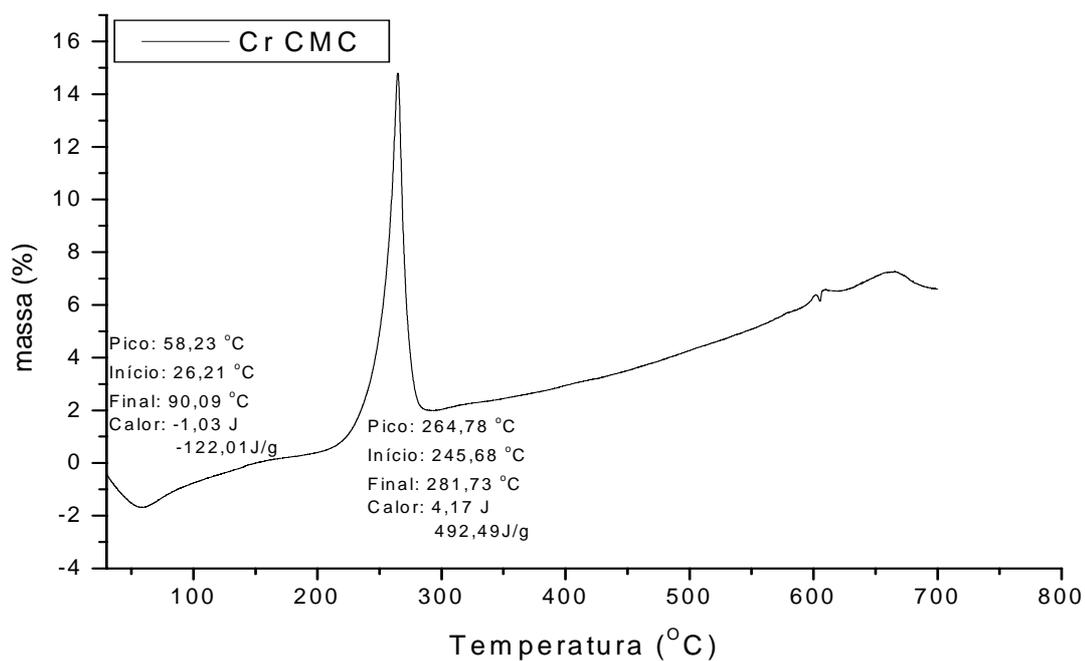
Anexo 20. Curvas de TGA para a carboximetilcelulose e o íon Fe^{III} , temperatura na faixa de 20 a 900 °C em pH 3.



Anexo 21. Curvas de DSC para a quitosana e o íon Fe^{III} , temperatura na faixa de 20 a 800 °C em pH 3.

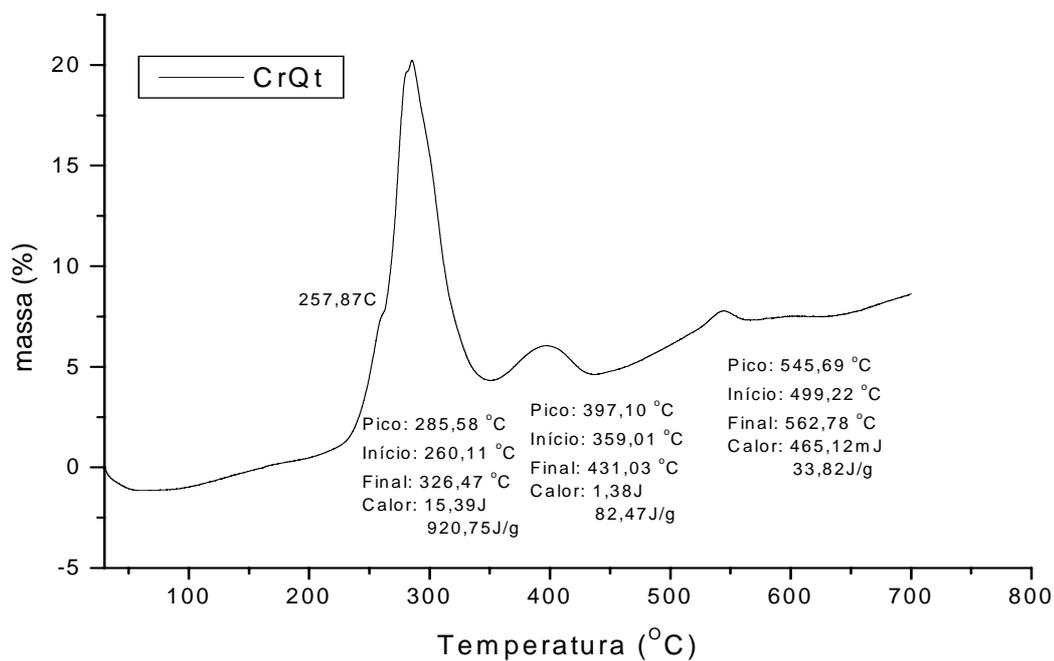


Anexo 22. Curvas de TGA para a quitosana e o íon Fe^{III} , temperatura na faixa de 20 a 900 °C em pH 3.

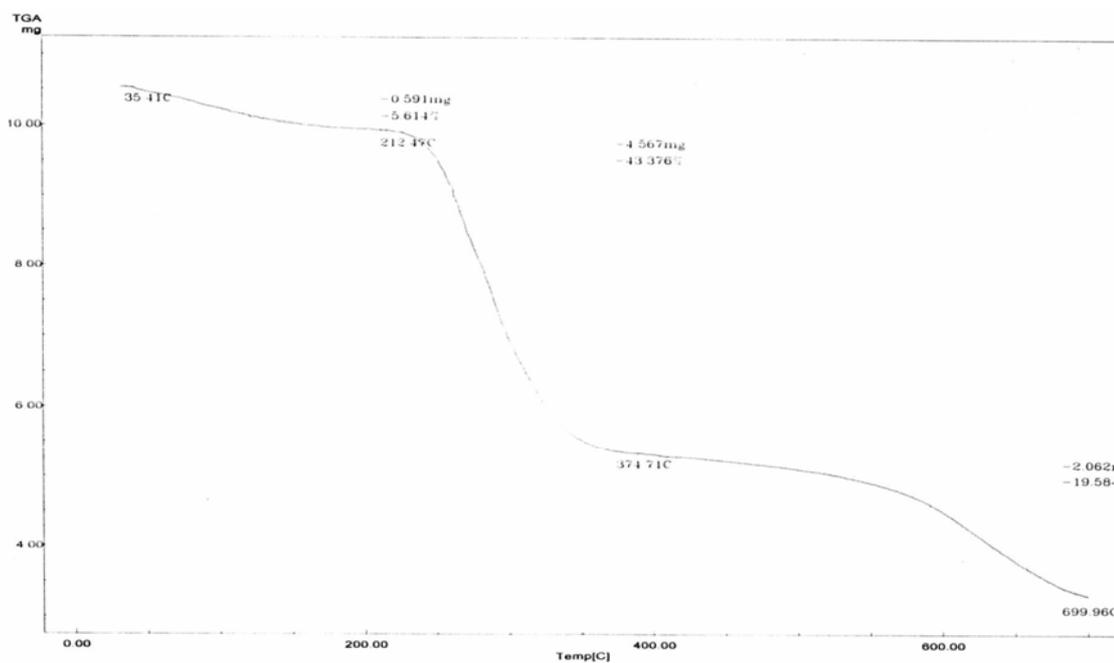


Anexo 23. Curvas de DSC para a carboximetilcelulose e o íon Cr^{III} , temperatura na faixa de 20 a 800 °C em pH 3.

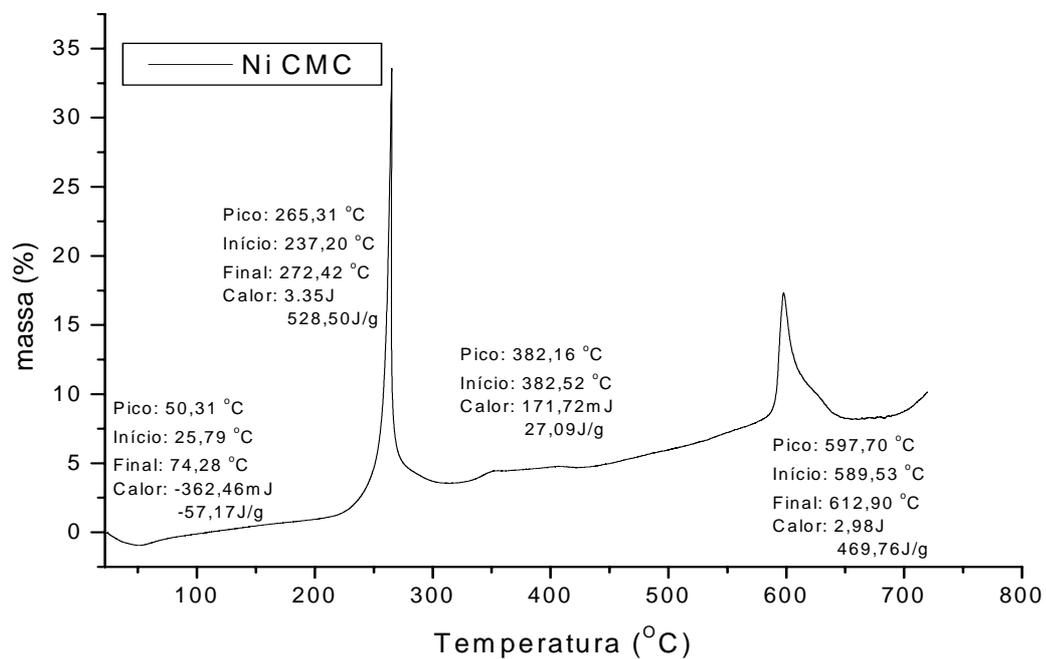
Anexo 24. Curvas de TGA para a carboximetilcelulose e o íon Cr^{III} , temperatura na faixa de 20 a 900 °C em pH 3.



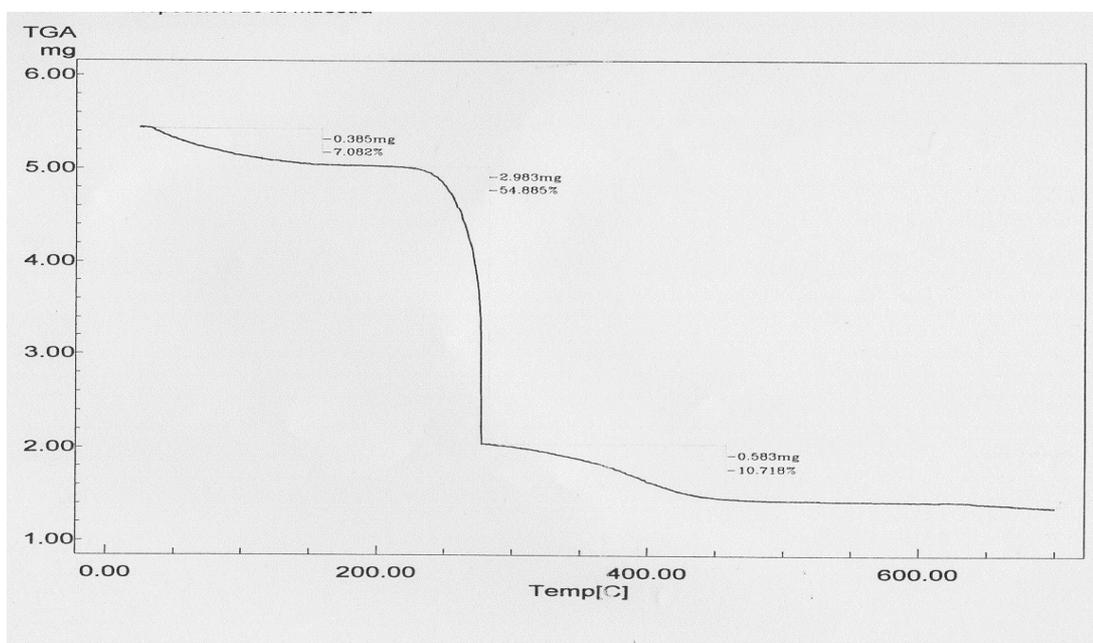
Anexo 25. Curvas de DSC para a quitosana e o íon Cr^{III} , temperatura na faixa de 20 a 800 °C em pH 3.



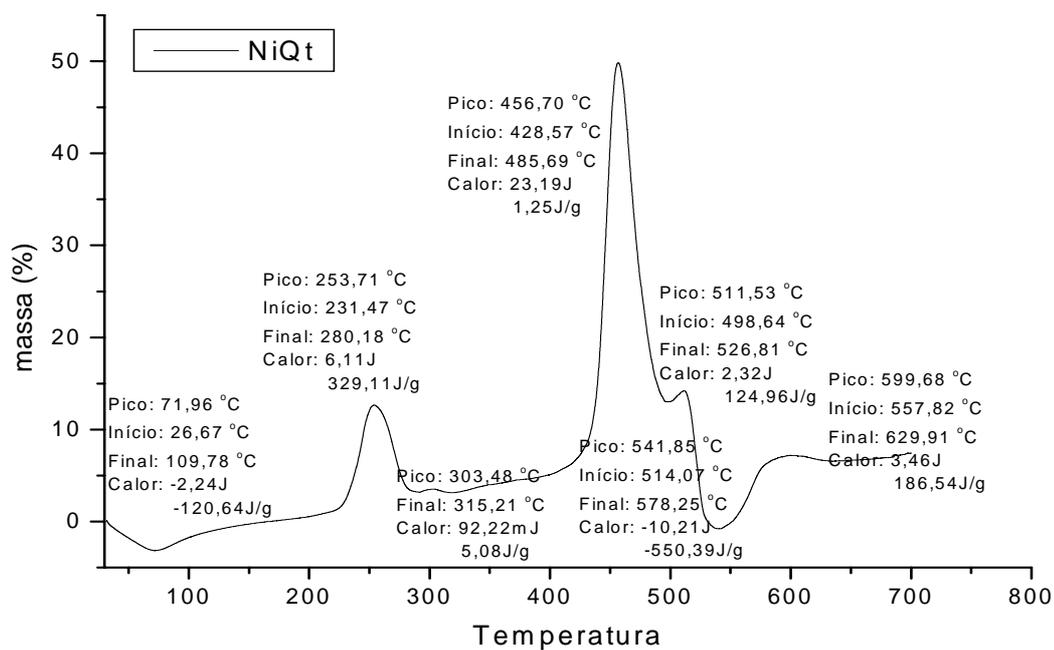
Anexo 26. Curvas de TGA para a quitosana e o íon Cr^{III} , temperatura na faixa de 20 a 900 °C em pH 3.



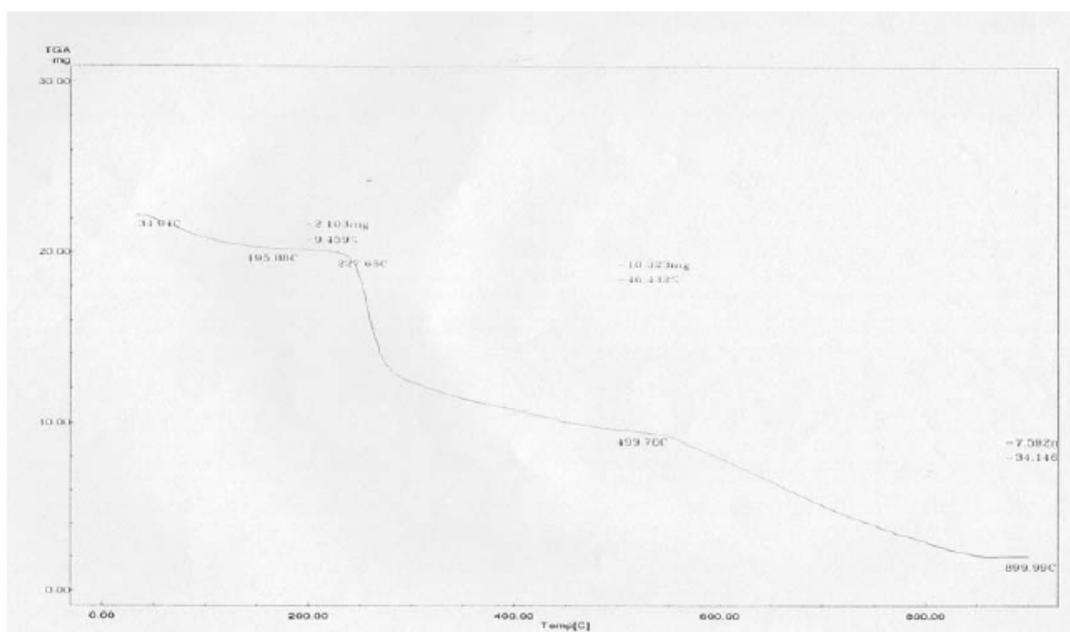
Anexo 27. Curvas de DSC para a carboximetilcelulose e o íon Ni^{II}, temperatura na faixa de 20 a 800 °C em pH 3.



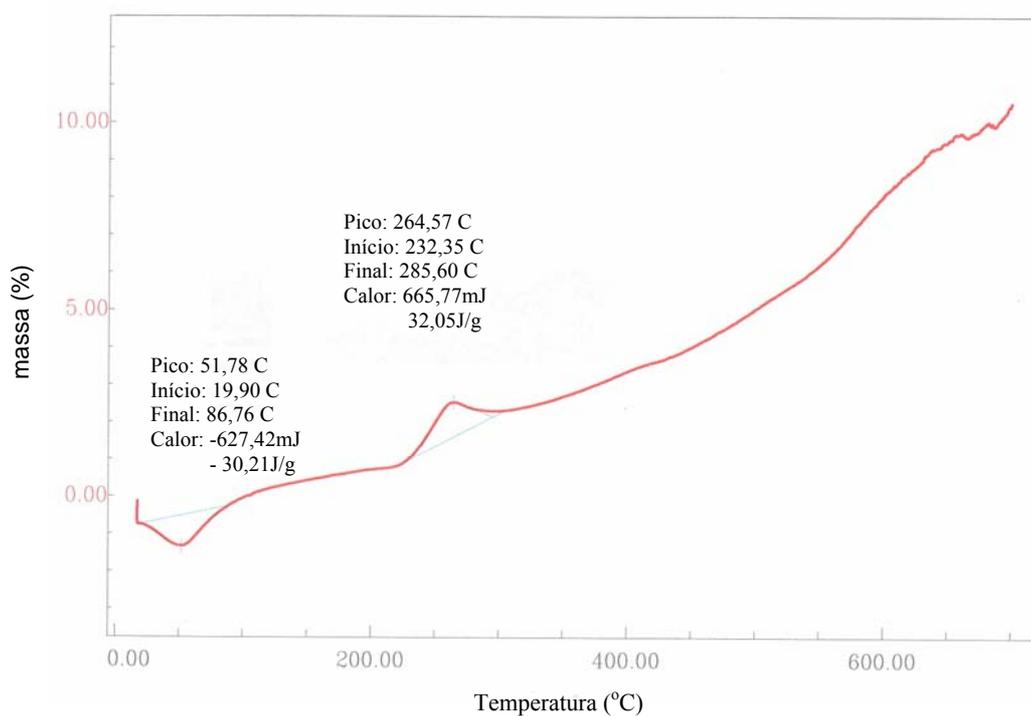
Anexo 28. Curvas de TGA para a carboximetilcelulose e o íon Ni^{II}, temperatura na faixa de 20 a 900 °C em pH 3.



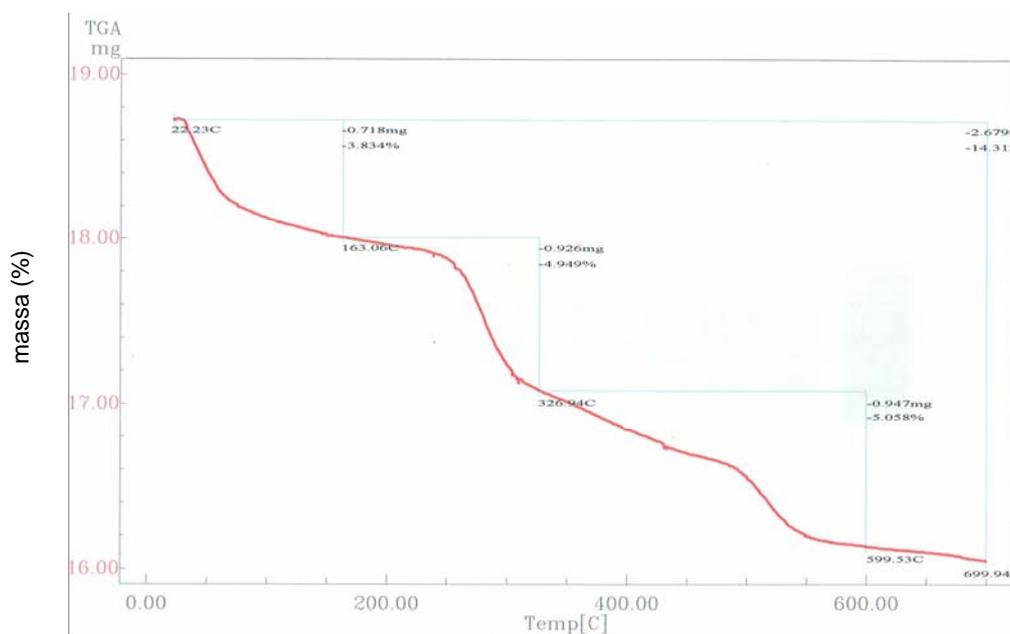
Anexo 29 . Curvas de DSC para a quitosana e o íon Ni^{II} , temperatura na faixa de 20 a 800 °C em pH 3.



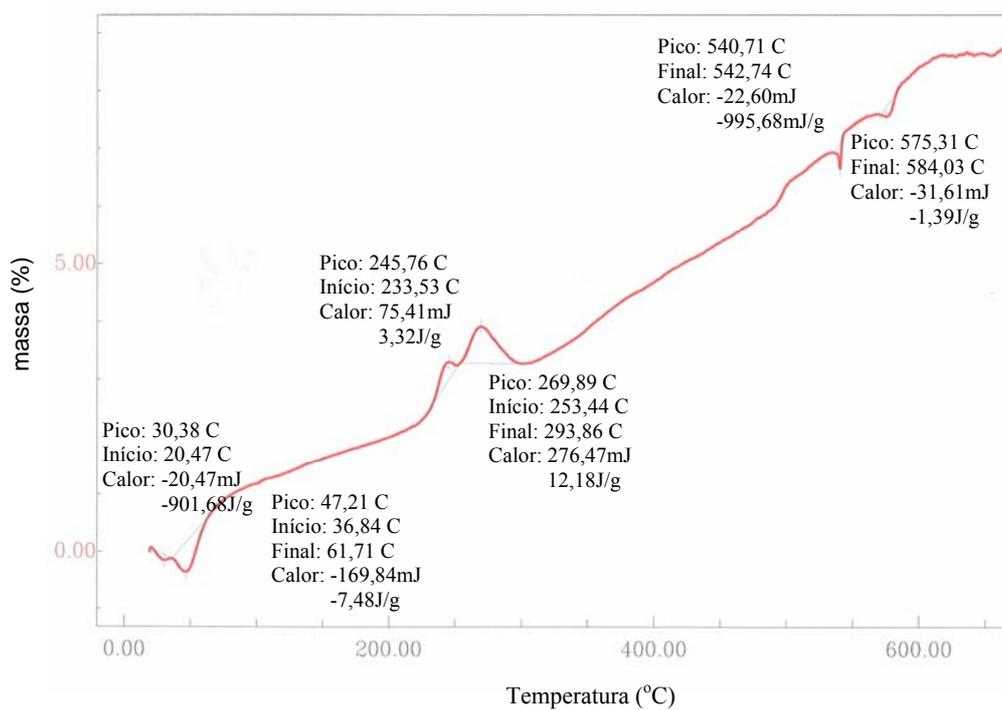
Anexo 30. Curvas de TGA para a quitosana e o íon Ni^{II} , temperatura na faixa de 20 a 900 °C em pH 3.



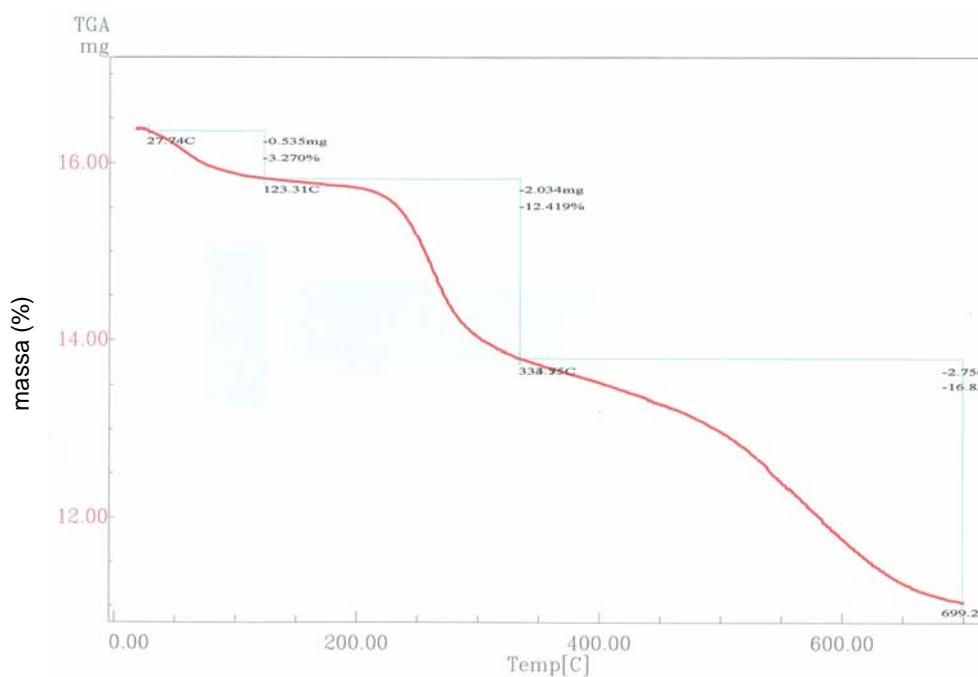
Anexo 31. Curvas de DSC para a carboximetilcelulose e o íon Mo^{VI} , temperatura na faixa de 20 a 700 °C em pH 3.



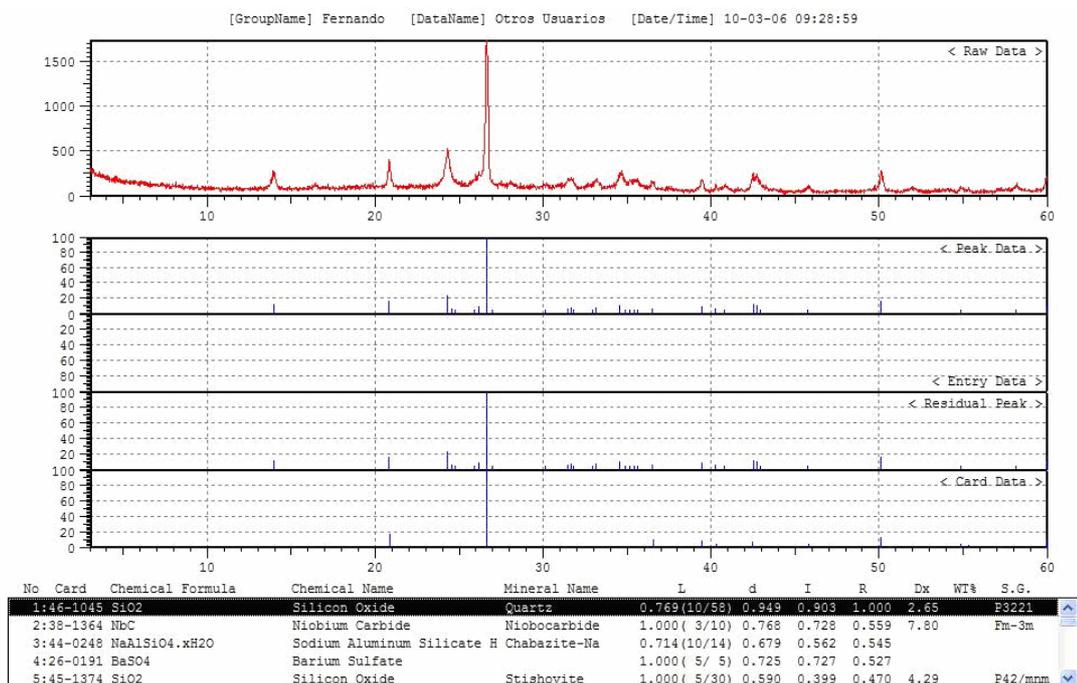
Anexo 32. Curvas de TG para a carboximetilcelulose e o íon Mo^{VI} , temperatura na faixa de 20 a 700 °C em pH 3.



Anexo 33. Curvas de DSC para a quitosana e o íon Mo^{VI} , temperatura na faixa de 20 a 700 °C em pH 3.



Anexo 34. Curvas de TG para a quitosana e o íon Mo^{VI} , temperatura na faixa de 20 a 700 °C em pH 3.



Anexo 35. Padrão de raios X para a zeólita NaP1 obtido da base de dados do equipamento Shimadzu XRD-6000 do Departamento de Química da UFPR [ficha 1:46-1045 do Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)].