CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI
KEVY PONTES ELIODÓRIO

AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DE CROMO EM QUITOSANA SUBMETIDA A TRATAMENTO COM LÍQUIDOS IÔNICOS

São Bernardo do Campo
2018

CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI
KEVY PONTES ELIODÓRIO

AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DE CROMO EM QUITOSANA SUBMETIDA A TRATAMENTO COM LÍQUIDOS IÔNICOS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Centro Universitário FEI para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Orientado pela Prof. Dr. Andreia de Araújo Morandim Giannetti.

São Bernardo do Campo
2018

Pontes Eliodório, Kevy.
Avaliação da adsorção de cromo em quitosana submetida a tratamento com líquidos iônicos / Kevy Pontes Eliodório. São Bernardo do Campo, 2018.
176 p. : il.

Dissertação - Centro Universitário FEI.
Orientadora: Prof.ª Dra. Andreia de Araújo Morandim Giannetti.

1. Cromo. 2. Tratamento de efluentes . 3. Quitosana. 4. Líquidos Iônicos. 5. Adsorção. I. de Araújo Morandim Giannetti, Andreia, orient. II. Título.

Elaborada pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica da FEI com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

centro universitário FEI

Mestrado

APRESENTAÇÃO DE DISSERTAÇÃO
ATA DA BANCA EXAMINADORA

Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia Química

PGQ-10

Aluno: Kevy Pontes Eliodório **Matrícula:** 416105-5

Título do Trabalho: Avaliação da adsorção de cromo em quitosana submetida a tratamento com líquidos iônicos.

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof.ª Dr.ª Andreia de Araújo Morandim Giannetti

Data da realização da defesa: 22/02/2018

ORIGINAL ASSINADA

Avaliação da Banca Examinadora:

São Bernardo do Campo, 22 / 02 / 2018.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA

Prof.ª Dr.ª Andreia de Araújo Morandim Giannetti Ass.: _____

Prof.ª Dr.ª Luz Consuelo Gonzalez Alonso Panzarini Ass.: _____

Prof.ª Dr.ª Suzana Maria Ratusznei Ass.: _____

A Banca Julgadora acima-assinada atribuiu ao aluno o seguinte resultado:

APROVADO ☒ REPROVADO ☐

VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO

APROVO A VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO EM QUE FORAM INCLUÍDAS AS RECOMENDAÇÕES DA BANCA EXAMINADORA

_____

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

_____

Prof. Dr. Ricardo Belchior Torres

Dedico este trabalho a todos aqueles que estiveram ao meu lado nos momentos de alegria e de dificuldade ao longo do mestrado e do desenvolvimento deste trabalho. Em especial aos meus pais, a minha namorada e aos meus amigos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço à professora Andreia de Araújo Morandim Giannetti, minha orientadora e amiga, sem a qual nada disso teria acontecido. Agradeço pelas horas empregadas, pelos conselhos, pela dedicação e, principalmente, por acreditar e investir tanto em mim.

Também, agradeço ao professor Gilberto José Pereira pela orientação e auxílio, ao LMA-IQ UNESP-Araraquara pela disponibilidade de utilização do microscópio eletrônico de varredura de alta resolução e à CAPES pela bolsa concedida e pela oportunidade de permitir que me dedicasse integralmente na realização deste trabalho.

Agradeço à comissão de bolsas da FEI, em especial, ao professor Ricardo Belchior Torres por acreditar em mim e à Paula Saviolli pela ajuda com este trabalho, pela amizade e pela dedicação.

Por último, agradeço à pessoa que entrou em minha vida durante o mestrado, que esteve ao meu lado, sendo mais importante do que ela mesmo possa imaginar. Obrigado por compartilhar tantas experiências boas, por estar presente nos momentos mais difíceis e por me dar forças a cada dia. Amo você.

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo estudar a modificação de quitosana com líquidos iônicos de baixo custo e seu emprego na adsorção de cromo hexavalente presente em efluentes. Além disso, foi verificada a influência da temperatura, do tempo de contato, do pH da solução, bem como a relação entre a concentração de cromo e a quantidade de adsorvente nos processos de adsorção deste metal pesado. Dessa forma, foram sintetizados e caracterizados via RMN os LIs acetato de *n*-butilamônio, acetato de *sec*-butilamônio e acetato de *terc*-butilamônio. Posteriormente, os mesmos foram empregados no tratamento da quitosana (Q), gerando três novos adsorventes (QN, QS e QT), que foram caracterizados por MEV, FTIR, BET, DR, DTP e DRX. As análises possibilitaram a verificação das alterações ocorridas na quitosana após o tratamento com os LIs, a qual pôde, então, ser aplicada na adsorção de cromo hexavalente. Nessa etapa, comparou-se a eficiência das quitosanas pura e tratada em processos de adsorção do íon metálico, sendo observado o aumento na capacidade de adsorção do material após o tratamento. As quitosanas tratadas foram submetidas a ensaios para a determinação das melhores condições para a adsorção, sendo verificada uma dosagem ideal de 2 $g.L^{-1}$, pH 3, temperatura de 20°C e tempo de contato de 120 minutos. Durante o ensaio de temperatura, ajustou-se os dados aos modelos de Freundlich e Langmuir, sendo verificadas capacidades de adsorção máximas de 142,05; 131,58 e 146,63 $mg.g^{-1}$ para QN, QS e QT, respectivamente. Ao investigar-se a termodinâmica, foi possível notar entalpias de adsorção negativas, caracterizando um processo exotérmico, favorecido pela redução de temperatura. O ajuste cinético foi realizado pelo modelo de Weber-Morris, sendo verificadas capacidade de adsorção de 89,50; 99,43 e 100,70 $mg.g^{-1}$ para QN, QS e QT. Comparado a outros adsorventes reportados, os três adsorventes apresentaram bom desempenho com um preparo relativamente simples, indicando possibilidade de aplicação industrial.

Palavras-chave: Cromo. Tratamento de efluentes. Quitosana. Líquidos iônicos. Adsorção

ABSTRACT

This study aimed at verifying the modification of chitosan with low-cost ionic liquids, and its use in the adsorption of hexavalent chromium present in the effluents. Additionally, we sought to analyze the influence of temperature, contact time, the solution's pH, as well as the relationship between the concentration of chromium and the amount of adsorbent in this heavy metal. Therefore, we synthesized *n*-butylammonium acetate, *sec*-butylammonium acetate, and *tert*-butylammonium acetate. Subsequently, these ILs were characterized through NMR. Afterwards, those chemicals were used in the processing of chitosan (Q), which generated three new adsorbents (QN, QS, and QT) that were characterized through SEM, FTIR, BET, RD, PSD, and XRD. The analyses enabled us to verify the activation of chitosan after the treatment with the ILs, which could then be used in the adsorption process of hexavalent chromium. In this step, we compared the efficiency of the pure and activated chitosans in metallic ion adsorption processes, with the increase in the adsorption capacity of the material after its treatment. Activated chitosans were submitted to adsorbent dosage tests to determine the best conditions for the adsorption, with an optimal dosage of 2 $g.L^{-1}$, pH 3, temperature of 20ºC, and contact time of 120 min. During the temperature test, data was adjusted to the Freundlich and Langmuir models, which enabled us to verify the maximum adsorption capacities of 142.05; 131.58 and 146.63 $mg.g^{-1}$ for QN, QS, and QT, respectively.Through the analysis of the thermodynamic parameters, negative enthalpy of adsorption was noticed, characterizing an exothermic process, which is favored by the reduction of temperature. The kinetic adjustment was carried out through the Weber-Morris model, enabling us to verify an adsorption capacity of 89.50, 99.43, and 100.70 $mg.g^{-1}$ for QN, QS, and QT. Compared to other adsorbents reported, the three adsorbents displayed good performance with relatively simple preparation, which pointed to the possibility of industrial application.

Keywords: Chromium. Wasterwater treatment. Chitosan. Ionic liquids. Adsorption.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Contaminação de água por metais pesados no rio Animas 21
Figura 2- Processo de adsorção e dessorção 35
Figura 3- Representação do processo de adsorção monocamada e multicamada...35
Figura 4 – Principais adsorventes de baixo custo em estudo 40
Figura 5-Tipos de isoterma de adsorção 42
Figura 6- Etapas controladoras da transferência de massa na fase sólida 47
Figura 7- Unidades de repetição presentes nos biopolímeros 54
Figura 8- Rota sintética de líquidos iônicos 58
Figura 9- Reação de obtenção do acetato de *sec*-butilamônio 59
Figura 10 – Mecanismo de interação entre a quitosana e o LI 64
Figura 11- Método da deconvolução de picos 73
Figura 12- Reação entre difenilcarbazida e cromo hexavalente.....76
Figura 13- Curva de calibração (Absorbância versus concentração) 77
Figura 14 - Acetato de *n*-butilamônio 82
Figura 15 - Acetato de *sec*-butilamônio 84
Figura 16 - Acetato do *terc*-butilamônio 85
Figura 17- Interação entre a quitosana e o liquido iônico 87
Figura 18-Mecanismo de adsorção de cromo hexavalente 88
Figura 19- Interação entre cadeias de quitosana antes e depois do tratamento 88
Figura 20-Espectro de FTIR da quitosana e adsorventes 89
Figura 21 – Micrografias (aumento de 5000x).....91
Figura 22 – Difratogramas da quitosana e tratada com os LIs 94
Figura 23 – Comparação dos adsorventes estudados 100
Figura 24 - Capacidade de adsorção versus Dosagem de adsorvente para QN 102
Figura 25 - Capacidade de adsorção versus Dosagem de adsorvente para QS 104
Figura 26 - Capacidade de adsorção versus Dosagem de adsorvente para QT.....105
Figura 27 - Variação da capacidade de adsorção em função do pH 107
Figura 28 – Isoterma de Freundlich para QN 111
Figura 29 - Isoterma de Freundlich para QS 113
Figura 30 - Isoterma de Freundlich para QT 114
Figura 31 - Isoterma de Langmuir para QN.....116
Figura 32 - Isoterma de Langmuir para QS 117

Figura 33 - Isoterma de Langmuir para QT 118
Figura 34 – Ajuste dos dados pelo modelo PPO para QN 124
Figura 35 - Ajuste dos dados pelo modelo PPO para QS 125
Figura 36 - Ajuste dos dados pelo modelo de PPO para QT 126
Figura 37 - Ajuste dos dados pelo modelo PSO para QN 127
Figura 38 - Ajuste dos dados pelo modelo de PSO para QS 128
Figura 39 - Ajuste dos dados pelo modelo de PSO para QT 128
Figura 40 – Ajuste dos dados pelo modelo cinético de WM para QN 130
Figura 41 - Ajuste dos dados pelo modelo cinético de WM para QS 131
Figura 42 - Ajuste dos dados pelo modelo cinético de WM para QT 131
Figura 43 – Comparação dos três modelos cinéticos para QN 133
Figura 44 - Comparação dos três modelos cinéticos para QS 134
Figura 45 - Comparação dos três modelos cinéticos para QT 134
Figura 46 - Espectro de RMN H^1 do ácido acético 156
Figura 47 - Espectro de RMN C^{13} do ácido acético 156
Figura 48 - Espectro de RMN H^1 do *n*-butilamina 157
Figura 49 - Espectro de RMN C^{13} do *n*-butilamina 157
Figura 50 - Espectro de RMN H^1 do *sec*-butilamina 158
Figura 51 - Espectro de RMN C^{13} do *sec*-butilamina 158
Figura 52 - Espectro de RMN H^1 do *terc*-butilamina 159
Figura 53 - Espectro de RMN C^{13} do terc-butil amina 159
Figura 54-Espectro de RMN H^1 referente ao LI acetato de *n*-butilamônio 160
Figura 55- Espectro ampliado de RMN H^1 referente ao acetato de *n*-butilamônio .. 160
Figura 56- Espectro de RMN C^{13} para o acetato de *n*-butilamônio 161
Figura 57 - Espectro de RMN H^1 do acetato de *sec*-butilamônio 161
Figura 58 - Espectro de RMN H^1 ampliado do acetato de *sec*butilamônio 162
Figura 59 - Espectro de RMN C^{13} do acetato de *sec*-butilamônio 162
Figura 60- Espectro de RMN H^1 de acetato de *terc*-butilamônio 163
Figura 61 - Espectro de RMN C^{13} do acetato de *terc*-butilamônio 163
Figura 62 – Micrografias (Aumento de 50 vezes) 165
Figura 63 - Micrografias (Aumento de 150 vezes) 166
Figura 64 - Micrografias (Aumento de 1500 vezes) 167
Figura 65 – Micrografias (Aumento de 20000 vezes) 168
Figura 66- Distribuições do tamanho de partícula 170

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Efeitos adversos do cromo aos seres vivos 28
Tabela 2- Principais adsorventes utilizados, preparo e suas aplicações.....39
Tabela 3- Espontaneidade de sistemas termodinâmicos 52
Tabela 4- Deslocamentos químicos referentes aos RMN ^{1}H e ^{13}C 83
Tabela 5- Deslocamentos químicos referentes ao RMN H^{1} e C^{13} 85
Tabela 6-Deslocamentos químicos referentes ao RMN H^{1} e RMN C^{13}.....86
Tabela 7- Aumentos relativos nos espectros FTIR.....90
Tabela 8- Índice de cristalinidade dos adsorventes.....94
Tabela 9 – Áreas superficiais para as quitosanas pura e tratadas com os LIs.....96
Tabela 10 – Densidades obtidas para cada material estudado.....97
Tabela 11 – Distribuição de tamanho de partículas 98
Tabela 12 – Capacidades de adsorção dos adsorventes.....100
Tabela 13- Dados experimentais ensaios de dosagem para QN 103
Tabela 14- Dados experimentais ensaios de dosagem para QS 103
Tabela 15- Dados experimentais ensaios de dosagem para QT.....104
Tabela 16- Dados experimentais ensaio de pH para QN 107
Tabela 17- Dados experimentais ensaio de pH para QS 108
Tabela 18- Dados experimentais ensaio de pH para QT 108
Tabela 19 – Parâmetros de Freundlich para QN.....111
Tabela 20 - Parâmetros de Freundlich para QS.....112
Tabela 21 - Parâmetros de Freundlich para QT 114
Tabela 22 - Parâmetros de Langmuir para QN 116
Tabela 23 - Parâmetros de Langmuir para QS.....117
Tabela 24 - Parâmetros de Langmuir para QT.....119
Tabela 25 – Parâmetros termodinâmicos.....120
Tabela 26 - Dados experimentais cinética QN 122
Tabela 27 - Dados experimentais cinética QS 122
Tabela 28 - Dados experimentais cinética QT.....123
Tabela 29 – Parâmetros do modelo de PSO.....127
Tabela 30 – Parâmetros do modelo cinético de Weber-Morris.....132
Tabela 31- Comparação nas condições ideais.....135
Tabela 32 – Comparação entre adsorventes 137

Tabela 33- Dados experimentais ensaios de dosagem Q 172
Tabela 34 - Dados experimentais para QN temperatura de 20 °C 172
Tabela 35 - Dados experimentais para QN temperatura de 25 °C 172
Tabela 36 - Dados experimentais para QN temperatura de 30 °C 173
Tabela 37 - Dados experimentais para QN temperatura de 35 °C 173
Tabela 38 - Dados experimentais para QS temperatura de 20 °C 173
Tabela 39 - Dados experimentais para QS temperatura de 25 °C 174
Tabela 40 - Dados experimentais para QS temperatura de 30 °C 174
Tabela 41 - Dados experimentais para QS temperatura de 35 °C 175
Tabela 42 - Dados experimentais para QT temperatura de 20 °C 175
Tabela 43 - Dados experimentais para QT temperatura de 25 °C 175
Tabela 44 - Dados experimentais para QT temperatura de 30 °C 176
Tabela 45 - Dados experimentais para QT temperatura de 35 °C 176

LISTA DE APÊNDICES

Apêndice A – Espectros de RMN obtidos para os LIs 155
Apêndice B – Micrografias 164
Apêndice C – Perfil de distribuição de tamanho de partícula 169
Apêndice D – Dados experimentais de adsorção 171

LISTA DE ABREVIAÇÕES

LI	Líquido iônico
Q	Quitosana
QN	Quitosana tratada com acetato de *n*-butilamônio
QS	Quitosana tratada com acetato de *sec*-butilamônio
QT	Quitosana tratada com acetato de *terc*-butilamônio
RMN	Ressonância magnética nuclear
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
IR	Infravermelho
Cr (VI)	Cromo hexavalente
Cr (III)	Cromo trivalente
PPM	Parte por milhão ($mg.L^{-1}$)
MM	Massa molar
IC	Índice de cristalinidade
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier
DTP	Distribuição do tamanho de partícula
DR	Densidade real
DRX	Difração de raios-X
CQLI	Compósito de quitosana/Líquido iônico/ óxido de grafeno magnético
QNba	Quitosana grafitizada com *n*-butilacrilato
QMMF	Quitosana/montmorillonita-Fe_3O_4 magnética
MQFe	Hidrogel magnético quitosana-ferro (III)
QNp	Nano particulas de quitosana/Cloisite 10ª
Qγ-F	Leito de quitosana -γ-Fe_2O_3
PSO	Modelo cinético de pseudo segunda ordem
PPO	Modelo cinético de pseudo primeira ordem
WM	Modelo cinético de Weber-Morris

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 16
2 OBJETIVOS 18
2.1 OBJETIVO GERAL 18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 20
3.1 CONTAMINAÇÃO DE EFLUENTES 20
3.1.1 Contaminação de efluentes com metais pesados 22
3.2 CONTAMINAÇÃO COM CROMO HEXAVALENTE 24
3.2.1 Efeitos nocivos à saúde 27
3.3 TRATAMENTO DE EFLUENTES 29
3.3.1 Técnicas utilizadas no tratamento de efluentes 29
3.4 O PROCESSO DE ADSORÇÃO 33
3.4.1 Adsorventes 37
3.4.2 Isotermas de adsorção 40
3.4.2.1 Isoterma de Langmuir 43
3.4.2.2 Isoterma de Freundlich 45
3.4.3 Cinética de adsorção 47
3.4.3.1 Modelos cinéticos lineares 49
3.4.3.2 Modelo intrapartícula 50
3.4.4 Termodinâmica de adsorção 51
3.5 QUITOSANA 53
3.6 LÍQUIDOS IÔNICOS 56
3.6.1 Definição 57
3.6.2 Processos de obtenção 58
3.6.3 Aplicação de líquidos iônicos 59
3.7 TRATAMENTO DA QUITOSANA PARA APLICAÇÃO EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO 61
4 MATERIAIS E MÉTODOS 66
4.1 MATERIAIS 66
4.2 EQUIPAMENTOS 66
4.3 MÉTODOS 67
4.3.1 Obtenção e caracterização dos líquidos iônicos 67

4.3.2 Tratamento da quitosana com os líquidos iônicos via ultrassom 68
4.3.3 Caracterização da quitosana pura e tratada com LIs 70
4.3.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho 70
4.3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FEG-MEV) 71
4.3.3.3 Análise via Difração de Raios X 72
4.3.3.4 Análise de área superficial 73
4.3.3.5 Determinação de densidade real 74
4.3.3.6 Distribuição do tamanho de partícula 75
4.3.4 Processo de adsorção de cromo hexavalente 75
4.3.4.1 Determinação da concentração de cromo hexavalente 76
4.3.4.1.1 Preparo das soluções de cromo hexavalente 77
4.3.4.1.2 Método colorimétrico da Difenilcarbazida 78
4.3.4.2 Estudo da capacidade de adsorção 79
4.3.4.3 Estudo do efeito da dosagem de adsorvente (D_O) 79
4.3.4.4 Efeito do pH 80
4.3.4.5 Isotermas de adsorção e termodinâmica 80
4.3.4.6 Estudo da cinética de adsorção 81
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES 82
5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS 82
5.2 CARACTERIZAÇÃO DA QUITOSANA PURA E TRATADA COM OS LIS ... 86
5.2.1 Espectroscopia de Infravermelho 89
5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução 91
5.2.3 Índice de Cristalinidade 93
5.2.4 Área superficial 95
5.2.5 Densidade real 96
5.2.6 Distribuição do tamanho de partícula 98
5.3 AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE EM QUITOSANA PURA E TRATADA COM DIFERENTES LIS 99
5.3.1 Comparação da adsorção da quitosana pura e tratada com os LIs 99
5.3.2 Efeito da dosagem de adsorvente 101
5.3.3 Efeito do pH 106
5.3.4 Isotermas de adsorção 109
5.3.4.1 Isoterma de Freundlich 110
5.3.4.2 Isoterma de Langmuir 115

5.3.5 Termodinâmica de adsorção 119
5.3.6 Cinética de adsorção 121
5.3.6.1 Cinética de pseudo primeira ordem 123
5.3.6.2 Cinética de pseudo segunda ordem 126
5.3.6.3 Modelo cinético de Weber-Morris 129
5.3.6.4 Comparação dos modelos cinéticos 133
5.3.7 Comparação do tratamento nas condições ideais 135
5.4 COMPARAÇÃO ENTRE ADSORVENTES 136
6 CONCLUSÕES 138
REFERÊNCIAS 139

1 INTRODUÇÃO

A atividade industrial, que avançou substancialmente a partir do século XX, levou a uma transformação econômica e social significativa. Mudanças dramáticas na estrutura das cidades ocorreram enquanto a tecnologia e a ciência se desenvolviam rapidamente, criando o sistema fabril e a produção em grande escala. Com tudo isso, mais um efeito surgiu: a poluição gerada pelos efluentes industriais, sendo a água um dos recursos mais afetados.

Desta maneira, a preservação e a recuperação da mesma, tornou-se um assunto de preocupação mundial nos últimos anos, principalmente, em virtude da necessidade crescente de distribuição de água de qualidade e da escassez deste recurso pela ação do homem (IHSANULLAH et al., 2016).

Essa preocupação atual de diversos setores com o despejo, tratamento e o destino de seus resíduos industriais se mostra ainda maior quando existem metais pesados nestes efluentes, pois muitos deles, como cobre, níquel, cromo, arsênio, chumbo, mercúrio, cádmio, entre outros, apresentam potencial carcinogênico, toxicidade elevada, alta solubilidade em água e não são biodegradáveis, mesmo em concentrações não muito elevadas (IHSANULLAH et al., 2016, SRIVASTAVA; MAJUMDER, 2008).

Neste cenário, um dos metais pesados mais preocupantes é o cromo que, em seu estado hexavalente, é reportado como altamente tóxico e suspeito de causar diversas doenças, como dermatites, falência de rim, irregularidades no fígado e no sistema gástrico, câncer de pulmão, mutagênese e, até mesmo, morte (GORE et al. 2016).

Dessa forma, devido aos sérios riscos à saúde humana, fauna e flora, torna-se necessária a remoção do mesmo até limites estabelecidos por órgãos regulamentadores, uma vez que sua bioacumulação gera problemas graves e até mesmo pequenos traços destes poluentes resultam em volumes enormes de material danoso ao ambiente (SALEH; GUPTA, 2014; ZHANG; ZENG; CHENG, 2016).

Por essa razão, atualmente diversos métodos mecânicos, físicos, químicos e biológicos vêm sendo empregados para o tratamento de efluentes contendo metais pesados. Entre eles, os mais utilizados são: a floculação, oxidação/redução, degradação fotocatalítica, troca iônica, coprecipitação, biossorção, osmose reversa e

adsorção. Esta última se destaca por causa da fácil operação, alta eficiência, flexibilidade, baixo custo, além do fato de outras técnicas não conseguirem reduzir as concentrações dos metais abaixo de 100 ppm e produzirem lama química (ELIODORIO et al., 2017; LI et al., 2015).

No processo de adsorção, várias matrizes adsorventes podem ser utilizadas para a remoção dos metais pesados, porém, os adsorventes mais utilizados hoje em dia apresentam elevado custo e baixa seletividade a determinadas espécies químicas. Desta forma, o desenvolvimento de pesquisas de novos materiais que apresentem eficiência na adsorção vem aumentando a cada dia (ZHANG; ZENG; CHENG, 2016).

Dentre os materiais com este potencial, sabe-se que os polissacarídeos são eficazes na adsorção de metais pesados por causa da presença de grupos funcionais reativos como: amino, hidroxilas, carboxilas e sulfidrila, que são responsáveis pela interação entre contaminante e adsorvente, fazendo com que as moléculas, as quais se deseja retirar, fiquem retidas na superfície do material.

Nesta categoria, a quitosana se destaca pelo seu custo reduzido e abundância. Deste modo, vários estudos reportaram formas de aumentar sua capacidade de adsorção por meio de tratamentos para modificação de sua cadeia, como, por exemplo, a realização de tratamentos com líquidos iônicos (KUMAR et al. 2012), “crosslinking” (KAHU et al., 2016), produção de compósitos (LI et al., 2014), entre outros.

Sendo assim, o desenvolvimento do presente trabalho corrobora com essas pesquisas, uma vez que teve como objetivo principal a avaliação da aplicação de novos adsorventes obtidos a partir da modificação da cadeia da quitosana com líquidos iônicos na remoção de cromo hexavalente, sendo determinadas as melhores condições de adsorção pela avaliação da dosagem de adsorvente, pH da solução contendo cromo hexavalente, temperatura de adsorção e cinética, visando sua aplicação prática na indústria.

2 OBJETIVOS

Levando-se em consideração a crescente preocupação mundial referente às questões ambientais e à decorrente busca de novos materiais eficientes aplicados no tratamento de efluentes contendo metais pesados, o objetivo geral e os objetivos específicos do presente trabalho estão descritos nos itens 2.1 e 2.2.

2.1 OBJETIVO GERAL

Este estudo teve como objetivo geral a modificação da quitosana com três diferentes líquidos iônicos (acetato de *n*-butilamônio, acetato de *sec*-butilamônio e acetato de *terc*-butilamônio) e a verificação de sua eficiência no processo de adsorção de cromo hexavalente.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

A partir do objetivo geral do trabalho, destacam-se como objetivos específicos:

a) síntese e caracterização dos líquidos iônicos: acetato de *n*-butilamônio, acetato de *sec*-butilamônio e acetato de *terc*-butilamônio;
b) Obtenção dos adsorventes pelo tratamento da quitosana com os LIs sintetizados;
c) caracterização da quitosana pura e submetida ao tratamento com os líquidos iônicos;
d) comparação da capacidade de adsorção da quitosana pura com a quitosana submetida a tratamento;
e) determinação das quantidades ideais de adsorvente por litro de solução de cromo hexavalente;
f) determinação de pH ideal para o processo de adsorção de cromo hexavalente;
g) determinação das isotermas de equilíbrio de adsorção de cromo hexavalente, seguido pelo ajuste destes dados aos principais modelos de representação;

h) determinação dos parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção de cromo em quitosana tratada: Entalpia, Energia Livre de Gibss e Entropia;

i) determinação do tempo de contato ideal e da cinética de adsorção do cromo hexavalente e ajuste a modelos de pseudo primeira ordem, de pseudo segunda ordem e Weber-Morris.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As novas formas de produção industrial promoveram diversos aspectos positivos à sociedade, como a melhora da qualidade de vida, empregabilidade e renda. Entretanto, a poluição ambiental gerada pelas indústrias, principalmente da água, e a falta de materiais e métodos adequados ao seu tratamento se tornaram problemas de ordem mundial nos últimos anos.

Dessa forma, as próximas seções visam elucidar o leitor sobre questões como: a contaminação de efluentes pela indústria, em especial, do cromo hexavalente; os problemas gerados pela contaminação ambiental de cromo; os principais métodos de tratamento de efluentes e as técnicas utilizadas no tratamento de metais pesados. Um foco maior foi dado ao processo de adsorção e às principais variáveis de estudo no desenvolvimento de novos materiais adsorventes, bem como as principais pesquisas relacionadas a este tema.

3.1 CONTAMINAÇÃO DE EFLUENTES

O desenvolvimento industrial e tecnológico, principalmente proveniente do século XX, fez com que aumentasse a capacidade produtiva da sociedade, gerando empregos, renda e uma qualidade de vida maior à população (ZAMBON, 2003).

Apenas no Brasil, dados do IBGE apontam que a industrialização fez com que a participação industrial no produto interno bruto (PIB) passasse de 12%, no início do século XX, a 34%, na década de 1970.

Da mesma forma, a população urbana brasileira saltou de 31,2%, para 67,6% entre os anos de 1940 e 1980, fazendo com que a demanda por saneamento básico e por distribuição de água de qualidade, itens primários na garantia da qualidade de vida, aumentasse cada vez mais (IBGE, 2003).

Entretanto, entre os maiores aspectos negativos deste crescimento industrial, destaca-se fortemente a poluição ocasionada pelos efluentes industriais contendo componentes orgânicos e inorgânicos.

Neste cenário, a água vem sendo um dos recursos mais comprometidos, questão que tem chamado a atenção de nações de todo o mundo nas últimas décadas (CAROLIN et al., 2017; IHSANULLAH et al., 2016).

Neste contexto, em virtude da necessidade permanente de distribuição de água de qualidade e sua consequente escassez em diversas regiões do mundo, a poluição deste recurso deixa de ser apenas uma questão ambiental e passa a ter uma importância econômica, social e política (REDDY; LEE, 2013).

Destaca-se também que essa preocupação com a contaminação da água surge, especialmente, como consequência da quantidade e diversidade de poluentes que são despejados no ambiente, uma vez que pequenos traços de alguns deles podem gerar grandes volumes de água contaminada e riscos ao meio ambiente e aos seres vivos.

Neste sentido, um exemplo pode ser evidenciado nos EUA no ano de 2015, em que, o derramamento de resíduos contendo arsênio e outros metais pesados de uma mina de ouro no rio Animas, no Colorado, deixou a água do mesmo com uma coloração alaranjada (Figura 1). Além da alterção da cor, que se estendeu por mais de 100 quilômetros, a contaminação gerou riscos sérios e irreversíveis à vida marinha e ao meio ambiente, como a morte de peixes e outros animais.

Figura 1- Contaminação de água por metais pesados no rio Animas

Fonte: Mcbride, 2015.

Outras ocorrências recentes podem ser citadas, como a contaminação da bacia do Rio Doce por metais pesados após o rompimento da barragem de Fundão no município de Mariana, em Minas Gerais. Ocorrido em 2015, o desmoronamento

da estrutura da empresa Samarco provocou a liberação de cerca de 40 bilhões de litros de resíduos de mineração ao ambiente.

Um estudo realizado na Universidade Estadual de Feira de Santana (UEFS) indicou que o acidente atingiu animais e o meio ambiente com níveis elevados de metais pesados ao longo da bacia do Rio Doce.

A pesquisa também indicou que a contaminação, gerada pelos resíduos de mineração, apresentava quantidades elevadas de contaminantes, em especial os metais pesados, que geram diversos problemas à saúde humana e ambiente (BASSO, 2017).

Descartes, como os observados no rio Animas e no rio Doce, bem como aqueles que contêm resíduos biodegradáveis ou químicos com elevada toxicidade (nitratos, fosfatos, calor, sedimentos, compostos radioativos, corantes, entre outros) são exemplos de efluentes de diversas indústrias, como a de metalurgia, de mineração e pigmentos etc. Uma vez que os poluentes presentes nestes despejos serão destinados ao meio ambiente, eles devem ser controlados ou tratados adequadamente, sendo a remediação prévia destes a única solução para diminuir o impacto ambiental (UDDIN, 2017; ZHANG; ZENG; CHENG, 2016).

Neste sentido, dentre todos esses poluentes existentes, o tratamento é ainda mais importante quando é verificada a presença de metais pesados na composição do conteúdo a ser descartado uma vez que, diferentemente de muitos contaminantes orgânicos, os mesmos não são biodegradáveis e tendem a se acumular nos organismos vivos (AHMED; AHMARUZZAMAN, 2016).

Assim, devido à alta toxicidade e bioacumulação dos contaminantes, novas pesquisas têm focado no desenvolvimento de alternativas mais sustentáveis, eficientes e econômicas para enquadrar os efluentes industriais nos limites estabelecidos e assegurar que os danos ao meio ambiente gerados por eles sejam os menores possíveis.

3.1.1 Contaminação de efluentes com metais pesados

Os metais pesados são, geralmente, elementos com densidade maior que 5 $g.cm^{-3}$ e peso atômico entre 63,5 e 200,6 $g.mol^{-1}$, sendo a maioria deles conhecida por seu potencial carcinogênico e toxicidade elevada, mesmo em baixas concentrações (CAROLIN et al., 2017).

Dentre os metais pesados mais comuns, destacam-se o cobre, alumínio, níquel, cromo, chumbo, mercúrio, cádmio, prata, titânio, vanádio, que apresentam características próprias e toxicidades diferentes e podem ser encontrados na forma de íon em diversos estados oxidativos, tornando-os altamente perigosos quando presentes como contaminantes industriais (IHSANULLAH et al., 2016; SRIVASTAVA; MAJUMDER, 2008).

Mesmo ocorrendo de forma natural, a contaminação ambiental por essas espécies é gerada, principalmente, por atividades antropogênicas, sendo oriunda de diferentes indústrias, como as de fertilizantes, pesticidas, revestimento de metais, metalurgia, mineração, têxtil, corantes, tintas, impressão, fotografia, papel e petróleo (AHMED; AHMARUZZAMAN, 2016; CAROLIN et al., 2017).

Além dos exemplos citados, destaca-se, também, no Brasil, a indústria de curtumes, terceira maior produtora mundial de couro e responsável pela produção de grandes volumes de efluentes contendo metais pesados. Entre eles, principalmente, é utilizado o cromo em seu estado oxidativo hexavalente na forma de sais no processamento da pele, transformando-a em couro (PACHECO, 2014).

Assim, devido ao alto número de pólos produtivos que geram resíduos com concentrações de metais pesados elevadas, surge uma preocupação relacionada à consequente contaminação do meio ambiente com essas espécies, em virtude de sua não biodegradabilidade, alta solubilidade em água e acúmulo.

Estes fatores têm o potencial de causar problemas graves de saúde, uma vez que podem entrar na cadeia alimentar se grandes concentrações desses metais forem descartadas indevidamente sem a realização de um tratamento prévio (BARAKAT, 2011; ELIODORIO et al., 2017).

Entretanto, em baixas concentrações, nos sistemas biológicos, sabe-se que os metais têm papel fundamental em diversas funções fisiológicas e bioquímicas dos seres vivos, como no metabolismo de enzimas e em várias reações de óxido-redução.

O cobre, por exemplo, é um nutriente importante na formação das hemoglobinas por causa de sua capacidade de transitar entre os estados oxidativos Cu(I) e Cu(II). Tanto é que, de acordo com pesquisas, a deficiência deste metal em animais diminui a capacidade de absorver ferro no fígado, levando à anemia.

Similar a estes, outros metais também mostram funções biológicas importantes, porém em uma faixa relativamente pequena de concentrações

benéficas aos seres vivos. Ainda assim, a exposição excessiva a esses elementos pode causar patologias e uma variedade de efeitos adversos (TCHOUNWOU et al., 2012).

Assim, diversos estudos reportaram a toxicidade e o potencial carcinogênico de espécies, como: arsênio; cádmio, considerado o metal pesado mais tóxico encontrado em efluentes; cromo; chumbo; níquel; e mercúrio (CANAZ et al., 2017; FAROKHI et al., 2017; GAMBOA-LOIRA et al., 2017; HO et al., 2017; JABLONSKA et al., 2017; KAHU et al., 2016; LYTRAS et al., 2017).

Esses elementos afetam organelas celulares e componentes da célula, como membrana, mitocôndria, lisossomo, retículo endoplasmático, núcleos e enzimas responsáveis pelo metabolismo e detoxicação.

Destaca-se, também, que os metais pesados interagem com outros componentes celulares, como o DNA e proteínas nucleares, causando danos estruturais e mudanças conformacionais que podem levar à carcinogênese, embora nem todos os mecanismos de toxicidade estejam totalmente explicados (CAROLIN et al., 2017; TCHOUNWOU et al., 2012; WANG; SHI, 2001; ZHANG et al., 2017).

Devido a todos os riscos à saúde humana e ao meio ambiente causados por metais pesados quando presentes em elevadas concentrações, torna-se necessária à sua remoção até limites toleráveis estabelecidos por órgãos reguladores antes do descarte. Uma vez que o acúmulo desses componentes em organismos vivos gera problemas sérios e, até mesmo em concentrações reduzidas, esses poluentes em efluentes poderiam resultar em volumes significativos de material nocivo ao ambiente (SALEH; GUPTA, 2014; ZHANG; ZENG; CHENG, 2016).

3.2 CONTAMINAÇÃO COM CROMO HEXAVALENTE

Dentre as espécies citadas anteriormente, o cromo, vigésimo primeiro metal mais abundante na crosta terrestre, é um dos metais pesados mais estratégicos e críticos do mundo. Ele tem uma variedade grande de utilizações nas indústrias de metais e químicas, como a metalúrgica, de esmaltes cerâmicos, de madeira, de corantes, têxteis e mordentes, produção de tintas e pigmentos, entre outras (KAN et al., 2017; SHAHID et al., 2017).

Naturalmente encontrado na forma de cromita ($FeCr_2O_4$), vauquelinita ($CuPb_2CrO_4$-PO_4OH), tarapacaíta (K_2CrO_4), bentorita ($Ca_6(CrAl)_2(SO_4)_3$) e crocoita

($PbCrO_4$), o cromo é um elemento que pode variar entre os estados oxidativos bivalente até hexavalente (Cr^{+2}, Cr^{+3}, Cr^{+4}, Cr^{+5}, e Cr^{+6}). Os compostos de cromo são mais estáveis na forma trivalente (Cr^{+3}) e hexavalente (Cr^{+6}). Raramente é encontrado na forma elementar (Cr^0), devido ao fato das superfícies de cromo reagirem fortemente com o ar atmosférico, formando uma camada forte, densa e não porosa de óxido de cromo (Cr_2O_3) (BISWAS et al., 2017; CAROLIN et al., 2017; JACOBS; TESTA, 2005; SHAHID et al., 2017).

Em seus estados oxidativos existentes, acreditava-se que apenas a forma trivalente do cromo era encontrada na natureza, sendo a forma hexavalente considerada como proveniente de processos industriais.

Entretanto, isto mudou com a descoberta de cromo hexavalente em águas subterrâneas e superficiais, locais não afetados pela atividade industrial, acima do valor estipulado pela OMS (Organização Mundial da Saúde) de 50 microlitros de cromo hexavalente por litro de água para ser potável (JACOBS; TESTA, 2005).

Em efluentes industriais, o cromo hexavalente aparece como ânion dissolvido em água, podendo ser encontrado como cromato ($HCrO_4^-/CrO_4^{2-}$), de coloração amarela, ou dicromato ($Cr_2O_7^{2-}/HCr_2O_7^-$), de coloração alaranjada, sendo que a forma com que é encontrado varia com os índices de pH e de concentração (LYTRAS et al., 2017; SHAHID et al., 2017)

A forma $Cr_2O_7^{2-}$ surge em faixas de pH mais ácidas em meio aquoso, sendo transformada em $HCrO_4^-$ em soluções ácidas com concentração total de cromo hexavalente na faixa de $1{,}26x10^{-2}$ - $1{,}74x10^{-2}$ $mol.L^{-1}$, enquanto que, em pHs menos ácidos e básicos, a forma CrO_4^{2-} é dominante. Todas elas apresentam alta solubilidade em água (KAN et al., 2017; LYTRAS et al., 2017; SHAHID et al., 2017).

Dessa forma, principalmente em decorrência de sua elevada solubilidade em água, o cromo pode entrar no ambiente por meio de diversas fontes naturais e antropogênicas, sendo a emissão industrial a maior originadora deste contaminante.

É importante destacar que essa geração de resíduos cresceu juntamente com o aumento significativo do uso industrial do cromo, ocorrido entre os anos de 1915 e 1930, quando ele se tornou um dos principais metais para essa finalidade, ao lado do ferro, cobre, alumínio, chumbo e níquel. Antes disso, seu uso era restrito por causa de sua resistência térmica e química, o que tornava a sua extração difícil e custosa (JACOBS; TESTA, 2005).

Neste contexto, as indústrias de processamento de metais, curtumes, soldagem, aço inoxidável, pigmentos de cromo, entre outras, são responsáveis pela maior liberação de cromo no meio ambiente, sendo a emissão de cromo hexavalente a predominante e a mais perigosa entre todos os estados oxidativos (KAHU et al., 2016), gerando cerca de 170 mil toneladas de efluentes contendo cromo, que são despejados no meio ambiente anualmente (KAN et al., 2017; LYTRAS et al., 2017).

Assim, levando-se em consideração o sério problema causado pelo cromo descartado incorretamente e os consequentes efeitos adversos no organismo e meio ambiente, dependendo do estado de oxidação e da concentração desse metal, destacam-se entre as formas mais comuns de exposição às pessoas: a ingestão, o contato com a pele e a inalação (SHAHID et al., 2017; JACOBS; TESTA, 2005).

Neste contexto, com relação à exposição via ingestão oral, acredita-se que a mesma ocorra, principalmente, por meio de água contaminada com o metal dissolvido ou de alimentos afetados com a bioacumulação do metal nas cadeias alimentares. Contudo, a água ainda é a causa mais comum (JACOBS; TESTA, 2005).

Outra forma de exposição é o contato com a pele em banhos com água contaminada ou por meio de solo contaminado. Isto ocorre, principalmente, nas indústrias que utilizam este metal, nas quais os trabalhadores podem ser atingidos por poeiras contaminadas dispersas no ar ou por líquidos que contêm cromo (SPRUIT; VAN NEER, 1966).

Devido à solubilidade em água do cromo hexavalente ser maior que a do cromo trivalente, a forma hexavalente penetra na pele cerca de 10 mil vezes mais rápido. Entretanto, quando em contato com ferimentos que atingem a corrente sanguínea, as duas formas não apresentam taxas de penetração diferentes (SPRUIT; VAN NEER, 1966).

Já a inalação, considerada também uma forma de contato, acontece em partículas suspensas ou dissolvidas em água, sendo que, para o cromo hexavalente, são observados efeitos diferentes dos proporcionados pela forma trivalente. Pela solubilidade elevada, o hexavalente é absorvido nos pulmões mais facilmente e transferido para o sangue cerca de três vezes mais rápido que a forma trivalente (SUZUKI et al., 1984).

Assim, cerca de 53% a 85% do cromo hexavalente inalado é removido dos pulmões e absorvido pelo sangue, enquanto que entre 15 a 47% permanecem nos

pulmões, contribuindo com a toxicidade elevada do metal e potencialmente levando ao câncer de pulmão (ATSDR, 2000).

Após a entrada no organismo, os vários estados oxidativos do cromo atuam de maneiras diferentes, causando efeitos adversos característicos que podem ser sistêmicos, imunológicos, neurológicos, como também terem impacto no sistema reprodutivo, no desenvolvimento genético ou carcinogênico e, principalmente, podem levar à morte.

3.2.1 Efeitos nocivos à saúde

Segundo Guertin (2005), no livro "*Chromium (VI) Handbook*", os efeitos nocivos aos seres humanos e aos animais causados pelo cromo em todas as suas formas são divididos e apresentados pela forma de exposição: inalação, ingestão e contato pela pele.

Em diversos estudos realizados em humanos e animais, bem como em casos práticos, o autor comprova e exemplifica as implicações adversas deste metal pesado. Estas, por sua vez, são divididas primeiramente em carcinogênicas e não carcinogênicas, sendo que, dentre estas últimas, destacam-se: a morte e os efeitos sistêmicos, imunológicos, neurológicos, reprodutivos, de desenvolvimento e genotóxico (Tabela 1) (BISWAS et al., 2017; SHAHID et al., 2017; GUERTIN, 2005; FLEGAL et al., 2001).

Nota-se que muitas consequências foram documentadas em experimentos realizados em animais, normalmente ratos e coelhos, porém, não existem registros de casos em humanos para aquela forma de exposição estudada, dificultando a conclusão e extensão destas pesquisas.

Apesar disso, dentre os efeitos adversos comprovados em humanos, um dos principais é o desenvolvimento de câncer de pulmão em trabalhadores que foram expostos ao cromo por inalação em indústrias de revestimento. Dessa forma, o cromo hexavalente é classificado como cancerígeno às pessoas pela Agência Internacional de Pesquisas em Câncer (IARC) (BISWAS et al., 2017; GUERTIN, 2005; SHAHID et al., 2017).

Tabela 1- Efeitos adversos do cromo aos seres vivos

Não carcinogênicos			
	Ingestão	Contato dermal	Inalação
Efeitos sistêmicos	Ingestão de doses elevadas de Cr(VI), 29 mg por kg corporal, resultam em disfunção pulmonar e problemas no sistema circulatório. Também produz hemorragia, queimaduras gastrointestinais, danos aos rins e ao fígado, que podem levar à morte.	-	O trato respiratório humano é o mais afetado pela inalação. Pode causar asma e úlceras/perfurações no septo nasal. Inalação pela boca, comum em trabalhadores, pode gerar úlceras estomacais.
Imunológico	Exceto por problemas na pele, nenhum efeito imunológico é reportado pela ingestão de cromo em qualquer forma.	-	Linfócitos reduzidos em trabalhadores expostos a Cr(VI), entretanto, não se podem associar apenas ao cromo, uma vez que estavam expostos a outros produtos químicos.
Neurológico	Estudos em ratos ingerindo 98 mg Cr(VI) por kg corporal por dia, durante 28 dias, mostram que os mesmos tiveram atividade motora e equilíbrio reduzidos. A ingestão de doses elevadas [2040 mgCr(VI) por kg corporal por dia] não mostrou anormalidades no sistema nervoso de ratos. Não há dados que associem a ingestão a problemas no sistema nervoso em humanos.	-	Em indústrias de revestimento, trabalhadores expostos a Cr(VI) apresentaram fraqueza, tontura e enxaqueca. Nenhum registro de efeitos neurológicos associados a inalação de Cr (III) e Cr(VI).
Reprodutivo	Uma diminuição na fertilidade e contagem de espermas foi verificada em ratos ingerindo uma dose de 15,2 mg por kg corporal por dia de Cr(VI) na forma de $K_2Cr_2O_7$. Não há informações reportadas em humanos.	-	Não existem estudos conclusivos associando problemas reprodutivos causados pelo cromo.
Desenvolvimento	Estudos reportaram os efeitos letais em embriões, dificuldade de ganho de massa, crescimento de anormalidades, redução de formação de ossos em fetos de ratas grávidas que ingeriram Cr(VI) durante a gestação.	-	Sem dados que associem cromo a problemas adversos nos músculos e sistema esquelético em humanos e animais.
Genético	Ratos machos ingerindo doses de 20 mgCr(VI) por kg corporal durante um dia mostraram anomalias significativas em cromossomos das células. Não existem informações reportadas em humanos.	-	Trabalhadores expostos à Cr(VI) 0,03 $mg.m^{-3}$ não apresentaram quebras no DNA ou hidroxilação de desoxiguanosina em linfócitos. Inalação de cromo pode causar efeitos em cromossomos humanos, sugerindo potencial para causar câncer devido à interação com DNA ser ligada ao mecanismo de carcinogênese.
Morte	Dois casos reportados, um homem morreu após a ingestão de apenas 4,1 mg por kg corporal de Cr(VI) na forma de H_2CrO_4 e um jovem de 17 anos morreu após a ingestão de 29 mg por kg corporal de Cr (VI) na forma de $K_2Cr_2O_7$. Para ingestão, a dose mínima menos severa LD50 de Cr(VI) observada para ratos foi de aproximadamente 16 mg por kg corporal e 24,5 mg por kg corporal, em fêmeas e machos, respectivamente.	Dose letal de Cr(VI) LD50 em coelhos foi de 500$mg.kg^{-1}$ corporal na forma de Na_2CrO_4. Outros sintomas ocorreram antes de morte como: necrose da pele, diarreia, vermelhidão, edemas.	Nenhum registro de morte associado à inalação de cromo ou composto contendo cromo.
Carcinogênicos			
Câncer	Estudos realizados em ratos e em humanos não mostrou efeitos carcinogênicos por ingestão para as duas formas (Cr III e Cr VI).	Sem informações sobre câncer causado pelo contato dermal com cromo, entretanto, alguns compostos são corrosivos e podem queimar a pele, fazendo com que a entrada de cromo seja maior, gerando efeitos adversos à saúde.	Estudos realizados em ratos com doses de 4,3 mg Cr(VI).m^{-3} indicaram desenvolvimento de tumores no pulmão. Estudos em trabalhadores em indústrias de produção de cromato e de revestimentos indicaram desenvolvimento de câncer de pulmão por inalação de Cr(VI). IARC classificou câncer por Cr(VI) como grupo 1 (carcinogênico humano).

Fonte: “Adaptado de” Guertin, 2005

Assim, com o conhecimento dos malefícios que a exposição ao cromo pode causar nos organismos vivos e nos seres humanos, torna-se necessária a aplicação e o desenvolvimento de métodos adequados para a sua remediação e, dessa forma, a prevenção do descarte indiscriminado em rios e lagos, por exemplo, sem tratamento prévio.

3.3 TRATAMENTO DE EFLUENTES

Para atingir os limites especificados pelos órgãos regulamentadores para efluentes contendo metais pesados, pesquisadores têm estudado diferentes técnicas de tratamento químico, físico e biológico para a remoção e a remediação deste tipo de contaminante.

Alguns exemplos são: precipitação, floculação, oxidação/redução, eletrodiálise, ultrafiltração, troca iônica, processos eletroquímicos, osmose reversa, biorremediação, adsorção e utilização de biorreatores de membrana (CAROLIN et al., 2017; HACKBARTH et al., 2016; LI et al., 2015).

3.3.1 Técnicas utilizadas no tratamento de efluentes

Atualmente, diversas técnicas de tratamento de efluentes estão disponíveis e são empregadas para reduzir a concentração de metais pesados em efluentes industriais, evitando que sejam lançados no ambiente e causem efeitos indesejados e preocupantes nos ecossistemas.

Estes métodos são aplicados visando o controle e a redução da contaminação, sendo que, a maioria deles, apresenta custos operacionais e de manutenção elevados, levam à formação de grande quantidade de lama química ou envolvem procedimentos de alta complexidade nas etapas de tratamento, além de outros reagentes químicos utilizados durante o processo, o que resulta em ainda mais carga para ser tratada nos efluentes (DE GISI et al., 2016).

Neste contexto, dentre os procedimentos empregados, um dos mais utilizados atualmente para redução da concentração desse tipo de contaminante é a precipitação química, considerada um tratamento barato e efetivo de remoção de metais pesados. Baseada na adição de soluções de hidróxidos e sulfetos, principalmente, em pHs específicos e que possibilitem a precipitação do metal

desejado, ela é mais efetiva no tratamento de efluentes contendo Cu (II), Cd (II), Mn (II), Zn (II) (CAROLIN et al., 2017).

A precipitação química apresenta como desvantagem a geração de grandes quantidades de lama química, que necessita de tratamento posterior. Assim, outros processos surgem como alternativa, sendo um exemplo a utilização de colunas de troca iônica com resina, mas os materiais utilizados nestes casos apresentam elevados custos, limitando seu uso (CAROLIN et al., 2017; BORBA, 2006).

Outro método que faz uso de reagentes químicos é a oxidação/redução, em que um reagente químico específico é adicionado para alterar o estado de oxidação do metal pesado.

Por exemplo, no íon cromato, o cromo hexavalente é reduzido para cromo trivalente pela ação de dióxido de enxofre (SO_2) e outros derivados como bissulfitos (HSO_3). Em seguida, eleva-se o pH (8,5) para precipitação do cromo sob forma de hidróxidos, de acordo com a reação representada na equação (1) (PIMENTEL, 2003):

$$2H_2CrO_4 + 3SO_2 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 2H_2O \quad (1)$$

A floculação é outra prática disponível, em que reagentes químicos ou agentes floculantes inorgânicos são usados no tratamento de efluentes industriais, principalmente, os elementos $Al_2(SO_4)_3$, $Fe_2(SO_4)_3$ e $FeCl_3$. Com auxílio de agitação, eles aglomeram as moléculas desestabilizadas, como os metais pesados em solução, e possibilitam a formação de macromoléculas. Em um segundo momento, aplica-se flotação e filtração para a separação posterior desses aglomerados (CAROLIN et al., 2017)

Mesmo sendo um procedimento amplamente utilizado, tem como desvantagens: a formação de grandes quantidades de lama química, que surgem devido à utilização de reagentes químicos; remoção incompleta do metal, sendo necessária a aplicação posterior de outros métodos de tratamento; formação de subprodutos, que podem surgir como um poluente secundário, sendo os flocos um exemplo; e o alto custo associado aos agentes floculantes (KAKOI et al., 2016).

Um processo também conhecido é a osmose reversa, que possibilita a separação da água a partir de sais que são dissolvidos no efluente, recorrendo ao tamanho de partícula ou à diferença de carga.

Para isso, utiliza-se uma membrana semipermeável com poros de diâmetro entre 0,1 nm e 1,0 nm, que viabiliza a filtração pela elevação da pressão além da pressão osmótica causada pelos sais. No entanto, é um método que exige altos custos para ser operacionalizado e pouco vantajoso para uso em larga escala (CAROLIN et al., 2017; BORBA, 2006).

De modo semelhante ao da osmose reversa, a ultrafiltração faz uso de membranas porosas para a remoção de materiais dissolvidos no efluente líquido, porém a pressões mais baixas e por meio de poros de 10 nm a 100 nm.

Aqui, a desvantagem também é o custo do processo, mas, por outro lado, tem como benefício a possibilidade de remoção de 91,3% a 99,8% dos metais, quando combinada à osmose reversa (CAROLIN et al., 2017; BORBA, 2006).

Seguindo o mesmo perfil, a eletrodiálise é um método que utiliza membranas semipermeáveis, só que é baseado na troca de íons por meio da aplicação de uma corrente. Sendo assim, limita-se à remoção de componentes iônicos (cátions e ânions).

Nesta técnica, a separação ocorre em decorrência da seletividade iônica, ao ser aplicada uma diferença de potencial elétrico entre dois eletrodos que levam a geração de corrente elétrica pela solução (CAROLIN et al., 2017).

Os cátions presentes na solução movem-se para o eletrodo negativo, enquanto os ânions vão para o eletrodo positivo. A operação pode ocorrer em batelada ou continuamente havendo, nos dois casos, possibilidade de precipitação de sais pouco solúveis sobre a membrana ou da obstrução dos poros da membrana semipermeável.

Nesta situação, os custos são elevados na operação e, também, na utilização de produtos para o desentupimento da membrana, limitando seu uso para tratamento de águas residuais (BORBA, 2006).

Outra alternativa possível é a biorremediação, que consiste na ação de microrganismos através da biossorção, biomineralização e ação de enzimas, principalmente. Como exemplo de utilização dessa técnica em tratamento de efluentes, pode ser citada a redução de cromo hexavalente para o estado trivalente utilizando-se microrganismos, que vem sendo considerado um método promissor capaz de utilizar cultura pura ou mista.

Entretanto, concentrações elevadas destes metais nos efluentes podem interferir no crescimento microbiano e levar a taxas baixas de redução deste metal pesado, restringindo seu uso (LYTRAS et al., 2017; VARGAS-GARCÍA et al., 2012).

Resinas de troca iônica aparecem como outro método potencialmente favorável, uma vez que reduz a formação de lama química e traz a possibilidade de recuperação e reutilização do material utilizado devido à alta especificidade (ROBINSON, 2017).

Nesta técnica, os íons dissolvidos em uma fase líquida deslocam-se para outra fase de material insolúvel, ligando-se a eles e ficando retidos. Desta forma, dependendo das propriedades da resina, torna-se viável a redução das concentrações de diferentes íons metálicos. Salienta-se também que tanto as resinas naturais como as sintéticas podem ser utilizadas, sendo comum o uso de zeólitas (CAROLIN et al., 2017; KRATOCHVIL; VOLESKY; DEMOPOULOS, 1997).

Normalmente, utilizam-se colunas de leito fixo com resinas trocadoras de íons em regime contínuo, mas podem ser aplicadas em batelada. Depois de atingida a máxima capacidade da coluna, a mesma é lavada e a resina é recuperada para que possa ser reutilizada (BORBA, 2006).

No entanto, nem sempre este tipo de material apresenta seletividade suficiente para remoção de metais pesados específicos em efluentes, além de ser um procedimento de alto custo (KRATOCHVIL; VOLESKY; DEMOPOULOS, 1997).

Outro método utilizado e semelhante à troca iônica é a adsorção em colunas sendo destacados, neste caso, a facilidade de operação, a alta eficiência, a flexibilidade, o baixo custo, além do fato de outras técnicas não conseguirem reduzir as concentrações dos metais abaixo de 100 partes por milhão (ppm) e, ainda, produzirem lama química (ELIODORIO et al., 2017).

Já, com relação ao processo de adsorção, considerado um dos mais eficazes no tratamento de efluentes de metais pesados e muito estudado atualmente, utiliza-se um material com a capacidade de reter em sua superfície o metal pesado, conhecido como adsorvente, sendo, exemplos, carvão ativado ou nanotubos de carbono.

Neste tipo de processo, o adsorvente retém o contaminante presente em solução em sua superfície até que se atinja a saturação, sendo possível a regeneração do material sólido pelo processo de dessorção e, dessa forma, sua aplicação em um novo processo de adsorção.

Porém, como desvantagens, muitas vezes os materiais escolhidos para serem utilizados como adsorventes também apresentam custos elevados na aplicação em larga escala e podem produzir, ao final do ciclo de vida do adsorvente, um material que deve ser descartado adequadamente. Além disso, podem ser necessárias técnicas auxiliares para tratamento da solução formada na regeneração do adsorvente (CAROLIN et al., 2017).

Assim, existe a necessidade cada vez maior de estudos e de desenvolvimento de materiais de baixo custo que removam efetivamente os metais pesados e não provoquem danos ambientais ao final do ciclo de vida.

Como exemplo de aplicações de materiais alternativos, podem ser citados os estudos envolvendo a aplicação de algas, resíduos provenientes de processos, argilas minerais, óxidos, biopolímeros como a quitosana bruta ou submetida a modificações, zeólitas entre outros, que têm mostrado excelentes resultados devido à alta capacidade de adsorção e custo relativamente baixo (CAROLIN et al., 2017; SINGH; GUPTA, 2016; ZHANG; ZENG; CHENG, 2016).

3.4 O PROCESSO DE ADSORÇÃO

Dentre os diversos tipos de tratamentos aplicados, o processo de adsorção surge como um dos mais eficientes, por causa de seu baixo custo, fácil operação, alta eficiência, facilidade de recuperação do adsorvente, além de não levar à produção de lama química, características que têm despertado o interesse das indústrias químicas (ZHANG; ZENG; CHENG, 2016; LI et al, 2015; KUMAR et al., 2012).

Devido às suas vantagens, o processo de adsorção vem sendo empregado em indústrias para o tratamento de efluentes, já que reduz a concentração de compostos que geram riscos à saúde e ao meio ambiente em níveis menores do que aqueles obtidos com outros métodos e nos limites regulatórios.

Dentre outras finalidades, este processo também vem sendo utilizado na purificação e desidratação de gases, no fracionamento de líquidos difíceis de separar com outras técnicas e, na remoção de corantes (STEPHEN et al., 2005).

As aplicações em processos de adsorção em fase líquida incluem a remoção de compostos orgânicos, pigmentos e produtos de fermentação, bem como na separação de parafinas de aromáticos e frutose de glicose utilizando zeólitas.

Já, em processos em fase gasosa, a técnica pode ser usada na remoção de água de hidrocarbonetos gasosos, compostos de enxofre em gás natural, solventes no ar, gases e odores, além de ser a base principal para os processos envolvendo catalisadores, pois a primeira etapa é a adsorção dos reagentes gasosos nos sítios ativos do catalisador (SEADER; HENLEY, 1998).

Com relação aos mecanismos envolvidos, a adsorção consiste em um fenômeno físico-químico espontâneo de sorção, em que um ou mais componentes (adsorvato) de uma corrente fluída, chamada adsortivo, são adsorvidos na superfície de um sólido (adsorvente).

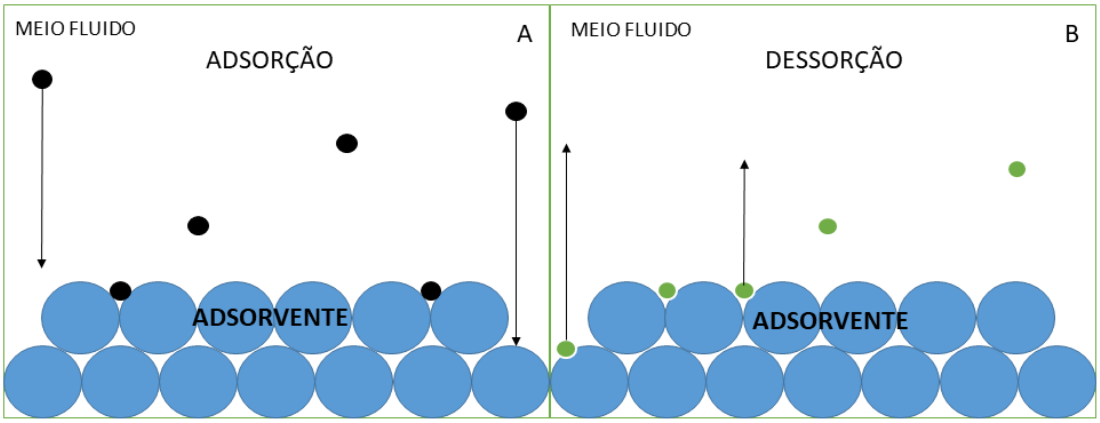
Isto ocorre devido à ação de forças intermoleculares ou ligações químicas geradas entre adsorvato e adsorvente, atingindo, assim, a separação (AL-SAYDEH; EL-NAAS; ZAIDI, 2017; PUTRO et al., 2017; SINGH; GUPTA, 2016; CREMASCO, 2002).

O processo de adsorção pode ser escrito semelhantemente a uma reação química (equação 2), na qual as setas indicam que o caminho pode ser reversível, sendo que o inverso é conhecido como dessorção.

$$Adsorvente + Adsortivo \xleftrightarrow{Adsorção/Dessorção} Adsorvente + Adsorvato \qquad (2)$$

Esse processo pode ser evidenciado na figura 2, em que se verifica que a adsorção das moléculas ocorre quando elas se movem em direção à superfície do adsorvente e ficam ligadas (Figura 2, A), enquanto as moléculas já adsorvidas se movem em direção ao seio do fluído (Figura 2, B), caracterizando o processo de dessorção (WORCH, 2012; GEANKOPLIS, 1993).

Figura 2- Processo de adsorção e dessorção



Fonte: “Adaptado de” Worch, 2012
Legenda: A- Fenômeno de adsorção, movimento das moléculas pretas do meio fluido em direção ao adsorvente (sólido);
B- Fenômeno de dessorção, movimento das moléculas verdes do meio sólido (adsorvente) em direção ao meio fluído.

Esse efeito pode acontecer na superfície do sólido formando apenas uma camada (adsorção monocamada) ou em diversas camadas (multicamadas) (Figura 3) (CIOLA, 1981; PUTRO et al., 2017; SINGH; GUPTA, 2016; THAM et al., 2016).

Figura 3- Representação do processo de adsorção monocamada e multicamada

Fonte: “Adaptado de” Tham et al., 2016.

A transferência de massa do componente na fase líquida que se deseja separar para fase sólida (adsorvente) caracteriza a adsorção, sendo que ela acontece por causa da força motriz gerada pela diferença entre a concentração do adsorvato no seio da fase fluída e na superfície do adsorvente possibilitando, desta forma, a sua transferência entre as fases até que se atinja o equilíbrio, isto é, quando adsorção e dessorção ocorrem na mesma proporção (GEANKOPLIS, 1972; PUTRO et al., 2017; SINGH; GUPTA, 2016; WELTY; RORRER; FOSTER, 2013).

Além da diferença de concentração existente, geradora de força motriz, a adsorção na superfície do sólido adsorvente pode ocorrer por meio de interações

diferentes entre adsorvato e adsorvente, que atrai e retém a molécula em sua superfície.

A primeira interação ocorre devido ao desbalanceamento de cargas nas moléculas do sólido que, ao buscarem equilíbrio, geram forças atrativas com o soluto do tipo ligação de hidrogênio, dipolo-dipolo, dipolo-íon. Este tipo de interação entre adsorvente-adsorvato caracteriza a fisiossorção ou adsorção física.

Para compensar esse desbalanceamento, as moléculas da fase sólida atraem as moléculas presentes na fase fluída, gerando as interações citadas e levando a adsorção, uma vez que as moléculas adsorvidas mantêm suas características, não sendo evidenciada ligação química, apenas física.

Modificações químicas e físicas da estrutura do material adsorvente utilizado são necessárias para estabelecer essas forças atrativas e aumentar a capacidade de adsorção. O procedimento pode ocorrer em monocamadas ou multicamadas e é facilmente reversível, uma vez que apresenta baixa energia de ligação adsorvato-adsorvente, além de ter caráter exotérmico.

Na outra forma de adsorção, conhecida como quimiossorção ou adsorção química, o soluto é transferido para o sólido por meio da formação de ligação química, sendo na maioria das vezes covalente.

Este tipo de adsorção é mais exotérmica e ocorre em monocamada, além de apresentar uma maior energia de ativação envolvida em relação à adsorção física e pode ocorrer de maneira reversível (GOMES et al., 2016; MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993; SINGH; GUPTA, 2016).

Mesmo caracterizado como um processo exotérmico, muitos autores relatam aumento de adsorção com a elevacão da temperatura, sendo este efeito decorrente do favorecimento da transferência de massa, por exemplo, a difusão intrapartícula (WEBER; MORRIS, 1963).

No entanto, independentemente do tipo de interação existente no processo de adsorção (física ou química), o processo envolve uma série de etapas sucessivas que envolvem a difusão do soluto do fluido para o exterior da partícula sólida, difusão do soluto dentro dos poros da partícula sólida e, finalmente, a atração do adsorvato na superfície do adsorvente.

Assim, torna-se importante o conhecimento da estrutura molecular e da natureza do adsorvente que, normalmente, é um composto sólido com elevada área superficial em relação ao seu volume total, cerca de 100 a 2000 $m^2.g^{-1}$, e muito

poroso, fazendo com que o processo seja mais ou menos favorável (SINGH; GUPTA, 2016; GEANKOPLIS, 1993).

Os grupos funcionais presentes no sólido também afetam o processo, pois são os responsáveis pela interação, intensidade e forma com a qual a molécula do adsorvato se liga à superfície do adsorvente.

Esses grupos podem até mesmo compensar o fato de se ter uma baixa área superficial, possibilitando uma boa adsorção. Como exemplos podem ser citados os polissacarídeos que, embora apresentem uma baixa área superficial quando comparado a outros adsorventes, mostram uma boa capacidade de adsorção de metais pesados devido à presença de grupos funcionais que favorecem a interação do adsorvente com o adsorvato (HE et al., 2016).

Outro fator importante a ser considerado é o tamanho do adsorvato, que facilita a difusão de suas moléculas na estrutura do sólido aumentando a quantidade adsorvida. Neste caso, quanto maior a porosidade do material, melhor a capacidade de adsorção, pois esta está associada à área superficial.

Dessa forma, levando em consideração todos os fatores que influenciam no processo de adsorção, torna-se necessário conhecer bem as propriedades do componente que se deseja adsorver e, assim, selecionar de maneira adequada o material que será utilizado como adsorvente e a interação que será gerada entre adsorvente-adsorvato, além de estudar as condições ideais de realização do processo de adsorção.

3.4.1 Adsorventes

Estudos relacionados a obtenção de um adsorvente adequado é uma etapa importante no processo de adsorção, seja ele em batelada ou contínuo e, neste sentido, muito materiais naturais, biopolímeros, resíduos de processos e materiais modificados estão sendo utilizados ou testados, incluindo as zeólitas, quitosana, carvão ativado, lignocelulósicos (AL-SAYDEH; EL-NAAS; ZAIDI, 2017; SINGH; GUPTA, 2016).

Por este ângulo, visando à busca de um adsorvente ideal, a seleção de um material para utilização industrial deve levar em conta todos os estágios envolvidos no processo de adsorção. Assim, a área superficial do adsorvente deve ser elevada para que se obtenha um maior número de sítios de adsorção por unidade de volume

do adsorvente, já que pequenas quantidades de adsorvato são coletadas em uma unidade de área.

Desta maneira, verifica-se que a utilização de adsorventes mais porosos com tamanho de poros variando de alguns Angstroms até algumas dezenas de Angstroms mostram-se muito favoráveis, uma vez que possuem elevada área superficial por volume (SINGH; GUPTA, 2016; RUTHVEN, 1984).

Além disso, outras características devem estar presentes como: capacidade de adsorção elevada, seletividade, estabilidade mecânica e química, compatibilidade, facilidade de regeneração, além de que deve ser ambientalmente favorável, bem como apresentar facilidade de operação e acessibilidade, facilidade de separação, propriedades de transporte e cinéticas favoráveis, entre outras (SINGH; GUPTA, 2016; TRAN et al., 2017; ZHANG; ZENG; CHENG, 2016).

Também deve ser levado em consideração o tipo de soluto e o solvente que serão tratados, uma vez que o soluto deve difundir-se, com ajuda do solvente, nos poros do sólido até atingir os sítios de adsorção e ficarem retidos no adsorvente. Além disso, o solvente e o sólido devem ser quimicamente compatíveis e inertes para não comprometerem a estrutura do adsorvente (GEANKOPLIS, 1993).

Dessa forma, levando-se em conta essas considerações, dentre os principais adsorventes comerciais conhecidos destacam-se sílica gel, carvão ativado, zeólitas, alumina ativada, polímeros e resinas sintéticas, cada um com características próprias que favorecem o processo de adsorção (Tabela 2) (SINGH; GUPTA, 2016; GEANKOPLIS, 1993).

Tabela 2- Principais adsorventes utilizados, preparo e suas aplicações.

Adsorvente	Preparo	Aplicação
Sílica gel	Preparada por tratamento ácido de silicato de sódio e posterior secagem. Área superficial entre 600 e 800 $m^2.g^{-1}$ de adsorvente e diâmetros médios de poro entre 20 a 50 Å	Desidratação de gases e líquidos, e fracionamento de hidrocarbonetos, adsorção de íons metálicos.
Carvão ativado (mais comum adsorvente utilizado)	Material microcristalino feito pela decomposição térmica de madeira, cascas, carvão e outras biomassas. Área superficial de 300 a 1200 $m^2.g^{-1}$ com poros variando de 10 a 60 Å	Adsorção de produtos orgânicos e adsorção de íons de arsênio, cádmio, chumbo e cloro.
Alumina ativada	Feita ativando-se o óxido de alumínio hidratado por aquecimento e retirada de água. Área superficial deste material é de 2100 a 500 $m^2.g^{-1}$ com diâmetros de poros entre 20 e 40 Å	Secagem de gases e líquidos. Só pode ser utilizada na adsorção de metais, se presente em baixas concentrações.
Zeólitas	Formado por cristais porosos de aluminosilicatos que formam uma estrutura com cristais abertos de tamanho de poros uniformes variando entre 3 a 10 Å	Secagem e separação de hidrocarbonetos
Resinas sintéticas	Feito por polimerização de dois tipos principais de monômeros, aromáticos e ésteres acrílicos. Monômeros aromáticos, como estireno e vinilbenzeno. Área superficial de 800 $m^2.g^{-1}$.	Adsorção de orgânicos não polares de soluções aquosas. Monômeros de ésteres acrílicos são usados para solutos mais polares em soluções aquosas

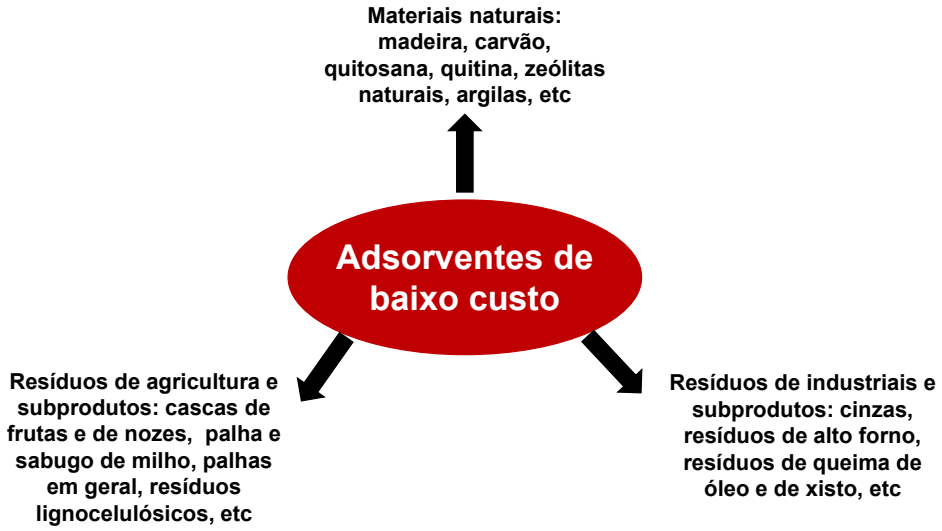
Fonte: “Adaptado de” Singh; Gupta, 2016; Worch, 2012; Geankoplis, 1993.

Entretanto, é crescente a necessidade de estudos e aplicações de materiais mais econômicos, menos agressivos ao meio ambiente, que apresentem boas capacidades de adsorção e que, dessa forma, aumentem a viabilidade de aplicação em processos industriais (Figura 4).

E, para isso, no desenvolvimento desses novos adsorventes, diversos fatores que afetam o desempenho no processo de adsorção devem ser analisados e levados em consideração, como: a estrutura do adsorvente, tempo de contato necessário entre adsorvato e adsorvente, o pH do efluente, a temperatura de operação e o tempo de contato. Estes fatores devem ser analisados a fim de se alcançar as melhores condições para adsorção de certos componentes e ampliar

seu uso para escalas industriais (NGAHA; TEONG; HANAFIAH, 2011; TRAN et al., 2017; ZERAATKAR et al., 2016).

Figura 4 – Principais adsorventes de baixo custo em estudo



Fonte: “Adaptado de” Worch, 2012.

Neste sentido, dentre esses materiais de baixo custo, os biopolímeros, como a quitosana, têm chamado a atenção e estão sendo estudados na adsorção de cromo e outros metais pesados (KUMAR et al., 2012; KAHU et al., 2016; REDDY; LEE, 2013; VAKILI et al., 2014).

Esta tecnologia é considerada uma alternativa vantajosa, pois apresenta como características a biodegradabilidade, não toxicidade, abundância e custo relativamente baixo, além da capacidade de adsorção superior, tornando-se, assim, uma alternativa competitiva aos métodos de tratamento convalidados (FU; WANG, 2011; SINGH; GUPTA, 2016).

3.4.2 Isotermas de adsorção

O estudo do equilíbrio entre as concentrações do componente que se deseja eliminar na fase fluída e na fase sólida é uma das mais importantes e necessárias no estudo de sistemas de adsorção e modelagem de colunas em leito fixo. Normalmente, essa informação é obtida, pelas isotermas de adsorção, que auxiliam no entendimento dos mecanismos de adsorção (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993; TRAN et al., 2017; WORCH, 2012).

Ao contrário do equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido, em que a teoria é frequentemente adotada para estimar o equilíbrio nas fases, nenhuma teoria aceitável foi desenvolvida para se projetar o equilíbrio sólido-fluído. Desta maneira, se faz necessária a obtenção experimental dos dados de equilíbrio para um soluto em particular, em um certo adsorvente de interesse.

Se os dados de equilíbrio forem coletados em uma faixa de concentrações, em temperatura constante, para uma quantidade determinada de adsorvente, a representação da concentração do soluto no sólido versus a concentração do soluto na fase fluída é conhecida como isoterma de adsorção (SEADER; HENLEY, 1998).

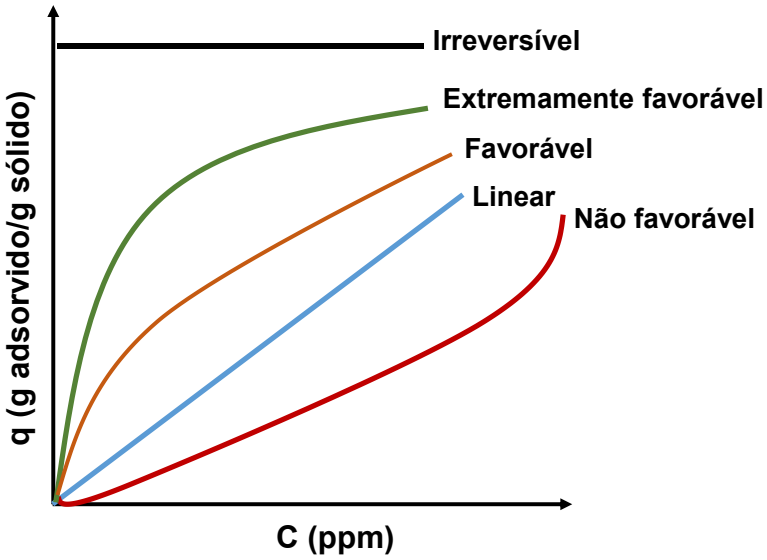
As isotermas de adsorção trazem informações sobre a máxima capacidade que um adsorvente possui, quanto de adsorvente é necessário para remover certa quantidade de adsorvato nas condições em que o equilíbrio foi determinado, o grau de interação entre adsorvato e adsorvente, entre outras coisas (NASCIMENTO et al., 2014).

Na representação da isoterma, a concentração de um dado componente da fase fluída é expressa em miligramas de adsorvato por litro (ppm) e, a concentração da fase sólida, em gramas de adsorvato por grama de adsorvente (Figura 5) (CHAKRABORTY; SUN, 2014; MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

O equilíbrio é normalmente verificado quando se atinge um equilíbrio dinâmico na superfície do adsorvente entre o processo de adsorção e o processo de dessorção, ou seja, no momento em que a quantidade de adsorvato adsorvida se iguala à quantidade dessorvida, sendo esse parâmetro muito influenciado pela variação da temperatura.

Formas típicas das curvas de equilíbrio tamb´´em podem ser evidenciadas na figura 5, sendo importante destacar que, para isotermas convexas, por exemplo, mesmo em concentrações baixas, grandes quantidades de soluto podem ser adsorvidas. Portanto, são classificadas como isotermas favoráveis, mas, nesse caso, desfavorável ao processo de dessorção. Este tipo de isoterma, segundo a classificação de Brunauer (SEADER; HENLEY, 1998), é classificada como tipo I, que corresponde à adsorção unimolecular.

Figura 5-Tipos de isoterma de adsorção



Fonte: “Adaptado de” Mccabe; Smith; Harriott, 1993

Neste tipo de isoterma, a adsorção atinge um limite máximo, no qual, independentemente da concentração do adsorvato na fase fluída, a capacidade de adsorção se mantém a mesma, pois atingiu sua máxima capacidade (qmáx). Este tipo de isoterma é frequentemente aplicada para gases em temperaturas acima de sua temperatura crítica.

Isotermas côncavas têm características opostas: maiores quantidades são adsorvidas em concentrações maiores, enquanto que, nas isotermas lineares, a quantidade adsorvida na fase sólida é proporcional à concentração da solução final (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

Baseado nessas características, diversos modelos empíricos são empregados para analisar e representar os dados experimentais e, assim, tentar descrever o comportamento do processo quando atingido o equilíbrio.

Entretanto, independentemente do modelo matemático escolhido, é fundamental que este se adeque e represente apropriadamente os dados de equilíbrio entre as fases, pois a seleção do adsorvente será feita com base nesses números e na relação entre eles (WORCH, 2012).

Neste contexto, os modelos utilizados durante os estudos de processos de adsorção são as isotermas de Langmuir, Freundlich, Henry, Temkin, Giles e Brunauer, Emmett, Teller (BET).

Entre estas, as isotermas de Langmuir e Freundlich são as mais utilizadas por

causa de sua simplicidade, mesmo que elas, assim como outros modelos mais simples, não predizerem fatores envolvidos no processo de adsorção, como pH e força iônica. Desta maneira, ao se determinar experimentalmente os parâmetros de um modelo sobre certas condições fixadas, os mesmos não podem representar variação em outras condições (CHAKRABORTY; SUN, 2014; KUMAR et al., 2012; PUTRO et al., 2017).

3.4.2.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir, que descrve o processo de adsorção em monocamada (isotermas tipo I) é considerada um modelo representativo teórico baseado e fundamentado em algumas hipóteses, sendo as principais (ANASTOPOULOS; BHATNAGAR; LIMA, 2016; LANGMUIR, 1916):

a) as atividades em todas as regiões de ligação do sólido devem ser iguais;
b) a interação entre as moléculas adsorvidas não pode ser evidenciada;
c) todas as moléculas envolvidas no processo devem apresentar o mesmo mecanismo de adsorção;
d) a adsorção deve ocorrer em monocamada;

Assumindo essas hipóteses e fazendo com que θ seja a fração da superfície coberta pelo adsorvente e (1- θ) a fração vazia da superfície, a taxa de adsorção real pode ser obtida pela diferença entre a taxa de adsorção e de dessorção, como indicado pela equação 3,

$$\frac{dq}{dt} = k_a p(1-\theta) - k_d \theta \tag{3}$$

em que: q descreve a capacidade de adsorção do material; k_a e k_d representam as constantes cinéticas de adsorção e de dessorção, respectivamente; e p a pressão.

Sabendo que, no equilíbrio, a capacidade não varia com o tempo, a expressão pode ser rearranjada conforme descrita pela equação 4,

$$\theta = \frac{\mathrm{K.p}}{1 + \mathrm{K.p}} \tag{4}$$

em que: K é a constante de equilíbrio de adsorção (=$k_a.k_d^{-1}$)

Além disso, sabe-se que θ pode ser obtido utilizando-se a equação 5,

$$\theta = \frac{\mathrm{q}}{\mathrm{q_m}} \tag{5}$$

em que: q_m representa a capacidade de adsorção correspondente à completa cobertura da superfície do adsorvente pelo adsorvato.

Assim, combinando as equações 4 e 5, obtém-se a equação de Langmuir (equação 6) que, embora tenha sido desenvolvida originalmente por Langmuir para a descrição de gases e de quimiossorção, seu uso foi expandido por analogia para representar sistemas de fisiossorção e para líquidos, quando descrita pela equação 7.

Nesta equação, q_e representa a quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg.g^{-1}); q_{max} a máxima capacidade de adsorção do adsorvente em condições pré-estabelecidas (mg.g^{-1}); K_L a constante de interação entre o adsorvente e o adsorvato (equilíbrio) (L.mg^{-1}); e C_e a concentração do adsorvato na fase tratada no equilíbrio (mg.L^{-1}) (TRAN et al., 2017; SEADER; HENLEY, 1998).

$$\mathrm{q} = \frac{\mathrm{K.q_m p}}{1 + \mathrm{K.p}} \tag{6}$$

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{7}$$

A equação 7 ainda pode ser rearranjada conforme indicado na equação 8, conhecida como a forma linearizada da isoterma de Langmuir (TRAN et al., 2017):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max}} \tag{8}$$

Levando-se em consideração a equação rearranjada, a construção de um gráfico de $\frac{C_e}{q_e}$ versus C_e deve produzir uma linha reta cuja inclinação é $\frac{1}{q_{max}}$ com coeficiente linear de $\frac{1}{K_L q_{max}}$.

A qualidade do ajuste dos dados experimentais é dada pela magnitude do coeficiente de correlação que, quanto mais próximo de um, melhor o ajuste do modelo.

Outro parâmetro muito utilizado no modelo de Langmuir é o chamado fator de separação, que mede o grau de desenvolvimento do processo de adsorção. Nele, C_o representa a concentração inicial da solução contendo o adsorvato (equação 9):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \tag{9}$$

Levando-se em consideração esse parâmetro, para a maioria dos sistemas de adsorção, quando o adsorvato apresentar uma maior afinidade pela fase sólida em relação à líquida, a adsorção é considerada favorável, e os valores de R_L tendem a ficar mais próximos de zero.

Porém, quando o valor for próximo a um, o adsorvato tende a preferir mais a fase líquida e, portanto, o processo de adsorção é considerado desfavorável. Se o valor for igual a 1, a isoterma pode ser considerada como linear (ANASTOPOULOS; BHATNAGAR; LIMA, 2016; DOTTO et al., 2011; GHOSAL; GUPTA, 2017; NASCIMENTO et al., 2014).

3.4.2.2 Isoterma de Freundlich

Um dos primeiros modelos capaz de relacionar a quantidade adsorvida de soluto à concentração de soluto na fase tratada é o descrito pela Isoterma de Freundlich que, assim como o modelo de Langmuir, inicialmente também foi desenvolvido para gases.

O mesmo pode ser aplicado para sistemas não ideais, superfícies heterogêneas e na adsorção em multicamadas. Este modelo não prevê a ocupação de todos os sítios de adsorção, ou seja, a saturação do material, permitindo a

existência de uma camada superficial infinita (ANASTOPOULOS; BHATNAGAR; LIMA, 2016; BORBA, 2006; GHOSAL; GUPTA, 2017).

Neste modelo, o sólido é considerado heterogêneo e uma distribuição exponencial caracteriza os sítios de adsorção, sendo que o mesmo pode ser descrito pela equação 10,

$$q_e = K_F p^{\frac{1}{n}} \tag{10}$$

em que: q_e representa a quantidade de soluto adsorvido (mg.g^{-1}); *p* representa a concentração de equilíbrio do soluto na fase tratada (mg.L^{-1}); 1/n é a constante de heterogeneidade da superfície; e K_F representa a constante de Freundlich para a capacidade de adsorção, constantes dependentes da temperatura (TRAN et al., 2017)

Geralmente, n se encontra na faixa entre 1 e 5, sendo que, quando n for igual a 1, a equação se reduz para a lei de Henry ou isoterma linear (equação 11):

$$q_e = K_F p \tag{11}$$

Dados experimentais da capacidade de adsorção e pressão podem ser ajustados para a equação 10 por meio de ajustes computacionais não lineares ou, ainda, pela conversão para a forma linear.

Aplicando-se o logaritmo em ambos os lados e expandindo-se o conceito para o equilíbrio sólido-líquido, tem-se a forma linearizada mais comum do modelo de Freundlich para adsorção (equação 12), sendo que os parâmetros n e K_f podem ser determinados ao se construir um gráfico de $logq_e$ versus $logC_e$, cuja inclinação é 1/n e o coeficiente linear $logK_f$.

$$logq_e = logK_f + \frac{1}{n} logC_e \tag{12}$$

A análise do parâmetro n mostra que, de uma maneira geral, adsorções favoráveis normalmente apresentam valores para essa constante entre 1 e 5 e, quanto maior o valor, maior a interação adsorvente-adsorvato, enquanto que, o valor

de K_f fornece a capacidade de adsorção do material para o modelo de Freundlich.

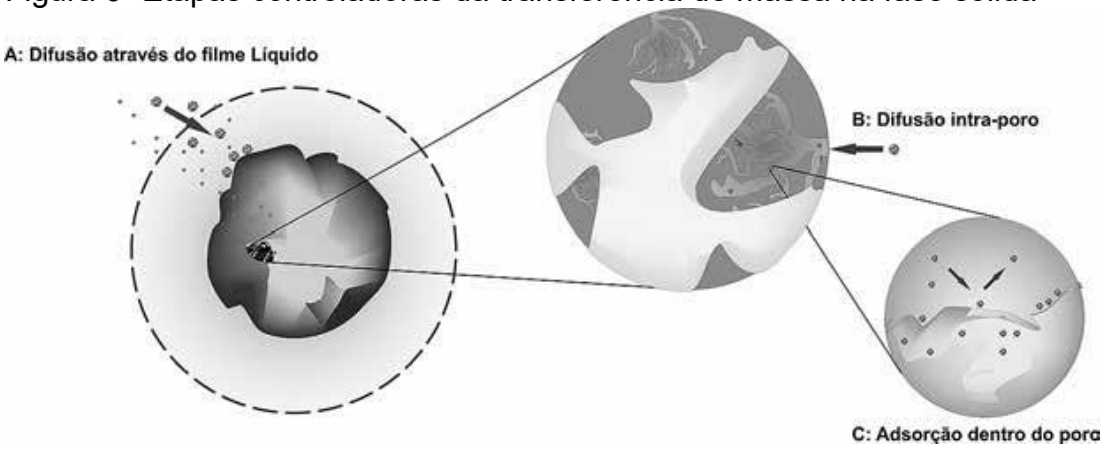
Em geral, as constantes K_f e n tendem a diminuir com aumento de temperatura. Em altas temperaturas, n se aproxima de 1 (ANASTOPOULOS; BHATNAGAR; LIMA, 2016; NASCIMENTO et al., 2014; SEADER; HENLEY, 1998; TRAN et al., 2017).

3.4.3 Cinética de adsorção

Além das informações sobre o equilíbrio, para a utilização de um determinado adsorvente em escala industrial é importante estudar o comportamento do sistema ao variar-se o tempo, isto é, entender a cinética de adsorção de certo sistema adsorvato-adsorvente.

A cinética de adsorção pode ser definida em função da taxa em que o adsorvato é retirado da fase fluída por unidade de tempo. O processo envolve basicamente a transferência da massa do soluto da fase fluída para dentro da partícula sólida, em macroporos e, então, para regiões ainda mais internas, os microporos, para que sejam adsorvidos (Figura 6).

Figura 6- Etapas controladoras da transferência de massa na fase sólida



Fonte: Nascimento et al., 2014.

Os diferentes mecanismos envolvidos no processo podem conduzir e orientar a adsorção e, portanto, para o desenvolvimento de um estudo cinético, deve-se levar em consideração todo o conjunto de possibilidades de resistências à transferência de massa relacionadas às etapas envolvidas no processo de adsorção, sendo as mesmas (NASCIMENTO et al., 2014):

a) transferência externa de massa: refere-se à transferência das partículas presente no fluído para a superfície externa da molécula do adsorvente, intermediada por uma camada de fluido que envolve o sólido;
b) difusão no poro: difusão das moléculas do soluto para o interior dos poros do adsorvente;
c) difusão na superfície: corresponde à difusão das moléculas de soluto na superfície do poro e adsorção do soluto na superfície do adsorvente.

Para a adsorção química, que envolve a formação de ligações, a velocidade da quarta etapa (adsorção do soluto) é lenta e, até mesmo, age como controladora do processo.

Porém, na fisiossorção, a adsorção do soluto é praticamente imediata, uma vez que a mesma depende do número de colisões e da orientação das moléculas com a superfície do adsorvente, sendo os três primeiros passos mais relevantes para a velocidade de adsorção. Durante esse processo, na regeneração do adsorvente, ocorre o processo inverso às quatro etapas envolvidas, no qual a taxa de dessorção física também é instantânea (SEADER; HENLEY, 1998).

Entre essas etapas, a primeira é fortemente influenciada pela agitação da fase tratada e pela quantidade do contaminante na mesma, sendo que um aumento da concentração neste momento levaria a uma diferença de concentração maior, facilitando a transferência externa.

A etapa de difusão no interior sólido é, geralmente, responsável pelo controle do processo, principalmente em adsorventes microporosos com solutos relativamente grandes quando comparados ao tamanho do poro. Na região intrapartícula, a difusão ocorre de duas maneiras: nos macroporos e nos microporos.

A primeira ocorre de maneira mais fácil, pois os adsorventes têm dimensões superiores às do soluto na maioria dos casos e é influenciada, principalmente, pela difusividade do soluto no sólido, tortuosidade, tamanho de partícula e concentração do soluto na fase fluída.

Já, na difusão nos microporos, a resistência é mais importante, uma vez que na maioria dos sistemas é a responsável por governar o processo. Neste processo, as características do sistema, como interações adsorvato-adsorvente e a estrutura do adsorvente, geram diferenças significativas na cinética dos componentes (NASCIMENTO et al., 2014).

Além dos fatores citados que influem nas etapas da transferência de massa da fase líquida, que contém o contaminante ao qual se deseja retirar, para o adsorvente, outros agentes, em geral, tem influência no processo de adsorção e na cinética de adsorção, são eles: pH, força iônica, concentração inicial do adsorvato, agitação do sistema, tamanho de partículas e distribuição de poros, bem como o próprio tempo de contato.

Neste contexto, diversos modelos cinéticos podem ser utilizados, sendo os principais o de pseudo primeira ordem (PPO), pseudo segunda ordem (PSO), Weber e Morris (WM), Boyd e Elovich, entre outros. Desses, os modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem são as representações mais comuns. (NASCIMENTO et al., 2014; WEBER; MORRIS, 1963).

3.4.3.1 Modelos cinéticos lineares

Para entender e determinar os mecanismos envolvidos no processo de adsorção, como a transferência externa, a difusão nos poros e a difusão na superfície, vários modelos cinéticos podem ser utilizados. Entre estes, os modelos lineares normalmente utilizados são: pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem (ANASTOPOULOS; BHATNAGAR; LIMA, 2016; ROCHA, 2012).

Destes, o estudo da cinética de adsorção utilizando-se o modelo de pseudo primeira ordem é realizado de uma maneira simples, sendo descrito pela equação de Lagergren (LAGERGREN, 1898) e baseado na capacidade de adsorção do sólido, conforme descrito pela equação 13,

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \tag{13}$$

em que: k_1 representa a constante de taxa de adsorção de primeira ordem (min^{-1}); q_e, q_t as quantidades adsorvidas por grama de sólido adsorvente quando atingido o equilíbrio e em um determinado tempo t, respectivamente ($mg.g^{-1}$) (TRAN et al., 2017).

Aplicando-se as condições de contorno $(q_t = 0,\ t = 0; q_t = q_t, t = t)$ e integrando a expressão, o resultado fornece a expressão para cinética pseudo primeira ordem descrita pela equação 14, sendo que, quando traçado um gráfico do

$\ln(q_e - q_t)$ versus t, determina-se o parâmetro k_1 para a cinética de primeira ordem.

$$\ln(q_e - q_t) = lnq_e - k_1 t \tag{14}$$

Porém, ao utilizar-se esse modelo, um bom ajuste dos dados não é evidenciado quando utilizado em processos de adsorção de sólidos. Dessa forma, recentemente, o modelo considerado mais apropriado para ajuste da cinética adsorção de metais pesados tem sido o modelo de pseudo segunda ordem (SOUSA; NETO et al., 2012; KUMAR et al., 2012).

Este modelo é expresso pela equação 15, em que: k_2 descreve a constante de taxa de adsorção de pseudo segunda ordem ($g.mg^{-1}.min^{-1}$).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \tag{15}$$

Similar à equação de primeira ordem, a integração desta equação fornece a expressão para ajuste do modelo de pseudo segunda ordem, em que é possível a obtenção da constante k_2 pelo gráfico de (t/q_t) versus t, como demonstrando pelas equações 16 e 17 (TRAN et al., 2017):

$$\frac{t}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e^2} + k_2 t \tag{16}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{17}$$

3.4.3.2 Modelo intrapartícula

Além dos modelos de pseudo primeira ordem e de pseudo segunda ordem, segundo Weber e Morris (1963), quando o mecanismo principal determinante da velocidade de transferência de massa no processo de adsorção for a difusão intrapartícula, a capacidade do componente de se adsorver no material adsorvente varia em função da raiz quadrada do tempo (equação 18).

$$q_t = K_d t^{0,5} + C \quad (18)$$

No modelo de Weber e Morris, K_d, obtido pela inclinação do gráfico linear de q_t versus $t^{0,5}$, representa o coeficiente de difusão intrapartícula ($mg.g^{-1}.min^{-0,5}$) e, C, pelo coeficiente linear da mesma curva, a constante relacionada à resistência à difusão ($mg.g^{-1}$).

O valor de C fornece, principalmente, informações sobre a espessura da camada limite e, quanto maior seu valor, maior o efeito da camada limite no processo de adsorção. Neste modelo, os autores sugerem que, se o segmento de reta nos estágios iniciais da adsorção possuir um coeficiente linear nulo, passando pela origem, significa que a difusão intrapartícula comanda a adsorção. Caso contrário, o processo que comanda a adsorção é a difusão intrafilme, cujo valor é atribuído ao coeficiente linear.

O modelo apresentado por Weber e Morris tem como desvantagem o fato de não considerar o comportamento cinético nos tempos iniciais do processo, uma vez que apresenta $t^{0,5}$ (NASCIMENTO et al., 2014).

3.4.4 Termodinâmica de adsorção

A termodinâmica estuda as variações e as transformações energéticas que a matéria sofre, sendo a energia a grandeza física que caracteriza a dinâmica da matéria e, portanto, o que torna esta ciência de ampla utilização e aplicação nos processos químicos (NASCIMENTO et al., 2014).

Os sistemas termodinâmicos podem ser caracterizados de duas maneiras: espontâneos e não espontâneos. Quando um sistema é considerado espontâneo, a energia deixa o sistema e, desta maneira, a variação de energia livre de Gibbs é negativa ($\Delta G<0$), enquanto que, nos sistemas não espontâneos, a variação da energia livre de Gibbs é positiva ($\Delta G>0$) (Tabela 3).

Sendo a adsorção um processo de natureza físico-química, estas observações em relação à espontaneidade também são válidas para esse tipo de sistema. No processo de adsorção, forças atrativas geradas pelas moléculas do adsorvente agem de modo a ocorrer o recobrimento de sua superfície pelo adsorvato, gerando também liberação energética (entalpia).

Tabela 3- Espontaneidade de sistemas termodinâmicos

Energia livre de Gibbs	Espontaneidade
$\Delta G<0$	Espontâneos
$\Delta G>0$	Não espontâneos

Fonte: Autor

Assim, a energia de Gibbs da adsorção pode ser determinada pela equação 19, sendo que a mesma leva em consideração as variações na entalpia (ΔH_{ads}) e entropia (ΔS_{ads}) para uma dada temperatura T, uma vez que a análise dos parâmetros termodinâmicos não apresenta dados em relação ao tempo para que o processo ocorra (SMITH; VAN NESS; ABBOTT; 2013).

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \tag{19}$$

O sistema atinge o equilíbrio quando a energia livre de Gibbs não sofre variação (ΔG_{ads}=0) e, para isso, a variação na entropia e entalpia devem ser iguais a zero (ΔS_{ads}= ΔH_{ads} =0).

As medidas de entalpia são mais frequentemente aplicadas para a quantificação do processo de adsorção. As mesmas podem ser obtidas pela variação da temperatura de uma amostra que apresenta calor específico conhecido, sendo que, em processos de adsorção, como na fisiossorção, a energia gerada pelas forças atrativas é considerada pequena (valores de até ΔH_{ads}=25 kJ.mol^{-1}) e pode ser medida em relação à variação na entalpia. Já na quimiossorção, a energia liberada é maior, cerca de ΔH_{ads} =40 kJ.mol^{-1}.

Na prática, este critério pode não ser tão representativo, mas sabe-se que, quanto maior a energia liberada, maior a possibilidade de formação e rompimento de ligações químicas entre adsorvente e adsorvato (KAN et al., 2017).

Assim, para se conhecer adequadamente o comportamento termodinâmico do processo de adsorção, esses parâmetros devem ser determinados uma vez que, a determinação dos mesmos permite, entre outras coisas, a verificação da espontaneidade do processo de adsorção e a análise do comando do mesmo pela entalpia ou entropia.

Além dessas determinações, esse estudo também permite estimar a máxima

capacidade de adsorção do adsorvente, fornecendo informações sobre a heterogeneidade da superfície do adsorvente e indicando a natureza do processo (fisiossorção ou quimiossorção) (NASCIMENTO et al.,2014).

Dessa forma, a determinação dos parâmetros termodinâmicos é feita por meio da equação 20 de *Van'T Hoff,* que relaciona a energia livre de Gibbs com a constante de equilíbrio (K_e). A constante de equilíbrio expressa a concentração do adsorvato na fase sólida em relação à concentração do adsorvato na fase líquida em equilíbrio.

$$lnK_e = -\frac{\Delta G_{ads}}{RT} = \frac{\Delta S_{ads}}{R} - \frac{\Delta H_{ads}}{RT} \quad (20)$$

Nesta equação, os parâmetros obtidos são: constante de equilíbrio (K_e), variação na energia livre de Gibbs (ΔG_{ads}), variação na entalpia (ΔH_{ads}) e, variação na entropia (ΔS_{ads}) (ANASTOPOULOS; BHATNAGAR; LIMA, 2016; ZHOU et al., 2016).

Esses parâmetros podem ser estimados com base nas isotermas de equilíbrio com no mínimo três pontos distintos, pois, inicialmente, as isotermas foram derivadas empiricamente de equações termodinâmicas e podem ser relacionadas a esses parâmetros termodinâmicos.

Desta maneira, uma vez determinada a isoterma de equilíbrio, esses dados podem ser estimados pela curva que relaciona lnK_e versus $\frac{1}{T}$, sendo que a linearização fornece os coeficientes linear $\frac{\Delta S_{ads}}{R}$ e angular $\frac{\Delta H_{ads}}{R}$ (NASCIMENTO et al., 2014).

3.5 QUITOSANA

Dentre os novos materiais que vêm sendo estudados visando a aplicação em processo de adsorção, a quitosana tem se destacado, devido à sua elevada capacidade de adsorção quando comparado com outros adsorventes, além de sua grande disponibilidade no mercado, biocompatibilidade, não-toxicidade, facilidade de degradação e custo relativamente baixo (KUMAR et al., 2012; ZHANG; ZENG; CHENG, 2016).

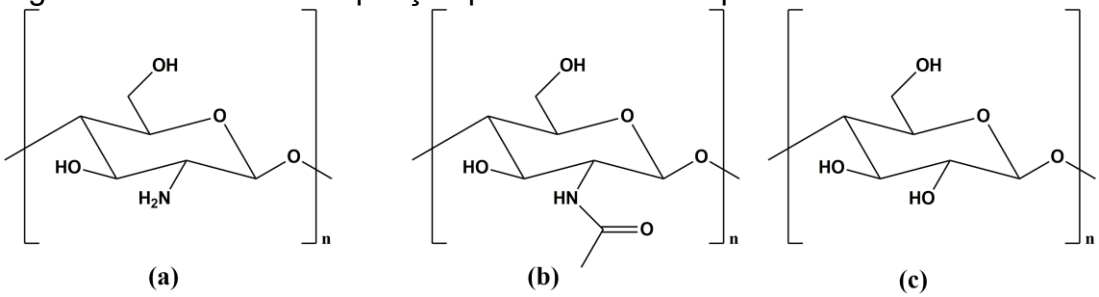
A mesma é obtida a partir da quitina, um polissacarídeo constituído por unidades de *N*-acetilglucosamina unidas por ligações *β*1-4, presente no exoesqueleto de crustáceos e de muitos outros invertebrados, como também em paredes celulares da maioria dos fungos e algumas algas.

As aplicações para a quitina são bastante limitadas devido à sua inércia química, entretanto, seu derivado, a quitosana, produzida a partir da desacetilação total ou parcial da quitina, é um material que apresenta funcionalidades e estrutura única com aplicações em áreas distintas, como biomedicina, agricultura, adsorção de metais pesados, cosméticos, comida, bebidas, entre outras (AHMAD, 2017).

Assim como a quitina, a quitosana é também um polissacarídeo de cadeia linear, entretanto, constituído por unidades de *D*-glucosamina e *N*-acetil-*D*-glucosamina com ligações *β*(1-4), sendo que a relação entre essas unidades fornecem o grau de deacetilação do material (SHINYA; FUKAMIZO, 2017; MA; GARRIDO-MAESTRU; JEONG, 2017).

Em relação à estrutura química, a figura 7 mostra a diferença estrutural nas cadeias da quitina e da quitosana, sendo possível verificar a ausência do grupo acetil (-$COCH_2$) na maior parte da cadeia da quitosana.

Figura 7- Unidades de repetição presentes nos biopolímeros



Fonte: Autor
Legenda: (a) quitosana; (b) quitina; (c) celulose.

Estruturalmente, a quitosana também se assemelha à celulose, uma vez que ambos são constituídos de ligações *β*1-4 de monossacarídeos em diferentes composições. (ZHAI et al., 2017; AHMAD, 2017).

Porém, na quitosana, o fato de ela possuir grupos funcionais –OH e –NH_2 chama atenção para potenciais apicações, uma vez que esses grupamentos fortemente reativos afetam diretamente suas propriedades físicas (ex. solubilidade), químicas (ex. reatividade) e biológicas (ex. antimicrobiana e antioxidante) (ROCHA;

COIMBRA; NUNES, 2017).

Por exemplo, a presença do grupo amino faz com que a quitosana se torne um potencial adsorvente para metais pesados, encontrados principalmente na forma de ânion, uma vez que, em meio ácido, este grupo é facilmente protonado, agregando caráter catiônico à molécula (KAHU et al., 2016; SHINYA; FUKAMIZO, 2017).

As propriedades da quitosana, tais como o grau de desacetilação, distribuição de massa molar, tamanho de partícula, área superficial, cristalinidade e concentração de impurezas dependem fortemente das fontes de matéria-prima e métodos de preparação utilizados, além disso, essas propriedades vão afetar e definir as aplicações deste biopolímero (LARANJEIRA; FÁVERE, 2009).

Com relação à massa molar, a quitosana pode ser encontrada com massas molares variáveis entre 20 e 1200 kDa, dividida em três tipos principais: baixa, média e, alta, porém, a massa molar pode ser modificada por métodos de despolimerização partindo-se de quitosanas de alta massa molar (DOTTO; CAPANHA-FILHO; PINTO, 2017).

O grau de desacetilação é uma das propriedades mais importantes, sendo responsável por definir as propriedades e aplicações da quitosana. A quitosana comercial é encontrada com graus de desacetilação entre 66 e 95% sendo que se todas as unidades monoméricas possuírem o grupamento amino, caracterizando a saída do grupamento acetil, então, o grau é de 100%.

Esta propriedade é importante porque também determina a quantidade de grupos amino presentes na molécula, sendo que, para aplicações em processos de adsorção, por exemplo, este grupo representa um sítio reativo muito importante na remoção de um íon presente em solução (DOTTO; CAPANHA-FILHO; PINTO, 2017).

A cristalinidade é uma propriedade dos materiais que define a razão entre as regiões cristalinas e amorfas do polímero. É importante defini-lo, já que ele afeta as características de inchaço, porosidade, hidratação e adsorção do material. A quitosana comercial, no estado sólido, é encontrada como um material semi-cristalino, possuindo regiões amorfas e cristalinas (DOTTO; CAPANHA-FILHO; PINTO, 2017).

Além do grau de desacetilação e da cristalinidade, outro fator importante a ser considerado é a área superficial. Neste sentido, a quitosana em pó apresenta baixa

área superficial (menor que 10 $m^2.g^{-1}$) e baixo volume de poro, sendo considerado um material não poroso.

Assim, para a aplicação deste material como adsorvente, o dimensionamento da área superficial é de fundamental importância, uma vez que sítios ativos acessíveis e estrutura porosa são necessários (DOTTO; CAPANHA-FILHO; PINTO, 2017).

Como desvantagens, a quitosana apresenta baixa estabilidade na presença de ácidos, baixa resistência mecânica, baixa estabilidade térmica, área superficial (menor que 10 $m^2.g^{-1}$) e pequeno volume de poro (material não poroso). Entretanto, as inúmeras possibilidades de modificação da cadeia deste biopolímero visam à melhoria destas características (DOTTO; CAPANHA-FILHO; PINTO, 2017).

Esses tratamentos influenciam nos grupos funcionais quimicamente ativos amino ($-NH_2$) e hidroxila (-OH) da quitosana, resultando em modificações de sua estrutura para evolucão ou adição de novas propriedades.

As modificações mais comuns envolvendo esses grupamentos são quaternização, imobilização de agentes quelantes, carboxilação, fosfatação, sulfatação, amidação, formação de complexo polieletrolítico, entre outros, como o tratamento com líquidos iônicos, foco do presente trabalho (LARANJEIRA; FÁVERE, 2009; WANG et al., 2016).

Como reportado na literatura, foram estudados diversos métodos de modificação da quitosana utilizando-se líquidos iônicos para promover o aumento da capacidade do material de adsorver metais pesados (KUMAR, 2012; KAHU et al., 2016).

3.6 LÍQUIDOS IÔNICOS

Desde a década de 1990, houve um aumento significativo no interesse por líquidos iônicos (LIs). Um dos principais indicadores desta progressiva atenção é a pesquisa acadêmica, uma vez que o número de publicações sobre o assunto vem crescendo ano a ano.

Neste sentido, diversas aplicações para esta classe de compostos são estudadas em substituição a outros compostos químicos consagrados como, a utilização como solventes, no de tratamento de materiais visando o aumento da capacidade de adsorção, em processos de eletrodeposição, entre outros

(SHAMSIPUR et al.,2010).

3.6.1 Definição

Em termos gerais, os líquidos iônicos podem ser definidos como sais líquidos formados por cátions orgânicos assimétricos relativamente grandes e ânions orgânicos ou inorgânicos relativamente pequenos, cujo ponto de fusão está abaixo de 100°C (LIN et al., 2013).

Os estudos dos mesmos começaram a muito tempo e, as primeiras pesquisas referentes a essa classe de compostos ocorreram na década de 1910 com Paul Walden, que reportou as propriedades físicas de uma substância formada a partir da neutralização da etilamina com ácido nítrico concentrado, o nitrato de etilamônio (PLECHKOVA; SEDDON, 2007).

A primeira aplicação industrial dos líquidos iônicos surgiu após um tempo com Faraday, que utilizou sais convencionais inorgânicos em estado líquido na eletroquímica. No entanto, a alta temperatura de liquefação foi o principal problema encontrado na utilização industrial, demandando quantidades significativas de energia.

O problema da alta temperatura foi resolvido na década de quarenta, quando foi descoberto que se fosse misturado cloreto de alquilpiridínio e tricloreto de alumínio era possível a obtenção de um líquido à temperatura baixa, sendo esse um dos principais indícios de síntese de LIs (STRACKE, 2008).

A partir destes estudos, o interesse pelos LIs aumentou, e diversas outras pesquisas começaram a surgir, uma vez que os mesmos apresentam caracteristicas, como: baixa volatilidade, não inflamabilidade, elevada polaridade, estabilidade química e térmica, baixa toxicidade, além de serem líquidos à temperatura ambiente. Todas essas características fazem com que sejam aplicados em processos industriais em substituição a outros compostos químicos (BITTENCOURT et al., 2016; CHAURASIA; SINGH; CHANDRA, 2010).

Outro fator que chama a atenção para o uso destes é a praticidade, sendo que, pela combinação de cátions e ânions de diferentes estruturas, é possível sintetizar inúmeros compostos com propriedades distintas (EL SEOUD, 2014).

Devido as inúmeras possibilidades de cátions que podem ser usados, diferentes líquidos iônicos são sintetizados, principalmente baseados em cátions

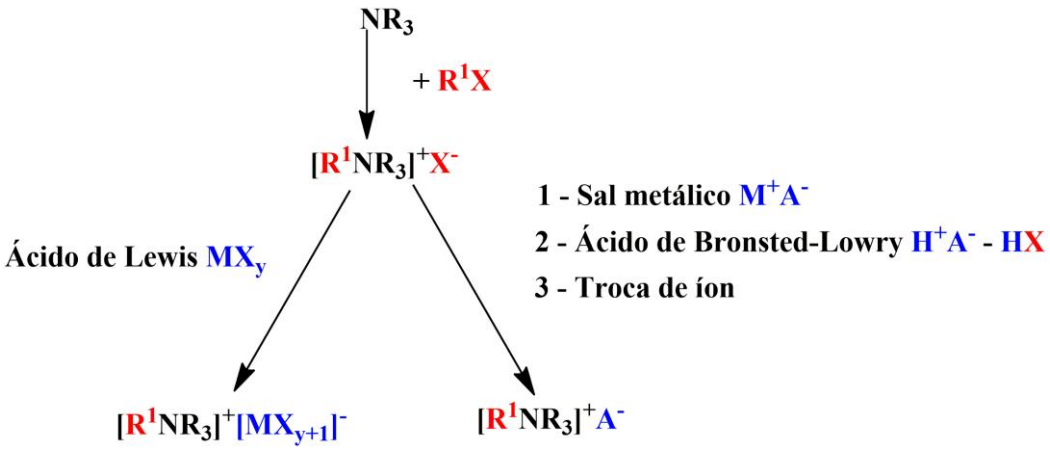
orgânicos, como amônio, fosfônio, sulfônio, além de outros substituintes. Já os ânions são selecionados com base nas propriedades finais e promovem a modificação da viscosidade, da solubilidade, da polaridade, da densidade, do ponto de fusão e da estabilidade do LI formado.

Assim, com essa gama de combinações possíveis entre cátions-ânions, diversos LIs podem ser sintetizados, com uma possível estimativa de existir mais de 10^{12} possibilidades (FREEMANTLE, 2010).

3.6.2 Processos de obtenção

Muitos líquidos iônicos são estudados atualmente, porém, a primeira etapa para a síntese dos mesmos, praticamente, tem se mantido a mesma: a protonação ou a quaternização de uma fosfina ou amina, levando à formação do cátion e à troca do ânion, quando necessária. Esta modificação pode ser feita através da reação do haleto do cátion orgânico com um ácido de Lewis ou por meio da troca de um ânion por outro, o que é chamado de metátese. A rota sintética que leva à formação do LI é mostrada na figura 8, com as duas alternativas de troca do ânion.

Figura 8- Rota sintética de líquidos iônicos



Fonte: “Adaptado de” Wasserceid; Welton, 2007

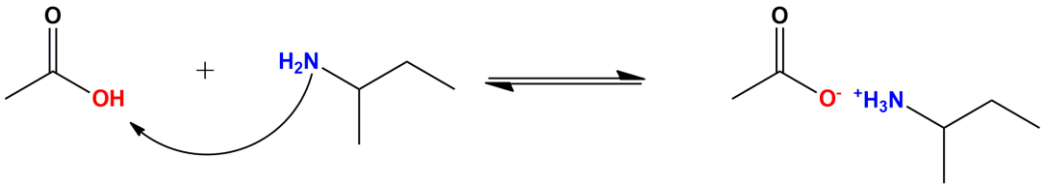
Essa classe de compostos é dividida em duas categorias: os LIs apróticos, conhecidos como clássicos, e os LIs próticos, geralmente preparados pela reação de neutralização de uma base de Bronsted-Lowry orgânica com um ácido de Bronsted-Lowry. Estes últimos possuem como cátions compostos que apresentam o grupo

amino protonado, uma espécie capaz de transferir prótons com facilidade (BITTENCOURT et al., 2016).

Dessa forma, devido ao tipo de reação envolvida, os líquidos iônicos próticos são mais simples de se obter, uma vez que apenas a etapa inicial da síntese é necessária. A síntese é feita pela transferência do próton de um ácido de Bronsted-Lowry para uma base de Bronsted-Lowry, conforme demonstrado na equação 21 e na figura 9 (ELIODORIO et al., 2017; BITTENCOURT et al., 2016).

$$HA + B \leftrightarrow [BH]^{+} + A^{-} \tag{21}$$

Figura 9- Reação de obtenção do acetato de *sec*-butilamônio



Fonte: Autor.

Uma vez obtidos, os diversos líquidos iônicos apresentam características e propriedades próprias, o que favorece a utilização destes em substituição a outros compostos químicos tornando, entre outras coisas, o processo mais favorável ao ambiente. Porém, o custo dos líquidos iônicos ainda é um dos maiores impedimentos para a ampla utilização industrial desta categoria.

Assim, a aplicação de LI próticos se mostra uma alternativa interessante, pois possibilita a redução dos custos de produção, gerando interesse para potenciais usos (XU et al., 2012).

3.6.3 Aplicação de líquidos iônicos

As aplicações de líquidos iônicos são as mais diversas possíveis, uma vez que características e propriedades específicas podem ser obtidas pela combinação de diferentes cátions e ânions e, desta maneira, as utilizações podem ser divididas em três fases distintas (WASSERSCHEID; WELTON, 2007).

Na primeira, os LIs foram sintetizados e utilizados como solventes alternativos aos orgânicos convencionais, que apresentavam alta volatilidade e toxicidade. Em

uma fase seguinte, os LIs foram utilizados como materiais avançados de aplicações específicas em diversas áreas da engenharia e ciência e, mais recentemente, os LIs foram associados a componentes biológicos, expandindo seu uso para as áreas bioquímica e farmacêutica (WASSERSCHEID; WELTON, 2007).

Assim, dentre as possibilidades, a utilização de líquidos iônicos como solvente surgiu devido à sua baixa pressão de vapor, reduzindo os riscos de exposição e contaminação atmosférica trazida pela maioria dos solventes orgânicos.

Porém, essa abordagem negligencia o fato dos LIs poderem ser tóxicos e o fato de sua baixa volatilidade poder gerar bioacumulação no ambiente, uma vez que os íons não são biodegradáveis.

Entretanto, mesmo com essas características, a aplicação de líquidos iônicos ganhou interesse como solvente alternativo, sendo utilizados também na síntese orgânica, inorgânica e polimérica (VEKARIYA, 2017).

Neste contexto, várias reações orgânicas estão sedo realizadas na presença de LIs e, na maioria dos casos, os resultados e rendimentos obtidos coincidem com aqueles alcançados ao se utilizar solventes polares, podendo apresentar como vantagem tempos reacionais menores, facilidade de purificação e, em alguns casos, até rendimentos maiores. Dentre essas reações destacam-se as reações de Diels-alder, esterificação, tautomerismo ceto-enol, entre outras (WASSERSCHEID; WELTON, 2007; BRANCO, 2015).

Destas reações, exceto na de Diels-alder, os estudos não encontraram nenhuma diferença macroscópica entre o uso de solventes orgânicos polares e LIs, sendo que os líquidos iônicos formados apenas de íons interagiram de maneiras diferentes em relação aos solventes orgânicos e apresentaram efeitos específicos.

Os líquidos iônicos também foram aplicados como eletrólitos para a eletrodeposição de metais e, nesse caso, a seleção do eletrólito levou em conta a interação eletroquímica do sistema eletrolítico com o metal reativo, incluindo o solvente adequado, que determina a solubilidade do metal, o potencial redox e a morfologia do metal depositado (BRANCO, 2015; OHNO, 2011).

Os LIs foram estudados para a eletrodeposição por serem eletrólitos naturais e possuírem grandes janelas eletroquímicas e uma variedade de ânions, que podem influenciar na coordenação química dos solutos metálicos. Além disso, a estabilidade térmica e a baixa solubilidade do LI possibilitam a deposição a temperaturas mais elevadas que aquelas com solventes orgânicos. Os LIs também

possibilitaram a eletrodeposição a temperaturas mais baixas que as apresentadas na utilização de sistemas com sais líquidos (BRANCO, 2015; OHNO, 2011).

Além da eletrodeposição, em que os LIs são utilizados como eletrólitos na síntese de compostos inorgânicos, eles também foram aplicados como solventes em reações de sínteses de nanopartículas, zeólitas, sílica mesoporosa e estrutura de metais orgânicos (BRANCO, 2015).

Diversas outras aplicações podem ser citadas, tendo como exemplos na síntese de polímeros, fluídos térmicos, farmacêutica, química analítica, lubrificantes, aditivos, além da utilização de LIs em biorrefinarias.

Essas utilizações se devem à combinação de propriedades e à versatilidade de síntese dos LIs, características estas que se mostram ainda mais importantes quando se estuda a aplicação dos mesmos como solventes e catalisadores, principalmente em processos envolvendo compostos lignocelulósicos. Neste sentido, alguns desses procedimentos são dissolução de madeira, dissolução e modificação da celulose, extração seletiva de hemicelulose e dissolução, extração seletiva e depolimerização da lignina (BRANCO, 2015).

3.7 TRATAMENTO DA QUITOSANA PARA APLICAÇÃO EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO

A quitosana e suas modificações receberam muita atenção por parte de acadêmicos nas últimas décadas devido, principalmente, ao seu potencial de adsorção em relação a muitos poluentes em solução aquosa, como também devido ao seu baixo custo, abundância, obtenção de fontes naturais, entre outros (ZHANG; ZENG; CHENG, 2016; KYZAS; BIKIARIS, 2015; VAKILI et al., 2014).

Diversos estudos reportaram a utilização de quitosana de diversas fontes para a remoção de corantes (VAKILI et al., 2014), dentre estes, estudos realizados por Dotto e Pinto (2011), os quais reportaram a utilização de quitosana em pó obtida da casca de camarão para remover os corantes *Acid Blue* 9 e *Food Yellow* 3 de soluções aquosas em batelada.

Os resultados apresentados pelos pesquisadores mostraram um aumento da capacidade de adsorção com a elevação do tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato, bem como a redução do pH. As condições ótimas obtidas foram pH 3, 150 rpm, 60 min para *Acid Blue* 9, e pH 3, 50 rpm, 60 min para *Food Yellow* 3,

apresentando capacidades de adsorção de 210 e 295 $mg.g^{-1}$, respectivamente (DOTTO; PINTO, 2011).

A remoção de corante RB-5 com o uso da quitosana foi investigada por BARRON-ZAMBRANO et al. (2010). Os pesquisadores utilizaram quitosana em leito fixo operando continuamente, tendo sido verificados a influência da concentração inicial do corante, a velocidade superficial de escoamento, a altura do leito e o tamanho de partícula no processo de adsorção.

A análise das curvas de *breakthrough*, curvas que mostram o comportamento da concentração na saída do processo ao longo do tempo, indicou que o processo foi limitado por mecanismos de transferência de massa, provavelmente por difusão intrapartícula, dominante neste adsorvente. A coluna foi, ainda, regenerada utilizando-se solução 0,01 $mol.L^{-1}$ NaOH, permitindo a recuperação do adsorvente e do adsorvato.

Outros estudos podem ser citados para a adsorção de corantes em quitosana sem modificação (SAHA et al., 2010; MAHMOODI et al., 2011; LI; DING, 2011; IGNAT; DULMAN; ONOFREI, 2012), entretanto, para superar as desvantagens da quitosana, pesquisadores prepararam adsorventes à base dela por meio de modificações físicas e químicas (ZHANG; ZENG; CHENG, 2016).

As modificações físicas transformam a quitosana em pó em leitos, membranas, filmes ou nanopartículas, aumentando, assim, a porosidade, a área superficial e os sítios de adorção. Como consequência, foram verificadas modificações em propriedades como estabilidade mecânica, expansão das cadeias poliméricas, diminuição da cristalinidade, elevação das propriedades de inchaço e difusão.

Na modificação química, propriedades como flexibilidade e estabilidade química podem aumentar e, a suscetibilidade em meio ácido pode diminuir. As modificações químicas mais comuns incluem processos de reticulação e grafitização, que são facilitados pela presença de grupos funcionais reativos na cadeia do biopolímero (-OH e $–NH_2$).

Os agentes de reticulação promovem a ligação entre cadeias de quitosana por meio de ligações covalentes entre eles e os grupos funcionais reativos citados, presentes na quitosana (ZHANG; ZENG; CHENG, 2016; KYZAS; BIKIARIS, 2015)

Na técnica de reticulação, que acontece principalmente nos grupos amino, a densidade de grupamentos livres diminui, reduzindo a reatividade da quitosana frente a metais pesados. Este fator pode ser amenizado com os grupos funcionais

presentes no agente de reticulação, dentre eles, podem ser citados formaldeído, glutaraldeído, tripolifosfato, isocianatos, etilenoglicol diglicidil éter, entre outros.

Como exemplo, Wang et al. (2013), desenvolveram um hidrogel adsorvente de quitosana-álcool polivinílico reticulado com glutaraldeído. Essa modificação foi confirmada utilizando-se técnicas de microscopia eletrônica de varredura e FTIR. O adsorvente foi aplicado para a remoção de Mercúrio (Hg (II)), apresentando capacidade de adsorção de 585,90 $mg.g^{-1}$ e alta seletividade em compração com os grupos (Cu (II), Pb (II), Cd(II)).

Em outro estudo, Kyzas et al. (2014) prepararam adsorventes inéditos utilizando quitosana reticulada com glutaraldeído ou epicloridrina submetidas, posteriormente, ao processo de grafitização com ácido itacônico. Neste trabalho, a adsorção de metais pesados foi observado a partir da utilização de Cd (II), obtendo-se capacidades de adsorção de 405 e 331 $mg.g^{-1}$, para o material reticulado com glutaraldeído e com epicloridrina, respectivamente, seguido do processo de grafitização, contra apenas 124 e 92 $mg.g^{-1}$ para os adsorventes que não foram submetidos à esta etapa.

Além do processo de reticulação, a modificação química da quitosana também é feita pela técnica de ativação, que tem se mostrado como uma aplicação bastante interessante para líquidos iônicos.

Diversos estudos reportam a aplicação destes na modificação das cadeias do biopolímeros, gerando aumento significativo na capacidade destes materiais de adsorverem contaminantes. Este procedimento causa um crescimento de caráter catiônico na molécula, tornando-a ainda mais reativa para adsorver metais pesados.

A adsorção, no caso da quitosana, deve-se ao fato da mesma possuir grupos funcionais amino ($-NH_2$) que agregam valor catiônico à molécula, pois, em meio ácido, os íons H^+ são responsáveis pela protonação deste grupo, fazendo com que os ânions de metais pesados encontrados em solução sejam atraídos e se liguem por meio de interação eletrostática (ZHANG; ZENG; CHENG, 2016; KYZAS; BIKIARIS, 2015).

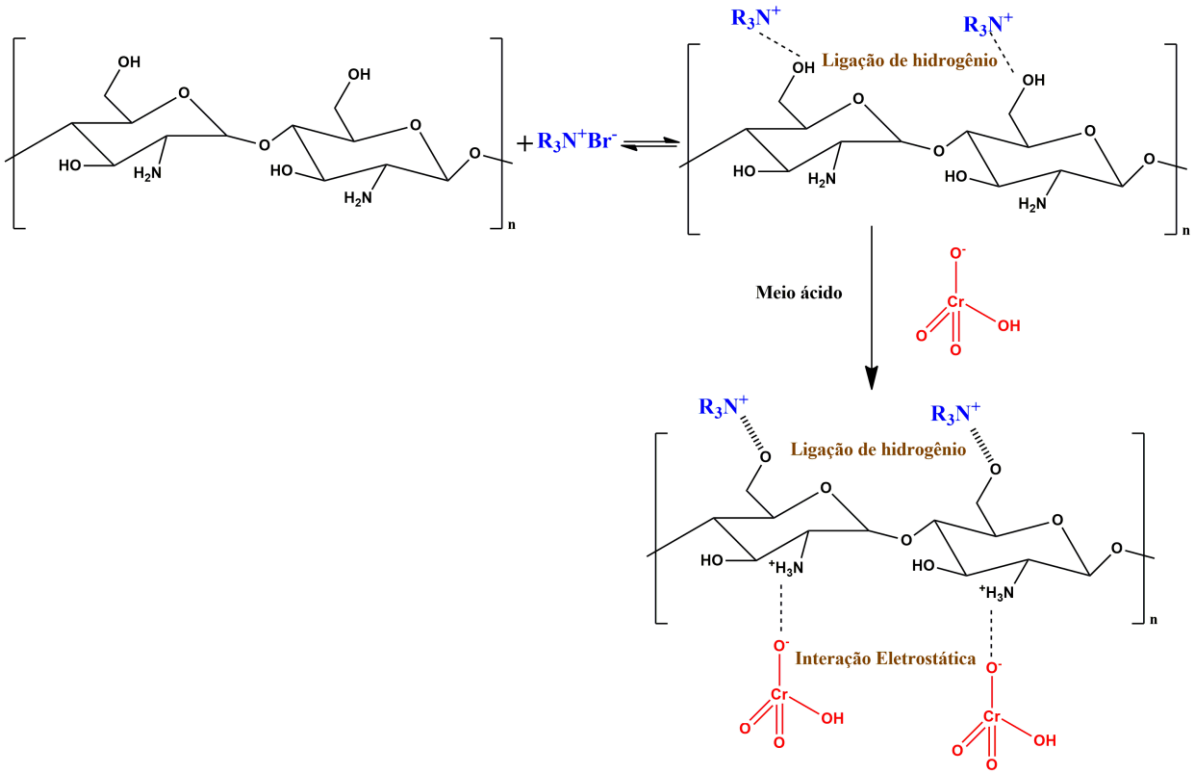
Devido à estrutura da quitosana, o mecanismo proposto por diversos autores envolve o fato de o cátion dos LIs, geralmente cátions de amônio, ligarem-se ao grupo funcional mais reativo da quitosana, o grupo hidroxila. A ligação, conhecida como par eletrônico-cátion, é feita pelo par de elétrons disponível no oxigênio que estabiliza a carga positiva do cátion do LI por meio de interação eletrostática.

O processo agrega ainda mais valor catiônico e, assim, faz com que haja um aumento da aproximação dos metais e aumento das interações eletrostáticas, facilitando o processo de adsorção como um todo (KAHU et al., 2016).

Dentre os autores que estudaram a modificação da quitosana utilizando LIs, Kumar et al. (2012) reportaram a utilização de brometo de tetraoctilamônio na ativação da quitosana para a remoção de cromo hexavalente. A ativação foi feita com auxílio de ultrassom, que garante a transferência de massa entre fase sólida (quitosana) e líquida (meio reacional) e promove as interações entre os grupos funcionais presentes na quitosana com o íon tetraoctilamônio.

Uma vez ligado à cadeia biopolimérica, o íon tetraoctilamônio e o grupo funcional amino presente na quitosana promoveram um aumento da interação eletrostática entre os íons cromato presentes no efluente com o adsorvente, favorecendo a separação e aumentando a capacidade de adsorção em relação à quitosana sem tratamento (Figura 10) (KUMAR et al., 2012).

Figura 10 – Mecanismo de interação entre a quitosana e o LI



Fonte: “Adaptado de” Kumar et al., 2012.

Eliodório et al. (2017) reportaram a utilização de líquidos iônicos de baixo custo, acetato de *sec*-butilamônio e acetato de *n*-octilamônio na modificação da quitosana via ultrassom, visando à remoção de cromo hexavalente de efluentes. Os resultados mostraram elevação na capacidade de adsorção do material quando comparado à quitosana convencional.

Em relação aos dois LIs utilizados, o acetato de *sec*-butilamônio mostrou maior capacidade de adsorção devido, possivelmente, ao impedimento estérico gerado pela cadeia do íon octilamônio impregnado.

Kahu et al. (2016) verificaram a eficiência da adsorção de cromo hexavalente por meio de quitosana fosfatada, tratada com o LI brometo de etilhexadecildimetilamônio, gerando a presença de múltiplos sítios ativos com interações eletrostáticas. A capacidade de adsorção para este adsorvente foi de 266,67 $mg.g^{-1}$, de acordo com a isoterma de Langmuir.

O mesmo foi aplicado para remoção de 94% de cromo hexavalente de efluente de uma indústria de eletrodeposição de cromo, mostrando a aplicação industrial do adsorvente estudado.

Assim, a modificação da quitosana por meio dos cátions presentes nos LIs aparece como um processo promissor, uma vez que envolve materiais que podem ter baixo custo, é de simples modificação e promove o aumento na capacidade de adsorção de metais pesados, podendo, ainda, ter seu potencial de uso para outros tipos de contaminantes, como corantes, por exemplo.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais, equipamentos e metodologias utilizadas no desenvolvimento do presente trabalho estão descritos nos itens 4.1, 4.2 e, 4.3.

4.1 MATERIAIS

Durante a realização deste estudo, foram utilizados como reagentes:

a) Quitosana em pó fornecida pela Polymar (86,7 % de desacetilação);
b) *n*-butilamina (Sigma Aldrich);
c) *sec*-butilamina (Sigma Aldrich);
d) *terc*-butilamina (Sigma Aldrich);
e) Ácido acético glacial (Dinâmica Reagentes);
f) Dicromato de potássio (Dinâmica Reagentes);
g) Metanol 99% (Dinâmica Reagentes);
h) Difenilcarbazida (Sigma Aldrich);
i) Ácido sulfúrico (Dinâmica Reagentes);
j) Acetona (Dinâmica Reagentes);
k) Clorofórmio deuterado (Sigma Aldrich).

4.2 EQUIPAMENTOS

Durante a síntese dos líquidos iônicos, o tratamento da quitosana, a realização dos processos de adsorção e as caracterizações, tanto da quitosana quanto dos líquidos iônicos e efluentes contendo cromo, foram utilizados:

a) Ultrassom Ultracleaner 1600A;
b) Shaker Innova 43-Incubator Shaker Series;
c) Incubadora Shaker SL-221 (SOLAB);
d) Medidor de pH Micronal B474;
e) Difratômetro de raio-X modelo XRD-7000 (Shimadzu);
f) Micorscópio Eletrônico de Varredura de Alta Resolução – MEV/FEG JSM-7500F (JEOL);

g) Estufa Microprocessada de secagem (QUIMIS)
h) FTIR- Nicolet 6700 (Thermo Scientific)
i) Espectrofotômetro UV visível Spectronic Genesys 5
j) Analisador de Umidade por Infra-vermelho IV2000 (GEHAKA)
k) Pipeta eletrônica Brand 0,5-5 mL;
l) Balança Mettler Toledo AG 204;
m) Espectrômetro de RMN Bruker Avance III 600 HD;
n) Desgaseificador à vácuo VacPrep 061 Micrometrics
o) Aparelho BET, Micromeritics Gemini VII.
p) Picnômetro Accupyc II 1340 Micrometrics
q) Analisador de tamanho de partícula Microtrac Bluewave.

4.3 MÉTODOS

Os métodos aplicados na preparação dos líquidos iônicos e dos materiais adsorventes, soluções de cromo, caracterizações e análises estão descritos nas sessões 4.3.1 à 4.3.4.

4.3.1 Obtenção e caracterização dos líquidos iônicos

Os líquidos iônicos acetato de *n*-butilamônio, acetato de *sec*-butilamônio e acetato de *terc*-butilamônio foram obtidos por meio da reação de neutralização ácido-base. Para isso, foi utilizada uma proporção molar estequiométrica de 1:1 entre o ácido acético glacial e a amina (*n*-butilamina, *sec*-butilamina ou *terc*-butilamina) (ANDRADE NETO et al., 2016).

Dessa forma, inicialmente, a amina foi adicionada em um balão de três entradas e, posteriormente, foi iniciada a adição, gota a gota, do ácido acético glacial sobre a respectiva amina (*n*-butiamina, *sec*-butiamina ou *terc*-butiamina) dentro do balão, com agitação constante (180 rpm).

A temperatura do sistema foi controlada entre 20 e 60°C para que não houvesse elevação de temperatura em consequência do calor gerado na reação fortemente exotérmica e nem a degradação do LI formado.

Após a adição completa do ácido acético, o sistema permaneceu sob agitação constante por mais duas horas para que a reação se completasse. Ao final desse

período, o LI foi transferido para um erlenmeyer com tampa e armazenado sob proteção da luz.

Todos os líquidos iônicos obtidos foram caracterizados via Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de hidrogênio (RMN-H^1) e carbono (RMN-C^{13}), sendo utilizado como solvente o clorofórmio deuterado. As análises foram realizadas em um Espectrômetro de RMN Bruker Avance III 600 HD no Instituto de Química – UNESP – Araraquara.

Esta técnica de caracterização foi escolhida devido à sua característica de interação com núcleos magnéticos, como de hidrogênio e carbono, que absorvem a radiação eletromagnética em uma frequência específica para cada isótopo, possibilitando a caracterização de moléculas por sinais típicos atribuídos a essas intensidades.

Assim, conhecendo-se o reagente de partida, como as aminas e o ácido acético, por exemplo, é possível atribuir todos os sinais de intensidade característica para a nova molécula formada e compará-los, verificando se houve a formação do líquido iônico desejado (KEELER, 2002).

4.3.2 Tratamento da quitosana com os líquidos iônicos via ultrassom

Durante a etapa de tratamento da quitosana com os LIs, inicialmente, a mesma foi colocada em estufa (65°C) dentro de placas de Petri por 24 horas para a redução do teor umidade, sendo padronizada uma umidade residual menor que 5% de sua massa total a fim de realizar o tratamento com LI.

A determinação da umidade foi feita em todos os experimentos no analisador de umidade (GEHAKA) por termogravimetria, antes e após a secagem em estufa, garantindo a padronização dos valores para o biopolímero tratado.

Após a secagem da quitosana, a mesma foi submetida ao processo de tratamento com os líquidos iônicos.

Para isso, cada um dos LIs (acetato de *n*-butilamônio, acetato de *sec*-butilamônio e acetato de *ter*-butilamônio) foi misturado com metanol, visando ao favorecimento da interação entre os íons presentes neles com os grupos funcionais da quitosana e, em seguida, adicionado em erlenmeyeres contendo a quitosana com umidade reduzida (5%).

A proporção utilizada foi de 1 g de LI para 2 g de quitosana para 5 mL de metanol (KUMAR et al., 2012; ELIODORIO et al., 2017).

Preparados os três sistemas (quitosana, acetato de *n*-butilamônio e metanol; quitosana, acetato de *sec*-butilamônio e metanol; quitosana, acetato de *terc*-butilamônio e metanol) na proporção indicada, os mesmos foram introduzidos no aparelho de ultrassom Ultracleaner 1600A por duas horas com ciclos de 15 minutos de ultrassom com cinco minutos de repouso.

Ao final das duas horas, os sistemas foram filtrados e lavados com metanol, sendo os resíduos sólidos os adsorventes, quitosana tratada com os líquidos iônicos.

Em seguida, os materiais foram colocados em dessecador com sílica gel sob vácuo em estufa a 35°C por 48 horas para a secagem do adsorvente. A umidade padronizada do adsorvente produzido foi menor que 15% (KUMAR et al., 2012; ELIODORIO et al., 2017).

No método adotado, o efeito promovido pelo ultrassom foi o de movimento do meio reacional causado pela formação, crescimento e implosão de bolhas no meio líquido, que garante o eficiente contato entre os íons amônio solubilizados no solvente e a estrutura sólida da quitosana, aumentando a eficiência na reação e gerando uma cadeia modificada para o estudo de adsorção de metais pesados.

O funcionamento do ultrassom baseia-se na irradiação de ondas ultrassônicas e, por isso, podem ser transmitidas por meio de qualquer substância gasosa, líquida ou sólida.

A fonte de ultrassom transmite o movimento de vibração para as moléculas do meio, e essas transmitem para as moléculas adjacentes, até que retornem à posição inicial, gerando ciclos de aproximação e afastamento destas (compressão e expansão).

Assim, as reações químicas ocorrem por um processo conhecido como cavitação acústica, cujo efeito no meio é a formação, o crescimento e a implosão de bolhas, que têm vida de alguns microssegundos, causadas justamente por este movimento de moléculas.

Durante a cavitação, o colapso de bolhas microscópicas produz elevação de temperatura local e de pressão, com um tempo de vida curto. Desta maneira, esses pontos de colapso são responsáveis pela formação de reações químicas de alta energia (CHEN; SHARMA; MUDHOO, 2012).

Entretanto, sabe-se que pode ocorrer a degradação de polímeros com a exposição prolongada a ultrassom devido, principalmente, ao aumento de forças de fricção. Sendo assim, optou-se pelo intervalo de cinco minutos entre os ciclos, garantindo a integridade do reagente sólido (MARTINES; DAVOLOS; JAFELICCI JUNIOR, 1999).

Dentre as vantagens do uso de ultrassom, segundo Barboza et al. (1992), destaca-se a redução no tempo de reação e na quantidade de reagentes, o aumento de rendimento e uma maior seletividade (BARBOZA, 1992).

Após a formação dos adsorventes (quitosana + acetato de *n*-butilamônio-QN; quitosana + acetato de *sec*-butilamônio-QS; quitosana + acetato de *terc*-butilamônio-QT) pelo método descrito, os mesmos foram caracterizados por diversas técnicas, descritas nas seções a seguir.

4.3.3 Caracterização da quitosana pura e tratada com LIs

Após o tratamento com os líquidos iônicos, os adsorventes formados, bem como a quitosana sem tratamento, foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FEG-MEV), determinação da área superficial (BET), determinação da distribuição de tamanho de partícula, determinação da densidade real e difração de raios-X (DRX).

4.3.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho

As amostras da quitosana pura e submetida ao tratamento com os líquidos iônicos (QN, QS e QT) foram submetidas à análise via espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) no espectrômetro FTIR-Nicolet 6700 (Thermo Scientific), sendo utilizado o acessório de reflexão total atenuada (ATR).

Para a obtenção dos espectros, foi utilizada uma varredura de 32 escaneamentos. As amostras foram analisadas em porcentagem de transmitância com resolução de 4 cm^{-1} (ANDRADE NETO et al., 2016; XIE et al., 2015).

Esta técnica é baseada na emissão de radiação em diversos comprimentos de onda, feito por um feixe de luz composto, em que cada uma das ligações

covalentes presentes no material absorverá este feixe em diferentes comprimentos de onda.

Desta maneira, possibilita-se que os dados sejam recolhidos e analisados com auxílio da transformada de Fourier, a absorção seja determinada para cada conjunto de comprimentos de onda emitidos e, o espectro infravermelho característico do material seja obtido (GRIFFITHS; HASETH, 2007).

Porém, na análise do espectro, é possível que uma ligação idêntica em compostos diferentes tenha frequências de absorção semelhantes, mas, nunca um espectro infravermelho completo para duas moléculas diferentes será idêntico.

Assim, a espectroscopia de infravermelho pode auxiliar na identificação de compostos e na caracterização de materiais, uma vez que o padrão de absorção no infravermelho pode servir para as moléculas como uma impressão digital, sendo possível auxiliar na identificação de alterações estruturais e modificações sofridas pela estrutura (PAVIA et al., 2010).

4.3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FEG-MEV)

Durante a realização das análises via FEG-MEV, as imagens das superfícies das amostras de quitosana, antes e após o tratamento com LIs, foram obtidas utilizando-se uma voltagem de aceleração de 2 kV no Microscópio Eletrônico de Varredura de Alta Resolução com emissão de elétrons por canhão de aplicação de campo elétrico – MEV/FEG JSM-7500F (JEOL), em parceria com a UNESP-ARARAQUARA-, sendo que, primeiramente, as amostras passaram por processo de deposição com fio de carbono para possibilitar a condução elétrica.

Foram utilizados aumentos de 50, 150, 1.500, 5.000, 20.000 vezes para obter as micrografias do material nestes aumentos, que possibilitaram a caracterização superficial do material.

Essa técnica foi escolhida uma vez que a aplicação do FEG gera resultados significativamente melhores, pois modifica a relação sinal/ruído e a resolução espacial, devido ao tipo de emissão de elétrons que incidem sobre a amostra, fornecendo maior qualidade aos resultados.

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite a análise das características superficiais de compostos sólidos com alta resolução e aparência tridimensional (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

O princípio de funcionamento do microscópio eletrônico de varredura é baseado na emissão de feixes de elétrons acelerados por diferença de potencial, normalmente, a partir de elétrons gerados por filamentos termiônicos de tungstênio ou de hexaboreto de lantânio (LaB_6).

Também, existem equipamentos que, durante a obtenção das imagens, fazem uso do efeito de emissão de campo, técnica conhecida como FEG ("*Field Emission Gun"*).

Neste tipo de equipamento, o feixe de elétrons é focalizado dentro do equipamento por meio de lentes, o qual incide sobre a amostra, fazendo com que haja perda de energia e emissão de elétrons secundários, que são medidos pelo equipamento e geram as imagens de superfície (HOUDELLIER et al., 2015).

4.3.3.3 Análise via Difração de Raios X

As análises via difração de Raios X da quitosana pura e após o tratamento com os LIs foram realizadas no Difratômetro de raio-X Shimadzu modelo XRD-7000. Durante as análises foram utilizadas varreduras de θ-2θ com 0,015°min^{-1}, 5 segundos de contagem por passo, radiação Cu-Kalfa e potência de 40 kV por 30 mA.

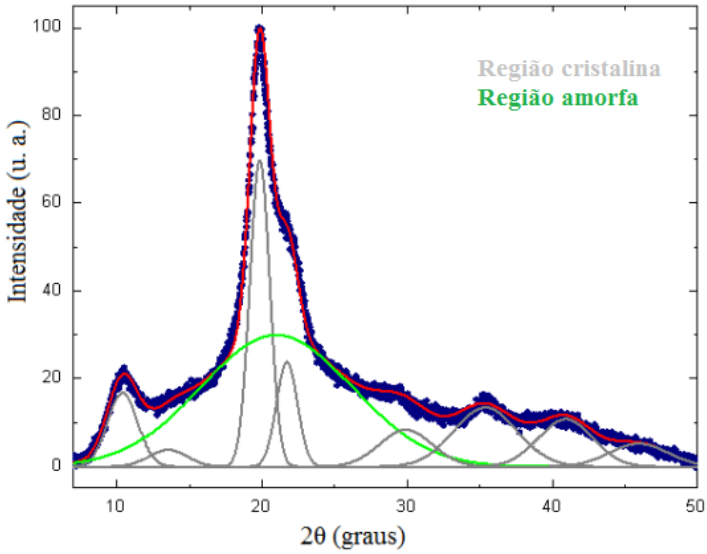
A técnica se baseia na interferência construtiva/destrutiva das ondas difratadas no sólido. A difração ocorre devido ao fato do comprimento de onda dos raios-X ser da mesma ordem de grandeza da distância dos átomos do sólido. Entre outras coisas, a técnica possibilita a determinação do índice de cristalinidade de materiais semicristalinos (SEGAL, et al, 1959).

Dessa forma, também foi determinado o grau ou índice de cristalinidade de cada amostra. Para isso, foi utilizada a metodologia de deconvolução dos picos sendo utilizado, durante essa análise, o programa computacional Origin 8.0 para ajustar os perfis cristalinos e amorfos do espectro como curvas Gaussianas (Figura 11) (CAROLINO, 2017).

O índice de cristalinidade do material (IC) foi determinado utilizando-se a equação 22, que relaciona a área cristalina e a área total das regiões amorfas e cristalinas (CAROLINO, 2017):

$$IC\ (\%) = \frac{(área\ cristalina)}{(área\ total)}.100 \quad (22)$$

Figura 11- Método da deconvolução de picos



Fonte: “Adaptado de” Carolino, 2017.

4.3.3.4 Análise de área superficial

A análise da área superficial é um parâmetro importante nos estudos de adsorção, uma vez que a área superficial de um adsorvente permite verificar a eficiência de diferentes materiais em processos de adsorção e, os mecanismos envolvidos na transferência de massa do íon contaminante na fase fluída para a superfície do sólido em que ocorrerá a adsorção.

Dessa forma, a determinação da área superficial específica foi feita a partir do método de adsorção de gases (N_2) também conhecido como método B.E.T., no equipamento Micromeritics Gemini VII.

Este método avalia a quantidade de gás adsorvido na superfície do material em função da pressão relativa, que gera uma isoterma de adsorção. Então, a partir do tratamento matemático proposto por Brunauer, Emmett, Teller (B.E.T.), é obtida a área superficial do material (calculada automaticamente pelo equipamento).

Assim, para a realização da presente análise, inicialmente, as amostras de quitosana, pura e tratada com os LIs, foram submetidas ao tratamento sob vácuo no

equipamento Micromeritics VacPrep 061 (100 mTorr) por 12 h e 60°C, para a retirada de impurezas e de umidade residual da superfície.

Na etapa seguinte, foram submetidas à análise B.E.T. para determinação de suas áreas superficiais específicas ($m^2.g^{-1}$), a partir de uma isoterma de adsorção de 5 pontos.

4.3.3.5 Determinação de densidade real

O método utilizado para a determinação de densidade real das amostras de quitosana, pura e tratada com os LIs, foi a picnometria de gás, em que gases inertes são utilizados para o volume ser calculado com maior precisão. Para isso, foi usado o equipamento Accupyc II 1340 Micromeritics.

Na picnometria de gás, a determinação do volume total de um sólido é feita pela variação de pressão em um recipiente cujo volume é conhecido. Nesta técnica, normalmente, é utilizado o gás hélio, pois, além de inerte, ele penetra facilmente nos poros do material, aumentando a precisão da medida.

O equipamento é constituído de duas câmaras, que são ligadas por meio de uma válvula de expansão: uma em que se coloca a amostra e, a outra, em que ocorre a expansão do gás injetado.

Antes da análise, a amostra é submetida a purgas utilizando-se gás hélio, ação realizada no próprio equipamento para a desgaseificação e retirada de umidade e de impurezas.

Após o ciclo de purgas, todo o sistema é levado à pressão atmosférica. Além disso, a câmara de expansão é isolada pelo fechamento da válvula de expansão e, então, pressuriza-se a câmara contendo a amostra até uma pressão P_1.

Em seguida, a válvula de expansão é aberta e, consequentemente, a pressão dentro da câmara da amostra é reduzida para P_2. O volume do sólido (V_S) é calculado pela equação 23,

$$V_S = V_a - \frac{V_e}{\frac{P_1}{P_2} - 1} \tag{23}$$

em que: V_e representa o volume da câmara de expansão; e V_a é o volume da câmara de amostra.

A densidade é calculada automaticamente pelo equipamento pela relação da massa introduzida inicialmente no equipamento dividida pelo volume da amostra (MICROMERITICS, 2015; MOURA; FIGUEIREDO, 2002).

Destaca-se que, para a realização da presente análise, as amostras de quitosana pura e tratadas não passaram por nenhum tratamento prévio antes de entrarem no equipamento.

Foram utilizadas trinta purgas de desgaseificação e dez ciclos de medidas, sendo obtidos a média e o desvio padrão das análises, permitindo, assim, verificar a alteração gerada pelo tratamento na estrutura da quitosana com os LIs.

4.3.3.6 Distribuição do tamanho de partícula

A análise de distribuição de tamanho de partícula foi feita para comparar o tamanho dos grãos de quitosana, pura e tratada com os LIs, a fim de verificar se ocorreram alterações com o procedimento.

O funcionamento do equipamento se dá pela incidência de laser em uma câmara contendo o sólido, sendo que, após a incidência do laser na amostra, o equipamento mede o espalhamento e a intensidade da radiação residual, por meio de sensores em diferentes posições, associando estes ao tamanho de partícula e gerando uma distribuição dos tamanhos dos grãos.

Dessa forma, as quitosanas pura e tratadas foram avaliadas no analisador de tamanho de partícula Microtrac Bluewave, utilizando o modo de análise seco, em que o fluído utilizado dentro do equipamento de distribuição é o próprio ar, sendo fornecido os resultados na forma de distribuição de tamanhos de partículas e distribuição média (μm) do tamanho de partícula.

4.3.4 Processo de adsorção de cromo hexavalente

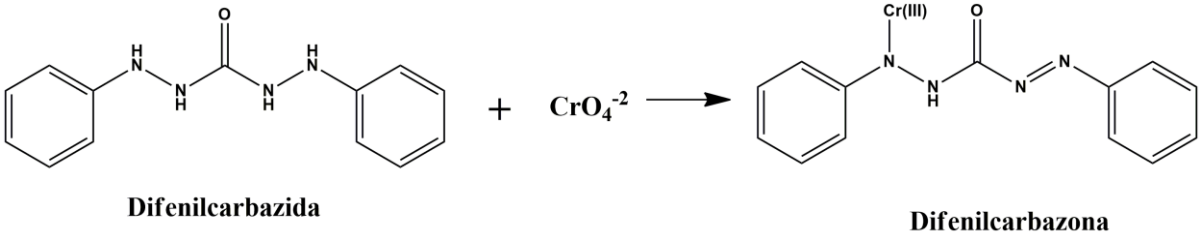
Nos itens 4.3.4.1 a 4.3.4.6 estão descritas as metodologias adotadas durante a realização do estudo de adsorção de cromo hexavalente.

4.3.4.1 Determinação da concentração de cromo hexavalente

A concentração real da solução de cromo hexavalente preparada foi determinada pelo método espectrofotométrico utilizando uma adaptação da norma NBR 13738 de 11/1996, que define o método colorimétrico da difenilcarbazida para a determinação de cromo hexavalente em concentrações superiores a 0,005 ppm.

Nesta metodologia, a concentração de cromo hexavalente foi determinada colorimetricamente, através da reação com difenilcarbazida (DFC) em meio ácido (Figura 12).

Figura 12- Reação entre difenilcarbazida e cromo hexavalente



Fonte: Autor

Pela reação indicada na figura 12, verifica-se que o dicromato ou cromato, quando em contato com a DFC, gera um quelato de cor vermelha-violeta intensa, sendo este formado por cromo trivalente e 1,5-difenilcarbazona. A reação ocorre em meio ácido (pH próximo de 2), e o cromo na forma de cromato é reduzido e complexado pela DFC (SUSSULINI; ARRUDA, 2006).

Após a formação do complexo entre o DFC e o cromo, as amostras foram analisadas por espectroscopia UV visível, em um Espectrofotômetro UV visível, que utiliza luz na faixa do visível, do ultravioleta (UV) e do infravermelho próximo.

No equipamento, a amostra é inserida no caminho óptico do aparelho cuja luz UV com certa intensidade (I_0) em determinado comprimento de onda incide sobre a amostra. O equipamento mede a intensidade da luz ao passar pela amostra (I_1) e fornece a absorbância da mesma, relacionando as intensidades antes e depois da passagem.

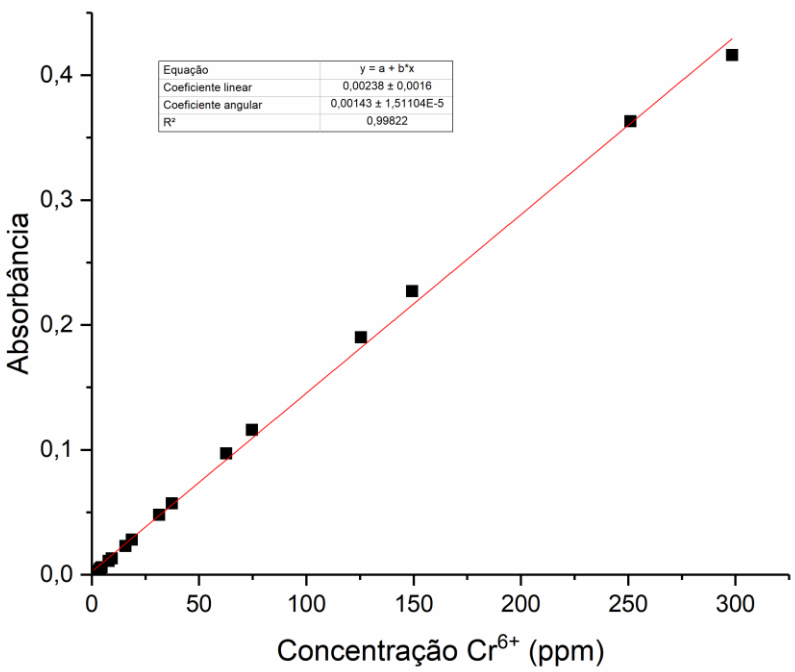
A concentração da solução que absorve radiação no UV visível (c) é determinada quantitativamente utilizando-se a lei de Lambert-Beer (equação 24),

$$A = -\log\left(\frac{I_1}{I_0}\right) = \varepsilon.c.l \quad (24)$$

em que: I_0 intensidade da luz incidente; I_1 intensidade da luz após passagem na amostra; c concentração da solução; l caminho óptico; e ε coeficiente de extinção.

Sendo o coeficiente de extinção e o caminho óptico constantes, a relação entre a absorbância e a concentração da solução deve ser linear com a inclinação dada por $\varepsilon.l$, que pode ser determinada por meio da construção de uma curva de calibração com concentrações conhecidas (Figura 13).

Figura 13- Curva de calibração (Absorbância versus concentração)



Fonte: Autor

4.3.4.1.1 Preparo das soluções de cromo hexavalente

As soluções de cromo hexavalente utilizadas para simular os efluentes industriais foram preparadas pela adição de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) em água, sendo que certas quantidades deste sal foram pesadas, transferidas para balões volumétricos e dissolvidas em água destilada para a obtenção da concentração desejada.

4.3.4.1.2 Método colorimétrico da Difenilcarbazida

Para determinar a concentração de cromo hexavalente, foi utilizado o método colorimétrico e, para tal, inicialmente, é necessária a preparação da difenilcarbazida, que foi solubilizada em acetona na proporção de 1 g de DFC para 200 mL de acetona e, em seguida, foram adicionadas dez gotas de ácido sulfúrico concentrado à amostra. A solução obtida foi reservada ao abrigo de luz.

Para a leitura da absorbância, as amostras de cromo foram preparadas utilizando-se 10 mL de água deionizada, 20 µL da solução de DFC, 20 µL da solução de cromo a ser analisada e 1 gota de ácido sulfúrico concentrado.

O tempo de reação foi de aproximadamente 10 minutos e, após esse período, a solução começou a apresentar coloração rosa e pôde ter sua absorbância medida utilizando-se um comprimento de onda de 540 nm e caminho óptico (l) de 10 mm no Espectrofotômetro UV visível *Spectronic Gensys 5*.

A determinação da concentração de cromo hexavalente foi feita por meio da curva de calibração determinada previamente.

Para soluções de cromo hexavalente com concentrações superiores a 300 ppm, foi necessaía a realização de diluição no momento da leitura. Para isso, foram adicionados 40 mL de água deionizada, 40 µL de DFC, 2 gotas de ácido sulfúrico, 20 µL de água deionizada e 20 µL de solução de cromo hexavalente, sendo que o fator de diluição foi levado em conta no momento dos cálculos de concentração.

Essa diluição foi feita para a determinação correta da concentração, uma vez que, acima da concentração citada, verificou-se um desvio na lei de Lambert-Beer (SWINEHART, 1962).

A preparação da curva de calibração, necessária para determinação das quantidades de cromo hexavalente nos efluentes estudados, foi feita utilizando-se soluções com concentrações de cromo hexavalente conhecidas.

Elas foram preparadas utilizando-se dicromato de potássio, sendo as concentrações iniciais de cromo hexavalente de 600 ppm e 500 ppm.

4.3.4.2 Estudo da capacidade de adsorção

Para a realização dos estudos preliminares de adsorção, os sólidos obtidos após o tratamento com o LI (QN, QS e QT) e a quitosana sem tratamento (Q) foram pesadas em duplicata em erlenmeyres, variando-se as quantidades.

Após essa etapa, essas massas foram colocadas em contato com uma solução de cromo hexavalente de concentração 500 ppm, com auxílio de uma pipeta volumétrica, gerando dosagens de 10, 20 e 40 gramas de adsorvente seco por litro de solução contendo cromo para cada adsorvente.

Os sistemas foram, então, submetidos ao processo de adsorção por duas horas em um Shaker Innova 43, sob agitação de 180 rpm, utilizando-se uma temperatura de 25°C. O pH da solução de cromo hexavalente não foi ajustado.

Ao término do processo, os sistemas foram filtrados a vácuo, sendo o filtrado analisado por espectrofotometria na região UV (4.3.4.1.2) para determinação da capacidade de adsorção (equação 25),

$$q_e = \frac{C_o - C_e}{D_o} \tag{25}$$

em que: q_e representa a capacidade de adsorção do metal pesado no adsorvente em miligrama por grama de adsorvente seco; $C_o e\ C_e$ são as concentrações inicial e final de cromo hexavalente em solução; e D_o a dosagem do adsorvente seco utilizado no tratamento da solução contendo cromo em gramas por litro.

O objetivo da realização desses experimentos foi a verificação da eficiência de adsorção da quitosana submetida a diferentes tratamentos, fornecendo informações prévias da adsorção, e, principalmente, a comparação do biopolímero antes e após o tratamento com os LIs, para a verificação da alteração da sua capacidade de adsorção.

4.3.4.3 Estudo do efeito da dosagem de adsorvente (D_O)

O estudo da dosagem de adsorvente (D_O) no tratamento das soluções contendo cromo seguiu o mesmo procedimento descrito na seção 4.3.4.2, porém, durante a realização desta análise, diferentes dosagens de QN, QS e QT foram

colocadas em contato com solução de cromo hexavalente com concentração inicial de 500 ppm sem ajuste de pH (2, 4, 10, 20 e 40 gramas de adsorvente seco por litro de solução). Os ensaios foram realizados em duplicata.

Ao término do processo, o sistema foi filtrado a vácuo, e as amostras obtidas foram analisadas via espectroscopia na região do UV, para a determinação das capacidades de adsorção dos três materiais adsorventes.

Nesta etapa, obteve-se a dosagem que apresentou maior capacidade de adsorção e, a mesma, foi utilizada para os ensaios sequentes.

4.3.4.4 Efeito do pH

Para o estudo da influência do pH no processo de adsorção do cromo hexavalente em quitosana tratada, foi utilizada uma solução de cromo hexavalente com concentração inicial 500 ppm. A faixa de pH estudada variou entre 2 a 9.

Para isso, primeiramente, a solução de 500 ppm teve seu pH medido e, então, realizou-se o ajuste para o pH desejado utilizando-se soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH), com concentrações de 0,1 e 0,5 $mol.L^{-1}$. O pH das soluções foi determinado com auxílio de um pHmetro.

Após o ajuste do pH das soluções, os três adsorventes foram colocados em contato com essas soluções, em duplicata, sob agitação constante por duas horas e temperatura controlada de 25°C. A dosagem utilizada foi a de 2 $g.L^{-1}$.

Ao final das duas horas, os sistemas foram filtrados, e as soluções tratadas analisadas pelo método espectrofotométrico, possibilitando a determinação do pH ótimo de adsorção.

Os resultados obtidos foram utilizados na determinação das isotermas de adsorção e cinética do processo de adsorção de cromo hexavalente.

4.3.4.5 Isotermas de adsorção e termodinâmica

Após a determinação da dosagem e pH, foi estudada a influência da temperatura no processo de adsorção de cromo hexavalente em quitosana tratada com LIs.

Para isso, inicialmente, soluções de concentrações distintas foram preparadas e, em seguida, tiveram o pH ajustado para 3,0 utilizando-se soluções de HCl e

NaOH 0,1 mol.L^{-1}. As concentrações preparadas variaram de 50 a 500 ppm, resultando em dez soluções distintas.

A dosagem ideal determinada para cada adsorvente foi colocada em duplicata para cada uma dessas soluções, sendo as mesmas submetidas a agitação de 180 rpm por duas horas. As temperaturas utilizadas durante essa análise foram de 20, 25, 30 e 35°C para cada um dos adsorventes sendo que, ao término de cada análise, os materiais foram filtrados e submetidos à caracterização para a determinação da capacidade de adsorção.

Os resultados obtidos foram ajustados para as isotermas de Langmuir e Freundlich sendo determinadas as máximas capacidades de adsorção e outros parâmetros relacionados à variação de temperatura, como a constante de equilíbrio e a interação, por exemplo.

Os dados obtidos nesta etapa também foram utilizados para ajustes e determinação dos parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção pela quitosana ativada (variação da energia livre de *Gibbs*, da entropia e da entalpia do processo de adsorção).

4.3.4.6 Estudo da cinética de adsorção

O estudo da influência do tempo na interação entre adsorvente e adsorvato foi realizado por meio da variação do tempo de contato e do ajuste dos resultados a modelos cinéticos conhecidos: pseudo primeria ordem (PPO), pseudo segunda ordem (PSO) e, Weber e Morris (WM).

Para isso, utilizou-se uma solução de cromo com concentração de 500 ppm com pH ajustado em 3,0, dosagem de adsorvente ótima de 2 g.L^{-1} e temperatura ótima de 20ºC.

Para cada um dos adsorventes, o tempo de contato com a solução variou nos intervalos de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 240, 300, 360, 480, 720 minutos, com temperatura controlada. Após cada um dos intervalos, os sistemas seguiram para filtração, análise da concentração de cromo e ajuste aos modelos cinéticos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A presente seção destina-se à apresentação e discussão dos resultados obtidos a partir das metodologias descritas anteriormente, sendo dividida em quatro blocos distintos: síntese e à caracterização dos LIs, tratamento da quitosana com os LIs, ensaios de adsorção e, comparação dos adsorventes obtidos com outros adsorventes reportados em literatura.

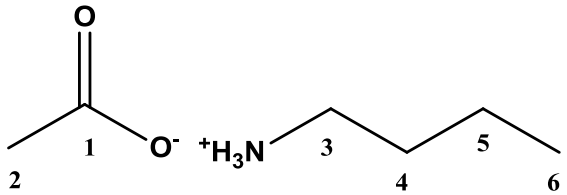
5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

Durante o desenvolvimento do presente trabalho, inicialmente, foram realizadas a síntese e a caracterização por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN H^1) e de carbono (RMN C^{13}) dos LIs acetato de *n*-butilamônio, acetato de *sec*-butilamônio e acetato de *terc*-butilamônio via reação de neutralização ácido base.

Dessa forma, o primeiro líquido iônico obtido foi o acetato de *n*-butilamônio (Figura 14), sendo que verificou-se, durante a análise do espectro de hidrogênio (RMN H^1) (Apêndice A), um singleto em 1,90 ppm atribuído aos hidrogênios do íon acetato, bem como um tripleto em 0,92 ppm, um sexteto em 1,37 ppm, um quinteto em 1,60 ppm e outro tripleto em 2,80 ppm atribuídos aos hidrogênios das posições 6, 5, 4, 3, respectivamente.

Essa atribuição levou em consideração a integração do sinal, que mostra o número de hidrogênios presentes, bem como a posição em relação ao grupo amino protonado (NH_3^+), observado em 7,10 ppm (Tabela 4).

Figura 14 - Acetato de *n*-butilamônio



Fonte: Autor

Comparando-se o deslocamento químico do sinal do grupo amino protonado, presente no LI, com o sinal do grupo amino presente na *n*-butilamina (Apêndice A)

verifica-se um descolamento nesse sinal, que se mostra presente em 1,21 ppm na amina (NH_2), além de uma mudança da integração, o que corrobora com a formação do mesmo.

Com relação ao espectro de hidrogênio obtido para o ácido acético (Apêndice A), não foram verificadas mudanças significativas nos deslocamentos químicos (Tabela 4).

Analisando-se o espectro de carbono (RMN C^{13}), foram verificados sinais em 178,98; 30,43; 39,38; 24,66; 20,00 e 13,72 ppm, atribuídos aos carbonos das posições de 1 a 6, respectivamente (Apêndice A, Tabela 4).

Ao serem comparados com os espectros dos reagentes de partida, salienta-se que não foi possível verificar mudanças significativas nos deslocamentos químicos dos carbonos na amina utilizada, bem como nos dos carbonos do ácido acético (Apêndice A), como era esperado.

Tabela 4- Deslocamentos químicos referentes aos RMN ^{1}H e ^{13}C

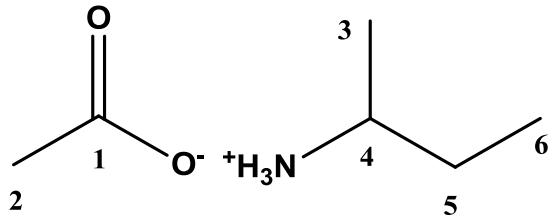
Posição	Ácido acético		*n*-butilamina		Acetato de *n*-butilamônio	
	δ H (ppm)	δ C (ppm)	δ H (ppm)	δ C (ppm)	δ H (ppm)	δ C (ppm)
1	-	177,77	2,67	42,20	-	178,98
2	2,1	21,01	1,41	36,00	1,90	30,43
3	-	-	1,33	20,04	2,80	39,38
4	-	-	0,91	13,91	1,60	24,66
5	-	-	-	-	1,37	20,00
6	-	-	-	-	0,92	13,72
NH_2/NH_3^+	-	-	1,21	-	7,10	-

Fonte: “Autor”
Legenda: Referentes ao acetato de *n*-butilamônio, *n*-butilamina e ácido acético.

Com relação ao LI acetato de *sec*-butilamônio (Figura 15), verifica-se, na análise dos espectros de hidrogênio (Apêndice A), um singleto em 1,91 ppm, atribuídos aos hidrogênios da posição 2, bem como um dupleto em 1,24 ppm, um multipleto em 3,04 ppm e um tripleto em 0,95 ppm, sendo esses sinais referentes às posições 3, 4 e 6, respectivamente.

Novamente, essas atribuições levaram em conta a integração do sinal, mostrando o número de hidrogênios presentes.

Figura 15 - Acetato de *sec*-butilamônio



Fonte: Autor

Os hidrogênios da posição 5 do espectro de RMNH¹ encontram-se desdobrados em dois sinais de multipleto: em 1,69 e 1,52 ppm, em virtude de estarem ligados a um carbono adjacente e a um estereocentro (carbono 4), tornando esses hidrogênios diastereotópicos, ou seja, grupos não equivalentes que apresentam sinais de RMN diferentes, gerados pelo acoplamento com populações desiguais nas proximidades destes (Tabela 5).

Embora essa diferença de sinal entre hidrogênios geminais diastereotópicos exista, nem sempre ela é facilmente detectável, e, por isso, os hidrogênios comportam-se como um grupo único, como, por exemplo, os hidrogênios ligados à posição 3, que são esperados como diastereotópicos, mas apresentam sinal único em 1,24 ppm (PAVIA et al., 2010).

O sinal do grupo amino protonado é verificado em 6,99 ppm e, quando comparado ao sinal do grupo amino presente na *sec*-butilamina (Apêndice A), verifica-se deslocamento do sinal, visto em 1,32 ppm na amina, sendo que a mudança nesse sinal caracteriza a formação do LI.

Os espectros de C¹³ mostraram sinais em 178,88, 28,58, 18,80, 48,5, 23,8, 10,16 ppm para os carbonos de 1 a 6 no acetato de *sec*-butilamônio, respectivamente. Comparado aos espectros de C¹³ da *sec*-butilamina e do ácido acético, não foram identificadas alterações significativas, da mesma forma que para o primeiro LI obtido (Apêndice A).

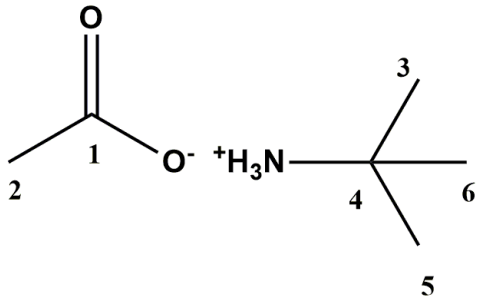
Tabela 5- Deslocamentos químicos referentes ao RMN H^1 e C^{13}

Posição	Ácido acético		*sec*-butilamina		Acetato de *sec*-butilamônio	
	δ H (ppm)	δ C (ppm)	δ H (ppm)	δ C (ppm)	δ H (ppm)	δ C (ppm)
1	-	177,77	1,03	23,43	-	178,83
2	2,1	21,01	2,78	48,32	1,91	28,58
3	-	-	1,32	33,26	1,24	18,80
4	-	-	0,89	10,85	3,04	48,5
5	-	-	-	-	1,52/1,69	23,8
6	-	-	-	-	0,95	10,16
NH_2/NH_3^+	-	-	1,32	-	6,99	-

Fonte: "Autor"
Legenda: Referentes ao acetato de *sec*-butilamônio, *sec*-butilamina e ácido acético.

O líquido iônico acetato de *terc*-butilamônio (Figura 16), inédito na literatura, foi caracterizado por RMN de Hidrogênio e Carbono (Apêndice A), assim como os outros LIs.

Figura 16 - Acetato do *terc*-butilamônio



Fonte: Autor

Seguindo a mesma avaliação, a confirmação da formação do líquido iônico é dada pelo deslocamento químico resultante do grupo amino protonado em 6,39 ppm (Tabela 6), sendo que, comparando-se esse deslocamento com o deslocamento químico dos hidrogênios da amina da *terc*-butilamina, vistos em 1,41 ppm, houve alteração significativa do sinal, indicando a formação do LI.

Ainda é possível observar um singleto em 1,33 ppm, referente aos hidrogênios das posições 3, 5 e 6 e outro singleto em 1,96 ppm relacioado aos hidrogênios da posição 2.

Tabela 6-Deslocamentos químicos referentes ao RMN H^1 e RMN C^{13}

Posição	Ácido acético		*terc*-butilamina		Acetato de *terc*-butilamônio	
	δ H (ppm)	δ C (ppm)	δ H (ppm)	δ C (ppm)	δ H (ppm)	δ C (ppm)
1	-	177,77	1,15	32,38	-	178,11
2	2,1	21,01	-	47,12	1,96	24,42
3	-	-	1,15	32,38	1,33	28,01
4	-	-	1,15	32,38	-	50,80
5	-	-	-	-	1,33	28,01
6	-	-	-	-	1,33	28,01
NH_2/NH_3^+	-	-	1,41	-	6,39	-

Fonte: Autor
Legenda: Referentes ao acetato de *terc*-butilamônio, *terc*-butilamina e ácido acético.

O espectro de C^{13} apresentou sinais em 178,11, 24,42, 28,01, 50,80, 28,01, 28,01 para os carbonos de 1 a 6 no acetato de *terc*-butilamônio, respectivamente e, comparando-se o mesmo com o espectro de carbono da *terc*-butilamina e do ácido acético, não foram vistas alterações significativas (Apêndice A) (PAVIA et al., 2010)

Assim, confirmada a formação dos líquidos iônicos, a quitosana foi submetida ao tratamento com os mesmos visando à obtenção dos adsorventes QN, QS e QT.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DA QUITOSANA PURA E TRATADA COM OS LIS

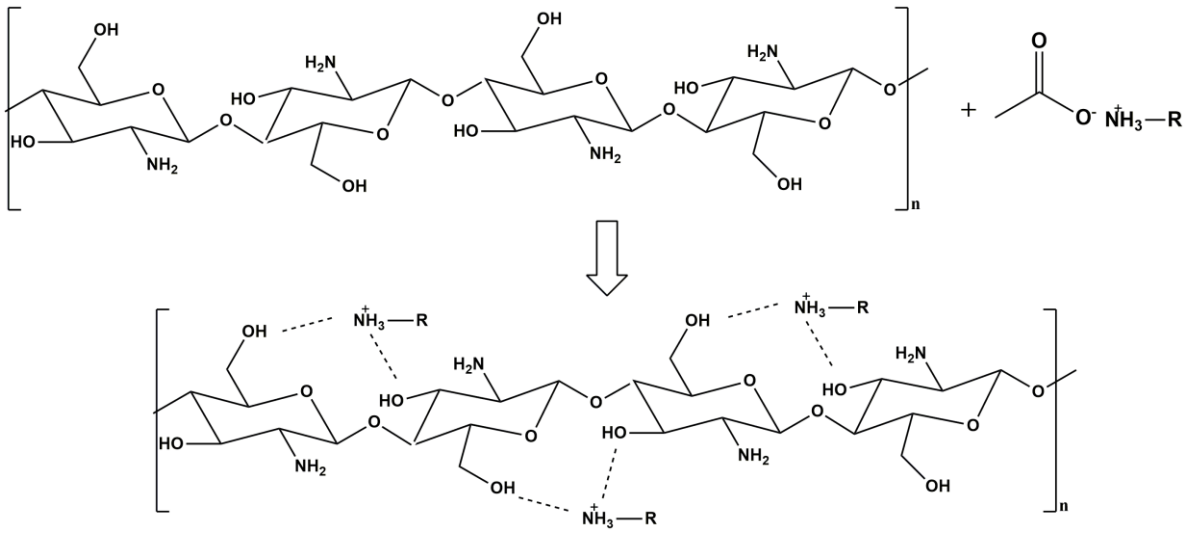
Conforme reportado na literatura (KUMAR et al., 2012, KAHU et al 2016, KALIDHASAN et al., 2012), o tratamento de biopolímeros, como a quitosana, com os LIs promove a interação entre os grupamentos hidroxilas presentes no biopolímero com os cátions do LI (Figura 17).

Essa interação ocorre por meio da atração do átomo de nitrogênio, carregado positivamente, presente no LI pelo grupamento hidroxila existente no biopolímero. Este grupamento hidroxila possui pares de elétrons disponíveis no oxigênio, fazendo com que haja formação de uma ligação par de elétrons-cátion (KAHU et al., 2016).

Porém, essa interação pode ser influenciada pelo tamanho do cátion, bem como pela presença de ramificações (ELIODÓRIO et al., 2017). Assim, os três líquidos iônicos (acetato de *n*-butilamônio, acetato de *sec*-butilamônio e acetato de *ter*-butilamônio) foram escolhidos para o desenvolvimento do presente trabalho visando o estudo da influência da ramificação da cadeia da amina (*n*-butilamina, *sec*-

butilamina e *terc*-butilamina), no tratamento da quitosana, para posterior avaliação da capacidade de adsorção do material.

Figura 17- Interação entre a quitosana e o liquido iônico



Fonte: Autor

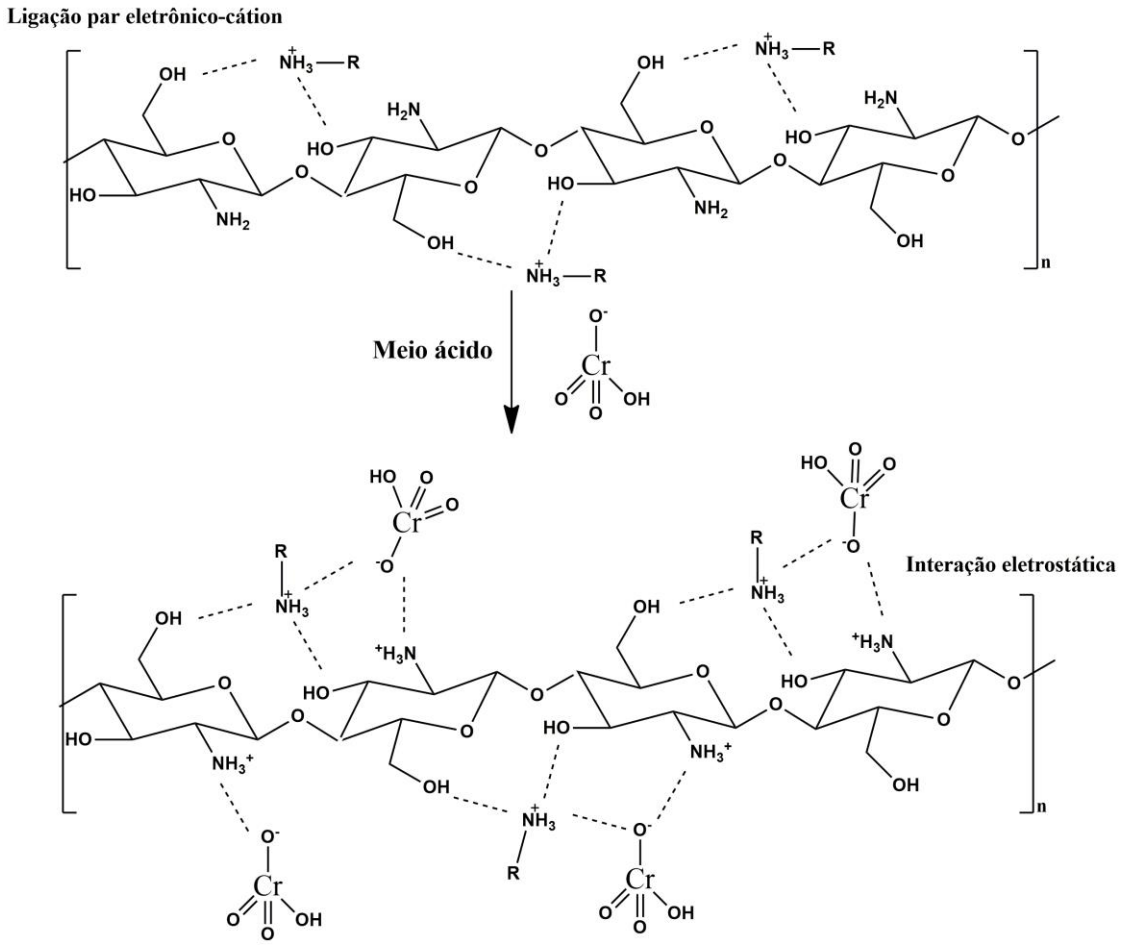
A ligação também garante a disponibilidade do grupamento amino presente na quitosana, sendo que este é o principal gerador de interação eletrostática do adsorvente com o metal pesado na etapa de adsorção.

O metal pesado, encontrado no íon cromato de caráter aniônico, liga-se à quitosana por meio da atração dos grupos amino, que são protonados em meio ácido (ligação com um H^+ presente no meio) e apresentam caráter catiônico.

Portanto, a ligação de um grupamento amônio, presente no LI, na molécula de quitosana promove uma intensificação destas interações, pois aumenta ainda mais a disponibilidade dos grupos amino protonados da quitosana, ampliando as interações entre o adsorvente e o adsorvato (Figura 18) (LI et al., 2014, KUMAR et al., 2012, KAHU et al., 2016).

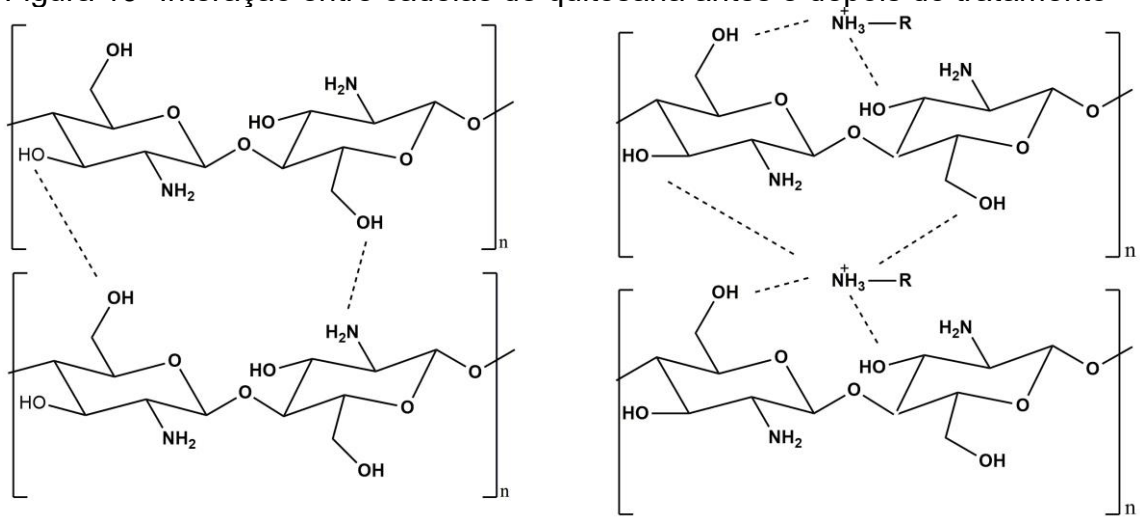
É possível, ainda, que a inserção de um cátion de amônio modifique as interações presentes entre as cadeias de quitosana sem tratamento, por causa, principalmente, da presença de grupamentos hidroxila e amina das cadeias do biopolímero, que interagem entre si (Figura 19), sendo que essa alteração leva a modificações físicas, químicas e morfológicas na quitosana e influenciam na adsorção. Essas alterações podem ser confirmadas através da realização de caracterizações do material antes e após o tratamento com os LIs.

Figura 18-Mecanismo de adsorção de cromo hexavalente



Fonte: Autor

Figura 19- Interação entre cadeias de quitosana antes e depois do tratamento

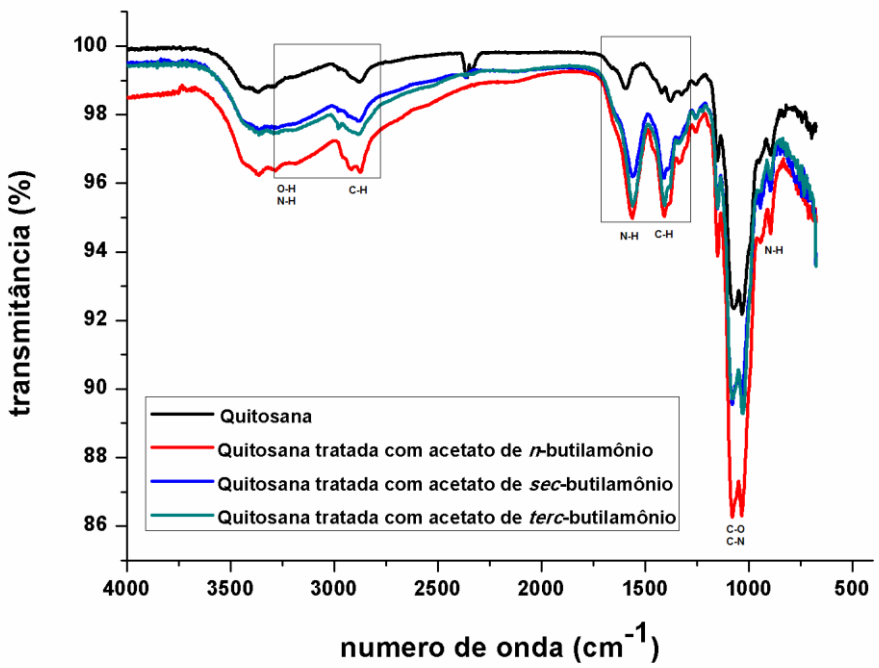


Fonte: Autor

5.2.1 Espectroscopia de Infravermelho

A quitosana antes e após o tratamento com os LIs foi submetida à caracterização via espectroscopia na região de infravermelho (FTIR), sendo que através da análise dos espectros infravermelhos (Figura 20) verifica-se, em todos os materiais analiados, a presença de bandas características de estiramento simétrico de ligações O-H presentes na quitosana em 3400 cm^{-1}, além de estiramentos simétricos e assimétricos das ligações N-H, presentes na quitosana e no LI em 3350 cm^{-1} com duas bandas, caracterizando aminas primárias.

Figura 20-Espectro de FTIR da quitosana e adsorventes



Fonte: Autor

Observa-se também bandas de absorção na região de 2850 cm^{-1}, referentes aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações C-H, bem como absorções de estiramento em 1150 e 1080 cm^{-1}, correspondentes às ligações C-O presentes na estrutura do biopolímero, uma banda em 1040 cm^{-1}, referentes aos estiramentos de ligações C-N e, em 890 cm^{-1}, referente a deformações angulares fora do plano das ligações N-H. Ainda é possível verificar bandas largas em 1580 e 1415 cm^{-1} referentes às deformações angulares das ligações N-H e C-H, respectivamente.

Como esperado, não foram evidenciadas novas bandas de absorção após o tratamento, uma vez que os cátions do LI apresentam ligações semelhantes às presentes na quitosana (C-N, N-H, C-H).

Entretanto, observa-se, pela análise dos espectros, um deslocamento sutil e uma intensificação das principais bandas de absorção das ligações presentes neles: a ligação N-H em 1580 cm^{-1}, as ligações C-H em 1415 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} e C-N em 1040 cm^{-1}, após o tratamento (Tabela 7).

Além disso, verifica-se alterações de intensidade na região de absorção dos grupos O-H entre 3300 e 3000 cm^{-1}, deixando a banda nesta região com um formato mais alargado até próximo dos picos C-H (2850 cm^{-1}), devido, principalmente, à ligação dessas hidroxilas com os cátions do LI, conforme reportado na literatura (KUMAR; 2012).

Tabela 7- Aumentos relativos nos espectros FTIR

Adsorvente	Ligação	Região (cm^{-1})	Aumento relativo de intensidade (%)
QN	N-H	3350	83,33
	C-H	2850	266,7
	N-H	1580	350
	C-H	1415	275
	C-N	1040	63,33
QS	N-H	3350	33,33
	C-H	2850	66,7
	N-H	1580	225
	C-H	1415	200
	C-N	1040	23,33
QT	N-H	3350	33,33
	C-H	2850	133,33
	N-H	1580	325
	C-H	1415	275
	C-N	1040	23,33

Fonte: Autor
Legenda: Aumentos relativos a quitosana sem tratamento

Observou-se também alteração de intensidade nas bandas de absorção das ligações C-O, características de polissacarídeos na região de 1150 e 1080 cm^{-1}

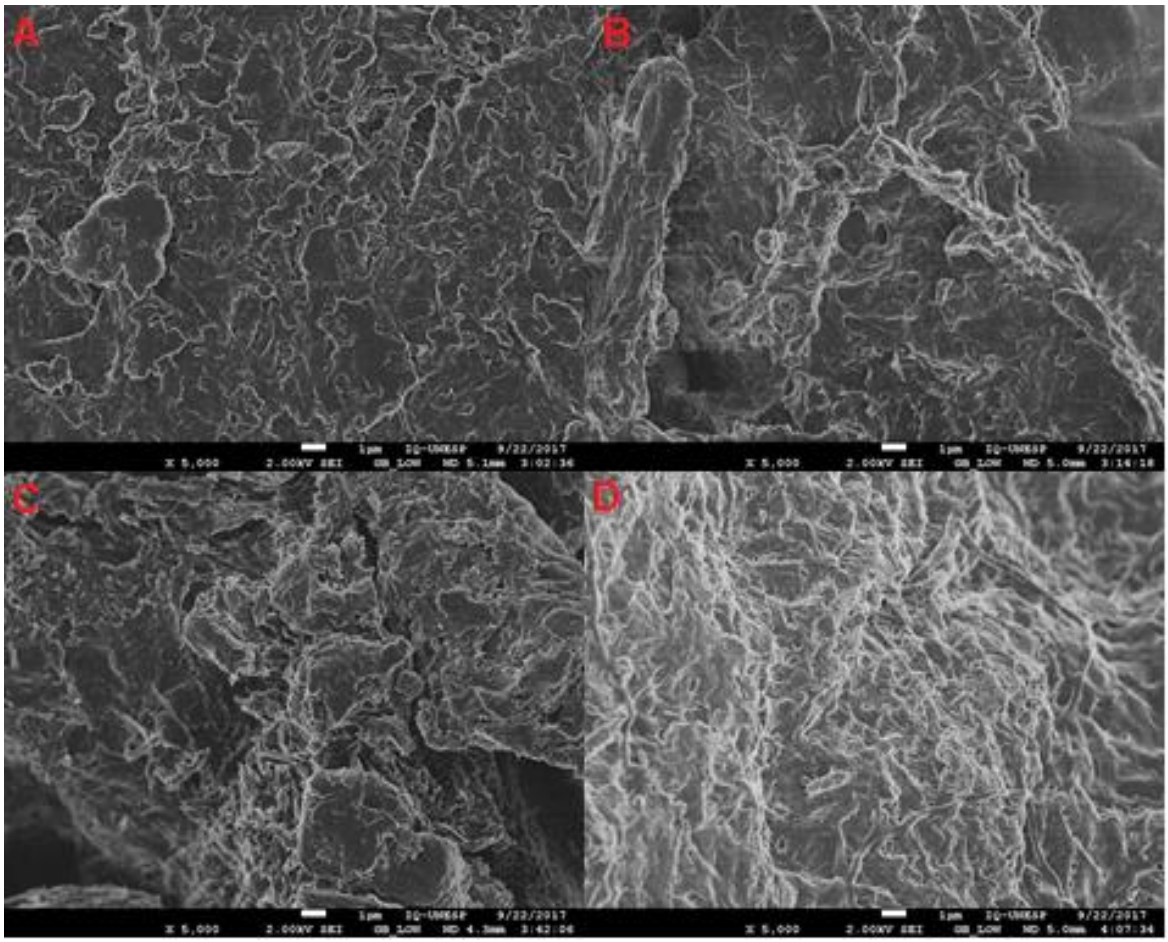
devido a interação das cadeias biopoliméricas com os LIs (PAVIA et al., 2010; XIE, 2015; LI et al., 2015).

Essas alterações no espectro após o tratamento indicam a modificação da quitosana, sendo que outras técnicas foram aplicadas em conjunto com FTIR para auxiliar na caracterização do material.

5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução

Além da caracterização por FTIR, a quitosana pura e tratada com os LIs foi submetida, também, à caracterização por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG), sendo que a análise das micrografias mostra as diferenças de superfície entre os adsorventes sintetizados (Figura 21, Apêndice B).

Figura 21 – Micrografias (aumento de 5000x)



Fonte: Autor.
Legenda: (A) Q; (B) QN; (C) QS; (D) QT.

Em todos os aumentos utilizados é possível verificar mudanças na morfologia da quitosana com os diferentes tratamentos (QN, QS e QT), principalmente, na comparação destes com a quitosana sem tratamento (Q), mostrando que houve alteração após tratamento com LI.

Visualmente, o tratamento com LI gera um aspecto semelhante ao de escamas e, possivelmente, um aumento da rugosidade no biopolímero, sendo mais pronunciados nos maiores aumentos.

Uma possível explicação é que, após o tratamento da quitosana, é gerada uma interação diferente entre as cadeias biopoliméricas, uma vez que o cátion de íon amônio do LI reage com os grupos funcionais hidroxila da quitosana, podendo promover a quebra de interações intermoleculares da quitosana, resultando na mudança da superfície do material.

Além disso, notam-se, inclusive, diferenças entre os três tratamentos realizados, em que as micrografias mostraram que as alterações superficiais são mais pronunciadas ao realizar-se o tratamento com o LI acetato de *terc*-butilamônio, seguido pelo acetato de *sec*-butilamônio e o acetato de *n*-butilamônio, respectivamente.

A possível explicação para a maior alteração superficial da quitosana após o tratamento com os LIs deve-se à interação entre a mesma e o cátion do LI. Conforme explicado anteriormente, isto se deve à aproximação do grupamento amônio do LI aos grupamentos hidroxilas da quitosana.

A ligação ocorre por interação eletrostática por causa do caráter eletrofílico do cátion do LI (átomo deficiente em elétrons e que se liga aceitando elétrons) e o caráter nucleofílico das hidroxilas (átomo rico em elétrons e que se liga doando-os para o átomo deficiente em elétrons), fazendo com que, na aproximação dos dois, haja interação e estabilização.

O cátion é solvatado pelo solvente (metanol) e seu contato com a cadeia do biopolímero é promovido pelo ultrassom, que gera movimento do meio reacional. Entretanto, para que o cátion chegue às hidroxilas da quitosana, este deve ter estabilidade suficiente até que a reação ocorra.

Seguindo a ordem de estabilidade dos cátions estudados, o *terc*-butilamônio se mostra mais estável que os outros, pois seu nitrogênio está ligado a um carbono terciário com três metilas ($-CH_3$) e, nesse caso, os elétrons destes grupos podem deslocar-se em direção a uma carga positiva próxima.

Sabe-se que, quanto maior o número de substituintes alquila, mais deslocada será a densidade eletrônica para a carga positiva próxima, acarretando maior estabilidade indutiva do cátion. Esse efeito garante, além da maior estabilização do cátion *terc*-butilamônio, uma maior reatividade deste com as hidroxilas, formando um número mais alto de sítios ativos (MCMURRY, 2006)

Na sequência, o cátion *sec*-butilamônio mostra-se como o segundo mais estável, já que o nitrogênio do LI está ligado a um carbono secundário, tendo ao seu lado dois grupamentos, metil e etil ($-CH_2CH_3$), que garantem estabilização da carga positiva presente no nitrogênio.

Por fim, o *n*-butilamônio é o menos estável, pois o grupamento amônio do cátion está ligado a um carbono primário, tendo ao seu lado apenas um grupamento propil ($-CH_2CH_2CH_3$), que garante menor estabilidade ao amônio, quando comparado aos outros dois cátions estudados (MCMURRY, 2006).

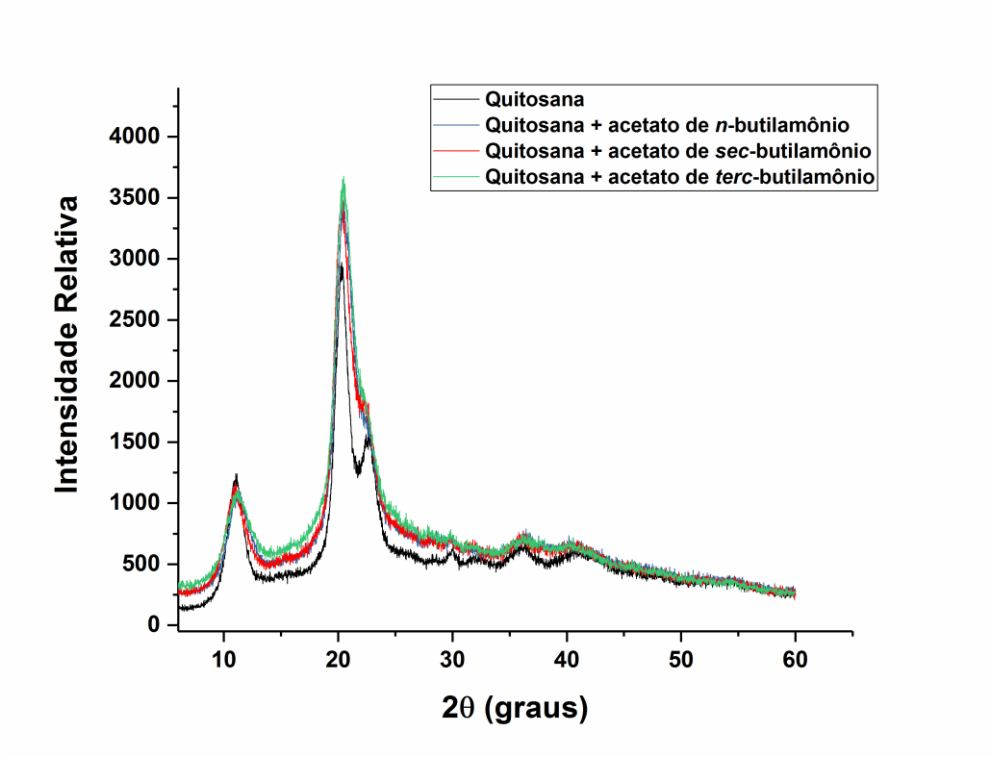
Dessa forma, as alterações visuais mais pronunciadas na ordem de *terc, sec* e *n*-butil são causadas pelos efeitos de estabilização citados, uma vez que, quanto maior a estabilidade do cátion, maior o número de grupos amônio que se aproximaram da quitosana.

5.2.3 Índice de Cristalinidade

Os difratogramas de raios-X (DRX) da quitosana, antes e após o tratamento com os LIs, sendo determinados os índices de cristalinidade de cada material. Assim, durante o estudo do difratograma da quitosana sem tratamento, verificam-se regiões cristalinas características próximas de 10° e 20°, bem como regiões amorfas, conforme reportado na literatura, formando um sólido semicristalino (CLARK; SMITH, 1936; KUMAR, 2012).

Nos difratogramas obtidos após o tratamento da quitosana, verifica-se um deslocamento discreto dos picos encontrados na faixa de 20° a 25°, que se encontravam em 20,3º e 22,6º na quitosana e, após o tratamento com os LIs acetato de *n*-butiamônio, acetato de *sec*-butiamônio e acetato de *ter*-butilamônio, mostraram-se em 20,32º e 22,34º; 20,34º e 21,94º e; 20,2º e 21,94º, respectivamente (Figura 22). Também foi evidenciada uma diminuição na intensidade dos picos cristalinos próximos de 10°.

Figura 22 – Difratogramas da quitosana e tratada com os LIs



Fonte: Autor

Além dos deslocamentos, ao analisar-se os resultados dos índices de cristalinidade dos materiais (Tabela 8), verifica-se uma redução dos mesmos após tratamento com os LIs, passando de 72,00 para 54,88, 54,79 e 53,19%, depois da realização dos tratamentos com os LIs acetato de *n*-butilamônio, acetato de *sec*-butilamônio e, acetato de *terc*-butilamônio, respectivamente.

Esses dados corroboram com os resultados obtidos em estudos realizados por Kumar et al. (2012), que reportou a diminuição da cristalinidade da quitosana após tratamento com brometo de tetraoctilamônio (KUMAR et al., 2012).

Tabela 8- Índice de cristalinidade dos adsorventes

Adsorvente	Índice de Cristalinidade
Q	72,00
QN	54,88
QS	54,79
QT	53,19

Fonte: Autor

Essa redução no valor do índice de cristalinidade confirmam as análises via FEG-MEV, pelas quais foi possível verificar um aspecto mais rugoso após o tratamento. Esses resultados são explicados pela ocorrência de uma interação quitosana-cátion amônio, e essa interação proporciona, entre outras coisas, a alteração estrutural do material, evidenciada pela diminuição da cristalinidade.

A diminuição da região cristalina e, consequentemente, o aumento das regiões amorfas mostram que houve alteração no material após o tratamento, que, inclusive, segue o mesmo padrão observado nas micrografias: maior alteração no tratamento com o acetato de *terc*-butilamônio, seguido do acetato de *sec*-butilamônio e do acetato de *n*-butilamônio, devido à reatividade dos cátions, como discutido anteriormente.

Além do efeito estrutural observado na análise DRX, outra situação que pode ocorrer no material é a quebra das interações intermoleculares de quitosana após o tratamento com os LIs, ligações estas que mantêm as cadeias poliméricas unidas (SILVA; FIDELES; FOOK, 2015).

Neste caso, a quebra dessas interações intermoleculares afetaria a orientação das cadeias biopoliméricas, tornando-as menos orientadas no espaço e proporcionando maior aglomeração (KUMAR et al., 2012). Cabe salientar que esse efeito não poderia ser visto nas análises de DRX já que, a avaliação de alteração na cristalinidade, é feita apenas na célula unitária do material.

5.2.4 Área superficial

Mudanças na área superficial após a realização de tratamentos foram observadas em trabalhos anteriores como, por exemplo, relatos de Dotto (2017), que evidenciaram mudanças na área superficial das quitosanas obtidas de diferentes fontes ou, em trabalho realizado por Kahu et al. (2016), que reportou a alteração na área superficial da quitosana modificada por fosfatação seguida do tratamento com LI, quando comparada com a quitosana sem tratamento. Neste caso, a quitosana apresentou área superficial de 1,78 $m^2.g^{-1}$ antes do tratamento e 3,47 $m^2.g^{-1}$ após o tratamento.

Dessa forma, as análises de área superficial específica foram feitas utilizando-se os métodos de isoterma de BET, sendo que o software do equipamento gera os

resultados de área superficial e o desvio padrão. Os resultados obtidos para a quitosana pura e tratada são apresentados na tabela 9.

Tabela 9 – Áreas superficiais para as quitosanas pura e tratadas com os LIs

Adsorvente	Área superficial (mp) ($m^2.g^{-1}$)	Desvio padrão ($m^2.g^{-1}$)
Q	0,1785	0,00892
QN	0,3450	0,01725
QS	0,2580	0,01250
QT	0,2316	0,01150

Fonte: Autor

Apesar de alterações na área superficial serem esperadas para a quitosana tratada com os diferentes LIs, os resultados obtidos, isolados, são inconclusivos, uma vez que a análise de área superficial se baseia na adsorção de gás nitrogênio na superfície do material, e a mesma apresentou mudanças pouco significativas.

O que se pode avaliar é que, apesar da área superficial baixa resultante desta análise, característica contrária à encontrada para adsorventes consagrados (em torno de 500 a 2000 $m^2.g^{-1}$), a capacidade do material de adsorver metais pesados é elevada. Isto se deve a seus grupos funcionais reativos, que atraem e prendem o metal pesado, compensando o efeito dimensional do material (NASCIMENTO et al., 2014; DOTTO; CAPANHA-FILHO; PINTO, 2017).

5.2.5 Densidade real

Em seu estudo, Gierszweska et al. (2013) relatou a modificação da densidade de membranas de hidrogéis de quitosana após reticulação. As densidades encontradas para as modificações estudadas mostraram que, entre outros fatores, a densidade é fortemente influenciada pelo material de partida, no caso, a quitosana, além do tipo de material usado no tratamento, os LIs e o método de preparo, sendo que em todas as modificações ocorreram aumentos de densidade.

Corroborando com os dados de índice de cristalinidade e microscopia, na densidade real verificou-se alteração após o tratamento com LIs, de 1,4296 $g.cm^{-3}$ na quitosana pura para 1,4788, 1,4758 e 1,5047 $g.cm^{-3}$ nas quitosanas tratadas com

acetato de *n*-butilamônio, acetato de *sec*-butilamônio e acetato de *terc*-butilamônio, respectivamente (Tabela 10).

Pode-se verificar também que o valor encontrado para densidade da quitosana pura se mostra similar àqueles reportados na literatura (1,478, 1,455, 1,4257 $g.cm^{-3}$), e as diferenças são geradas no processo de obtenção da mesma, bem como a matéria prima utilizada (GIERSZEWSKA; OSTROWSKA-CZUBENKO; KWIATKOWSKA, 2013).

Tabela 10 – Densidades obtidas para cada material estudado

Adsorvente	Densidade real ($g.cm^{-3}$)
Q	1,4296 ± 0,0001
QN	1,4788 ± 0,0014
QS	1,4758 ± 0,0015
QT	1,5047 ± 0,0018

Fonte: Autor

Essa alteração de densidade após tratamento com os LIs pode ser atribuída ao fato de que, o tratamento sofrido pela quitosana, gera uma mudança na forma como as cadeias do biopolímero interagem, sendo esta mudança evidenciada no aumento de densidade pós-tratamento.

Como descrito na análise via DRX, uma diminuição na interação entre moléculas leva, também, a uma diminuição da densidade real do material, uma vez que aumentaria o volume livre entre as moléculas.

Entretanto, houve aumento na densidade real, mesmo com o maior volume livre entre moléculas da quitosana, devido às interações entre o biopolímero e os cátions amônio, aumentando a massa e, consequentemente, sua densidade. Neste caso, o aumento de massa compensa o efeito do aumento de volume livre.

Desta maneira, é possível notar a influência do tratamento da quitosana em sua densidade quando submetida à modificação, caracterizando a efetiva impregnação do cátion no biopolímero.

5.2.6 Distribuição do tamanho de partícula

Além das análises por FTIR, DRX, MEV, área superficial e densidade real, foi também determinada a distribuição do tamanho de partícula, sendo os resultados descritos na tabela 11 e os perfis de distribuição de tamanho de partícula apresentados no Apêndice C.

Tabela 11 – Distribuição de tamanho de partículas

Adsorvente	Distribuição do tamanho de partícula (μm)
Q	417,9
QN	497,8
QS	466,0
QT	476,5

Fonte: Autor

Os resultados mostraram a distribuição do tamanho de partícula de 417,9, 497,8, 466,0 e 476,5 μm para Q, QN, QS e QT, respectivamente.

Assim, verifica-se que a quitosana tratada apresentou uma média de 480,1 μm e, quando comparada com a sem tratamento, que mostrou um tamanho médio de 417,9 μm, houve aumento de 14,9%, caracterizando a modificação da quitosana.

O aumento na distribuição de tamanho de grão após o tratamento pode ser explicado pela quebra das interações intermoleculares com inserção do cátion, aumentando o espaçamento entre as cadeias e aumentando o tamanho de partícula, afetando, posteriormente, a distribuição de tamanho de partícula.

Quando comparados, os tratamentos com diferentes LIs não apresentaram diferenças significativas na distribuição do tamanho de partícula (variação média de 2,35%).

Além das técnicas analíticas utilizadas, uma outra forma de verificar que houve alteração no biopolímero é pela aplicação destes na adsorção de cromo hexavalente, sendo que, durante o desenvolvimento do presente trabalho, utilizou-se a quitosana pura e tratada com os LIs em processos de adsorção de cromo hexavalente, visando a verificação de mudanças na adsorção após a realização desse tratamento.

5.3 AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE EM QUITOSANA PURA E TRATADA COM DIFERENTES LIS

Após a caracterização dos adsorventes, os mesmos foram utilizados em estudos de adsorção de cromo hexavalente em solução, sendo que, inicialmente, foi estudada a eficiência da quitosana sem tratamento frente aos adsorventes obtidos por sua modificação.

Em seguida, para os adsorvenetes obtidos após o tratamento com os LIs, foi realizado um estudo do efeito da dosagem, massa de adsorvente por volume de solução, e os resultados obtidos para os adsorventes foram utilizados, na sequência, para os estudos de pH, temperatura e cinética.

5.3.1 Comparação da adsorção da quitosana pura e tratada com os LIs

A quitosana, antes e após o tratamento com os LIs, foi aplicada em processos de adsorção de cromo hexavalente em solução com o intuito de se avaliar a eficiência do tratamento com os LIs no aumento da capacidade de adsorção, uma vez que o objetivo principal da modificação da quitosana é a intensificação das interações desta com o metal pesado, gerando aumento na capacidade de adsorção do material.

O estudo foi realizado utilizando-se três dosagens de adsorvente seco 10, 20 e 40 $g.L^{-1}$, temperatura de 298 K (25°C), tempo de contato adsorvente-adsorvato de duas horas em batelada, agitação de 180 rpm e pH 4,6 (ELIODORIO et al., 2017).

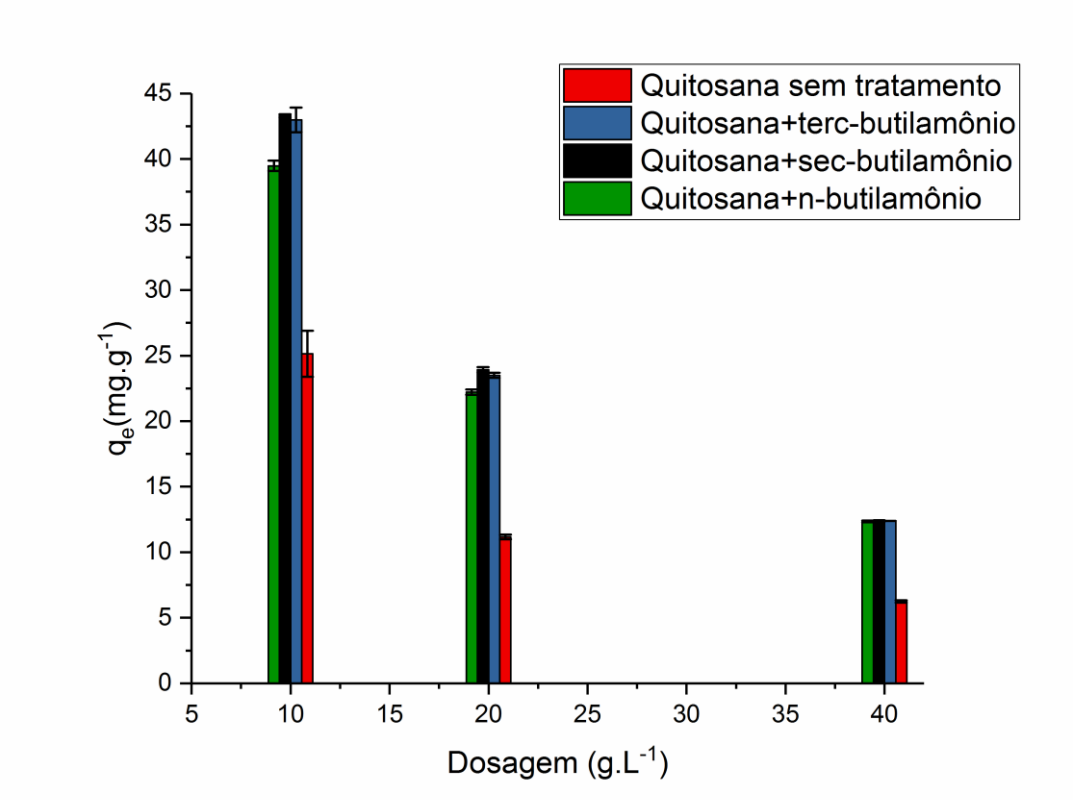
Os resultados obtidos são apresentados na tabela 12, em que se pode verificar que a capacidade de adsorção (q_e) para a quitosana antes do tratamento foi de 25,14; 11,16 e 6,24 $mg.g^{-1}$. nas dosagens de 10, 20 e 40 $g.L^{-1}$, respectivamente, e que, após a realização dos tratamentos com os LIs, ocorreu um aumento significativo em todos os casos (Figura 23, Apêndice D).

Tabela 12 – Capacidades de adsorção dos adsorventes

Dosagem ($g.L^{-1}$)	10	20	40
Adsorvente	q_e ($mg.g^{-1}$)	q_e ($mg.g^{-1}$)	q_e ($mg.g^{-1}$)
Q	25,14 ± 1,75	11,16 ± 0,172	6,24± 0,093
QN	39,48 ± 0,40	22,22 ± 0,206	12,35± 0,074
QS	43,31 ± 0,114	23,91 ± 0,223	12,39± 0,059
QT	42,99 ± 0,946	23,49 ± 0,190	12,39± 0,002

Fonte: Autor

Figura 23 – Comparação dos adsorventes estudados



Fonte: Autor

Esse aumento significativo na capacidade de adsorção foi observado para os três tratamentos empregados, entretanto, foi mais pronunciado nos adsorventes QS e QT para as dosagens de 10 e 20 $g.L^{-1}$.

Portanto, como reportado anteriormente, espera-se que os cátions *sec*-butilamônio e *terc*-butilamônio tenham maior reatividade devido à sua cadeia carbônica conseguir estabilizar a carga positiva presente no grupo amônio, fazendo com que tenham maior tempo de vida e, portanto, gerem mais sítios formados pela ligação quitosana cátion.

Analisando-se os resultados para os três adsorventes (QN, QS e QT) e quitosana pura (Q), conclui-se que a modificação promove um aumento significativo na capacidade de adsorção do material, gerado pela intensificação nas interações eletrostáticas do metal pesado na forma de íon com a quitosana tratada com o LI, aumentando de maneira significativa a quantidade de adsorvato que pode ser retido na superfície do material.

Os resultados obtidos corroboram com os resultados e com os dados relatados na literatura para tratamento de quitosana com LIs (ELIODORIO et al., 2017; KAHU et al., 2016; KUMAR et al., 2012), mostrando que existe o efeito cooperativo quitosana-LI na adsorção de metais pesados.

5.3.2 Efeito da dosagem de adsorvente

Para maximizar as interações entre os metais pesados e os sítios de adsorção, é necessário que a dosagem de adsorvente seja determinada, sendo a quantidade de adsorvente usada nos estudos de adsorção em batelada uma variável importante e que afeta diretamente a capacidade de adsorção do material.

Sabe-se, por exemplo, que a falta de adsorvente pode levar a remoções não desejadas, não atingindo limites estabelecidos e, o excesso, pode apresentar alto custo, já que uma quantidade superior a necessária para remoção completa do contaminante seria aplicada, podendo inviabilizar a utilização do material (KUMAR et al., 2012; ZHANG; ZENG; CHENG, 2016).

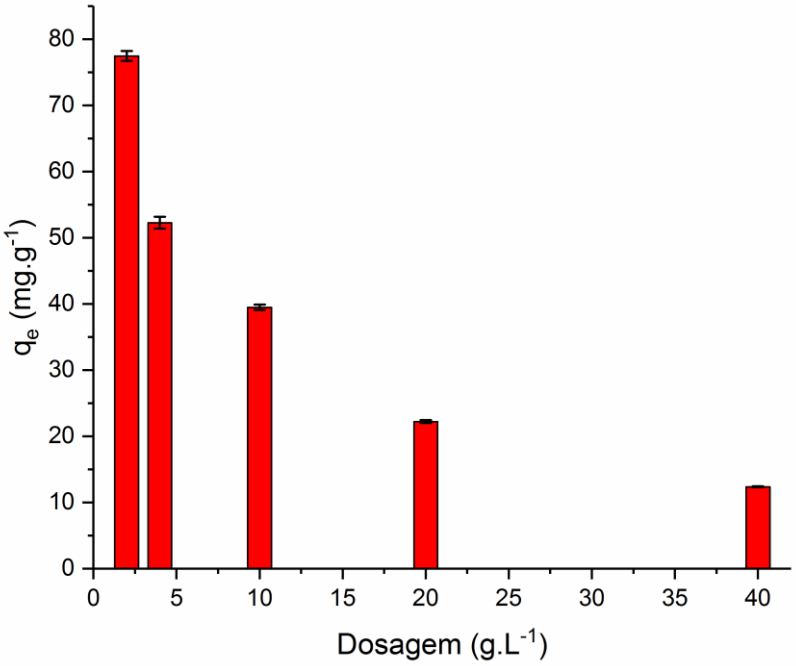
Assim, além das dosagens estudadas inicialmente, foi analisada a influência da dosagem (D_o) dos adsorventes tratados com os LIs na adsorção de cromo hexavalente.

Através da análise dos resultados, verifica-se, para a quitosana tratada com acetato de *n*-butilamônio, um aumento da capacidade de adsorção do material, ao ser reduzida a dosagem de adsorvente (Figura 24).

Verifica-se também que, a dosagem ideal de adsorvente para o estudo dos outros parâmetros sequentes em batelada, foi de 2 $g.L^{-1}$, dosagem essa que levou a uma capacidade de adsorção (q_e) de 77,46 ± 0,73 $mg.g^{-1}$ (Tabela 13), superior à capacidade obtida para as outras dosagens estudadas, apresentando, portanto, resultados mais expressivos no estudo do adsorvente.

Também foi observado que a capacidade de adsorção decresce com o aumento da dosagem. Esse fato pode ser explicado pelo fato dos sítios de adsorção não serem completamente utilizados em dosagens maiores em comparação às dosagens menores.

Figura 24 - Capacidade de adsorção versus Dosagem de adsorvente para QN



Fonte: Autor

Tabela 13- Dados experimentais ensaios de dosagem para QN

Adsorvente: Quitosana+acetato de *n*-butilamônio				
Dosagem ($g.L^{-1}$)	Concentração inicial (ppm)	Concentração final (ppm)	Capacidade de adsorção ($mg.g^{-1}$)	Desvio padrão ($mg.g^{-1}$)
40	502	8,28	12,35	0,074
20	502	56,58	22,22	0,206
10	502	107,70	39,48	0,400
4	533,5	326,10	52,25	0,891
2	500,42	344,44	77,46	0,735

Fonte: Autor

Salienta-se também que, em termos de quantidade removida de contaminantes, é interessante a utilização de dosagens maiores, que conseguem atingir porcentagens de remoção mais altas - por exemplo, para 40 $g.L^{-1}$ obteve-se uma remoção de 98,35%. Entretanto, optou-se pela dosagem de 2 $g.L^{-1}$ para estudar os parâmetros, pois, neste caso, deseja-se o uso completo dos adsorventes.

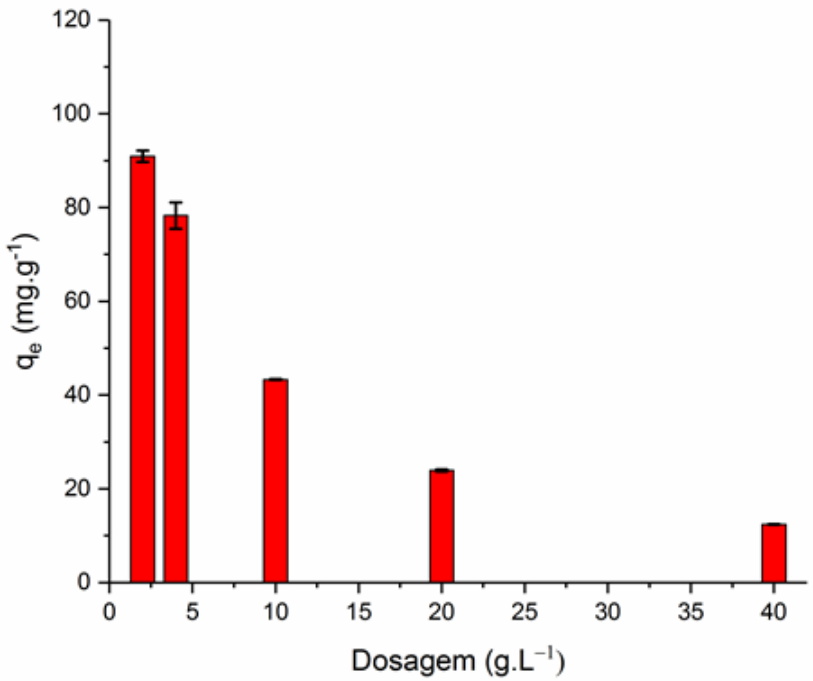
O mesmo padrão de adsorção foi verificado para QS (Figura 25, Tabela 14), em que a dosagem de 2 $g.L^{-1}$ apresentou maior capacidade de adsorção para o cromo hexavalente com 90,94 ± 1,20 $mg.g^{-1}$. Nota-se, também, a diminuição da capacidade de adsorção com aumento das dosagens de adsorvente.

Tabela 14- Dados experimentais ensaios de dosagem para QS

Adsorvente: Quitosana+acetato de *sec*-butilamônio				
Dosagem ($g.L^{-1}$)	Concentração inicial (ppm)	Concentração final (ppm)	Capacidade de adsorção ($mg.g^{-1}$)	Desvio padrão ($mg.g^{-1}$)
40	502,00	6,27	12,39	0,059
20	502,00	23,58	23,91	0,223
10	502,00	69,87	43,31	0,114
4	546,42	232,60	78,29	2,823
2	507,63	325,88	90,94	1,204

Fonte: Autor

Figura 25 - Capacidade de adsorção versus Dosagem de adsorvente para QS



Fonte: Autor

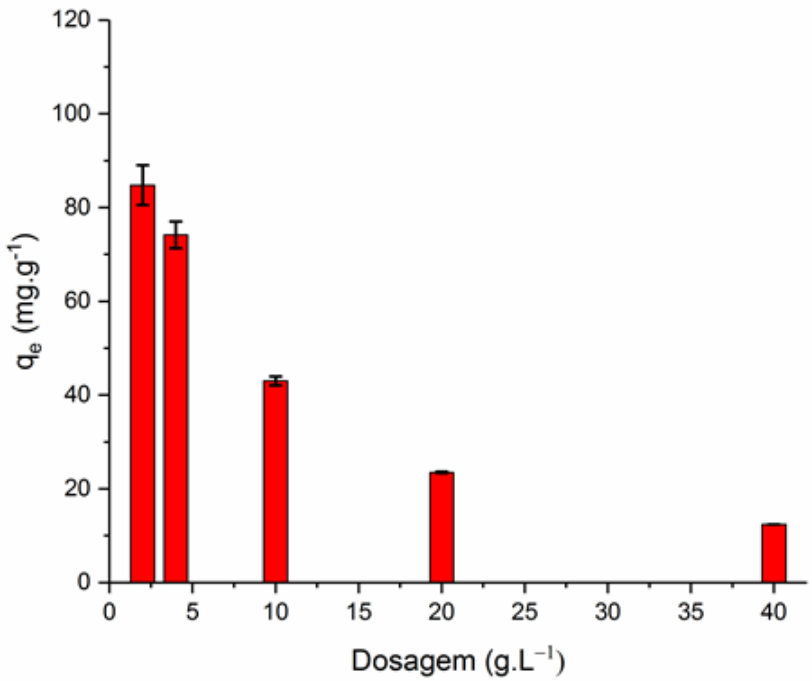
Finalmente, para QT, a capacidade de adsorção para a dosagem de 2 g.L^{-1} foi de 84,78 ± 4,23 mg.g^{-1} (Figura 26, Tabela 15), sendo observada, novamente, a redução da capacidade de adsorção do material com o aumento da dosagem de adsorvente.

Tabela 15- Dados experimentais ensaios de dosagem para QT

Adsorvente: Quitosana+acetato de *terc*-butilamônio				
Dosagem(g.L^{-1})	Concentração inicial (ppm)	Concentração final (ppm)	Capacidade de adsorção (mg.g^{-1})	Desvio padrão (mg.g^{-1})
40	502,00	6,67	12,39	0,002
20	502,00	31,63	23,49	0,190
10	502,00	71,48	42,99	0,946
4	546,42	251,10	74,15	2,864
2	501,32	331,06	84,78	4,220

Fonte: Autor

Figura 26 - Capacidade de adsorção versus Dosagem de adsorvente para QT



Fonte: Autor

Portanto, nos estudos sequentes de pH, temperatura e cinética de adsorção, optou-se pela dosagem dos adsorventes de 2 g.L^{-1}, pois a mesma garante que um maior número ou a totalidade de ocupação dos sítios ativos presentes na quitosana estejam sendo ocupados durante o processo de adsorção, sendo uma representação mais real da quantidade que pode ser adsorvida por grama de material adsorvente.

Além disso, a dosagem escolhida neste estudo ratifica a dosagem de 2 g.L^{-1} utilizada em outros estudos de adsorção de cromo hexavalente utilizando a quitosana reportados na literatura (CHAUHAN; JAISWAL; SANKARARAMAKRISHNAN, 2012; GANDHI; MEENAKSHI, 2013; HU et al., 2011; KIM et al., 2015; LIU et al., 2015).

Foi possível verificar, também, na comparação entre os três adsorventes, capacidades de adsorção superiores para a quitosana tratada com acetato de *terc*-butilamônio e acetato de *sec*-butilamônio.

Esses resultados são esperados, uma vez que, os cátions presentes nesses LI são mais estáveis e reativos, devido à maior estabilização da carga deste íon gerada pelas cadeias carbônicas terciárias e secundárias ligadas ao grupo amônio, fazendo com que existam mais sítios de adsorção na quitosana tratada, aumentando sua capacidade de adsorção.

5.3.3 Efeito do pH

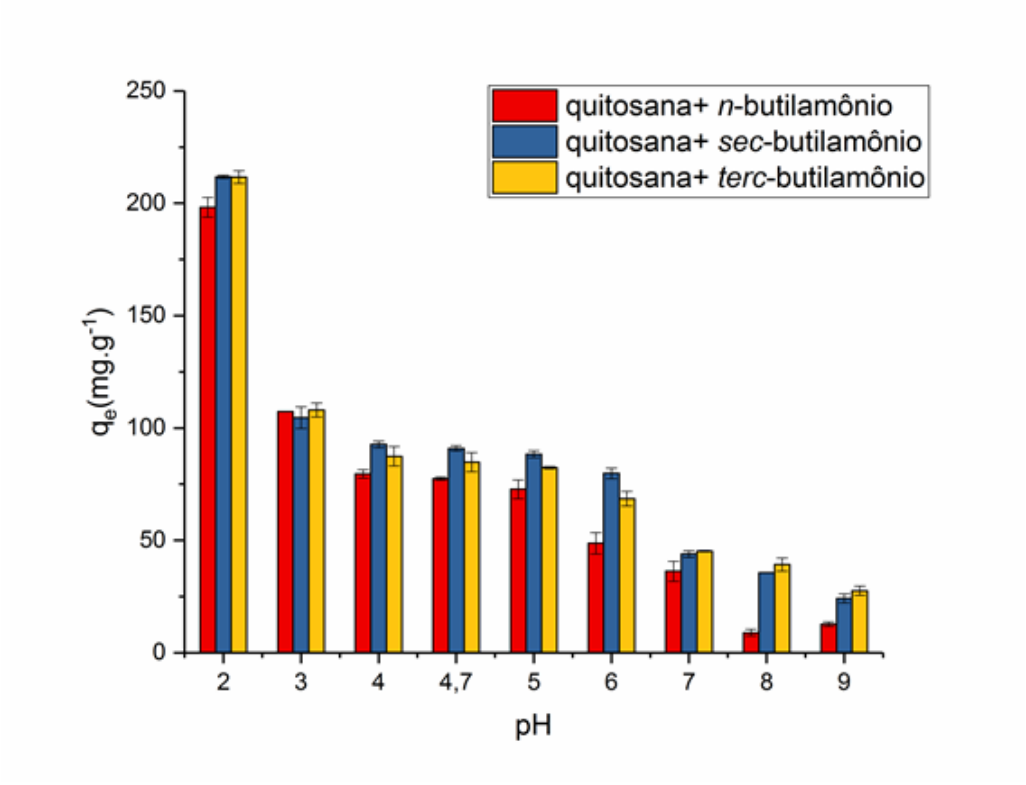
O efeito do pH é um parâmetro significativo para explicar a eficiência do processo de adsorção em termos de atração de íons por superfícies carregadas com cargas opostas, como no caso da quitosana e o cromo hexavalente (JUNG et al., 2013).

Portanto, no presente estudo, foi avaliada a influência do pH inicial das soluções de cromo hexavalente na capacidade de adsorção dos adsorventes preparados.

Por meio da análise dos resultados do ensaio (Figura 27, Tabelas 16, 17 e 18), verifica-se que os três adsorventes (QN, QS e QT) apresentaram comportamentos semelhantes à variação de pH, um aumento na capacidade de adsorção dos materiais com a redução do pH.

Esses resultados podem ser explicados pelo fato de que, em pHs mais baixos, a concentração de íons H^+ se mostra elevada, enquanto que, para pHs mais altos, verifica-se o caráter básico, além de concentrações de íons OH^- elevada, o que afeta a adsorção.

Figura 27 - Variação da capacidade de adsorção em função do pH



Fonte: Autor

Tabela 16- Dados experimentais ensaio de pH para QN

Adsorvente: Quitosana + acetato de *n*-butilamônio				
pH	Concentração inicial (ppm)	Concentração final (ppm)	Capacidade de adsorção ($mg.g^{-1}$)	Desvio padrão ($mg.g^{-1}$)
2	493,77	97,26	198,25	4,397
3	497,47	285,24	107,31	0,177
4	490,08	329,82	79,58	1,801
4,7	500,42	344,44	77,46	0,735
5	497,47	353,94	72,75	4,137
6	487,12	389,76	48,71	4,755
7	495,99	422,65	36,25	4,485
8	488,60	470,89	8,89	1,500
9	498,21	473,08	12,68	1,043

Fonte: Autor

Tabela 17- Dados experimentais ensaio de pH para QS

Adsorvente: Quitosana + acetato de *sec*-butilamônio				
pH	Concentração inicial (ppm)	Concentração final (ppm)	Capacidade de adsorção ($mg.g^{-1}$)	Desvio padrão ($mg.g^{-1}$)
2	491,69	70,41	211,80	0,695
3	480,59	269,63	104,60	4,852
4	494,66	308,12	92,70	1,480
4,7	501,32	325,88	90,94	1,204
5	507,63	323,66	88,29	1,561
6	506,82	348,09	79,81	2,367
7	497,62	410,27	43,92	1,485
8	498,36	427,29	35,56	0,175
9	480,59	432,48	24,13	1,942

Fonte: Autor

Tabela 18- Dados experimentais ensaio de pH para QT

Adsorvente: Quitosana + acetato de *terc*-butilamônio				
pH	Concentração inicial (ppm)	Concentração final (ppm)	Capacidade de adsorção ($mg.g^{-1}$)	Desvio padrão ($mg.g^{-1}$)
2	491,69	74,11	211,65	2,872
3	480,59	260,74	107,97	3,085
4	494,66	320,70	87,41	4,315
4,7	501,32	331,06	84,78	4,226
5	507,63	342,91	82,35	0,516
6	506,82	371,04	68,50	3,255
7	497,62	408,05	45,19	0,236
8	498,36	420,63	39,21	2,916
9	480,59	425,81	27,59	2,025

Fonte: Autor

Salienta-se também que, em pHs mais ácidos, a superfície do adsorvente se encontra mais carregada positivamente, pois, nesta condição, as aminas da quitosana podem ser protonadas pelos íons H^+ presentes no meio, formando íons de amônio e, assim, acabam atraindo ânions e repelindo cátions ou outras partículas carregadas positivamente (SOGIAS; KHUTORYANSKIY; WILLIAMS, 2010).

No caso do cromo hexavalente, cromato de hidrogênio ($HCrO_4^-$) e dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$), dependendo da concentração, são os íons predominantes em meio ácido. Assim, a adsorção em quitosana tratada ocorreria por interação eletrostática destes íons com os grupamentos amônio gerados em meio ácido, que sofrem um aumento com a diminuição do pH, o que explica o aumento da capacidade de adsorção do material para pHs menores (JUNG et al., 2013).

Observou-se, assim, capacidades de adsorção de 198,25; 211,80 e 211,65 $mg.g^{-1}$ para QN, QS e QT, respectivamente, em pH 2, o mais baixo estudado. Entretanto, neste pH, verificou-se que a integridade do adsorvente foi comprometida, pois começou a haver solubilização do adsorvente na solução.

Assim, para os três adsorventes, determinou-se o pH ideal de tratamento como pH 3, pois o mesmo apresentou maior capacidade de adsorção sem que houvesse solubilização do biopolímero tratado, com capacidades de adsorção de 107,31; 104,60 e 107,97 para QN, QS e QT, respectivamente. Neste pH, não foi observado alteração significativa na capacidade de adsorção variando-se o cátion do LI, pois os valores obtidos foram próximos.

Avaliando-se as capacidades de adsorção nos pHs 4, 4,7 e 5, nota-se que esses íons não influenciaram no processo de adsorção, mantendo o padrão seguido para toda faixa estudada e não apresentando alterações. Cabe salientar que, em pH 4,6, não foi utilizado nenhum ajuste do pH e, portanto, alterações associadas aos íons presentes no meio em pH 4 e 5, não seriam observadas.

5.3.4 Isotermas de adsorção

As isotermas de equilíbrio são uma das mais importantes informações na operação de sistemas de adsorção, uma vez que elas refletem a partição do íon do metal pesado, o adsorvato, entre o sólido adsorvente e a fase líquida, além de sua mobilidade nestas interfaces (KUMAR et al., 2012).

Assim, para a determinação do comportamento da adsorção e a estimativa da capacidade de adsorção do material. Foram estudadas as isotermas de equilíbrio de Freundlich e Langmuir, que são consideradas as mais utilizadas no estudo de processos de adsorção (NASROLLAHPOUR; MORADI, 2017).

5.3.4.1 Isoterma de Freundlich

Como visto na equação 12, os parâmetros mais importantes determinados no ajuste ao modelo de Freundlich são n e K_f, que representam, respectivamente, a constante de interação adsorvente-adsorvato (adimensional), cujos valores devem estar entre 1 e 5 para uma adsorção favorável e constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($mg^{1-(1/n)}.g^{-1}.L^{-1/n}$) (NASCIMENTO et al., 2014).

Para ajuste ao modelo proposto, foram utilizadas soluções de cromo hexavalente, variando de 50 a 500 ppm com pH ajustado em 3, dosagem de adsorvente de 2 $g.L^{-1}$ agitação de 180 rpm e temperaturas de 20, 25, 30, 35°C.

Essas temperaturas foram escolhidas porque, acima das mesmas, começa a haver a quebra das interações entre quitosana e LI e, portanto, descaracterização da aplicação do material, enquanto que, em temperaturas abaixo da faixa, começam a ser inviáveis de serem aplicadas em condições normais.

Dessa forma, durante a análise dos resultados obtidos para o tratamento do biopolímero com acetato de *n*-butilamônio (QN) a 20, 25, 30 e 35°C (Figura 28), verifica-se uma maior capacidade de adsorção com a redução da temperatura, corroborando com trabalhos realizados por Eliodório et al. (2017) e Kumar et al. (2012).

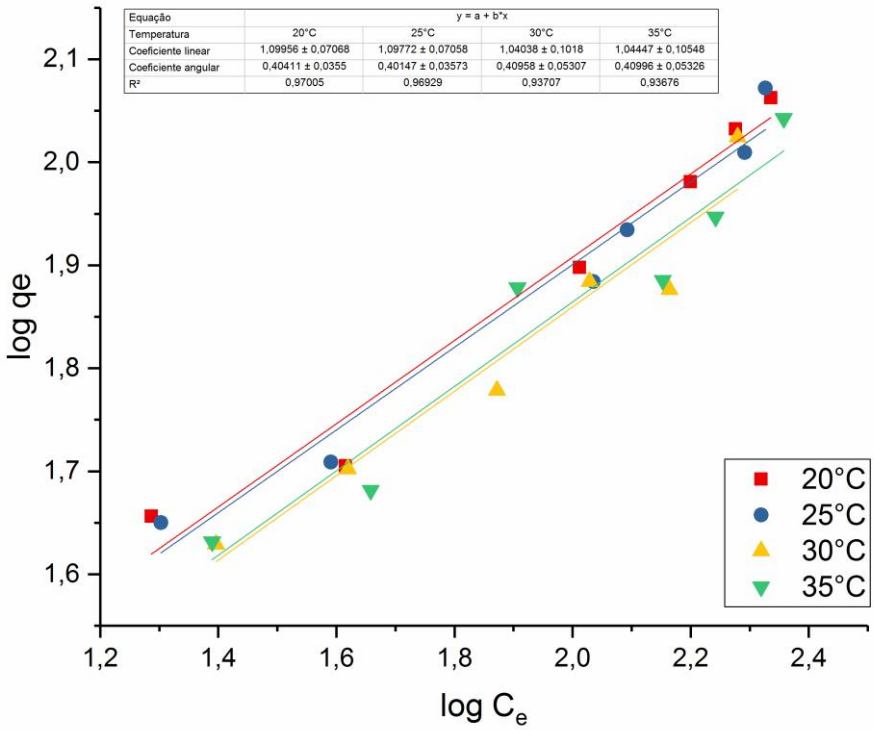
Por meio da análise da equação das retas da figura 28, foi possível determinar os parâmetros da equação de Freundlich (Tabela 19). É possível observar que os valores de R^2 mostraram bom ajuste para os dados experimentais em todas as temperaturas, possibilitando a comparação entre os parâmetros obtidos.

Observou-se também que os valores obtidos para a constante de interação n ficaram dentro da faixa considerada como adsorção favorável (1 a 5), sendo que, quanto maior este valor, maior a interação entre adsorvente e adsorvato.

É importante salientar que, ao comparar-se essa constante para as quatro diferentes temperaturas, não foi possível verificar diferenças significativas entre os resultados obtidos (Tabela 19) de 2,47; 2,49; 2,44; 2,44 para 20°C, 25°C, 30°C e 35°C, respectivamente, mostrando a possibilidade de aplicação do adsorvente a temperatura ambiente sem controle preciso de temperatura (ALSHAMERI et al., 2017; KUMAR et al., 2012).

A análise fica completa com a obtenção da constante da capacidade de adsorção de Freundlich K_f, que mostrou capacidade de adsorção ligeiramente maior com a diminuição da temperatura. As constantes de capacidade de adsorção foram de 12,58; 12,52; 10,97 e 11,01 $mg^{1-(1/n)}.g^{-1}.L^{-1/n}$, respectivamente para 20, 25, 30 e 35°C.

Figura 28 – Isoterma de Freundlich para QN



Fonte: Autor

Tabela 19 – Parâmetros de Freundlich para QN

Temperatura (°C)	n	K_f	R^2
20	2,47	12,58	0,9701
25	2,49	12,52	0,9693
30	2,44	10,97	0,9371
35	2,44	11,01	0,9368

Fonte: Autor

Assim, obtidos os dados, conclui-se que a adsorção de cromo hexavalente em QN mostrou uma boa adsorção do metal pesado com interação favorável e pôde ser representada pelo modelo proposto por Freundlich.

Com relação aos resultados obtidos para o tratamento da quitosana com acetato de *sec*-butilamônio (Figura 29), verifica-se um comportamento semelhante ao do tratamento com *n*-butilamônio (Tabela 20).

Para QS, foram obtidos valores elevados de R^2, sendo os dados experimentais, portanto, bem ajustados a este modelo.

Com relação à constante de interação, os valores obtidos foram de 3,14; 3,06; 3,22 e 2,97 para as temperaturas de 20, 25, 30 e 35°C, mostrando, novamente, valores numericamente semelhantes, nos quais a adsorção é favorável e, a diminuição da temperatura, não altera significativamente a interação adsorvato-adsorvente.

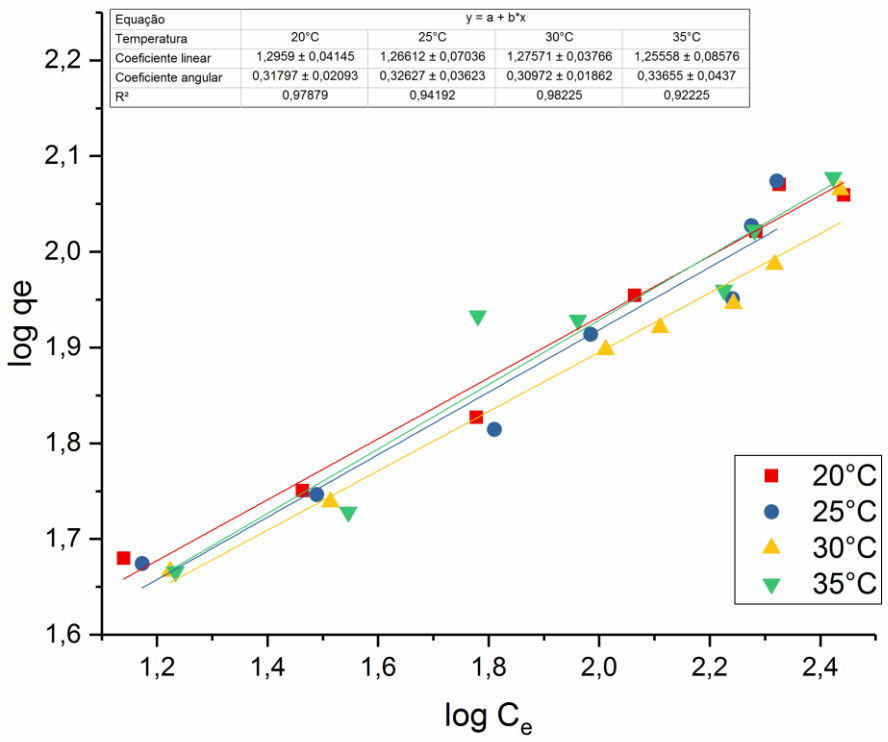
As constantes da capacidades de adsorção obtidas corroboraram com os valores da constante de interação, sendo observados os valores de 19,77; 18,45; 18,87 e 18,01 ($mg^{1-(1/n)}.g^{-1}.L^{-1/n}$) para as temperaturas de 20, 25, 30 e 35°C.

Tabela 20 - Parâmetros de Freundlich para QS

Temperatura (°C)	**n**	**K_f**	**R^2**
20	3,14	19,77	0,9788
25	3,06	18,45	0,9419
30	3,22	18,87	0,9822
35	2,97	18,01	0,9222

Fonte: Autor

Figura 29 - Isoterma de Freundlich para QS



Fonte: Autor

Em termos de capacidade de adsorção de Freundlich e constante de interação, observou-se melhor desempenho para a QS em relação a QN, com valores maiores de K_f e n, além de bom ajuste dos dados ao modelo.

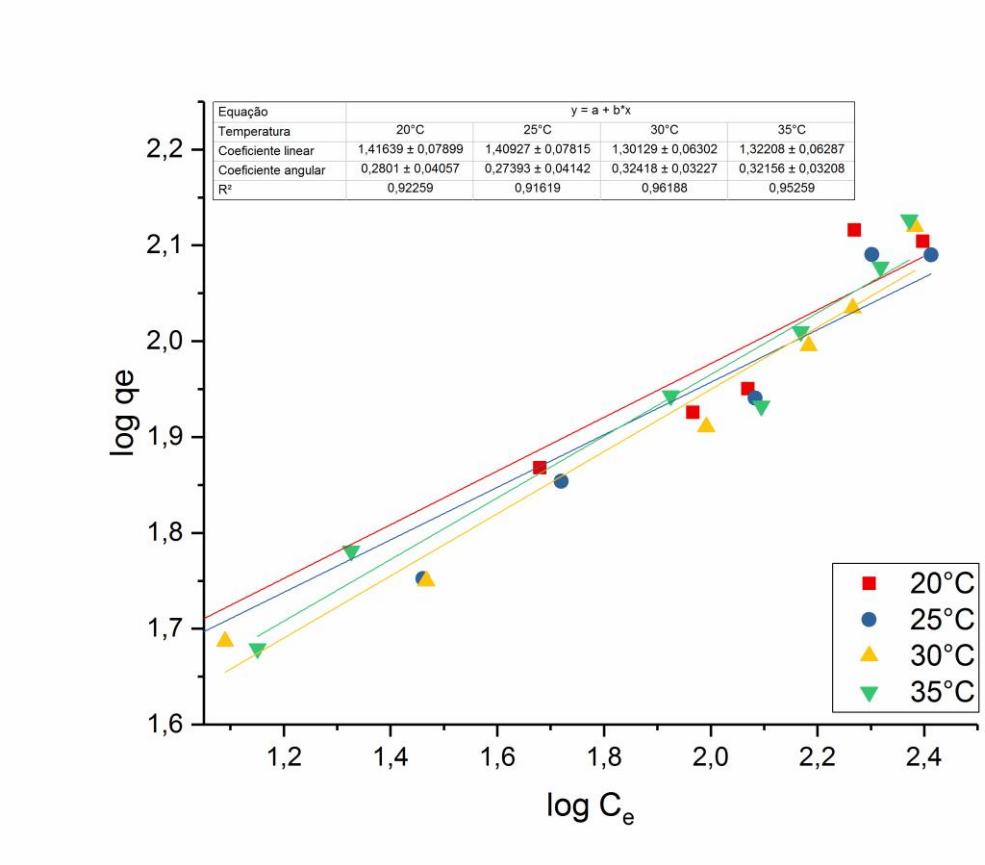
Em relação à temperatura, o comportamento do processo foi semelhante, pois notou-se pouca alteração com a variação da temperatura.

O último adsorvente analisado foi a quitosana tratada com o LI acetato de *terc*-butilamônio (QT), sendo que os resultados foram bastante similares aos outros dois adsorventes discutidos (QN e QS). Os dados experimentais foram bem ajustados pelo modelo de isoterma de Freundlich (Figura 30) com R^2 de 0,9226; 0,9162; 0,9619 e 0,9526 para 20, 25, 30 e 35°C.

Além das constantes de correlação, os valores de constante de interação adsorvente adsorvato foram de 3,57; 3,65; 3,08 e 3,11 e as constantes da capacidade de adsorção 26,09; 25,66; 20,01 e 21,02 ($mg^{1-(1/n)}.g^{-1}.L^{-1/n}$) para as temperaturas de 20, 25, 30 e 35°C (Tabela 21).

Seguindo o comportamento dos outros adsorventes, observou-se a influência da temperatura no processo de adsorção, com aumento pouco pronunciado da capacidade de adsorção de Freundlich para temperaturas mais baixas. Comparado aos outros adsorventes (QN e QS), QT apresentou maiores valores de n, indicando mais interação no sistema, e maiores valores de capacidade de adsorção de Freundlich.

Figura 30 - Isoterma de Freundlich para QT



Fonte: Autor

Tabela 21 - Parâmetros de Freundlich para QT

Temperatura (°C)	n	K_f	R^2
20	3,57	26,09	0,9226
25	3,65	25,66	0,9162
30	3,08	20,01	0,9619
35	3,11	21,02	0,9526

Fonte: Autor

Ao se comprarar os parâmetros das isotermas de Freundlich para os três adsorventes (QN, QS e QT), é possível concluir que, dentro da faixa de temperatura estudada, a variação nos parâmetros da isoterma para cada adsorvente foi pouco significativa. Isso indica, por exemplo, uma aplicação mais ampla, uma vez que o controle de temperatura em uma estação de tratamento não seria necessário, já que a eficiência é praticamente a mesma nas temperaturas estudadas.

Comparando-se os três adsorventes entre si, é possível concluir que os desempenhos para adsorção de cromo hexavalente foram melhores em QT, QS e QN, respectivamente, visto que os parâmetros de Freundlich indicaram uma maior interação entre adsorvente-adsorvato e uma maior capacidade de adsorção, na ordem dos adsorventes apresentada.

5.3.4.2 Isoterma de Langmuir

No modelo de Langmuir (Equação 8), além da constante de equilíbrio entre adsorção e dessorção K_L, que também está relacionada à afinidade entre a superfície do sólido e o adsorvato, é possível determinar a máxima capacidade de adsorção q_{max}, sendo esta o parâmetro utilizado para comparação de adsorventes reportados em literatura (ZHANG; ZENG; CHENG, 2016).

Utilizando-se os dois parâmetros citados, é possível determinar o fator de separação R_L (equação 9), em que os valores tendem a ficar mais próximos de 0 quando o adsorvato apresenta maior afinidade com a fase sólida, enquanto que, valores próximos de 1, levam a uma maior afinidade com a fase líquida (NASCIMENTO et al., 2014).

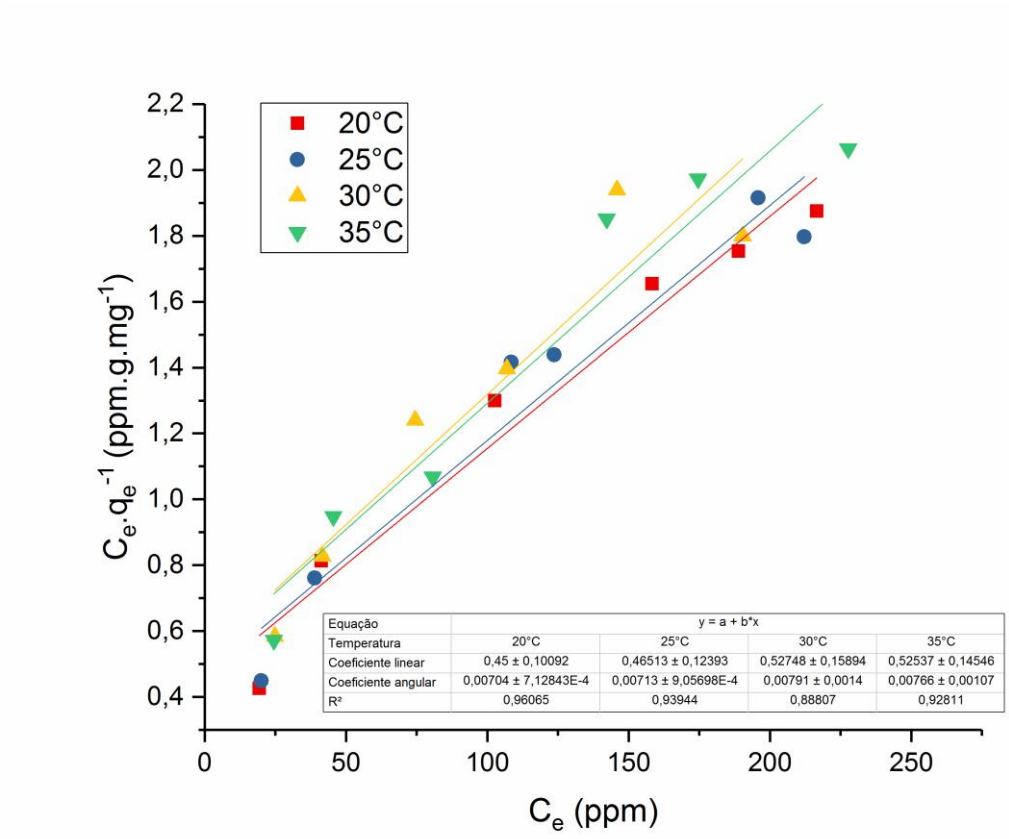
Dessa forma, ao avaliar-se os dados obtidos através da aplicação do modelo de Langmuir, para a quitosana submetida ao tratamento com acetato de *n*-butilamônio (QN) (Figura 31, Tabela 22), verifica-se que, o modelo de Langmuir seguiu o mesmo comportamento observado para Freundlich e que, a capacidade de adsorção máxima do adsorvente, foi sutilmente maior nas temperaturas mais baixas, 20 e 25°C, 142,05 e 140,25 $mg.g^{-1}$, sendo obtidos valores maiores que para 30 e 35°C, os quais mostraram capacidades de adsorção de 126,42 e 130,55 $mg.g^{-1}$.

Quanto à constante de equilíbrio K_L, observou-se que foram semelhantes para as temperaturas estudadas, indicando que, neste caso, a afinidade do adsorvato entre as fases fluída e sólida não se altera dentro da faixa de 20 a 35°C.

O fator de separação foi determinado para as concentrações utilizadas no ajuste, obtendo-se todos os valores muito próximos de 0, assim mostrando que o metal pesado tem mais afinidade pela fase sólida.

Novamente, o ajuste para o modelo foi satisfatório com R^2 de 0,9606, 0,9394, 0,8881 e 0,9281 para as temperaturas de 20, 25, 30 e 35°C, indicando que a adsorção de cromo hexavalente em QN pode ser representado pelo modelo de Langmuir.

Figura 31 - Isoterma de Langmuir para QN



Fonte: Autor

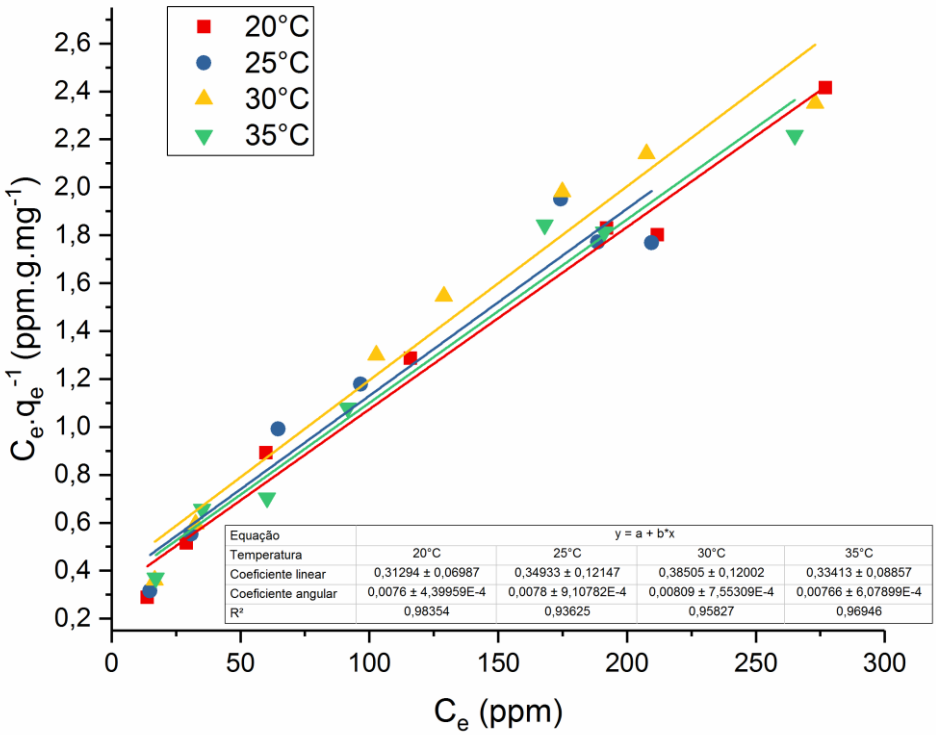
Tabela 22 - Parâmetros de Langmuir para QN

Temperatura (°C)	q_{max} (mg.g^{-1})	K_L (L.mg^{-1})	R_L (mín-máx)	R^2
20	142,05	0,0156	0,125-0,368	0,9606
25	140,25	0,0153	0,127-0,373	0,9394
30	126,42	0,0150	0,142-0,378	0,8881
35	130,55	0,0146	0,133-0,384	0,9281

Fonte: Autor

Com relação ao ajuste do modelo de Langmuir para a adsorção em QS, verifica-se, de acordo com a figura 32, que os resultados foram ainda menos sensíveis à temperatura que QN, sendo os números obtidos próximos para as temperaturas estudadas 131,58; 128,21; 123,61 e 130,65 para $q_{máx;}$ e 0,0243; 0,0223; 0,0210 e 0,0229 para K_L nas temperaturas de 20, 25, 30 e 35°C, respectivamente.

Figura 32 - Isoterma de Langmuir para QS



Fonte: Autor

Tabela 23 - Parâmetros de Langmuir para QS

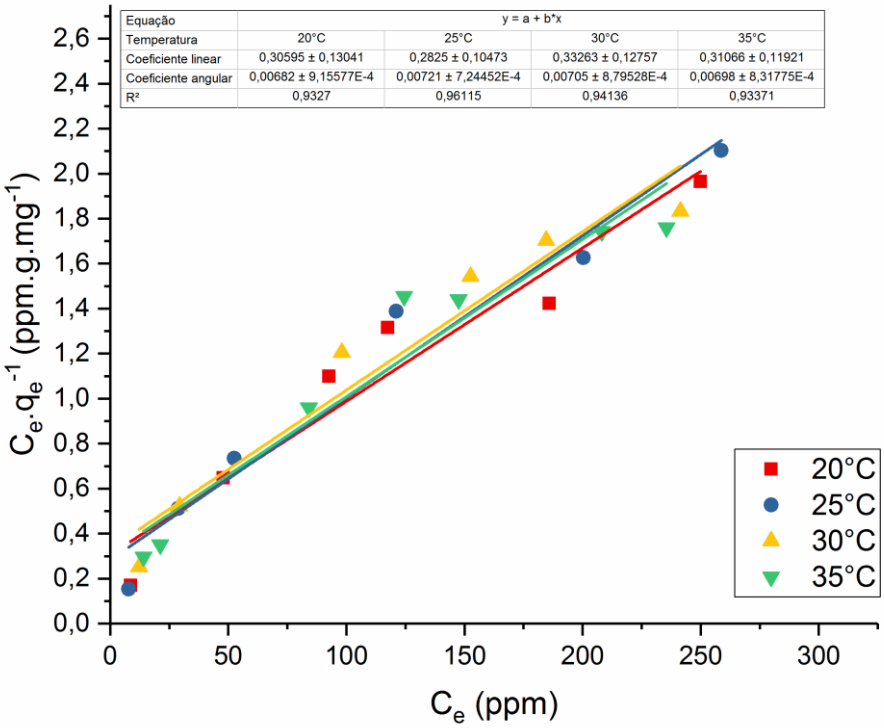
Temperatura (°C)	q_{max} (mg.g^{-1})	K_L (L.mg^{-1})	R_L (mín-máx)	R^2
20	131,58	0,0243	0,0753-0,273	0,9835
25	128,21	0,0223	0,0910-0,290	0,9362
30	123,61	0,0210	0,0861-0,302	0,9583
35	130,55	0,0229	0,079-0,284	0,9695

Fonte: Autor

Os valores do coeficiente de separação ficaram próximos de 0 para todas as temperaturas neste adsorvente, indicando a tendência de o metal ser adsorvido no sólido por ter maior afinidade com esta fase.

Com relação ao último adsorvente, a quitosana tratada com o acetato de *terc*-butilamônio (QT), nota-se um maior desempenho na adsorção de cromo hexavalente, sendo que os resultados são mostrados na tabela 24, e o ajuste ao modelo de Langmuir pode ser evidenciado na figura 33.

Figura 33 - Isoterma de Langmuir para QT



Fonte: Autor

Verificou-se que, em todas as temperaturas, foi possível o ajuste ao modelo e as capacidades de adsorção apresentadas foram 146,63; 138,70; 141,84 e 142,85 mg.g^{-1} e os valores de K_L foram 0,0223; 0,0255; 0,0212 e 0,0225 L.mg^{-1} para 20,25,30 e 35 °C, respectivamente.

Tabela 24 - Parâmetros de Langmuir para QT

Temperatura (°C)	q_{max} (mg.g^{-1})	K_L (L.mg^{-1})	R_L (mín-máx)	R^2
20	146,63	0,0223	0,0815-0,290	0,9327
25	138,70	0,0255	0,0719-0,263	0,9611
30	141,84	0,0212	0,0854-0,300	0,9414
35	142,85	0,0225	0,0807-0,288	0,9337

Fonte: Autor

A avaliação dos adsorventes para o ajuste de Langmuir mostrou capacidades de adsorção muito próximas para os três adsorventes, entretanto, a análise de K_L indica que a adsorção foi mais favorável para QT e QS, do que em QN, pois K_{LQN}< K_{LQS}=$K_{LQT.}$

Conclui-se, portanto, a partir da análise das isotermas de Freundlich e Langmuir, que as temperaturas influenciam de maneira pouco significativa no processo de adsorção do metal pesado, favorecendo sua aplicação prática, pois requer menos controle durante o processo. Sabendo-se ainda da característica exotérmica do processo de adsorção. Assim, a temperatura de 20°C foi escolhida como ideal para estudo de cinética de adsorção, já que menores temperaturas favorecem o processo.

5.3.5 Termodinâmica de adsorção

Uma vez obtidas as isotermas para diferentes temperaturas, foi possível estimar os parâmetros termodinâmicos (energia livre de Gibbs, entalpia e entropia) do processo de adsorção do cromo hexavalente (Tabela 25).

Tabela 25 – Parâmetros termodinâmicos

Adsorvente	T (K)	$\ln K_e$	ΔG_{ads}(kJ.mol^{-1})	ΔS_{ads}(kJ.mol^{-1}.K^{-1})	ΔH_{ads} (kJ.mol^{-1})
QN	293	0,85	-2,08	-0,0515	-17,171
	298	0,80	-1,98		
	303	0,54	-1,35		
	308	0,56	-1,43		
QS	293	1,24	-3,03	-0,0347	-13,173
	298	1,15	-2,86		
	303	1,02	-2,57		
	308	1,00	-2,55		
QT	293	1,77	-4,32	-0,0956	-32,6
	298	1,87	-4,63		
	303	1,37	-3,46		
	308	1,22	-3,11		

Fonte: Autor

Os valores utilizados para K_e para os três adsorventes foram retirados do estudo de isotermas para a concentração inicial de 100 ppm, em que houve menores desvios quando comparados com concentrações mais elevadas.

Desta maneira, plotados os dados de K_e versus T^{-1}, o coeficiente angular da reta forneceu o valor de ΔH_{ads} e, o coeficiente linear da reta forneceu ΔS_{ads} . O valor de ΔH_{ads} foi considerado o calor da adsorção quando o adsorvente atingiu sua saturação, ou seja, a máxima capacidade de adsorção (SALIH; GHOSH, 2018).

O valor negativo de calor da adsorção do metal pesado, obtido para a quitosana modificada (ΔH_{ads}), indica que o processo ocorre de maneira exotérmica, sendo favorecido pela redução da temperatura.

Já as entalpias obtidas (-17,171, -13,173 e -32,6 kJ.mol^{-1}) indicam também que a adsorção de cromo nos adsorventes é do tipo fissiossorção, pois esta é caracterizada por valores entre 5 e 40 kJ.mol^{-1}, conforme esperado pelo processo de adsorção (SALIH; GHOSH, 2018; ADAMCZUK; KOŁODYŃSKA, 2015) e, os valores negativos de ΔG_{ads}, mostram a viabilidade e a espontaneidade do processo de adsorção em todas as temperaturas.

Na tabela 25, é possível verificar também que ocorre diminuição da energia livre de Gibbs do processo com o aumento da temperatura indicando, juntamente

com a entalpia, que a adsorção do metal é favorecida com temperaturas mais baixas.

A entropia apresentou valores negativos, que indicam uma diminuição na aleatoriedade do cromo hexavalente, quando o mesmo passa da fase líquida para a fase sólida (KAHU et al, 2016; SALIH; GHOSH, 2018), sendo que os resultados obtidos estão de acordo com trabalhos publicados por Salih; Ghosh (2018), Kahu et al. (2016), Beltrame et al. (2018), Adamczuk; Kołodyńska (2015) e Hu et al. (2011).

5.3.6 Cinética de adsorção

O tempo de contato entre adsorvente e adsorvato influencia diretamente na eficiência do processo de adsorção e, além disso, o tempo de contato reflete diretamente na eficiência econômica da operação de adsorção, tornando um fator importante e decisivo na verificação da viabilidade de utilização de um adsorvente. Dessa forma, os estudos de tempo de contato no processo de adsorção são muitas vezes referidos como cinética de adsorção (ZHANG; ZENG; CHENG, 2016).

Vários modelos cinéticos são aplicados para entender os mecanismos que governam a adsorção e, dentre eles, os modelos lineares são os mais aplicados, destacando-se os modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem (ANASTOPOULOS; BHATNAGAR; LIMA, 2016; ROCHA et al., 2012):

Assim, utilizando-se o procedimento descrito no item 4.3.4.6 e as condições obtidas nos ensaios de dosagem, pH e temperatura (20°C, pH 3, 2 $g.L^{-1}$, 180 rpm), foram obtidas as capacidades de adsorção do material nos tempos estudados (Tabelas 26, 27 e 28), possibilitando o ajuste para os modelos cinéticos descritos.

Tabela 26 - Dados experimentais cinética QN

Adsorvente: Quitosana + acetato de *n*-butilamônio				
Tempo (min)	Concentração inicial (ppm)	Concentração final (ppm)	Capacidade de adsorção ($mg.g^{-1}$)	Desvio padrão ($mg.g^{-1}$)
5	510,11	400,13	55,15	5,049
10	524,05	405,55	59,15	0,773
15	510,11	398,58	55,93	1,165
20	510,11	360,63	74,44	0,601
25	510,11	372,25	68,81	1,933
30	510,11	376,12	66,73	2,467
45	510,11	362,95	73,46	1,497
60	510,11	359,86	74,82	2,529
90	510,11	341,27	84,08	0,965
120	510,11	337,40	86,02	1,740
150	510,11	328,88	90,68	1,371
180	510,11	331,97	88,71	0,954
240	510,11	332,75	89,15	0,206
300	510,11	324,23	92,57	0,945
360	510,11	327,33	90,82	0,385
480	510,11	332,75	88,55	3,499
720	510,11	316,48	96,43	0,936

Fonte: Autor

Tabela 27 - Dados experimentais cinética QS

Adsorvente: Quitosana + acetato de *sec*-butilamônio				
Tempo (min)	Concentração inicial (ppm)	Concentração final (ppm)	Capacidade de adsorção ($mg.g^{-1}$)	Desvio padrão ($mg.g^{-1}$)
5	510,11	388,51	60,93	6,586
10	510,11	384,64	62,87	1,244
15	510,11	369,93	69,93	2,186
20	510,11	347,46	81,31	2,479
25	510,11	340,49	84,81	1,366
30	510,11	333,52	88,49	0,549
45	510,11	339,72	85,58	0,825
60	510,11	328,10	91,41	0,293
90	510,11	308,74	100,23	3,044
120	510,11	305,64	102,46	0,549
150	510,11	316,48	97,03	2,268
180	510,11	311,06	99,74	3,293
240	510,11	310,29	100,13	2,104
300	510,11	311,06	99,74	3,293
360	510,11	314,93	97,81	3,370
480	510,11	306,41	102,07	1,098
720	510,11	318,81	95,65	2,496

Fonte: Autor

Tabela 28 - Dados experimentais cinética QT

Adsorvente: Quitosana + acetato de *terc*-butilamônio				
Tempo (min)	Concentração inicial (ppm)	Concentração final (ppm)	Capacidade de adsorção ($mg.g^{-1}$)	Desvio padrão ($mg.g^{-1}$)
5	510,11	353,66	78,44	3,589
10	510,11	352,11	79,04	2,740
15	510,11	351,34	79,61	3,554
20	510,11	339,72	85,22	4,378
25	510,11	333,52	88,53	3,556
30	510,11	330,42	89,89	2,740
45	510,11	318,81	94,84	2,781
60	510,11	324,23	92,79	2,541
90	510,11	325,00	92,41	4,177
120	510,11	308,74	100,51	1,965
150	510,11	313,39	97,95	4,276
180	510,11	308,74	100,73	1,644
240	510,11	310,29	100,19	3,072
300	510,11	304,87	102,89	3,390
480	510,11	307,96	101,35	1,867
720	510,11	300,22	104,52	8,727

Fonte: Autor

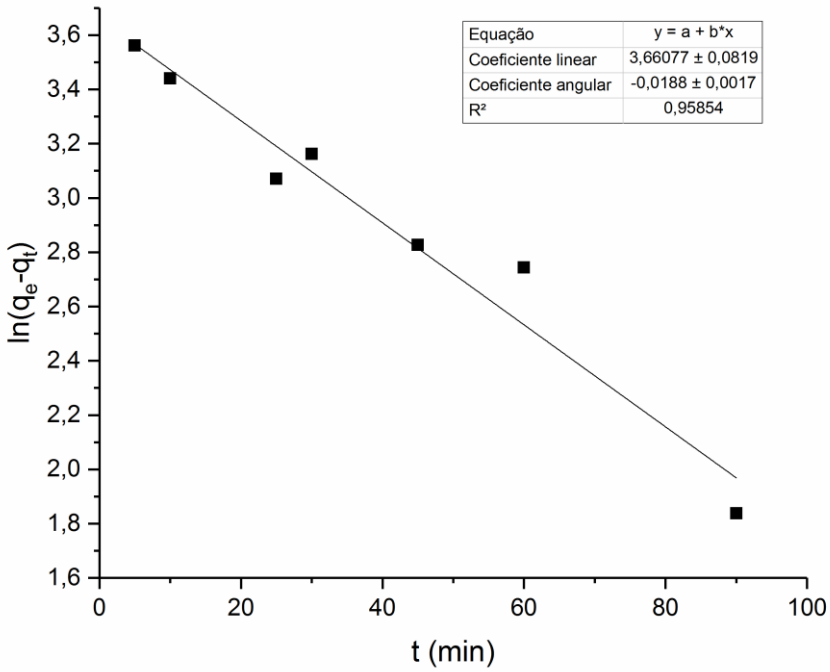
5.3.6.1 Cinética de pseudo primeira ordem

O ajuste ao modelo de pseudo primeira ordem (PPO) para a quitosana tratada (QN, QS e QT) foi realizado utilizando-se a equação 14, sendo que, para isso, foi necessária a determinação da capacidade de adsorção no equilíbrio q_e, cujo valor foi calculado pela média das capacidades de adsorção do processo a partir de um tempo em que não houve mais mudança significativa na capacidade de adsorção do material.

Assim, para QN, o equilíbrio foi atingido com 120 minutos e, a capacidade de equilíbrio estipulada como 89,50 ± 2,095 $mg.g^{-1}$, que representa a média das capacidades de adsorção no equilíbrio e seu desvio padrão.

Determinados o tempo de equilíbrio e a capacidade de equilíbrio, foi possível a construção do gráfico ln (q_e-q_t) versus tempo (Figura 34), além da obtenção do parâmetro cinético de primeira ordem k_1 de 0,0188 min^{-1} com R^2 de 0,9585 para a QN.

Figura 34 – Ajuste dos dados pelo modelo PPO para QN



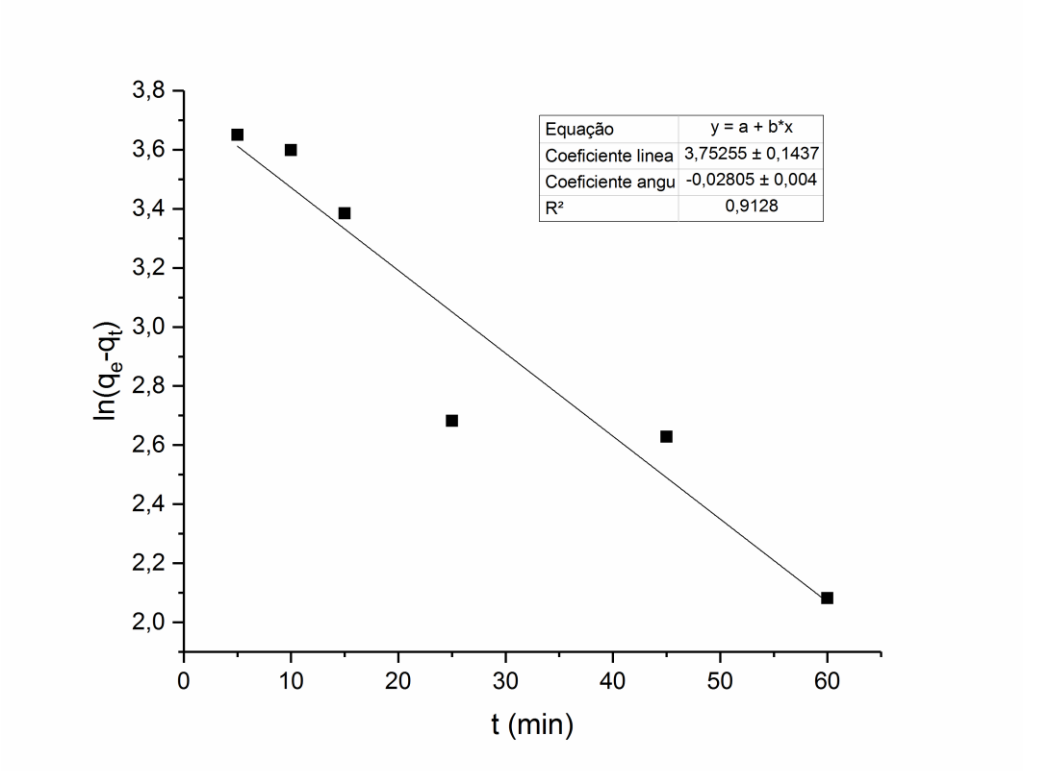
Fonte: Autor

O valor obtido para o coeficiente linear de 3,661 fornece o valor do ln q_e e, assim, pôde-se calcular o valor da capacidade de adsorção no equilíbrio obtida graficamente (38,89 $mg.g^{-1}$), valor diferente do obtido experimentalmente de 89,50 $mg.g^{-1}$. A diferença mostra que a adsorção de cromo hexavalente em quitosana modificada não se ajusta ao modelo PPO.

Para a quitosana com acetato *sec*-butilamônio (QS) foi obtido o valor experimental q_e 99,43 ± 2,240 $mg.g^{-1}$. Entretanto, o equilíbrio neste adsorvente foi atingido no tempo de 90 minutos, diferente dos 120 minutos obtidos para a *n*-butilamônio.

Com relação aos parâmetros cinéticos obtidos através da análise do gráfico ajustado pelo modelo de pseudo primeira ordem (Figura 35), foi encontrado um valor de k_1 de 0,02805 min^{-1} com R^2 de 0,9128.

Figura 35 - Ajuste dos dados pelo modelo PPO para QS



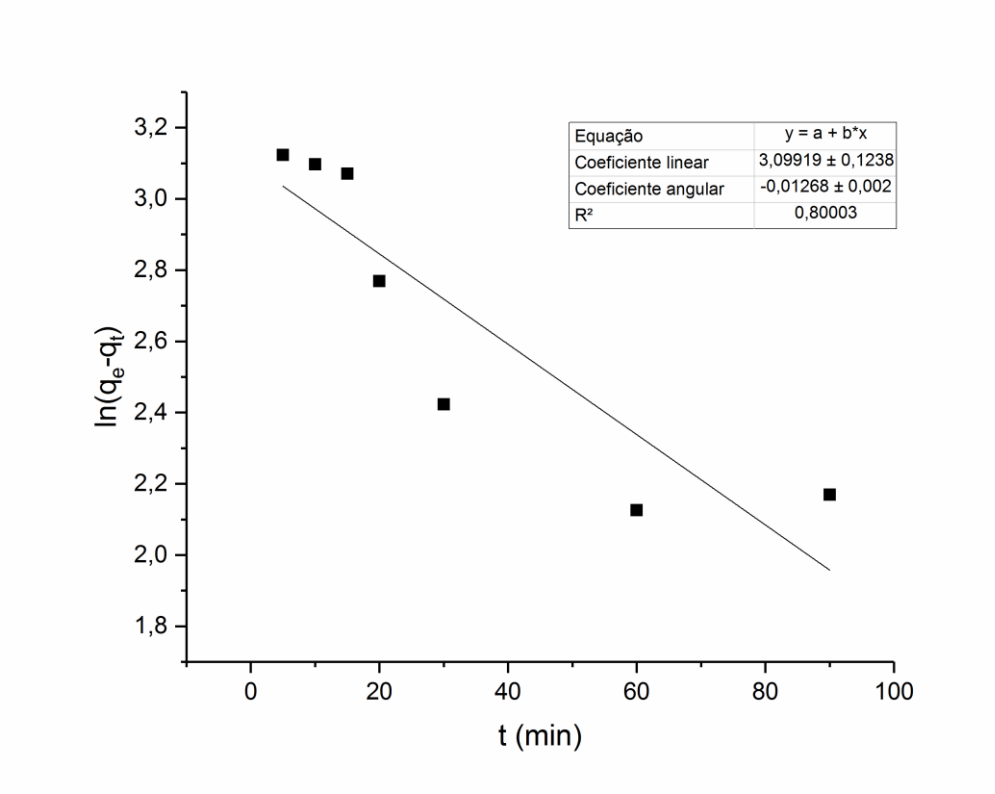
Fonte: Autor

O coeficiente linear forneceu a capacidade de adsorção no equilíbrio de 42,63 $mg.g^{-1}$, valor diferente do obtido experimentalmente, tornando o modelo inadequado para o ajuste da adsorção de cromo hexavalente em QS.

Já, para a quitosana tratada com acetato de *terc*-butilamônio (QT), verifica-se uma capacidade de adsorção no equilíbrio de 100,7 ± 0,489 $mg.g^{-1}$, possibilitando a obtenção do ajuste e dos parâmetros cinéticos k_1 de 0,01268 min^{-1} com R^2 de 0,8000 (Figura 36).

O coeficiente linear apresentou capacidade de adsorção no equilíbrio q_e de 22,18 $mg.g^{-1}$, valor que apresentou maior disparidade com o experimental devido, principalmente, ao ajuste ter apresentado menor valor da constante de correlação de todos os adsorventes estudados e, novamente, mostrando que o modelo PPO para o processo estudado não é adequado.

Figura 36 - Ajuste dos dados pelo modelo de PPO para QT



Fonte: Autor

Para os três adsorventes, notou-se que não foi possível ajustar a cinética de adsorção do cromo hexavalente para o modelo de pseudo primeira ordem. Desta maneira, fez-se necessário o ajuste a outros modelos existentes, como o de pseudo segunda ordem, que também é um modelo linear, cujo ajuste tem se mostrado bastante efetivo para adsorção de metais pesados em biopolímeros (ELIODORIO et al, 2017; KAHU et al, 2016; KUMAR et al, 2012;)

5.3.6.2 Cinética de pseudo segunda ordem

O ajuste do modelo de pseudo segunda ordem segue a equação 17, em que não é necessária a obtenção de nenhum parâmetro prévio ao ajuste, como feito para pseudo primeira ordem.

Neste modelo linear, os parâmetros são calculados utilizando-se um gráfico de $t.qt^{-1}$ versus t obtendo-se, pelo coeficiente angular, a capacidade de adsorção no equilíbrio q_e e o coeficiente linear k_2, que representa a constante de cinética de pseudo segunda ordem.

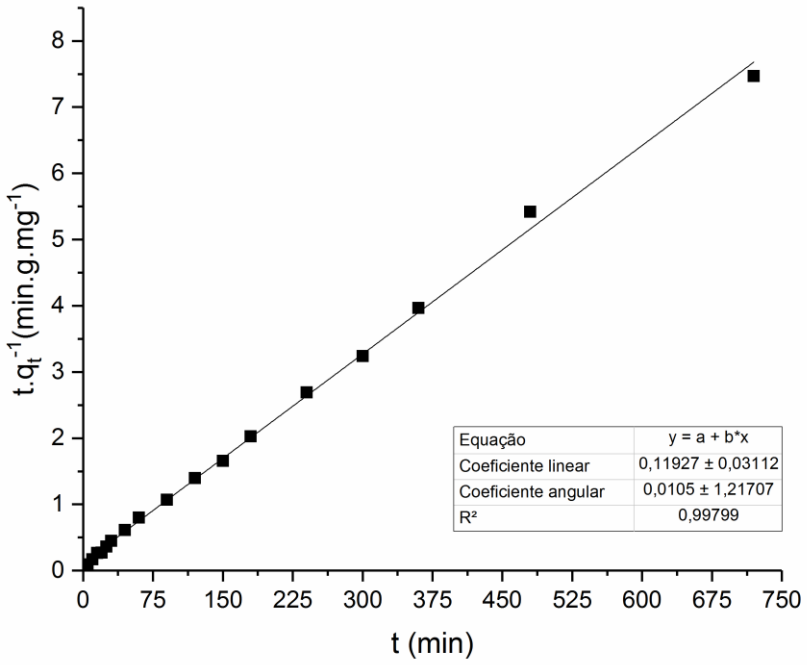
Deste modo, para os três adsorventes (QN, QS e QT), foram realizadas as análises por esse modelo, sendo os gráficos obtidos ilustrados nas figuras 37, 38, e 39 e, os resultados descritos na Tabela 29.

Tabela 29 – Parâmetros do modelo de PSO

Adsorvente	**q_e (mg.g^{-1}) calculado**	**q_e (mg.g^{-1}) experimental**	**k_2 (g.min.mg^{-1})**	**R^2**
QN	95,24	89,50	$9{,}2.10^{-4}$	0,9980
QS	98,33	99,43	$6{,}73.10^{-3}$	0,9985
QT	104,28	100,7	$1{,}63.10^{-3}$	0,9996

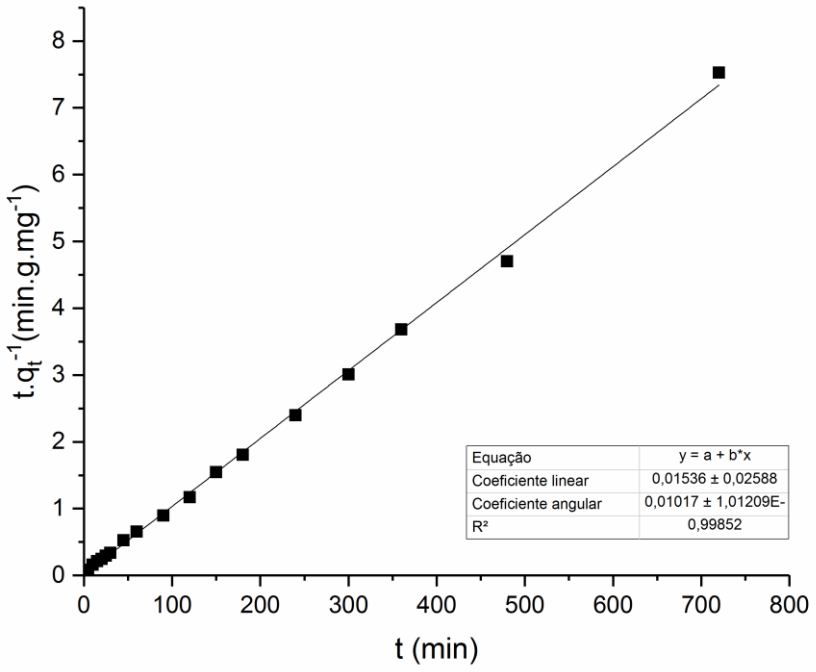
Fonte: Autor

Figura 37 - Ajuste dos dados pelo modelo PSO para QN



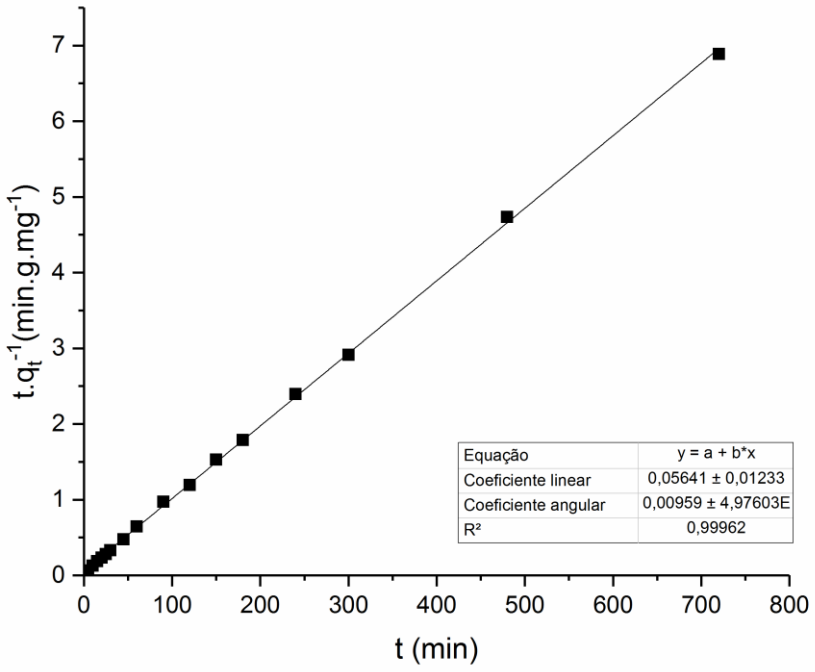
Fonte: Autor

Figura 38 - Ajuste dos dados pelo modelo de PSO para QS



Fonte: Autor

Figura 39 - Ajuste dos dados pelo modelo de PSO para QT



Fonte: Autor

Pelos parâmetros apresentados, verifica-se que os dados experimentais para a cinética de adsorção apresentam um melhor ajuste ao utilizar-se o modelo de pseudo segunda ordem, sendo que as constantes de correlação R^2 foram próximas de 1, além dos valores obtidos para as capacidades de adsorção no equilíbrio q_e terem sido muito próximas das obtidas experimentalmente.

Também, foi verificado um melhor desempenho (q_e no equilíbrio) do tratamento com acetato de *terc*-butilamônio, seguido do tratamento com acetato de *sec*-butilamônio e, do tratamento com acetato de *n*-butilamônio, corroborando com os dados de pH, dosagem e isotermas.

Desta maneira, conclui-se que a adsorção de cromo hexavalente em quitosana tratada com os LIs utilizados no presente trabalho pode seguir uma cinética de pseudo segunda ordem com constantes $9{,}2.10^{-4}$; $6{,}73.10^{-3}$ e $1{,}63.10^{-3}$ $g.min.mg^{-1}$ para QN, QS e QT, respectivamente.

5.3.6.3 Modelo cinético de Weber-Morris

Durante a realização dos estudos de adsorção, foi possível também verificar se a difusão intrapartícula é o mecanismo dominante na transferência de massa da fase líquida para a sólida, utilizando-se o modelo proposto por Weber e Morris (Equação 18) (WEBER; MORRIS, 1963).

Assim, um gráfico relacionando a capacidade de adsorção qt versus $t^{0,5}$ foi traçado e, neste gráfico, o coeficiente angular da reta representa a constante cinética de difusão intrapartícula ($mg\ g^{-1}\ min^{-0,5}$) e, coeficiente linear, a constante C relacionada à resistência à difusão ($mg.g^{-1}$), que traz informações sobre o efeito do filme estagnante ou da camada limite no processo.

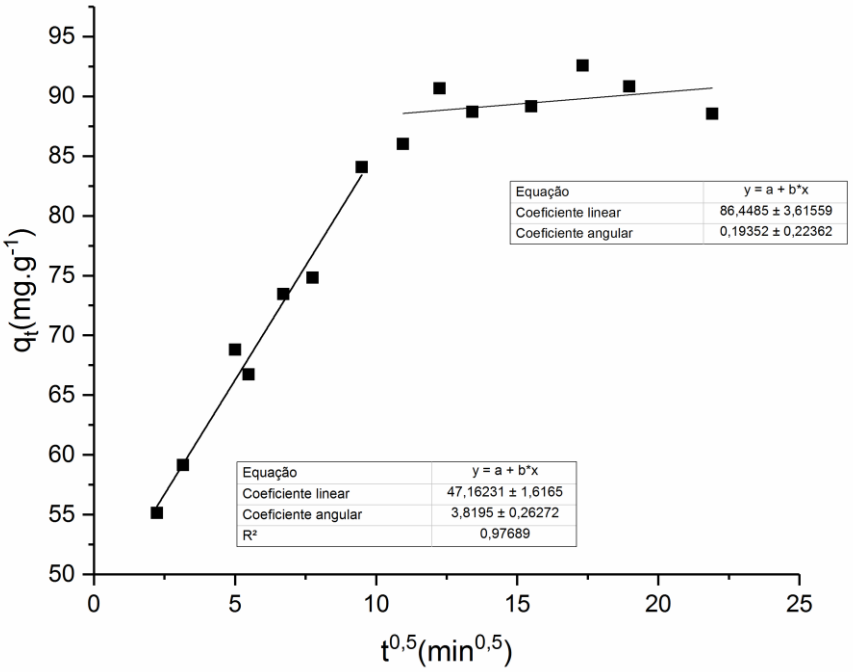
Assim, por meio da análise dos gráficos obtidos (Figuras 40, 41 e 42), foi possível verificar a presença de duas retas, que são as etapas envolvidas na adsorção de cromo em quitosana.

O ajuste de duas retas foi necessário, pois o modelo é aplicado inicialmente para o intervalo em que ocorre a variação de capacidade com a raiz do tempo (reta 1) e, na sequência, outro ajuste é necessário, após ser atingido o equilíbrio (reta 2). O cruzamento entre as duas retas representa o tempo em que o equilíbrio foi atingido. Na reta após o equilíbrio, o coeficiente linear fornece a capacidade de adsorção q_e (NASCIMENTO et al., 2014).

Sabe-se também que, para este modelo, quando a reta 1 passa pela origem, o mecanismo controlador da transferência de massa é a difusão intrapartícula e, no caso, o valor de C é nulo. Entretanto, nenhuma informação sobre o mecanismo de transferência de massa pode ser concluída quando a reta não passa pela origem.

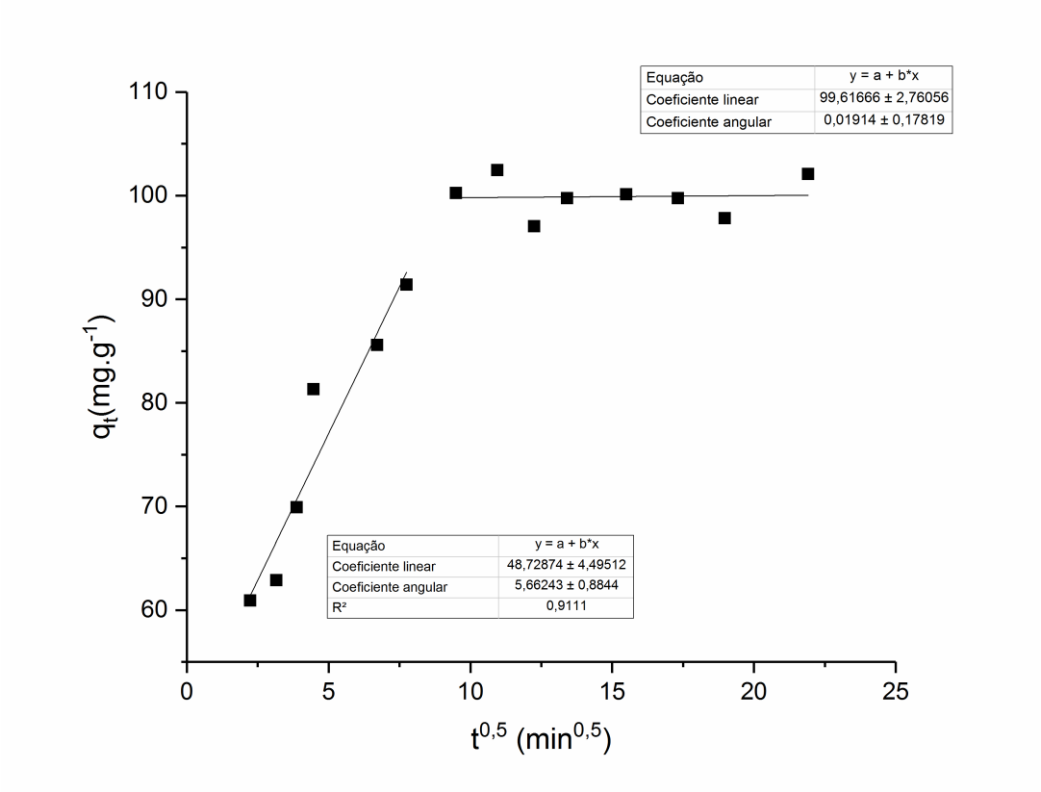
Dessa forma, os ajustes para este modelo para os três adsorventes (QN, QS e QT) são mostrados nas figuras 41, 42 e 43, bem como os parâmetros obtidos para o ajuste das duas retas na tabela 30.

Figura 40 – Ajuste dos dados pelo modelo cinético de WM para QN



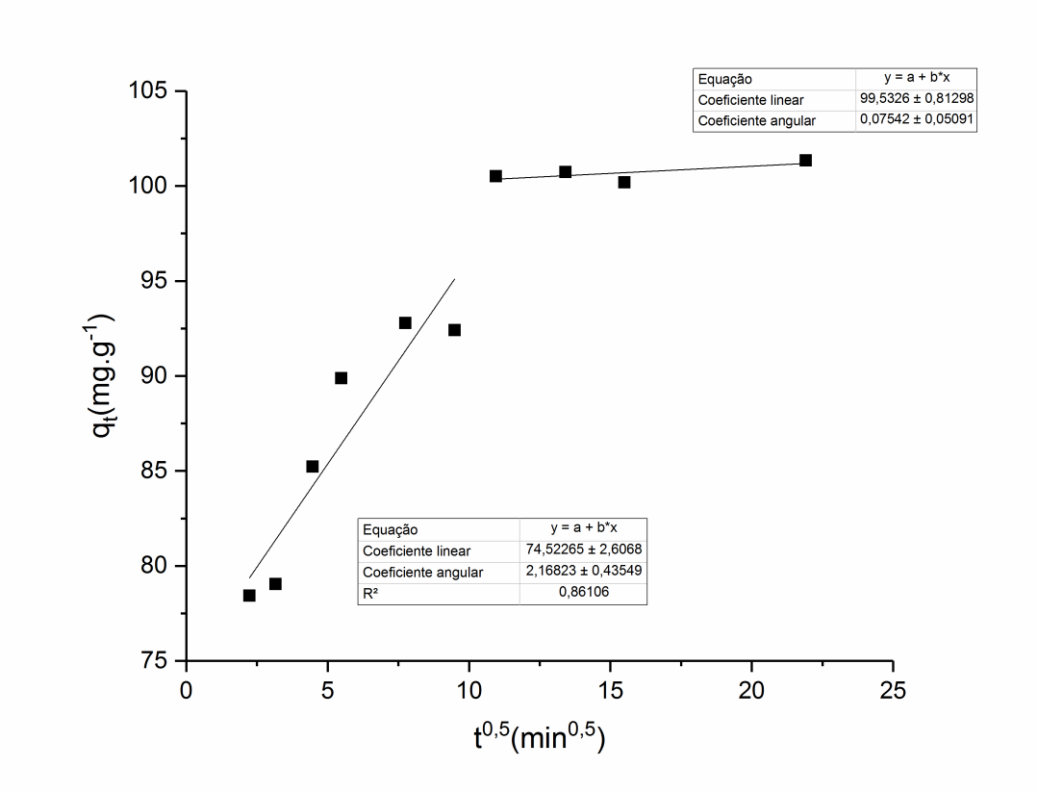
Fonte: Autor

Figura 41 - Ajuste dos dados pelo modelo cinético de WM para QS



Fonte: Autor

Figura 42 - Ajuste dos dados pelo modelo cinético de WM para QT



Fonte: Autor

Tabela 30 – Parâmetros do modelo cinético de Weber-Morris

Adsorvente	Reta 1			Reta 2	
	C ($mg.g^{-1}$)	**K_d ($mg.g^{-1}.t^{-0,5}$)**	**R^2**	**C ($mg.g^{-1}$)**	**K_d ($mg.g^{-1}.t^{-0,5}$)**
QN	47,16	3,819	0,9769	86,45	0,19352
QS	48,73	5,662	0,9111	99,62	0,01914
QT	74,52	2,168	0,8611	99,53	0,07542

Fonte: Autor

Nas retas 1 para os três adsorventes (QN, QS e QT), que representa a região na qual existe variação da capacidade de adsorção com o tempo, verificou-se a presença de coeficientes lineares de 47,16, 48,73 e 74,52 $mg.g^{-1}$ e, desta maneira, o mecanismo de difusão intrapartícula não foi o predominante no processo de adsorção.

Além disso, os outros mecanismos devem atuar simultaneamente no processo de adsorção, uma vez que a taxa de adsorção de cromo hexavalente pode ser influenciado pela transferência externa de massa da fase líquida para a fase sólida (camada limite), difusão nos poros e no interior dos sítios do adsorvente (KAHU et al., 2016).

Ainda analisando a reta 1, verifica-se que esta apresentou coeficientes de difusão intrapartícula para o tratamento com acetato de *n*-butilamônio e acetato de *sec*-butilamônio maiores que para o adsorvente obtido após o tratamento com acetato de *terc*-butilamônio (3,819, 5,662 e 2,168, respectivamente), mostrando que a difusão foi menos predominante neste adsorvente.

Os valores de C para a QN e QS foram semelhantes, 47,16 e 48,73 $mg.g^{-1}$ enquanto que, para QT, obteve-se um valor de 74,52 $mg.g^{-1}$, indicando novamente que, para este último adsorvente, os mecanismos dominantes na transferência de massa são diferentes daqueles observados nos outros dois adsorventes.

Através da análise da reta após o equilíbrio ser atingido (reta 2), verificou-se boa concordância dos coeficientes lineares calculados com os obtidos experimentalmente, mostrando um bom ajuste dos dados experimentais ao modelo.

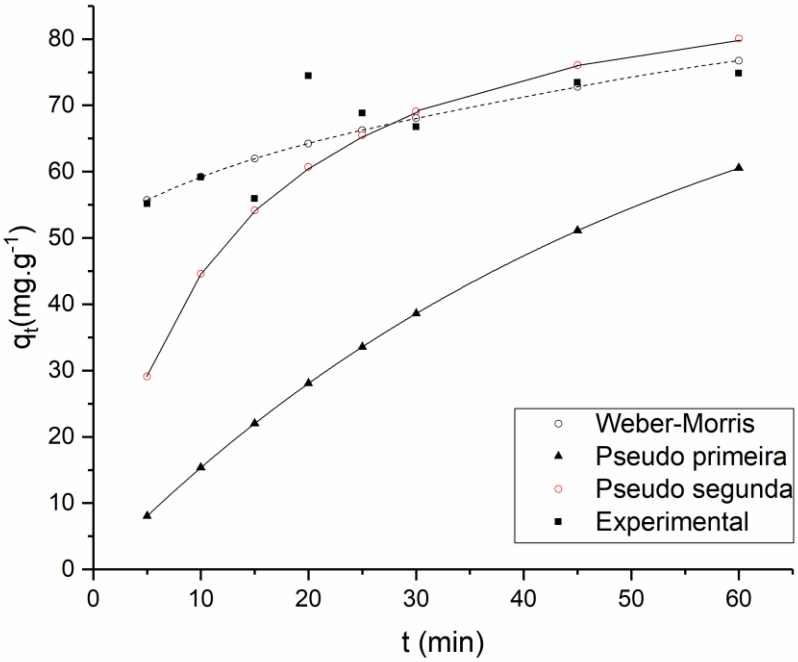
Os dados obtidos para os coeficientes angulares, que representam o coeficiente de difusão intrapartícula, também foram próximos de zero, conforme esperado (NASCIMENTO et al., 2014).

5.3.6.4 Comparação dos modelos cinéticos

Os três modelos foram comparados (Figuras 43, 44 e 45), uma vez que todas as constantes cinéticas foram determinadas, a fim de se verificar qual modelo se ajusta melhor ao processo de adsorção de cromo hexavalente para os adsorventes estudados.

Assim, a figura 44 mostra a comparação dos modelos para QN, em que se verifica um melhor ajuste para o modelo de Weber-Morris, principalmente nos tempos iniciais (até 25 minutos), caso no qual os modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem não se ajustaram tão bem.

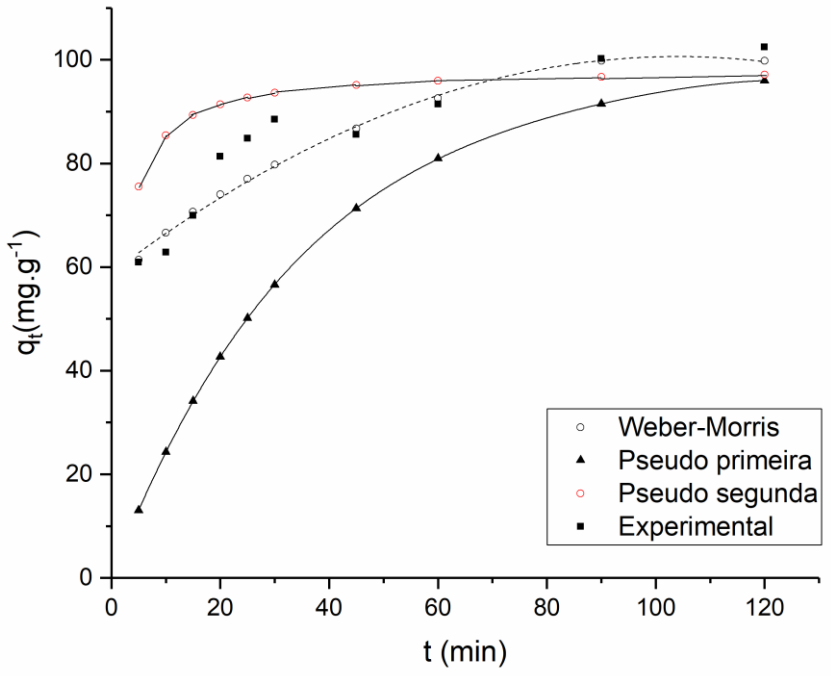
Figura 43 – Comparação dos três modelos cinéticos para QN



Fonte: Autor

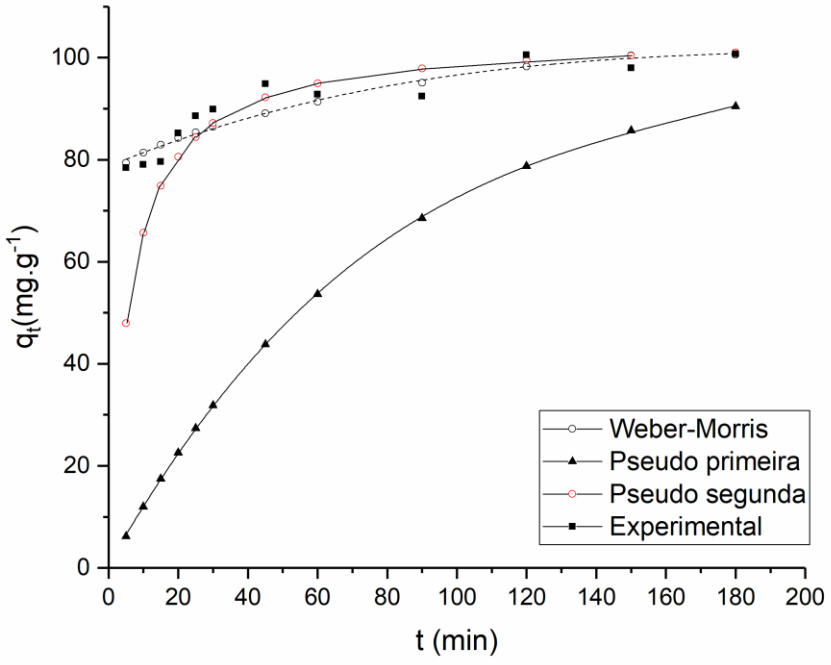
Para tempos mais elevados, verificou-se que, tanto o modelo de Weber-Morris quanto o de pseudo segunda ordem, tiveram bom ajuste. Da mesma forma, para QS e QT foi observado o mesmo comportamento que para QN, em que o modelo de Weber Morris mostrou um ajuste mais adequado aos dados experimentais que os modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem.

Figura 44 - Comparação dos três modelos cinéticos para QS



Fonte: Autor

Figura 45 - Comparação dos três modelos cinéticos para QT



Fonte: Autor

Dessa forma, pode-se concluir que, mesmo não apresentando valores tão elevados de constante de correlação R^2, o modelo de Weber-Morris é o mais adequado para ajuste cinético do processo de adsorção de cromo hexavalente nos adsorventes estudados (QN, QS e QT).

5.3.7 Comparação do tratamento nas condições ideais

Após a definição das condições estudadas de adsorção (dosagem, temperatura, pH e cinética), os adsorventes preparados foram novamente comparados com a quitosana pura. Para isso, foi utilizada uma dosagem de 2 $g.L^{-1}$ de adsorvente, pH 3, temperatura de 20°C e 120 minutos de contato para as concentrações de 100, 250 e 500 ppm de cromo hexavalente, sendo os resultados descritos na tabela 31.

Tabela 31- Comparação nas condições ideais

Concentração inicial (ppm)	**100**	**250**	**500**
Adsorvente	**q_e ($mg.g^{-1}$)**	**q_e ($mg.g^{-1}$)**	**q_e ($mg.g^{-1}$)**
Q	25,16 ± 0,956	39,50 ± 0,258	69,10 ± 1,838
QN	45,34 ± 0,231	79,04 ± 1,350	89,50 ± 2,095
QS	47,84 ± 0,385	81,83 ± 1,054	99,43 ± 2,240
QT	50,63 ± 0,067	84,28 ± 2,280	100,70 ± 0,489

Fonte: Autor

Através da análise dos dados, verifica-se que, nas concentrações mais baixas, o aumento na capacidade de adsorção com tratamento do biopolímero foi mais pronunciado (média de 47,94 e 81,72 $mg.g^{-1}$ para os três adsorventes em 100 e 250 ppm), quase o dobro da capacidade para quitosana (25,16 e 39,50 para as concentrações de 100 e 250 ppm).

Porém, na concentração de 500 ppm, o aumento de capacidade de adsorção foi menos pronunciado, com a média de 96,54 $mg.g^{-1}$ para os adsorventes, contra 69,10 $mg.g^{-1}$ para a quitosana sem tratamento prévio nas condições ótimas determinadas.

Desta maneira, a análise reintera que o tratamento aumentou a capacidade de adsorção de cromo hexavalente pela quitosana tratada com LIs, objetivo principal deste trabalho, pois, conforme reportado anteriormente, acredita-se que o tratamento promove o aumento do caráter catiônico do material devido à interação com o cátion do LI, o que faz com que as moléculas de cromo hexavalente em solução (caráter aniônico) sejam mais adsorvidas em decorrência de um efeito cooperativo quitosana-LI-cromo hexavalante.

5.4 COMPARAÇÃO ENTRE ADSORVENTES

Diversos adsorventes à base de biopolímeros foram estudados na remoção de metais pesados, devido a sua alta afinidade com essas espécies, biodegradabilidade, baixo custo e facilidade de operação (ZHANG; ZHENG; CHENG, 2016).

Assim, foi realizada uma comparação entre os adsorventes sintetizados no presente trabalho com alguns adsorventes reportados na literatura para o tratamento de efluentes contendo cromo hexavalente.

Os resultados encontram-se sintetizados na tabela 32, adaptada de Zhang, Zheng e Cheng (2016), nos quais são mostradas as capacidades de adsorção e os principais parâmetros controlados nos estudos de adsorção, como pH, temperatura, cinética e dosagem de adsorvente. Os valores utilizados para comparação de QN, QS e QT foram retirados das capacidades de adsorção máximas de Langmuir para a temperatura de 20°C.

Observa-se também que, os adsorventes sintetizados no presente trabalho, apresentam método de preparo simples e, possibilitaram a utilização de LIs de baixo custo (ANDRADE NETO et al., 2016), bem como uma alta capacidade de adsorção de cromo hexavalente, características estas que podem torná-los alternativas interessantes para aplicações industriais em tratamento de efluentes.

Tabela 32 – Comparação entre adsorventes

Adsorvente	Caracterizações	q ($mg.g^{-1}$)	Parâmetros de processo				Características da adsorção			Referências
			pH	T (K)	t (min)	Do (g/L)	Natureza da adsorção	Modelo cinético	Isotermas	
Qy-F	FTIR, TEM, DRX, MEV, XPS	106,5	5	298	360	0,5	Exotérmica	PSO	Freundlich	JIANG et al, 2013
CQLI	FTIR, DRX, MEV	145,35	3/4	303	50	1	-	PSO	Langmuir	LI et al, 2014
QNba	FTIR, DRX, MEV, EDS	17,15	3,5	303	-	8	Exotérmica	PSO	Langmuir	KUMAR et al., 2014
QMMF	FTIR, DRX, MEV	74,2	3	303	90	0,8	Endotérmica	PSO	Langmuir	CHEN et al., 2013
MQFe	DRX, MEV, TG, VSM	144,9	3	303	30	1	Endotérmica	PSO	Langmuir	YU et al., 2013
QNp	FTIR, DRX, MEV, EDS, TEM	357,14	3	308	150	2	Endotérmica	PSO	Langmuir	PANDEY; MISHRA, 2011
QN	FTIR, DRX, MEV, BET	142,05	3	293	120	2	Exotérmica	WM	Langmuir	Presente trabalho-
QS	FTIR, DRX, MEV, BET	131,58	3	293	120	2	Exotérmica	WM	Langmuir	Presente trabalho
QT	FTIR, DRX, MEV, BET	146,63	3	293	120	2	Exotérmica	WM	Langmuir	Presente trabalho

Fonte: “Adaptado de” Zhang, Zeng e Cheng, 2016

Legenda: Qy-F – Leito de quitosana-g-Fe_2O_3
CQLI – Compósito de quitosana/ LI/ óxido de grafeno
QNba – Quitosana grafitizada com *n*-butilacrilato
QMMF – Quitosana/ montmorillonita-Fe_3O_4 magnética
MQFe – Hidrogel magnético quitosana-Ferro (III)
QNp – Nano partículas de quitosana/Cloisite 10°

6 CONCLUSÕES

Visando o desenvolvimento de novas técnicas efetivas e ambientalmente favoráveis para a remediação de metais pesados, foram estudados três novos adsorventes preparados por meio da modificação da quitosana com os LIs acetato de *n*-butilamônio (QN), acetato de *sec*-butilamônio (QS) e acetato de *terc*-butilamônio (QT).

Para isso, inicialmente, os LIs foram sintetizados e caracterizados via RMN, sendo confirmada a formação dos mesmos, pelo sinal característico da formação do íon amônio (NH_3^+) próximo de 7 ppm.

Após essa etapa, os adsorventes foram preparados e caracterizados via MEV, DRX sendo verificadas alterações superficiais e redução da cristalinidade. Outras técnicas foram aplicadas para confirmar a modificação da quitosana após a realização do tratamento com os LIs, como FTIR, DTP e DR, corroborando com as análises via MEV e DRX.

Essas alterações são explicadas pela interação eletrostática que ocorre entre o cátion do LI, pobre em elétrons, com os grupamentos hidroxilas da quitosana, grupos com par de elétrons disponíveis sendo, que esse efeito, promove aumento nas interações com o metal pesado.

Após as caracterizações, os adsorventes QN, QS e QT foram comparados com a quitosana sem tratamento (Q) no processo de adsorção de cromo hexavalente, verificando-se um aumento significativo da capacidade de adsorção.

Uma vez estudada a eficiência do tratamento realizado, as melhores condições de adsorção foram determinadas para cada um dos três adsorventes: pH igual a 3, temperatura de 293 K, dosagem de adsorvente 2 $g.L^{-1}$ e tempo de reação de 120 minutos com ajuste cinético pelo modelo de Weber-Morris.

Entre os adsorventes estudados, a ordem de aumento da capacidade de adsorção foi, QN, QS e QT devido, possivelmente, à estabilidade do cátion amônio na etapa de tratamento, que tem influência direta no número de sítios de adsorção formados.

Além disso, quando comparado com outros adsorventes reportados, os adsorventes sintetizados apresentaram altas capacidades de adsorção, o que os tornam promissores para aplicação industrial.

REFERÊNCIAS

ADAMCZUK, A.; KOŁODYŃSKA, D. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on removal of chromium, copper, zinc and arsenic from aqueous solutions onto fly ash coated by chitosan. **Chemical Engineering Journal,** v. 274, p. 200-212, 2015. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894715004040?via%3Dihub#!> Acesso 23 nov. 2017

AHMAD, M. et al. Chitosan centered bionanocomposites for medical specialty and curative applications: A review. **International Journal of Pharmaceutics,** v. 529, p. 200-217, 2017. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28663086> Acesso 29 nov. 2017.

AHMED, M. J. K.; AHMARUZZAMAN, M. A review on potential usage of industrial waste materials for binding heavy metal ions from aqueous solutions, **Journal of Water Process Engineering**, v.10, p. 39–47, 2016. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214714416300241> Acesso 2 out. 2017.

AL-SAYDEH, S. A.; EL-NAAS, M. H.; ZAIDI, S. J. Copper removal from industrial wastewater: A comprehensive review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 2017, *In Press*. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X17303969> Acesso 2 out. 2017.

ALSHAMERI, A. et al. Adsorption of ammonium by different natural clay minerals: Characterization, kinetics and adsorption isotherms. **Applied Clay Science**, Nov. 2017 (In Press). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131717305033>. Acesso 30 nov. 2017.

ANASTOPOULOS, I.; BHATNAGAR, A.; LIMA, E.C. Adsorption of rare earth metals: A review of recent literature. **Journal of Molecular Liquids**, v. 221, p. 954–962, 2016. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732216309242> Acesso 29 out. 2017.

ANDRADE NETO, J.C. et al. Synthesis and characterization of new low-costs ILs based on butylammonium cation and application to lignocelluloses hydrolysis. **Carbohydrate Polymers**, v.143, 2016, p. 279-287. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861716300339> Acesso 4 out. 2017.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological Profile for Chromium**. 2012. Disponível em: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp7.pdf> Acesso 2 de out. 2017.

BARAKAT, M.A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**, v, 4, (4), 2011, p. 361-377. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535210001334> Acesso 2 de out. 2017.

BARBOZA, J. C. S.; SERRA, A. A. Ultra-som (I): Influência do ultra-som na química. São Paulo, **Química Nova,** v. 15, p. 302-315, 1992.

BARRON-ZAMBRANO, J. et al. Biosorption of Reactive Black 5 from aqueous solutions by chitosan: column studies. **Journal of Environmental Management**, v. 91, (12), p. 2669-2675, 2010. Disponível em: <http://europepmc.org/abstract/med/20724062> Acesso 30 out. 2017.

BASSO, G. **Estudo revela contaminação por metais pesados na bacia do Rio Doce após tragédia em Mariana**. Portal R7, 2017. Disponível em: <https://noticias.r7.com/brasil/estudo-revela-contaminacao-por-metais-pesados-na-bacia-do-rio-doce-apos-tragedia-de-mariana-26072017> Acesso em 22 jan. 2018.

BELTRAME, K. K. et al. Adsorption of caffeine on mesoporous activated carbon fibers prepared from pineapple plant leaves. **Ecotoxicology and Environmental Safety,** v.147, p. 64-71, 2018. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28837871> Acesso 23 nov. 2017.

BISWAS, P. et al. Biosensor for detection of dissolved chromium in potable water: A review. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 94, 2017, p. 589-604. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956566317302105> Acesso 2 out. 2017.

BITTENCOURT, S. S. et al. Thermodynamic and spectroscopic properties of binary mixtures of n-butylammonium butanoate ionic liquid with alcohols at T = (293.15–313.15) K. **The Journal of Chemical Thermodynamics**. v. 105, p 238-252, 2017. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021961416302579> Acesso 4 out. 2017.

BORBA, C. E. **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo**. 2006. 145 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/267400/1/Borba_CarlosEduardo_M.pdf>. Acesso 2 de out. 2017.

BRANCO, L. C. Líquidos Iônicos: Aplicações e Perspectivas Futuras. **Boletim da Sociedade Portuguesa de Química**, v. 39, p.15-22, 2015. Disponível em: <http://www.spq.pt/magazines/BSPQ/671> Acesso 22 out. 2017.

CANAZ, E. et al. Lead, selenium and nickel concentrations in epithelial ovarian cancer, borderline ovarian tumor and healthy ovarian tissues. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology,** v. 43, 2017, p. 217-223. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0946672X1630356X> Acesso 2 de out. 2017.

CAROLIN, C.F. et al. Efficient Techniques for the Removal of Toxic Heavy Metals from Aquatic Environment: A Review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 3, 2017, p. 2782-2799. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343717302208> Acesso 2 de out. 2017.

CAROLINO, A. S. **Estimativa do percentual de cristalinidade de polímeros semicristalinos derivados da anilina através dos padrões de difração de raios-X**. 2017. 72 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Amazonas, Amazonas, 2017.

CHAKRABORTY, A.; SUN, B. An adsorption isotherm equation for multi-types adsorption with thermodynamic correctness. **Applied Thermal Engineering,** v. 72, (2), p. 190-199, 2014. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359431114002889> Acesso 29 nov. 2017.

CHAUHAN, D.; JAISWAL, M.; SANKARARAMAKRISHNAN, N. Removal of cadmium and hexavalent chromium from electroplating waste water using thiocarbamoyl chitosan. **Carbohydrate Polymers**, v.88, (2), p. 670-675, 2012. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861712000161?via%3Dihub> Acesso 10 nov. 2017.

CHAURASIA, S.K.; SINGH, R. K.; CHANDRA, S. Structural and transport studies on polymeric membranes of PEO containing ionic liquid, EMIM-TY: Evidence of complexation. **Solid State Ionics**, v. 183, (1), p. 32-39, 2011. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273810006739> Acesso 5 out. 2017.

CHEN, D. et al. Preparation and characterization of chitosan/montmorillonite magnetic microspheres and its application for the removal of Cr (VI). **Chemical Engineering Journal,** v. 221, n.1, p. 8-15, 2013. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894713001356?via%3Dihub> Acesso 27 nov. 2017.

CHEN, D.; SHARMA, S. K.; MUDHOO, A. (Ed.). **Handbook on applications of ultrasound:** sonochemistry for sustainability. CRC Press: Boca Raton, 2012.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: Moderna, 1981.

CLARK, G. L.; SMITH, A. F. X-ray diffraction studies of chitin, chitosan, and derivatives. **The Journal of Physycal Chemsitry,** v. 40, (7), p.863-879, 1936. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j150376a001> Acesso 1 nov. 2017.

CREMASCO, M. A. **Fundamentos de transferência de massa**. 2. ed. Campinas: Unicamp, 2002.

DE GISI, S. et al. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 9, p.10–40, 2016. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214993715300221> Acesso 2 de out. 2017.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C.I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura:** aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DOTTO, G. L.; CAMPANA-FILHO, S. P.; PINTO, L. A. A. (Ed.) **Chitosan based materials and its applications**. Sharjah: Bentham Science, 2017**.** v. 3. (Frontiers in biomaterials).

DOTTO, G. L. et al. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. **Química Nova**, v. 34, n.7, p. 1193-1199, 2011. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/QN/v34n7/v34n7a17.pdf> Acesso em 23 jan.2018.

DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption of food dyes onto chitosan: Optimization process kinetic. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n.1, p. 231-238 2011. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861710009161?via%3Dihub> Acesso 30 out. 2017.

EL SEOUD, O. A. Solventes "verdes": química e aplicações de líquidos iônicos em catálise; coloides, e derivatização de biopolímeros. **Biblioteca Virtual FAPESP,** São Paulo, 2014. Disponível em: <http://www.bv.fapesp.br/pt/auxilios/24297/solventes-verdes-quimica-eaplicacoes- de-liquidos-ionicos-em-catalise-coloides-e-derivatizacao-de-bi/> Acesso 4 out. 2017.

ELIODORIO, K. P. et al. Treatment of chromium effluent by adsorption on chitosan activated with ionic liquids. **Cellulose,** v. 24, n. 6, p. 2559-2570, 2017. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10570-017-1264-3> Acesso 29 nov. 2017.

FAROKHI, A. et al. Lead and Cancer. **Journal of Cellular Immunotherapy**, v. 3, 2017, p. 2-30. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S235217751730002X> Acesso 2 out. 2017

FLEGAL, R. et al. ***Scientific Review of Toxicological and Human Health Issues Related to the Development of a Public Health Goal for Chromium(VI),*** Chromate Toxicity Review Committee, 2001, p. 32.

FREEMANTLE, M. **An Introduction to Ionic Liquids,** Reino Unido, Cambridge: Royal society of Chemistry, p. 281, 2010.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, 2011, p. 407-418. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479710004147> Acesso 2 out. 2017.

GAMBOA-LOIRA, B. et al. Arsenic metabolism and cancer risk: A meta-analysis. **Environmental Research**, v. 156, 2017, p. 551–558. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013935116308210> Acesso 2 out. 2017.

GANDHI, M. R.; MEENAKSHI, S. Preparation of amino terminated polyamidoamine functionalized chitosan beads and its Cr(VI) uptake studies. **Carbohydrate Polymers**, v. 91, n. 2, p. 631-637, 2013. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861712008028?via%3Dihub> Acesso 10 nov. 2017.

GEANKOPLIS, C. J. **Mass Transport Phenomena**. 1 ed. Nova Iorque: Holt, Rinehart and Winston, 1972, p. 495.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport processes and unit operations**. 3rd ed. New Jersey: Prentice-Hall, 1993.

GHOSAL, P.S.; GUPTA, A.K. Development of a generalized adsorption isotherm model at solid-liquid interface: A novel approach. **Journal of Molecular Liquids**, v. 240, p. 21–24, 2017. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732217302672> Acesso 29 nov. 2017.

GIERSZEWSKA, M.A.; OSTROWSKA-CZUBENKO, J.; KWIATKOWSKA, A. Effect of ionic crosslinking on density of hydrogel chitosan membranes. **Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives,** v. 18, p. 49-58, 2013. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/282197138_Effect_of_ionic_crosslinking_on_density_of_hydrogel_chitosan_membranes> Acesso 15 nov. 2017.

GOMES, C.S.; PICCIN, J.S.; GUTERRES, M. Optimizing adsorption parameters in tannery-dye-containing effluent treatment with leather shaving waste. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 99, 2016, p. 98-106. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0957582015001913> Acesso 2 out. 2017.

GORE, C.T. et al. Interweaved LDH/PAN nanocomposite films: Application in the design of effective hexavalent chromium adsorption technology**. Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 794-801, 2016. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894715013133> Acesso 2 out. 2017.

GRIFFITHS, P.R.; HASETH, J. A. **Fourier Transform Infrared Spectrometry**. 2ed. New Jersey: Wiley and Sons, 2007.

GUERTIN, J. Toxicity and health effects of chromium (all oxidation states). In: GUERTIN, J.; JACOBS, J. A.; AVAKIAN, C. P. **Chromium (VI) Handbook.** Boca Raton, FL: CRC, 2005. p. 215-234.

HACKBARTH, F.V. et al. Removal of hexavalent chromium from electroplating wastewaters using marine macroalga *Pelvetia canaliculata* as natural electron donor. **Chemical Engineering Journal**, v. 290, p. 477–489, 2016. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894716300389> Acesso 2 out. 2017.

HE, J. et al. Novel chitosan goethite bionanocomposite beads for arsenic remediation. **Water Research**, v. 101, p. 1-9, 2016. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135416303608> Acesso 2 out. 2017.

HO, Y.B. et al. Mercury contamination in facial skin lightening creams and its health risks to user. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 88, p. 72-76, 2017. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0273230017301472> Acesso 2 out. 2017.

HOUDELLIER, F. et al. Development of TEM and SEM high brightness electron guns using cold-field emission from a carbon nanotip. **Ultramicroscopy**, v. 151, p. 107–115, 2015. Disponível em: < https://www-sciencedirect-com.ez328.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S030439911400237X> Acesso 8 fev. 2018.

HU, X.J. et al. Adsorption of chromium (VI) by ethylenediamine-modified cross-linked magnetic chitosan resin: Isotherms, kinetics and thermodynamics. **Journal of Hazardous Materials**, v.185, (1), p. 306-314, 2011. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389410011933?via%3Dihub> Acesso 10 nov. 2017.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Estatísticas do século XX,** 2003. Disponível em: <https://ww2.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/29092003estatisticasecxxhtml.shtm> Acesso 29 nov. 2017.

IGNAT, M. E.; DULMAN, V.; ONOFREI, T. Reactive red 3 and direct brown 95 dyes adsorption onto chitosan. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 46, (5-6), p. 357–367, 2012. Disponível em: <http://www.cellulosechemtechnol.ro/pdf/CCT5-6(2012)/p.357-367.pdf> Acesso 30 out. 2017.

IHSANULLAH, A. A. et al. Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications, **Separation and purification technology,** 2016, v. 157, p. 141-161. Disponível em:<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586615303622> Acesso 2 out. 2017.

JABLONSKA, E. et al. Cadmium, arsenic, selenium and iron– Implications for tumor progression in breast cancer. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 53, p. 151–157, 2017. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1382668917301461> Acesso 2 out. 2017.

JACOBS, J.A.; TESTA, S.M. Overview of chromium (VI) in the environment: background and history. In: GUERTIN, J.; JACOBS, J. A.; AVAKIAN, C. P. **Chromium (VI) Handbook.** Boca Raton, FL: CRC, 2005. p. 1-22.

JIANG, Y. J. et al. γ-Fe_2O_3 Nanoparticles Encapsulated Millimeter-Sized Magnetic Chitosan Beads for Removal of Cr(VI) from Water: Thermodynamics, Kinetics, Regeneration, and Uptake Mechanisms. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 58, (11), p. 3142-3149, 2013. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/je400603p> Acesso 27 nov. 2017.

JUNG, C. et al. Hexavalent chromium removal by various adsorbents: Powdered activated carbon, chitosan, and single/multi-walled carbon nanotubes. **Separation and Purification Technology**, v. 106, p. 63-71, 2013. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586613000026> Acesso 16 nov. 2017.

KAHU, S.S. et al. Two fold modified chitosan for enhanced adsorption of hexavalent chromium from simulated wastewater and industrial effluents. **Carbohydrate Polymer**, v. 146, p. 264–273, 2016. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861716302703> Acesso 2 out. 2017.

KAKOI, B. et al. Banana pith as a natural coagulant for polluted river water. **Ecological Engineering**, v 95, p 699-705, 2016. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925857416304529> Acesso 9 out. 2017.

KALIDHASAN, S. et al. Ultrasound-assisted preparation and characterization of crystalline cellulose-ionic blend polymeric material: A prelude to the study of its application toward the effective adsorption of chromium. **Journal of colloid and interface science**, v.367, p 398-408, 2012. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22078339> Acesso 22 out. 2017.

KAN, C.C. et al. Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorbents synthesized from groundwater treatment residuals. **Sustainable Environment Research,** v. 27, (4), 2017, p. 163-171.Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S246820391630231X> Acesso 2 de out. 2017.

KEELER, J. **Understanding NMR Spectroscopy**. University of Cambridge, 2002. Disponível em: <http://www-keeler.ch.cam.ac.uk/lectures/Irvine/> Acesso 29 nov. 2017.

KIM, M. K. et al. A novel chitosan functional gel included with multiwall carbon nanotube and substituted polyaniline as adsorbent for efficient removal of chromium ion. **Chemical Engineering Journal**, v. 267, p. 51-64, 2015. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894714017148?via%3Dihub> Acesso 10 nov. 2017.

KRATOCHVIL, D.; VOLESKY, B.; DEMOPOULOS, G. Optimizing Cu removal/recovery in a biosorption column. **Water Research**, v. 31, (9), p. 2327-2339, 1997. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135497000717> Acesso 2 out. 2017.

KUMAR, A. S. K. et al. Effective adsorption of hexavalent chromium through a three center (3c) co-operative interaction with an ionic liquid and biopolymer. **Journal of Hazardous Materials**, v. 239– 240, p. 213– 224, 2012. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389412008801> Acesso 2 out. 2017.

KUMAR, A. S. K. et al. Microwave assisted preparation of n-butylacrylate grafted chitosan and its application for Cr(VI) adsorption. **International Journal of Biological Macromolecules,** v.66, p.135-143, 2014. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813014000877> Acesso 27 nov. 2017.

KYZAS, G. Z. et al. Poly (itaconic-acid)-grafted chitosan adsorbents with different cross-linking for Pb(II) and Cd(II) uptake. **Langmuir**, v.30, (1), p.120-131, 2014. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24011255> Acesso 30 out. 2017.

KYZAS, G.Z.; BIKIARIS, D.N. Recent modifications of chitosan for adsorption applications: A critical and systematic review. **Marine Drugs**, v. 13, (1), p. 312-337, 2015. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4306939/> Acesso 30 out. 2017.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelõster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar**, v. 24, p. 1-39, 1898.

LANGMUIR, I. The dissociation of hydrogen into atoms. III. The mechanism of the reaction. **The Journal of the American Chemical Society**, v. 38 (6), p. 1145-1156, 1916. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja02263a001> Acesso 2 out. 2017.

LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Quitosana: biopolímero funcional com potencial industrial biomédico. **Química Nova,** v. 32, (3), p. 672-678, 2009. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422009000300011&script=sci_abstract> Acesso 29 nov. 2017.

LI, F.; DING, C. Adsorption of reactive black M-2R on different deacetylation degree chitosan. **Journal of Engineered Fibers and Fabrics**, v. 6, (3), p.25–31, 2011. Disponível em: <https://www.jeffjournal.org/papers/Volume6/6.3.3Ding.pdf> Acesso 30 out. 2017.

LI, L. et al. Preparation of magnetic ionic liquid/chitosan/graphene oxide composite and application for water treatment. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.66, p. 172-178, 2014. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813014001159?via%3Dihub> Acesso 27 nov. 2017.

LI, X. et al. Studies of heavy metal ion adsorption on chitosan/sulfydryl-functionalized graphene oxide composites. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 448, p. 389-397, 2015. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979715002106> Acesso 2 out. 2017.

LIN, Y. C. et al. Biodiesel production asissted by 4-allyl-4-methylmorpholin-4-ium bromine ionic liquid and a microwave heating system. **Apllied Thermal Engineering.** v. 61, p. 570-576, 2013. Disponível em: <10.1016/j.applthermaleng.2013.08.038> Acesso 4 out. 2017.

LIU, Q. et al. Adsorptive removal of Cr (VI) from aqueous solutions by cross-linked chitosan/bentonite composite. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 32, (7), p.1314-1322, 2015. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11814-014-0339-1> Acesso 10 nov. 2017.

LYTRAS, G. et al. A novel two-phase bioreactor for microbial hexavalent chromium removal from wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 336, p. 41-51, 2017. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389417302984> Acesso 2 out. 2017.

MA, Z.; GARRIDO-MAESTRU, A.; JEONG, K. C. Application, mode of action, and in vivo activity of chitosan and its microand nanoparticles as antimicrobial agents: A review. **Carbohydrate Polymers,** v.176, p. 257-265, 2017. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014486171730958X> Acesso 29 nov. 2017.

MAHMOODI, N. M. et al. Dye removal from colored textile wastewater using chitosan in binary systems. **Desalination**, v. 267, (1), p.64–72, 2011. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916410006569> Acesso 30 out. 2017.

MARTINES, M. A. U.; DAVOLOS, M. R.; JAFELICCI JUNIOR, M. O efeito do ultra-som em reações químicas. **Química Nova**, v. 23, (2), 1999. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422000000200017> Acesso 5 out. 2017.

MCBRIDE, J. Especialista colhe amostra da água do rio Animas. Contaminação por metais pesados afeta população local. 2015. il. Disponível em: <http://g1.globo.com/natureza/noticia/2015/08/rio-fica-laranja-apos-contaminacao-por-agencia-ambiental-nos-eua.html>. Acesso 21 de agosto 2017.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering.** 7 ed. Nova Iorque: Mcgraw-Hill, 2005.

MCMURRY, J. **Química Orgânica** (Tradução da 6 ed Norte-Americana). São Paulo: Thomson Learning, 2006.

MICROMERITICS. **Manual Técnico de equipamento Accupyc II**. 2015. Disponível em: <http://www.micromeritics.com/Repository/Files/Accupyc_Brochure_2015.pdf> Acesso 5 out. 2017.

MOURA, M. J.; FIGUEIREDO, M.M. Aplicação das técnicas de Picnometria de Gás e de porosimetria de mercúrio à caracterização de madeia E. globulus. **Silva Lusitana**, v. 10, (2), p 207-216, 2002.

NASCIMENTO, R. F. N. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014, p. 256 p. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/10267> Acesso 4 out. 2017.

NASROLLAHPOUR, A.; MORADI, S. E. Hexavalent Chromium removal from water by ionic liquid modified metal-organic frameworks adsorbent. **Microporous and mesoporous materials**, v. 243, p. 47-55, 2017. Disponível em: <https://www.infona.pl/resource/bwmeta1.element.elsevier-8efbc72a-af48-3f7f-8b71-560a15e7d567> Acesso 17 nov. 2017.

NGAHA, W. S. W.; TEONG, L. C.; HANAFIAH, M. A. K. M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, 2011, p. 1446–1456. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861710008908> Acesso 2 out. 2017.

OHNO, H. (Ed.). **Electrochemical Aspects of Ionic Liquids.** 2. ed. [S.l.]: Wiley, 2011.

PACHECO, J. W. F. et al. **Guia Técnico Ambiental de Curtumes**: grupo de trabalho “Produção Mais Limpa (P + L) no Setor Coureiro - Calçadista de São Paulo”. São Paulo: CETESB, 2. ed., 2014. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/49/2013/12/guiaP+L-curtumes-2-ed-CA-couros.pdf>. Acesso 18 ago. 2017.

PANDEY, S.; MISHRA, S. B. Organic–inorganic hybrid of chitosan/organoclay bionanocomposites for hexavalent chromium uptake. **Journal of Colloid and Interface Science,** v.361, (2), p. 509-520, 2011. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979711006114?via%3Dihub> Acesso 27 nov. 2017.

PAVIA, D. L. et al. **Introdução à Espectroscopia** (Tradução da 4°ed. Norte-americana). São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PIMENTEL, M. A. S. **Controle de dosagem de metabissulfito de sódio em efluentes contendo cromo hexavalente**. Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2003. Disponível em: <https://www.arca.fiocruz.br/bitstream/icict/4782/2/597.pdf> Acesso em 9 out. 2017,

PLECHKOVA, N.V.; SEDDON, K. R. Applications of ionic liquids in the chemical industry. **Chemical Society Reviews.** v. 37, p. 123-150, 2008. Disponível em: <10.1039/B006677J> Acesso 4 out. 2017.

PUTRO, J. N. et al. Investigation of heavy metal adsorption in binary system by nanocrystalline cellulose- Bentonite nanocomposite: Improvement on extended Langmuir isotherm model. **Microporous and Mesoporous Materials,** v.246, p. 166-177, 2017. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181117302093> Acesso 29 nov. 2017

REDDY, D. H. K.; LEE, S. M. Application of magnetic chitosan composites for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 201–202, p. 68-93, 2013. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868613001176> Acesso 2 out. 2017.

ROBINSON, T. Removal of toxic metals during biological treatment of landfill leachates. **Waste Management**, v. 63, p. 299-309, 2017. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X16307735> Acesso 2 out. 2017.

ROCHA, O. R. S. et al. Avaliação do processo adsortivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química Nova,** v. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/QN/v35n7/v35n7a16.pdf> Acesso 4 out. 2017.

ROCHA, M. A. M.; COIMBRA, M. A.; NUNES, C. Applications of chitosan and their derivatives in beverages: a critical review. **Current Opinion in Food Science,** v.15, p.61-69, 2017. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214799317300681> Acesso 29 nov. 2017.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process**, John Wiley & Sons, New York, 1984, p. 432.

SAHA, T. K. et al. Adsorption of methyl orange onto chitosan from aqueous solution. **Journal of Water Resource and Protection**, v. 2, p.898–906, 2010. DIsponível em: <https://file.scirp.org/pdf/JWARP20101000008_90292715.pdf> Acesso 30 out. 2017.

SALEH, T.A., GUPTA, V.K. Processing Methods, Characteristics and Adsorption Behavior of Tires Derived Carbons: A Review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 211, p. 93-101, 2014. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868614002012> Acesso 2 out. 2017.

SALIH, S. S.; GHOSH, T. K. Adsorption of Zn (II) ions by chitosan coated diatomaceous earth. **International Journal of Biological Macromolecules,** v. 106, p. 602-610, 2018. Disponível em:< https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28807686> Acesso 23 nov. 2017.

SEADER, J. D; HENLEY, E. J. **Separation Process Principles**. US: Wiley and Sons, 1998.

SEGAL, L. et al. An Empirical Method for estimating the Degree of Cristallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, (10), p. 786-794, 1959. Disponível em: <http://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1177/004051755902901003> Acesso 29 nov. 2017.

SHAHID, M. et al. Chromium speciation, bioavailability, uptake, toxicity and detoxification in soil-plant system: A review. **Chemosphere**, v. 178, p. 513-533, 2017. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004565351730437X> Acesso 2 out. 2017.

SHAMSIPUR, M. et al. Physical and electrochemichal properties of ionic liquids 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate and 1-butyl-1-methylpyrrolidiniumbis(trifluoromethylsulfonyl)imide. **Journal of Molecular Liquids,** v.157, (1), p. 43-50, 2010. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732210002473> Acesso 5 out. 2017.

SHINYA, S.; FUKAMIZO, T. Interaction between chitosan and its related enzymes: a review. **International Journal of Biological Macromolecules,** v. 104, (B), p.1422-1435, 2017. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813016319110> Acesso 29 nov. 2017.

SILVA, M. C.; FIDELES, T. B.; FOOK, M. V. L. Esferas de quitosana/ curcumina pelo método de gelificação ionotrópica: influência da incorporação do fármaco. **Revista eletrônica de materiais e processos,** v.10, n. 1, p. 21-28, 2015. Disponível em: <www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/viewFile/441/335>. Acesso 1 dez. 2017.

SINGH, N.; GUPTA, S.K. Adsorption of Heavy Metals: A Review. **International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology**, v. 5(2), p. 2267-2281, 2016. Disponível em: <https://www.ijirset.com/upload/2016/february/146_36_ADSORPTION.pdf> Acesso 2 out. 2017.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à termodinâmica da engenharia química**. Rio de Janeiro: LTC, 2013, p. 626.

SOGIAS, I. A.; KHUTORYANSKIY, V. V.; WILLIAMS, A. C. Exploring the Factors Affecting the Solubility of Chitosan in Water. **Macromolecular Chemical and Physics**, v. 211, p. 426–433, 2010. Disponível em: <doi:10.1002/macp.200900385> Acesso 16 nov. 2017.

SOUSA NETO, V. O. et al. Use of coconut bagasse as alternative adsorbent for separation of copper (II) ions from aqueous solutions: isotherms, kinetics, and thermodynamic studies. **Bioresources and technology***,* v. 6, n. 3, p. 3376-3395, 2011. Disponível em: <http://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes_06_3_3376_Neto_OTSFDN_Coconut_Bagasse_Sorbent_Cu2 > Acesso 4 out. 2017.

SPRUIT, D.; VAN NEER, F.C. Penetration rate of Cr (III) and Cr (VI). **Dermatologica**, v. 132, (2), p. 179-182, 1966. Disponível em: <https://www.karger.com/Article/PDF/254417> Acesso 2 out. 2017.

SRIVASTAVA, N.K.; MAJUMDER, C.B. Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, (1), p. 1-8, 2008. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407013933> Acesso 2 out. 2017.

STEPHEN, J. A. et al. Mass transfer processes in the adsorption of basic dyes by peanut hulls, **Industrial Engineering Chemical Research**, v. 44, p. 1942-1949, 2005. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie0489507> Acesso 2 out. 2017.

STRACKE, M. P. **Líquidos Iônicos:** síntese, caracterização, utilização como reservatórios moleculares de hidrogênio e aplicação em baterias. 2008. 194 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2008. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/12882>. Acesso 4 out. 2017.

SUSSULINI, A.; ARRUDA, M. A. Z. Determinação de cromo (VI) por espectrometria de absorção atômica com chama após a extração e pré-concentração no ponto de nuvem**. Eclética Química**, vol. 31, n. 1, 2006. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-46702006000100009&script=sci_abstract&tlng=pt> Acesso 9 out. 2017.

SUZUKI, Y. et al. Distribution of Chromium in Rats Exposed to Hexavalent Chromium and Trivalent Chromium Aerosols. **Industrial Health**, v. 22, p. 261-277, 1984. Disponível em: <https://www.jstage.jst.go.jp/article/indhealth1963/22/4/22_4_261/_pdf> Acesso 2 out. 2017.

SWINEHART, D.F. The Beer-Lamebert Law. **Journal of chemical education**, v. 39, n. 7, 1962. Disponível em: < http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed039p333> Acesso 9 out. 2017.

TCHOUNWOU, P.B. et al. Heavy Metals Toxicity and the Environment. Molecular, **Clinical and Environmental Toxicology: Part of the Experientia Supplementum**, v. 101, p. 133–164, 2012. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4144270/ >Acesso 2 out. 2017.

THAM, Y.Y. et al. The study of deposition of wood extractives and model compound colloids onto chromium and cellulose surfaces using quartz crystal microbalance with dissipation (QCM-D). **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 491, p. 1–11, 2016. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092777571530399X> Acesso 2 out. 2017.

TRAN, H.N. et al. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. **Water Research**, v. 120, p. 88-116, 2017. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135417302695> Acesso 29 nov. 2017.

UDDIN, M.K. A review on the adsorption of heavy metals by Clay minerals, with special focus on the past decade, **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 438-462, 2017. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894716312670> Acesso 2 out. 2017.

VAKILI, M. et al. Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 113, p. 115-130, 2014. Disponível em: < https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25256466> Acesso 30 out. 2017.

VARGAS-GARCÍA, M.D.C. et al. Compost as a source of microbial isolates for the bioremediation of heavy metals: In vitroselection. **Science of the Total Environment**, v. 431, p. 62–67, 2012. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22664539> Acesso 2 out. 2017.

VEKARIYA, R. L. A review of Ionic Liquids: Applications towards catalytic organic transformation. **Journal of Molecular Liquids**, v. 227, p. 44-60, 2017. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732216319432> Acesso 22 out. 2017.

WANG, J. et al. Recent progress on synthesis, property and application of modified chitosan: An overview. **International Journal of Biological Macromolecules,** v. 88, p. 333-344, 2016. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813016303105> Acesso 29 nov. 2017.

WANG, S.; SHI, X. Molecular mechanisms of metal toxicity and carcinogenesis. **Molecular and Cellular Biochemistry**, v. 222, (1–2), p 3–9, 2001. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1017918013293> Acesso 2 out. 2017.

WANG, X. et al. Selective removal of mercury ions using a chitosan-poly (vinil alcohol) hydrogel adsorbent with three-dimensional network structure. **Chemical engineering Journal**, v.228, p. 232-242, 2013. Disponível em: <https://ac.els-cdn.com/S1385894713006025/1-s2.0-S1385894713006025-main.pdf?_tid=320b4828-bd9c-11e7-8cc2-00000aab0f26&acdnat=1509386601_bd4b6951bb04348f65fbfde34f903ce8> Acesso 30 out. 2017.

WASSERSCHEID, P.; WELTON, T. **Ionic Liquids in Synthesis**. Weinheim: Wiley-VCH, 2007.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of Sanitary Engineering Division ASCE**. v. 89, (2), p. 31-60, 1963. Disponível em: <http://cedb.asce.org/CEDBsearch/record.jsp?dockey=0013042> Acesso 4 out. 2017.

WELTY, J.; RORRER, G.L.; FOSTER, D. G. **Fundamentals of momentum, heat and mass transfer**. 6 ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2013.

WORCH, E. **Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling**. Berlin; Boston: Walter de Gruyter GmbH, 2012.

XIE, M. et al. Synthesis and adsorption behavior of magnetic microspheres based on chitosan/organic rectorite for low-concentration heavy metal removal. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 647, p. 892-905, 2015. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838815301833> Acesso 13 nov. 2017.

XU, Y. et al. Density, Viscosity, and Refractive Index Properties fot the Binary Mixtures of *n*-Butylammonium Acetate Ionic Liquid+ Alkanols at Several Temperatures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v.57, (2), p. 298-308, 2012. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/je200707b> Acesso 5 out. 2017.

YU, Z.; ZHANG, X.; HUANG, Y. Magnetic Chitosan–Iron(III) Hydrogel as a Fast and Reusable Adsorbent for Chromium(VI) Removal. **Industrial and Engineering Chemistry Research,** v. 52, (34), p. 11956-11966, 2013. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie400781n> Acesso 27 nov. 2017.

ZAMBON, G.A. **Remoção de chumbo (Pb^{2+}) utilizando zeólita natural clinoptilolita**. 2003. 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

ZERAATKAR, A.K. et al. Potential use of algae for heavy metal bioremediation, a critical review. **Journal of Environmental Management**, v. 181, p. 817-831, 2016. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030147971630425X> Acesso 2 out. 2017.

ZHAI, L. et al. Fabrication of chitosan microspheres for efficient adsorption of methyl Orange. **Chinese Journal of Chemical Engineering,** In press, 2017. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1004954117302045> Acesso 29 nov. 2017.

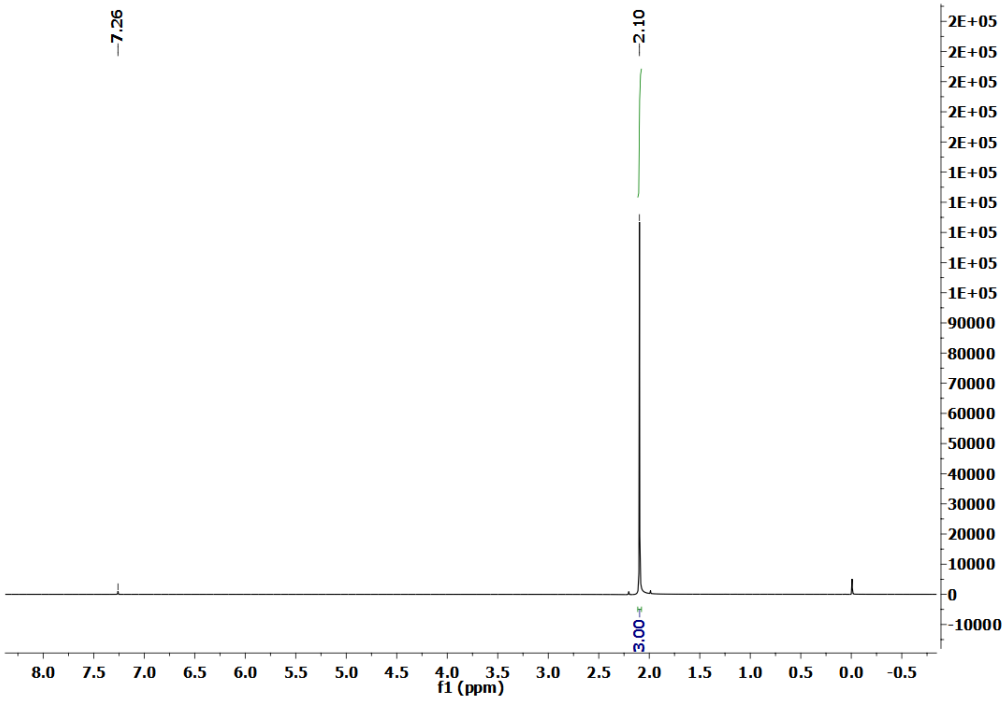
ZHANG, J. et al. Removal behaviors and mechanisms of hexavalent chromium from aqueous solution by cephalosporin residue and derived chars. **Bioresource Technology**, v. 238, p. 484–491, 2017. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852417305886> Acesso 2 out. 2017.

ZHANG, L.; ZENG, Y.; CHENG, Z. Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 214, p. 175-191, 2016. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732215308801> Acesso 2 out. 2017.

ZHOU, J. et al. Effective removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by adsorption on mesoporous carbon microspheres. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 462, p. 200–207, 2016. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979715302472> Acesso 29 nov. 2017.

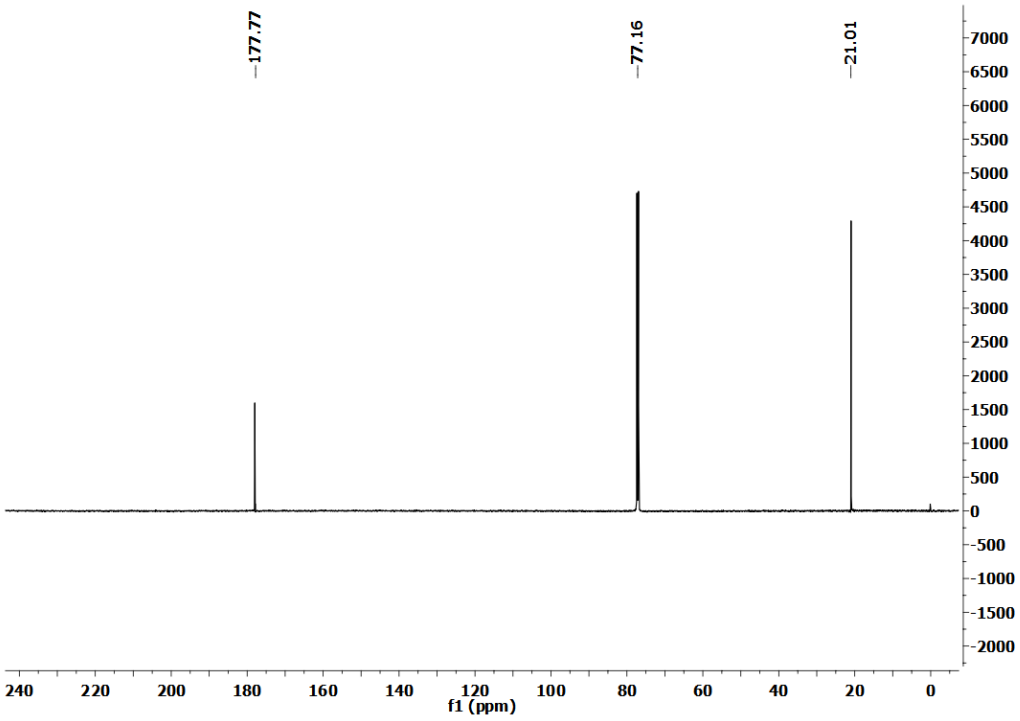
APÊNDICE A – Espectros de RMN obtidos para os LIs

Figura 46 - Espectro de RMN H^1 do ácido acético



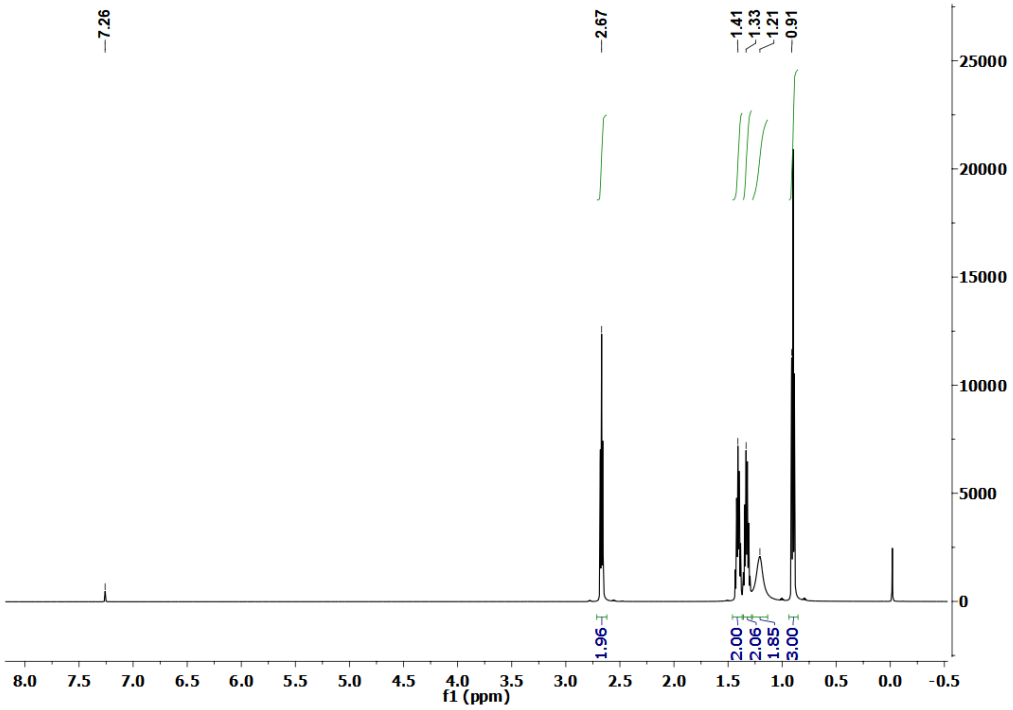
Fonte: Autor

Figura 47 - Espectro de RMN C^{13} do ácido acético



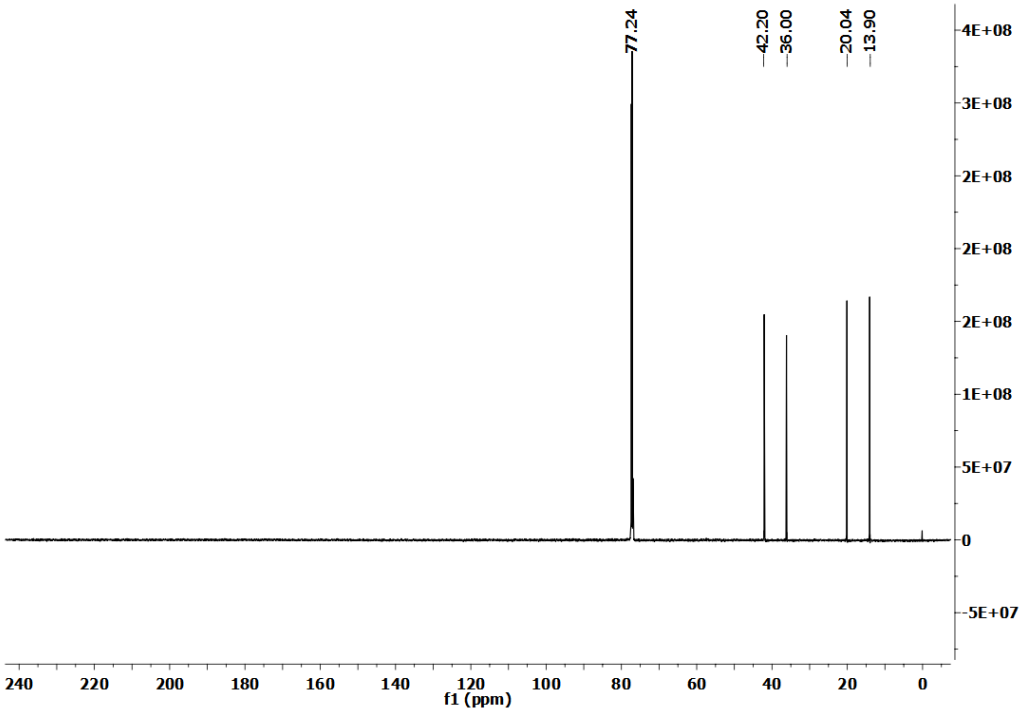
Fonte: Autor

Figura 48 - Espectro de RMN H^1 do *n*-butilamina



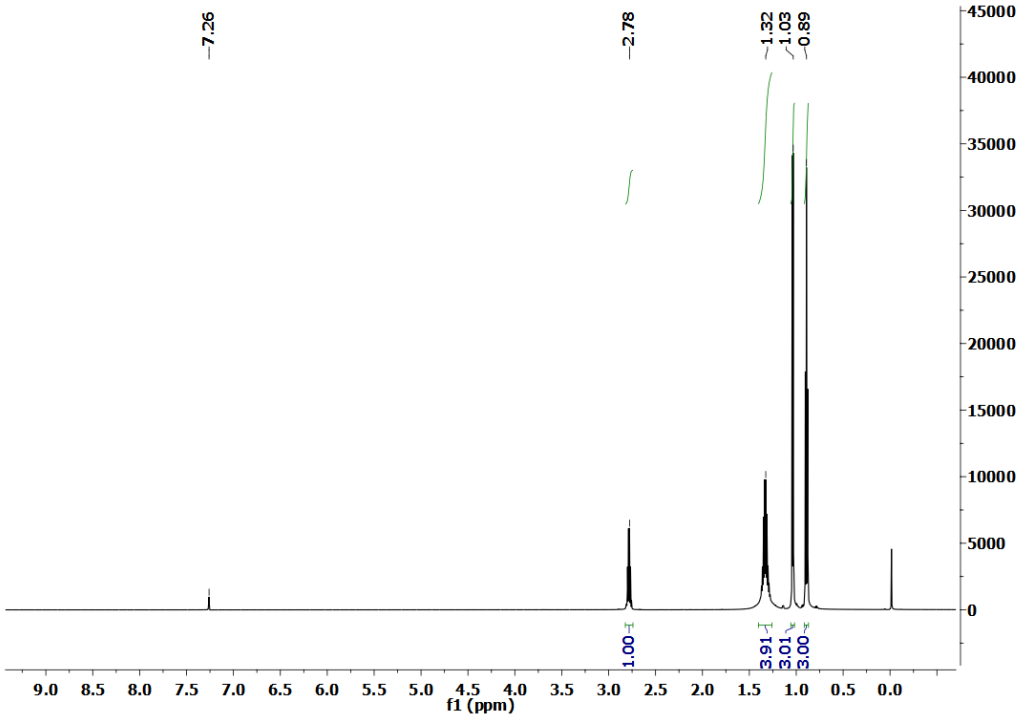
Fonte: Autor

Figura 49 - Espectro de RMN C^{13} do *n*-butilamina



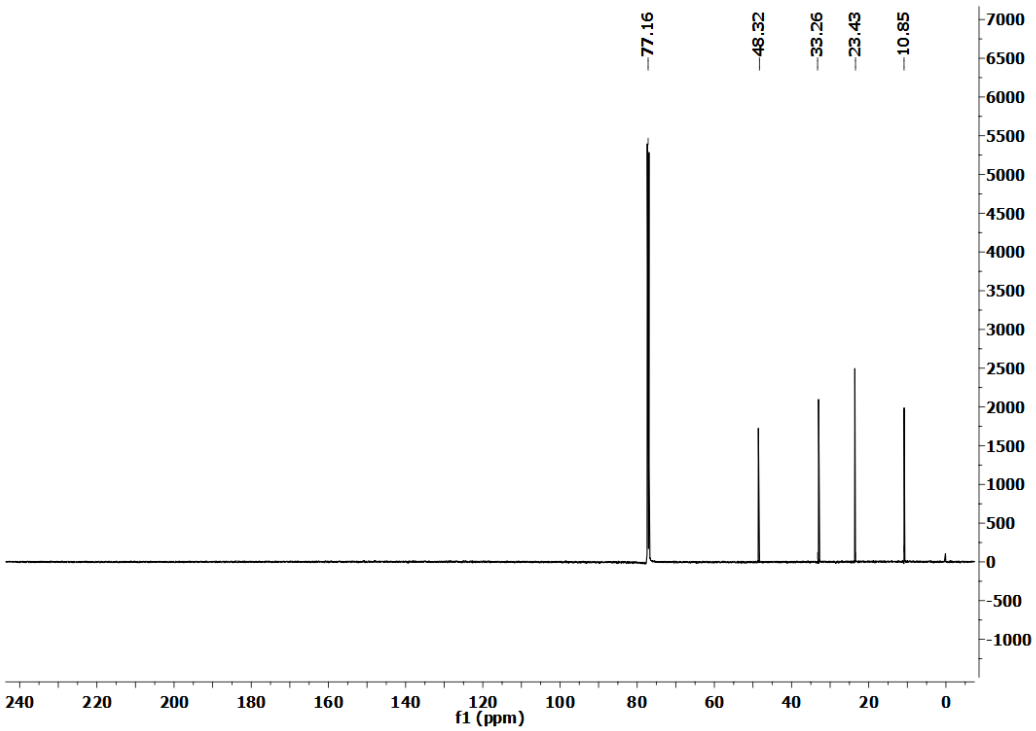
Fonte: Autor

Figura 50 - Espectro de RMN H^1 do *sec*-butilamina



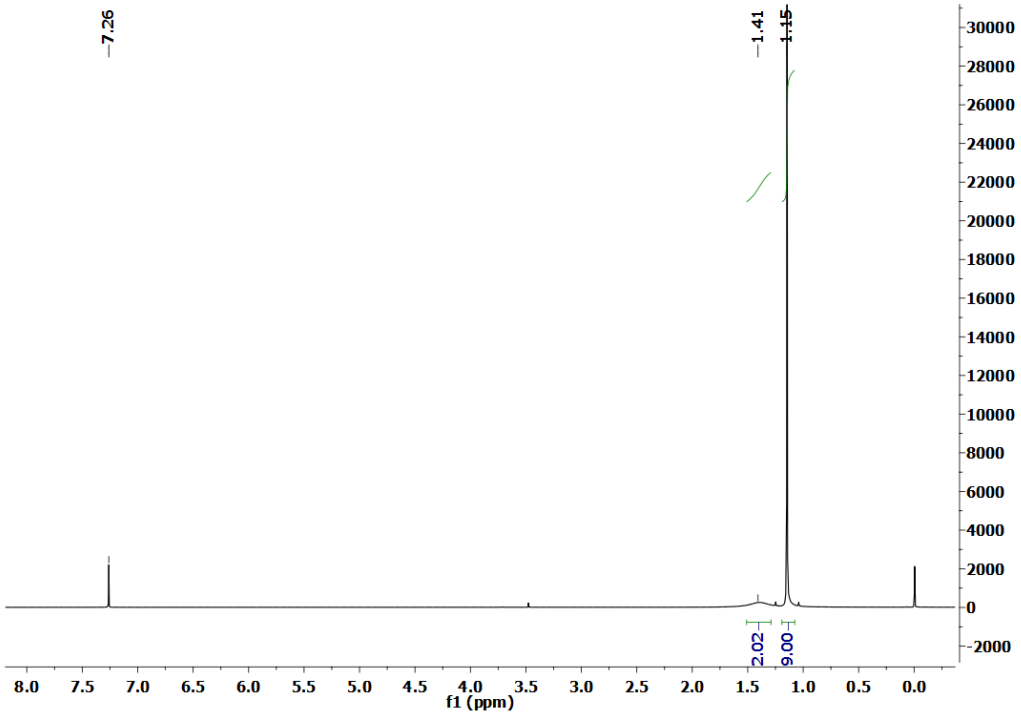
Fonte: Autor

Figura 51 - Espectro de RMN C^{13} do *sec*-butilamina



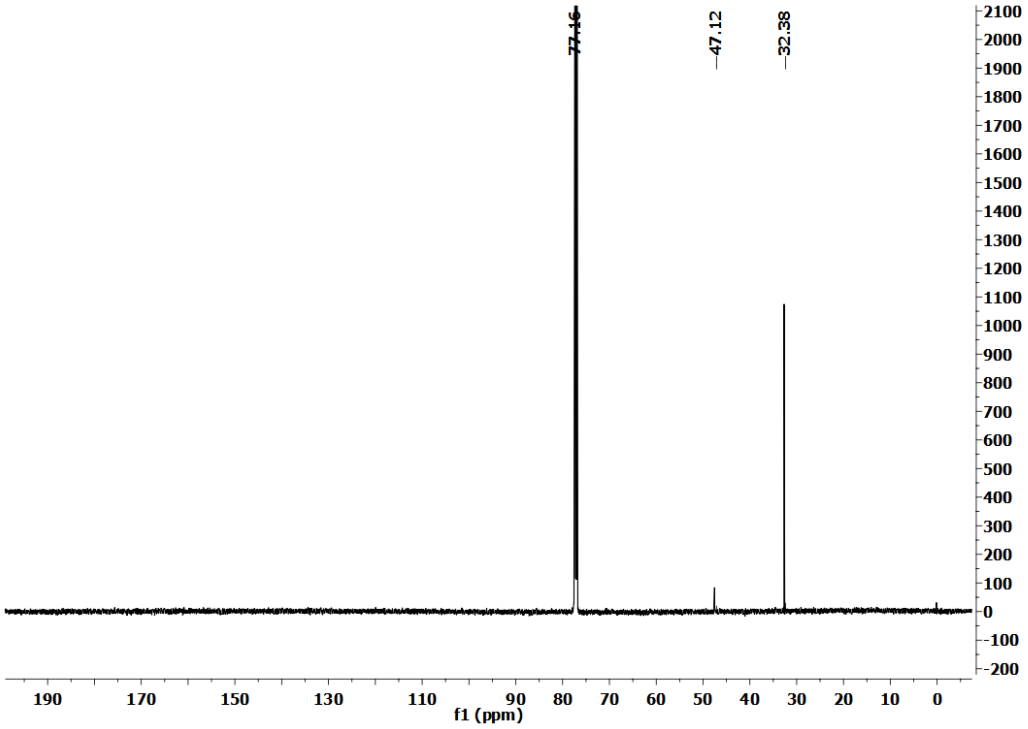
Fonte: Autor

Figura 52 - Espectro de RMN H^1 do *terc*-butilamina



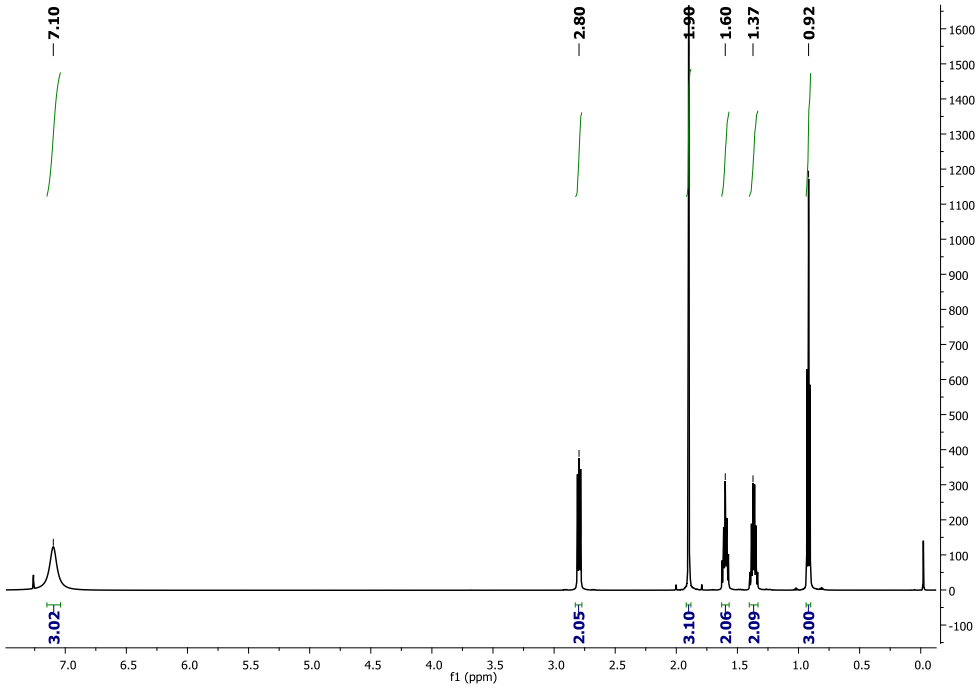
Fonte: Autor

Figura 53 - Espectro de RMN C^{13} do terc-butil amina



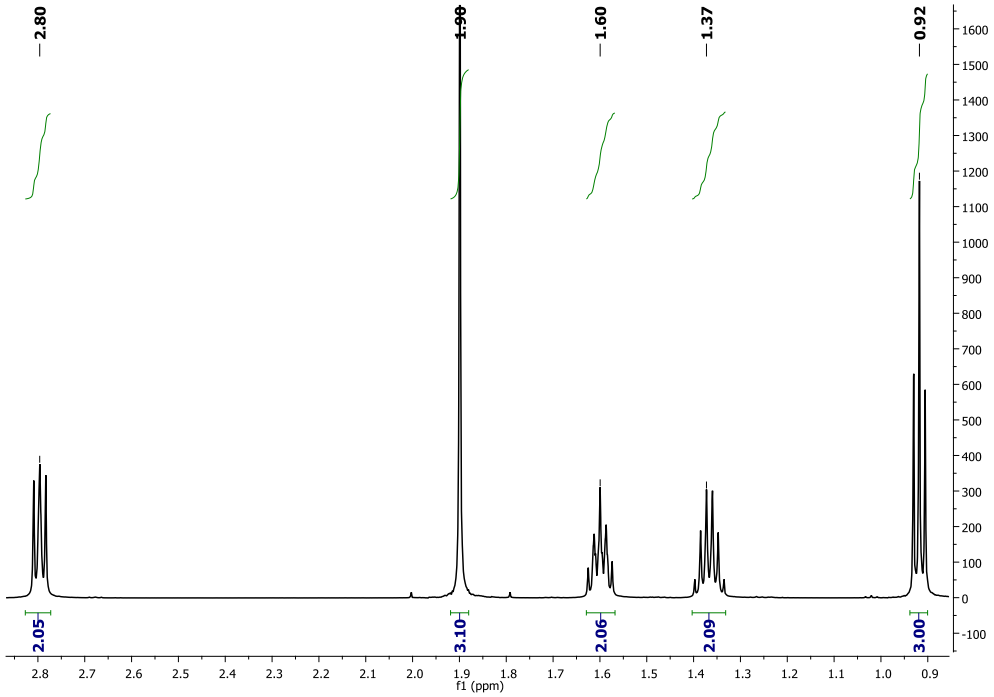
Fonte: Autor

Figura 54-Espectro de RMN H¹ referente ao LI acetato de *n*-butilamônio



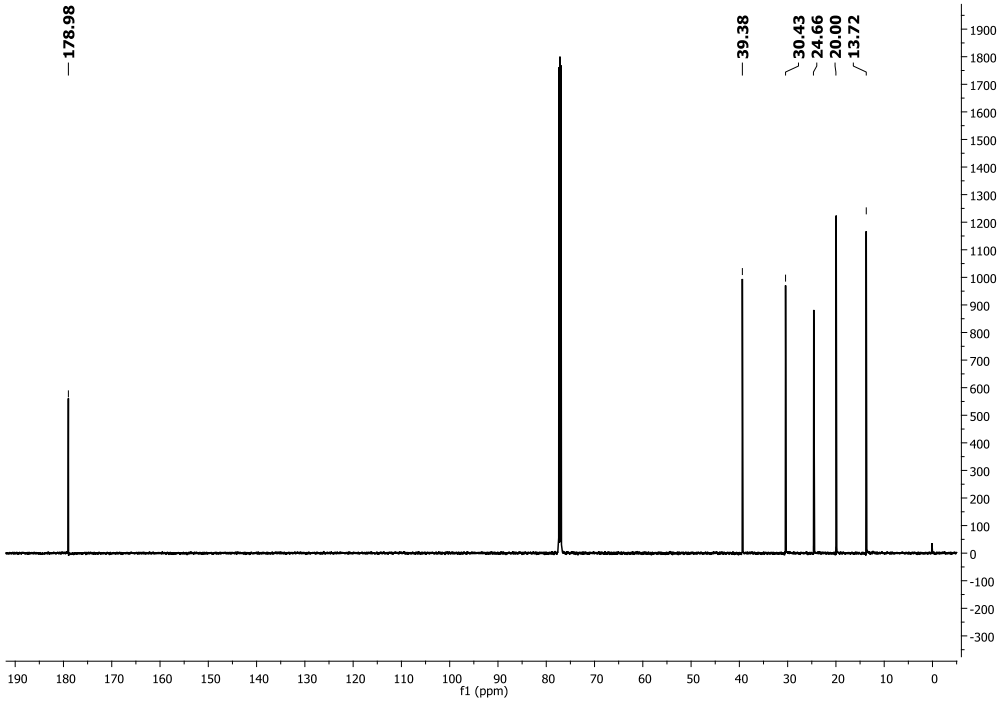
Fonte: Autor

Figura 55- Espectro ampliado de RMN H¹ referente ao acetato de *n*-butilamônio



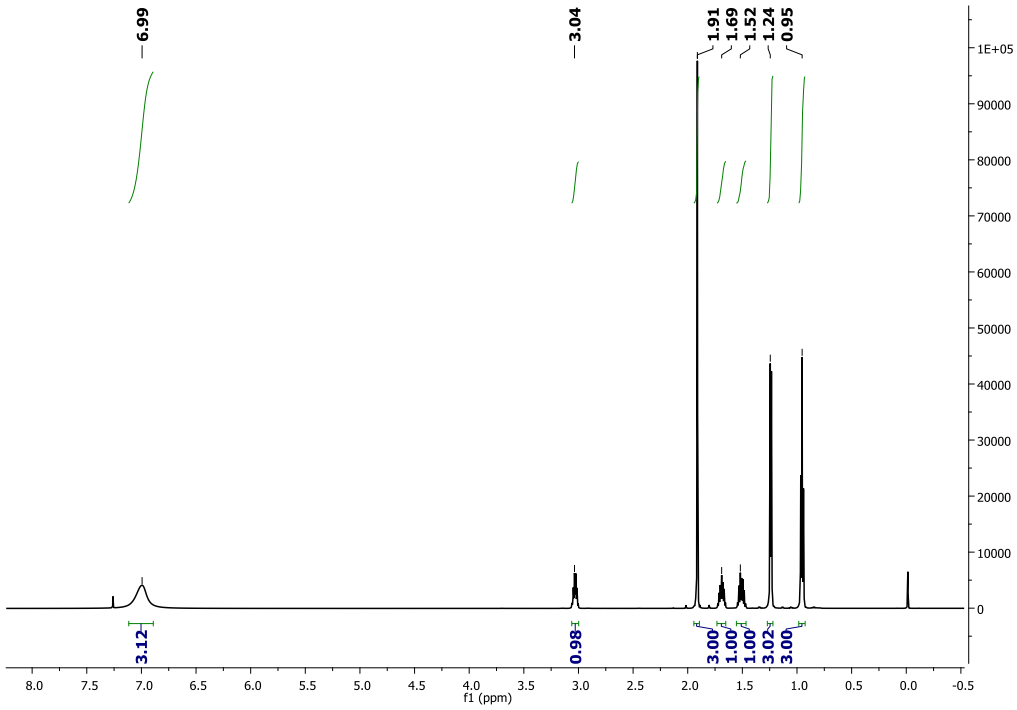
Fonte: Autor

Figura 56- Espectro de RMN C¹³ para o acetato de *n*-butilamônio



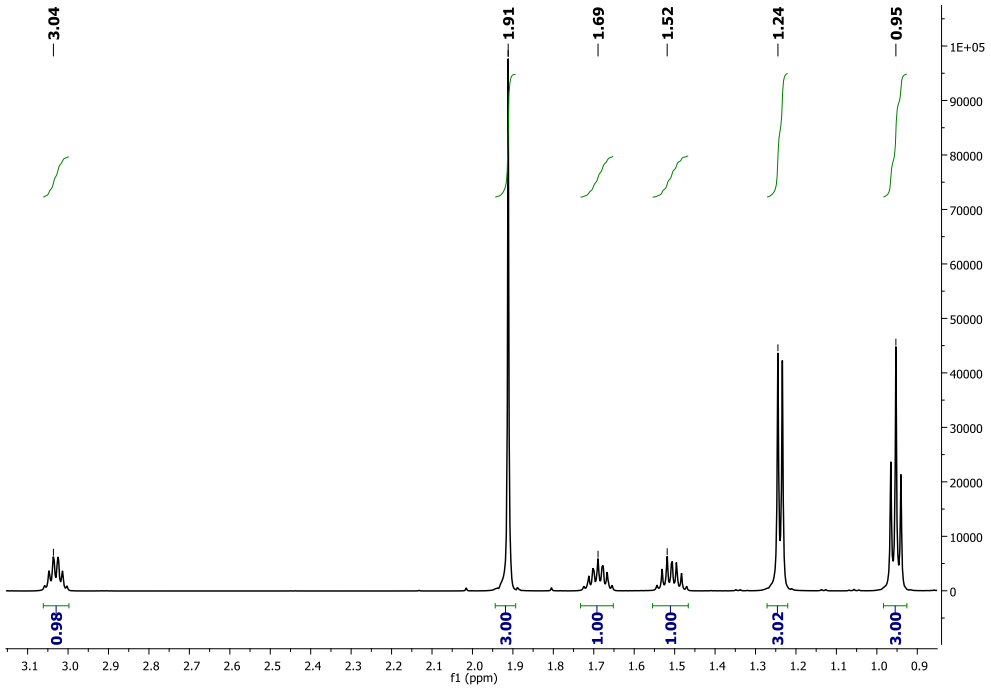
Fonte: Autor

Figura 57 - Espectro de RMN H¹ do acetato de *sec*-butilamônio



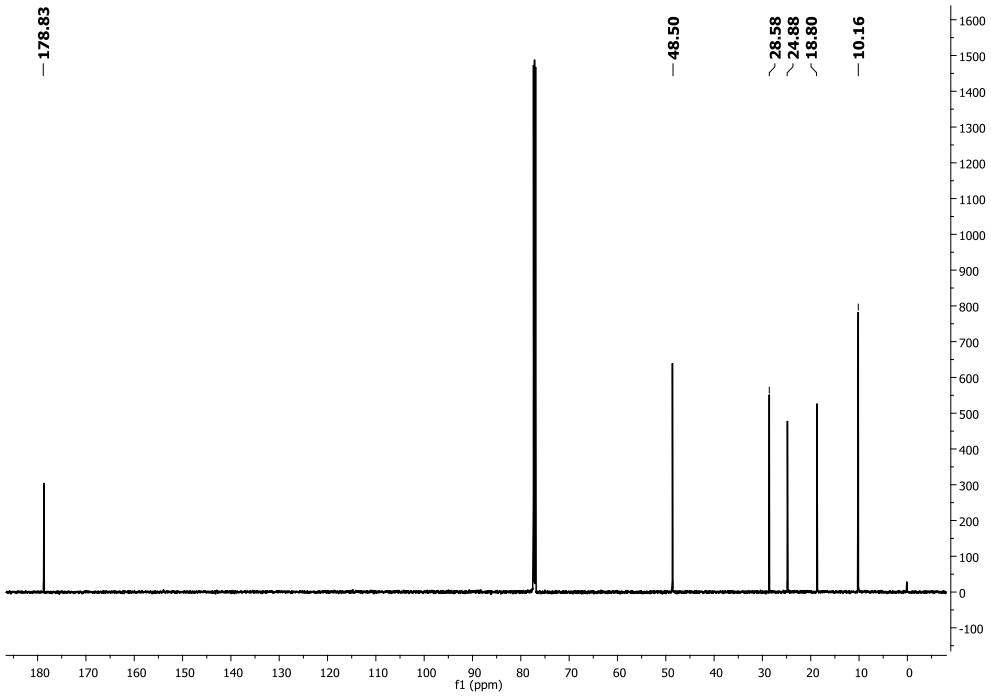
Fonte: Autor

Figura 58 - Espectro de RMN H¹ ampliado do acetato de *sec*butilamônio



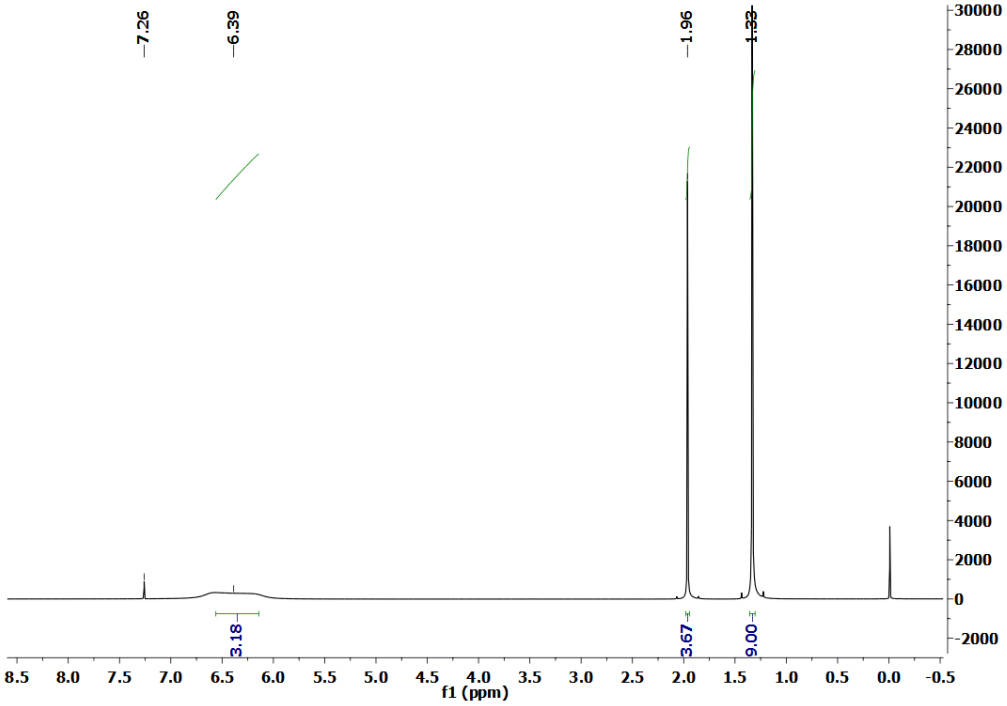
Fonte: Autor

Figura 59 - Espectro de RMN C¹³ do acetato de *sec*-butilamônio



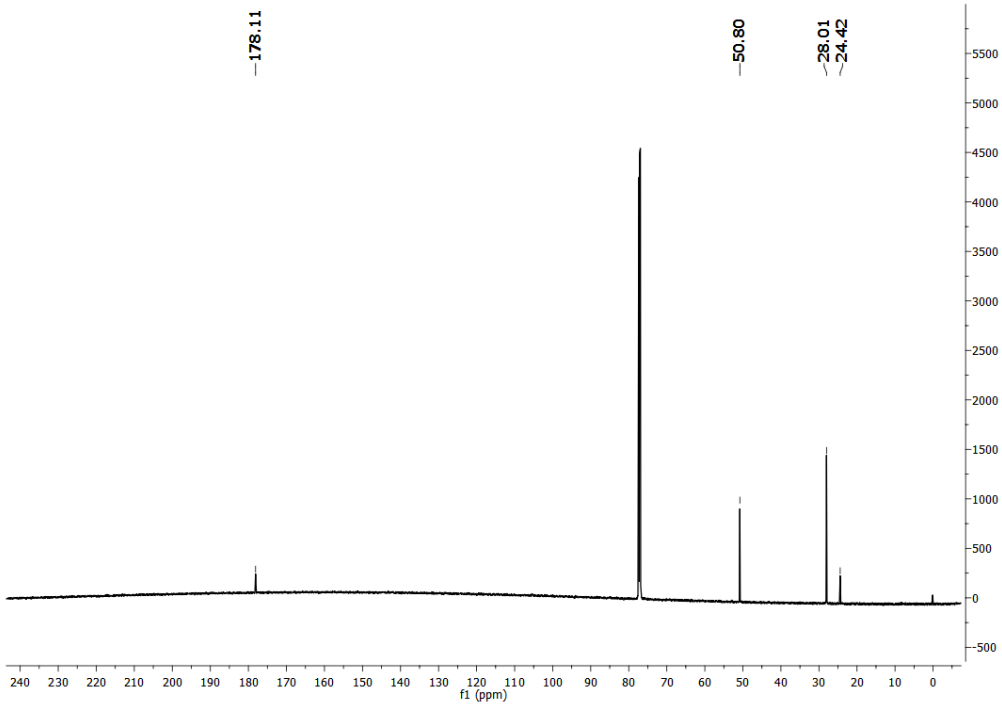
Fonte: Autor

Figura 60- Espectro de RMN H¹ de acetato de *terc*-butilamônio



Fonte: Autor

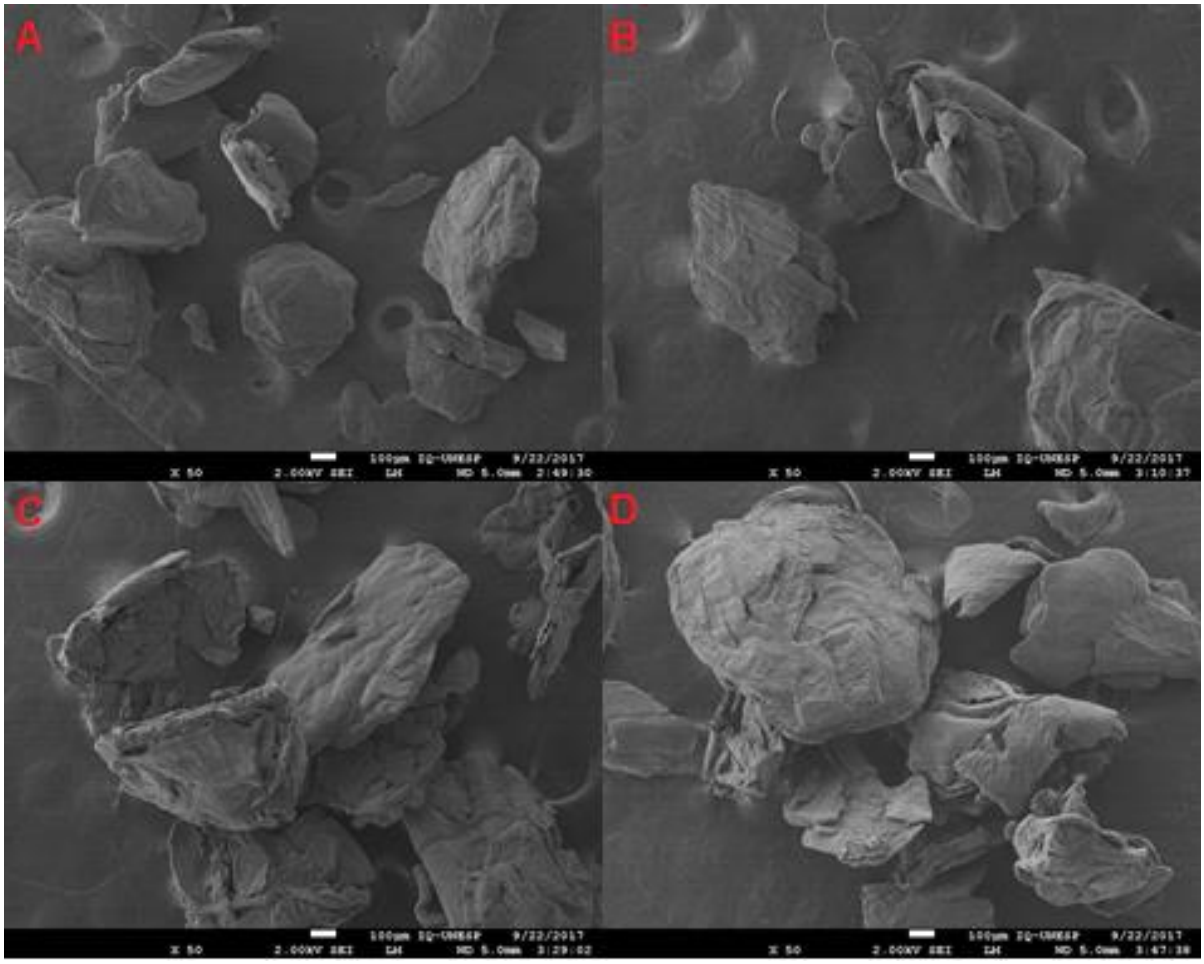
Figura 61 - Espectro de RMN C¹³ do acetato de *terc*-butilamônio



Fonte: Autor

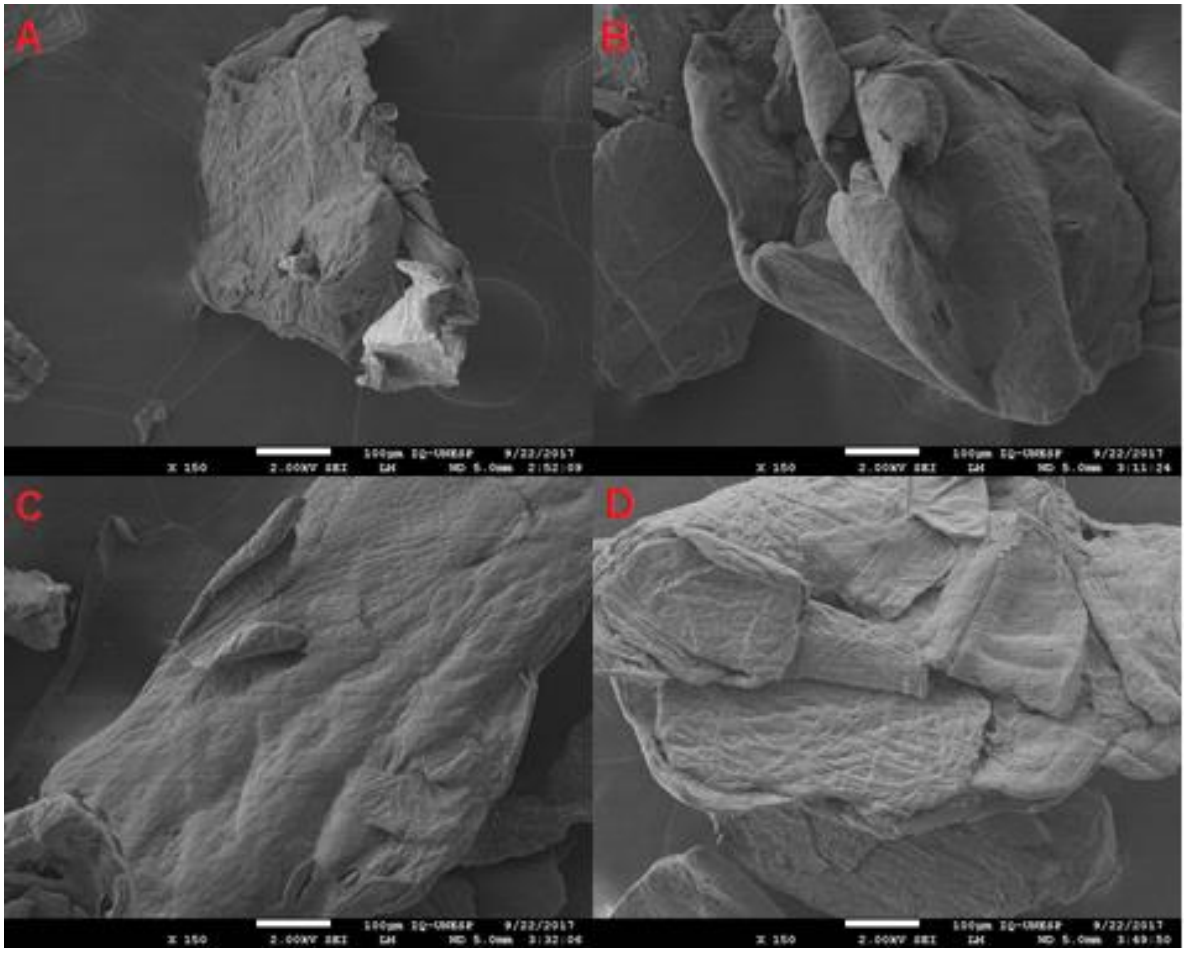
Apêndice B – Micrografias

Figura 62 – Micrografias (Aumento de 50 vezes)



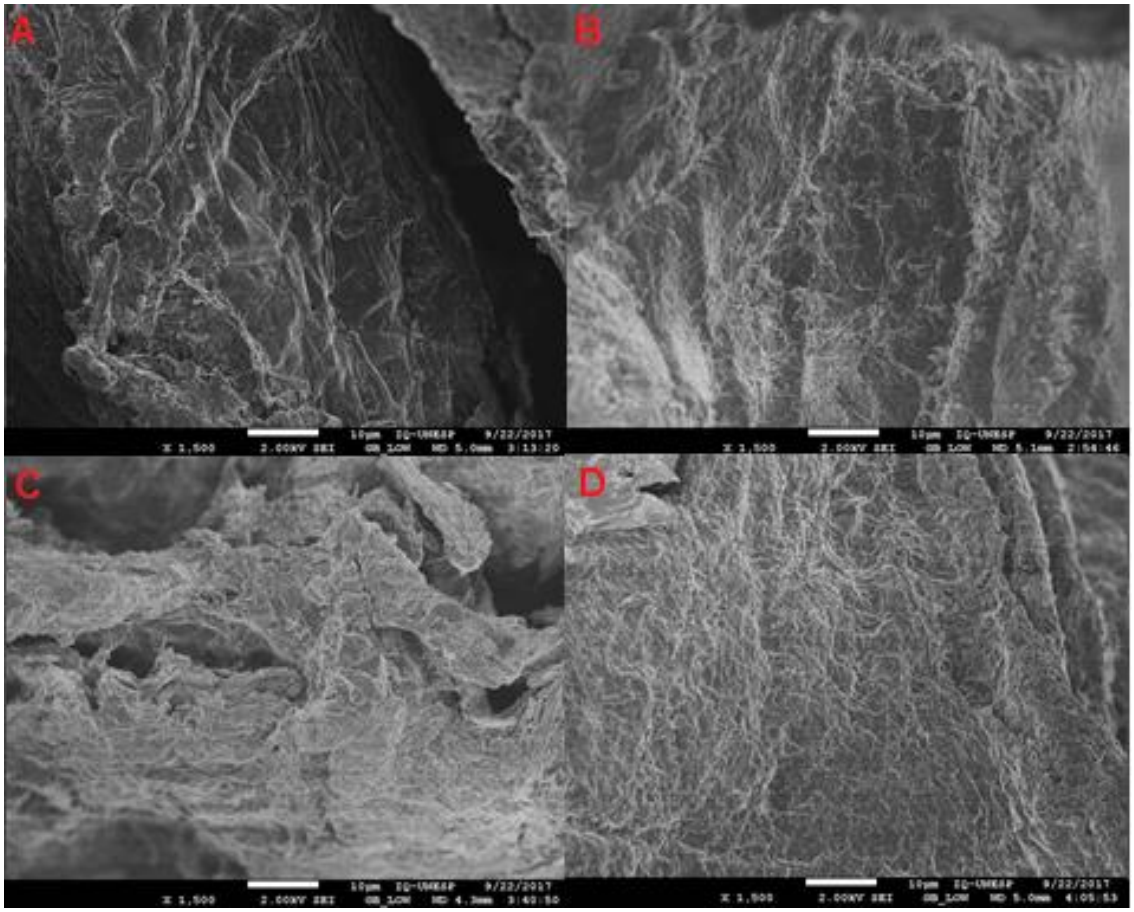
Fonte: Autor
Legenda: Aumento 50 vezes: (A) Q; (B) QN; (C) QS; (D) QT.

Figura 63 - Micrografias (Aumento de 150 vezes)



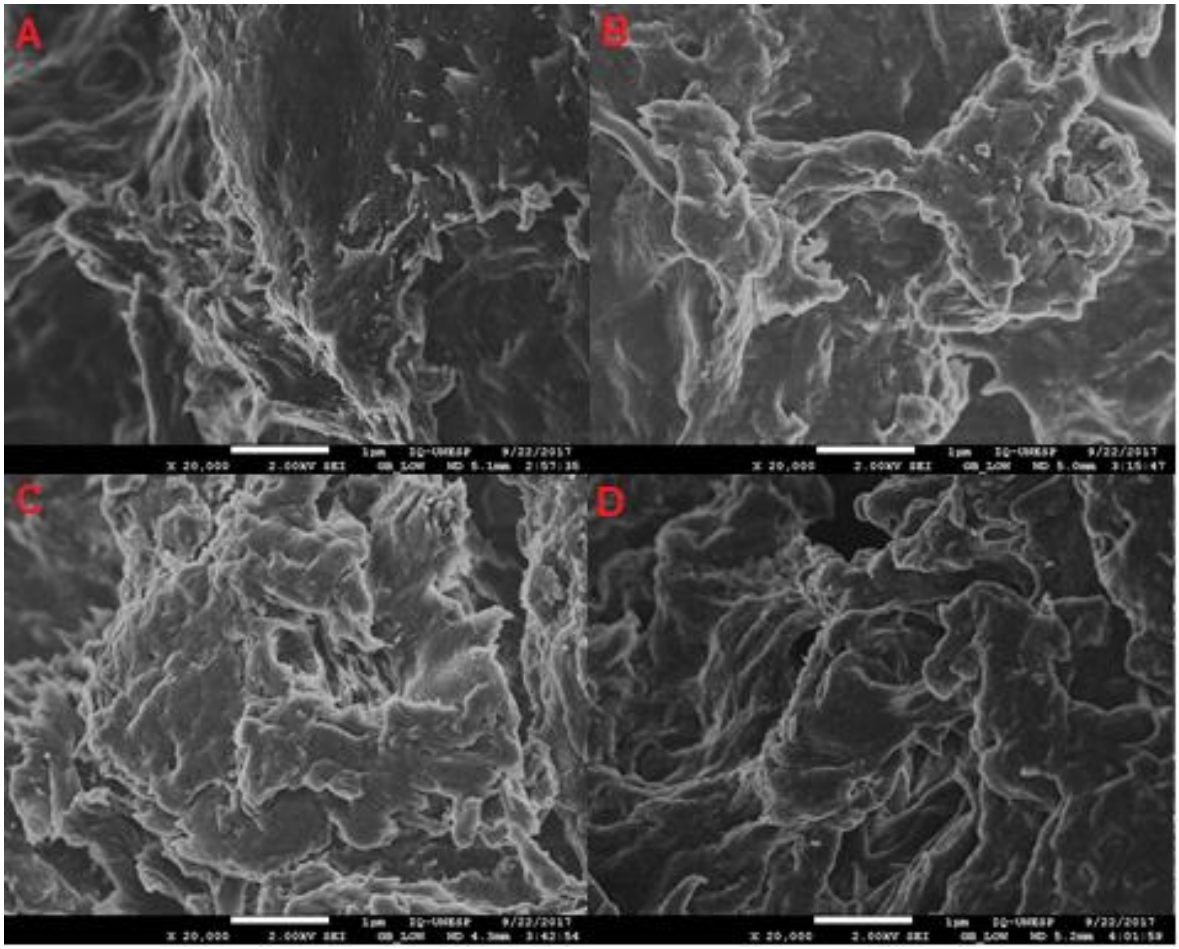
Fonte: Autor
Legenda: Aumento 150 vezes: (A) Q; (B) QN; (C) QS; (D) QT.

Figura 64 - Micrografias (Aumento de 1500 vezes)



Fonte: Autor
Legenda: Aumento 1500 vezes: (A) Q; (B) QN; (C) QS; (D) QT.

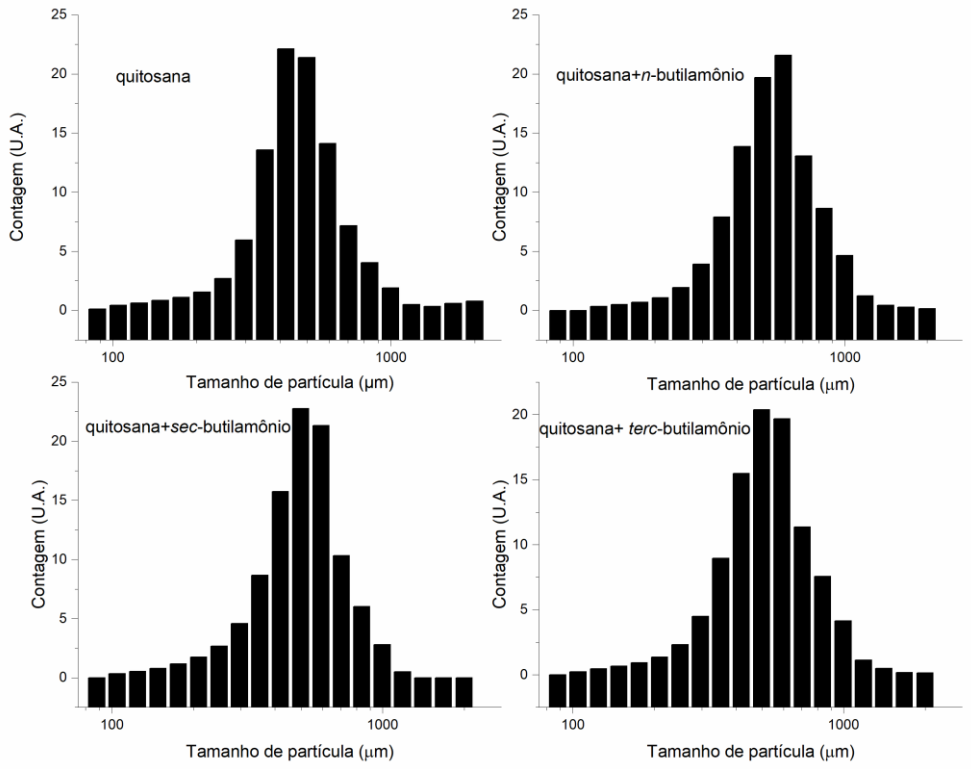
Figura 65 – Micrografias (Aumento de 20000 vezes)



Fonte: Autor
Legenda: Aumento 20000 vezes: (A) Q; (B) QN; (C) QS; (D) QT.

Apêndice C – Perfil de distribuição de tamanho de partícula

Figura 66- Distribuições do tamanho de partícula



Fonte: Autor

Apêndice D – Dados experimentais de adsorção

Tabela 33- Dados experimentais ensaios de dosagem Q

Adsorvente: Quitosana			
Concentração inicial (ppm)	Concentração final (ppm)	Capacidade de adsorção ($mg.g^{-1}$)	Desvio padrão ($mg.g^{-1}$)
533,50	284,10	6,24	1,754
533,50	310,60	11,16	0,172
533,50	280,10	25,14	0,093

Fonte: Autor

Tabela 34 - Dados experimentais para QN temperatura de 20 °C

Adsorvente: Quitosana + acetato de *n*-butilamônio				
Temperatura (°C)	Concentração inicial (ppm)	Concentração final (ppm)	Capacidade de adsorção ($mg.g^{-1}$)	Desvio padrão ($mg.g^{-1}$)
20	109,86	19,34	45,34	0,231
20	142,48	41,27	50,73	0,627
20	261,36	102,69	79,05	1,347
20	352,16	158,32	95,71	1,801
20	402,12	188,84	107,71	1,800
20	447,22	216,61	115,50	0,197

Fonte: Autor

Tabela 35 - Dados experimentais para QN temperatura de 25 °C

Adsorvente: Quitosana + acetato de *n*-butilamônio				
Temperatura (°C)	Concentração inicial (ppm)	Concentração final (ppm)	Capacidade de adsorção ($mg.g^{-1}$)	Desvio padrão ($mg.g^{-1}$)
25	109,86	20,08	44,69	0,351
25	142,48	38,96	51,16	1,138
25	261,36	108,49	76,59	0,074
25	295,69	123,71	85,95	7,193
25	402,12	195,79	102,24	0,022
25	447,22	212,17	118,05	1,465

Fonte: Autor

Tabela 36 - Dados experimentais para QN temperatura de 30 °C

Adsorvente: Quitosana + acetato de *n*-butilamônio				
Temperatura (°C)	Concentração inicial (ppm)	Concentração final (ppm)	Capacidade de adsorção ($mg.g^{-1}$)	Desvio padrão ($mg.g^{-1}$)
30	109,86	24,89	42,60	0,208
30	142,48	41,66	50,38	1,835
30	195,40	74,50	60,08	2,521
30	261,36	106,94	76,59	0,912
30	295,69	145,92	75,22	2,059
30	402,12	190,38	105,80	1,233

Fonte: Autor

Tabela 37 - Dados experimentais para QN temperatura de 35 °C

Adsorvente: Quitosana + acetato de *n*-butilamônio				
Temperatura (°C)	Concentração inicial (ppm)	Concentração final (ppm)	Capacidade de adsorção ($mg.g^{-1}$)	Desvio padrão ($mg.g^{-1}$)
35	109,86	24,52	42,82	0,000
35	142,48	45,52	48,03	1,199
35	231,21	80,68	75,51	1,274
35	295,69	142,22	76,80	3,765
35	352,16	174,54	88,46	1,426
35	447,22	227,71	110,34	1,072

Fonte: Autor

Tabela 38 - Dados experimentais para QS temperatura de 20 °C

Adsorvente: Quitosana + acetato de *sec*-butilamônio				
Temperatura (°C)	Concentração inicial (ppm)	Concentração final (ppm)	Capacidade de adsorção ($mg.g^{-1}$)	Desvio padrão ($mg.g^{-1}$)
20	109,86	13,79	47,84	0,385
20	142,48	29,04	56,33	1,481
20	195,40	59,94	67,14	1,016
20	295,69	115,94	90,07	3,817
20	402,12	192,17	105,02	0,432
20	447,22	211,80	117,54	0,369
20	505,49	276,96	114,63	0,164

Fonte: Autor

Tabela 39 - Dados experimentais para QS temperatura de 25 °C

Adsorvente: Quitosana + acetato de *sec*-butilamônio				
Temperatura (°C)	Concentração inicial (ppm)	Concentração final (ppm)	Capacidade de adsorção ($mg.g^{-1}$)	Desvio padrão ($mg.g^{-1}$)
25	109,86	14,90	47,24	0,857
25	142,48	30,84	55,77	0,213
25	195,40	64,61	65,21	0,092
25	261,36	96,59	82,00	1,964
25	352,16	174,20	89,29	1,046
25	402,12	188,57	106,48	0,930
25	447,22	209,58	118,54	0,640

Fonte: Autor

Tabela 40 - Dados experimentais para QS temperatura de 30 °C

Adsorvente: Quitosana + acetato de *sec*-butilamônio				
Temperatura (°C)	Concentração inicial (ppm)	Concentração final (ppm)	Capacidade de adsorção ($mg.g^{-1}$)	Desvio padrão ($mg.g^{-1}$)
30	109,86	16,75	46,36	0,381
30	142,48	32,64	54,82	1,407
30	261,36	102,70	79,04	0,707
30	295,69	128,89	83,36	0,435
30	352,16	174,92	88,29	1,772
30	402,12	207,62	96,98	0,876
30	505,49	273,01	116,12	0,443

Fonte: Autor

Tabela 41 - Dados experimentais para QS temperatura de 35 °C

Adsorvente: Quitosana + acetato de *sec*-butilamônio				
Temperatura (°C)	Concentração inicial (ppm)	Concentração final (ppm)	Capacidade de adsorção ($mg.g^{-1}$)	Desvio padrão ($mg.g^{-1}$)
35	109,86	17,12	46,35	1,167
35	142,48	35,15	53,48	0,234
35	231,21	60,30	85,70	0,619
35	261,36	91,56	84,84	0,288
35	352,16	168,09	91,22	1,007
35	402,12	191,09	105,34	0,507
35	505,49	265,10	119,56	0,304

Fonte: Autor

Tabela 42 - Dados experimentais para QT temperatura de 20 °C

Adsorvente: Quitosana + acetato de *terc*-butilamônio				
Temperatura (°C)	Concentração inicial (ppm)	Concentração final (ppm)	Capacidade de adsorção ($mg.g^{-1}$)	Desvio padrão ($mg.g^{-1}$)
20	109,86	8,60	50,63	0,067
20	195,40	47,84	73,78	1,733
20	261,36	92,65	84,28	2,284
20	295,69	117,42	89,21	0,786
20	447,22	185,89	130,55	2,047
20	505,49	249,87	127,14	1,936

Fonte: Autor

Tabela 43 - Dados experimentais para QT temperatura de 25 °C

Adsorvente: Quitosana + acetato de *terc*-butilamônio				
Temperatura (°C)	Concentração inicial (ppm)	Concentração final (ppm)	Capacidade de adsorção ($mg.g^{-1}$)	Desvio padrão ($mg.g^{-1}$)
25	109,86	7,86	51,00	0,981
25	142,48	28,91	56,52	3,169
25	195,40	52,48	71,41	0,278
25	295,69	121,12	87,21	2,053
25	447,22	200,32	123,11	0,575
25	505,49	258,75	123,05	0,797

Fonte: Autor

Tabela 44 - Dados experimentais para QT temperatura de 30 °C

Adsorvente: Quitosana + acetato de *terc*-butilamônio				
Temperatura (°C)	Concentração inicial (ppm)	Concentração final (ppm)	Capacidade de adsorção ($mg.g^{-1}$)	Desvio padrão ($mg.g^{-1}$)
30	109,86	12,30	48,65	0,013
30	142,48	29,30	56,21	0,390
30	261,36	98,06	81,39	0,404
30	352,16	152,52	98,89	2,314
30	402,12	184,59	108,34	2,565
30	505,49	241,37	131,75	0,872

Fonte: Autor

Tabela 45 - Dados experimentais para QT temperatura de 35 °C

Adsorvente: Quitosana + acetato de *terc*-butilamônio				
Temperatura (°C)	Concentração inicial (ppm)	Concentração final (ppm)	Capacidade de adsorção ($mg.g^{-1}$)	Desvio padrão ($mg.g^{-1}$)
35	109,86	14,16	47,77	0,461
35	142,48	21,19	60,40	2,160
35	261,36	84,15	87,73	0,188
35	295,69	124,45	85,54	1,483
35	352,16	147,50	102,36	2,499
35	447,22	208,10	119,45	0,217
35	505,49	235,58	133,86	2,421

Fonte: Autor