



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

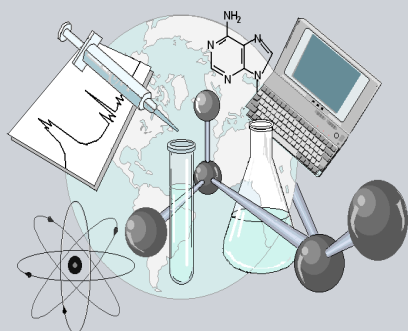
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“PRODUÇÃO DE ADSORVENTES NÃO-CONVENCIONAIS E APLICAÇÃO NA
REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS E EFLUENTES INDUSTRIAIS”**

Tese apresentada por
Alexandre Tadeu Paulino ao
Programa de Pós-Graduação em
Química do Departamento de
Química do Centro de Ciências
Exatas da Universidade Estadual de
Maringá como parte dos requisitos
para a obtenção do título de Doutor
em Ciências.

**U
C
E**



**Centro de
Ciências Exatas**

MARINGÁ, ABRIL/2008

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



Universidade Estadual de Maringá

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“Produção de adsorventes não-convencionais e
aplicação na remediação de águas e efluentes
industriais”**

Orientador: Prof. Dr. Edvani Curti Muniz

MARINGÁ, ABRIL/2008

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

P328p Paulino, Alexandre Tadeu
Produção de adsorventes não-convencionais e aplicação na remediação de águas de efluentes industriais. / Alexandre Tadeu Paulino. -- Maringá : [s.n.], 2008.
152 f. : il. color.

Orientador : Prof. Dr. Edvani Curti Muniz.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá. Programa de Pós-graduação em Química, 2008.

1. Água e efluentes - Industriais - Tratamento. 2. Água e efluentes - Extração - Quitina. 3. Água e efluentes - Crisálida. 4. Água e efluentes - Síntese - Hidrogel. 5. Água e efluentes - Goma arábica. 6. Água e efluentes - Quitosana. I. Universidade Estadual de Maringá. Programa de Pós-graduação em Química. II. Título.

CDD 21.ed.628.1



Universidade Estadual de Maringá

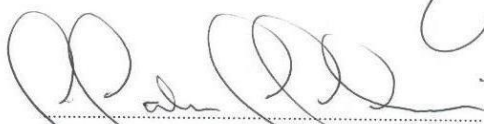
Centro de Ciências Exatas
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Este é o exemplar definitivo da Tese apresentada por **Alexandre Tadeu Paulino**, perante a Comissão Julgadora do Programa de Pós-Graduação em Química em 16 de abril de 2008.


COMISSÃO JULGADORA:



Prof. Dr. Edvani Curti Muniz
PRESIDENTE - DQI-UEM




Prof. Dr. Cláudio Celestino de Oliveira
MEMBRO - DQI-UEM



Prof. Dr. Adley Forti Rubira
MEMBRO - DQI-UEM



Prof. Dr. Sérgio Henrique Pezzin
MEMBRO - UDESC/SC



Prof. Dr. Derval dos Santos Rosa
MEMBRO - USF/SP

ÍNDICE

Apresentação	<i>íi</i>
Agradecimentos	<i>v</i>
Contribuições Científicas	<i>vii</i>
Lista de abreviações	<i>x</i>
Lista de Figuras	<i>xii</i>
Lista de Tabelas	<i>xvi</i>
Resumo	<i>xviii</i>
Abstract	<i>xix</i>

CAPÍTULO – 1

Síntese Bibliográfica

1.1. Introdução Geral	<i>01</i>
<i>1.1.1. Adsorventes de baixo custo</i>	<i>01</i>
1.2. Síntese Bibliográfica Geral	<i>03</i>
<i>1.2.1. Adsorventes baseados em polissacarídeos</i>	<i>03</i>
<i>1.2.2. Adsorventes híbridos</i>	<i>05</i>
<i>1.2.3. Adsorventes baseados em géis de polissacarídeos</i>	<i>10</i>
1.3. Fenômenos de adsorção	<i>17</i>

1.3.1. Equilíbrio de adsorção	20
1.4. Estudos de adsorção utilizando polissacarídeos	23
1.5. Regeneração do adsorvente	29
1.6. Os materiais adsorventes desenvolvidos nessa Tese	30

CAPÍTULO – 2

Isolamento e caracterização da quitina de crisálida do bicho da seda e da respectiva quitosana

2.1. Introdução	32
2.1.1. Aplicações para a quitina e para a quitosana	39
2.2. Materiais e Métodos	40
2.2.1. Extração da quitina a partir da crisálida do bicho da seda por dois métodos	40
2.2.2. Síntese do derivado quitosana a partir da quitina	41
2.2.3. Análises por FTIR _{umáx} da quitina e da quitosana	42
2.2.4. Análises por RMN ¹³ C e RMN ¹ H da quitina e da quitosana	42
2.2.5. Análises por difração de Raios-X da quitina e da quitosana	43
2.2.6. Microscopia de varredura eletrônica	43
2.2.7. Grau de desacetilação para a quitosana	44

2.2.8. <i>Determinação da massa molar da quitosana por viscosimetria</i>	45
2.3. Resultados e Discussões	45
2.3.1. <i>Eficiência na remoção dos minerais durante a extração da quitina</i>	45
2.3.2. <i>Espectroscopia na região de infravermelho (FT-IR)</i>	48
2.3.3. <i>Ressonância Magnética nuclear (CPMAS-RMN ¹³C)</i>	51
2.3.4. <i>Ressonância magnética nuclear (RMN ¹H)</i>	53
2.3.5. <i>Análises por difração de Raios-X</i>	54
2.3.6. <i>Microscopia de varredura eletrônica (MEV)</i>	56
2.3.7. <i>Determinação da massa molar da quitosana pelo método viscosimétrico</i>	58
2.3.8. <i>Rendimento e graus de desacetilação da quitina isolada para da crisálida do bicho da seda</i>	61
2.4. Conclusões	67

CAPÍTULO – 3

Métodos para a determinação de metais e corantes

3.1. Introdução	68
3.1.1. <i>Metais pesados</i>	68
3.1.2. <i>Chumbo</i>	70

3.1.3. Cobre	72
3.1.4. Níquel	73
3.1.5. Alumínio	73
3.1.6. Ferro	74
3.1.7. Corantes industriais	74
3.1.8. Análises eletroanalíticas	75
3.2. Materiais e Métodos	78
3.2.1. Produção do eletrodo de trabalho	78
3.2.2. Metodologia utilizada para a quantificação de Pb^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} e Ni^{2+}	79
3.2.3. Determinação de Fe^{3+} por espectrometria de absorção atômica	79
3.2.4. Determinação de corantes, azul de metileno e alaranjado II	80
3.3. Resultados e Discussões	80
3.3.1. Resultados da produção do eletrodo de trabalho	80
3.3.2. Parâmetros utilizados para a determinação de Pb^{2+} e Cu^{2+} por voltametria	81
3.3.3. Determinação de Al^{3+} por voltametria	84
3.3.4. Determinação de Ni^{2+} por voltametria	86
3.4. Conclusões	89

CAPÍTULO – 4

Estudos de absorção em crisálida do bicho da seda, quitina e quitosana

4.1. Introdução	90
4.1.1. <i>Crisálida do bicho da seda</i>	90
4.1.2. <i>Quitina e quitosana</i>	92
4.1.3. <i>Isotermas de adsorção</i>	93
4.2. Materiais e Métodos	94
4.2.1. <i>Estudos de equilíbrio</i>	94
4.3. Resultados e Discussões	95
4.3.1. <i>Efeito do pH na adsorção de metais em quitosana</i>	95
4.3.2. <i>Estudos de adsorção de metais em crisálidas do bicho da seda</i>	98
4.3.3. <i>Estudos de adsorção de Pb^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} e Al^{3+} em quitina e em quitosana</i>	103
4.3.4. <i>Isotermas de Langmuir e Freundlich</i>	105
4.3.5. <i>Estudos de adsorção de Pb^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} e Fe^{3+} em colunas de quitosana</i>	108
4.4. Conclusões	111

CAPÍTULO – 5

Estudos de absorção utilizando hidrogéis de goma arábica modificada

5.1. Introdução	
5.1.1. <i>Hidrogéis</i>	113
5.1.2. <i>Hidrogéis constituídos de polissacarídeos</i>	114
5.2. Procedimento experimental	115
5.2.1. <i>Modificação da goma arábica</i>	115
5.2.2. <i>Síntese do hidrogel superabsorvente</i>	116
5.2.3. <i>Equilíbrio de intumescimento para o hidrogel superabsorvente</i>	116
5.2.4. <i>Estudos de absorção de Pb^{2+}, Cu^{2+}, azul de metileno e alaranjado II</i>	117
5.2.5. <i>Superfície de resposta para a capacidade máxima de absorção dos metais</i>	119
5.3. Resultados e Discussões	119
5.3.1. <i>Efeito do pH e da força iônica na absorção de Pb^{2+} e Cu^{2+}</i>	119
5.3.2. <i>Superfície de resposta para os estudos de absorção de Pb^{2+} e Cu^{2+}</i>	121
5.3.3. <i>Estudos de absorção de azul de metileno no hidrogel de GAMA-co-AAc-co-AAm – Efeito do pH</i>	125

5.3.4. <i>Efeito da massa inicial do hidrogel e da concentração inicial do azul de metileno nos estudos de absorção</i>	127
5.3.5. <i>Capacidade máxima de absorção do azul de metileno</i>	129
5.3.6. <i>Separação seletiva de azul de metileno e alaranjado II</i>	130
5.4. Conclusões	132

CAPÍTULO – 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	133
-----------------------------------	-----

APRESENTAÇÃO

No presente trabalho foi estudada a extração da quitina a partir da crisálida do bicho da seda bem como a obtenção do derivado quitosana e respectivas caracterizações e aplicações como materiais adsorventes de íons metálicos. A extração da quitina foi realizada utilizando dois procedimentos, ambos envolvendo tratamentos ácidos e básicos, porém, enquanto um foi realizado em reator de PTFE fechado, o outro foi realizado em sistema aberto. Cada procedimento envolveu duas etapas. Na primeira etapa do procedimento com reator de teflon fechado foram utilizadas lavagens ácidas com solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ e temperatura de 100 °C por 20 min. Na segunda etapa deste procedimento foram realizadas lavagens básicas utilizando uma solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ e temperatura de 80 °C por 24 horas. No outro procedimento, utilizando reator aberto, foi realizado o experimento da mesma maneira, porém com variação da temperatura e do tempo de reação. A primeira etapa foi realizada a 90 °C em 1 hora e a segunda foi realizada a 70 °C por 2 horas. Adicionalmente, alguns experimentos de branqueamento da quitina podem ser também aplicados com o uso de hipoclorito de sódio. A obtenção do derivado quitosana a partir da quitina extraída da crisálida do bicho da seda foi realizada por um tratamento do polímero com uma solução de NaOH 40 % contendo NaBH₄, um agente redutor, para evitar a degradação do polímero, utilizando cinco diferentes tempos de reação. A desacetilação foi realizada também com etilenodiamina para confirmação dos resultados. Além dos cálculos de rendimento e graus de desacetilação, foram realizadas outras caracterizações físico-químicas por meio de análises usando FTIR, RMN ¹³C/¹H, XRD, MEV e viscosimetria. Além da produção de quitina e quitosana, foi realizada a síntese de hidrogéis constituídos de goma arábica modificada, acrilato e acrilamida, a fim de aplicá-los no tratamento de águas simulando efluentes industriais contaminados por metais pesados e corantes têxteis.

Contudo, o intuito do presente trabalho foi propor novos métodos de tratamento de águas e efluentes industriais utilizando alguns adsorventes considerados não-convencionais. Nessa lógica, foram estudadas remoções de Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} e Fe^{3+} a partir de águas e efluentes industriais além da remoção e separação seletiva de azul de metileno e alaranjado II a partir de soluções aquosas.

Todas as fases do trabalho podem ser identificadas pelas descrições sucintas dos capítulos de 1 a 6, como feitas a seguir:

- i) No Capítulo 1, foi descrito um resumo geral de alguns adsorventes considerados viáveis para a aplicação em remoção de poluentes do meio ambiente, os tipos de estudos que são realizados em tratamentos de águas e efluentes e os fenômenos de adsorção. Também foram mencionadas algumas aplicações desses adsorventes em tratamento de águas e efluentes industriais assim como na área biológica, farmacêutica e médica.
- ii) No Capítulo 2, foram descritos os procedimentos utilizados para a extração e caracterização da quitina a partir da crisálida do bicho da seda bem como do derivado quitosana. Além disso, foram descritas as caracterizações físico-químicas dos dois biopolímeros.
- iii) No Capítulo 3, foram descritos os métodos diretos de quantificação de Pb^{2+} e Cu^{2+} por voltametria, o método direto de quantificação de Fe^{3+} por espectrometria de absorção atômica e, por fim, o método direto de quantificação de azul de metileno e alaranjado II utilizando espectrofotometria UV-Vis. Além disso, foram desenvolvidos dois métodos indiretos para a quantificação de Ni^{2+} e Al^{3+} por voltametria utilizando agentes complexantes como a dimetilglioxima e a Alizarina R, respectivamente.

- iv) No Capítulo 4, foram descritos os procedimentos para a remoção de Pb^{2+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} a partir de águas utilizando a crisálida do bicho da seda como adsorvente não-convencional. Além disso, foi utilizada a quitina e a quitosana para a remoção de Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} e Al^{3+} a partir de águas e, por fim, colunas empacotadas com quitosana para a remoção de Pb^{2+} , Cu^{2+} e Fe^{3+} a partir de efluentes das fábricas de baterias para veículos.
- v) No Capítulo 5, foram descritos os procedimentos para a aplicação de hidrogéis superabsorventes constituídos de goma arábica modificada, acrilato e acrilamida nos estudos de remoção de Pb^{2+} e Cu^{2+} a partir de águas e a remoção seletiva de azul de metileno e alaranjado II.
- vi) No Capítulo 6 são fornecidas as referências bibliográficas utilizadas durante o desenvolvimento dessa Tese.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por tudo que tens feito por mim, e pela esperança de Salvação confirmada com a entrega do seu próprio filho (Jesus Cristo) ao morrer em uma cruz por nós.

À minha esposa (Andréa Carrazedo Paulino), pela amizade, amor, companheirismo, dedicação e apoio incondicional. À minha filha, Amanda Karinie Carrazedo Paulino.

Ao Professor Dr. Edvani Curti Muniz, pela orientação e apoio.

À Universidade Estadual de Maringá, em especial ao Departamento de Química, pela oportunidade.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos.

Em memória do Professor Dr. Jorge Nozaki pela confiança e apoio no início dos meus trabalhos e da minha carreira profissional.

Ao Dr. Marcos Rogério Guilherme pela amizade, apoio e cooperação nas produções científicas e experimentos.

A minha mãe e irmãos pelo apoio incondicional, amizade e companheirismo.

Aos amigos do Grupo de Materiais Poliméricos e Compósitos- GMPC (Bloco 18 - UEM) pela dedicação e amizade.

Aos professores da banca examinadora que, com muita prestatividade, aceitaram o convite para avaliar este trabalho.

À Cristina e ao Claudemir, da secretaria do Programa de Pós-graduação em Química da UEM, pela prestatividade.

1 – Samuel 3:10.....Fala Senhor que o teu servo ouve.....

*Salmos 37:23Os passos de um homem bom são confirmados pelo Senhor, e
deleita-se no seu caminho.....*

*Salmos 40:1-3Esperei com paciência no Senhor, e ele se inclinou para mim, e
ouviu o meu clamor.....Tirou-me de um lago horrível.....firmou os meus pés sobre
uma rocha.....pois um novo cântico em minha boca.....*

1-Coríntios 16:22Maranata....."O Senhor Jesus vem"....

CONTRIBUIÇÕES CIENTÍFICAS

Artigos Publicados:

1. Paulino, A. T., Tessari, J. A., Nogami, E. M., Lenzi, E., Nozaki, J. (2005) Lipid increase induced by lead accumulation in Tilapia *Oreochromis Niloticus*. *Bull Environ Contam Toxicol* **75**: 42-49.
2. Paulino, A. T., Simionato, J. I., Garcia, J. C., Nozaki, J. (2006) Characterization of chitosan and chitin produced from silkworm chrysalides. *Carbohydr Polym* **64**: 98-103.
3. Simionato, J. I., Paulino, A. T., Garcia, J. C., Nozaki, J. (2006) Adsorption of aluminum from wastewater by chitin and chitosan produced from silkworm chrysalides. *Polymer Int* **55**: 1243-1248.
4. Paulino, A. T., Guilherme, M. R., Reis, A. V., Campese, G. M., Muniz E. C., Nozaki J. (2006) Removal of methylene blue from aqueous media using a superabsorbent hydrogel supported on modified polysaccharide. *J Coll Inter Sci* **301**: 55-62.
5. Paulino, A. T., Minasse, F. A. S., Guilherme, M. R., Reis, A. V., Muniz, E. C., Nozaki, J. (2006) Novel adsorbent based on silkworm chrysalides for removal of heavy metal from wastewater. *J Coll Inter Sci* **301**: 479-487.
6. Paulino, A. T., Santos, L. B., Nozaki, J., (2007) Protective action of zinc against lead poisoning in tilapia *Oreochromis Niloticus*. *Toxicol Environ Chem* **89**: 363-370.

7. Guilherme, M. R., Reis, A. V., Paulino, A. T., Fajardo, A. R., Muniz, E. C., Tambourgi, E., (2007) Superabsorbent hydrogel based on modified polysaccharide for removal of Pb^{2+} and Cu^{2+} from water with excellent performance. *J Applied Polym Sci* **105**: 2903-2909.
8. Paulino, A. T., Guilherme, M. R., Reis, A. V., Tambourgi, E. B., Nozaki, J., Muniz, E. C. (2007) Capacity of adsorption of Pb^{2+} and Ni^{2+} from aqueous solutions by chitosan produced from silkworm chrysalides in different degrees of deacetylation. *J Hazard Mater* **147**: 139-147.
9. Paulino, A. T., Campese, G. M., Fávaro, S. L., Guilherme, M. R., Tambourgi, E. B., Muniz, E. C., (2007) Water absorption profile of PAAm-co-PNIPAAm/Chitosan hydrogel with sandwich-like morphology, *e-Polymers*, nº **122**, 1-14.
10. Paulino, A. T., Santos, L. B., Nozaki, J. (2008) Removal of Pb^{2+} , Cu^{2+} , and Fe^{3+} from battery manufacture wastewater by chitosan produced from silkworm chrysalides as a low-cost adsorbent. *React Funct Polym* **62**: 634-642.

Artigos aceitos para publicação:

1. Vargas, A. M. M., Paulino, A. T., Nozaki, J. (2008) Effects of daily nickel intake on the bio-accumulation, body weight and length in tilapia (*Oreochromis niloticus*). *Toxicol Environ Chem* **in press**.
2. Paulino, A. T., Vargas, A. M. M., Santos, L. B., Nozaki, J. Tambourgi, E. B., Muniz, E. C. (2008) Square wave voltammetry in the determination of Ni^{2+} and Al^{3+} in biological samples. *Analytical Sciences* **in press**.

Patentes:

1. **Autores:** Alexandre T. Paulino, Jorge Nozaki, Julliana Isabelle Simionato.
Título: Processo de obtenção de quitina e quitosana utilizando crisálidas do bicho da seda (*Bombyx Mori*) como matéria prima. PI-0604843-9, data depósito 17/07/2006, processo 1617/2006.
2. **Autores:** Alexandre T. Paulino, Jorge Nozaki. **Título:** Processo para remoção de metais pesados a partir de efluentes das indústrias de bateria para veículos: uso da quitosana obtida a partir das crisálidas do bicho da seda como adsorvente de baixo custo. PI-0604156-6, data depósito 22/09/2006, processo 2609/2006.

LISTA DE ABREVIACÕES

AAc	Acrilato
AAm	Acrilamida
AM	Azul de metileno
BM	Crisálida do bicho da seda (<i>Bombyx Mori</i>)
CS	Quitosana
CT	Quitina
DMG	Dimetilglioxima
FT-IR	Espectrometria na região de Infravermelho
GA	Goma arábica
GAc	Grau de acetilação
GAMA	Goma arábica modificada
GAMA-co-AAc-co-AAm	Hidrogel superabsorvente de goma arábica modificada co-polimerizada com acrilato e
GD	Grau de desacetilação
GI	Grau de intumescimento
GMA	Metacrilato de glicidila
HAc	Ácido acético
HCl	Ácido clorídrico
AAc	Acrilato de potássio
K_d	Coefficiente de partição
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MM	Massa molar
NaBH₄	Boroidreto de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio

Ni(NO₃)₂·6H₂O	Nitrato de níquel hexaidratado
PAAm	Poliacrilamida
Pb(NO₃)₂	Nitrato de chumbo
PD	Polidispersão
PS	Persulfato de sódio
PKAAc	Poliacrilato de potássio
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
TEMED	<i>N,N,N',N'</i> -tetrametiletenodiamina
XRD	Difração de Raios-X

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 2

Figuras 2.1a-c – Estrutura da celulose **(a)**, da CT **(b)** e da CS **(c)**.

Figuras 2.2a-c – Estrutura das diferentes formas da CT encontrada na natureza. α -CT **(a)**, β -CT **(b)** e γ -CT **(c)**.

Figura 2.3 – Reação de desacetilação da CT obtida a partir da BM.

Figuras 2.4a-b – Espectros de infravermelho da CT isolada a partir da BM **(a)** e da respectiva CS **(b)**.

Figuras 2.5a-b. Espectros de RMN-¹³C da CT isolada a partir da BM **(a)** e da respectiva CS **(b)**.

Figuras 2.6a-b – Espectros de RMN ¹H da CT isolada a partir da BM **(a)** e da respectiva CS **(b)**.

Figuras 2.7a-b – Resultados dos estudos de difração de Raios-X para a CT isolada a partir da BM **(a)** e para o derivado CS **(b)**.

Figuras 2.8a-d – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para: BM “*in natura*” **(a)**, BM após o processo de desmineralização **(b)**, CT isolada a partir da BM **(c)** e respectiva CS **(d)**.

Figuras 2.9a-b – Gráficos de viscosidade relativa em função da concentração da solução de CS. **(a)** $\ln(n_{sp}/C)/C$ versus $[CS]$; **(b)** $(n_{sp}/C/C)/C$; $[CS] = C$.

Figura 2.10 – FT-IR da CT isolada a partir da BM em diferentes graus de desacetilação. Condições de desacetilação: 250 mg NaBH₄/300 mL NaOH 40 %, temperatura de 110°C e agitação constante.

Figuras 2.11a-b. Ilustração dos picos utilizados para os cálculos do GD utilizando RMN ¹H **(a)**, variação do GD da CT por FT-IR em função do tempo de reação em NaOH/NaBH₄ a 110°C e agitação constante **(b)**.

CAPÍTULO 3

Figura 3.1 – Curva de corrente vs. potencial aplicado obtida na deposição do mercúrio na superfície do microeletrodo de carbono vítreo. Para a deposição do metal, foram utilizados 3 ciclos e os parâmetros cujos valores são descritos na Tabela 3.1.

Figura 3.2 – Curva de corrente vs. potencial aplicado obtida na determinação simultânea de Pb^{2+} , Cu^{2+} e Cd^{2+} por voltametria. Parâmetros: microeletrodo de carbono vítreo modificado com filme de mercúrio como eletrodo de trabalho, eletrodo de platina como auxiliar, e eletrodo de Ag/AgCl saturado como referência.

Figura 3.3a-b – Curva analítica para os cálculos das concentrações de Pb^{2+} e Cu^{2+} remanescentes em solução após os estudos de adsorção.

Figura 3.4 – Voltamogramas do complexo Al^{3+} -Alizarina R obtidos em diversas condições: **(a)** 20,0 mL de eletrólito suporte $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ 0,1 mol L^{-1} em pH 8,3 + 150 μL de solução de Alizarina R com uma concentração final na cela de $2,16 \times 10^{-6}$ mol L^{-1} ; **(b)** Adição de 100 μL de solução contendo uma concentração de Al^{3+} desconhecida; **(c)**, **(d)**, e **(e)** adição de 20, 30, e 40 μL de solução de Al^{3+} padrão, respectivamente, com concentração de $3,73 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} .

Figura 3.5a-b. Fórmulas estruturais de: **(a)** Amarelo Alizarina R (Alizarina R) e Vermelho Alizarina S (Alizarina S), usados com agentes complexantes de íons Al^{3+} .

Figura 3.6 – Voltamogramas do complexo Ni^{2+} -DMG; **(a)** solução remanescente de um ensaio de adsorção (amostra); **(b)** amostra + 100 μL de solução padrão de Ni^{2+} $1,70 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} ; **(c)** amostra + 200 μL de solução padrão de Ni^{2+} $1,70 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} ; **(d)** amostra + 300 μL de solução padrão de Ni^{2+} $1,70 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} .

Figura 3.7 – Fórmula molecular da dimetilglioxima utilizada como agente complexante para as determinações quantitativas de Ni^{2+} .

CAPÍTULO 4

Figura 4.1 – Ciclo de desenvolvimento da crisálida do bicho da seda compreendendo as quatro fases.

Figuras 4.2a-b – Efeito da variação do pH da solução aquosa nos estudos de adsorção de Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} em quitosana obtida a partir da desacetilação da quitina extraída das crisálidas do bicho da seda. Parâmetros de adsorção: tamanho de partícula 300-425 μm ; massa do adsorvente 50 mg; temperatura $25 \pm 0,1$ °C; concentração inicial da solução metálica 150 mg L^{-1} e agitação de 200 rpm.

Figura 4.3 – Efeito da precipitação de Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} como hidróxido pela variação do pH da solução.

Figura 4.4a-b - Adsorção de Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} em crisálidas do bicho da seda “*in natura*” **(a)**, e crisálidas previamente lavadas com HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ **(b)**. Parâmetros de adsorção: Tamanho de partícula 300-425 μm ; massa do adsorvente 50 mg; pH $5,5 \pm 0,2$; temperatura $25 \pm 0,1$ °C; concentração inicial da solução metálica 150 mg L^{-1} e agitação 200 rpm.

Figura 4.5a-d – Possíveis modelos de complexos metal-polissacarídeo.

Figura 4.6a-c – Adsorção de Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} em quitina **(a)**; adsorção de Al^{3+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} em quitosana **(b)** e **(c)**. Parâmetros de adsorção: Tamanho de partícula 300-425 μm ; massa do adsorvente 50 mg; pH $5,5 \pm 0,2$; temperatura $25 \pm 0,1$ °C; concentração inicial da solução metálica 150 mg L^{-1} e agitação 200 rpm.

Figuras 4.7a-c. Colunas para os experimentos de remoção de Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Pb^{2+} a partir de efluentes das fábricas de baterias para veículos. **(a)** Coluna com quitosana pura (Grau de desacetilação [GD 80%] 80%), **(b)** Quitosana (GD 80%) + metais adsorvidos, **(c)** Sistema utilizado nos experimentos.

Figuras 4.8a-b. Perfis da adsorção de Fe^{3+} , Cu^{2+} , e Pb^{2+} em colunas empacotadas com o derivado quitosana, obtida a partir da quitina, a qual foi extraída da crisálida do bicho da seda. **(a)** pH = 3,0, **(b)** pH = 5,0. Outras condições experimentais: Taxa de fluxo do efluente de 1 mL min^{-1} , massa de adsorvente na coluna de 50 mg, tamanho das partículas do adsorvente de 300-425 μm .

CAPITULO 5

Figura 5.1. Representação genérica da rede tridimensional de um hidrogel.

Figuras 5.2a-b – Percentagens (%) de remoção de Pb^{2+} e de Cu^{2+} pela adsorção a partir de soluções aquosas utilizando GAMA-co-AAc-co-AAm. Efeito do pH **(a)**; efeito da força iônica **(b)**. Parâmetros: tamanho de partícula de 300-425 μ m, massa de hidrogel seco 50 mg e temperatura de $20 \pm 0,1^{\circ}C$.

Figuras 5.3a-b - Superfícies de respostas para a absorção de Pb^{2+} **(a)** e Cu^{2+} **(b)** em função da concentração inicial e pH. Parâmetros experimentais: Massa de hidrogel seco 50 mg, tamanho das partículas 300-425 μ m, temperatura de $20 \pm 0,1^{\circ} C$ e volume de solução metálica de 50 mL.

Figura 5.4 – Efeito do pH na percentagem (%) de remoção de AM a partir de soluções aquosas utilizando hidrogel de GAMA-co-AAc-co-AAm. Parâmetros: tamanho de partículas de 300-425 μ m, temperatura de $20 \pm 0,1^{\circ}C$ e tempo de contato de 240 min.

Figuras 5.5a-b – Efeito da massa inicial de hidrogel de GAMA-co-AAc-co-AAm **(a)** e o efeito da concentração inicial do corante **(b)** nos estudos de remoção de AM a partir de soluções aquosas. Parâmetros: pH = 8,0 e temperatura $20 \pm 0,1^{\circ}C$ para ambos os experimentos.

Figura 5.6 - Quantidade de AM absorvido pelos hidrogéis (1,5-0,5-0,5) e (1,0-0,5-0,5). Condições experimentais: pH = 8, massa de hidrogel 50 mg e concentração inicial de corante 50 mg.

Figura 5.7 - Variação da concentração de corantes nas soluções individuais de AM e alaranjado II, em função tempo de imersão. Condições experimentais: pH 8, massa de hidrogel de GAMA-co-AAc-co-AAm 50 mg e concentrações iniciais das soluções dos corantes 20 mg L⁻¹.

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2

Esquema 2.1 – Ciclo da degradação da CT

Tabela 2.1 – Fontes naturais de CT e CS

Tabela 2.2 – Composição química dos minerais presentes nas crisálidas do bicho da seda “*in natura*”. A quantificação dos minerais foi realizada em triplicatas representadas pelos índices Q_1 , Q_2 e Q_3 .

Tabela 2.3 – Resultados da quantidade dos minerais presentes nas crisálidas do bicho da seda após a realização da etapa ácida para a extração da quitina. Os parâmetros representados pelos índices Q_1 , Q_2 e Q_3 são referentes às análises em triplicatas, nd é referente às amostras com concentração mineral abaixo do limite de detecção.

Tabela 2.4 – Massa molar da quitosana plotando $[\ln(n_{sp}/C)/C$ vs C] e $[(n_{sp}/C)$ vs C]

Tabela 2.5 – Fontes de produção de CT, rendimentos e estruturas.

Tabela 2.6 – Rendimentos na extração da CT e na obtenção da CS nos dois diferentes procedimentos. Tempo de hidrólise básica para a desacetilação de 240 min. Desacetilação com NaOH/NaBH₄ (0,250 mg NaBH₄ em 300 mL NaOH 40%). Média e σ obtidos de $n = 3$.

Tabela 2.7 – Rendimentos da CS obtida a partir da CT para 5 tempos de desacetilação. Desacetilação com NaOH/NaBH₄ (0,250 mg NaBH₄ em 300 mL NaOH 40%). Média e σ obtidos de $n = 3$.

Tabela 2.8. Valores dos GD da CT para diferentes tempos de desacetilação. Condições da desacetilação: 250 mg NaBH₄/300 mL NaOH 40%, temperatura de 110°C e agitação constante.

CAPÍTULO 3

Tabela 3.1 – Parâmetros utilizados para a produção do eletrodo de trabalho: Microeletrodo de carbono vítreo contendo uma fina película de mercúrio em sua superfície.

Tabela 3.2 – Valores de alguns parâmetros experimentais utilizados para a determinação de Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} e Al^{3+} em solução aquosa por voltametria de onda quadrada.

CAPÍTULO 4

Tabela 4.1 – Valores para os diferentes parâmetros obtidos por meio de isotermas de adsorção de Langmuir e de Freundlich para Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} em crisálidas do bicho da seda e em quitosana.

CAPÍTULO 5

Tabela 5.1 - Fatores e níveis utilizados para a construção das superfícies de respostas na obtenção da capacidade máxima de absorção para Pb^{2+} e Cu^{2+} utilizando hidrogel superabsorvente de goma arábica modificada.

Tabela 5.2 – Valores dos fatores, pH e concentração inicial, além da resposta, nesse caso a percentagem de absorção de Pb^{2+} e de Cu^{2+} no hidrogel superabsorvente de GAMA-co-AAm-coAAc para os 20 experimentos em relação ao planejamento fatorial 2^2 composto com ponto central, em replicata.

Tabela 5.3 - Dados de ANOVA para a absorção de Pb^{2+} utilizando planejamento fatorial estrela com ponto central, em duplicatas.

Tabela 5.4 - Dados de ANOVA para a absorção de Cu^{2+} utilizando planejamento fatorial estrela com ponto central, em duplicatas.

Tabela 5.5 - Valores de coeficiente de partição (K_d), concentrações inicial (C_0) e em equilíbrio (C_{eq}) de soluções de AM em contato com o hidrogel de GAMA-co-AAc-co-AAm (1.5-0,5-0,5).

RESUMO

A busca por novas tecnologias de tratamento de águas e efluentes industriais contaminados por metais pesados e corantes, principalmente aquelas utilizando adsorventes não-convencionais de baixo custo, vem sendo o objetivo de muitas pesquisas. Dentre diversos tipos de adsorventes, os polissacarídeos são aqueles que apresentam as maiores vantagens de uso devido as suas propriedades tais como a biodegradabilidade e atoxicidade. A grande inovação tecnológica alcançada na presente Tese engloba a utilização da crisálida do bicho da seda como uma nova fonte de produção de quitina além do uso da própria crisálida, quitina, quitosana e hidrogéis de goma arábica modificada no tratamento de águas e efluentes industriais. As características de tais adsorventes como a biodegradabilidade, atoxicidade e biodisponibilidade são fatores extremamente importantes para ser uma alternativa ecológica de aplicação. A crisálida do bicho da seda foi utilizada na forma “*in natura*” nos estudos de remoção de Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} a partir de soluções aquosas. A quitina foi extraída da crisálida do bicho da seda por um processo envolvendo duas etapas. A primeira etapa é um tratamento ácido a fim de remover os minerais e alguns compostos orgânicos. A segunda etapa é um tratamento básico para a remoção das proteínas e lipídeos. A quitosana foi obtida a partir da quitina por desacetilação em solução aquosa de NaOH 40% com $NaBH_4$. Obteve-se rendimento de 4-10% no processo de extração da quitina. O rendimento no processo de obtenção da quitosana foi de 63-85%. A quitina e a respectiva quitosana foram caracterizadas utilizando FT-IR, RMN (^{13}C e 1H), MEV e XRD. A síntese dos hidrogéis de goma arábica quimicamente modificada com metacrilato de glicidila (GAm) baseou-se na co-polimerização da GAm com acrilato de potássio (KAAc) e acrilamida (AAm) em meio de persulfato. O hidrogel foi utilizado na remoção de Pb^{2+} e Cu^{2+} a partir de soluções aquosas e também na separação seletiva de azul de metileno e alaranjado II. Nesta tese foi verificado que efluentes industriais contaminados por metais e corantes podem ser efetivamente tratados pela aplicação de crisálida do bicho da seda, quitina, quitosana ou hidrogel de GAm. Por exemplo, a crisálida do bicho da seda pode ser utilizada como um adsorvente efetivo e de baixo custo para a remoção de Ni^{2+} , Cu^{2+} e Pb^{2+} de efluentes industriais. A seletividade da crisálida para a remoção de tais metais pode ser obtida pela variação da sua estrutura utilizando lavagens ácidas com HCl. A quitina e a quitosana podem ser utilizadas no tratamento de águas e efluentes industriais, especialmente na remoção seletiva de metais. Nesta tese, colunas empacotadas com quitosana foram efetivamente aplicadas na remoção de Pb^{2+} , Fe^{3+} e Cu^{2+} a partir de efluentes das fábricas de baterias para veículos. O hidrogel obtido da copolimerização da goma arábica modificada com acrilato e acrilamida apresentou excelente desempenho na absorção de Pb^{2+} , Cu^{2+} e azul de metileno. A capacidade máxima de absorção do hidrogel para o Pb^{2+} e o Cu^{2+} pode ser atingida ajustando o pH (entre 5,0 e 5,5), força iônica e a concentração inicial da solução metálica. Por outro lado, a capacidade máxima de absorção de azul de metileno pelo hidrogel pode ser atingida pelo ajuste do pH (entre 6,0 e 8,0) e da concentração inicial da solução e pela massa de hidrogel utilizado. O hidrogel apresentou alta seletividade na absorção de azul de metileno a partir de uma solução contendo também alaranjado II. 98 % do azul de metileno foi removido e o alaranjado II permaneceu em solução. A seletividade foi atribuída à formação de interações entre os grupos ionizados- COO^- , nos segmentos da goma arábica e poliácrlato, e os grupos $(CH_3)_2N^+$, do azul de metileno. Por outro lado, o alaranjado II interage muito fracamente com o hidrogel porque é uma molécula neutra. Assim, o azul de metileno difunde para o interior do hidrogel e o alaranjado II é pré-concentrado na solução.

Palavras-chave: adsorventes de baixo custo; metais pesados; corantes têxteis.

ABSTRACT

In recent years, searching of new biotechnological materials to minimize environmental impact, caused by toxic materials, such as heavy metals, textiles dyes and organic materials, has been mainly directed to low-cost adsorbents aiming the treatments of either natural water or contaminated wastewater. Some types of adsorbents, for instance, polysaccharides, possess higher advantages for uses in biotechnology field, in view of their interesting properties such as biodegradability and non-toxicity. With the intention of developing new low-priced adsorbents, silkworm chrysalides were used as a new source of chitin production for removal of heavy metals from both water and wastewater treatments. Others low cost adsorbent such as chitosan and modified gum arabic-based hydrogels were tested as well. The samples of raw silkworm chrysalides were applied as a unusual adsorbent for the removal of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Ni^{2+} from the aqueous solutions. The chitin was produced from the silkworm chrysalides previously dried and treated with HCl for the removal of minerals. Residues containing chitin and insoluble proteins were filtered and treated with NaOH under stirring at 70 °C for proteins removing. The final residue was filtered and washed up to neutralization. The extracted chitin was treated with 40 % NaOH/NaHB₄ under stirring for specified times at 110 °C to induce chitin deacetylation. The solid was filtered and washed several times until adjusting the pH to 7.0 ± 0.2. The resultant product of the chitin extraction was in the percent range of 4-10 %. For the process of chitosan extraction, the obtained yield was in the percent range of 63-80 %. Both the polysaccharides were characterized by spectroscopic techniques, namely FTIR, NMR-¹³C/NMR-¹H, SEM and XRD. The superabsorbent hydrogels, composed of arabic gum modified with glycidyl methacrylate co-polymerized with acrylic acid (AAc) and acrylamide (AAm), were applied for removing Pb^{2+} and Cu^{2+} from the aqueous solutions. These hydrogels were also used in process of selective separation in aqueous solutions which the methylene blue and the orange II were used as the model solutes. The silkworm chrysalides, the chitin extracted from silkworm chrysalides, the chitosan obtained from chitin deacetylation and the superabsorbent hydrogels based on modified arabic gum-AAc-AAm present opportunity to be applied as low-priced adsorbents in treatments of wastewater and water. The selectivity of chrysalides for removing heavy metal was reached after washing with HCl 0.1 mol L⁻¹. In addition, the chitin produced from silkworm chrysalides and the respective chitosan are potentially viable to be used in process of selective removal of metallic ions. In this sense, column packed with chitosan was effectively used for the removal of Pb^{2+} , Fe^{3+} and Cu^{2+} from effluents of automotive battery industries. The superabsorbent hydrogel composed of modified arabic gum-AAc-AAm showed excellent performance to remove Pb^{2+} , Cu^{2+} and methylene blue from aqueous solutions simulating industrial effluents. The maximum absorption capacity of the superabsorbent hydrogel for Pb^{2+} and Cu^{2+} can be reached by pH adjustment (between 5.0 to 5.5), ionic strength and initial concentration of metallic solution. On the other hand, the maximum adsorption capacity for methylene blue can be reached by adjusting the pH to 6.0-8.0 and initial concentration of the metallic solution as well as the mass of the dried hydrogel. This hydrogel showed higher selectivity for methylene blue rather than orange II. Removing efficiency of methylene blue reached 98%. This was attributed to interactions among ionized groups (COO⁻) of the modified arabic gum hydrogel and methylene blue groups [(CH₃)₂N⁺]. On the other hand, orange II molecule interacts much more weakly than methylene blue because is a neutral molecule. Lastly, methylene blue diffuses into hydrogel while orange II remains in solution.

Keywords: *low-cost adsorbents; heavy metals; textiles dyes.*

1.1. Introdução Geral

1.1.1. Adsorventes de baixo custo

Os rejeitos gerados pelas indústrias tais como os metais pesados, os corantes industriais e os compostos orgânicos são, em geral, espécies químicas altamente tóxicas para os solos, águas e o homem. O descarte inapropriado destes materiais é a grande preocupação de ambientalistas porque causam alterações nas condições naturais do meio onde são descartados. A legislação ambiental tem buscado novos métodos de controlar este descarte afim de que o impacto ambiental seja minimizado. Diante disto, várias pesquisas estão sendo desenvolvidas as quais propõem métodos químicos para o tratamento de águas e efluentes industriais que contêm, em sua composição, espécies químicas tais como metais pesados, corantes industriais e compostos orgânicos. Dentre as tecnologias desenvolvidas estão: os tratamentos biológicos, os processos com utilização de membranas de filtração, os processos de oxidação avançada, as técnicas eletroquímicas e os processos de adsorção utilizando adsorventes de baixo custo (Crini 2005).

Os adsorventes conhecidos como materiais de baixo custo estão sendo amplamente utilizados para o tratamento de efluentes industriais contaminados por metais pesados, corantes e materiais orgânicos. Em geral, um adsorvente é entendido como um material de baixo custo quando: i) os materiais e reagentes utilizados no seu processamento são baratos; ii) se é um material de origem natural; e iii) abundante na natureza e também se é um subproduto das indústrias. No caso dos subprodutos, podem ser citados, dentre outros, a crisálida do bicho da seda, que é um rejeito das indústrias de fiação, e os rejeitos das indústrias de pescado (camarão e caranguejo) (Paulino et al., 2006_a; Simionato et al., 2006).

O carvão ativado foi um dos primeiros adsorventes utilizados no processo de remoção de metais pesados e corantes de águas e efluentes industriais. Este material é muito eficiente para o uso na remoção de espécies químicas a partir de solução porque suas propriedades estruturais são altamente favoráveis. Neste caso, as propriedades mais importantes são a alta quantidade de poros, que possibilita grande superfície, e a sua natureza química, que permite modificações. Os fatores que inviabilizam o uso de carvão ativado são: o alto custo, tanto de produção como de regeneração, e a não seletividade. Porém, tem-se buscado novos adsorventes que combinem baixo custo de produção, fácil regeneração e maior seletividade. Os adsorventes mais estudados e de maior interesse de cientistas e tecnólogos são aqueles obtidos a partir de fontes naturais, que possuem biodegradabilidade e não toxicidade ([Babel e Kurniawan 2003](#)).

O processo de adsorção é um dos métodos mais aplicados no tratamento de águas e efluentes industriais. Além de tornarem muitos dos processos de separação econômicos e eficientes, os adsorventes de baixo custo são de fácil aplicação e podem, geralmente, ser regenerados. Tais adsorventes podem ser as zeólitas ([Bosso e Enzweiler 2002](#)), argila ([Abollino et al., 2003](#)), sílica ([Krysztafkiewicz et al., 2002](#)), subprodutos de indústrias tais como rejeitos de camarão, caranguejo e Krill, crisálidas do bicho da seda ([Paulino et al., 2006a](#); [Simionato et al., 2006](#)), rejeitos de agricultura tais como casca de arroz ([Chuah et al., 2005](#)), casca de árvore ([Bailey et al., 1999](#)), biomassa ([Vasudevan et al., 2003](#)), lignina ([Srivastava et al., 1994](#)), algas, folhas ([Bailey et al., 1999](#)), xantato, o qual é um sal do ácido xantogênico ([Flynn et al., 1980](#)), alginato ([Jang et al., 1995](#)), partículas de cinzas incombustíveis ([Grover na Narayanaswamy 1982](#)), musgos ([Babel and Kurniawan 2003](#)), resinas poliméricas ([Atia et al., 2003](#)), dentre outros. Outros adsorventes também bastante estudados são aqueles que contêm, em sua composição, polímeros naturais

como a quitina (Synowiecki e Al-Khateeb 2003), amido (Yuryev et al., 2002) e seus derivados como a quitosana (Varma et al., 2004) e a ciclodextrina (Del Valle 2004).

1.2. Síntese bibliográfica geral

1.2.1. Adsorventes baseados em polissacarídeos e amino-polissacarídeo

O amido é um dos biopolímeros mais abundantes no mundo e está presente na composição de plantas com a função de estocagem de energia. Amidos são misturas de dois poliglucanas, a amilopectina e a amilase, porém, contêm um único tipo de carboidrato, a glicose. A quitina é um biopolímero conhecido como mucopolissacarídeo extraído a partir de carapaças de crustáceos, crisálidas do bicho da seda, dentre outras fontes (Paulino et al., 2006_{a,b}). Esse biopolímero é o segundo mais abundante do mundo, por outro lado, é o mais abundante amino-polissacarídeo. A função da quitina é manter a estrutura de carapaças de crustáceos, crisálidas do bicho da seda e insetos em geral (Acosta et al., 1993; Simionato, et al., 2006). A estrutura química do biopolímero quitina [β (1 \rightarrow 4)-(2-acetamido-2-deoxy- β -D-glicose)] é comparada à da celulose. Nesta, o carbono 2 apresenta o grupo OH enquanto na quitina o carbono 2 possui um grupo acetamida. A quitina e, por conseqüência, o derivado quitosana têm sido considerados adsorventes de baixo custo porque as fontes das quais são extraídas estão em abundância na natureza, e, além disso, são rejeitos de indústrias, tais como os rejeitos de fábricas de pescado e os rejeitos de indústrias de fiação. O amido e a quitina são biologicamente inertes, não apresentam perigo ao homem ou ao meio ambiente, além de fornecerem outras vantagens tais como excelentes propriedades para usos como biomateriais (Varma et al., 2004).

Os polissacarídeos da classe monômeros estéreo-regulares (açúcares) são os únicos materiais encontrados na forma “*in natura*” com as seguintes propriedades: biopolímeros naturais abundantes, baratos (adsorventes de baixo custo), fontes

renováveis, estáveis, hidrofílicos e modificáveis. Além disso, estes biopolímeros são: não-tóxicos, biocompatíveis, biodegradáveis e poli-funcionais, possuem alta reatividade, quiralidade e altas capacidades de adsorção. Quatro fatores são atribuídos à hidrofiliidade desses materiais, que são: presença dos grupos hidroxilas nas unidades glicosídicas, presença de um grande número de grupos funcionais tais como: acetamido, amino e hidroxila, alta reatividade destes grupos e a flexibilidade da molécula (Crini, 2005).

Uma das propriedades mais importantes de um polissacarídeo é a sua reatividade química. Os grupos hidroxilas, aminas e acetamidas permitem reações de substituição direta tais como a esterificação e a eterificação ou reações de modificações tais como a hidrólise, oxidação ou degradações enzimáticas. Os derivados mais usuais obtidos a partir de amido e quitina são: polímeros modificados como a carboximetilquitina, biopolímeros como a quitosana e a ciclodextrina, além dos polissacarídeos modificados como as resinas e os géis (Ravi Kumar 2000; Synowiecki e Al-Khateeb 2004).

Dentre os derivados obtidos a partir do amido, as ciclodextrinas são oligossacarídeos cíclicos contendo de seis a doze unidades glicosídicas. Geralmente, elas são constituídas de polímeros naturais macro-cíclicos, formados pela interação de uma enzima no amido. As ciclodextrinas com as cadeias mais curtas são comercialmente conhecidas como α -ciclodextrina, β -ciclodextrina e γ -ciclodextrina constituídas de seis, sete e oito unidades de α -1,4-D(+)-glicopiranoose, respectivamente. Uma das melhores características das ciclodextrinas é justamente a capacidade de inclusão de compostos orgânicos na cavidade da molécula, especialmente compostos aromáticos, favorecendo então uma interação de compostos apolares em seu interior (Szejtli 1998).

Um dos derivados obtidos a partir da quitina é a quitosana, um polissacarídeo utilizado particularmente como um eficiente agente complexante de baixo custo

(comparado ao carvão ativado) para o uso em tratamentos de águas e efluentes industriais. Outras aplicações estão sendo realizadas na medicina, na biologia, na farmácia, na conservação de alimentos e na biotecnologia (Ravi Kumar 2000). Devido à estabilidade química frente à maioria dos solventes, inclusive ácidos e bases, a quitina pode substituir a celulose como um adsorvente para a separação de compostos extraídos de plantas medicinais.

Conforme mencionado, a quitosana é empregada como adsorvente em sistema de tratamento de efluentes, entretanto, devido à solubilidade em meio ácido a sua utilização é limitada a uma determinada faixa de pH. Portanto, a quitosana vem sofrendo algumas reações de modificação para torná-la mais seletiva, eficiente e mais insolúvel (Wang et al., 2007). As modificações estruturais podem ser facilmente conduzidas, uma vez que a quitosana possui grupos $-NH_2$ que são passíveis de reações químicas em condições brandas.

1.2.2. Adsorventes híbridos

Os adsorventes híbridos são baseados na adição de polissacarídeos em matrizes pré-existentis tais como resinas, sílicas, dentre outras. As matrizes modificadas são comumente conhecidas por resinas imobilizadas com polissacarídeo, materiais compostos ou adsorventes híbridos propriamente ditos. Os adsorventes híbridos são muito importantes porque combinam as propriedades mecânicas da matriz e as propriedades químicas do polissacarídeo. Esses materiais têm grande aplicação em cromatografia, como agentes quelantes, em tratamentos de água e efluentes industriais, dentre outras (Crini 2005). O grande avanço na obtenção de compostos híbridos tem levado pesquisadores a buscar matrizes que apresentam força-resistência mecânica e também propriedade físicas e químicas combinadas tais como área superficial e porosidade. Muitas vantagens podem ser observadas na obtenção de um material híbrido

em relação às propriedades dos materiais reticulados. Uma das grandes vantagens dos materiais híbridos é que a mobilidade dos grupos quelantes do polissacarídeo não são alterados após a reação, enquanto que para os materiais reticulados esse parâmetro diminui devido ao entrelaçamento entre as cadeias. Como resultado, ocorre à diminuição da capacidade de adsorção do material tanto para aqueles baseados em espécies inorgânicas como para os biopolímeros. Portanto, a flexibilidade das cadeias poliméricas do adsorvente híbrido favorece uma rápida adsorção de poluentes. Os materiais híbridos possuem maior capacidade de adsorção para íons metálicos do que os seus componentes sozinhos (polissacarídeo ou matriz) (Crini e Morcellet 2002). A melhora na interação de poluentes químicos pelos materiais híbridos deve-se ao fato de que nestes materiais os grupos químicos do polissacarídeo e os grupos químicos da matriz se combinam para interagir com os poluentes, numa ação sinérgica. A reação de adição de polissacarídeos em determinadas matrizes pode ser controlada de acordo com a aplicação que será feita do adsorvente híbrido final. Por exemplo, pode-se controlar e melhorar a afinidade do adsorvente para aplicação em remoção de poluentes de águas ou de efluentes industriais. Pode-se obter um adsorvente seletivo para diferentes poluentes e, também, pode-se obter um adsorvente que melhore as propriedades cinéticas do estudo de adsorção ou até mesmo um controle reacional para se obter excelente propriedades mecânicas. Os materiais híbridos podem ser utilizados em métodos convencionais tais como estudos de adsorção em banho, em sistemas fixos ou empacotados em colunas de adsorção. A grande vantagem do uso de adsorventes híbridos em coluna empacotada é que podem ser facilmente regenerados após o uso.

Um grande número de materiais híbridos já foram estudados, dentre eles a sílica gel (Mocanu 2001), poliaminas (Crini et al., 1999), areia (Wan et al., 2004), alginato (Gotoh et al., 2004), poliuretano (Jessie Lue e Peng 2003), álcool polivinílico (Chen et al., 2000),

polisiloxano (Kalfat et al., 2000), alumina (Steenkamp et al., 2002), ácido poli-acrílico (Kusumocahyo et al., 2004), polipropileno (Martel et al., 2000), poliéster (Martel et al., 2002), dentre outros.

Diversas técnicas são utilizadas para a modificação de uma matriz tais como reações de adição de polissacarídeos, pós-polimerização e técnicas envolvendo radio-química. Dentre todas as técnicas, a radio-química é a mais promissora para modificar propriedades físicas e químicas de um polissacarídeo. O método consiste na ativação do material suporte com aplicação de irradiação, seguido por polimerização de um monômero altamente reativo. A vantagem deste método é que as condições iniciais são todas moderadas, tais como temperatura ambiente e pressão atmosférica. Além disso, a adição de um material na matriz pode ser realizada durante ou após a irradiação (Martel et al., 2000).

A sílica, por possuir uma superfície bastante porosa e rígida, é um material ideal para adição de um polissacarídeo em sua estrutura. Existem dois métodos para a síntese de uma sílica modificada com polissacarídeo. O primeiro consiste em adicionar quimicamente macromoléculas e o segundo consiste em formar um filme polimérico, ambos sobre a superfície da sílica (Crini e Morcellet 2002). Outra idéia interessante é combinar as propriedades químicas de dois polissacarídeos para sintetizar um adsorvente para poluentes químicos. Uma das combinações desenvolvidas por Tojima et al., 1999 foi o acoplamento de quitosana e ciclodextrina, sem que fossem afetadas as propriedades de adsorção e seletividade dos polissacarídeos individuais. As novas resinas formadas contendo ciclodextrina e quitosana são, em geral, mais hidrofílicas do que as resinas sintéticas produzidas a partir de polímeros como as polietilenoiminas, poliestireno ou poli(estireno-divinil benzeno). Então, a taxa de adsorção para as resinas de quitosana-

ciclodextrina devem ser maiores que essas últimas. Tais resinas podem ser aplicadas para a adsorção de metais pesados e compostos orgânicos simultaneamente (Crini 2005).

Os primeiros resultados referentes à preparação de resinas de quitosana com ramificações de ciclodextrinas foram obtidos por Tojima et al., 1999. A quitosana foi reticulada utilizando hexametileno di-isocianato. Após a reticulação, a quitosana foi funcionalizada com a ciclodextrina utilizando como intermediário o 2-o-formil-metil-ciclodextrina. O único inconveniente desta síntese é que a quitosana precisou ser reticulada antes da funcionalização com a ciclodextrina. Caso contrário, a modificação não seria possível (Tojima et al., 1999). Em um outro método para a reação, proposto por Sakairi et al., 1999, foi utilizada a condensação da ciclodextrina-carboximetilada com quitosana e a aminação redutiva do formil-metil-ciclodextrina com quitosana. Este método foi também aplicado para a síntese de materiais de alta massa molecular. Porém, nos métodos desenvolvidos por Tojima e Sakairi foram obtidos adsorventes com baixas quantidades de ciclodextrinas. Por estas razões, Aoki et al., 2003 propuseram a funcionalização de quitosana com ciclodextrinas utilizando um único passo de reação com quitosana N-succinilada e um derivado amino-ciclodextrina na presença de carbo-di-imida. A vantagem deste método é que a reação começa sob condições homogêneas permitindo obter materiais finais com altas quantidades de ciclodextrinas. Outra metodologia foi proposta por Martel et al., 2001, na qual utilizaram um derivado da ciclodextrina, chamado monoclorotrisinil. Este derivado permite o acoplamento da ciclodextrina em quitosana através de substituição nucleofílica do átomo de cloro por um grupo amino.

Novos adsorventes baseados em materiais híbridos têm sido amplamente utilizados para estudos de adsorção de poluentes. Colunas cromatográficas utilizando quitosana imobilizada em superfícies não-porosas revelaram que Cu^{2+} , Fe^{3+} e Cd^{2+} têm excelentes

afinidades pelo material (Liu et al., 2002). Para a extração na fase sólida foram utilizadas ciclodextrinas ligadas a superfícies de sílicas, tal como em sistemas cromatográficos. Este sistema mostrou forte capacidade de adsorção para o p-nitrofenol (Phan et al., 2000). Adsorventes baseados em derivados de ciclodextrinas (em particular os monoclorotriazinil e o metacrilóil) foram utilizados para estudos de adsorção de diversos poluentes. A partir das isothermas de Langmuir e de Freundlich foi possível concluir que os mecanismos de adsorção são fortemente dependentes da estrutura, da concentração do poluente e da quantidade de ciclodextrinas no material. Porém, segundo os autores, ficou definido que não há necessidade de grandes quantidades deste polissacarídeo para o fenômeno de adsorção ocorrer (Phan et al., 2002). Poliaminas contendo ciclodextrinas têm sido extensivamente utilizadas para a remoção de vários poluentes orgânicos a partir de efluentes industriais, principalmente os derivados fenólicos (Phan et al., 2002).

Um material híbrido baseado na imobilização de quitosana em superfície de areia foi proposto por Wan et al., 2004. Este método pode ser utilizado em larga escala como filtros para a remoção de metais pesados assim como os géis híbridos compostos de alginato e quitosana (Gotoh et al., 2004).

Outros tipos de materiais poliméricos têm sido utilizados em processos de separação. Por exemplo, foram preparadas membranas de poliuretano com propriedade de pervaporação para a separação de benzeno e ciclohexano. Tal membrana possui excelentes propriedades de permeabilidade e seletividade destas substâncias. Nesta mesma direção, foram preparadas membranas de álcool polivinílico contendo ciclodextrinas e aplicadas em experimentos de pervaporação para a separação de misturas de xilenos (Chen et al., 1994). Foram preparadas membranas de alumina/quitosana e aplicadas na remoção de Cu^{2+} a partir de soluções aquosas (Steenkamp et al., 2002).

Alguns estudos mostraram que derivados de quitosana contendo ciclodextrinas em sua estrutura são adsorventes eficientes para a remoção de p-nonilfenol e bis fenol-A (Aoki et al., 2003). Além disso, derivados insolúveis de ciclodextrinas e quitosana podem ser utilizados na descontaminação de efluentes industriais contendo corantes têxteis (Matel et al., 2001). Estes derivados possuem excelentes propriedades de adsorção e eficiência na remoção daqueles poluentes. Adsorventes preparados utilizando derivados de quitosana contendo éter de coroa possuem alta capacidade de adsorção para Pb^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} . Tais adsorventes são seletivos e podem ser regenerados. A seletividade destes adsorventes foi maior do que aquela obtida para quitosana apenas reticulada sem a presença do éter (Peng et al., 1998).

1.2.3. Adsorventes baseados em géis de polissacarídeos

Existem numerosos trabalhos na literatura relacionados à preparação de adsorventes utilizando polissacarídeos. Todavia, existem vários procedimentos para realizar a síntese de hidrogéis, os quais podem ser utilizados tanto como adsorventes como em outros ramos da biotecnologia tal como: liberação controlada de fármacos, medicina, nanotecnologia, dentre outros. Os métodos para a preparação de um adsorvente a partir de um polissacarídeo são classificados em duas etapas.

1ª etapa: Reação de reticulação. Os polissacarídeos podem ser reticulados pela ação de um agente de reticulação, de funcionalidade maior ou igual a três (Berger et al., 2004_{a,b}). Neste sentido, os grupos amino e/ou hidroxila das redes poliméricas interagem com determinados agentes de reticulação permitindo a formação de redes poliméricas insolúveis em água. Os géis formados podem ser classificados como géis físicos ou químicos (Berger et al., 2004_{a,b}). Os géis químicos são formados por ligações covalentes entre o agente de reticulação e os grupos ativos do polissacarídeo, e tais ligações são irreversíveis. Por outro lado, os géis físicos são formados por várias ligações reversíveis

entre os grupos ativos do polissacarídeo e o agente de reticulação. Normalmente, essas ligações reversíveis são designadas por interações físicas e a rede tridimensional é mecanicamente mais fraca que a rede obtida por reticulação por ligações covalentes

2º etapa: Imobilização do polissacarídeo sobre um material por reação de acoplamento ou reação de adição. Os materiais compostos formados por esta reação combinam propriedades físicas e químicas.

A grande vantagem de se utilizar as macromoléculas modificadas como adsorventes reside no fato delas possuírem poli-funcionalidade, ou seja, possuem habilidade para formar redes reticuladas, géis e resinas macro-reticulares. A reticulação de um polissacarídeo reduz drasticamente a mobilidade dos segmentos químicos da sua estrutura devido às interconexões das ligações. A reticulação de um material conduz a sua insolubilidade em água (ou outro solvente qualquer), porém, ele pode intumescer tanto em água, como em alguns solventes orgânicos, ou em mistura de solventes. Na modificação de um polissacarídeo para a aplicação como adsorvente dois fatores importantes, que controlam a eficiência do uso do material, que são a hidrofiliabilidade e a densidade de reticulação (Guilherme et al., 2003), devem ser atendidos. Quando o grau de reticulação é muito alto, os materiais são geralmente amorfos (Shiftan et al., 2000). A reticulação de um polímero pode ocorrer em condições homogêneas ou heterogêneas pelo uso de agentes reticulação bi- ou poli-funcionais como as epícloridrinas (Crini et al., 2000), etileno glicol (Chiou e Li 2003), glutaraldeído (Jeon e Höll 2003), benzoquinona (Mcafee et al., 2001), ácidos carboxílicos (Seidel et al., 2001), anidrido maleico (Girek et a., 2000) e isocianatos (Mocau et al., 2001). Dentre todos os agentes de reticulação apresentados, o mais utilizado pelas indústrias é a epícloridrina. Este agente de reticulação é amplamente utilizado como intermediário na síntese de resina-epóxi, glicerina, espumas de poliuretanos, elastômeros, surfactantes, lubrificantes, drogas, entre

outros (Crini 2005). Epicloridrina tem uma grande vantagem quando utilizada para a reticulação de polissacarídeos porque não elimina os grupos aminos da molécula, que são excelentes sítios ativos para a remoção de poluentes durante um processo de adsorção. Porém a toxicidade da epicloridrina pode inviabilizá-la para a produção de géis absorventes que são utilizados para a aplicação na área ambiental, farmacêutica ou médica. Os di-aldeídos, como o glutaraldeído, têm sido freqüentemente utilizados como reticulantes para polissacarídeos, especialmente para a quitosana (Lee et al., 2001). A reação de reticulação ocorre principalmente entre os grupos aldeídos do glutaraldeído e alguns grupos aminos da quitosana, cuja reticulação é conhecida como reação base de Schiff. Porém não pode ser descartada a hipótese de ocorrer reação entre os grupos aldeídos do glutaraldeído e os grupos hidroxilas da quitosana (Berger et al., 2004_b). Os agentes de reticulação tais como epicloridrina e glutaraldeído são prejudiciais ao meio ambiente e até mesmo ao ser humano devido à sua toxicidade. Levando isto em conta, estudos no âmbito de produção de novos géis estão sendo desenvolvidos com o objetivo de utilizá-los no tratamento de água, efluentes industriais, na liberação controlada de fármacos, ou de uma forma geral na farmacologia e biotecnologia. Os agentes de reticulação, os quais estão sendo recentemente utilizados, possuem características extremamente favoráveis para a aplicação tais como a não-toxicidade e a solubilidade em água. Dentre eles estão o trimetafosfato de sódio (Chung et al., 2004), tripolifosfato de sódio (Mi et al., 2003) e o ácidos dicarboxílicos (Seidel et al., 2001).

Os polímeros reticulados possuem muitas vantagens para o uso como absorventes porque são materiais macroscopicamente homogêneos e de fácil obtenção. Assim, apresentam baixos custos no processo de produção. Além disso, suas estruturas químicas possuem diferentes propriedades e formas de agregação como, por exemplo, géis, partículas de forma irregular ou regular, membranas, filmes, fibras, cápsulas e

esponjas. Comparados aos respectivos polissacarídeos iniciais, os géis são geralmente polímeros hidrofílico-estáveis e mais resistentes a variações de temperatura, pH e meio orgânico. Um fator importante que foi observado é que os polissacarídeos mantêm suas propriedades iniciais após a reticulação (exceto a cristalinidade). Contudo, o aumento da cristalinidade do polissacarídeo, após a reticulação, pode aumentar a capacidade de absorção do gel formado. Mesmo assim, tais características são importantes para um adsorvente porque pode ser utilizado em pH mais baixo e o grau de intumescimento do material pode ser otimizado. Por fim, a reticulação tem excelentes vantagens tais como uma cinética de absorção mais rápida, a qual proporciona uma maior facilidade e rapidez de operação. Ainda, a reticulação melhora as propriedades difusionais dos solutos uma vez que a natureza hidrofílica das unidades reticuladas possui consideravelmente alta capacidade de intumescimento em água e, conseqüentemente, suas redes estarão suficientemente expandidas para permitir rápida difusão de poluentes em solução para o interior do gel.

Polissacarídeos nos quais são adicionados agentes de reticulação em sua estrutura tais como: ácidos poli-carboxílicos, poli-amina, poli-amida, dentre outros, podem melhorar sua capacidade de adsorção devida aos vários grupos dos compostos adicionados (Jeon e Höll 2003). A presença de novos grupos funcionais na estrutura de um polissacarídeo aumenta a polaridade da superfície e a sua hidrofiliabilidade e isto aumenta também a adsorção de adsorvatos polares e a seletividade aos agentes poluentes. Os grupos mais comuns que são implantados na estrutura de um polissacarídeo para melhorar as suas propriedades mecânicas, de difusão e de adsorção são: grupos carboxílicos (Chao et al., 2004), funções aminas (Jeon e Höll 2003) e compostos sulfurados (Guibal et al., 2002). Os materiais reticulados podem ser facilmente regenerados através de lavagens ácidas ou a partir da técnica de extração por solvente.

Para a preparação de um gel a ser utilizado no tratamento de água e efluentes é necessária a escolha correta do agente de reticulação para que o material final tenha as propriedades adequadas para o estudo. Por exemplo, o grupo químico que irá compor a estrutura do gel tem grande influência no processo de adsorção de poluentes químicos. A variabilidade das características das ligações químicas entre o polissacarídeo inicial e o agente de reticulação tem significativa influência nas propriedades de adsorção porque a natureza química do retículo depende da natureza do agente de reticulação e do grau de ligações formadas. Além disso, o agente de reticulação tem grande influência nas propriedades mecânicas do gel obtido (Seidel et al., 2001). Mesmo diante de muitos métodos para a modificação de um polissacarídeo e a disponibilidade de vasta gama de agentes de reticulação, este processo não tem sido amplamente utilizado em escala industrial devido aos seguintes motivos: (i) alguns materiais como a ciclodextrina ou o amido possuem propriedades mecânicas ruins, exceto em densidade de reticulação extremamente alta, o que limita o seu uso para adsorção em colunas. (ii) As propriedades das partículas tais como forma, tamanho e densidade, podem introduzir limitações hidrodinâmicas e obstruir a coluna. Neste sentido, tais fatores limitam o uso destes materiais em grandes colunas, como é o caso dos processos industriais. Para aplicação de um material reticulado em grandes colunas é preciso um rígido controle das condições de preparo, principalmente em termos de densidade de reticulação, pois este tem sido um dos principais parâmetros que afeta a aplicação de géis em processos de absorção. Para densidades de reticulação muito altas, a difusão das espécies da solução para a matriz do gel torna-se bastante limitada. Além disso, para altas densidades de reticulação, os níveis de intumescimento dos géis diminuem devido à pouca extensão e mobilidade da rede tridimensional e à diminuição do caráter hidrofílico (Guilherme et al., 2003). Este parâmetro pode também estar relacionado à diminuição da estrutura cristalina do material.

Embora o aumento do grau de reticulação aumente a resistência do material contra meios ácidos e básicos, ocorre uma perda da flexibilidade da cadeia, uma redução da mobilidade de grupos quelantes e sua acessibilidade (Shiftan et al., 2000). Conseqüentemente, este efeito causa uma diminuição na capacidade de adsorção do material pelos grupos poluentes, como por exemplo, os metais pesados. Porém, esta perda na eficiência de adsorção pode melhorar a estabilidade química do material (Bailey et al., 1999).

A variabilidade das propriedades de adsorção para poluentes é facilmente observada para os polissacarídeos sem modificação quando são comparados com aqueles quimicamente modificados. Por exemplo, a quitosana reticulada possui capacidade de adsorção menor do que aquelas na fase “*in natura*”. Por outro lado, o polissacarídeo modificado (reticulado) pode ser utilizado em pH mais baixo porque possui melhores propriedades mecânicas. A capacidade de adsorção de quitosana para o cádmio diminui de 250 para 100 mg por g de adsorvente após a reticulação com 1,3 mol de glutaraldeído. Tal diminuição é atribuída à restrição da difusão do metal através da rede polimérica, à redução da flexibilidade das cadeias poliméricas e a mudança dos grupos funcionais. A outra explicação dada pelos autores é a perda de grupos amino pela reação com os grupos aldeído do glutaraldeído o que causa a diminuição da capacidade de remoção do polissacarídeo para os metais principalmente porque, na maioria das vezes, a interação entre o metal e os grupos ativos do adsorvente é via mecanismos químicos e não físicos (Varma et al., 2004). Para minimizar este efeito, o grau de reticulação de um polissacarídeo, para ser utilizado como agente de adsorção, deve ser o menor possível.

Alguns métodos alternativos aplicando irradiação são utilizados para induzir a reticulação de polissacarídeos (Kume et al., 2002; Pekel et al., 2004). A preparação de

géis utilizando irradiação (raios gama ou fluxo de elétrons) possui algumas vantagens muito importantes para aplicação como métodos convencionais. Estes métodos não requerem agentes reticulantes e a reação pode ser conduzida em temperatura ambiente. O método é relativamente simples e o processo é de fácil aplicação. O grau de reticulação, o qual determina muitas propriedades dos géis são facilmente controladas por variação da dose de irradiação. Enquanto na síntese de géis por métodos iniciados quimicamente a densidade de reticulação é controlada pela concentração do agente de reticulação, tempo de reação, temperaturas e outros, na reticulação iniciada por irradiação, o controle é feito pelo tempo de irradiação do material. Além disso, na síntese de géis pelo método químico a reticulação é basicamente realizada no estado líquido, enquanto que na irradiação, a reticulação pode ser realizada tanto no estado sólido quanto no estado líquido porque ela é altamente penetrante. Os primeiros géis estudados por irradiação foram obtidos a partir de quitina ([Zhao et al., 2003_a](#)), e ciclodextrinas ([Cao et al., 2001](#)).

Vários processos de reticulação de polissacarídeos foram propostos pelo método de irradiação, dentre eles: preparação de resinas de quitosana reticulada utilizando microondas ([Cao et al., 2001](#)), e a adição de grupos vinílicos em polissacarídeos ([Janus et al., 2003](#)). Além disso, foi proposta a síntese de micro-esferas de quitosana reticulada pela utilização de tripolifosfato, um poliânion não-tóxico, e da substância de ocorrência natural, genipin, como agentes de reticulação físico e químico, respectivamente. O tripolifosfato pode ser utilizado para a produção de quitosana reticulada porque tem habilidade de quelação rápida. O material reticulado com este composto pode ser aplicado também na área médica, tendo em vista que ele não é citotóxico como no caso do glutaraldeído. Muitos materiais reticulados têm sido produzidos para a aplicação em tratamentos de águas e efluentes industriais. Porém, alguns materiais reticulados

contendo as ciclodextrinas e amidos não são eficientes para usos na fase sólida porque as propriedades mecânicas pobres, baixa área superficial, não-porosidade e limitações hidrodinâmicas não favorecem as suas aplicações. Assim, mesmo que polissacarídeos reticulados sejam alternativas promissoras em substituição ao carvão ativado e resinas de troca iônica, no âmbito do tratamento de águas e efluentes industriais, é necessário que muitos estudos sejam ainda realizados para que estes métodos possam ser aplicados em escala industrial.

1.3. Fenômenos de adsorção

O fenômeno de adsorção ocorre devido ao contato de diferentes componentes por meio de suas superfícies, sendo o agente adsorvente a espécie que adsorve e a(s) espécie(s) adsorvida(s) o(s) adsorvato(s). Assim, a adsorção está intimamente ligada à tensão superficial e a intensidade deste fenômeno depende da temperatura, da concentração do adsorvato e da natureza e estado de agregação do adsorvente, geralmente um sólido finamente dividido.

Considerando-se que a tensão superficial é um fenômeno que ocorre devido à existência de uma interface, a influência de um soluto sólido na tensão superficial soluto-solução dependerá da quantidade de sólido na interface e da concentração da solução. Quanto maior a quantidade de sólido na interface, menor a tensão superficial neste ponto e mais facilmente o soluto da solução será adsorvido pelo sólido. Desta forma, quanto maior for a tendência de um sólido em diminuir a tensão superficial sólido-solução, maior será a tendência do mesmo adsorver solutos da solução que se dirigem para interface (Ruthven and Raghavan, 1984; Figueiredo et al., 2000).

Analisando o processo de adsorção sob o ponto de vista das interações que ocorrem entre o adsorvente e o adsorvato, verifica-se que estas podem ser de caráter físico ou químico. Quando as interações são de caráter puramente físico (adsorção de

Van der Waals), o processo possui uma baixa energia de ativação sendo caracterizado por uma pequena liberação de calor e atinge rapidamente o equilíbrio. Quando as interações são de caráter químico (quimisorção), o processo possui uma alta energia de ativação e é liberada uma grande quantidade de calor. Assim, o fenômeno de adsorção é mais favorecido para temperaturas mais baixas e, por raciocínio análogo, pelo aumento da pressão (Ruthven and Raghavan, 1984).

Na prática, porém, não se faz necessária a presença de um sólido adsorvente para que se possa dizer que está havendo adsorção. O fato da presença do soluto conduzir a uma menor tensão superficial da solução em relação ao solvente puro faz com que ele possua tendência espontânea de dirigir-se para a superfície da solução. Só este simples fato já caracteriza o fenômeno de adsorção. Diz-se então que o soluto está sendo adsorvido pela superfície da solução.

A relação exata entre a tensão superficial e a adsorção, a qual é conhecida como equação de adsorção de Gibbs é dada por:

$$t = -\frac{1}{RT} \left[\frac{\partial \delta}{\partial \log c} \right] \quad (1.1)$$

onde t é o excesso de concentração do soluto na camada superficial por unidade de área, c é a concentração da solução, δ é a tensão superficial da solução, T é a temperatura e R é uma constante. Esta equação aplica-se a soluções diluídas e não-iônicas a uma temperatura T específica, como, por exemplo, as de álcool butílico em água. Deste modo, conhecendo a variação da tensão superficial (que pode ser medida diretamente no Tensiômetro de Du Nouy) da solução em função da concentração em uma temperatura específica T , pode-se calcular o valor de t .

Uma das primeiras equações propostas para estabelecer uma relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução foi a isoterma de Freundlich:

$$\frac{x}{m} = kc^{(1/n)} \quad (1.2)$$

onde **x** é a massa adsorvida, **m** é a massa do adsorvente, **c** é a concentração da solução em equilíbrio e **k** e **n** são constantes. Medindo-se **x** (que é, na verdade, a diferença entre c_0 , a concentração inicial, e c , a concentração em equilíbrio) em função de **c** e construindo-se o diagrama **log(c₀ - c)** em função do **log c**, podem-se determinar os valores de **n** e **k** a partir do coeficientes angular e linear (a interseção da reta com o eixo das ordenadas). Em alguns casos, pode-se utilizar **V₀** e **V** se estes forem os volumes de uma solução de soda equivalentes a um mesmo volume da solução de ácido antes e depois da adsorção. Assim:

$$\log(v_0 - v) = A + \left(\frac{1}{n}\right) \log V \quad (1.3)$$

onde **A** depende do volume de ácido titulado, da concentração da solução de soda, da massa do carvão, da constante **k** e do volume da solução em que houve a adsorção.

A isoterma de Freundlich falha quando a concentração ou pressão do adsorvato é muito alta. Geralmente, a isoterma de Langmuir interpreta melhores as observações que a isoterma de Freundlich através da equação:

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{b} + \frac{1}{bKc} \quad (1.4)$$

onde construindo-se o gráfico de $\frac{1}{m}$ em função de $\frac{1}{c}$, pode-se determinar as constantes K e b a partir dos coeficientes da reta obtida (Ruthven, 1984).

1.3.1. Equilíbrio de adsorção

Um dos maiores desafios dos estudos de adsorção é a seleção de adsorventes que combinam baixo preço, disponibilidade natural, viabilidade econômica e facilidade na aplicação. Outro fator importante desses estudos é a definição dos mecanismos envolvidos no processo.

Em geral, as isotermas e as cinéticas de equilíbrio fornecem dados importantes para a determinação dos mecanismos envolvidos no processo de adsorção de poluentes. Além disso, considera-se que existem três fenômenos importantes, dentre eles, o transporte dos poluentes na superfície da solução, a adsorção na superfície dos adsorventes e o transporte para o seu interior. Os estudos do mecanismo de adsorção em um determinado processo são importantes para definir a estratégia de desorção (Lee et al., 2001).

Os polissacarídeos são materiais muito complexos porque possuem algumas características específicas tais como a presença de vários grupos químicos ativos na molécula, baixa área superficial e poucos poros. A complexidade desses adsorventes leva o processo de adsorção a ter também um mecanismo muito complexo, isto porque vários tipos de interação podem estar envolvidos, dentre elas troca iônica, complexação, ligações de hidrogênio e adsorção física (Varma et al., 2004).

A definição dos tipos de interação entre um adsorvente e um adsorvato é extremamente dependente da composição química dos adsorventes, da natureza do adsorvato e do meio em que os dois estão em contato. Por exemplo, a consequência direta da interação de algum adsorvato em quitosana está fortemente ligada ao pH do meio. A complexação em quitosana pode envolver dois mecanismos distintos, tais como quelação *versus* troca iônica. A quitosana é caracterizada pela alta percentagem de nitrogênio presente na forma de grupos amina (NH_2) que são responsáveis pela ligação do adsorvato por meio do mecanismo de quelação. Os sítios ativos amino são os grupos mais reativos e podem interagir com metais formando complexos com os grupos hidroxilas do carbono 3 (Lerivrey et al., 1986). Porém, a quitosana é também um polímero catiônico com o pKa variando de 6,2-7,0. Levando isto em consideração, temos que, para meios ácidos, os grupos amino da quitosana estarão protonados possuindo então propriedades iônicas. Assim, é possível a adsorção do metal por mecanismos de troca iônica. Os mecanismos de adsorção de metais em quitina e em quitosana têm sido amplamente estudados e muitas propostas têm sido feitas, dentre elas: o mecanismo de coordenação através dos grupos amino e grupos hidroxila vizinhos, atração eletrostática em meio ácido e troca iônica entre os prótons dos grupos amino ou entre os contra íons. A interação física tem pequena importância para os polissacarídeos, principalmente aqueles reticulados, porque geralmente possuem pequena área superficial (Varna et al., 2004). O pH é um parâmetro que afeta muito um estudo de adsorção e, conseqüentemente, a especiação de um íon metálico. A variação do pH de uma solução pode gerar mecanismos de coordenação ou mecanismos de interação eletrostática. Tratando-se de um polissacarídeo modificado, o mecanismo irá depender também das propriedades dos grupos químicos adicionados em sua estrutura (Varna et al., 2004).

Para os materiais reticulados, os seguintes processos químicos podem estar envolvidos, ao mesmo tempo, na adsorção: Adsorção física na estrutura do composto e a adsorção química através de ligação de hidrogênio, interações ácido-base, complexação e troca iônica (Delval et al., 2002 e 2003). Para os estudos de adsorção, a eficiência e a seletividade de um material reticulado estão relacionadas à sua rede química. Por exemplo, os materiais que contêm as ciclodextrinas têm o mecanismo de adsorção atribuído ao complexo formado entre o adsorvato e a molécula de ciclodextrina por meio de interações conhecidas como hospedeiro-convidado. A maioria dos trabalhos envolvendo os estudos de adsorção de poluentes em materiais híbridos tem sido focada apenas no desempenho de adsorção e não no mecanismo. Esse fato está relacionado à maior complexidade dos materiais híbridos, porque não só o polissacarídeo tem influência nos estudos, mas também a matriz.

Muitos estudos demonstram interações específicas entre adsorvente e adsorvatos (Wasikiewicz et al., 2005). Um material híbrido formado entre um composto orgânico de função amina com a ciclodextrina pode ser utilizado como adsorvente para poluentes. Neste caso, o mecanismo de adsorção é regido pela formação do complexo entre a molécula da ciclodextrina e o poluente (Crini and Morcellet 2002). Os processos que podem estar envolvidos ainda na formação deste complexo são as interações químicas ácido-base, troca iônica e ligações de hidrogênio. Os autores mostraram ainda que esta adsorção é fortemente influenciada pelo pH da solução, sendo assim, a natureza das ligações dependem da extensão das interações ácido-base. Levando em consideração que as interações ácido-base são fracas, formam-se apenas ligações de hidrogênio entre a ciclodextrina e o poluente. Por outro lado, para interações ácido-base fortes, as interações podem mudar gradualmente para complexação química.

1.4. Estudos de adsorção utilizando polissacarídeos

Como vimos, os parâmetros de adsorção são controlados pelas características físicas e químicas dos adsorventes e pelas propriedades do adsorvato. Para avaliar o perfil de adsorção, as principais características dos adsorventes são: a sua estrutura química tais como a porosidade, a área superficial e o tamanho das partículas, a variedade na sua estrutura química e dos grupos funcionais e os diferentes valores de pKa, polaridade, funcionalidade e massa molecular. Finalmente, as principais características da solução são: a variação do pH, da força iônica, da temperatura e da concentração do adsorvato.

A quitosana modificada é amplamente utilizada como adsorvente. Este polissacarídeo reticulado com glutaraldeído e epicloridrina, por exemplo, tem sido utilizada nos estudos de adsorção de corante reativo 189 (Chiou et al., 2004), e Cu^{2+} (Wan Ngah et al., 2002), respectivamente. Ainda, quitosana reticulada com glutaraldeído foi usada como um adsorvente efetivo para a remoção de paládio a partir de soluções diluídas (Ruiz et al., 2000) e para a adsorção de metais pesados (Juang and Shao 2002), podendo ser utilizada como um efetivo adsorvente de arsênio (Dambies et al., 2002), molibdênio (Guibal et al., 1999), vanádio (Guibal et al., 1998), platina (Delval et al., 2002), paládio (Guibal et al., 2002), ósmio e irídio (Ruiz et al., 2000) e ouro (Arrascue et al., 2003), além de poder ser recuperada para usos posteriores. Em outros trabalhos, membranas de quitosana reticulada com glutaraldeído foram aplicadas para estudos da difusão de íons metálicos. Os resultados foram comparados com aqueles obtidos a partir do uso de membranas de celulose. Como conclusão, as membranas de quitosana podem ser utilizadas como bons adsorventes para a proteção contra poluição ambiental (Krajewsja 2001). Resinas do complexo quitosana-tripolifosfato em formas esféricas foram utilizadas para a remoção de Cu^{2+} com excelente desempenho (Lee et al., 2001).

Um dos principais polissacarídeos utilizados em processos de descontaminação de efluentes industriais é a quitosana. Porém, para propor métodos alternativos para os estudos os carboidratos amido e ciclodextrinas vêm sendo estudados com maior frequência. Por exemplo, Zhang e Chen ([Zhang and Chen 2002](#)) propuseram que a reticulação do amido com posterior implantação de grupos amino em sua estrutura pela reação de polimerização com di-metil-amino-etil metacrilato, pode ser utilizada para a remoção de Pb^{2+} e Cu^{2+} a partir de efluentes industriais. Por outro lado, para a remoção de Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} foi proposto amido reticulado com $POCl_3$ e carboximetilado ([Kim e Lim 1999](#)). Amidos reticulados com epicloridrina foram propostos para a remoção e recuperação de alguns poluentes orgânicos a partir de soluções aquosas utilizando colunas empacotadas ([Delval et al., 2000](#)). Em outros dois trabalhos foi proposto amido reticulado, em que grupos amino-terciários adicionados na estrutura do amido foram utilizados para reação de reticulação com epicloridrina na presença de NH_4OH . Este material foi eficiente para a remoção de corantes têxteis a partir de efluentes industriais ([Delval et al., 2002](#)).

Géis de ciclodextrinas foram propostos para a remoção de vários compostos aromáticos (cloro e nitro fenóis, derivados de ácido benzóico e corantes) a partir de soluções aquosas ([Crini 2005](#)). Em outro trabalho, géis de ciclodextrinas-carboximetilcelulose foram propostos para uma eficiente extração de beta-naftol a partir de soluções aquosas. Nesse trabalho foi utilizado o 2-hidroxietil-3-metacrilox-propil-beta-ciclodextrina como monômero para a síntese do material ([Janus et al., 2003](#)). Ciclodextrinas copolimerizadas com epicloridrina foram sintetizadas para a aplicação na extração em fase sólida de traço de compostos aromáticos. Nesse processo, a eficiência é excelente, com recuperação de 90 a 100% dos compostos aromáticos ([Yu et al., 2003](#)). Para alto grau de reticulação, pode-se utilizar este material também na remoção de bis-

fenol A. O método envolve a agitação constante de 5 mg mL⁻¹ do copolímero em uma solução de 0,2 mmol de bis-fenol-A por 2 horas. A percentagem de remoção do bis-fenol A foi aproximadamente de 100%.

Geralmente, os adsorventes baseados em polissacarídeos como matrizes possuem requisitos importantes para os estudos de remoção de poluentes (Yan e Bai 2005). Dentre estes requisitos estão: a eficiência na remoção de uma variedade de poluentes inorgânicos ou orgânicos, altas taxas de adsorção e importante seletividade para diferentes concentrações. Muitos polissacarídeos possuem tipo granular de grande área superficial, altas resistência física e podem ser regenerados sempre que requerido. Além disso, são aplicáveis para um amplo número de efluentes e possuem baixo custo de processamento (Crini 2005).

Os adsorventes baseados em polissacarídeos são de baixo custo e, ao mesmo tempo, apresentam grande segurança na aplicação porque podem ser obtidos de fontes naturais, diferentes da maioria dos polímeros comerciais ou resinas de troca iônica. Estes são derivadas de materiais processados em laboratório e que na maioria das vezes não é seguro para a aplicação no meio ambiente (Paulino et al., 2006_{a,b}). O grande interesse industrial do uso de biosorventes é justamente o baixo custo do seu processamento e a sua atoxicidade. O baixo custo é devido à facilidade de operação e manipulação destes materiais, pois são, geralmente, de fácil reticulação. Para se produzir, por exemplo, um adsorvente híbrido, a quantidade de polissacarídeos utilizados é baixa e a eficiência do processo é excelente. Por outro lado, o carvão ativado e as resinas sintéticas são caros, e para algumas situações, podem tornar-se inviáveis (Gotoh et al., 2004). A versatilidade dos adsorventes baseados em polissacarídeos permite que eles sejam utilizados na forma “*in natura*” como na forma de materiais modificados. Como já mencionado, as formas mais comuns são: materiais reticulados, géis, esponjas, cápsulas, filmes, membranas ou

fibras. Estes materiais possuem uma variedade de grupos químicos disponíveis em suas estruturas. Com isso, possuem diversas propriedades químicas e físicas podendo ser aplicados para diferentes sistemas (Gotoh et al., 2004). O uso destes materiais como adsorventes pode ser controlado por processos analíticos. Diferentes métodos analíticos incluindo os banhos de adsorção, as colunas empacotadas e os testes em reatores são os mais convencionalmente utilizados (Paulino et al., 2007_a, 2008). Adsorventes baseados em polissacarídeos de origem natural possuem excelentes capacidades de adsorção para diferentes tipos de poluentes. Um dos mais promissores polissacarídeos de origem natural, a quitosana, é um biosorvente mais seletivo do que as resinas tradicionais (Crini 2005). Com os grupos funcionais repetitivos nas suas unidades, esse biopolímero tem excelentes propriedades de adsorção para uma variedade de poluentes incluindo os corantes, metais pesados e compostos aromáticos.

Materiais reticulados como as ciclodextrinas possuem caráter anfifílico, ou seja, possuem grupos hidrofílicos e hidrofóbicos, os quais podem facilitar a difusão de um poluente após contato com a água ou também ser eficiente para a interação com um poluente não-polar. Pelo contrário, as resinas sintéticas possuem pouca interação em contato com a água e precisam ser modificadas para melhorar as propriedades hidrofílicas. Já o carvão ativado não é tão bom adsorvente para algumas substâncias hidrofílicas (Crini 2005).

Para a aplicação de um polissacarídeo na forma “*in natura*” é necessário considerar alguns parâmetros que influenciam extremamente a sua aplicação nos estudos de adsorção. As propriedades de adsorção de um adsorvente dependem das fontes das quais o polissacarídeo fez parte. A capacidade de adsorção da quitina e da quitosana, por exemplo, dependem da origem do polissacarídeo, do grau de acetilação, da massa molecular, das propriedades de cristalinidade, da afinidade pela água, percentagem de

grupos amino e amido nas suas estruturas (Simionato et al., 2006; Paulino et al., 2006_a). Estes parâmetros podem ser controlados durante o processo de obtenção do material (Kurita 2001). Muitas vezes, a dificuldade de controlar estes parâmetros são fatores que impedem o uso de biosorventes em escala industrial. Outro fator que influencia na aplicação de polissacarídeos na forma “*in natura*” é que cada tipo de poluente tem suas propriedades particulares e necessita de um adsorvente específico. A quitosana, por exemplo, possui alta afinidade para metais pesados, porém baixa afinidade para corantes básicos. Por isso, muitas vezes é necessária a reticulação do material para conferir a ele propriedades diferentes das originais a fim de ser aplicado na remoção de espécies básicas como alguns corantes (Chao et a., 2004). Outro exemplo é a ciclodextrina, a qual possui uma excelente capacidade de adsorção para compostos orgânicos, porém baixa capacidade de adsorção para metais pesados. Sendo assim, a escolha do adsorvente apropriado depende da natureza do poluente. Levando em conta a implantação de novos grupos químicos na estrutura de biopolímeros, a capacidade de adsorção dependerá do grau de implantação destes grupos bem como das suas propriedades. No caso de quitosana, o melhor método para a remoção de metais é inserir em sua estrutura grupos que tenham afinidade pelo metal a ser estudado. Outros fatores que influenciam as propriedades de adsorção de um material são as suas propriedades físico-químicas, tais como porosidade, área superficial específica e tamanho de partículas. Geralmente, os polissacarídeos não possuem alta porosidade e seus derivados possuem baixa área superficial. Quitosana, por exemplo, possui, em geral, área superficial variando de 2 a 30 m² g⁻¹. Por outro lado, polissacarídeos modificados como a quitosana reticulada com glutaraldeído, géis de epícloridrina-ciclodextrina e epícloridrina-amido podem ter área superficial de 60, 213 e 350 m² g⁻¹, respectivamente. A maioria dos carvões ativados tem área superficial na ordem de 800-1500 m² g⁻¹ (Fan et al., 2003). Neste sentido, alguns

trabalhos têm sido desenvolvidos para melhorar as propriedades físicas e químicas de quitosana. [Mi et al., 2003](#) propuseram a preparação de quitosana porosa pelo método de separação de fases líquido-líquido. O tamanho de partícula é outro parâmetro que influencia nos estudos de adsorção. Em geral, a capacidade de adsorção varia com o tamanho da partícula ([Delval et al., 2003](#)). A influência deste parâmetro depende ainda de fatores como a estrutura química dos poluentes e das características do biopolímero tais como a cristalinidade, a rigidez da rede polimérica e o grau de reticulação ([Ruiz et al., 2000](#)).

O perfil de adsorção depende fortemente do pH do meio. Este parâmetro é um importante fator, principalmente porque a maioria dos poluentes são eletrólitos fracos. Em meio ácido, os grupos amino presentes na quitosana estarão protonados gerando uma repulsão eletrostática entre os cátions metálicos. Este fenômeno induz uma competição entre os prótons e os cátions metálicos pelo sítio ativo diminuindo a capacidade de adsorção da quitosana por metais. Amido contendo grupos amino-terciários em sua estrutura possui baixa eficiência de adsorção em baixo pH ([Crini 2005](#)). Além disto, outros parâmetros devem ser levados em consideração para os diferentes mecanismos de adsorção. Por exemplo, sistemas de corantes com aditivos como sais, surfactantes, dentre outros, influenciam fortemente no processo porque o biopolímero pode interagir preferencialmente com estas moléculas. Contudo, os maiores desafios encontrados para estudos de adsorção utilizando polissacarídeos como adsorventes são, simultaneamente, os efeitos de superfície e os efeitos de pH do meio.

Os estudos de adsorção dependem de vários parâmetros. Portanto, é difícil definir quais adsorventes são melhores. É preciso uma análise detalhada do sistema, tipos de poluentes presentes, características do efluente e da água, tipos de sistema a ser utilizado (método em banho, coluna ou reatores), dentre outros, para se definir qual

material e como melhor utilizá-lo. A partir de alguns dados da literatura é possível dizer que adsorventes baseados em polissacarídeos naturais ou modificados podem ser bons materiais para o tratamento de efluentes industriais contaminados com poluentes, inorgânicos ou orgânicos (Crini 2005). Pode-se certamente dizer que os materiais modificados baseados em polissacarídeos, ou os próprios polissacarídeos “*in natura*”, podem ser bons adsorventes tanto quanto os materiais conhecidos como “adsorventes de baixo custo”. Estes adsorventes de baixo custo são, em geral, cascas de árvore, lodos, argila, zeólitas, crisálida do bicho da seda, dentre outros (Paulino et al., 2007_a).

1.5. Regeneração do adsorvente

A natureza das interações que ocorrem no processo de adsorção é extremamente importante para se definir o processo de regeneração do adsorvente e da recuperação dos adsorvatos (fenômeno de desorção). Geralmente, um processo de desorção recupera o adsorvente e o adsorvato em condições muito próximas das originais. A estabilidade dos adsorventes, bem como a reprodutibilidade do processo de adsorção são fatores importantes para o reuso dos materiais. Infelizmente, muitos estudos de adsorção baseados em polissacarídeos como adsorventes não tem especificado estes parâmetros para que seja aplicada a regeneração dos materiais. Crini (2003) demonstrou, utilizando estudos de desorção, que após a regeneração dos polímeros baseados em ciclodextrinas pode-se obter excelente reprodutibilidade das propriedades de adsorção originais. O poluente e a ciclodextrina produziram interações hidrofóbicas. Sendo assim, solventes orgânicos serão eficientes na recuperação do adsorvente. Como resultado, lavagens do adsorvente com etanol foi facilmente conduzida para a recuperação da ciclodextrina. As capacidades de adsorção da ciclodextrina não mudaram após a sua regeneração. Isto mostra a reprodutibilidade do material e a estabilidade química dos retículos formados. Delval et al., 2003 mostrou que amidos reticulados foram mais facilmente regenerados

utilizando extração por solvente com etanol do que com a água e que a capacidade de adsorção após a regeneração permaneceu constante. Os resultados obtidos por [Kim e Lim 1999](#), mostraram que derivados de amidos reticulados podem ser facilmente regenerados por lavagens ácidas. Quitosana reticulada pode ser facilmente regenerada usando soluções de EDTA que é um poderoso agente complexante para metais pesados ([Wan Ngah et al., 2002](#)). Para a adsorção em quitosana, os poluentes têm melhor resultado de interação em pH próximo do neutro. Devido a isto, para pH mais ácidos, o polissacarídeo é facilmente regenerado. A variação do pH de uma solução produz diferentes mecanismos de adsorção porque a complexação ou a interação química são extremamente sensíveis ao pH. Sílica modificada foi utilizada como adsorvente para compostos fenólicos e regenerada após alguns ciclos com metanol ([Phan et al., 2002](#)).

A estabilidade de um material frente a diversas regenerações depende de como ele foi preparado, ou seja, se ocorreu reação de adição de um composto na rede do outro ou se ocorreu apenas a formação de um filme de um material sobre a superfície do outro. Neste caso, o fator predominante é o tipo de ligação covalente formada. Além da estabilidade encontrada para alguns materiais, podem surgir alguns problemas, principalmente na preparação de sílicas. Quando é utilizado um método para a formação de um filme, a estabilidade depende das forças de interação entre o polímero e a superfície da sílica. Para aumentar a estabilidade e evitar a desorção do polímero, vários pesquisadores propuseram a reação de reticulação após a formação do filme. [Phan et al., 2000](#) mostraram que, para iguais quantidades de ciclodextrinas, filmes são melhores do que reações de adição dos grupos na matriz.

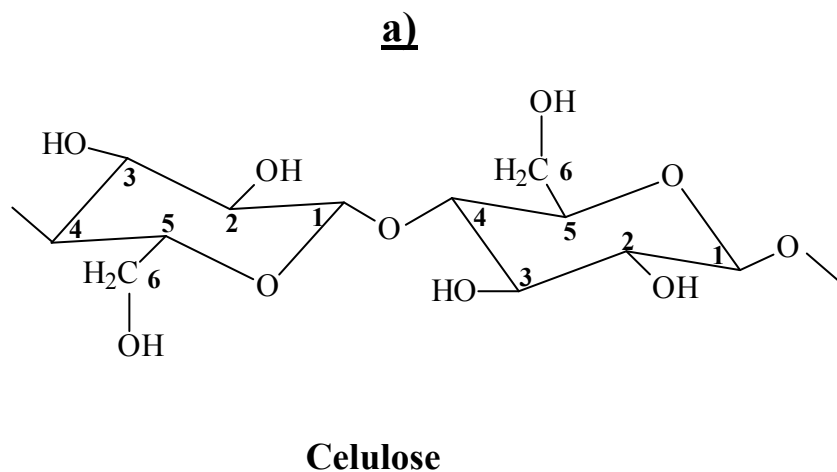
1.6. Os materiais adsorventes desenvolvidos nessa Tese

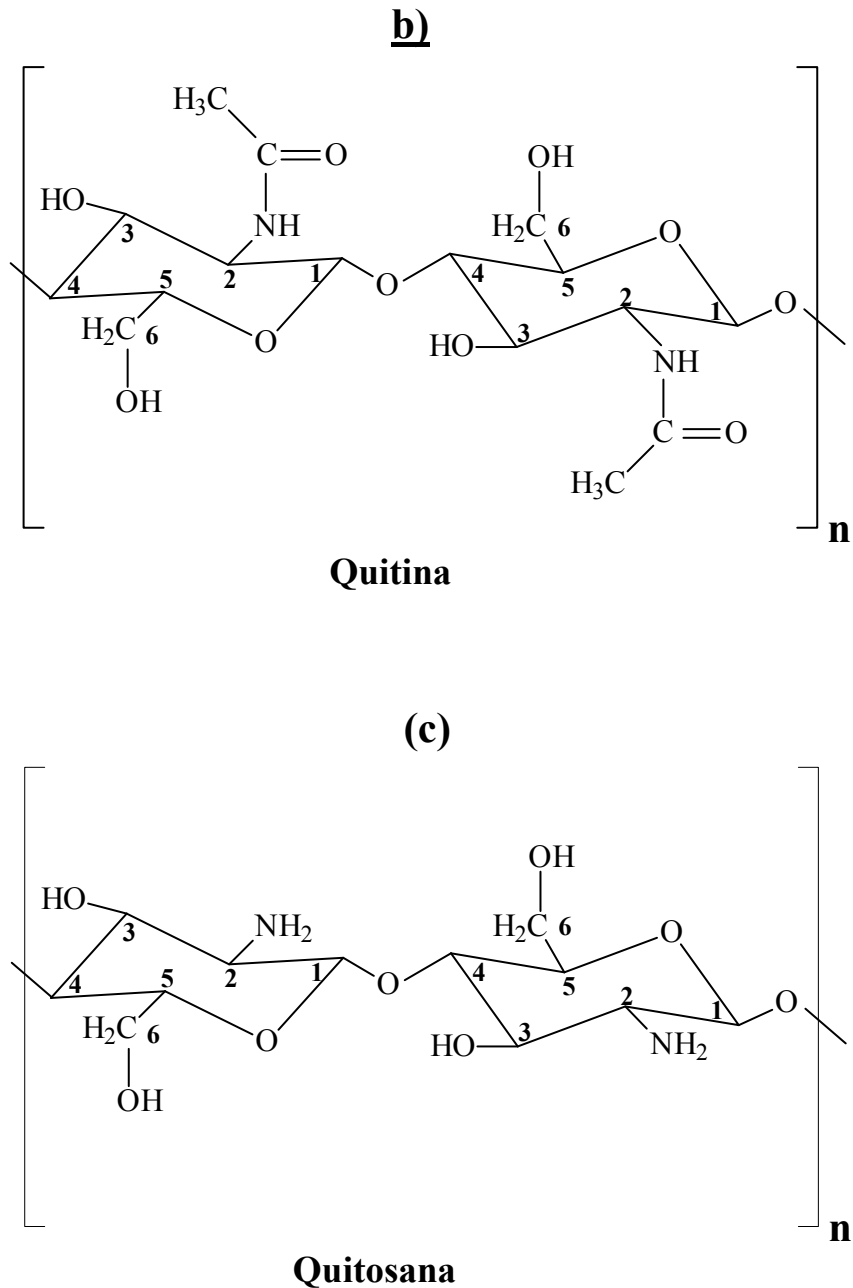
Adsorventes baseados em polissacarídeos na forma “*in natura*” ou quimicamente modificados são excelentes adsorventes para compostos orgânicos e inorgânicos

dependendo das características específicas de cada um deles. Além disso, adsorventes de baixo custo de origem natural são alternativas para o tratamento de água e efluentes industriais. Alguns desses adsorventes tais como casca de árvores, argila, crisálidas, dentre outros, podem ser amplamente utilizados porque são baratos, atóxicos e biodegradáveis. Veremos, no transcorrer desta Tese, algumas alternativas para o tratamento de águas e efluentes industriais utilizando a crisálida do bicho da seda como adsorvente natural de baixo custo, a quitina extraída da crisálida do bicho da seda e o seu derivado, a quitosana. Por fim, os hidrogéis constituídos de goma arábica modificada. Além disso, são mostradas as caracterizações da quitina, obtida a partir da crisálida do bicho da seda, e do derivado, a quitosana. Nesse caso, a crisálida do bicho da seda se constituiu como uma fonte alternativa e interessante para a produção destes polissacarídeos.

2.1. Introdução

A quitina [copolímero de β -(1 \rightarrow 4)-N-acetil-D-glucosamina] é um polissacarídeo de origem natural encontrada em abundância nas carapaças de crustáceos e na crisálida do bicho da seda (Paulino et al., 2006a). Os insetos e alguns fungos são fontes alternativas para a obtenção da quitina (CT), porém, pouco exploradas devido ao baixo rendimento nas extrações. A função principal desse biopolímero é manter a estrutura animal (Kumar e Majeti, 2000; Simionato et al., 2006). Estruturalmente, a CT é semelhante à celulose, diferenciando-se pela troca da hidroxila do carbono-2 por um grupo amida conforme observado nas Figuras 2.1a-b. A quitosana [copolímero de β -(1 \rightarrow 4)-D-glucosamina] (CS) é um polissacarídeo derivado da CT. Ambos, CT e CS, são biodegradáveis e não tóxicos (Singh e Ray, 1994; Kumar e Majeti, 2000). A estrutura da unidade repetitiva da CS pode ser observada na Figura 2.1c.





Figuras 2.1a-c – Estrutura da celulose (a), da CT (b) e da CS (c).

A CT e CS vêm despertando bastante interesse de cientistas e tecnólogos, que têm descoberto diversas aplicações para ambos, especialmente na área biomédica (Hirano et al., 1990). Muitas das aplicações se baseiam no caráter básico, atribuído à presença do grupamento amino na unidade repetitiva da CS e na biodegradabilidade da CT.

As propriedades físicas e químicas da CT e de seus derivados N-desacetilados são muito diferentes. A CS comercial, por exemplo, possui geralmente grau de desacetilação (GD) variando de 70 a 95%, e massa molar (MM) na faixa de 1.0×10^4 a 1.0×10^6 g mol⁻¹. Como muitas propriedades destes polissacarídeos estão intimamente relacionadas a estes dois parâmetros, GD e MM, (Mima et al., 1983; Domard, 1987), torna-se imprescindível a determinação dos mesmos. O conhecimento preciso dos teores de grupos N-desacetilados e, conseqüentemente, de grupos NH₂, é importante para caracterizar o processo de desacetilação da CT, assim como a modificação química relacionada ao processo. Usualmente, a CS é preparada utilizando-se soluções extremamente concentradas de hidróxido de sódio (40 a 50%), o que costuma promover reações de degradação do polímero. Porém, o uso de boroidreto de sódio (NaBH₄) na solução de hidróxido de sódio (NaOH) pode minimizar esse efeito (Zhang et al., 2000).

Na reação de hidrólise pode haver a remoção parcial ou total dos grupos acetila da CT, gerando grupos amino primários e resultando em uma mistura de polímeros de diferentes tamanhos (Ottfy et al., 1996). A distribuição da MM, ou seja, a polidispersão (PD) é influenciada por vários parâmetros, tais como: tempo, temperatura, concentração e condições atmosféricas empregadas na reação de N-desacetilação. Assim, as amostras de CS podem ter características diferentes em relação a CT quanto ao GD, viscosidade e massa molar e sua distribuição, que irão influenciar no desempenho final do polímero (Chen e Hwa, 1996). Alguns estudos foram conduzidos de forma a observar a influência das condições reacionais durante as modificações da CT. Os parâmetros investigados na obtenção de CS com alto GD foram: temperatura (Chen et al., 1994), concentração da base e número de etapas da reação (Dung et al., 1994). A reação inversa, ou seja, a reação de acetilação tem sido usada para obtenção de amostras de CS com grau de acetilação (GAc) em torno de 50%, e que ainda apresentam solubilidade em água (Yomota et al., 1993;

Synowiecki e Al-Khateeb, 2003). Na presença de soluções aquosas diluídas de ácidos, especialmente ácido acético diluído, a CS comporta-se como um polieletrólito, com o surgimento de interações repulsivas eletrostáticas entre os grupos amino ionizados ao longo da cadeia polimérica (Domard et al., 1997; Meyers e No, 2000). Assim, para caracterizar o comportamento desse polímero em solução é importante selecionar o sistema de solvente mais apropriado, de forma a eliminar os efeitos iônicos (Rinaudo et al., 1993).

A CT e a CS são biologicamente sintetizadas em um total de aproximadamente um bilhão de toneladas anualmente. Sendo biodegradadas, através do “ciclo da quitina” ilustrado no Esquema 2.1, não há acúmulo excessivo na natureza. As enzimas hidrolíticas envolvidas nesse processo [lisoenzima, quitinase, quitina desacetilase e quitosanase] estão largamente distribuídas nos tecidos e fluidos corporais de animais e plantas, e também no solo.

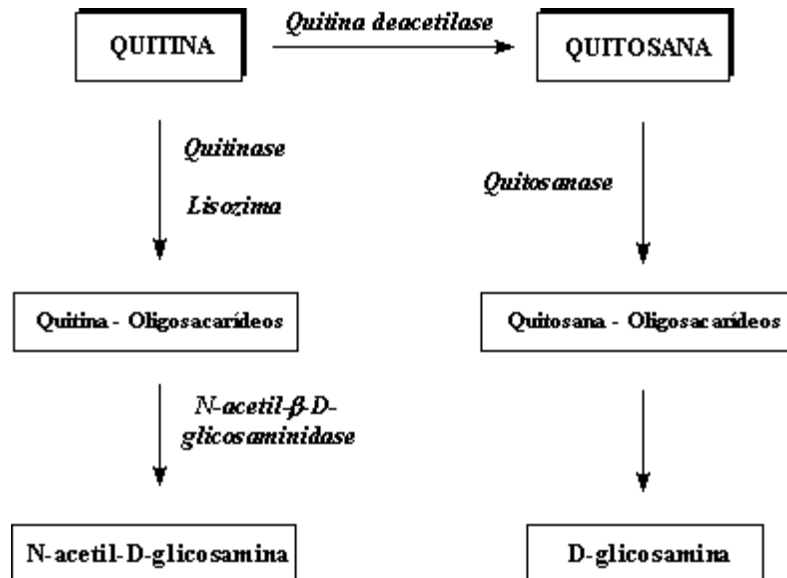
A estimativa mundial para a produção industrial de CT a partir de carapaças de crustáceos é de 50.000 ton/ano. A disponibilidade mundial de CT é estimada em mais de 39.000 ton/ano, a partir de carapaças de crustáceos. Somente a produção de crustáceos nos Estados Unidos (150.000 ton. de camarão/ano, 25.000 ton. de lagosta/ano e 85.000 ton. de caranguejo/ano) é capaz de fornecer matéria-prima para a produção de aproximadamente 15.000 ton/ano de CT. Essa estimativa não inclui o Krill (o maior subproduto da indústria pesqueira), que tem potencial para fornecer 56.000 ton/ano. O krill é a fonte convencional de alimentação para as baleias. Porém, com a matança indiscriminada dessas, e conseqüentemente, o aumento da população do Krill, esse crustáceo torna-se uma excelente alternativa para a produção de proteínas e de CT. No Brasil, não existem dados sobre a produção de carapaças de crustáceos como resíduo da indústria pesqueira. Dependendo do método de extração da CT pode-se também recuperar a proteína (4% em

termos de peso seco) e também a astaxantina, carotenóide que dá a tonalidade rosa aos crustáceos (Teng et al., 2001).

Do ponto de vista econômico, a principal fonte de CS é através da CT. Para se produzir 1 kg de CS com GD de 70%, a partir de casca de camarão, são necessários 6,3 kg de ácido clorídrico (HCl), 1,8 kg de NaOH e aproximadamente 1400 L de água. O rendimento da CT é de aproximadamente 1,4 % do peso de insetos, 10-15 % em termos de resíduo seco de cascas de crustáceos e de 6-10 % das crisálidas do bicho da seda (Kumar e Majeti, 2000; Paulino et al., 2006_a). A CT e a CS são produzidas comercialmente na Índia, Japão, Polônia, Noruega, Austrália e China. O preço da CS depende de vários fatores relacionados com as características físico-químicas do material bem como da aplicação final. A desacetilação microbiológica, utilizando enzimas específicas ou microrganismos, representa uma opção de produção industrial de CS. Na Tabela 2.1 estão ilustradas as principais fontes naturais de CT e de CS atualmente existentes e no Esquema 2.1 é mostrado um ciclo de degradação natural da CT (Craveiro et al., 1999).

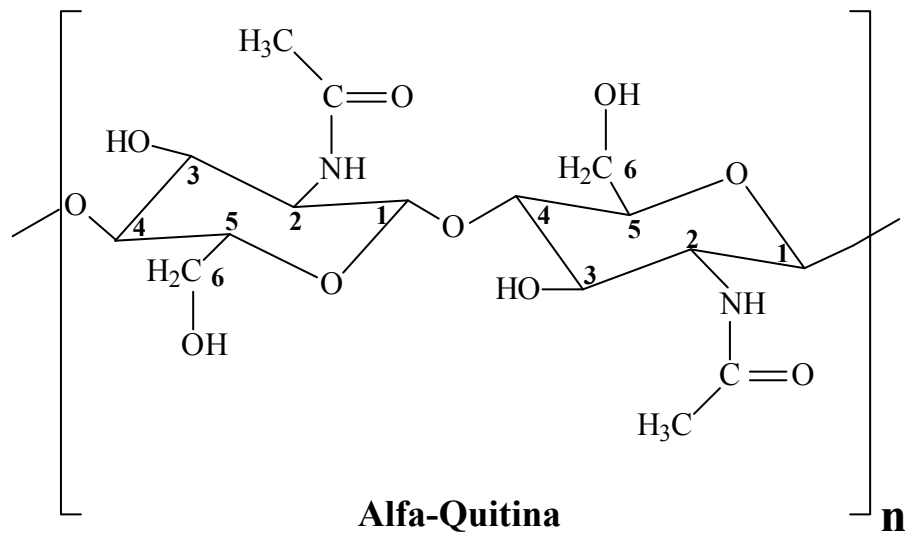
Tabela 2.1 – Fontes naturais de CT e CS

Animais Marinhos	Insetos	Microorganismos
<i>Anelídeos</i>	<i>Escorpiões</i>	<i>Algas verdes</i>
<i>Moluscos</i>	<i>Aranhas</i>	<i>Leveduras</i>
<i>Celenterados</i>	<i>Formigas</i>	<i>Fungos</i>
<i>Lagosta</i>	<i>Besouros</i>	<i>Esporos</i>
<i>Camarão</i>	<i>Crisálidas</i>	<i>Algas Marrons</i>
<i>Caranguejo</i>		
<i>Krill</i>		
<i>Lulas</i>		

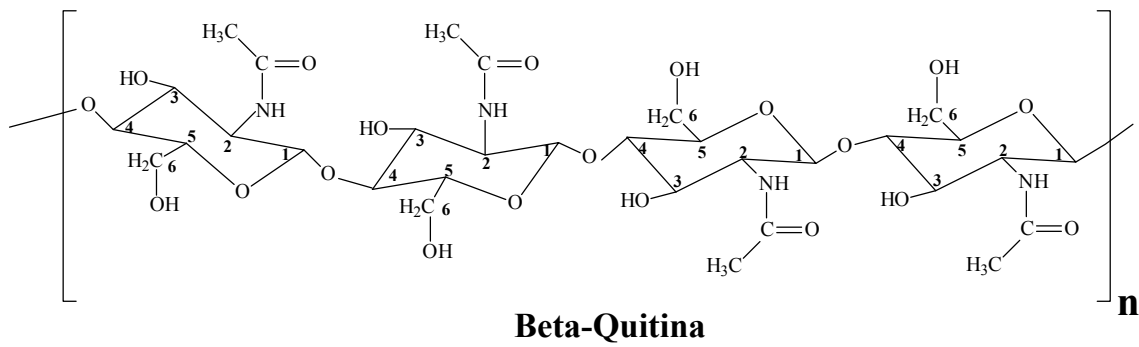
**Esquema 2.1** – Ciclo da degradação da CT

Dependendo da fonte, a CT pode ser obtida nas formas α -CT, β -CT ou γ -CT como ilustrado nas Figuras 2.2a-c. A forma α -CT é a mais abundante e está presente em grandes quantidades nas carapaças de crustáceos (caranguejos, camarão, lagostas, dentre outros) podendo ser encontrada também em outras espécies como em insetos e em fungos. A forma β -CT, por sua vez, é muito rara não tendo registros da sua extração a partir de insetos, crisálidas, crustáceos ou fungos. No entanto, a forma β -CT está presente em lulas. A forma γ -CT pode ser encontrada em casulos de insetos assim como a α -CT (Paulino et al., 2006a). As formas α -CT, β -CT e γ -CT são identificadas pelas posições dos grupos acetil presentes na sua estrutura. Quando os grupos acetil estão em lados opostos na molécula alternando a posição a cada unidade repetitiva, constitui-se de α -CT (Figura 2.2a). Quando dois grupos acetil consecutivos estão do mesmo lado, mas o lado onde a seqüência aparece é alternado a cada duas unidades, constitui-se de β -CT (Figura 2.2b). Quando tem dois grupos acetil do mesmo lado seguido de outro grupo acetil do lado oposto da molécula, e tal seqüência se repete na molécula, tem-se a forma γ -CT (Figura 2.2c).

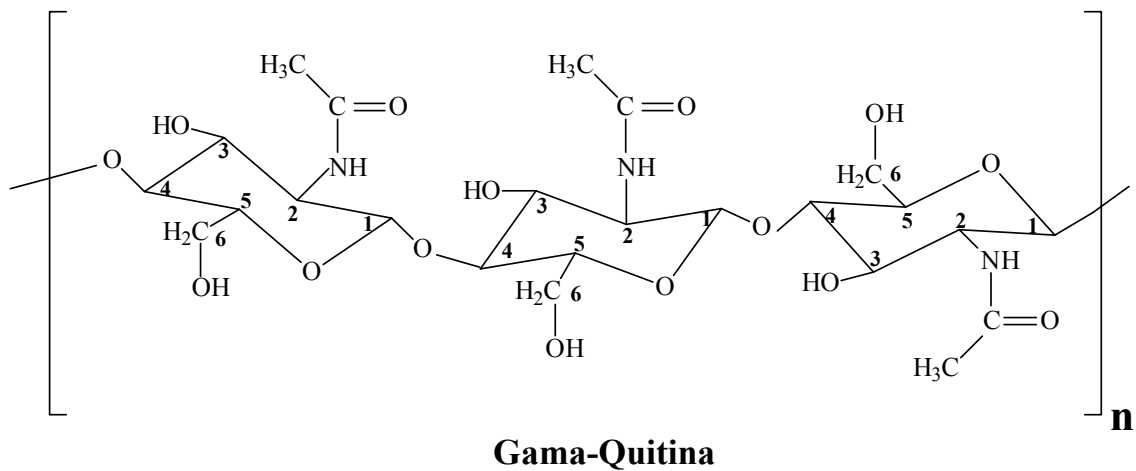
a)



b)



c)



Figuras 2.2a-c – Estrutura das diferentes formas da CT encontrada na natureza. α -CT (a), β -CT (b) e γ -CT (c).

2.1.1. Aplicações para a CT e para a CS

Estudos na área ambiental envolvendo CT e CS têm mostrado que suas principais aplicações estão associadas a sistemas de tratamento de água, efluentes de indústrias alimentícias (laticínios, frigorífico, aves, beneficiamento de pescados e processamento de ovos) e na recuperação de proteínas. Os resíduos secos resultantes da precipitação do efluente e da CS, por exemplo, podem conter 34-72 % de proteína e 36-58 % de gordura (Meyers e No, 2000). Outras aplicações da CS estão associadas à remoção de metais pesados, ácidos e corantes em sistemas de tratamento de efluentes de indústrias têxteis (Synowiecki e Al-Khateeb, 2003), remoção de Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} e Fe^{3+} de águas naturais e efluentes industriais (Simionato et al., 2006; Paulino et al., 2007_a; Paulino et al., 2008).

A CS apresenta propriedades biológicas tais como baixa toxicidade (DL_{50} de 16 g kg^{-1} , v.o, estudos *in vivo*, utilizando camundongos), biodegradabilidade, alergenicidade, anticoagulante, antifúngica e antimicrobiana. Estas propriedades têm atraído grande atenção de muitos pesquisadores na área de biomateriais e produtos farmacêuticos (Illum, 1998). Apesar de muitos estudos empregando a CS na formulação de produtos farmacêuticos (comprimidos, cápsulas, filmes, adesivos), poucos medicamentos à base deste biopolímero estão registrados no “US Food and Drug Administration” (FDA), e um destes é o Tegaserb®, fabricado pela 3M, um produto empregado na cicatrização. Também existem alguns produtos para uso veterinário como o Chitopak TMC e Chitofine TMS, da Sunfive Inc. (Japão), que são produtos para a cicatrização de feridas.

Muitos estudos estão sendo desenvolvidos para a aplicação da CS na preparação de biomateriais que podem ser utilizados como suporte na liberação controlada de fármacos (Synowiecki e Al-Khateeb, 2003). Além disso, estão sendo estudadas sínteses de novos biomateriais empregando o alginato e a galactomanana e a N-carboximetilquitosana,

derivado da CS (Delben e Muzzarelli, 1989), como uma substância para revestimento de comprimidos, uma vez que este biopolímero tem a propriedade de formar filmes em meio aquoso.

2.2. Materiais e Métodos

2.2.1. Extração de CT a partir da crisálida do bicho da seda (BM) por dois métodos

Existem na literatura métodos propostos para a extração e caracterização de quitina a partir de fontes tais como os crustáceos, alguns tipos de insetos e fungos (Acosta et al., 1996). Porém, na extração da quitina a partir da crisálida do bicho da seda, foi utilizado um procedimento previamente determinado para crustáceos com algumas modificações. Nesse caso, o mais comum é aquele que utiliza um reator de teflon fechado. Tendo em vista a dificuldade de adaptação desse sistema para escala industrial (piloto), utilizaram-se os dois procedimentos, um em sistema aberto sem reator de teflon e o outro em reator de teflon fechado, a fim de comparar a eficiência de cada um deles.

Método 1a - As amostras de BM foram recolhidas na Cocamar (Cooperativa dos Cafeicultores e Agriculturistas de Maringá), e após a secagem em liofilizador (Liofilizador, Martin Christ, Freeze Dryer, Alpha 1-2/LD), triturou-se em um triturador automático de faca. Pesou-se uma massa específica da BM triturada e realizou-se um tratamento com HCl 1,0 mol L⁻¹, na proporção de 1:15 massa/volume por 20 min e a 100 °C em reator de teflon fechado. Nesse procedimento foi possível a eliminação de compostos orgânicos como o catecol e minerais como Ca, Mg e K. Filtrou-se a amostra e realizou-se um segundo tratamento no sólido remanescente utilizando NaOH 1,0 mol L⁻¹ na proporção de 1:10 massa/volume por 24 h e a 80 °C em reator fechado, de teflon, para a eliminação de proteínas. Filtrou-se a quente, e em seguida deixou-se em refluxo com solução de carbonato de sódio (Na₂CO₃) 0,4% (m/v) na proporção de 1:10 massa/volume por 20 h para a eliminação completa das proteínas. Após a filtragem, foram realizadas várias

lavagens utilizando água destilada, retirando assim, o excesso de base para posterior caracterização por FTIR, RMN ^{13}C /RMN ^1H , MEV e Difração de Raios-X. Além disso, calculou-se o rendimento do processo.

Método 2a – As amostras de BM foram recolhidas na Cocamar (Maringá-PR), e após a secagem em liofilizador, triturou-se em um triturador automático de faca. A desmineralização foi realizada utilizando HCl 1,0 mol L $^{-1}$, na proporção de 1:15 massa/volume por 1 h com agitação constante, à 90 °C e em reator aberto. Filtrou-se a vácuo e a remoção de proteínas foi realizada em um segundo tratamento com NaOH 1,0 mol L $^{-1}$, na proporção de 1:10 massa/volume por 2 h, à 70 °C, com agitação constante e reator aberto. Filtrou-se a quente, sendo realizadas várias lavagens com água destilada até neutralizar a CT obtida. Realizou-se um terceiro tratamento com hipoclorito de sódio e ácido clorídrico (NaClO/HCl) 12%, (80% NaClO e 20% HCl) em proporção de 1:10 massa/volume e à temperatura ambiente, para branqueamento da CT obtida. O sistema foi mantido em agitação constante por 15 min com posterior filtragem a vácuo e lavagens sucessivas com água destilada até o material sólido atingir o pH = 7,0. Foi realizada a caracterização por FTIR, RMN ^{13}C /RMN ^1H , MEV e difração de raios-X. Além disso, realizou-se os cálculos de rendimento da CT.

2.2.2. Síntese do derivado CS a partir da CT

Método 1b - Pesou-se uma massa da CT obtida no procedimento 1a e realizou-se um tratamento com NaOH/NaBH $_4$ 40% (0.250g NaBH $_4$ para 300mL NaOH 40%) em agitação constante por 4 h a 110 °C. A proporção de CT:NaOH/NaBH $_4$ foi de 1:10 massa/volume. Filtrou-se a vácuo e lavou-se o sólido obtido por várias vezes com água destilada até o material atingir pH = 7,0. Secou a CS obtida em liofilizador para posterior caracterização por FTIR, RMN ^{13}C /RMN ^1H , MEV e difração de raios-X. Além disso, realizaram-se os cálculos de rendimento. A reação de desacetilação está ilustrada na Figura 2.3.

Método 2b - Pesou-se uma massa da CT obtida no procedimento 2a e realizou-se um tratamento com NaOH/NaBH₄ 40% (0.250g NaBH₄ para 300mL NaOH 40%) com agitação constante, em cinco diferentes tempos de reação, na temperatura de 110 °C. A proporção de CT:NaOH/NaBH₄ foi de 1:10 massa/volume. A CT utilizada neste procedimento não foi branqueada. O material resultante da reação de desacetilação foi filtrado e lavado por várias vezes com água destilada até atingir pH = 7,0. Secou-se a CS obtida em liofilizador para posterior caracterização por FTIR, RMN ¹³C/RMN ¹H, MEV e difração de raios-X. Além disso, calculou-se o rendimento da CS para os diferentes graus de desacetilação. A reação para a desacetilação da CT por este método foi realizada nos tempos: 30, 60, 120, 180 e 240 min.

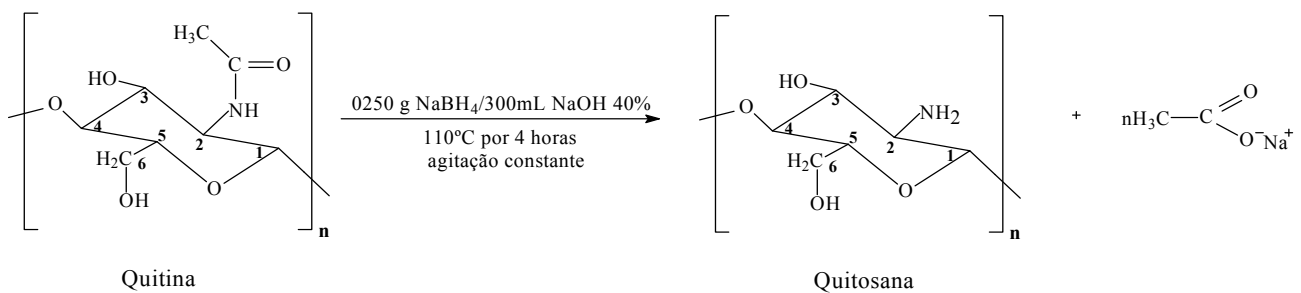


Figura 2.3 – Reação de desacetilação da CT obtida a partir da BM.

2.2.3. Análises por FTIR_{v_{máx}} da CT e da CS

As amostras para análises por FTIR (Bomem Easy MB-100, Nichelson) foram preparadas produzindo pastilhas com KBr na concentração de 1 % (m/m). Para cada espectro foram obtidas 20 corridas com resolução de 4,0 cm⁻¹.

2.2.4. Análises por RMN ¹³C e RMN ¹H da CT e da CS

As condições de operação do espectrômetro RMN (Varian, modelo Mercury Plus 300 Mhz BB) foram: Frequência do próton = 300,0566 MHz, frequência do carbono = 75,4549 MHz, Probe sólidos CP/MAS 7 mm; rotor para sólidos de nitreto de silício 7 mm com tampa de torlon. As análises foram realizadas utilizando como referência o Hexametilbenzeno

(HMB), sinal CH₃ 17,3 ppm. As análises de RMN ¹³C foram realizadas com amostras no estado sólido tanto para CT quanto para a CS. As análises de RMN ¹H foram realizadas diluindo-se a CS em ácido acético deuterado a 1% (v/v).

2.2.5. Análises por difração de raios-X da CT e da CS

Os difratogramas de raios-X para as amostras de CT e CS foram obtidos utilizando um difratômetro de raios-X Bruker AXS D8 Advance 40,0 kV com os parâmetros de 30,0 mA, Cu_{Kα} e radiação em λ 1,54184 Å. Os slits foram: divergência de 1,0 grau, espalhamento de 1,0 grau e receptor de 0,3 mm. O índice de cristalinidade (CrI) foi determinado pela equação 2.1 ilustrada abaixo:

$$\text{CrI} = \left(\frac{I_{020} - I_{\text{am}}}{I_{020}} \right) \times 100 \quad (2.1)$$

na qual I_{020} é a intensidade máxima abaixo de $2\theta = 13^\circ$ e I_{am} é a intensidade da difração na região amorfa em $2\theta = 16^\circ$. Outro índice de cristalinidade pode ser expresso por **CrI₁₁₀** usando a intensidade máxima em $2\theta = 20^\circ$ (Gupta e Ali, 2004).

2.2.6. Microscopia de varredura eletrônica da CT e da CS

As análises por microscopia de varredura eletrônica (MEV) foram realizadas utilizando material particulado. Foi depositada uma fina película de ouro sobre a superfície do material particulado e seco para que esta se tornasse condutora. A amostra foi então conduzida até ao feixe de elétrons do equipamento onde se observou a sua morfologia. Uma amostra de CS foi diluída em ácido acético 1 % formando uma solução muito viscosa. Esta solução foi congelada com nitrogênio líquido a -196°C e liofilizada. A morfologia do biopolímero foi analisada por MEV usando a mesma metodologia anterior.

2.2.7. Grau de desacetilação (GD) para a CS

Os valores do GD para a CT e para a CS foram determinados pelo método de ressonância magnética nuclear para prótons (RMN ^1H) segundo a metodologia de [Zhang et al., 2005](#). Os cálculos foram realizados utilizando a equação 2.2:

$$\% \overline{GD} = \frac{100 \times A_{CH_3}}{\left(\frac{A_{H_2} + A_{CH_2}}{3} \right)} \quad (2.2)$$

na qual **%GD** = grau de desacetilação (em porcentagem), ou seja, é a quantidade de grupamentos acetil removidos da estrutura do biopolímero (em %); **A_{CH₃}** = área do sinal referente aos hidrogênios do grupamento CH₃ do biopolímero; **A_{H₂}** = área do sinal referente aos hidrogênios no carbono 2 do grupo glicosamino.

Para a comparação com os resultados obtidos para o grau de desacetilação dos biopolímeros a partir de RMN ^1H , foram calculados os valores para o grau de desacetilação utilizando FTIR utilizando a equação 2.3 ([Zhang et al., 2005](#)) e grau de acetilação (GAc) por RMN ^{13}C /CPMAS utilizando a equação 2.4 ([Kumar et al., 2004](#)).

$$\% \overline{GD} = \left[\frac{1 - (A_{1650}/A_{3450})}{1,33} \right] \times 100 \quad (2.3)$$

na qual **A₁₆₅₀** é a absorbância do grupo N-H amina e **A₃₄₅₀** é a absorbância dos grupos hidroxila utilizados como referência.

$$\% \text{GAc} = \frac{I_{CH_3}}{(IC_1 + IC_2 + IC_3 + IC_4 + IC_5 + IC_6)/6} \quad (2.4)$$

na qual I_{CH_3} é a intensidade de pico do carbono referente ao grupo CH_3 -acetil, de C_1 a C_6 são as intensidades dos picos do carbono-1 ao carbono-6 obtidos dos espectros de RMN $^{13}\text{C}/\text{MAS}$.

2.2.8. Determinação da Massa Molar da CS por viscosimetria

Utilizando um viscosímetro de Ubbelohd (Ubbelohd Cannon, State College Pa 16804 0016 USES 150.D786) acoplado a um banho termostático, determinou-se a massa molar viscosimétrica da CS através da verificação do tempo de escoamento de soluções deste biopolímero em diferentes concentrações e da verificação do tempo de escoamento do solvente. A CS foi solubilizada em uma mistura de ácido acético $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ com $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para uma força iônica de $0,12 \text{ mol L}^{-1}$. A concentração da solução de CS utilizada para a determinação da massa molar foi de $0,5 \%$ (m/v) e a temperatura experimental de $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$. (Kaplan, 1998).

2.3. Resultados e Discussões

2.3.1. Eficiência na remoção dos minerais durante a extração da CT

Nas Tabelas 2.2 e 2.3 são apresentados os resultados da eficiência na remoção dos minerais durante o processo de extração da CT. A BM é conhecida por ser uma eficiente fonte para a produção de fios de seda em larga escala. Além disso, este subproduto das indústrias de fiação é uma fonte de proteínas (51,1 %), lipídeos (34,4 %) e CT (6-10 %) além de alguns minerais como o potássio, fósforo, cálcio, magnésio e sódio (Pereira et al., 2003, Paulino et al., 2006_a). Outro material que pode ser encontrado na BM é o catecol (Zhang et al., 2000).

Cada fonte de obtenção de CT possui uma composição química distinta, sendo assim, os processos de extração deste biopolímero deve ser adaptado para cada fonte utilizada. Geralmente, três processos estão envolvidos na extração de CT a partir de exoesqueletos

de crustáceos, insetos ou BM. O primeiro é a desmineralização com HCl diluído, desproteinização com NaOH diluído e branqueamento com peróxido de hidrogênio ou hipoclorito de sódio. Alguns casos de isolamento da CT dispensam a reação de branqueamento como, por exemplo, a CT obtida a partir das lulas que é perfeitamente branca. Um caso que não dispensa a etapa do branqueamento é a CT extraída a partir de crustáceos que tem um pigmento de coloração rosada que deve ser removido. A CT isolada a partir da BM não é perfeitamente branca como aquela isolada a partir das lulas, mas, a quantidade de pigmentos restantes após a segunda etapa da extração é baixa podendo ser aplicada mesmo sem a realização da terceira etapa da extração (branqueamento). Por outro lado, se necessitar de um alto grau de pureza, pode-se realizar o branqueamento com hipoclorito de sódio/HCl diluído.

Tabela 2.2 – Composição química dos minerais presentes nas crisálidas do bicho da seda “*in natura*”. A quantificação dos minerais foi realizada em triplicatas representadas pelos índices Q₁, Q₂ e Q₃.

	Q ₁	Q ₂	Q ₃	Σ	Média	σ
	μg g ⁻¹	μg g ⁻¹	μg g ⁻¹			
K	51,40	49,81	61,23	162,4	54,15	± 1,190
Ca	0,602	0,740	0,635	1,977	0,659	± 0,071
P	505,7	509,6	499,2	1515	504,8	± 5,250
Na	202,5	201,6	207,0	611,1	203,7	± 4,411
Mg	499,3	499,2	512,1	1511	503,5	± 7,425

Análises realizadas por espectroscopia de absorção atômica, Varian 10 plus com chama ar acetileno, n = 3, limite de detecção 0,02 mg L⁻¹. λ(K) = 766,5 nm, fenda 1,0; λ(Ca) = 422,7 nm, fenda 0,5; λ(Na) = 589,0 nm, fenda 0,5; λ(Mg) = 285,2 nm, fenda 0,5. A quantidade de fósforo (P) foi determinada por espectrofotometria Uv-vis, utilizando o método do molibdato de amônio, λ(P) = 720,0 nm.

A realização da etapa de desmineralização remove, além dos minerais, o catecol que é um composto comumente encontrado em BM. A confirmação da retirada dos catecóis, proteínas e lipídeos foram confirmadas pelas análises espectroscópicas. A comprovação da retirada do catecol, nas formas orto, meta e para, foi confirmado pela ausência de sinais característicos deste composto em 214, 277 e 225 nm utilizando espectrofotometria UV-Vis (Shimadzu 1240) (Williams e Fleming, 1973). Esta análise foi realizada utilizando o resíduo líquido obtido na etapa ácida de extração da CT.

Tabela 2.3 – Resultados da quantidade dos minerais presentes nas crisálidas do bicho da seda após a realização da etapa ácida para a extração da quitina. Os parâmetros representados pelos índices Q₁, Q₂ e Q₃ são referentes às análises em triplicatas, nd é referente às amostras com concentração mineral abaixo do limite de detecção.

	Q ₁	Q ₂	Q ₃	Σ	Média	σ
	µg g ⁻¹	µg g ⁻¹	µg g ⁻¹			
K	3,207	2,535	3,301	9,038	3,014	0,122
Ca	nd	nd	Nd	nd	Nd	nd
P	6,582	6,439	6,625	19,64	6,549	0,101
Na	0,670	0,774	0,852	2,296	0,765	0,098
Mg	1,013	0,863	0,996	2,872	0,957	0,085

Análises realizadas por espectroscopia de absorção atômica Varian 10 Plus com chama ar acetileno, n = 3, limite de detecção 0,02 mg L⁻¹. λ(K) = 766,5 nm, fenda 1,0; λ(Ca) = 422,7 nm, fenda 0,5; λ(Na) = 589,0 nm, fenda 0,5; λ(Mg) = 285,2 nm, fenda 0,5. A quantidade de fósforo (P) foi determinada por espectrofotometria Uv-vis, utilizando o método do molibdato de amônio, λ(P) = 720,0 nm.

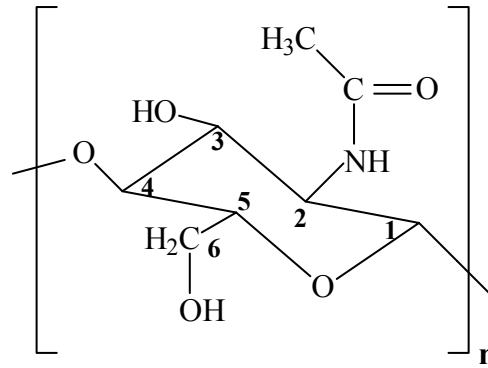
Através dos dados das Tabelas 2.2 e 2.3, conclui-se que a eficiência na desmineralização foi satisfatória, mesmo que em alguns casos não tenha havido a remoção de 100 % dos minerais. Portanto, pode-se considerar que os minerais restantes após a

etapa de desmineralização foram completamente removidos nos processos seguintes de isolamento da CT, ou seja, nos processos de hidrólise básica, branqueamento e até mesmo no processo de desacetilação.

2.3.2. Espectroscopia na região de Infravermelho (FT-IR)

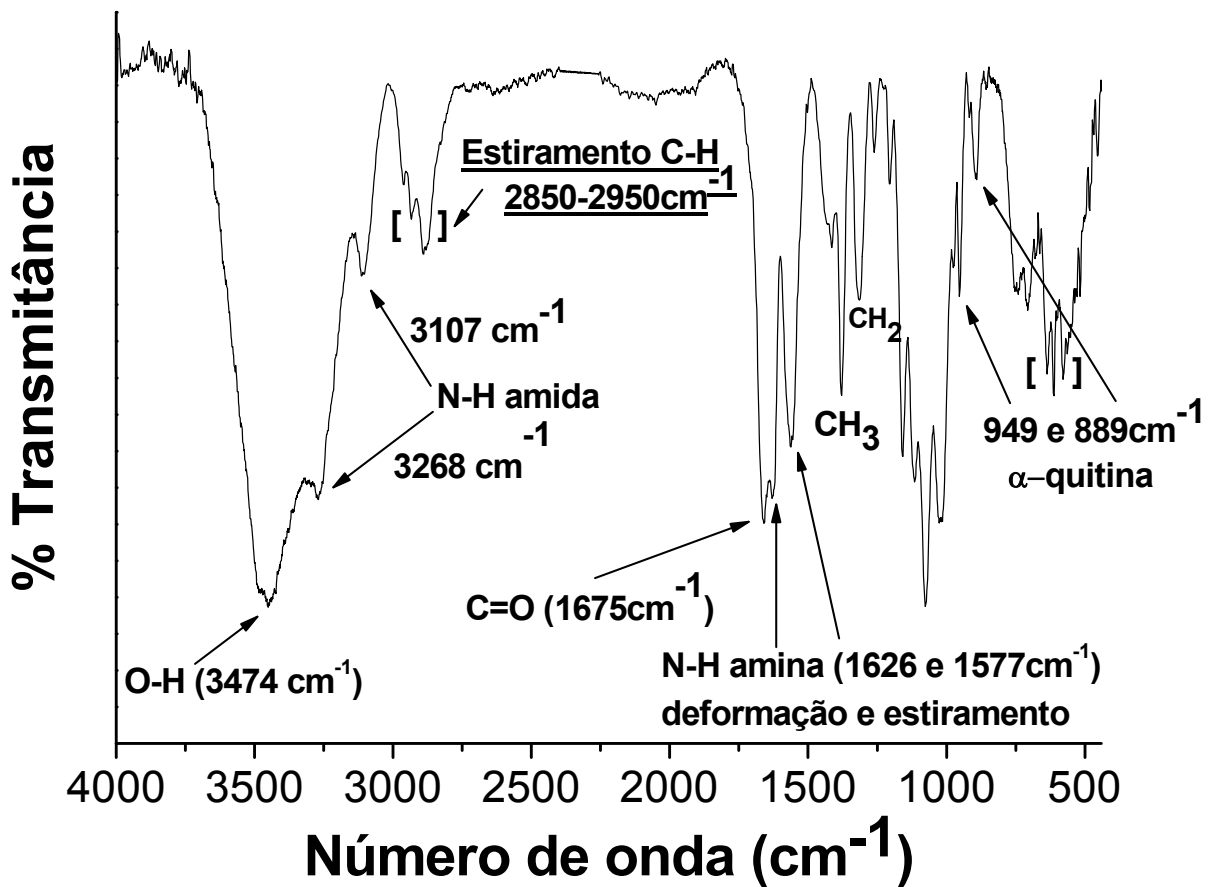
Nas Figuras 2.4a-b são apresentados os espectros de FT-IR para a quitina obtida a partir da crisálida do bicho da seda e para o derivado quitosana. Estudos envolvendo FT-IR indicaram que a CT, no estado cristalino, apresenta uma única banda de absorção de grande intensidade na região de 1626 cm^{-1} (Paulino et al., 2006_a). Porém, o espectro da CT isolada a partir da BM apresentou duas bandas de absorção nessa região, uma em 1626 cm^{-1} e outra em 1577 cm^{-1} . Além disso, uma terceira banda de absorção observada em 1675 cm^{-1} . Nesse caso, pode ser sugerido que o polissacarídeo possua regiões amorfas (Figura 2.4a). Essa última banda de absorção está relacionada ao estiramento C=O do grupo amida enquanto que as bandas em 1626 cm^{-1} e 1577 cm^{-1} são características da deformação e estiramento, respectivamente, de grupos amino (N-H). A banda de absorção observada em 1626 cm^{-1} pode ser atribuída também à vibração C-N correspondente ao grupo -NH-COCH₃. Geralmente, quando tal banda de absorção está relacionada ao grupo C-N é uma indicação de ligações de hidrogênios entre os grupos -NH-CO- e as hidroxilas. As interações responsáveis pela formação da ligação de hidrogênio podem ser intermoleculares ou intramoleculares e geralmente são formadas entre os grupos OH do carbono 3 e OH do carbono 6 ou entre os grupos OH do carbono 3 ou 6 com a carbonila (Zhang et al., 2000). A banda de absorção observada em 3474 cm^{-1} é atribuída ao estiramento do grupo hidroxila (OH). Quando esta banda aparece com certa intensidade, as bandas de absorção em 1675 , 1626 e 1577 cm^{-1} são facilmente detectadas. Quando uma banda de absorção, relativa ao grupo OH, aparece acima de 3500 cm^{-1} é um indicativo de ligações de hidrogênio acentuadas entre os grupos C=O amida e os grupos OH

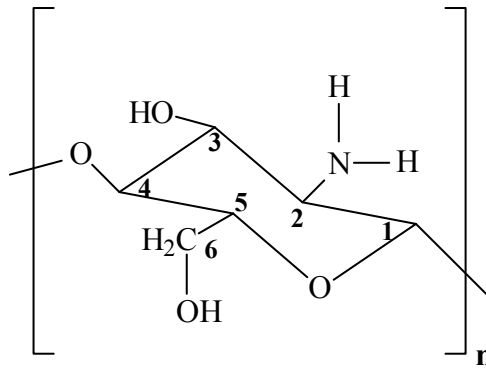
hidroxila. Na Figura 2.4a, em 3107 e 3268 cm^{-1} , observam-se as bandas relativas ao estiramento N-H amida. Na região compreendida por 2850-2950 cm^{-1} observam-se as bandas de absorção para o estiramento do grupo C-H.



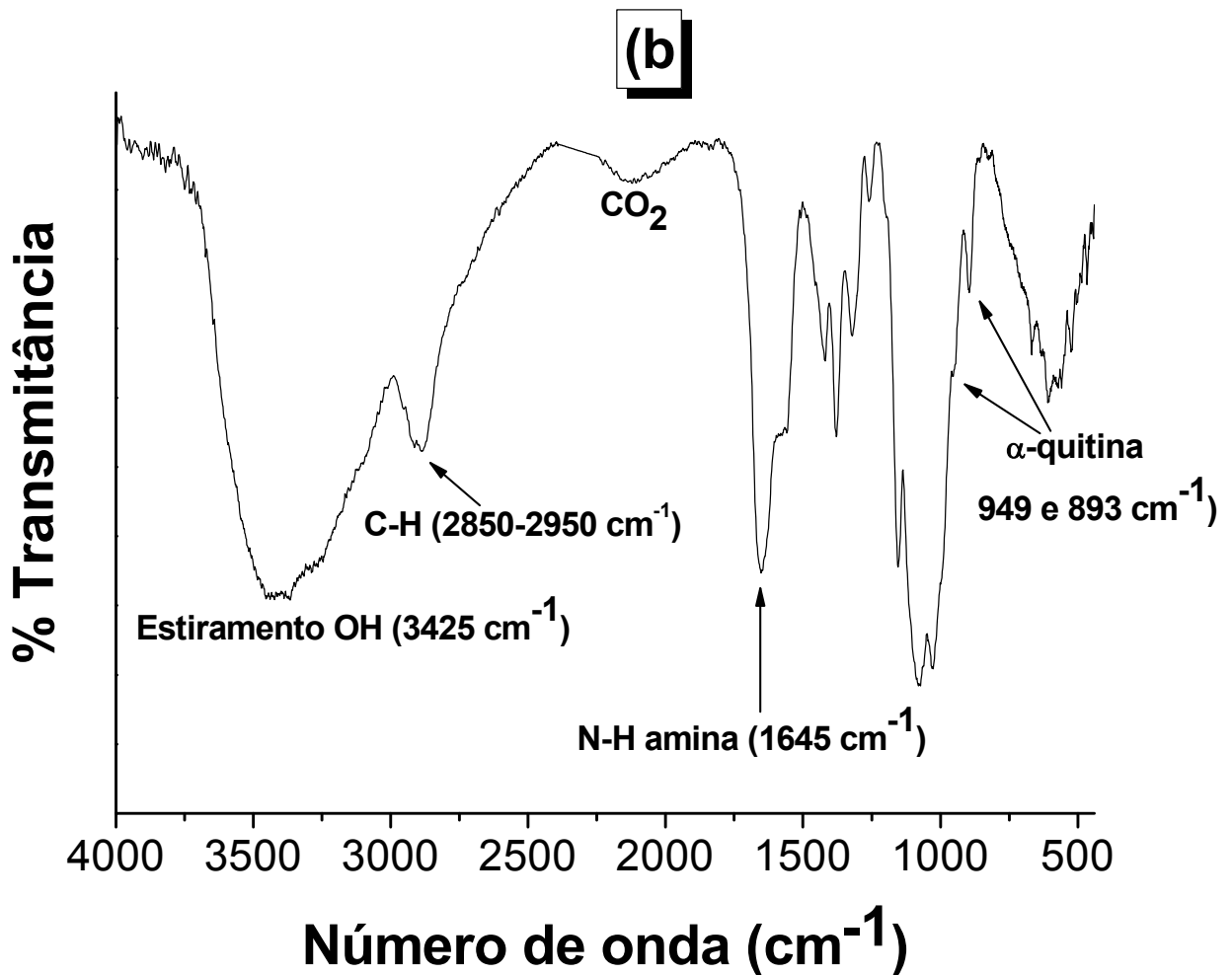
Quitina

(a)





Quitosana



Figuras 2.4a-b – Espectros de infravermelho da CT isolada a partir da BM **(a)** e da respectiva CS **(b)**.

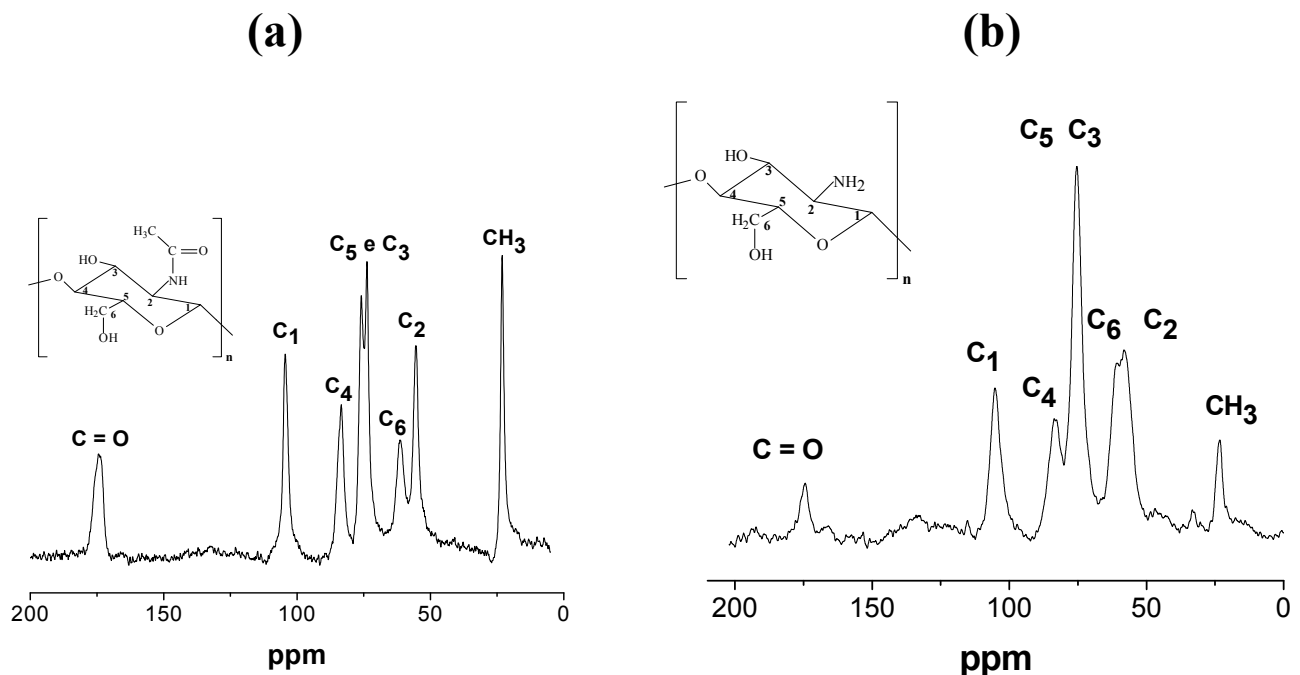
As bandas de absorção para as regiões abaixo de 1500 cm^{-1} podem estar sobrepostas o que dificulta a análise detalhada dos grupamentos químicos. Porém, conclui-se que a banda de absorção em 1311 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação do grupo CO-NH ou a deformação do CH_2 . A banda de absorção observada em 1376 cm^{-1} foi atribuída à deformação assimétrica do grupo CH_3 . Para a identificação das formas α -CT, β -CT ou γ -CT é necessária uma análise detalhada das bandas de absorção dentro da região compreendida entre $632\text{-}972\text{ cm}^{-1}$ (Gow e Goodday, 1987). Após tal análise, foi sugerido que a presença das bandas de absorção em 889 e 949 cm^{-1} indica que a estrutura mais provável da CT isolada a partir da BM seja a forma α -CT.

O espectro de infravermelho ilustrado na Figura 2.4b sugere a desacetilação da amostra de CT utilizando NaOH 40 % com NaBH_4 . A partir de uma análise detalhada das bandas de absorção entre 1500 a 1700 cm^{-1} pode-se observar que os sinais em 1675 e 1626 cm^{-1} praticamente desaparecem e que uma nova banda de absorção aparece em 1645 cm^{-1} . Esta análise sugere a predominância dos grupos amino NH_2 na molécula do polissacarídeo e, conseqüentemente, a desacetilação.

2.3.3. Ressonância Magnética Nuclear (RMN ^{13}C /CPMAS)

As análises estruturais utilizando RMN ^{13}C no estado sólido (RMN ^{13}C /CPMAS) têm características importantes para compostos como a CT e a CS porque esta técnica não destrói as suas conformações. Nas Figuras 2.5a-b são apresentados os espectros de RMN ^{13}C /CPMAS da CT, isolada a partir da BM, e do derivado CS, respectivamente. Através dos espectros observa-se sinais de ressonância bem definidos. Sendo assim, a estrutura do polissacarídeo é, provavelmente, homogênea. Os sinais definidos no espectro para a CT são, em ppm: C-1 (δ 104,5), C-2 (δ 55,6), C-3 (δ 73,8), C-4 (δ 83,5), C-5 (δ 76,1), C-6 (δ 61,4) e CH_3 (δ 23,2). O sinal para o grupo $\text{C}=\text{O}$ ocorre em δ 173,8 ppm. A ausência de sinais na região de δ 146,2, 117,7 e 45,1 ppm sugerem a retirada de compostos como o

catecol presentes na estrutura da BM (Zhang et al., 2000). Quando presentes proteínas e lipídeos, os respectivos sinais podem ser observados em δ 33, 130 e 155 ppm (Fernández Cervera et al., 2004). Em uma estrutura de β -CT os sinais de ressonância atribuídos aos carbonos 3 e 5 (C-3 e C-5) apresentam um único sinal em δ 77 ppm. O deslocamento químico do C-3 sugere uma ligação de hidrogênio no biopolímero e modificação na sua estrutura (Tolaimate et al., 2003). Por outro lado, os sinais obtidos no espectro para a CT isolada a partir da BM apresentam dois sinais C-3 (δ 73,8) e C-5 (δ 76,1) similares ao obtido para a α -quitina, reforçando a conclusão obtida a partir do espectro de FT-IR (Paulino et al., 2006_a; Tolaimate et al., 2003).



Figuras 2.5a-b. Espectros de RMN ^{13}C da CT isolada a partir da BM (a) e da respectiva CS (b).

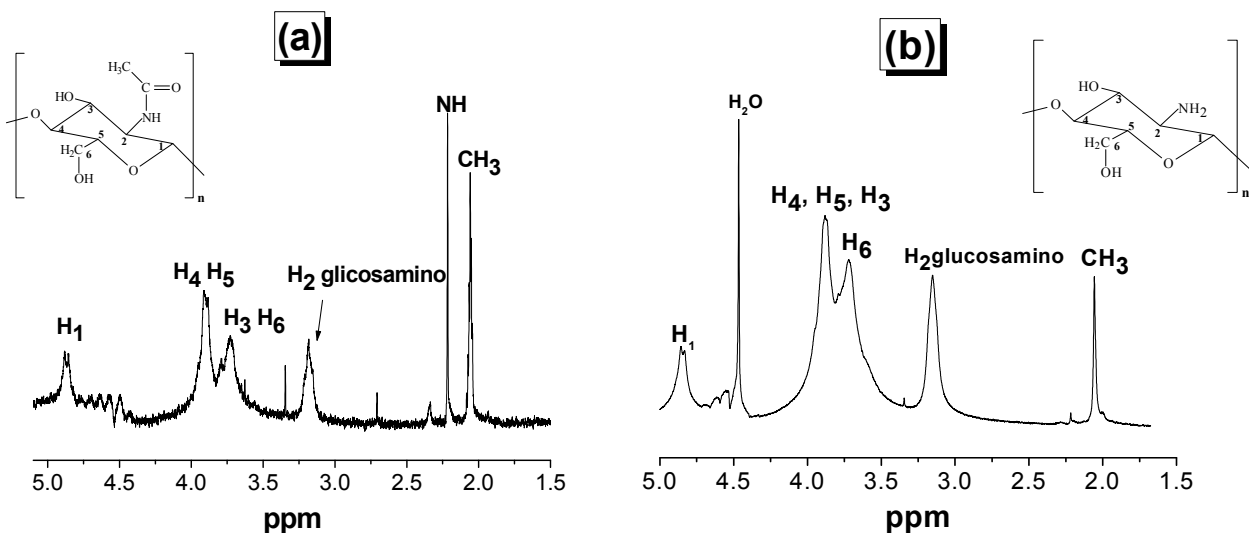
Nota-se no espectro para a CT (Figura 2.5a) a ausência de sinais relativos a proteínas, catecóis e lipídeos. Isto indica que a remoção destes materiais a partir da BM foi eficiente. As análises do espectro de RMN ^{13}C /CPMAS para a CS revelam que a CT foi efetivamente desacetilada porque os sinais de CH₃, em δ 23,2 ppm, e de C=O, em δ 173,8

ppm, diminuíram significativamente. Os outros sinais referentes aos picos de ressonância para o espectro de CS são: C-1 (δ 105,3), C-2 (δ 57,9), C-4 (δ 82,3) e C-6 (δ 61,1). No espectro da CS, os sinais do C-3 e do C-5 estão sobrepostos em δ 75,1 ppm devido ao aumento das ligações de hidrogênios no carbono 3 (C-3) que o desloca para δ 75,1 ppm.

A formação de ligações de hidrogênios na molécula após o processo de desacetilação pode também favorecer a sobreposição parcial dos sinais referentes aos carbonos 6 e 2 (C-6 e C-2) no espectro de CS, em relação ao espectro de CT. Então, a partir das análises por FT-IR e RMN ^{13}C /CPMAS, conclui-se que a estrutura mais provável do polissacarídeo isolado a partir da BM, é a α -CT.

2.3.4. Ressonância Magnética Nuclear (RMN ^1H)

Nas Figuras 2.6a-b são apresentados os espectros de RMN ^1H obtidos para a CT isolada a partir da BM e para o derivado CS, respectivamente. Foram observados no espectro da CT alguns sinais adicionais em relação aos normalmente encontrados.



Figuras 2.6a-b – Espectros de RMN ^1H da CT isolada a partir da BM (a) e da respectiva CS (b).

O intenso sinal adicional apresentado para a ressonância em δ 2,25 ppm pode ser atribuído ao prótons derivados de grupos acetatos, ou até mesmo a prótons do grupo N-H.

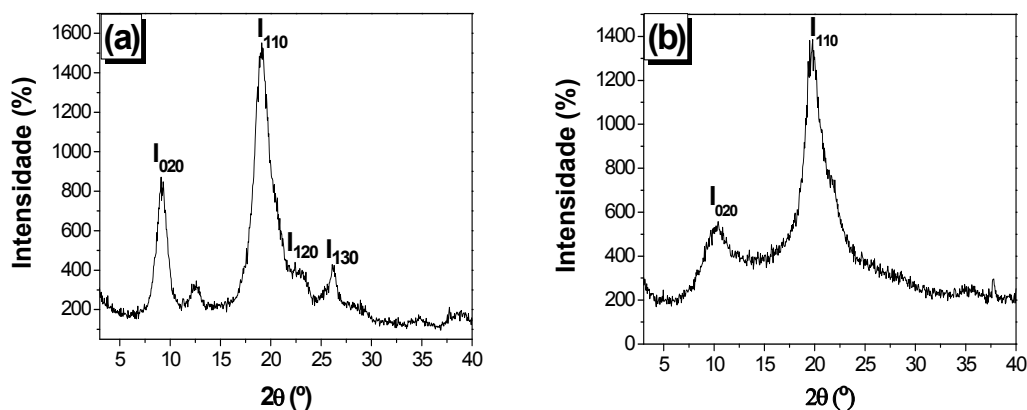
A CT, por exemplo, é pouco solúvel e o intenso trabalho para solubilizá-la torna possível a perda do deutério do ácido. Outros sinais adicionais são observados na região de campo magnético baixo, como por exemplo, os sinais entre δ 2,5 à δ 3,2 ppm. Os picos de ressonância referentes aos prótons da CT isolada a partir da BM podem ser localizados no espectro nas seguintes regiões: na região de campo magnético mais baixo, prótons do grupo CH_3 (δ 2,05) e prótons do C-2 (δ 3,21); na região de campo magnético intermediário, prótons dos C-3 e C-6 como um único sinal (δ 3,75) assim como para os prótons dos C-4 e C-5 (δ 3,85). Outro sinal observado nesta região de campo magnético é o referente aos prótons do C1 (δ 4,85).

A partir da Figura 2.6b pode-se observar que o sinal de ressonância para os prótons provenientes do grupo CH_3 -amida diminui de intensidade após o processo de desacetilação. Os sinais dos prótons atribuídos à molécula de água, que foi utilizada para a preparação da solução ácida usada na solubilização dos polissacarídeos, podem ser observados entre δ 4,4-4,6 ppm. A partir da análise do espectro da Figura 2.6b pode-se inferir que durante o processo de desacetilação ocorre também uma purificação do material, pois os sinais adicionais de ressonância que apareceram nos espectros da CT praticamente inexistem no espectro de CS.

2.3.5. Análises por Difração de Raios-X

Por meio das análises por difração de raios-X pode-se observar a diferença na cristalinidade entre a CT e a CS. Além disso, é possível avaliar o grau de desacetilação da CS (Gupta e Sharma, 2003; Zhang, et al., 2005). Como já mencionado, a CT pode apresentar as formas polimorfas α , β ou γ e possui índice de cristalinidade maior do que a respectiva CS (Fernández Cervera et al., 2004). Na Figura 2.7a pode-se observar que aparecem quatro reflexões cristalinas para a CT no intervalo de 2θ de 5 a 40 graus. As reflexões foram definidas como 020, 110, 120, e 130 partindo dos menores ângulos.

Observa-se que a intensidade do pico relativo à reflexão 020 diminui quando a CT é desacetilada e ainda desloca-se para um ângulo de reflexão maior (de 9,8 para 10,1 graus, Figuras 2.7b). Zhang, et al., 2005 e Gupta e Sharma, 2003 concluíram em seus trabalhos que o grau de desacetilação varia com a mudança no índice de cristalinidade do polissacarídeo. Provavelmente, essa observação pode ser aplicada aos estudos de cristalinidade da CT e da CS obtidas a partir da BM. A intensidade do pico em reflexão 110 também diminui com o aumento do grau de desacetilação, porém, aparece praticamente na mesma região de 2θ (aproximadamente 20°). Os índices de cristalinidade dos polissacarídeos foram calculados utilizando a equação 2.1, descrita no item 2.2.5. Avaliando os resultados obtidos por difração de raios-X dos polissacarídeos em questão, pode ser sugerido que o deslocamento do pico em reflexão 020 para ângulos maiores se deve a uma possível expansão no entrelaçamento dos cristais. Este resultado pode auxiliar na determinação do grau de desacetilação da CS, haja vista que a maior desacetilação leva ao decréscimo nas forças intermoleculares entre as cadeias do polissacarídeo.



Figuras 2.7a-b – Resultados dos estudos de difração de Raios-X para a CT isolada a partir da BM (a) e para o derivado CS (b).

O índice de cristalinidade pode diminuir linearmente com o aumento do grau de desacetilação. Este resultado, obtido por Zhang et al., 2005, foi extremamente importante

para sugerir que o grau de desacetilação de um polissacarídeo de alta massa molecular, como é o caso da CS obtida neste trabalho, possa ser determinado por difração de raios-X (Zhang et al., 2005).

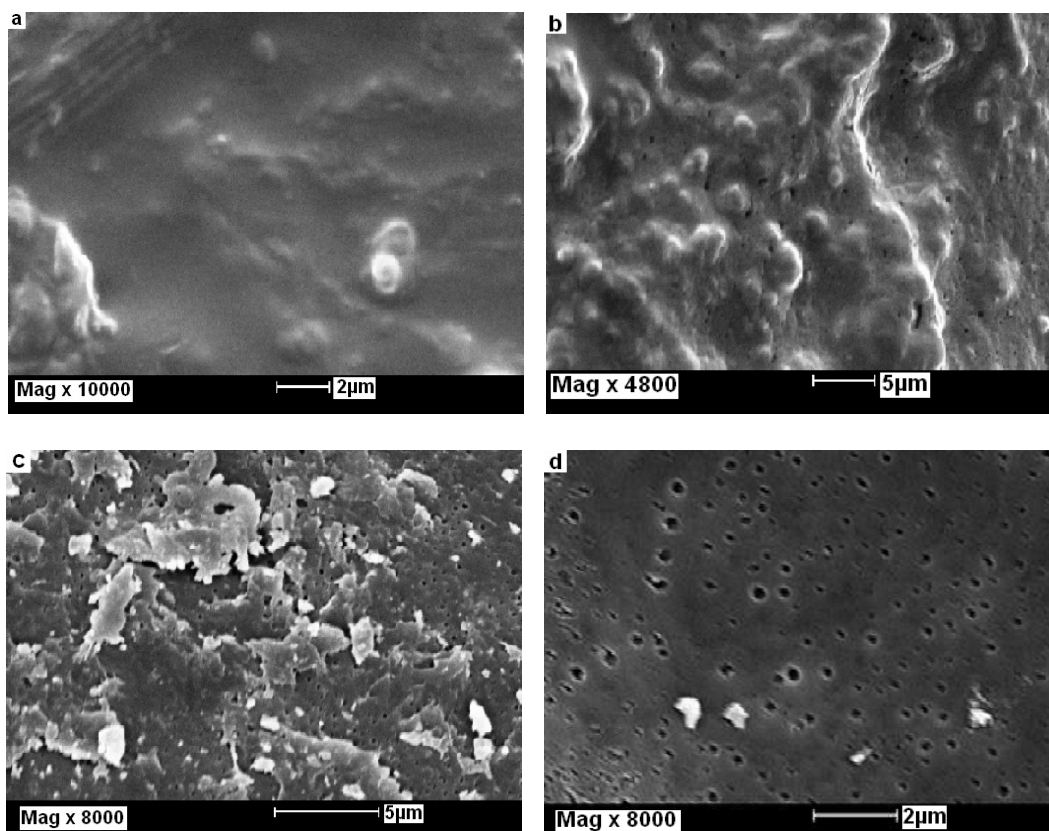
Impurezas nas amostras podem não ser detectadas por difração de raios-X se estiverem em percentual abaixo de 3%. Portanto, traços de NaOH ou NaCl não podem interferir nessas análises. Zhang et al., 2005 propôs que o grau de desacetilação de uma macromolécula pode ser determinado por difração de raios-X desde que algumas especificações sejam observadas. Primeiro, a amostra deve ser macromolecular, as forças intermoleculares devem ser bastante fracas (ou inexistentes) e não deve conter região amorfa no material; segundo, as condições de preparo das amostras tais como temperatura e estocagem devem ser estritamente controladas pois as variações de temperatura, por exemplo, podem modificar o estado de agregação e deformar o perfil da macromolécula; terceiro, é necessária a homogeneização do material, tendo em vista que a reflexão em 020 desloca-se para regiões de ângulos maiores quando o grau de desacetilação é maior.

2.3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nas Figuras 2.8a-b são apresentadas as imagens obtidas por MEV da BM “*in natura*” e da BM após o processo de desmineralização. Por meio destas imagens pode-se observar que os materiais são densos e compactos e praticamente sem poros. O resultado observado nas imagens ilustradas nas Figuras 2.8a-b pode ser atribuído à grande quantidade de compostos químicos tais como: proteínas, lipídeos, pigmentos, minerais e catecóis presentes na composição química da BM (Paulino et al., 2006_a). Estes compostos podem estar ligados entre si por interações intra ou intermoleculares deixando o material com uma forma mais densa e compacta. Outro fator que pode modificar a estrutura porosa é o processo utilizado na extração da quitina. Sendo assim, pode ser atribuído que as

superfícies podem sofrer alteração tanto por presença de compostos químicos em sua estrutura bem como a utilização de diferentes processos utilizados na extração da quitina.

Nas Figuras 2.8c-d são ilustradas as imagens obtidas por MEV das superfícies da CT e da CS, respectivamente. A partir delas, pode-se observar a existência de uma quantidade significativa de poros, os quais dão a possibilidade de outras moléculas, através de interações químicas, difundirem para o seu interior e alojar-se em sua estrutura. Essa observação pode estar relacionada ao fato de que na CT e na CS estão presentes apenas esses polissacarídeos. As estruturas observadas para a CT e para a CS são extremamente importantes para a aplicação destes materiais em tratamento de águas e efluentes industriais.



Figuras 2.8a-d – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para: BM “*in natura*” (a), BM após o processo de desmineralização (b), CT isolada a partir da BM (c) e respectiva CS (d).

2.3.7. Determinação da massa molar da CS pelo método viscosimétrico

A viscosimetria é um dos processos mais utilizados para a determinação da massa molar de polímeros devido à grande acessibilidade e à facilidade de utilização. Para as medidas de massa molar por viscosimetria utiliza-se o viscosímetro de Ubbelohd. As medidas são feitas com base no tempo de escoamento do solvente e das soluções diluídas do polímero. A análise viscosimétrica de uma solução polimérica, inclusive de um polieletrólito, pode ser descrita como função de sua viscosidade intrínseca e de sua concentração. Neste caso, as interações entre as macromoléculas do sistema devem ser nulas. Além disso, utiliza-se um sistema diluído ajustando-se a força iônica do meio e aplicando-se a equação de Huggins (Huggins, 1942).

$$\frac{n_{sp}}{C} = [n] + K \quad (2.5)$$

na qual n_{sp} é a viscosidade específica, n_{sp}/C é a viscosidade reduzida, $[n]$ é a viscosidade intrínseca, K é a constante de Huggins e C é a concentração da solução.

Nos experimentos realizados nesse trabalho foi utilizada uma forma bem prática de determinar a viscosidade reduzida. Através da equação 2.6, determinou-se a viscosidade reduzida para a CS obtida a partir da CT isolada da BM.

$$\frac{n_{sp}}{C} = \frac{T - T_0}{T_0[CS]} \quad (2.6)$$

na qual, T é tempo de fluxo da solução do biopolímero pelo viscosímetro, T_0 é o tempo de fluxo do solvente (ácido acético 1%) pelo viscosímetro e $[CS]$ é a concentração da solução do biopolímero no tempo T_0 .

Para a determinação da massa molar de macromoléculas é imprescindível a determinação da viscosidade intrínseca conforme apresentado na Equação 2.7. Portanto, esse parâmetro pode ser determinado plotando em um gráfico $\ln(n_{sp}/C)/C$ versus C (Figura

2.9a) ou a viscosidade reduzida (n_{sp}/C) versus C (Figura 2.9b). O coeficiente linear da reta é proporcional à viscosidade intrínseca $[\eta]$. A partir da viscosidade intrínseca pode-se determinar a massa molar do biopolímero utilizando a equação de Mark-Houwink

$$[\eta] = kM^\alpha \quad (2.7)$$

na qual $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca, k é uma constante característica de cada macromolécula e depende da temperatura, α é uma constante característica da geometria da molécula e M é a massa molar viscosimétrica. Os parâmetros k e α utilizados nos experimentos deste trabalho foram obtidos da literatura e dependem das condições experimentais utilizadas. Os valores utilizados para k e α utilizados foram $1,81 \times 10^{-3}$ e 0,93, respectivamente.

As amostras Q_{180} e Q_{240} correspondem a CS desacetilada por 180 e 240 minutos, respectivamente. A $Q_{padrão}$ é a amostra comercial (adquirida das empresas Aldrich) utilizada como parâmetro para os resultados obtidos para a CT e CS produzidas a partir da crisálida. Na Tabela 2.4 são mostrados os resultados da determinação da massa molar da CS padrão e da CS obtida a partir da CT.

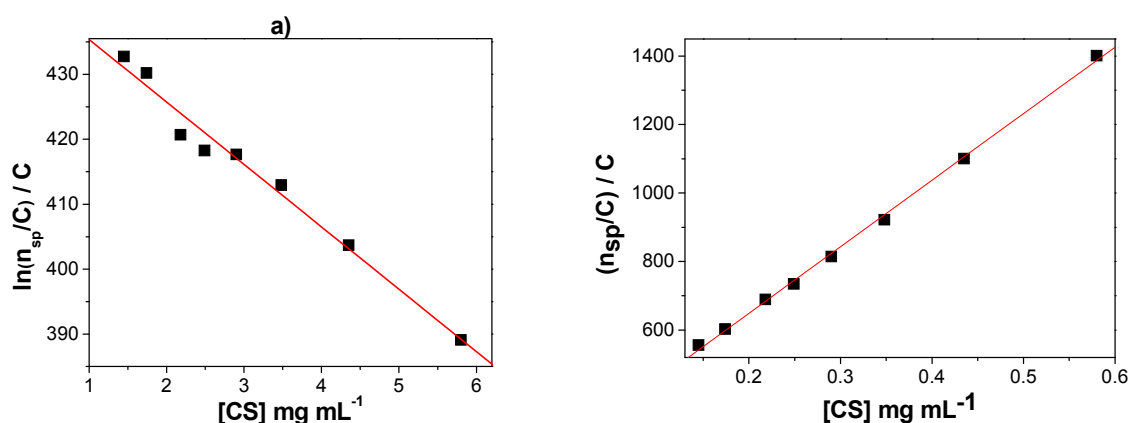
No caso da determinação da massa molar da CS é muito importante o ajuste da força iônica, pois em meio ácido este polissacarídeo comporta-se como um polieletrólito, sendo necessária a eliminação das cargas, para que partes da molécula não interajam entre si alterando o tempo de escoamento. Se ocorrer forte interação entre partes da cadeia do biopolímero a amostra escoará mais lentamente pelo capilar do viscosímetro, conseqüentemente aumentando virtualmente a viscosidade intrínseca e induzindo a maiores valores de massa molar. O efeito pode ser claramente notado quando se determinou a massa molar do biopolímero sem que a força iônica do meio fosse ajustada (Tabela 2.4).

Tabela 2.4 – Massa molar da quitosana plotando $[\ln(n_{sp}/C)/C$ vs C] e $[(n_{sp}/C) vs C]$

$\ln(n_{sp}/C)/C$ vs C	R^2	$[n]$	$M, g Mol^{-1}$
Qpadrão	0,9998	447,56	$6,29 \times 10^5$
Q180	0,8667	3291,6	$5,39 \times 10^6$
*Q240	0,9679	8642,1	$1,53 \times 10^7$
Q240	0,9139	2329,0	$3,72 \times 10^6$

$(n_{sp}/C) vs C$	R^2	$[n]$	$M, g Mol^{-1}$
Qpadrão	0,9917	263,08	$3,56 \times 10^5$
Q180	0,9485	3354,7	$5,48 \times 10^6$
*Q240	0,9831	8642,1	$1,53 \times 10^7$
Q240	0,9978	2073,4	$3,29 \times 10^6$

*Amostra de CS diluída em ácido acético 1 % sem ajuste da força iônica do meio. As outras análises foram realizadas com força iônica 0,12 M. A solução utilizada foi HAc 0,02 mol L⁻¹ / NaCl 0,1mol L⁻¹.



Figuras 2.9a-b – Gráficos de viscosidade relativa em função da concentração da solução de CS. **(a)** $\ln(n_{sp}/C)/C$ versus $[CS]$; **(b)** $(n_{sp}/C)/C$; $[CS] = C$.

2.3.8. Rendimentos e grau de desacetilação da CT isolada a partir BM

Diversas fontes para a extração de CT têm sido estudadas, entre elas, os crustáceos (Tolaimate et al., 2003), insetos, fungos e BM (Zhang et al., 2000; Paulino et al., 2006a; Simionato et al., 2006). O rendimento na extração da CT depende da fonte natural utilizada e da otimização do processo. Na Tabela 2.5 são ilustradas algumas fontes utilizadas para o isolamento da CT, seus respectivos rendimentos e as respectivas formas estruturais. Como pode ser observado na tabela 2.5, existem fontes de isolamento da CT com alto rendimento como, por exemplo, aquelas isoladas a partir de lulas, camarão de água doce e lagosta espinhosa. Porém, são fontes ainda pouco exploradas porque são crustáceos menos abundantes. As fontes mais exploradas são os caranguejos de todas as espécies e o camarão de água salgada que estão mais disponíveis.

Tabela 2.5 – Fontes de produção de CT, rendimentos e estruturas.

Fontes de CT	Necessidade de 3 ^o Etapa	Rendimento (%)	Forma estrutural
Círrripedes (<i>Lepas anatifera</i>)	sim	7	α -CT
Caranguejo cinza (<i>Grapsus marmoratus</i>)	sim	10	α -CT
Caranguejo vermelho (<i>Portunus puber</i>)	sim	10	α -CT
Caranguejo espada (<i>Maia esquinado</i>)	sim	16	α -CT
Lagosta (<i>Homarus vulgaris</i>)	sim	17	α -CT
Lagosta espinhosa (<i>Palinurus vulagaris</i>)	sim	32	α -CT
Camarão-água doce (<i>Astacus fluviatilis</i>)	sim	36	α -CT
Camarão (<i>Palaemon mantis</i>)	sim	15	α -CT
Camarão (<i>Squilla mantis</i>)	sim	20	α -CT
Choco (<i>Sepia mantis</i>)	não	18	β -CT
Lulas (<i>Loligo vulgaris</i>)	não	40	β -CT
Besouro	não	2,5	α -CT
Crisálida do bicho da seda (<i>Bombyx Mori</i>)	não	10	α -CT

Neste trabalho é sugerida uma fonte alternativa para a extração da quitina e a obtenção da CS, que como já mencionado, trata-se da BM. A CS, que é um derivado N-desacetilado da CT, é um polissacarídeo amplamente utilizado em cosméticos, agricultura, conservação de alimentos, biomedicina, refinamentos de efluentes têxteis, etc. Este biopolímero atua como um polieletrólito natural para fixar espécies aniônicas, tem alta compatibilidade com tecidos vivos, é biodegradável, permeável a oxigênio e também age como estimulante para sistema imunológico. Porém, estas aplicações são alteradas com a variação das propriedades físico-químicas do material. Em muitos casos, busca-se a produção de CS altamente desacetilada e com baixo grau de despolimerização. O GD do biopolímero afeta não só as propriedades físico-químicas mais também propriedades como a biodegradabilidade e as atividades imunológicas (Tolaimate et al., 2003). O controle da desacetilação é um fator extremamente importante para uma futura aplicação do biopolímero obtido a partir da BM.

Observando as Tabelas 2.6 e 2.7 nota-se que os altos tempos de desacetilação não diminuem o rendimento da obtenção de CS. Por outro lado, podem degradar o biopolímero diminuindo a sua massa molar. Dependendo das características do biopolímero obtido, a massa molar pode variar de 10^4 a 10^6 g mol⁻¹ (Paulino et al., 2006_a).

Tabela 2.6 – Rendimentos na extração da CT e na obtenção da CS nos dois diferentes procedimentos. Tempo de hidrólise básica para a desacetilação de 240 min. Desacetilação com NaOH/NaBH₄ (0,250 mg NaBH₄ em 300 mL NaOH 40%). Média e σ obtidos de n = 3..

Extração	Rendimento %	
	Quitina (a)	Quitosana (b)
1	7,2 ± 0,4	85,2 ± 1,2
2	6,4 ± 0,3	63,9 ± 1,7

(a) O rendimento de CT foi calculado a partir da massa seca do material inicial pesado.

(b) O rendimento de CS foi calculado a partir da massa seca de CT obtida.

Tabela 2.7 – Rendimentos da CS obtida a partir da CT para 5 tempos de desacetilação. Desacetilação com NaOH/NaBH₄ (0,250 mg NaBH₄ em 300 mL NaOH 40%). Média e σ obtidos de n = 3.

Tempo de desacetilação (min)	30	60	120	180	240
Rendimento %	64,3 ± 2,3	68,9 ± 3,1	64,7 ± 1,8	65,8 ± 2,1	63,9 ± 2,6

Uma das maiores dificuldades relacionadas ao processo de isolamento da CT é deixar a sua estrutura o mais próximo possível da sua forma natural. Para isto, devem-se minimizar os efeitos da desacetilação parcial e da degradação da cadeia, que se originam nos processos de desmineralização, desproteinização e branqueamento. Outro fator que deve ser controlado é o processo de desacetilação completa. Para este caso utiliza-se boroidreto de sódio (NaBH₄) para tornar o meio mais brando e evitar a degradação do polímero além de controlar a desacetilação. Nestes casos, pode-se utilizar, além do NaBH₄, o tio-fenol. Um processo de desacetilação da CT utilizando etilenodiamina no lugar de NaOH, foi utilizado para a comparação do efeito do NaOH no GD.

O processo de desacetilação da CT isolada a partir da BM pode ser observado no espectro de FT-IR ilustrado na Figura 2.10. O deslocamento do pico de 1626 cm⁻¹ para 1590 cm⁻¹ é atribuído a diminuição dos grupos C=O e ao aumento dos grupos amina N-H durante o processo de desacetilação. Além disso, nota-se a diminuição dos picos entre 3107-3268 cm⁻¹ atribuídos aos grupos N-H amida. A partir dos ensaios de desacetilação da CT em diferentes tempos de reação, observou-se que quanto maiores são os tempos de reação, a partir de 30 min até 240 min, maiores são as intensidades das bandas de absorção em 1645 cm⁻¹. Outro fato interessante que pode ser notado é que no processo de desacetilação ocorre alargamento da banda referente aos grupos hidroxilas. Para a CS com até 50 % de desacetilação, o alargamento da banda referente aos grupos hidroxila é

atribuído ao aumento das ligações de hidrogênio na estrutura dos polissacarídeos. Por outro lado, para grau de desacetilação acima de 50%, as bandas de hidroxila tendem ao estreitamento devido à diminuição das ligações de hidrogênios (Zhang et al., 2005). Como mencionado anteriormente, os valores do GD da CT foram determinados pelos métodos de RMN ^1H , FTIR e RMN ^{13}C /CPMAS utilizando as equações 2.2, 2.3 e 2.4 respectivamente.

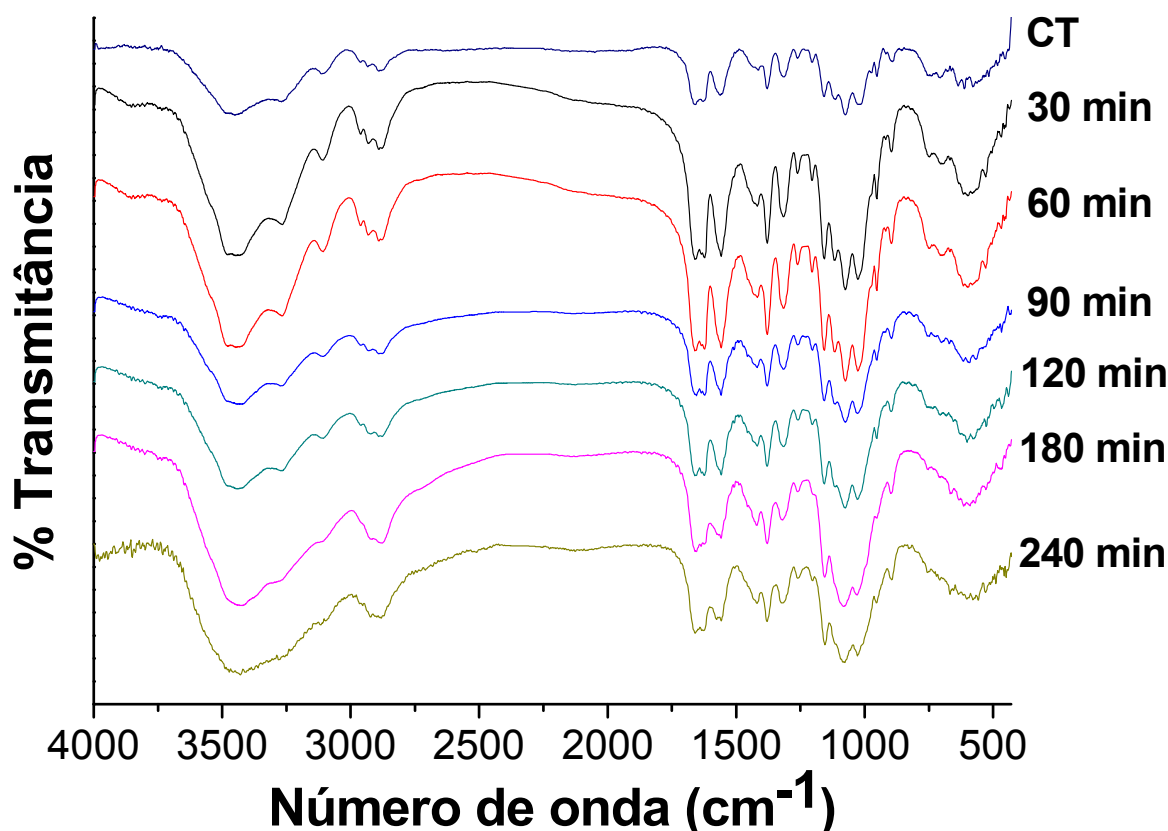
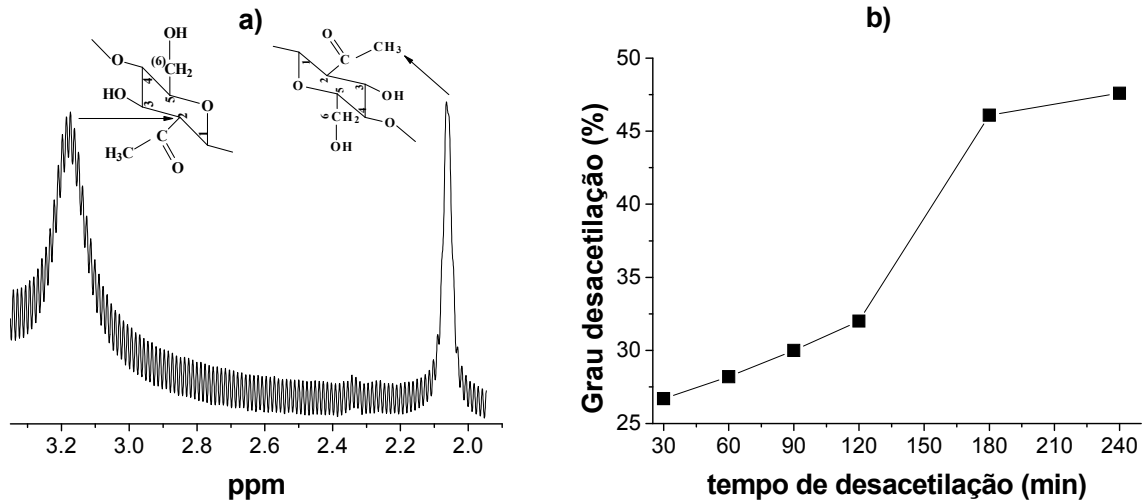


Figura 2.10 – FT-IR da CT isolada a partir da BM em diferentes graus de desacetilação. Condições de desacetilação: 250 mg NaBH₄/300 mL NaOH 40 %, temperatura de 110°C e agitação constante.

Na Figura 2.11a são ilustrados os sinais característicos para a determinação do GD por RMN ^1H enquanto na Figura 2.11b é ilustrada a dependência do GD, determinado por FTIR com o tempo de reação em NaOH/NaBH₄. Na Tabela 2.8 são ilustrados os valores de GD calculados de acordo com as equações 2.2, 2.3 e 2.4.



Figuras 2.11a-b. Ilustração dos picos utilizados para os cálculos do GD utilizando RMN ¹H (a), variação do GD da CT por FT-IR em função do tempo de reação em NaOH/NaBH₄ a 110°C e agitação constante (b).

Tabela 2.8. Valores dos GD da CT para diferentes tempos de desacetilação. Condições da desacetilação: 250 mg NaBH₄/300 mL NaOH 40%, temperatura de 110°C e agitação constante.

Tempos (min)	(GD) RMN ¹ H (%)	(GD) FT-IR (%)	(GAc) RMN ¹³ C
Quitina (padrão)	Insolúvel	22,0	1,44
Quitina (BM)	Insolúvel	25,0	1,40
30	Insolúvel	26,7	1,20
60	Pouco solúvel	28,2	0,51
90	Pouco solúvel	30,0	0,50
120	36,8	32,0	0,48
180	49,9	46,1	0,47
240	52,1	47,6	0,45

A técnica de RMN ^1H , é uma das mais importantes ferramentas para a determinação do grau de desacetilação de CS, permitindo a direta determinação tendo em vista que o solvente (ácido acético deuterado) não interfere nos picos de ressonância. Porém, neste trabalho a insolubilidade observada para a CT isolada a partir da BM é uma desvantagem para o uso deste método. A determinação do grau de desacetilação, por FTIR ou RMN $^{13}\text{C}/\text{CP-MAS}$, é uma ótima opção porque não há a necessidade de solubilização do biopolímero. Os sinais referentes aos grupos $\text{C}=\text{O}$ ou CH_3 , que aparecem nos espectros de CT desacetilada até 240 min, mostram desacetilação parcial do biopolímero exatamente como observado nos experimentos.

2.4. Conclusões

- ✓ Os estudos de extração e caracterização da CT a partir da BM e obtenção do derivado CS mostraram-se eficientes. As caracterizações confirmaram a obtenção do biopolímero CT na forma α .
- ✓ O rendimento da CT e da respectiva CS foram satisfatórios comparados com aqueles valores obtidos de outras fontes tais como os crustáceos, além disso, conclui-se que é viável a sua produção devido ao baixo custo dos materiais e reagentes utilizados durante o processo.
- ✓ A BM mostrou-se como uma excelente fonte de origem natural para a produção de CT tendo em vista que esse material é um rejeito das indústrias de fiação.
- ✓ O derivado CS pode ser sintetizado a partir da CT extraída da BM, utilizando NaOH/NaBH₄ sem que haja perceptível degradação do biopolímero.
- ✓ A simplicidade do processo proporciona a produção da CT e a respectiva CS em larga escala.
- ✓ O custo de produção da CT a partir da BM e da respectiva CS foi estimado ser de 5 a 6 vezes menores do que o custo para obter CT ou CS a partir das fontes atuais.

3.1. Introdução

Os metais pesados bem como os corantes industriais têm sido descartados em grandes quantidades pelas indústrias de couro, de baterias, de mineração, de produção de pesticidas, de produção de tintas, de tingimento têxteis, dentre outros (Paulino et al., 2006a). Devido a isso, a poluição ambiental vem aumentando em grande proporção nos últimos anos, a qual despertou uma grande preocupação, em todo o planeta, de órgãos reguladores que cuidam da do meio ambiente e prevenção da poluição. Normalmente, as águas naturais ou os efluentes contaminados por produtos químicos tais como os metais pesados e os corantes industriais podem levar anos para se recuperar sendo que na maioria das vezes a recuperação pode tornar-se inviável e ou impossível de ser realizada (Merian et al., 2004).

3.1.1. Metais pesados

Os metais pesados são elementos quimicamente reativos, não biodegradáveis e bioacumulativos, ou seja, o organismo não é capaz de eliminá-los totalmente. Quimicamente, os metais pesados são definidos como um grupo de elementos situados entre o cobre e o chumbo na tabela periódica, com pesos atômicos entre 63,5 u.m.a. e 200,6 u.m.a., e gravidade específica superior a 4,0 (Merian et al., 2004). Os seres vivos necessitam de pequenas quantidades de alguns desses metais para a realização de funções vitais do organismo, dentre eles o cobalto, o cobre, o manganês, o molibdênio, o vanádio, o cromo (III), o estrôncio e o zinco. Por outro lado, essas espécies em níveis excessivos podem ser extremamente tóxicas. Outros metais pesados como o mercúrio, o chumbo, o níquel e o cádmio não possuem função dentro do organismo e a sua acumulação pode provocar graves doenças, sobretudo nos mamíferos. Quando lançados como resíduos industriais; na água, no solo ou no ar, essas espécies podem ser absorvidas pelos vegetais e

animais, provocando graves intoxicações ao longo da cadeia alimentar (Merian et al., 2004).

No geral, todas as formas de vida são afetadas pela presença de metais, dependendo da dose e da forma química. Muitos metais são essenciais para o crescimento de todos os tipos de organismos, desde as bactérias até o ser humano. Mas, eles são requeridos em baixas concentrações, pois do contrário podem danificar os sistemas biológicos. De uma forma geral, os metais são classificados em:

1. *Elementos essenciais*: sódio, potássio, cálcio, ferro, zinco, cobre, níquel e magnésio.
2. *Elementos essenciais e simultaneamente micro-contaminantes*: cromo, zinco, ferro, cobalto, manganês e níquel.
3. *Micro-contaminantes ambientais*: arsênio, chumbo, cádmio, mercúrio, alumínio, titânio, estanho e tungstênio;

Alguns dos metais citados como, por exemplo, cromo, zinco, chumbo, cádmio, cobre, níquel, mercúrio e alumínio, são designados "metais pesados" (Schio, 2003_{a,b}).

Embora amplamente utilizado, o termo "metal pesado" não possui uma definição única, variando de acordo com o ramo da ciência que o aborda. Um toxicologista, provavelmente, dará ênfase aos elementos químicos que são tóxicos aos mamíferos superiores (zootoxicidade). Um agrônomo dará ênfase aos elementos químicos tóxicos às culturas vegetais (fitotoxicidade), já que a contaminação no solo pode diminuir a produtividade agrícola. Um químico, por outro lado, utilizaria conceitos técnicos, definindo o termo metais pesados como as substâncias cuja densidade (relação entre massa e volume) seja maior que 6 g cm^{-3} (Merian et al., 2004).

O termo "metais tóxicos" é uma alternativa de nome para o termo "metais pesados", sendo recomendada a sua aplicação aos elementos não essenciais (elementos que não são necessários aos organismos vivos), como Chumbo (Pb), Cádmio (Cd), Mercúrio (Hg),

Níquel (Ni), Astató (As) e Urânio (U). Tal nome não é apropriado para as espécies que, em baixas concentrações, são biologicamente essenciais tais como Cobalto (Co), Cobre (Cu), Manganês (Mn), Selênio (Se) e Zinco (Zn) (Schio, 2003_{a,b}).

Os metais podem ser encontrados no meio ambiente ou até mesmo no corpo humano sob diferentes formas. A forma mais comum que pode ser encontrada é a de um complexo com outra espécie. Algumas espécies como o ferro (Fe) (Malaudzi et al., 2002), arsênio (As) (Balaji e Matsunaga, 2002), manganês (Mn) (Xue et al., 2001), e cromo (Cr) (Xue et al., 2000) estão presentes principalmente em dois diferentes estados de oxidação. As espécies Cr(VI), As(III) e As(V) são amplamente conhecidas por ser cancerígenos. Por outro lado, Fe(II), Fe(III), Mn(II), Mn(VII) e Cr(III) são essencialmente micronutrientes para organismos e plantas, desde que estejam em níveis baixos. Porém, eles podem tornar-se tóxicos em altos níveis (Paulino et al., 2005).

3.1.2. Chumbo

Dentre todos os metais existentes, o chumbo, em especial, pode ser encontrado em todos os ambientes (ar, água, solo, rochas e sedimentos) e em todos os componentes da biosfera. O chumbo tem sido amplamente utilizado na fabricação de vidros, cerâmicas, estabilizadores de plásticos, couro, munição, tubos, baterias, como base em diferentes tipos de tintas, dentre outros (Merian et al., 2004). Entretanto, muitos países já proibiram o uso de chumbo em tintas domésticas. Uma grande parte de resíduos à base de chumbo pode ser recuperada e reciclada em fundições sendo que muitos países recuperam até 90% do chumbo presente em baterias (Merian et al., 2004).

A presença de chumbo em alimentos pode resultar de várias fontes, entre elas: absorção por plantas desenvolvidas em solos com concentrações elevadas dessa espécie ou tratadas com pesticidas à base de arsenato de chumbo; a deposição de chumbo na superfície de vegetais que são utilizados como alimento por animais que são empregados

no consumo humano; a adição inadvertida de chumbo no processamento de alimentos e, por fim, a liberação de chumbo de latas de conservas e cerâmicas utilizadas como utensílios na alimentação.

Alimentos de origem animal como carne de músculo, leite fresco e ovos têm uma concentração relativamente baixa de chumbo. Por outro lado, vísceras, especialmente o rim e o fígado apresentam concentrações substancialmente elevadas dessa espécie. Os vinhos podem conter concentrações substanciais de chumbo, com médias oscilando entre 50 e 100 mg L⁻¹ (Eckard e Bertram, 1987). Alimentos industrializados e ração vegetal podem conter menos de 0,1 mg kg⁻¹ até 10 mg kg⁻¹ de chumbo (peso seco). A poluição industrial pode elevar essas concentrações a valores que oscilam entre 100 e 1000 mg kg⁻¹ (Hapke, 1991).

Segundo Hapke (1991), a concentração de chumbo no tecido humano ou animal é resultante principalmente da absorção através de alimentos contaminados. Além disso, cerca de 10 % do excesso encontrado nos tecidos são provenientes da inalação de poeira rica dessa espécie. O chumbo se acumula de forma diferenciada nos tecidos. Não mais do que 0,1 mg kg⁻¹ é encontrado em músculos esqueléticos de animais de criação, mesmo se eles foram expostos a níveis consideravelmente elevados do metal. Entretanto, em áreas poluídas, o fígado pode apresentar concentrações de até 10 mg kg⁻¹. Concentrações similares são encontradas nos rins. O leite e o sangue apresentam concentrações bem mais baixas, variando entre 0,002 e 0,006 mg L⁻¹. Para evitar contaminações, a água não deve conter mais do que 0,05 mg L⁻¹.

Devem ser feitos esforços para reduzir a produção de resíduos contendo o chumbo. Estes, por sua vez, são introduzidos no meio ambiente, como consequência de atividades humanas. Não são degradados e se acumulam nos locais onde são descartados alterando os sistemas biológicos e, por fim, provocando desequilíbrios ambientais e na

saúde humana. Em casos de impactos ambientais já identificados, é necessária a execução de medidas saneadoras, implementadas em ações conjuntas entre órgãos de pesquisa, governamentais, empresas e comunidade local.

3.1.3. Cobre

Os compostos cuprosos (Cu^+) e cúpricos (Cu^{2+}) estão presentes em diversas formas nos sistemas naturais. O cloreto cuproso é utilizado extensivamente como catalisador ou como agente dessulfurizante ou, ainda, como branqueador na indústria petrolífera. O cloreto cúprico é utilizado na indústria têxtil como mordente (fixador de corantes para torná-lo insolúvel) e como agente oxidante. Outra aplicação do cloreto cúprico é como fungicida. O óxido cuproso é utilizado na pintura de cascos de navios, de madeira ou aço, para proteger da ação desgastante da água do mar. O nitrato cúprico é utilizado para sensibilizar superfícies à luz, enquanto o fluoreto é utilizado como opacificador em esmaltes, vidros e cerâmicas. O sulfato de cobre é utilizado como fungicida, inseticida e aditivo para solos, evitando assim que as deficiências do cobre afetem as colheitas. (Murphy e Hathaway, 2003).

A atividade do cobre no metabolismo vegetal manifesta-se de duas formas: na síntese da clorofila e na atividade de algumas enzimas. Embora não exista na clorofila, o cobre é indispensável à sua síntese. A falta dele pode provocar deficiências fotossintéticas e incapacidade de produção de sementes nas plantas. O cobre é também constituinte de muitas enzimas responsáveis pela catálise de reações de oxidação-redução. Essa espécie desempenha igualmente um papel importante no metabolismo animal. Um homem adulto necessita de 2 mg dia^{-1} de cobre. Devido à taxa de absorção/eliminação ser baixa, o Cu^{2+} não se acumula no organismo quando presente em pequenas concentrações. A quantidade de cobre presente no corpo de um homem adulto é cerca de 100 a 150 mg. A falta de cobre na dieta animal pode provocar anemia, diarreia

e distúrbios nervosos. Por outro lado, a ingestão excessiva de compostos como o sulfato de cobre pode causar vômitos, câibras, convulsões ou até mesmo a morte (Murphy e Hathaway, 2003).

3.1.4. Níquel

Estudos realizados com níquel demonstraram que elevados níveis dessa espécie no cabelo servem como possíveis indicadores de problemas cardiovasculares e disfunção imune. Além disso, foi observada alteração dos níveis de imunoglobulinas (Paiva et al., 1999). A toxicidade deste metal está freqüentemente associada a dermatites de contato, alergias, distúrbios renais e hepáticos, infertilidade, câncer pulmonar, estomatite, gengivite, cefaléias, insônia e náuseas. Níveis adequados no organismo de: ferro, zinco, cobre e manganês inibem a absorção e retenção do níquel evitando assim maiores problemas para a saúde humana (Paiva et al., 1999).

As principais fontes de níquel são óleos hidrogenados, chocolate, água, materiais dentários, fumo, baterias (de níquel e cádmio), ligas metálicas, cosméticos e produtos químicos utilizados para permanentes em cabelos (Mishra e Kar, 1974; Paiva et al., 1999).

3.1.5. Alumínio

Coagulantes baseados em sulfato de alumínio são comumente utilizados em tratamento de água e efluentes industriais com o objetivo de remover substâncias tóxicas ao organismo humano. Este método tem sido aplicado há centenas de anos, porém, o Al^{3+} remanescente em solução pode, em decorrência deste processo, pré-concentrar na água e causar problemas para aqueles que a consomem (Srinivastava et al., 1999). A presença de Al^{3+} tende a abaixar o pH de meios aquosos devido à hidrólise dessa espécie. Sendo assim, águas com grande quantidade desse íon tornam-se impróprias e induzem toxicidades em peixes, algas, plantas, seres humanos e animais (Nina et al.,

2005). Os principais efeitos daqueles que ficam expostos a este metal são: dificuldade em respirar, distúrbios no sistema circulatório e o Mal de Alzheimer (Rondeau et al., 2001).

3.1.6. Ferro

Ferro é a quarta espécie mais abundante encontrada na crosta terrestre e está presente na forma mineral em uma grande variedade de rochas e solos. Normalmente, estão presentes como Fe(II) e Fe(III). Fe(II) é responsável pelo transporte e estocagem de oxigênio pelo sangue enquanto a sua forma oxidada [Fe(III)] não o faz (Safavi e Abdonalli, 1999). Ferro tem um importante papel na fotossíntese sendo responsável pelo crescimento de diversas plantas e algas marinhas (Kieber et al., 2001). Fe(II) e Fe(III) são, ambos, importantes componentes da biosfera e servem como sítio ativo central de diversas proteínas como as oxidases, redutases e desidrases, entre outras.

3.1.7. Corantes industriais

Os corantes industriais são conhecidos por ser citotóxicos, podendo causar doenças ao homem tais como náuseas, câncer de pulmão e bexiga, má-formação congênita, eczemas, dermatites, asma, bronquites crônicas, tuberculoses e irritação nos olhos (Mathur et al., 2005). Estudos têm demonstrado que alguns corantes podem gerar atividade mutagênica alterando tanto sistemas biológicos como humanos (Kouk, 1992). Os problemas causados por descartes inapropriados de corantes em águas e efluentes industriais têm sido sérios fatores de poluição ambiental e vêm aumentando a cada ano. Contudo, um dos corantes que pode trazer efeitos adversos para o homem e para o sistema biológico é o azul de metileno. Esse corante é amplamente utilizado em indústrias de papel e celulose, fabricação de produtos para cabelos e tingimento de tecidos. A contaminação por azul de metileno pode causar o aumento do batimento cardíaco, vômitos, cianoses (descoloração da pele por falta de circulação de oxigênio), necroses de tecidos, dentre outros (Paulino et al., 2006_b). Por sua vez, alaranjado II é um material

conhecido como azo-corante. Ele é amplamente utilizado em tingimento de fibras sintéticas ou naturais e por indústrias de papel e celulose. Os corantes da classe azo, tais como o alaranjado II, possuem dupla ligação de nitrogênio-nitrogênio ($-N=N-$), a qual pode interagir facilmente com compostos aromáticos (Ambrosio e Campos Takaki, 2004). O alaranjado II é um corante aniônico podendo se ligar fortemente a grupos poliméricos catiônicos ou diretamente a fibras. Com isso, ele pode ser amplamente aplicado tanto no tingimento de fibras naturais, tais como lã, algodão e seda; ou de fibras sintéticas, tais como poliésteres, monômeros acrílicos ou seda artificial. Além disso, o alaranjado II pode ser aplicado na produção de tintas e no tingimento de plásticos e de couros. Por fim, os corantes da classe azo, tais como o alaranjado II, são amplamente utilizados na coloração de alimentos e medicamentos. O alaranjado II pode causar efeitos tóxicos quando presentes em grandes proporções. Sendo assim, o seu uso, ou mesmo o seu descarte, deve ser extremamente controlado afim de não causar desequilíbrios para o ser humano ou para o meio ambiente (Aber et al., 2007).

3.1.8. Análises eletroanalíticas de metais pesados

Estudos de processos de oxidação e redução em superfícies e de mecanismo de transferência de elétrons, inclusive com a utilização de eletrodos modificados, exemplificam algumas das numerosas aplicações atuais das chamadas técnicas eletroanalíticas (Skoog e Leary, 1992). Uma grande vantagem destas técnicas consiste na possibilidade da medida ser realizada diretamente na amostra sem que haja a necessidade de etapas de pré-purificações ou de separações prévias. Além disso, é possível a análise de materiais coloridos ou amostras contendo partículas sólidas dispersas. Estas vantagens, aliadas ao curto tempo na realização das análises, ao custo relativamente baixo da instrumentação e dos materiais utilizados, se comparados com as técnicas cromatográficas e espectroscópicas, e menos problemas com interferentes,

fizeram com que as técnicas eletroanalíticas fossem cada vez mais utilizadas (Souza et al., 2003).

O desenvolvimento de técnicas eletroanalíticas deve-se, principalmente, à viabilização da instrumentação eletroquímica, alcançada com o avanço tecnológico resultante da evolução na informática. A possibilidade de interfaciamento com equipamentos eletroquímicos para o controle digital da perturbação imposta ao eletrodo de trabalho, assim como da medida do sinal resultante, possibilitou o desenvolvimento das técnicas voltamétricas, em especial das técnicas de pulso que, na década de 50, começaram a substituir as técnicas polarográficas até então utilizadas (Souza et al., 2003). Nas técnicas de pulso, a perturbação do potencial de eletrodo não é uma função linear do tempo de experimento, sendo que a sistemática para a variação de potencial segue uma seqüência de pulsos de potenciais, cujas respostas de corrente obtidas dependem de como estes pulsos são aplicados. A diferença na maneira de aplicar os pulsos de potencial é que define as características básicas de cada uma destas técnicas. Desta forma, a voltametria de pulso normal é baseada em medidas de corrente, as quais são originadas por uma programação de potencial composta por uma seqüência de pulsos de potencial, com tempos de duração pré-fixados e amplitudes crescentes e sobreposta a um potencial de base constante. Neste potencial constante, não ocorre nenhum processo faradaico, sendo observada apenas uma corrente residual, causada pela presença de oxigênio dissolvido ou outras impurezas eletroativas que porventura estejam presentes em solução. O aumento do potencial do eletrodo causado por este pulso oxida e/ou reduz o analito e gera uma corrente faradaica, que rapidamente decresce até o seu valor mínimo (difusional), característica para cada valor do potencial de pulso (Souza et al., 2003). Já na voltametria de pulso diferencial, são aplicados pulsos de igual amplitude sobre uma rampa linear de potencial e a corrente é medida antes e no

final da aplicação do pulso. Esta técnica é mais sensível que a de pulso normal, isto porque ela possibilita a minimização da contribuição da corrente capacitiva no sinal obtido, pois a corrente capacitiva não depende da concentração da espécie em estudo (Miles e Compton, 2000).

Em todas estas técnicas, a corrente capacitiva é proporcional a $e^{-t/RC}$, onde t é o tempo, R a resistência da solução e C a capacitância da dupla camada. A corrente faradaica é proporcional a $t^{(-1/2)}$. Sendo assim, o decaimento da corrente capacitiva, após a aplicação do pulso de potencial, é muito mais rápido que o da corrente faradaica. Assim, as medidas de corrente somente são realizadas após a contribuição da corrente capacitiva ter sido minimizada. Em todas estas técnicas, a corrente é medida em uma fração de tempo fixa chamada de período (τ) (Souza et al., 2003).

A voltametria de onda quadrada é uma das técnicas voltamétricas de pulso mais rápidas e sensíveis. Os limites de detecção podem ser comparados aos das técnicas cromatográficas e espectroscópicas. Além disso, a análise dos parâmetros característicos desta técnica também possibilita a avaliação cinética e mecanística do processo eletródico em estudo (Miles e Compton, 2000; Miles e Compton, 2001).

Os métodos voltamétricos de redissolução anódica possuem particularidades que são amplamente importantes para a determinação de metais pesados em amostras com elevadas concentrações de matérias orgânicas (amostras de efluentes industriais). Este método possui a capacidade de quantificar concentrações do metal em níveis de traços. Além disso, é também um método barato para essas determinações. O método permite estudos de especiação química. O número de aplicações utilizando essa técnica é particularmente grande, mas nesta Tese nos restringiremos aos metais utilizados nos estudos de adsorção na crisálida do bicho da seda, quitina, quitosana e hidrogel de goma arábica modificada (Paulino et al., 2006_{a,b}; Paulino et al., 2007_a; Guilherme et al., 2007).

O microeletrodo de carbono vítreo modificado com filme de mercúrio (como eletrodo de trabalho) é uma alternativa viável para melhorar a sensibilidade nas determinações eletroanalíticas. Sem o filme de mercúrio, eles são substitutos dos microeletrodos de carbono vítreo para diversas aplicações. Dentre elas, podem ser citadas as análises de traço de metais, de proteínas e de compostos orgânicos (Varela et al., 1998, Paulino et al., 2007_b). Os microeletrodos permitem, com alto nível de sensibilidade, a determinação direta de metais. São facilmente utilizados para análises ambientais ou na área de alimentos. Os microeletrodos de carbono vítreo podem ser modificados por formação de filme de quitosana para a determinação de espécies como complexos de metais com EDTA (Zhao et al., 2003).

3.2. Materiais e Métodos

3.2.1. Produção do eletrodo de trabalho.

Na Tabela 3.1 são apresentados os parâmetros utilizados para a preparação do eletrodo de trabalho.

Tabela 3.1 – Parâmetros utilizados para a produção do eletrodo de trabalho: Microeletrodo de carbono vítreo contendo uma fina película de mercúrio em sua superfície.

Tempo de aeração	30 s	Altura do pulso	25 mV
Tempo de condicionamento	0	Frequência	60 Hz
Potencial de condicionamento	0	Tempo de deposição	60 s
Tempo de equilíbrio	20 s	Intervalo de corrente	10 nA – 10 μ A
Potencial rampa	20 mV	Eletrodo de referência	Ag/AgCl 222E-3V
Eletrodo trabalho	Sólido		

Adicionou-se 20,0 mL de uma solução de nitrato de mercúrio 0,1 mol L⁻¹ [Hg(NO₃)₂] dentro da cela eletroquímica contendo os três eletrodos; microeletrodo de carbono vítreo como eletrodo de trabalho, eletrodo de referência (Ag/AgCl) e eletrodo de platina como auxiliar.

O microeletrodo de carbono vítreo modificado com uma fina película de mercúrio foi preparado utilizando voltametria cíclica com potencial inicial em 0 V e potencial de vértex em -2,0 V *versus* eletrodo de referência (Ag/AgCl).

3.2.2. Metodologia utilizada para a quantificação de Pb²⁺, Cu²⁺, Al³⁺ e Ni²⁺

As determinações quantitativas de Pb²⁺, Cu²⁺, Al³⁺ e Ni²⁺ remanescentes em solução durante os estudos de adsorção desses íons em crisálida do bicho da seda, quitina, quitosana e hidrogel de goma arábica, foram realizadas utilizando voltametria de onda quadrada com sistema de três eletrodos (Célula eletroquímica 663 VA Stand Metrohm, Autolab potentiostato/galvanostato GPES IME 663 n.º de série AUT-71955, PGSTA T-30, 247V 50/60Hz); microeletrodo de carbono vítreo recoberto com filme de mercúrio como eletrodo de trabalho, eletrodo de Ag/AgCl como de referência e eletrodo de platina como auxiliar. As análises foram realizadas utilizando 20,00 mL de eletrólito suporte e 100 µL de soluções metálicas na cela eletroquímica. Os íons Pb²⁺ e Cu²⁺ foram determinados, em solução, na forma livre e os íons Ni²⁺ e Al³⁺ foram determinados como complexo com dimetilglioxima e Alizarina R, respectivamente. Água Milli-Q[®] foi utilizada nas análises voltamétricas. Todos os materiais utilizados foram descontaminados com lavagens em HNO₃ 3,0 mol L⁻¹ por 24 horas.

3.2.3. Determinação de Fe³⁺ por espectrometria de absorção atômica

Uma coluna contendo quitosana obtida a partir da quitina, a qual foi extraída da crisálida do bicho da seda, foi utilizada para os estudos de remoção de Fe³⁺, Cu²⁺ e Pb²⁺ a partir de efluentes das fábricas de baterias para veículos. As determinações quantitativas de Cu²⁺ e Pb²⁺ foram descritas no procedimento anterior. Porém, as determinações quantitativas de Fe³⁺ remanescente em solução após a passagem do efluente pela coluna saturada foram realizadas utilizando espectrometria de absorção

atômica (FAAS) (Espectrômetro de Absorção Atômica, Varian, 10 plus, chama ar acetileno, limite de detecção $0,02 \text{ mg L}^{-1}$ obtido através da curva analítica, fenda $1,0 \text{ cm}$, $\lambda = 372,0 \text{ nm}$) e construção de uma curva analítica. As soluções padrões de Fe^{3+} utilizadas para a construção da curva analítica foram preparadas por diluições sucessivas de uma solução padrão de Fe^{3+} (Merck) 1000 mg L^{-1} .

3.2.4. Determinação dos corantes azul de metileno e alaranjado II

As absorvâncias das soluções remanescentes após os estudos de absorção de azul de metileno e alaranjado II em hidrogel de goma arábica modificada foram realizadas utilizando espectrofotômetro de UV-Vis Shimadzu 1240. Para a quantificação do azul de metileno e alaranjado II foram utilizados $\lambda_{\text{máximo}} = 663 \text{ nm}$ e 484 nm , respectivamente. Foi utilizada cela de vidro de 10 mm . Os cálculos das concentrações foram efetuados com base em uma curva analítica construída para cada corante.

3.3. Resultados e Discussões

3.3.1. Resultados da produção do eletrodo de trabalho

Na Figura 3.1 está apresentado o voltamograma da produção da fina superfície de mercúrio na superfície do microeletrodo de carbono vítreo. Conforme pode ser observado nessa figura, ao aplicar um potencial de redução no sistema com a solução de $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, entre 0 e $-2,0 \text{ V}$, observa-se uma curva referente à redução do íon mercúrio ($\text{Hg}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Hg}^0$) na superfície do eletrodo formando a fina película do metal.

Foi constatada a formação dessa fina película de Hg^0 na superfície do microeletrodo de carbono vítreo durante a aplicação de um potencial de oxidação entre $-2,0 \text{ V}$ e $+2,0 \text{ V}$. Neste caso, foi verificado no voltamograma um pico em $+0,8 \text{ V}$, o qual foi atribuído à oxidação do mercúrio ($\text{Hg}^0 \rightarrow \text{Hg}^{2+} + 2\text{e}$) presente na superfície do eletrodo.

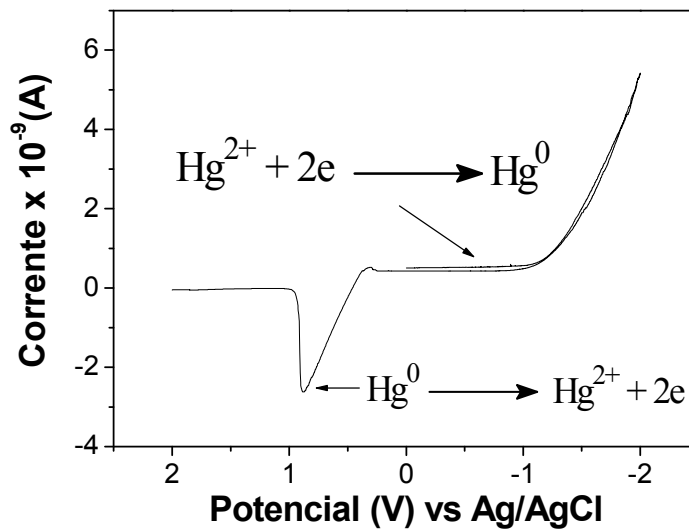


Figura 3.1 – Curva de corrente vs. potencial aplicado obtida na deposição do mercúrio na superfície do microeletrodo de carbono vítreo. Para a deposição do metal, foram utilizados 3 ciclos e os parâmetros cujos valores são descritos na Tabela 3.1.

3.3.2. Parâmetros utilizados para a determinação de Pb^{2+} e Cu^{2+} por voltametria

Na Tabela 3.2 são apresentados os valores de alguns parâmetros experimentais utilizados para a determinação da concentração de Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} e Al^{3+} por voltametria de onda quadrada utilizando um sistema de três eletrodos. Entretanto, as determinações de Al^{3+} e Ni^{2+} serão mais detalhadas nos itens 3.3.3 e 3.3.4, respectivamente. Conforme observado na Figura 3.2, é possível a determinação simultânea de Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} utilizando citrato de amônio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte. Porém, iremos focar apenas na quantificação de Pb^{2+} e Cu^{2+} , tendo em vista que a determinação de Cd^{2+} não foi objetivo desses estudos e também porque a presença deste não foi detectada nas amostras analisadas. Os íons metálicos foram determinados na forma livre, em solução. As curvas analíticas para o Pb^{2+} e para o Cu^{2+} , que foram utilizadas nos estudos de adsorção, estão ilustradas nas Figuras 3.3a-b. O limite de detecção para ambos os metais, Pb^{2+} e Cu^{2+} , foi da ordem de $10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$. Por sua vez, as determinações de Ni^{2+} e

de Al^{3+} foram realizadas por meio de voltametria de onda quadrada utilizando DMG e Alizarina R como agentes complexantes de Ni^{2+} e de Al^{3+} , respectivamente.

Tabela 3.2 – Valores de alguns parâmetros experimentais utilizados para a determinação de Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} e Al^{3+} em solução aquosa por voltametria de onda quadrada.

	Eletrólito suporte (0,1 mol L⁻¹)	Potencial de deposição (V)	Tempo de deposição (s)	Tempo de deaeração (s)	Uso de complexante
Pb²⁺	Citrato Amônio	- 0,4	60	240	não
Cu²⁺	Citrato Amônio	- 0,4	60	240	não
Ni²⁺	Na ₂ SO ₃	- 0,6	30	180	DMG
Al³⁺	NH ₃ /NH ₄ Cl	- 0,8	80	180	Alizarina-R

Os cálculos das concentrações remanescentes de Pb^{2+} e Cu^{2+} a partir das soluções metálicas foram realizados da seguinte maneira: após os estudos de adsorção em cada um dos adsorventes; crisálida do bicho da seda, quitina, quitosana e hidrogel de goma arábica modificada, foi coletada uma alíquota de 100 μL de cada solução remanescente. Cada alíquota foi adicionada na cela eletroquímica já contendo 20,0 mL do eletrólito suporte apropriado e o sistema com os três eletrodos: microeletrodo de carbono vítreo com filme de mercúrio em sua superfície, eletrodo de platina como auxiliar e eletrodo de Ag/AgCl saturado como referência. Foi aplicado um potencial anódico no sistema e foi observado uma corrente nos potenciais: -0,44 V para o Pb^{2+} e -0,06 V para o Cu^{2+} (Figura 3.2). O valor da intensidade de corrente obtida é proporcional à concentração do metal na solução. Levando isto em consideração, tem-se que, aplicando-se o valor da intensidade de corrente à equação da reta, obtida para cada curva analítica (Figura 3.3a-b), determina-se as concentrações remanescentes dos íons metálicos em cada alíquota.

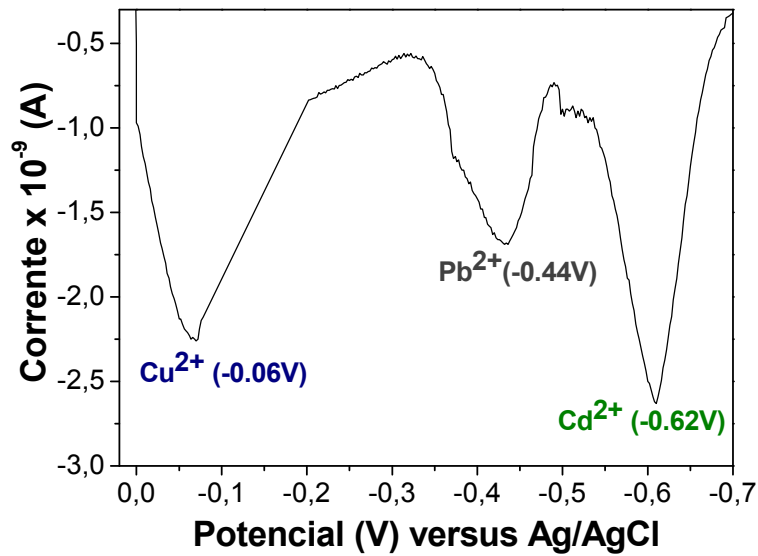


Figura 3.2 – Curva de corrente vs. potencial aplicado obtida na determinação simultânea de Pb²⁺, Cu²⁺ e Cd²⁺ por voltametria. Parâmetros: microeletrodo de carbono vítreo modificado com filme de mercúrio como eletrodo de trabalho, eletrodo de platina como auxiliar, e eletrodo de Ag/AgCl saturado como referência.

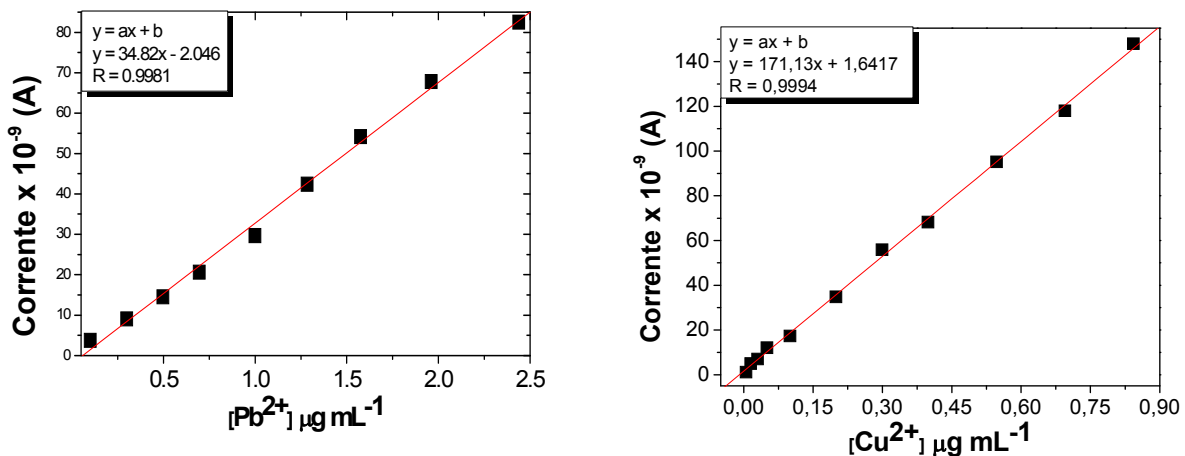


Figura 3.3a-b – Curva analítica para os cálculos das concentrações de Pb²⁺ e Cu²⁺ remanescentes em solução após os estudos de adsorção.

Considerados o volume de alíquota coletada (100 µL) e o volume da solução de eletrólito suporte na cela eletroquímica (20,0 mL), podem ser realizados os cálculos de diluição e determinar as concentrações de íons metálicos remanescentes nas amostras

após os estudos de adsorção. A concentração obtida aplicando a curva analítica é referente à quantidade de metais em 20,0 mL de solução do eletrólito suporte. Os valores das concentrações remanescentes de cada espécie em solução são importantes para a definição da capacidade de adsorção de cada material.

3.3.3. Determinação de Al^{3+} por voltametria

Na quantificação de Al^{3+} remanescente na amostra após o estudo de adsorção foi utilizado o método de adição padrão e se baseou nos voltamogramas apresentados na Figura 3.4. Os valores dos parâmetros utilizados para esta determinação também estão ilustrados na Tabela 3.2. Pelo voltamograma foi observado que o potencial de redução para a Alizarina R, na forma livre, é aproximadamente -0,35 V e para o complexo Al^{3+} -Alizarina R é aproximadamente -0,50 V, sendo ambos determinados *versus* Ag/AgCl. O limite de detecção para as determinações do Al^{3+} foi de $1,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. Uma boa alternativa para a determinação de Al^{3+} e outros íons metálicos é a utilização de microeletrodos com a superfície modificada. As quantificações de metais pesados na forma livre em solução tais como o chumbo e o cobre, podem ser realizadas com o uso de microeletrodo de carbono vítreo modificado com filme de mercúrio. Por outro lado, a determinação direta de alumínio é difícil devido ao seu potencial de redução em -1,70 V *versus* Ag/AgCl. No geral, em potenciais de redução menores que -1,20 V existe uma grande probabilidade de ocorrer interferências nas determinações dos metais livres devido a diversos fatores tais como correntes secundárias (corrente Faradaica) (Del Pozo et al., 1993), irreversibilidade na reação, baixa sensibilidade, diferentes espécies do metal ou até mesmo algumas impurezas juntamente com os íon livres (Schintu et al., 2000).

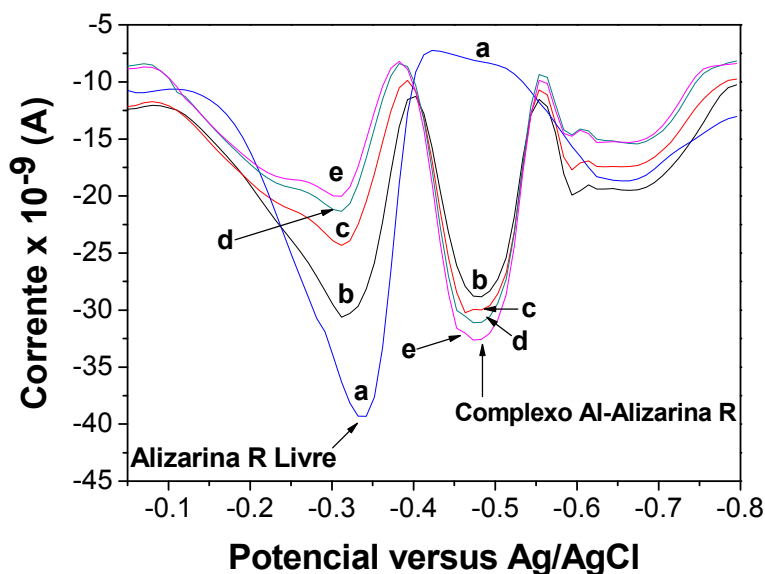


Figura 3.4 – Voltamogramas do complexo Al^{3+} -Alizarina R obtidos em diversas condições: **(a)** 20,0 mL de eletrólito suporte $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 8,3 + 150 μL de solução de Alizarina R com uma concentração final na cela de $2,16 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; **(b)** Adição de 100 μL de solução contendo uma concentração de Al^{3+} desconhecida; **(c)**, **(d)**, e **(e)** adição de 20, 30, e 40 μL de solução de Al^{3+} padrão, respectivamente, com concentração de $3,73 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

A determinação do Al^{3+} por voltametria pode ser realizada das seguintes maneiras: utilizando voltametria de onda quadrada, tendo como agente complexante o Amarelo Alizarina R (Figura 3.5a), solução tampão do par conjugado $\text{NH}_3/\text{NH}_3\text{Cl}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 8,3 como eletrólito suporte, Ag/AgCl como eletrodo de referência e eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de mercúrio como eletrodo de trabalho. Além da determinação do Al^{3+} nessa tese como descrito anteriormente, pode-se determinar a concentração do Al^{3+} pelo uso de voltametria de redissolução anódica tendo o Vermelho Alizarina S (Figura 3.5b) como agente complexante em solução tampão de $\text{NH}_3/\text{NH}_3\text{Cl}$ com pH 8,2, na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Neste caso, o potencial de deposição utilizado foi de $-0,8 \text{ V}$ versus eletrodo de calomelano, como referência, e eletrodo de gota

pendente de mercúrio, como eletrodo de trabalho (Downard et al., 1991; Opydo, 1997; Di et al., 2004).

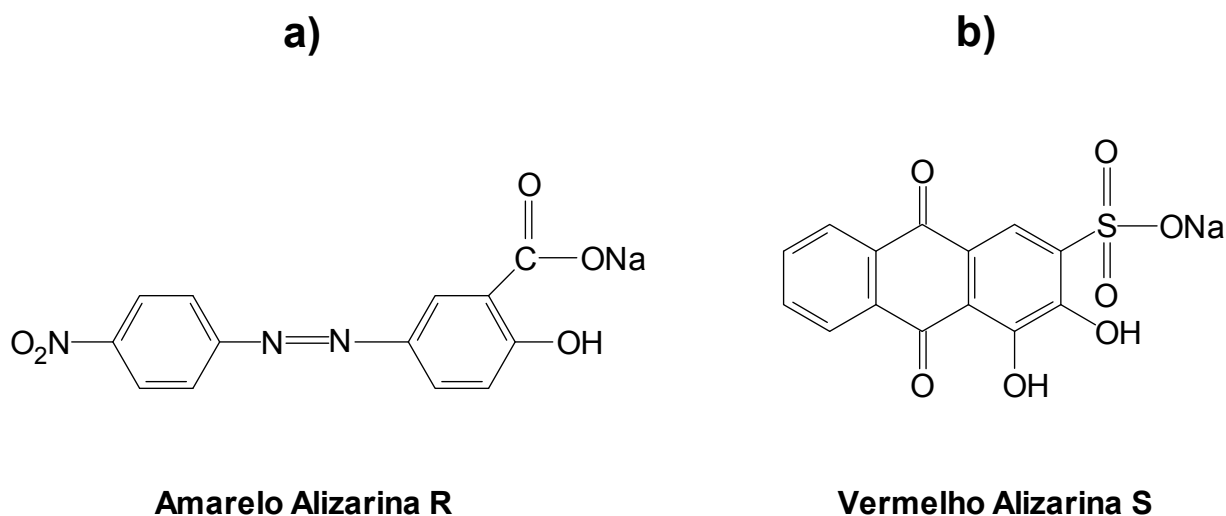


Figura 3.5a-b. Fórmulas estruturais de: **(a)** Amarelo Alizarina R (Alizarina R) e Vermelho Alizarina S (Alizarina S), usados com agentes complexantes de íons Al^{3+} .

Portanto, a determinação indireta de Al^{3+} , utilizando um agente complexante, é uma excelente alternativa para a quantificação da espécie remanescente em solução após os estudos de adsorção em quitina e em quitosana. Os cálculos para a determinação de Al^{3+} foram realizados considerando a quantidade de amostra adicionada nos 20,0 mL de eletrólito suporte contendo o complexante em excesso. Considerando que todo o Al^{3+} adicionado na cela eletroquímica formou complexo com a Alizarina R, pode-se considerar que a intensidade do pico do complexo é proporcional à concentração do Al^{3+} na amostra.

3.3.4. Determinação de Ni^{2+} por voltametria

Na Figura 3.6 estão ilustrados os voltamogramas obtidos para a determinação da concentração de Ni^{2+} utilizando sulfito de sódio (Na_2SO_3) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte e dimetilglioxima (DMG, estrutura apresentada na Figura 3.7) como agente complexante. As quantificações de Ni^{2+} nas soluções remanescentes após os ensaios de

adsorção em crisálida do bicho da seda, quitina e quitosana, foram realizadas pelo método de adição padrão. Os valores dos parâmetros utilizados para tal estudo estão apresentados na Tabela 3.2.

Dos estudos da determinação do Ni^{2+} por voltametria de onda quadrada, notou-se que não há o pico de DMG livre para concentrações abaixo de $0,025 \text{ mg L}^{-1}$. Por outro lado, em concentrações de DMG maiores que $0,025 \text{ mg L}^{-1}$, observou-se um pequeno pico de redução em aproximadamente $-0,9 \text{ V}$. Nesse caso, o sinal para DMG livre pode causar pequenas interferências nas determinações quantitativas do Ni^{2+} , tendo em vista que o potencial de redução do complexo Ni-DMG ocorre em $-0,95 \text{ V}$. Todavia, para garantir que o sinal do complexante não interfira nas determinações de Ni^{2+} , utilizou-se DMG em concentração inferior a $0,025 \text{ mg L}^{-1}$. Assim, não há sinal do complexante livre. Mesmo assim, a quantidade de DMG foi suficiente para a formação do complexo com o metal. Para comprovar que o sinal que aparece em $-0,95 \text{ V}$ é do complexo Ni-DMG, foi adicionada certa quantidade do metal na cela apenas com o eletrólito suporte (sem DMG) e observou que o sinal do Ni^{2+} livre ocorre em $-0,8 \text{ V}$. Portanto, a determinação do metal livre é inviável nesse caso, porque a sensibilidade é mais baixa do que na forma de complexo com DMG. Sendo assim, para as análises de Ni^{2+} a concentração ideal de DMG foi abaixo de $0,025 \text{ mg L}^{-1}$. Ao utilizar Na_2SO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte, o limite de detecção para o complexo Ni^{2+} -DMG foi de $8,01 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. Durante as determinações não foi observado o pico para o Ni^{2+} livre, uma vez que todo o metal adicionado no meio formou complexo com a DMG. Essa última conclusão está baseada no aumento linear do sinal do complexo com a adição do metal.

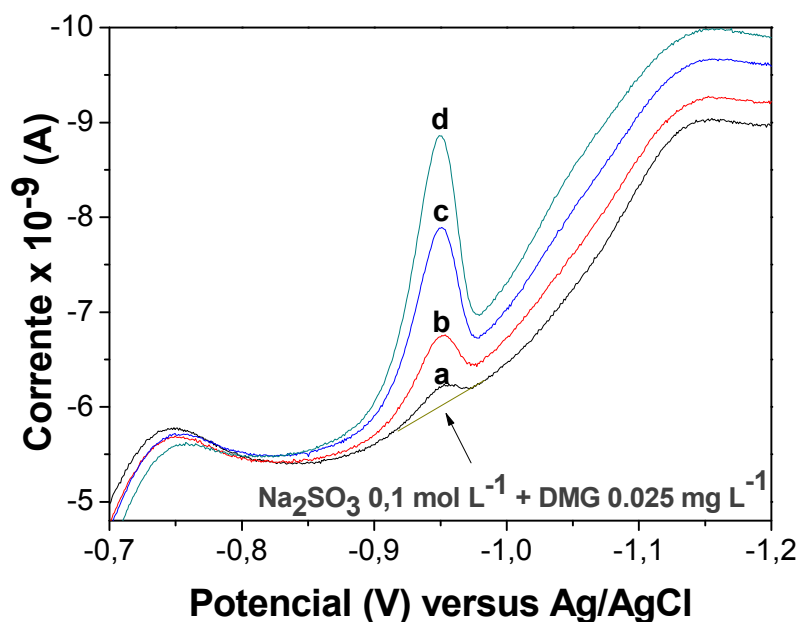
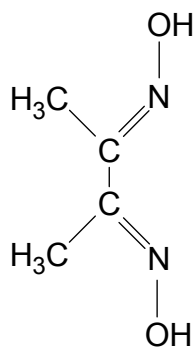


Figura 3.6 – Voltamogramas do complexo Ni^{2+} -DMG; **(a)** solução remanescente de um ensaio de adsorção (amostra); **(b)** amostra + 100 μL de solução padrão de Ni^{2+} $1,70 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; **(c)** amostra + 200 μL de solução padrão de Ni^{2+} $1,70 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; **(d)** amostra + 300 μL de solução padrão de Ni^{2+} $1,70 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.



Dimetilglioxima

Figura 3.7 – Fórmula molecular da dimetilglioxima utilizada como agente complexante para as determinações quantitativas de Ni^{2+} .

Considerando que DMG foi adicionada em excesso e que todo o Ni^{2+} presente nas amostras reagiu para formar o complexo, pode-se inferir que a intensidade do pico do

complexo é proporcional à quantidade de Ni^{2+} em solução. Os cálculos para a determinação quantitativa de Ni^{2+} foram realizados considerando a quantidade de amostra adicionada nos 20,0 mL de eletrólito suporte já contendo o complexante (DMG) em excesso. Assim, infere-se que o método utilizado nas determinações de Ni^{2+} é altamente confiável, podendo ser aplicado na quantificação de traços do Ni^{2+} nas soluções aquosas em geral.

3.4. Conclusões

- ✓ Por meio de espectrometria de absorção atômica, podem ser determinadas as concentrações remanescentes de Fe^{3+} nas soluções aquosas após os estudos de adsorção.
- ✓ Por meio de espectrofotometria UV-Vis, podem ser quantificadas as concentrações de azul de metileno e Orange II após os estudos de adsorção em hidrogéis de goma arábica modifica.
- ✓ Por meio das análises voltamétricas, podem ser quantificadas as concentrações remanescentes em soluções aquosas das seguintes espécies: Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} e Al^{3+} .
- ✓ As análises voltamétricas sugerem que o Pb^{2+} e o Cu^{2+} podem ser determinados na forma livre em solução enquanto que o Ni^{2+} e o Al^{3+} podem ser determinados na forma de complexo com DMG e Alizarina R, respectivamente.

4.1. Introdução

4.1.1. Crisálidas do bicho da seda

A descoberta do produto seda, proveniente da espécie bicho-da-seda (*Bombyx mori*), ocorreu por volta de 2700 A.C. e, de acordo com a tradição chinesa, a descoberta da primeira seda deve-se à noiva do imperador Huang Ti, uma jovem de 14 anos de nome Hsi Ling Shi. A cultura da seda espalhou-se então por toda a China, tornando-se em um produto bastante valorizado, sobretudo, por outros países. Em 139 A.C., a maior rota de comércio mundial até esse tempo foi aberta desde a China Oriental ao Mediterrâneo, vindo posteriormente a ser designada de rota da seda. Por volta de 300 D.C. o segredo da produção de seda já tinha atingido a Índia e o Japão. A China é a maior produtora mundial de seda enquanto que o Brasil ocupa o quarto lugar. O Paraná é o principal estado produtor do Brasil, e o maior mercado importador da seda brasileira é o Japão (Paulino et al., 2006_a).

A crisálida é um tipo de inseto responsável pela produção de casulos de fio de seda durante o seu desenvolvimento. Os fios de seda são basicamente filamentos de proteínas. A completa metamorfose deste inseto, desde a fase inicial até a fase adulta, é composta de quatro estágios tais como: fase ovos, larva (lagarta), casulo (crisálida) e borboleta (Figura 4.1).

A formação do casulo de fio de seda pode ser observada durante a terceira fase de crescimento do inseto (crisálida). Nesse caso, o inseto permanece no interior do casulo. Para utilizar a crisálida como fonte de compostos químicos ou até mesmo como um sub-produto industrial de baixo custo, ou para utilizar o casulo na produção de fio de seda, é necessário a interrupção do crescimento do inseto durante a terceira fase. Isto é feito inserindo os casulos, contendo a crisálida em seu interior, em uma câmara de vapor matando o inseto e preservando o casulo (Paulino et al., 2006_a).

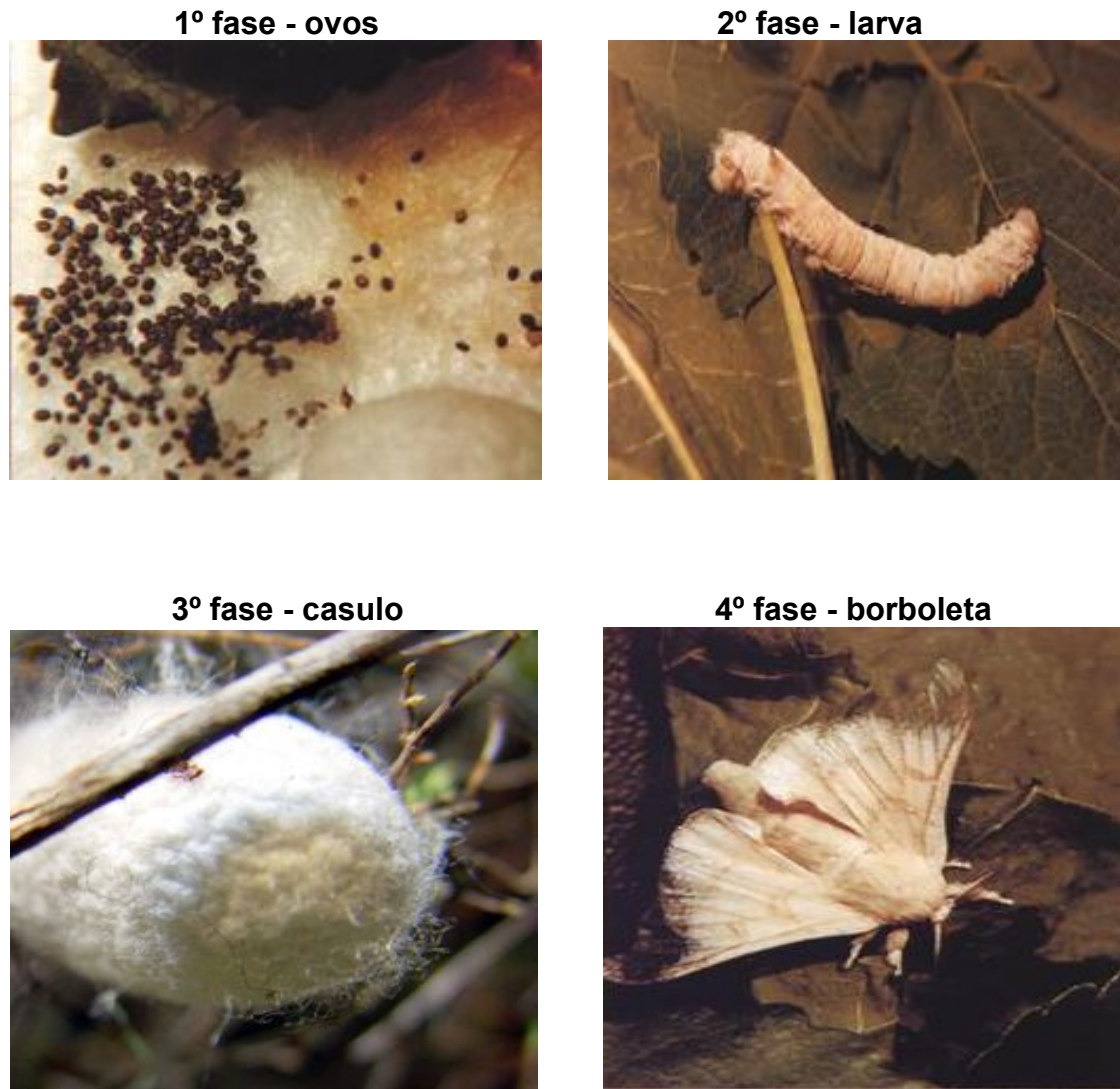


Figura 4.1 – Ciclo de desenvolvimento da crisálida do bicho da seda compreendendo as quatro fases.

A crisálida do bicho da seda (*Bombyx Mori*) além de ser conhecida por formar um casulo para a produção de fio de seda, é bastante conhecida por ser uma excelente fonte de quitina, proteínas, minerais, lipídeos e ácidos graxos (Pereira et al., 2003; Paulino et al., 2006a; Simionato et al., 2006). Alguns países asiáticos como o Japão e a Tailândia utilizam alguns tipos de insetos, inclusive a crisálida do bicho da seda, como alimentação para animais e suplementos em alimentação humana. Porém, no Brasil, a utilização de crisálida tem sido restrita para aplicação em ração para alimentação animal (Pereira et al., 2003). Mesmo sendo uma excelente fonte de compostos tais como proteínas e minerais,

é pouco conhecido o seu valor nutricional (Bukkens 1997). Até mesmo por isto, a crisálida é pouco comercializada como suplementos de alimentação, tornando-se um sub-produto industrial de baixo custo.

Além da utilização da crisálida do bicho da seda como fonte de quitina e, conseqüentemente, da quitosana, nesse capítulo é descrita a aplicação desse inseto na remoção de metais pesados em águas. Assim, foi investigada a aplicação da crisálida do bicho da seda como adsorvente de baixo custo. A crisálida do bicho da seda foi coletada na COCAMAR (Cooperativa dos Agriculturistas e Cafeicultores de Maringá-PR, Brasil) após o processamento do fio de seda do casulo. A crisálida do bicho da seda, (*in natura* ou não), a quitina obtida da crisálida e a respectiva quitosana foram utilizadas como adsorventes para a remoção de Pb^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} presentes em águas. Neste caso, a crisálida pode ser considerada como material de baixo custo porque é um sub-produto das indústrias de fiação. Além disso, é biodegradável, não tóxica e ainda obtida de fontes naturais renováveis.

4.1.2. Quitina e Quitosana

A quitina é o segundo biopolímero mais abundante na natureza, também conhecida como mucopolissacarídeo. É extraída a partir de carapaças de crustáceos, crisálidas do bicho da seda, dentre outras fontes (Paulino et al., 2006_{a,b}). As principais fontes de extração desse polissacarídeo são os rejeitos das indústrias de pescados e fiação. A função desse polissacarídeo é manter a estrutura de carapaças de crustáceos, crisálidas do bicho da seda, fungos e insetos em geral (Acosta et al., 1993; Simionato et al, 2006). A quitina e o derivado desacetilado, quitosana, são biologicamente inertes, não fornecendo perigo ao homem ou ao meio ambiente, além de fornecerem outras vantagens tais como excelentes propriedades para usos como biomateriais (Varma et al., 2004).

Como a crisálida do bicho da seda, a quitina e o derivado quitosana foram utilizadas como absorvedores de íons metálicos presentes em águas. Os dados experimentais colhidos no processo de adsorção foram tratados com base nos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich. Abaixo é feita uma breve descrição desses modelos.

4.1.3. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são formas de avaliar o possível modelo de interação dos adsorbentes em contato com adsorbato, neste caso íons metálicos de soluções aquosas (Paulino et al., 2006_b). Langmuir e Freundlich estudaram a adsorção de espécies químicas em superfícies sólidas. É bastante conhecido que o modelo de Langmuir descreve adequadamente a adsorção que ocorre em monocamadas. Para isso, este modelo considera que a adsorção ocorre em um número fixo de sítios ativos presentes na superfície, sendo que cada sítio pode adsorver somente uma molécula (monocamada). É considerado também neste modelo que todos os sítios ativos são equivalentes e que não existe interação entre moléculas adsorvidas e moléculas adjacentes. Ainda, nesse modelo é considerado também que as energias e entalpias resultantes da ocorrência do fenômeno de adsorção são equivalentes. A equação

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{K_L} + \frac{\alpha_L}{K_L} C_{eq} \quad (4.1)$$

é referente à isoterma de Langmuir, na qual, K_L e α_L são constantes, C_{eq} é a concentração remanescente da espécie adsorvida em solução após atingir o equilíbrio e q_{eq} é a capacidade de adsorção do adsorbato no equilíbrio.

O modelo de Freundlich é uma forma de aproximação da isoterma de Langmuir para a adsorção em superfícies amorfas. As quantidades adsorvidas são a soma de todos os sítios e cada um possui uma energia característica. Essa isoterma descreve a adsorção

reversível e não é restrita a formação de monocamada. O modelo de Freundlich é considerado uma adsorção em multi-sítios devido à heterogeneidade das superfícies envolvidas. A equação

$$\ln q_{eq} = \frac{1}{n} \ln C_{eq} + \ln K_F \quad (4.2)$$

refere-se à isoterma de Freundlich na qual, K_F e n são constantes, C_{eq} é a concentração remanescente da espécie adsorvida em solução após atingir o equilíbrio e q_{eq} é a capacidade de adsorção do adsorvato no equilíbrio.

4.2. Materiais e Métodos

4.2.1. Estudos de equilíbrio

Os estudos de equilíbrio foram realizados utilizando 50 mL de soluções padrão (150 mg L⁻¹) dos metais: Pb²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ e Al³⁺ (todos adquiridos em ampolas da empresas Merck) colocados em contato, separadamente, com 50 mg de crisálida do bicho da seda, quitina ou quitosana. O pH de cada solução metálica foi ajustado com soluções de NaOH 0,1 mol L⁻¹ para meio básico e HCl 0,1 mol L⁻¹ para meio ácido; agitação de 300 rpm e temperatura de 25 °C. Para os estudos de adsorção utilizando crisálida do bicho da seda, quitina e quitosana, foram selecionadas partículas com tamanho entre 300-425µm. Tal seleção ocorreu por separação usando análise granulométrica (Granutest, Telas e peneiras p/ análises LTDA). Os cálculos da capacidade de adsorção (q_{eq}) para cada espécie iônica em crisálida do bicho da seda, quitina ou quitosana foi utilizada a equação 4.3:

$$q_{eq} = \frac{C_0 - C_{eq}}{m} V \quad (4.3)$$

na qual C_0 e C_{eq} são, respectivamente, as concentrações iniciais e no equilíbrio para cada espécie remanescente em solução, m é a massa do adsorvente utilizado e V é o volume de solução.

4.3. Resultados e discussões

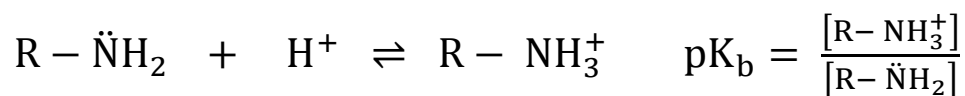
4.3.1. Efeitos de pH na adsorção de metais em quitosana

Os grupos N-acetamida da quitina e amina da quitosana possuem os melhores sítios ativos para a complexação de íons metálicos e os complexos formados são estabilizados por coordenação (Lerivrey et al, 1986). O nitrogênio, presente no grupo amina e no grupo N-acetilamida, bem como os grupos hidroxila podem estabilizar ligações coordenadas dativas com os metais de transição. Assim, estes grupos podem atuar como base de Lewis doando seus pares de elétrons não compartilhados (Lerivrey et al, 1986; Skoog et al., 2005). Esse comportamento favorece a formação de complexos estáveis entre quitina ou quitosana com metais pesados tais como Al^{3+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} (Paulino et al., 2006_b; Simionato et al., 2006; Paulino et al., 2007_a; 2008). A formação de ligações covalentes coordenadas, nas quais uma espécie fornece um par de elétrons e a outra espécie o aceita, é comum em estudos de adsorção. Além disso, esse fenômeno pode ser extremamente afetado pela variação do pH das soluções. Nesse caso, os efeitos da adsorção de metais ou corantes em polissacarídeos, ou até mesmo em outros tipos de adsorventes, pode ser avaliado pelo valor do pK dos grupos químicos de tais materiais. Por exemplo, o valor de pK_a da estrutura da quitosana, considerando as características dos grupos amina, amida e hidroxilas, pode variar entre 5,0 e 7,0. Assim, quanto mais baixo os valores de pH da solução, estando abaixo do valor do pK_a dos grupos químicos da quitosana, a interação com metais podem diminuir devido às suas protonações, tendo um efeito extremamente significativo para meios muito ácido (Paulino et al., 2007_a; 2008). Por outro lado, em pH maiores do que os respectivos valores de pK_a , os grupos químicos

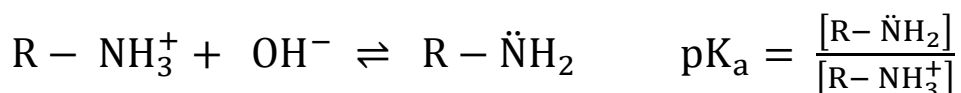
da quitosana estarão desprotonados aumentando a possibilidade de formação de complexos. Portanto, um fator que pode determinar a quantidade de complexo formado é a abundância ou não de grupos amina, acetamidas ou hidroxilas presentes nas estruturas dos adsorventes (Paulino et al., 2007_a; Paulino et al., 2008).

Por meio das Figuras 4.2a-b podem ser observados os efeitos das variações de pHs das soluções aquosas na adsorção de Pb^{2+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} em quitosana. Assim, para valores de pH abaixo de 6,0, os grupos amina ou hidroxila da quitosana estão protonados e com menor disponibilidade eletrônica não podendo doar pares de elétrons para os íons metálicos, contrário daquilo que ocorre para meios básicos. Essa conclusão é baseada nos pares ácido/base conjugado $\left[\left(\frac{[R-NH_3^+]}{[R-\dot{N}H_2]} \right); \left(\frac{[R-\dot{N}H_2]}{[R-NH_3^+]} \right) \right]$ apresentados nas reações 1 e 2.

Reação 1 para meios ácidos

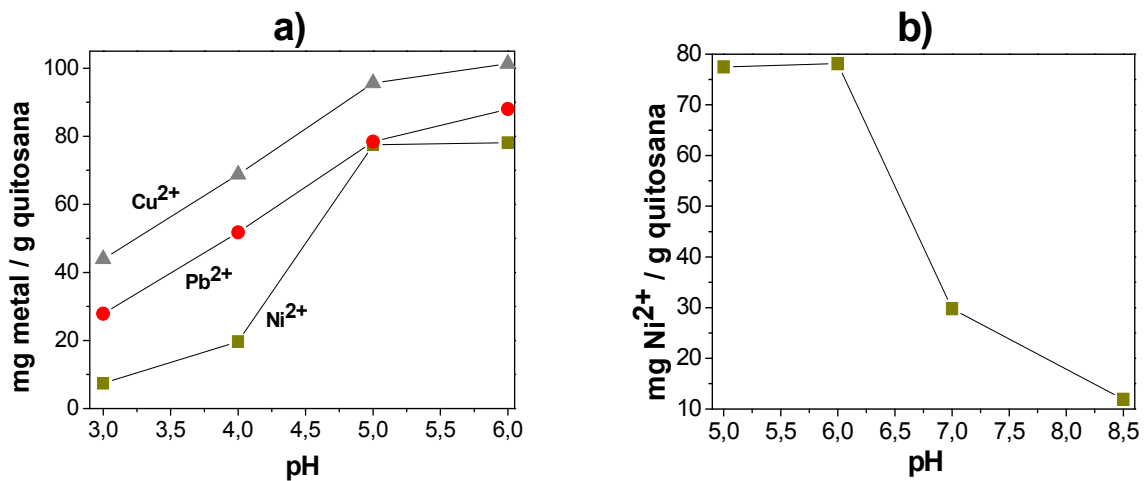


Reação 2 para meios básicos



Sendo assim, esperava-se que a eficiência de adsorção para cátions metálicos como o Pb^{2+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} fossem menos eficientes em valores de pH abaixo do pK_a , como observado na Fig. 4.2a. Para valores de pH acima de 6 esperava-se que a eficiência de adsorção aumentasse em função do pH para todos os íons metálicos, no entanto, este fato não foi observado para ampla faixa de pH devido a precipitação dos metais como hidróxido (Figura 4.3). A melhor faixa de pH para os estudos de adsorção de Pb^{2+} e Cu^{2+} situa-se entre 5,0 e 5,5. O Ni^{2+} precipita como hidróxido em pH acima de 8,0. Todavia, a

melhor faixa de pH para os estudos de adsorção para este metal, situa-se entre 5,5 e 6,0. Observando a Figura 4.2b, relativa à quantidade de Ni^{2+} adsorvido em quitosana em diversos pHs, nota-se que o efeito do pK_a do adsorvente pode afetar a quantidade de material adsorvido e, em conseqüência, a estabilidade do complexo formado. Inversamente proporcional ao efeito observado para pH menor que o pK_a da quitosana; em pH acima de 5,5 ou 6,0 há maior probabilidade de doação dos pares de elétrons por parte dos grupos ativos pois o polissacarídeo possui pares de elétrons livres (reação 2). Porém, para valores muito elevados de pH, o excesso de íons Na^+ provenientes da solução de NaOH, pode gerar uma competição entre estes íons e os íons metálicos pelos sítios ativos do polissacarídeo, da mesma maneira que ocorre com H^+ para meios muito ácidos. O comportamento da adsorção de Al^{3+} a partir de águas ou efluentes tem sido semelhante aos observados para outros metais, tais como o Pb^{2+} e o Cu^{2+} . Por fim, otimizando-se para todos os íons metálicos, os melhores resultados são obtidos para a faixa de pH situada entre 5,0 e 5,5.



Figuras 4.2a-b – Efeito da variação do pH da solução aquosa nos estudos de adsorção de Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} em quitosana obtida a partir da desacetilação da quitina extraída das crisálidas do bicho da seda. Parâmetros de adsorção: tamanho de partícula 300-425 μm ; massa do adsorvente 50 mg; temperatura $25 \pm 0,1$ $^{\circ}\text{C}$; concentração inicial da solução metálica 150 mg L^{-1} e agitação de 200 rpm.

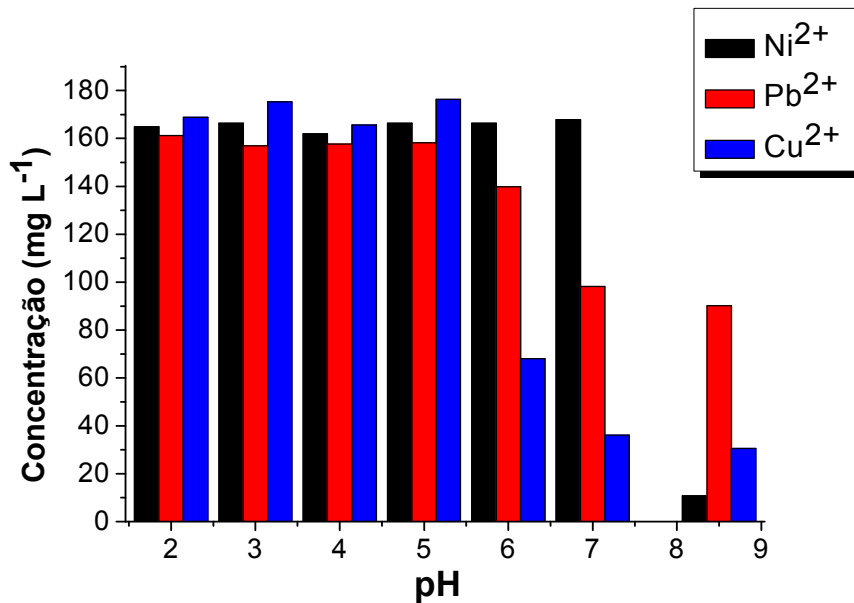


Figura 4.3 – Efeito da precipitação de Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} como hidróxido pela variação do pH da solução.

4.3.2. Estudos de adsorção de metais em crisálida do bicho da seda.

A crisálida do bicho da seda pode ser um poderoso adsorvente para metais e corantes porque possui uma grande quantidade de grupos amina, N-acetamida e hidroxila em sua estrutura. Esses grupos são derivados das proteínas, aminoácidos, lipídeos e da quitina (Pereira et al., 2003). É bem conhecido que os grupos amina, N-acetamida e hidroxila interagem com metais de transição formando complexos estáveis por coordenação como apresentado nas discussões do item 4.3.1 (Lerivrey et al., 1986). Além disso, os conceitos de formação dos complexos são similares àquelas discussões.

A utilização da crisálida do bicho da seda “*in natura*” mostrou-se eficiente pelo fato de que a capacidade de adsorção do Pb^{2+} , conforme apresentado nas Figuras 4.4a-b, chegou a atingir 46 mg de metal por g de adsorvente *in natura* após 24 h de contato. Para o Cu^{2+} e o Ni^{2+} as capacidades de adsorção foram 60 e 78 mg de metal por g adsorvente, respectivamente, após 24 h de contato. A diferença nos resultados de adsorção para os três tipos de íons metálicos é devido à disponibilidade dos grupos químicos na estrutura

das crisálidas e às diferenças na forma e intensidade das interações. De acordo com [Lerivrey et al., \(1986\)](#), os três tipos de íons metálicos, Pb^{2+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} , podem interagir com os grupos amina, N-acetamida e hidroxila da estrutura da crisálida, quitina ou quitosana de quatro maneiras diferentes: **(1)** Formação do complexo $R-H_2N-Metal-NH_2-R$ utilizando dois grupos amino vizinhos da mesma molécula, similar ao que ocorre na formação do complexo Ni-dimetilglioxima, sendo que R representa o anel de cada unidade glicosídica do biopolímero (Figura 4.5a); **(2)** Interação eletrostática favorecida pela proximidade de dois grupos amino provenientes de espécies químicas diferentes (Figura 4.5b); **(3)** Formação do complexo entre o grupo NH e a carbonila ou a hidroxila do carbono 3 (Figura 4.5c); e, por fim, **(4)** a interação entre as hidroxilas dos carbonos 3 e 6 (Figura 4.5d). Provavelmente, o fato que explica a menor quantidade de Pb^{2+} removido, é o seu tamanho, o qual impede a aproximação do metal, de forma adequada, ao sítio ativo para favorecer a interação. A quantidade de íons adsorvidos cresce na ordem $Ni^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+}$ que é a mesma seqüência em que aumenta os raios iônicos. Outro fator que pode interferir fortemente na remoção dos metais é o número de coordenação envolvido na formação do complexo. Por exemplo, o complexo de Pb^{2+} é octaedro enquanto que o complexo para o Ni^{2+} é planar.

Foi avaliada a adsorção de Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} em crisálida previamente lavada com HCl 0,1 mol L⁻¹. Na Figura 4.4b são ilustradas as capacidades de adsorção destes íons em crisálida após a lavagem com HCl 0,1 mol L⁻¹. De acordo com a Figura 4.4a, a adsorção em crisálida “*in natura*” teve a seguinte ordem de capacidade de adsorção: $Ni^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+}$. Por outro lado, em crisálida após lavagem com HCl 0,1 mol L⁻¹ (Figura 4.4b) a capacidade de adsorção foi: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+}$. Observa-se, portanto, que a ordem da capacidade de adsorção de Ni^{2+} e de Pb^{2+} inverte-se se a crisálida é lavada com HCl 0,1 mol L⁻¹ em relação à crisálida “*in natura*”. Os valores máximos para a capacidade

de adsorção da crisálida previamente lavada com HCl 0,1 mol L⁻¹ foram, em mg por g de adsorvente: 20,7 para o Ni²⁺; 26,3 para o Cu²⁺ e 42,7 para o Pb²⁺. Portanto, os valores para esse parâmetro diminuíram em relação aos apresentados para crisálida “*in natura*”. Esse fato foi atribuído à remoção de grande quantidade de proteínas, possivelmente também responsáveis pela maior adsorção do Ni²⁺ pela crisálida “*in natura*” (78 mg g⁻¹ de adsorvente). Provavelmente, a estabilidade do complexo entre o Ni²⁺ e a crisálida tratada com HCl é menor e, portanto, menos favorável, quando comparada com a estabilidade dos íons Pb²⁺ ou Cu²⁺ com esse adsorvente tratado com HCl. Este argumento é fortalecido pelo fato de que as quantidades de Pb²⁺ e de Cu²⁺ adsorvidos diminuem com o tratamento da crisálida com HCl em proporções menores do ocorre para o Ni²⁺. Contudo, de certa forma, a adsorção dos três metais é afetada após o tratamento ácido. Assim, a crisálida previamente lavada com HCl é mais seletiva para a remoção de Pb²⁺ do que Cu²⁺ ou Ni²⁺. Porém, a adsorção deve ter sido conduzida pela afinidade dos metais pelos grupos amino. Como a eletronegatividade aumenta na ordem Pb²⁺ > Cu²⁺ > Ni²⁺, espera-se que a seqüência de interação favoreça uma maior remoção de Pb²⁺ pelo fato de que esse metal tem maior afinidade em receber o par de elétrons dos grupos amina, amida ou hidroxila, seguida do Cu²⁺ e por último do Ni²⁺, exatamente como observado nos resultados apresentados. Por fim, a melhor estrutura que se ajusta aos resultados experimentais dependerá do número de coordenação de cada complexo formado, sendo que provavelmente será uma daquelas apresentadas nas figuras 4.5a-d as quais ilustram os possíveis modelos de ordenação.

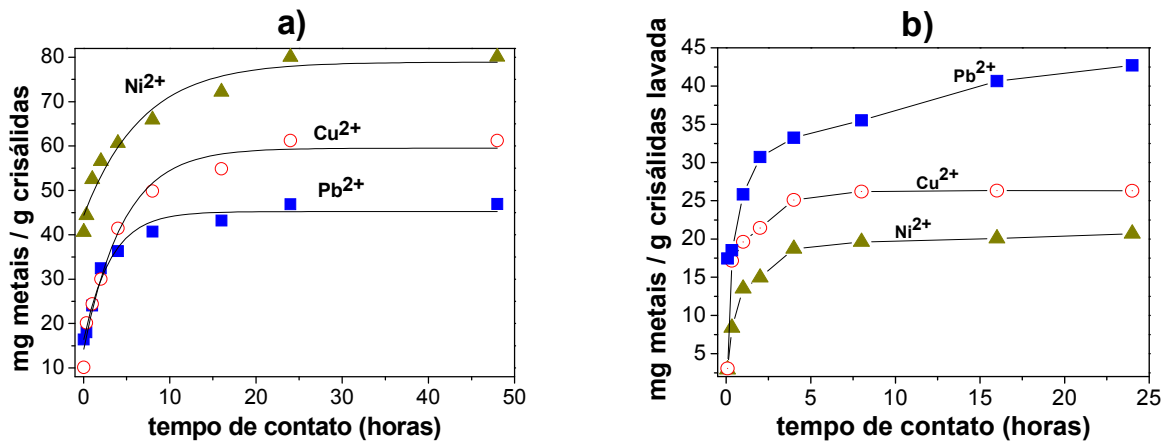
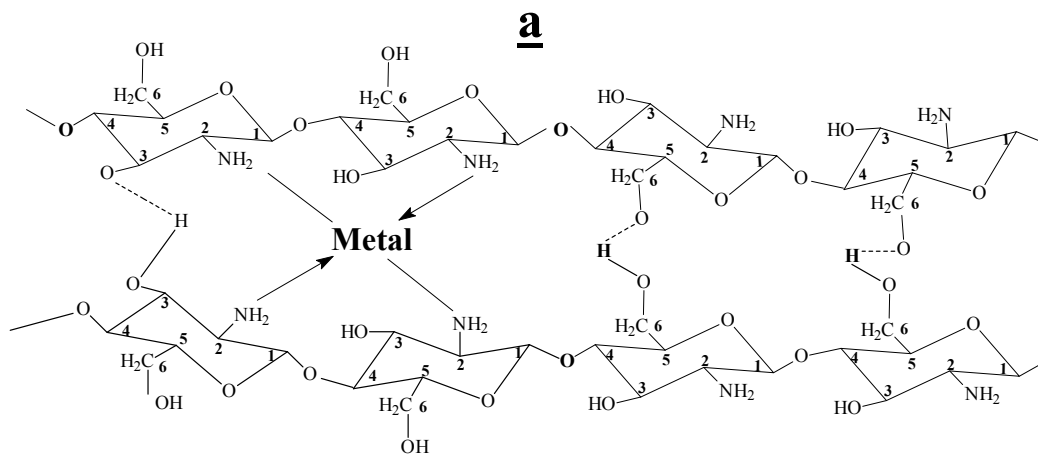


Figura 4.4a-b - Adsorção de Pb²⁺, Cu²⁺ e Ni²⁺ em crisálidas do bicho da seda “*in natura*” (a), e crisálidas previamente lavadas com HCl 0,1 mol L⁻¹ (b). Parâmetros de adsorção: Tamanho de partícula 300-425 µm; massa do adsorvente 50 mg; pH 5,5 ± 0,2; temperatura 25 ± 0,1°C; concentração inicial da solução metálica 150 mg L⁻¹ e agitação 200 rpm.



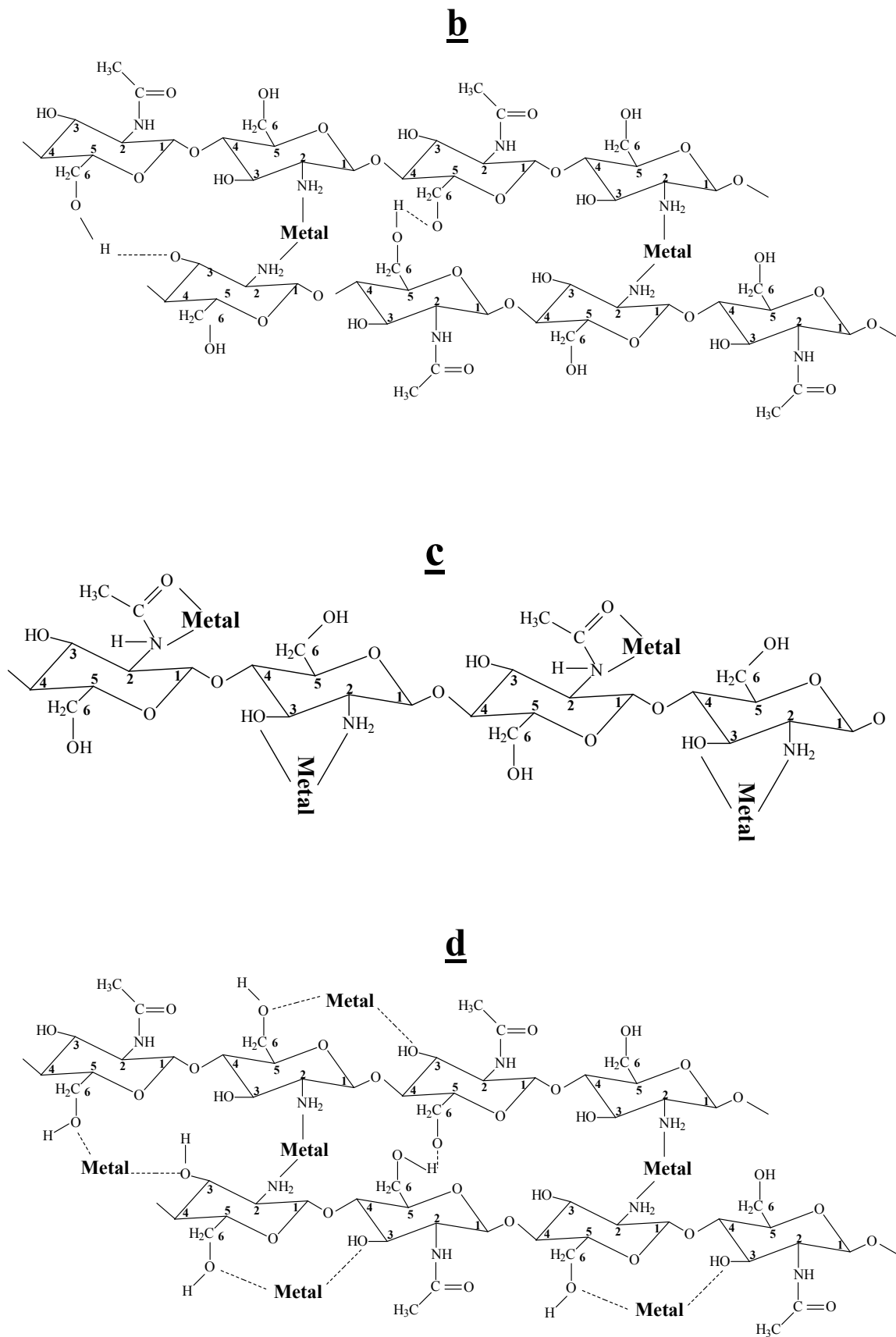


Figura 4.5a-d – Possíveis modelos de complexos metal-polissacarídeo.

4.3.3. Estudos de adsorção de Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} e Al^{3+} em quitina e em quitosana

Na Figura 4.6a são apresentadas as capacidades de adsorção de Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} em quitina e na Figura 6b-c as capacidades de adsorção de Al^{3+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} em quitosana, pela variação do tempo de contato. É observado na Figura 4.6a que as capacidades de adsorção de Ni^{2+} , Cu^{2+} e Pb^{2+} em quitina foram respectivamente: 65, 44 e 32 mg de metal por g de adsorvente. Assim, tem-se a seguinte ordem de capacidade máxima de adsorção para os três metais em quitina: $Ni^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+}$. Vários fatores podem interferir na ordem desses valores, entre eles: os tipos de grupos químicos presentes na estrutura dos adsorventes, os equilíbrios iônicos, a disposição desses grupos para a interação com os metais, a afinidade química entre os grupos presentes no adsorvente bem como entre estes e os íons metálicos e ainda os tamanhos dos íons metálicos. Além disso, fatores como o pH, tamanho de partícula, temperatura, concentração da solução metálica, tempo de contato e massa dos adsorventes, podem também influenciar na capacidade de adsorção. Baseados em seus resultados, [Lerivrey et al., \(1986\)](#) sugeriram que o complexo quitina-metal, ou quitosana-metal, pode ser estabilizado por dois grupos NH_2 vizinhos da mesma molécula (Figura 4.5a), por dois grupos NH_2 após a aproximação de duas moléculas diferentes, gerado por interação eletrostática (Figura 4.5b), por um grupo NH_2 e um grupo hidroxila ou carbonila da mesma molécula (Figura 4.5c) e também entre dois grupos hidroxilas dos carbonos 3 e 6 provenientes de moléculas diferentes (Figura 4.5d). Contudo, outro parâmetro que pode também interferir na complexação, é o número de coordenação diferente para cada espécie. Pode-se inferir que a possível interação entre o Ni^{2+} e dois grupos amidas vizinhos, provenientes de moléculas diferentes, como ilustrado na Figura 4.5b tenha dado uma significativa contribuição para a maior quantidade de Ni^{2+} adsorvido em quitina, em relação ao Cu^{2+} e Pb^{2+} . Essa sugestão é baseada, por analogia, na estabilidade do

complexo Ni-Dimetilglioxima, o qual é formado pela interação desse metal com dois grupos NH_2 vizinhos de duas moléculas diferentes. Outros fatores que podem estar também relacionados a este efeito são: tipo de agregação ou diferentes propriedades de complexação, constante de hidrólise e forças eletrostáticas envolvidas entre os metais. Porém, em nossos estudos não se objetivou a descrição detalhada destes aspectos e sim demonstrar a eficiência e a seletividade dos adsorventes, crisálida do bicho da seda, quitina e quitosana para a remoção de metais como demonstrado nas Figuras 4.4a-b e 4.6a-b.

Por meio da Figura 4.6b nota-se uma alteração na ordem e nos valores de capacidade de adsorção máxima, comparada com a Figura 4.6a. Na Figura 4.6b, a remoção do Ni^{2+} pela quitosana é a menor entre as três espécies metálicas estudadas, resultado oposto daquele observado para a adsorção em quitina. Nesse caso, associou-se a estabilidade do complexo Ni-quitosana aos grupos acetamidos e não aminos. Além da dependência dos grupos acetamidos, Ni^{2+} tem a menor afinidade eletrônica que o Pb^{2+} e o Cu^{2+} , nesse caso, é um receptor menos eficiente de pares de elétrons que os outros dois metais. Ainda, a inversão pode ser atribuída às diferentes formas de complexos que podem ser formados entre estes metais e os grupos químicos dos polissacarídeos. Por fim, nota-se que as quantidades adsorvidas de Pb^{2+} e Cu^{2+} aumentaram em relação aos respectivos valores de cada íon apresentado na Figura 4.6a, fato que reforma a discussão anterior.

Na Figura 4.6c é apresentada a cinética de adsorção para o Al^{3+} em quitosana. Nota-se que o equilíbrio de adsorção é atingido após 30 h de contato. Entre 30 e 70 h, a capacidade de adsorção permaneceu praticamente inalterada. Em $\text{pH } 5.0 \pm 0.2$, a capacidade de adsorção de Al^{3+} após o equilíbrio foi 21,4 mg por g de quitosana. A quantidade de Al^{3+} adsorvido foi menor do que as quantidades observadas para os outros

metais. Assim, o modelo de complexo sugerido para a interação entre o Ni^{2+} e a quitosana pode também ser sugerido para a interação dos íons Al^{3+} em quitosana.

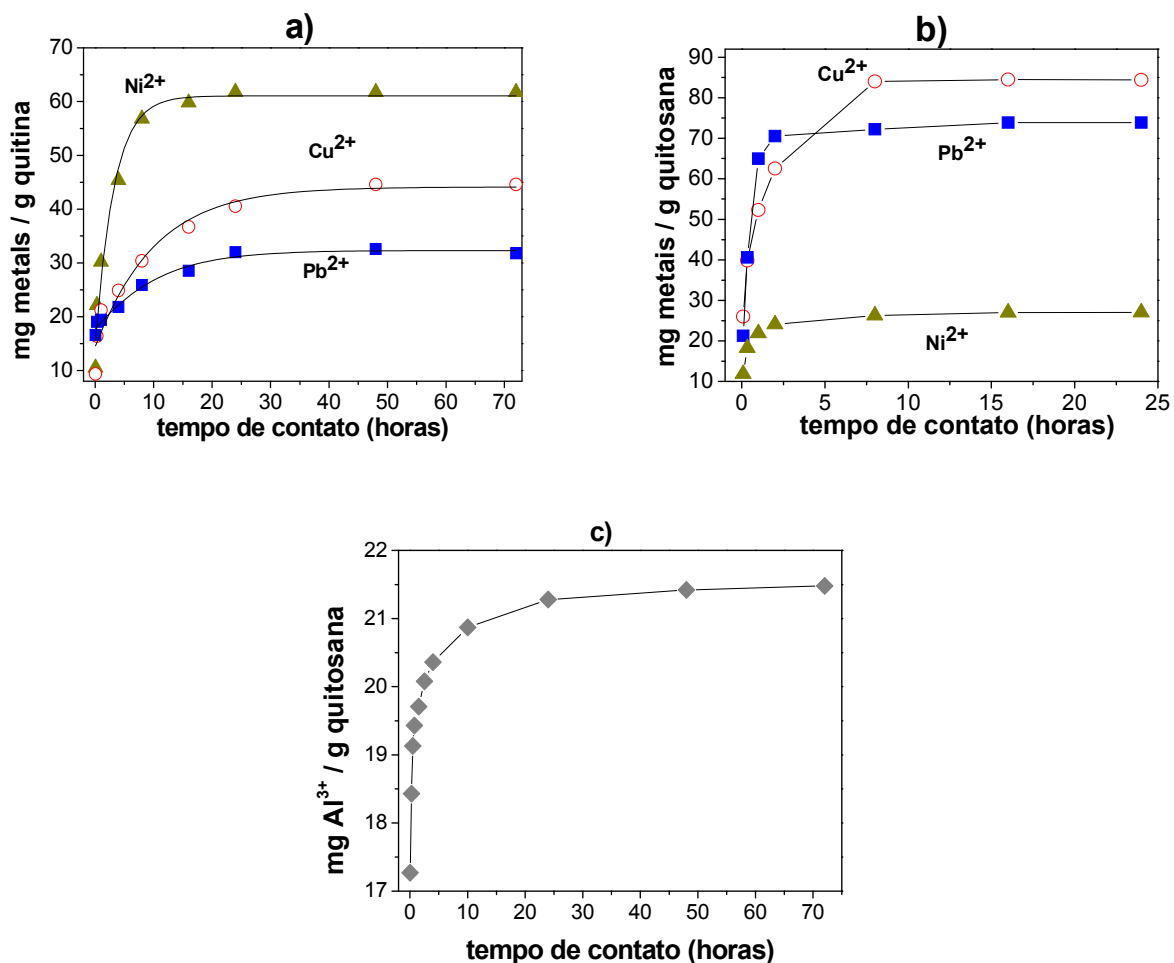


Figura 4.6a-c – Adsorção de Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} em quitina **(a)**; adsorção de Al^{3+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} em quitosana **(b)** e **(c)**. Parâmetros de adsorção: Tamanho de partícula 300-425 μm ; massa do adsorvente 50 mg; pH $5,5 \pm 0,2$; temperatura $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$; concentração inicial da solução metálica 150 mg L^{-1} e agitação 200 rpm.

4.3.4. Isotermas de Langmuir e Freundlich

As isotermas de Langmuir e Freundlich foram aplicadas para o estudo da adsorção de Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} em crisálida do bicho da seda e em quitosana. Os parâmetros estudados por meio das equações 4.1 e 4.2 foram: R^2 , α_L , k_L , b_F , k_F , n e Q_0 . A partir dos dados apresentados da Tabela 4.1, observa-se que os valores de R^2 (coeficiente de determinação) para a adsorção de Pb^{2+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} em crisálida utilizando o modelo de

Langmuir foram, respectivamente: 0,9815, 0,7578 e 0,9541 e os respectivos valores de Q_0 (capacidade máxima de adsorção na monocamada) foram 54,28, 43,09 e 8,47.

Tabela 4.1 – Valores para os diferentes parâmetros obtidos por meio de isotermas de adsorção de Langmuir e de Freundlich para Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} em crisálidas do bicho da seda e em quitosana.

Isoterma de Langmuir para crisálidas do bicho da seda				
Metal	R^2	α_L (L/mg)	k_L (L/g)	Q_0 (mg/g)
Pb^{2+}	0,9815	0,0177	0,9609	54,28
Cu^{2+}	0,9541	-0,02298	-0,1946	8,468
Ni^{2+}	0,7578	0,0032	0,1378	43,09
Isoterma de Freundlich para crisálidas do bicho da seda				
Metal	R^2	b_F (L/mg)	k_F (L/g)	n (mg/L)
Pb^{2+}	0,7014	0,1920	14,671	5,208
Cu^{2+}	0,9153	-0,5998	326,20	1,667
Ni^{2+}	0,9935	1,3491	0,0116	0,7412
Isoterma de Langmuir para quitosana				
Metal	R^2	α_L (L/mg)	k_L (L/g)	Q_0 (mg/g)
Pb^{2+}	0,9206	0,2019	0,8560	4,240
Cu^{2+}	0,9514	0,0620	0,9763	15,75
Ni^{2+}	0,9920	12,150	1,7530	0,1443
Isoterma de Freundlich para quitosana				
Metal	R^2	b_F (L/mg)	k_F (L/g)	n (mg/L)
Pb^{2+}	0,9759	0,9895	1,9750	1,0106
Cu^{2+}	0,7216	0,3296	1,2756	1,3858
Ni^{2+}	0,8505	0,8663	0,2353	1,1758

Condições experimentais: pH = 5,5, temperatura = 25°C ± 0,1, tamanho de partícula = 425µm e tempo de contato = 24 h.

Além disso, os valores de k_L (constante de adsorção no equilíbrio) para Pb^{2+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} foram 0,961, 0,138 e -0,195, respectivamente. Os valores de α_L (parâmetro de interação de Langmuir) foram 0,0177, 0,0032 e -0,0229 para Pb^{2+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} . Assim, fazendo uma relação dos valores de Q_0 , k_L e α_L com os tipos de íons verifica-se que os valores para aqueles parâmetros diminuem na seguinte ordem: $Pb^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+}$. Analisando os resultados individualmente e baseando-se no modelo de Langmuir, podemos então inferir que o Cu^{2+} possui menor afinidade para interagir com a crisálida do que o Ni^{2+} e, conseqüentemente, do que o Pb^{2+} . Essa conclusão está relacionada especialmente pelas diferenças nos valores de Q_0 que determina o quanto pode ser favorecida a formação da monocamada. Por outro lado, analisando todo o conjunto de dados relacionados à adsorção em crisálida, baseada no modelo de Langmuir, observou-se que o valor de k_L para o Pb^{2+} aumentou em seis vezes em relação ao Ni^{2+} e ao Cu^{2+} e o valor de k_L do Ni^{2+} é 2,4 vezes o do encontrado para o Cu^{2+} . Os diferentes valores de α_L sugerem que cada tipo de íon interage diferentemente com a crisálida.

Agora, considerando as isotermas de Langmuir para os estudos de adsorção de Ni^{2+} , Cu^{2+} e Pb^{2+} em quitosana, pode-se observar que os seus valores de k_L foram 1,7530, 0,9763 e 0,8560, respectivamente. Ainda, os valores de Q_0 foram: 15,75, 4,240 e 0,1443 para o Cu^{2+} , Pb^{2+} e Ni^{2+} , respectivamente. Além disso, os valores de R^2 foram 0,9920, 0,9514 e 0,9206 para o Ni^{2+} , Cu^{2+} e Pb^{2+} , respectivamente. Os valores de Q_0 das isotermas de Langmuir para a adsorção de metais em quitosana seguem a seguinte seqüência: $Cu^{2+} > Pb^{2+} > Ni^{2+}$. Por outro lado, considerando os valores dos parâmetros obtidos para a adsorção em quitosana, apresentados na Tabela 4.1, pode-se verificar que os valores de k_L aumentaram duas vezes a partir do Ni^{2+} para o Cu^{2+} , ou para o Pb^{2+} , e a seqüência para os valores de Q_0 foi $Cu^{2+} > Pb^{2+} > Ni^{2+}$, a qual poderá indicar também os valores das capacidades máximas de adsorção como mostrado na Figura 4.6b. Estes

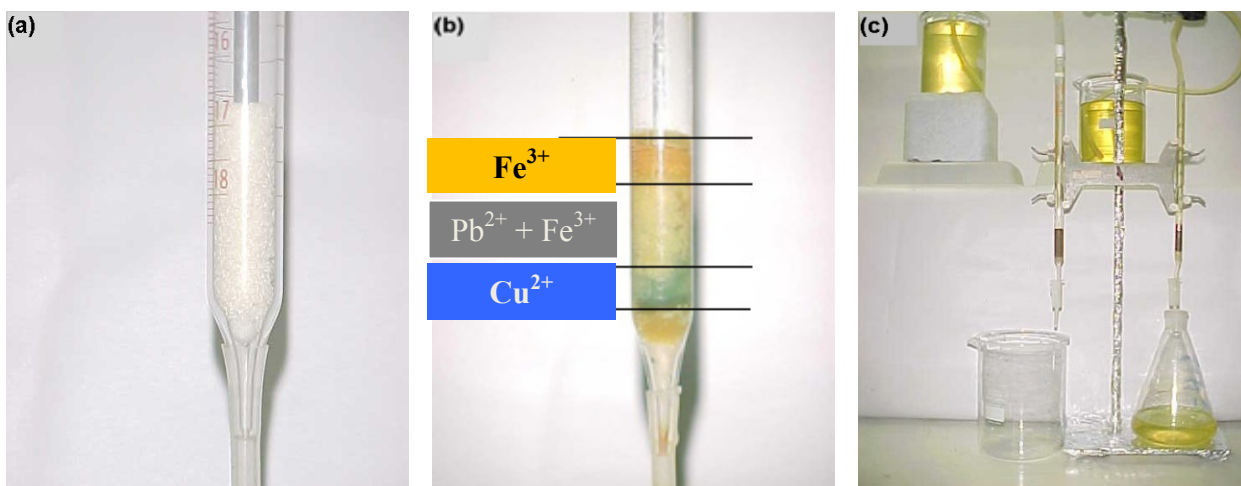
resultados indicam que os dados se adéquam ao modelo proposto pela isoterma de Langmuir. Por fim, o fato dos valores de k_L serem estatisticamente diferentes para a adsorção dos três diferentes tipos de íons, Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} , tanto em crisálidas como em quitosana, indica que estes metais possuem diferentes interações com cada tipo de adsorvente na formação da monocamada (Q_0).

Aplicando o modelo de isotermas proposto por Freundlich aos dados de adsorção de Cu^{2+} , Pb^{2+} e Ni^{2+} em crisálida observou-se os seguintes valores de k_F : 326,20, 14,671 e 0,0116, e os seguintes valores para o parâmetro n (intensidade de adsorção): 1,667, 5,208, e 0,7412 respectivamente para Cu^{2+} , Pb^{2+} e Ni^{2+} . Para estes três tipos de íons os respectivos valores de b_F foram: -0,5998, 0,1920 e 1,3491. Ao aplicar o modelo de Freundlich aos estudos de adsorção de Cu^{2+} , Ni^{2+} e Pb^{2+} em quitosana, obtiveram-se os seguintes valores para n : 1,3858, 1,1758 e 1,0106, respectivamente, sendo os respectivos valores de k_F : 1,2756, 0,2353 e 1,9750. Para estes três íons os respectivos valores de b_F foram: 0,3296, 0,8663 e 0,9895. Por fim, os valores de R^2 foram: 0,7216, 0,8505 e 0,9759 para o Cu^{2+} , Ni^{2+} e Pb^{2+} , respectivamente. Como os valores de k_F foram estatisticamente diferentes para os três tipos de íons metálicos, em ambos adsorventes, crisálida e quitosana, e os valores de n foram maiores do que 1 (exceto para Ni^{2+} em crisálida) pode-se supor que, do ponto de vista do modelo de Freundlich, na adsorção destes íons por estes adsorventes, que cada tipo de íon se comporta de uma forma peculiar, podendo ocorrer diferentes tipos de interações de diferentes naturezas, exclusivamente de uma única forma ou combinação entre elas.

4.3.5. Estudos de adsorção de Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} e Fe^{3+} em colunas de quitosana

Nas Figuras 4.7a-b são apresentadas as fotos das colunas experimentais e na Figura 4.7c é apresentado o conjunto do aparato utilizado para os ensaios de remoção de Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} e Fe^{3+} a partir de efluentes das fábricas de baterias para veículos. Na

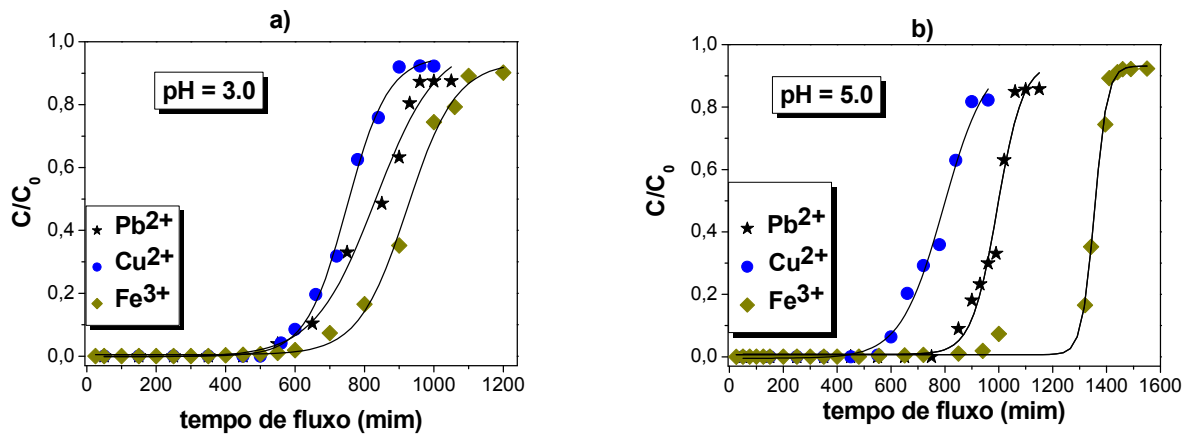
Figura 4.7a observa-se uma coluna preenchida com quitosana antes da adição do efluente. Os metais Fe^{3+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} podem interagir com os grupamentos amina ou hidroxila da quitosana como já discutido anteriormente. Após passar o efluente pela coluna, cujo fluxo foi controlado pela gravidade, foram observadas diferentes colorações na coluna, Figura 7b, fato que foi atribuído à formação dos diferentes complexos dos íons metálicos com quitosana. A coloração azul foi atribuída ao complexo cobre-quitosana, como indicado na parte inferior da Figura 7b. A coloração amarela pode ser atribuída ao complexo ferro-quitosana, a qual foi observada no topo da coluna, conforme indicado na Figura 7b. Por fim, o complexo chumbo-quitosana é incolor e, conforme indicado na Figura 7b, ocorre na parte intermediária da coluna.



Figuras 4.7a-c. Colunas para os experimentos de remoção de Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Pb^{2+} a partir de efluentes das fábricas de baterias para veículos. **(a)** Coluna com quitosana pura (Grau de desacetilação [GD 80%] 80%), **(b)** Quitosana (GD 80%) + metais adsorvidos, **(c)** Sistema utilizado nos experimentos.

O complexo de níquel-quitosana tem uma coloração verde, portanto, ele não foi observado devido à ausência de Ni^{2+} no efluente analisado. A associação de cada cor com o tipo de complexo metal-quitosana foi definida após a análise, em separado, de cada metal com quitosana (Paulino et al., 2008).

Nas Figuras 4.8a-b são apresentados os perfis das curvas de adsorção dos metais na coluna durante a passagem do efluente. Esses perfis foram obtidos fazendo-se o gráfico de C/C_0 (concentração de metais na amostra coletada após a passagem na coluna / concentração de metais na amostra antes de passar na coluna) *versus* tempo de fluxo da amostra pela coluna. Os parâmetros utilizados foram: pH 3,0 e 5,0, massa de quitosana (GD 80%) 50 mg e taxa de fluxo 1,0 mL min⁻¹.



Figuras 4.8a-b. Perfis da adsorção de Fe^{3+} , Cu^{2+} , e Pb^{2+} em colunas empacotadas com o derivado quitosana, obtida a partir da quitina, a qual foi extraída da crisálida do bicho da seda. **(a)** pH = 3,0, **(b)** pH = 5,0. Outras condições experimentais: Taxa de fluxo do efluente de 1 mL min⁻¹, massa de adsorvente na coluna de 50 mg, tamanho das partículas do adsorvente de 300-425 μ m.

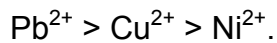
No início dos experimentos não se observa inclinação das curvas devido a alta eficiência de remoção dos metais pela coluna, além disso, a coluna ainda não está saturada. Porém, a partir de 600 min de fluxo do efluente através da coluna, utilizando amostra efluente com pH = 3,0, observou-se uma curva em forma sigmoideal com saturação da coluna a partir de 870 min para o Cu^{2+} , 920 min para o Pb^{2+} e 1080 min para o Fe^{3+} . A interação entre o metal e a coluna depende das condições experimentais, é afetada especialmente pela variação de pH (Paulino et al., 2008). Levado isto em conta, observou-se que ao aumentar o pH de 3,0 para 5,0 ocorreu um aumento na adsorção dos metais na coluna e este efeito foi atribuído à diminuição da competição que ocorre entre o

metal e os prótons H^+ da solução pelos grupos amina do adsorvente, cuja competição é favorecida para valores de pHs mais baixos. Por outro lado, como já discutido neste capítulo, em pH maior do que 6,0 os metais tendem a precipitar como hidróxidos, alterando assim os valores de adsorção. A ordem de remoção dos metais na coluna foi: $Fe^{3+} > Cu^{2+} > Pb^{2+}$ em ambos os pHs analisados. A coluna foi regenerada para ser usada em outros processos de remoção através da passagem de HCl 0.1 mol L^{-1} por 20 min.

4.4. Conclusões

- ✓ A crisálida do bicho da seda é um adsorvente de baixo custo e é seletivo na remoção de Ni^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} pelas variações das condições de aplicação. Devido a essas características e por ser um material não tóxico e biodegradável, pode ser utilizada em diversos tipos de tratamento de efluentes líquidos.
- ✓ A seletividade da crisálida do bicho da seda para a remoção de Ni^{2+} , Cu^{2+} e Pb^{2+} pode ser alterada por meio de lavagens ácidas com HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.
- ✓ A quitina obtida a partir da crisálida do bicho da seda e o derivado quitosana podem ser utilizadas para o tratamento de águas e efluentes industriais, especialmente na remoção seletiva de metais pesados Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Fe^{+3} .
- ✓ A aplicação do modelo de Langmuir e de Freundlich aos dados de adsorção dos íons metálicos mostrou que cada tipo de íon se comporta de uma forma peculiar, podendo ocorrer diferentes tipos de interações, entre elas a eletrostática e a de troca iônica, e a ocorrência pode ser exclusivamente de uma única forma ou combinação entre elas.
- ✓ Em relação ao íon Ni^{2+} , a adsorção dos íons Pb^{2+} e Cu^{2+} é dificultada pelo impedimento estérico dos grupos acetamida. Em quitosana tal impedimento não é tão

importante e a adsorção de passa a ser controlada pela eletronegatividade dos íons:



- ✓ Colunas empacotadas com quitosana obtida da crisálida do bicho da seda podem ser utilizadas para o tratamento de efluentes industriais de fábricas de baterias para veículos, por meio de remoção seletiva destes íons.
- ✓ O tempo de contato de quitina e quitosana para os diferentes soluções metálicas foi de 24h, nesse caso, de 3 a 4 vezes menores do que outros estudos presentes na literatura.
- ✓ A quitosana possui eficiência de remoção comparada a muitos adsorventes convencionais tais como o carvão ativo.
- ✓ Comparados a outros adsorventes, a crisálida do bicho da seda, quitina obtida a partir da crisálida e quitosana possui excelente eficiência, porém serão mais viáveis as suas aplicações tendo em vista que são materiais de origem natura e de baixo custo de processamento.

5.1. Introdução

5.1.1. Hidrogéis

Hidrogéis são materiais que possuem estruturas poliméricas tridimensionais, hidrofílicas, capazes de absorver grandes quantidades de água ou fluídos biológicos (Kato et al., 1997). Devido à presença de pontos de reticulação, químicos ou físicos, conforme apresentados na Figura 5.1 (pontos em vermelho), essas matrizes são insolúveis, mesmo em água.

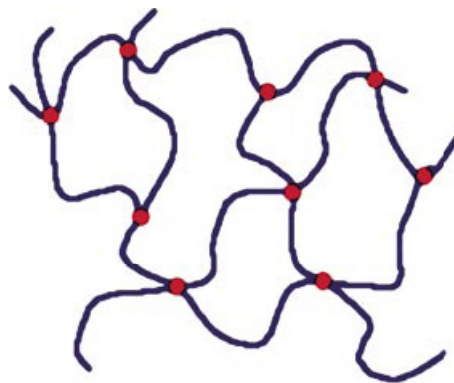


Figura 5.1. Representação genérica da rede tridimensional de um hidrogel.

A reticulação dos hidrogéis pode ser obtida por métodos químicos ou por métodos físicos. Na reticulação química o processo pode ser iniciado de várias formas, entre elas a iniciada por irradiação. A grande vantagem dessa última é a facilidade do controle da reticulação pela variação da dose de irradiação (Karadağ, et al., 2004). Hidrogéis sintetizados tanto por processos químicos quanto por processos físicos têm sido amplamente aplicados em vários campos da ciência, dentre eles, na biomedicina, farmácia, química ambiental, separação seletiva de solutos orgânicos e inorgânicos (Paulino et al 2007_b), e liberação controlada de fármacos (Reis et al., 2006). Uma vez que os hidrogéis podem ser preparados com controle de tamanhos de poros, tais materiais podem ser aplicados na liberação de fármacos de pequeno peso molecular (anti-inflamatórios, anti-sépticos, anti-neoplásicos) e na liberação de solutos de elevado peso

molecular (proteínas) (Reis et al., 2006). Assim, esses materiais são comumente considerados biomateriais porque geralmente possuem propriedades importantes tais como: biocompatibilidade, baixa ou nenhuma toxicidade, grau de intumescimento controlável que pode ser ajustado por fatores externos devido a sua sensibilidade à temperatura, ao pH, qualidade e/ou tipo de solvente, dentre outros (Paulino et al., 2006_b).

Hidrogéis sensíveis a estímulos externos são conhecidos como materiais “inteligentes”. A habilidade de intumescimento da maioria desses tipos de materiais são dependentes de variações de temperatura, pH, campo magnético, força iônica e campo elétrico. Por isso, os hidrogéis possuem, freqüentemente, permeabilidade seletiva e controlável por esses fatores externos, assim como sua elasticidade. Materiais com dupla resposta a estímulos externos (*dual-response*) tais como pH/termo-sensível, termo-sensível/magnético, pH/campo-elétrico e pH/campo-magnético têm sido amplamente desenvolvidos com o objetivo de aplicá-los em diversos campos da ciência (Liu et al., 2007).

5.1.2. Hidrogéis constituídos de polissacarídeos

O desenvolvimento de hidrogéis constituídos de polissacarídeos para fins de aplicação na medicina, na farmácia, na biologia, na agricultura, no tratamento de águas e de efluentes industriais está em crescente ascensão. O aumento da produção deste tipo de material é devido a algumas de suas particularidades tais como: biocompatibilidade, biodegradabilidade e atoxicidade. Dentre as diversas aplicações, as mais importantes são: a liberação controlada de fármacos, condicionadores de solos, implantes terapêuticos, cultura de células e nos tratamentos de águas e efluentes industriais (Guilherme et al., 2003).

A rede tridimensional hidrofílica de um hidrogel é um fator extremamente favorável para a sua aplicação, especialmente, no tratamento de águas e efluentes industriais, uma

vez que essa propriedade concede ao material a habilidade de absorver e reter grandes quantidades de água (Dorkoosh et al., 2002_{a,b}). Devido à presença de poros, a difusão de água para o interior do hidrogel permite também a difusão de solutos através da matriz. Comumente, diferentes tipos de monômeros acrílicos são utilizados com o objetivo de formar hidrogéis à base de poliacrilatos. Mas, do ponto de vista econômico, nenhum outro grupo de materiais tem oferecido tantas vantagens como os polissacarídeos (Dorkoosh et al., 2002_{a,b}). Um aspecto importante a ser destacado é que os hidrogéis baseados em polissacarídeos podem ter aplicações específicas que são determinadas pela natureza físico-química dos polissacarídeos. Alguns hidrogéis constituídos de polissacarídeos (por exemplo, goma arábica modificada) foram desenvolvidos para aplicação no condicionamento de solos e na recuperação de solos desertificados (Guilherme et al., 2003). Outros tipos de hidrogéis foram desenvolvidos para aplicação em sistemas de liberação controlada de fármacos (Reis et al., 2006), na remoção de metais pesados em águas e efluentes industriais (Paulino et al., 2006_b; Guilherme et al., 2007) e como membranas de separação (Reis et al., 2006).

Os hidrogéis cuja síntese e caracterização serão descritas neste capítulo foram utilizados na remoção de íons Pb^{2+} e Cu^{2+} e dos corantes azul de metileno (AM) e alaranjado II, simulando efluentes industriais.

5.2. Procedimento experimental

5.2.1. Modificação da goma arábica (GA)

A goma arábica (GA) foi modificada de acordo com a metodologia proposta por Guilherme et al., 2005 e Reis et al., 2006. Uma solução aquosa de dimetilsulfóxido (DMSO) foi preparada pela mistura de 50,7 mL de água destilada e 129 mL de DMSO. Após a homogeneização da mistura, foram adicionados 20 g de GA. No passo seguinte foram adicionados ao recipiente 0,127 mmol de N,N,N',N'-tetrametiletilenodiamina

(TEMED, que atua como catalisador) e 75,2 mmol de metacrilato de glicidila (GMA). Essa mistura foi aquecida a 50,8 °C e agitada, nesta temperatura, por 72 horas. O polissacarídeo modificado foi então precipitado com etanol e re-misturado em água, repetindo o ciclo por três vezes. Por fim, as amostras do polissacarídeo modificado (GAMA) foram dissolvidas em água Milli-Q® e dialisadas por cinco dias a 48 °C para posterior caracterização (Guilherme et al., 2005; Reis et al., 2006).

5.2.2. Síntese do hidrogel superabsorvente

O hidrogel superabsorvente foi sintetizado por copolimerização da goma arábica modificada (GAMA), acrilato de potássio (KAAc) e acrilamida (AAm). A síntese foi iniciada com a preparação de uma solução neutralizada de ácido acrílico com hidróxido de potássio (KOH). Essa solução foi preparada por dissolver quantidades conhecidas de KOH em água deionizada. Devido à alta geração de calor pela reação de KOH e AAc, a reação de neutralização foi conduzida em um banho termostatizado na temperatura de 5 ± 1 °C. O ácido acrílico foi adicionado vagarosamente sobre a solução de KOH até a completa neutralização. Após, adicionou-se quantidades conhecidas de AAm, GAMA e 0,1 mmol de persulfato de sódio (PS, que atua como iniciador) e mantido em agitação por 15 minutos. Após este passo, transferiu-se a mistura para um tubo de vidro. Em seguida, a mistura foi aquecida a 50 °C por 30 minutos. Nesse período, foi observada a formação de um gel consistente. Por fim, esse gel foi imerso em água destilada para purificação. A água foi renovada a cada 8 horas durante um período de 72 horas. Depois disto o hidrogel intumescido foi seco em liofilizador (Liofilizador, Martin Christ, Freeze Dryer, Alpha 1-2/LD) para posterior caracterização e aplicação (Guilherme et al., 2005).

5.2.3. Equilíbrio de intumescimento para o hidrogel superabsorvente

Os ensaios de intumescimento utilizando o hidrogel superabsorvente, constituído de goma arábica modificada, acrilato e acrilamida (GAMA-co-AAc-co-AAm), foram

conduzidos utilizando peças do hidrogel seco contendo aproximadamente 100 mg cada. Essas peças foram colocadas em contato com 100 mL de água destilada e foi determinada a variação da massa do hidrogel com o tempo de contato. O grau de intumescimento (GI) foi determinado a partir da equação

$$GI = \frac{(m_i(t) - m_s)}{m_s} \quad (5.1)$$

na qual, $m_i(t)$ é a massa de hidrogel intumescido em um tempo específico e m_s é a massa do hidrogel seco (Guilherme et al., 2005).

5.2.4. Estudos de absorção de Pb^{2+} , Cu^{2+} , azul de metileno e alaranjado II.

Os ensaios de absorção de Pb^{2+} e Cu^{2+} no hidrogel superabsorvente de goma arábica modificada foram realizados da seguinte maneira: soluções de $Pb(NO_3)_2$ e $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, na concentração de 100 mg L^{-1} , foram utilizados como soluções estoque. Foram pesados 50 mg do hidrogel previamente seco com tamanho de partículas variando de 300 a 425 μm e introduzidos em béqueres de 100 mL contendo 50 mL de soluções padrões dos íons metálicos Pb^{2+} e Cu^{2+} . Para os estudos de absorção de azul de metileno (AM) e de alaranjado II foram pesados 50 mg do hidrogel previamente seco, com os mesmos tamanhos de partículas daquelas utilizadas para a absorção dos metais, e essa massa foi transferida para um béquer de 100 mL contendo 50 mL de solução aquosa do corante AM ou alaranjado II, na concentração de 100 mg L^{-1} . O hidrogel intumescceu absorvendo parte do líquido e o respectivo soluto. As análises das concentrações dos metais e dos corantes remanescentes em solução, após o gel ter intumescido até equilíbrio, foram realizadas por voltametria para a determinação da concentração dos íons, da mesma maneira como descrito no Capítulo 3, e por espectrofotometria UV-Vis para a determinação da concentração do corante. As quantidades de íons metálicos, de

AM e de alaranjado II retidas no hidrogel superabsorvente de goma arábica modificada, $A(\%)$, foram determinadas utilizando a equação

$$A(\%) = \frac{C_0 - C_{eq}}{C_{eq}} \times 100 \quad (5.2)$$

na qual C_0 e C_{eq} são, respectivamente, as concentrações inicial e a remanescente em solução, determinada para cada espécie, após atingido o equilíbrio de intumescimento do hidrogel.

A capacidade de absorção (q_{eq}) de cada espécie pelo hidrogel superabsorvente de goma arábica modificada foi realizada utilizando a equação

$$q_{eq} = \frac{C_0 - C_{eq}}{m} V \quad (5.3)$$

na qual C_0 e C_{eq} são, respectivamente, as concentrações inicial e a remanescente em solução após atingido o equilíbrio de intumescimento do hidrogel, m é a massa de hidrogel seco e V é o volume de solução.

Os cálculos para o coeficiente de partição (K_d) de azul de metileno foram determinados utilizando a equação

$$K_d = \frac{C_0 - C_{eq}}{C_{eq}} \quad (5.4)$$

na qual, C_0 e C_{eq} são as concentrações inicial e a remanescente em solução após o hidrogel atingir o equilíbrio de intumescimento, respectivamente.

5.2.5. Superfície de resposta para a capacidade máxima de absorção dos metais

A superfície de resposta para a determinação da capacidade máxima de absorção de Pb^{2+} e de Cu^{2+} pelo hidrogel, a partir de solução aquosa, foi determinada para cada um destes íons metálicos, utilizando fatorial 2^2 composto com ponto central, em duplicata. As codificações -1; -1,33; 0; +1; +1,33 foram utilizadas para representar os níveis de dos fatores, nesse caso concentração inicial e pH, os quais são as variáveis independentes, enquanto que a percentagem de metais absorvidos foi utilizada como resposta (ou variável dependente). Na Tabela 5.1 estão descritos os valores reais para cada nível utilizado para esses dois fatores, em associação com os valores codificados. Os dados do planejamento foram avaliados utilizando o software Statistica 7.0[®].

Tabela 5.1 - Fatores e níveis utilizados para a construção das superfícies de respostas na obtenção da capacidade máxima de absorção para Pb^{2+} e Cu^{2+} utilizando hidrogel superabsorvente de goma arábica modificada.

Fator	Unidade	Tipo	(-1,33)	(-1)	(0)	(+1)	(+1,33)
C_i	$g\ mL^{-1}$	Numérico	50	100	250	400	450
pH		Numérico	1,5	2,0	3,5	5,0	5,5

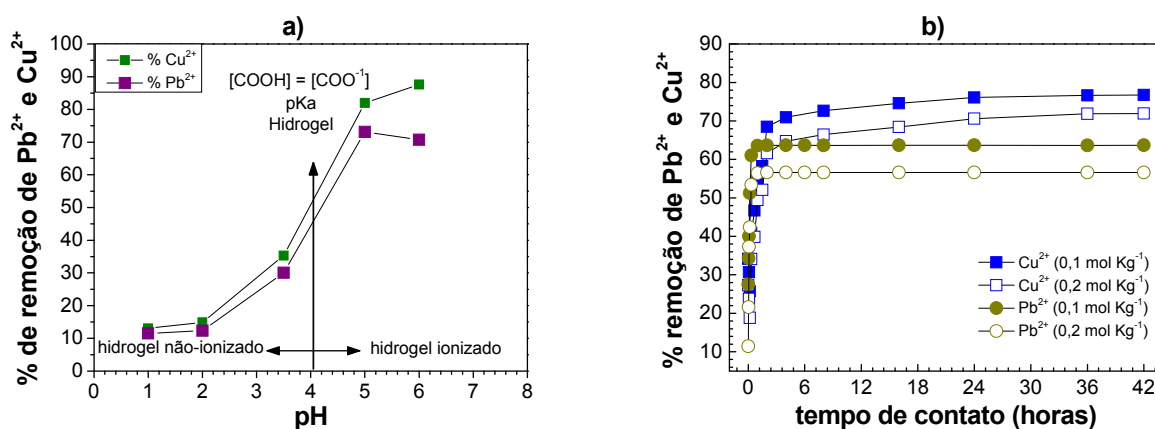
C_i é o valor da concentração inicial dos metais

5.3. Resultados e Discussões

5.3.1. Efeito do pH e da força iônica na absorção de Pb^{2+} e Cu^{2+}

Nas Figuras 5.2a-b são apresentadas as quantidades, em %, de Pb^{2+} (5.2a) e de Cu^{2+} (5.2b) removidos pelo hidrogel de GAMA-co-AAc-co-AAm em diferentes condições de pH e força iônica. Pode ser observado que a característica aniônica do hidrogel é fortemente afetada pela variação do pH e da força iônica do meio de intumescimento. Sendo assim, fica evidente, por meio da análise da Figura 5.2a, que quanto mais ácido for

o meio menor será a quantidade de metais removidos pelo hidrogel. Levando isto em conta, pode-se inferir que para valores menores de pH, os grupos ionizáveis do hidrogel estarão protonados (COOH), impedindo que ocorra a interação entre os íons metálicos e o hidrogel. Considerou-se que para pH abaixo do valor do pKa dos grupamentos químicos presentes no gel (pKa 4,0), a quantidade de prótons compete com os íons metálicos por interação eletrostática com os grupos aniônicos do gel levando a significativo decréscimo da quantidade de metais removidos pelo hidrogel, a partir da solução inicial. Por outro lado, pode-se observar que para pHs acima do pKa do gel (pHs entre 4,0 e 6,0) a quantidade de metais removidos é máxima. Para pH acima de 6,0, a remoção dos dois tipos de íons metálicos é afetada pelo efeito da precipitação como hidróxidos. Portanto, o melhor intervalo de pH para os estudos de remoção de Pb^{2+} e de Cu^{2+} a partir de soluções aquosas situa-se entre 4,0 e 6,0.



Figuras 5.2a-b – Percentagens (%) de remoção de Pb^{2+} e de Cu^{2+} pela adsorção a partir de soluções aquosas utilizando GAMA-co-AAc-co-AAm. Efeito do pH (a); efeito da força iônica (b). Parâmetros: tamanho de partícula de 300-425 μ m, massa de hidrogel seco 50 mg e temperatura de $20 \pm 0,1^{\circ}C$.

Ao observar a Figura 5.2b pode-se concluir que a força iônica do meio pode também interferir na quantidade de metais removidos da solução. Pode-se inferir que quanto maior a força iônica do meio menor será a quantidade de metais removidos. Este efeito foi

atribuído à quantidade de cátions metálicos provenientes dos sais que, por efeito similar ao causado pelo excesso de prótons (como mencionado anteriormente), diminui as quantidades dos grupos ionizados disponíveis no hidrogel os quais são importantes no processo de interação química com os íons metálicos.

5.3.2. Superfícies de resposta para os estudos de absorção de Pb^{2+} e Cu^{2+}

As percentagens de absorção de Pb^{2+} e Cu^{2+} obtidas dos experimentos utilizando planejamento fatorial 2^2 composto com ponto central, em duplicatas, consistindo de 20 diferentes experimentos, são apresentadas na Tabela 5.2. As análises de variância (ANOVA) para a absorção de Pb^{2+} e de Cu^{2+} pelo hidrogel de GAMA-co-AAC-co-AAm estão descritas nas Tabelas 5.3 e 5.4, respectivamente. Os valores de p encontrados para um intervalo de confiança de 95% foram todos menores que 0,05, ou seja, $p < 0,05$ para ambos os íons metálicos. Através desse resultado pode-se inferir que os efeitos principais de pH e de C_o (concentração inicial) são estatisticamente significantes.

A partir das Tabelas 5.3 e 5.4 nota-se que são observados valores para $p < 0,05$ para a falta de ajuste. Isso é um indicativo de que o modelo quadrático é robusto para descrever os dados da Tabela 5.2. Além disso, este fato pode ser verificado por meio dos valores dos coeficientes de determinação, R^2 , os quais foram 0,9856 para o Pb^{2+} e 0,9916 para o Cu^{2+} . Foram realizadas correções para os valores de $R^2_{ajustado}$, considerando o número de graus de liberdade, obtendo por fim, os valores de 0,9790 para o Pb^{2+} e 0,9877 para o Cu^{2+} .

Nas Figuras 5.3a-b são apresentadas as superfícies de resposta gerada pelos experimentos do planejamento fatorial estrela com ponto central, em duplicatas. Os círculos abertos indicam os dados experimentais da absorção dos metais.

Tabela 5.2 – Valores dos fatores, pH e concentração inicial, além da resposta, nesse caso a percentagem de absorção de Pb^{2+} e de Cu^{2+} no hidrogel superabsorvente de GAMA-co-AAm-coAAc para os 20 experimentos em relação ao planejamento fatorial 2^2 composto com ponto central, em replicata.

Experimentos	Fatores		Respostas	
	pH	C_i (mg l ⁻¹)	Absorção Pb^{2+} (%)	Absorção Cu^{2+} (%)
01	2,0 (-1)	100 (-1)	12,35	15,15
02	2,0 (-1)	400 (+1)	9,32	13,25
03	5,0 (+1)	100 (-1)	73,51	85,03
04	5,0 (+1)	400 (+1)	34,08	37,28
05	1,5 (-1,33)	250 (0)	10,85	12,32
06	5,5 (+1,33)	250 (0)	60,43	69,03
07	3,5 (0)	50 (-1,33)	32,80	36,84
08	3,5 (0)	450 (+1,33)	17,18	12,35
09 (C)	3,5 (0)	250 (0)	20,65	22,46
10 (C)	3,5 (0)	250 (0)	20,56	22,65
11	2,0 (-1)	100 (-1)	12,42	15,23
12	2,0 (-1)	400 (+1)	9,92	13,23
13	5,0 (+1)	100 (-1)	73,64	85,36
14	5,0 (+1)	400 (+1)	33,87	37,05
15	1,5 (-1,33)	250 (0)	10,52	11,92
16	5,5 (+1,33)	250 (0)	59,52	69,85
17	3,5 (0)	50 (-1,33)	32,15	37,76
18	3,5 (0)	450 (+1,33)	16,45	12,32
19 (C)	3,5 (0)	250 (0)	20,15	22,89
20 (C)	3,5 (0)	250 (0)	20,96	22,23

Por meio dos resultados de ANOVA pode-se verificar que a absorção de Pb^{2+} e Cu^{2+} no GAMA-co-AAc-co-AAm pode ser descrita pelo modelo quadrático. As equações geradas a partir do modelo quadrático para a absorção dos íons metálicos estão descritas pelas equações

$$\text{Pb}^{2+} (\%) = 6.7864 - 3.5173\text{pH} + 3.7808\text{pH}^2 + 0.0274C_i + 12 \times 10^{-5} C_i^2 - 4.09 \times 10^{-2} \text{pH} \times C_i - 0.1065 \quad (5.5)$$

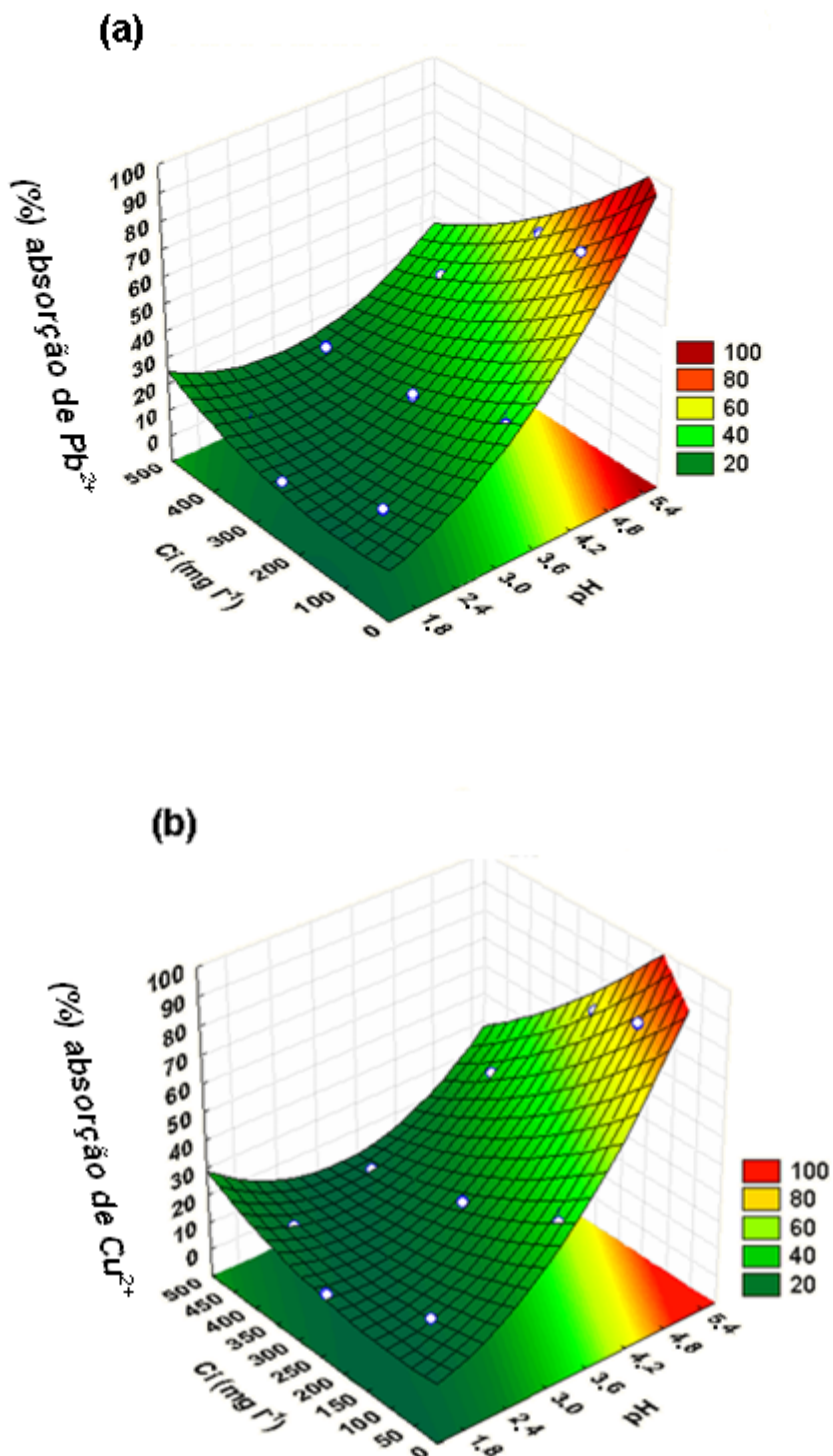
$$\text{Cu}^{2+} (\%) = 12.4776 - 7.8488\text{pH} + 5.0971\text{pH}^2 + 0.0504C_i + 11.06 \times 10^{-4} C_i^2 - 5.12 \times 10^{-2} \text{pH} \times C_i - 0.074 \quad (5.6)$$

Tabela 5.3 - Dados de ANOVA para a absorção de Pb^{2+} utilizando planejamento fatorial estrela com ponto central, em duplicatas.

Parâmetro	Soma dos Quadrados	Grau de liberdade	Média dos quadrados	Valor de F	Valor de P
pH	7682,13	1	7682,13	65144,23	<0,0001
pH ²	1046,82	1	1046,82	8876,98	0,00011
C _i	1835,30	1	1835,30	15563,24	0,00001
C _i ²	49,34	1	49,34	418,26	0,00230
pH versus C _i	1061,68	1	1061,68	9003,04	0,00110
Falta de ajuste	98,25	11	98,25	75,74	0,01310
Erro puro	0,24	2	8,93		
Total (SS)	1691,13	19			

Tabela 5.4 - Dados de ANOVA para a absorção de Cu^{2+} utilizando planejamento fatorial estrela com ponto central, em duplicatas.

Parâmetro	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Média dos quadrados	Valor de F	Valor de P
pH	6056,76	1	6056,76	36475,53	<0,0001
pH ²	603,71	1	603,71	3635,72	0,00027
C _i	1058,80	1	1058,80	6376,42	0,00016
C _i ²	57,98	1	57,98	349,19	0,00285
pH versus C _i	678,40	1	678,40	4085,57	0,00024
Falta de ajuste	121,70	11	121,70	66,63	0,01488
Erro puro	0,33	2	11,06		
Total (SS)	1691,13	19			



Figuras 5.3a-b - Superfícies de respostas para a absorção de Pb^{2+} (a) e Cu^{2+} (b) em função da concentração inicial e pH. Parâmetros experimentais: Massa de hidrogel seco 50 mg, tamanho das partículas 300-425 μm , temperatura de $20 \pm 0,1^\circ C$ e volume de solução metálica de 50 mL.

Por meio das Figuras 5.3a-b pode ser inferido que a capacidade de absorção para ambos íons metálicos em hidrogel de GAMA-co-AAc-co-AAm pode ser apreciavelmente aumentada utilizando soluções com baixas concentrações iniciais dos íons metálicos e com o aumento do pH. Isto significa que pode ser atingido um desempenho excelente para a absorção dos íons Cu^{2+} e Pb^{2+} quando o número de grupos negativos presentes no hidrogel seja equivalente ao número de cátions nas vizinhanças, nesse caso, no líquido. Por fim, a diminuição da capacidade de absorção do hidrogel de GAMA-co-AAc-co-AAm pelo aumento da concentração inicial foi atribuída à saturação do hidrogel devido ao excesso de íons metálicos em relação à quantidade de grupos negativamente carregados. Por outro lado, o aumento do pH proporciona a desprotonação desses grupos permitindo a maior absorção dos íons metálicos.

5.3.3. Estudos de absorção de azul de metileno (AM) no hidrogel de GAMA-co-AAc-co-AAm - Efeito do pH

A absorção de AM no hidrogel de GAMA-co-AAc-co-AAm pode ser explicada por um mecanismo no qual o transporte do corante para o interior do hidrogel pode ser afetado pela variação do pH do meio aquoso, pelas interações que ocorrem entre o corante e os grupos ativos da rede polimérica e pela capacidade de intumescimento do hidrogel. Além disso, a quantidade de água difundida para o interior do hidrogel, os tamanhos dos poros e as interações eletrostáticas são parâmetros que determinam a quantidade do corante que difunde. Após imersão de um hidrogel seco em uma solução aquosa de corante tem-se, primeiramente, a difusão da água para o seu interior. A difusão do corante juntamente com a água irá depender da sua interação com os grupos do polímero que constitui o hidrogel. Na Figura 5.4 são apresentadas a percentagem de remoção do AM a partir de soluções aquosas em função do pH utilizando o hidrogel de GAMA-co-AAc-co-AAm. Pode ser observado que usando 100 mL de solução com concentração inicial de AM de 50

mg L⁻¹ e massa de 50 mg de hidrogel de GAMA-co-AAc-co-AAm (1,5-0,5-0,5) há um significativo aumento na percentagem de remoção entre os pH 2 e pH 4. No intervalo de pH entre 4 e 8, atinge-se a percentagem máxima de remoção do AM (valor próximo de 100%). Pode ser considerado que em pH maior que 4, portanto acima da faixa de pKa dos grupos químicos ligados na goma arábica, a maioria dos grupos carboxílicos estarão ionizados e podem interagir facilmente com os grupos ativos da molécula do corante. Além disso, para valores de pH mais altos, grupos carboxílicos do AAc e glucurônico da GAMA ionizam-se aumentando a quantidade de grupos carboxilatos e, conseqüentemente, aumentando a capacidade de remoção do corante. Em soluções em que o pH está abaixo do pKa, existirá excesso de prótons (H⁺) no meio e assim há protonação dos grupos COO⁻ o que diminui a capacidade de remoção do corante pelo hidrogel. É importante enfatizar que o AM absorvido pode ser recuperado mergulhando o hidrogel carregado com o respectivo corante em uma solução ácida. Nesse processo, o máximo de desorção verificado foi 46 mg de AM por g de GAMA-co-AAc-co-AAm, representado 95 % do corante recuperado.

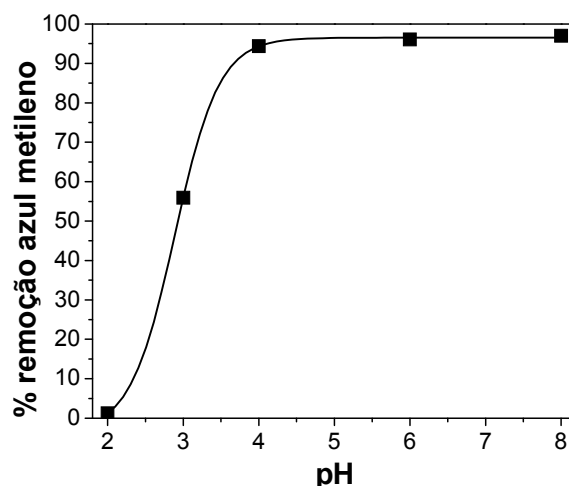


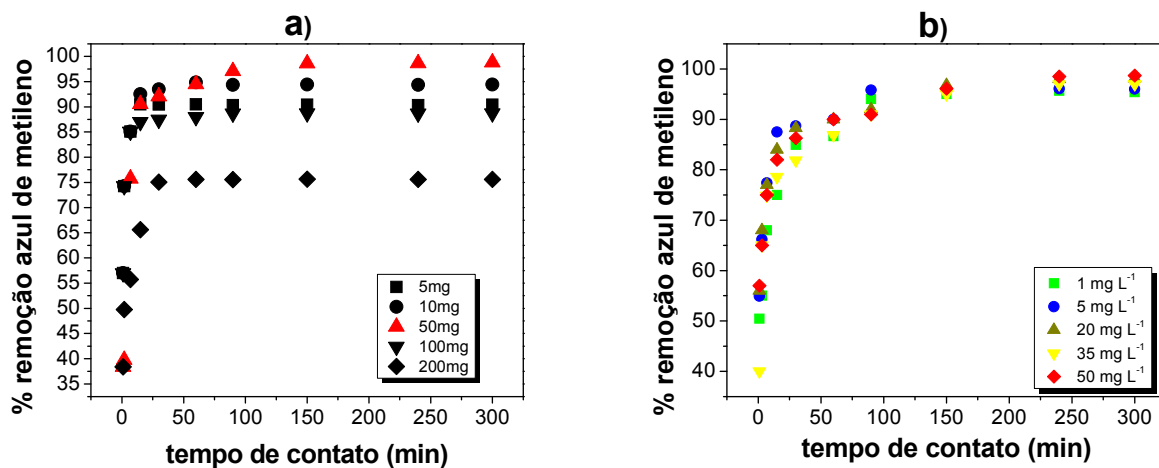
Figura 5.4 – Efeito do pH na percentagem (%) de remoção de AM a partir de soluções aquosas utilizando hidrogel de GAMA-co-AAc-co-AAm. Parâmetros: tamanho de partículas de 300-425 µm, temperatura de 20 ± 0,1°C e tempo de contato de 240 min.

Paralelamente aos estudos de remoção do AM foram realizados estudos da difusão do corante alaranjado II para o interior do gel. Porém, para o corante alaranjado não foi observada a mesma eficiência de remoção do AM, fato que foi atribuído à fraca interação daquele corante com os grupos ativos do hidrogel de GAMA-co-AAC-co-AAm.

5.3.4. Efeito da massa inicial do hidrogel e da concentração inicial do AM nos estudos de absorção

Nas Figuras 5.5a-b são apresentadas curvas de percentagem de remoção de AM em função do tempo de contato do gel com a solução do corante. Na Figura 5.5a pode ser observado o efeito da quantidade de hidrogel na remoção de AM a partir de uma solução com concentração inicial de 50 mg L^{-1} . Pode-se observar que a quantidade de hidrogel utilizado afeta significativamente a quantidade de corante removido. Na Figura 5.5b são apresentadas curvas de remoção de AM partindo de diferentes concentrações iniciais de corante e mantendo-se a massa inicial de hidrogel em 50 mg. A maior quantidade de AM removido da solução ocorreu com o uso de 50 mg de hidrogel de GAMA-co-AAC-co-AAm e concentração inicial de corante de 50 mg L^{-1} . Para os estudos realizados com 200 mg de hidrogel foi observada uma taxa de remoção do corante menor do que aquela observada ao se utilizar 50 mg. Isto significa que o hidrogel absorve preferencialmente a água e posteriormente o corante. Neste caso, o hidrogel absorveu maiores volumes de água, resultando em uma solução mais concentrada de AM na solução remanescente. Por esta razão, pode ser inferido que não é somente a quantidade de gel que deve ser aumentada, mas também o volume de água ou, no caso de aplicação em uma situação real, o volume de efluente. Por outro lado, uma remoção ainda significativa do AM foi verificada ao se utilizar uma quantidade pequena de hidrogel (5 mg), 10% da quantidade de hidrogel utilizada nos experimentos cujas curvas são mostradas na Figura 5.5b, com percentagem de remoção de 75% da concentração inicial ($50 \text{ mg de AM L}^{-1}$). Um aspecto

que pode ser destacado é que ao se utilizar quantidade menor de hidrogel, o equilíbrio na remoção é atingido em um tempo de contato menor. Pela análise da Figura 5.5a observa-se que ao se utilizar 5 mg de hidrogel o equilíbrio na adsorção de ca. de 75 % é atingido quase imediatamente. Como está apresentado nas curvas da Figura 5.5b, utilizando a concentração inicial de 50 mg de hidrogel, a quantidade de AM removida não é afetada ao se variar a concentração inicial do corante assim como não é afetado o tempo necessário para atingir o máximo de remoção. Isto mostra que, dentro dos intervalos de concentração estudados, a velocidade de remoção depende da difusão da água para dentro do hidrogel (que está diretamente relacionada com a quantidade de hidrogel, veja Figura 5.5a) e não com a concentração de AM na solução inicial.



Figuras 5.5a-b – Efeito da massa inicial de hidrogel de GAMA-co-AAc-co-AAm **(a)** e o efeito da concentração inicial do corante **(b)** nos estudos de remoção de AM a partir de soluções aquosas. Parâmetros: pH = 8,0 e temperatura $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$ para ambos os experimentos.

Os efeitos da concentração inicial do AM bem como da massa de hidrogel utilizado pode ser avaliados utilizando o coeficiente de partição (K_d) do corante entre as fases gel e água. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.5. É importante ressaltar que neste trabalho os valores de K_d do corante foi definido como sendo a razão da quantidade de AM dissolvido na fase gel e pela quantidade de AM remanescente na

solução. Os maiores valores de K_d foram observados em soluções com maiores concentrações iniciais de AM.

Tabela 5.5 - Valores de coeficiente de partição (K_d), concentrações inicial (C_0) e em equilíbrio (C_{eq}) de soluções de AM em contato com o hidrogel de GAMA-co-AAc-co-AAm (1,5-0,5-0,5).

C_0 (mg L ⁻¹)	C_{eq} (mg L ⁻¹)	K_d
1	0,14	6,14
5	0,56	7,93
20	1,92	9,42
35	2,05	16,07
50	2,21	21,62

*Nota. Condições experimentais: pH = 8 e tempo de contato = 240 min.

5.3.5. Capacidade máxima de absorção do AM

Na Figura 5.6 é apresentada a dependência da quantidade de AM absorvido pelos hidrogéis de GAMA-co-AAc-co-AAm com composições (1,5-0,5-0,5) e (1,0-0,5-0,5) em função do tempo de contato. O hidrogel com composição (1,5-0,5-0,5) absorveu 48 mg de AM por g de hidrogel, representando absorção de 98 % da quantidade de máxima absorvível de corante. Por outro lado, quando foi utilizado o hidrogel de composição (1,0-0,5-0,5) verificou-se uma absorção de 39 mg de AM por g de hidrogel. Nesse caso, a capacidade de absorção representa 95 % da quantidade máxima absorvível de corante. Tal efeito foi associado às menores quantidades de grupos carboxílicos presentes no hidrogel de composição (1,0-0,5-0,5) em relação ao hidrogel (1,5-0,5-0,5), fato que reforça o argumento da formação do complexo hidrogel-AM.

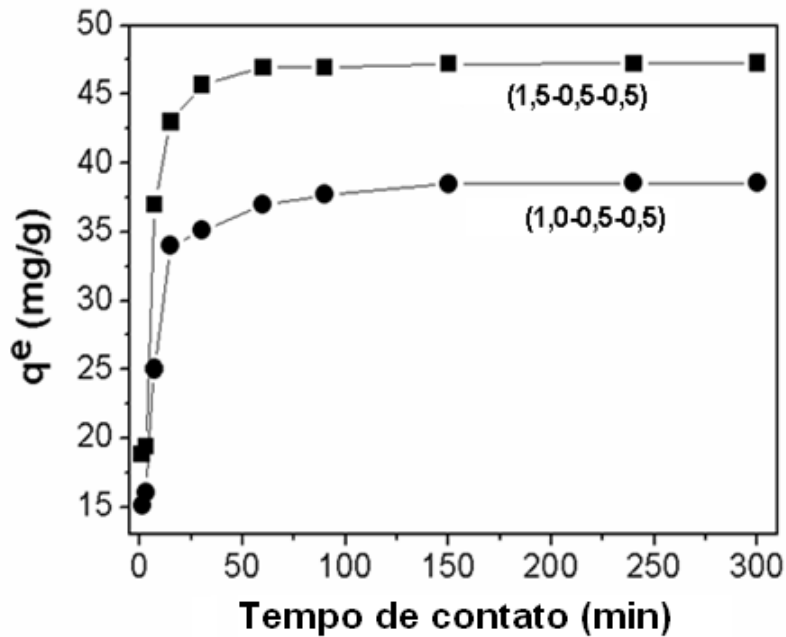


Figura 5.6 - Quantidade de AM absorvido pelos hidrogéis (1,5-0,5-0,5) e (1,0-0,5-0,5). Condições experimentais: pH = 8, massa de hidrogel 50 mg e concentração inicial de corante 50 mg.

5.3.6. Separação seletiva de AM e alaranjado II

Com o intuito de avaliar a remoção seletiva de dois corantes a partir de soluções aquosas, foram realizados estudos de absorção utilizando uma solução contendo alaranjado II, um corante não iônico, juntamente com o corante iônico AM. Os resultados dos estudos de absorção de AM e alaranjado II a partir de soluções aquosas em função do tempo de contato, utilizando o hidrogel de GAMA-co-AAc-co-AAm (1,5-0,5-0,5), estão apresentados na Figura 5.7. O alaranjado II possui massa molar de $350,33 \text{ g mol}^{-1}$, próxima à massa molar do AM ($373,90 \text{ g mol}^{-1}$). A concentração de AM na solução diminuiu apreciavelmente, de 20 mg L^{-1} (concentração inicial) para 0 mg L^{-1} , em 50 minutos de imersão. Deve ser enfatizado que nos experimentos utilizando solução aquosa de AM, inicialmente somente a solução era azulada e o hidrogel era incolor. Após 50 minutos de imersão, o hidrogel adquiriu a mesma tonalidade da solução. Por outro lado, nos experimentos usando a solução de alaranjado II foi observado um efeito oposto nos

resultados de absorção: a concentração do corante na solução aumentou aproximadamente 50 vezes (em relação à concentração inicial) em menos de 50 minutos de imersão. O hidrogel absorveu somente a água (pois permaneceu incolor) e a solução resultante tornou-se mais concentrada em alaranjado II. Nesta lógica, pode se inferir que o alaranjado II é separado da água por meio de um processo de remoção inverso ao que ocorre para o AM. Assim, o hidrogel de GAMA-co-AAc-co-AAm apresentou notável seletividade no processo de separação quando ambos os corantes estudados estavam presentes na mesma solução aquosa. Este tipo de propriedade tem aplicação em tratamento de efluentes industriais têxteis onde são descartados, simultaneamente, dois ou mais tipos de corantes. O hidrogel seletivo pode ser amplamente utilizado para a remoção/recuperação dos corantes industriais. Um argumento sugerido para explicar a remoção de AM é a formação de um complexo entre os grupos -COO^- , dos segmentos da cadeia da goma arábica modificada e dos poliácridatos, e os grupos $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+$, do corante, o que não ocorre no caso do alaranjado II tendo em vista que este corante é não iônico.

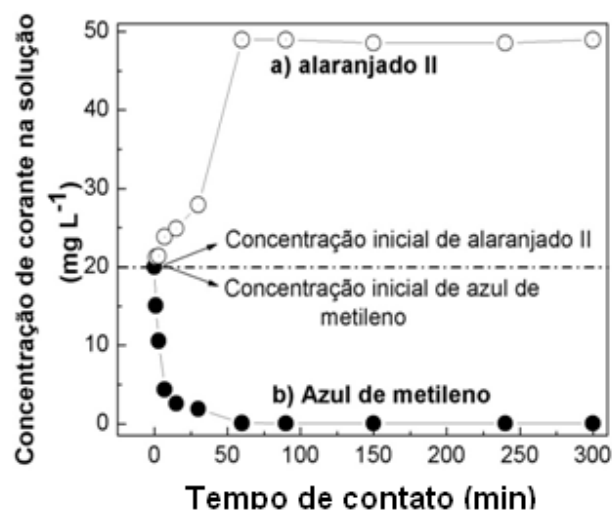


Figura 5.7 - Variação da concentração de corantes nas soluções individuais de AM e alaranjado II, em função tempo de imersão. Condições experimentais: pH 8, massa de hidrogel de GAMA-co-AAc-co-AAm 50 mg e concentrações iniciais das soluções dos corantes 20 mg L⁻¹.

5.4. Conclusões

- ✓ O hidrogel de GAMA-co-AAc-co-AAm (1,5-0,5-0,5), apresentou excelente desempenho na absorção de Pb^{2+} , Cu^{2+} e AM.
- ✓ A capacidade máxima de absorção do hidrogel de GAMA-co-AAc-co-AAm para o íons Pb^{2+} e Cu^{2+} pode ser atingida ajustando o pH, força iônica e a concentração inicial da solução metálica. Por outro lado, a capacidade máxima de absorção do AM por esse hidrogel pode ser atingida pelo ajuste do pH e da concentração inicial da solução e pela massa de hidrogel.
- ✓ A remoção dos íons metálicos e do AM pelo hidrogel de GAMA-co-AAc-co-AA é regida por interações eletrostáticas entre os solutos e grupos eletricamente carregados do hidrogel.
- ✓ A remoção seletiva dos corantes AM e alaranjado II a partir de uma solução aquosa pode ser atribuída à formação de interações entre os grupos ionizados $-COO^-$, presentes nos segmentos das cadeias da GAMA e do poliacrilato, e os grupos $(CH_3)_2N^+$, presentes na molécula do corante, dando origem a um complexo AM-hidrogel. Em adição, sendo o alaranjado II uma molécula neutra, este corante interage muito fracamente com o hidrogel, ao contrário do AM que é um corante catiônico. Isto explica o fato de o AM difundir para o interior do hidrogel enquanto que alaranjado II permanece na solução na qual está imerso o hidrogel.
- ✓ A velocidade de absorção do corante depende mais da velocidade de difusão da água para o interior do hidrogel do que da concentração do corante na solução na qual está imerso o hidrogel.

Referências Bibliográficas

- Aber, A., Daneshvara, N., Soroureddina, S. N., Chaboka, A., Asadpour-Zeynalib, K. (2007) Study of acid orange 7 removal from aqueous solutions by powdered activated carbon and modeling of experimental results by artificial neural network. *Desalination* **211**: 87–95.
- Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Sarzanini, C., Mentasti, E. (2003) Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite: Effect of pH and organic substances. *Water Res* **37**: 1619–1627.
- Acosta, N., Jiménez, C., Rorau, V., Heras, A. (1993) Extraction and characterization of chitin from crustaceans. *Biomass and Bioenergy* **5**: 145-153.
- Ambrosio, S. T., Campos Takaki, G. M. (2004) Decolorization of reactive azo dyes by *Cunninghamella elegans* UCP 542 under co-metabolic conditions. *Bioresource Technology* **91**: 69–75.
- Aoki, N., Nishikawa, M., Hattori, K. (2003) Synthesis of chitosan derivatives bearing cyclodextrin and adsorption of p-nonylphenol and bisphenol A. *Carbohydr Polymer* **52**: 219–223.
- Arrascue, M. L., Garcia, H. M., Horna, O., Guibal, E. (2003) Gold sorption on chitosan derivatives. *Hydrometallurgy* **71**: 191–200.
- Atia, A., Donia, A. M., Abou-El-Enein, S. A., Yousif, A. M. (2003) Studies on uptake behavior of copper(II) and lead(II) by amine chelating resins with different textural properties. *Separ Purif Tech* **33**: 295–301.

- Babel, S., Kurniawan, T. A. (2003) Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *J Hazard Mater* **97**: 219–243.
- Bailey, S. E., Olin, T. J., Bricka, M., Adrian, D. D. (1999) A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Res* **33**: 2469–2479.
- Balaji, T., Matsunaga, H. (2002) adsorption characteristic o As(III) and As(V) with titanium dioxide loaded Amberlite XAD-7 resin. *Anal Chem Acta* **18**: 1345-1349.
- Berger, J., Reist, M., Mayer, J.M., Felt, O., Peppas, N. A., Gurny, R. (2004_b) Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications. *Eur J Pharma Biopharm* **57**: 19–34.
- Berger, J., Reist, M., Mayer, J. M., Felt, O., Peppas, N. A., Gurny, R. (2004_a) Structure and interactions in chitosan hydrogels formed by complexation or aggregation for biomedical applications. *Eur J Pharma Biopharm* **57**: 35–52.
- Bosso, S. T., Enzweiler, J. (2002) Evaluation of heavy metal removal from aqueous solution onto scolecite. *Water Res* **36**: 4795–4800.
- Bukkens, S. G. F. (1997) The nutritional value of edible insects. *Ecol Food Nutr* **36**: 287-319.
- Cao, Z., Ge, H., Lai, S. (2001) Studies on synthesis and adsorption properties of chitosan cross-linked by glutaraldehyde and Cu(II) as template under microwave irradiation. *Eur Polym J* **37**: 2141–2143.
- Chao, A. C., Shyu, S. S., Lin, Y. C., Mi, F. L. (2004) Enzymatic grafting of carboxyl groups on to chitosan—to confer o chitosan the property of a cationic dye adsorbent. *Bioresource Technology* **91**: 157–62.

- Chen, H. L., Wu, L. G., Tan, J., Zhu, C. L. (2000) PVA membrane filled bcyclodextrin for separation of isomeric xylenes by pervaporation. *Chem Eng J* **78**: 159–164.
- Chen, R. H., Hwa, H-D. (1996) Effect of molecular weight of chitosan with the same degree of deacetylation on the thermal, mechanical, and permeability properties of the prepared membrane. *Carbohydr Polym* **29**: 353-358.
- Chen, R. H., Lin, J. H., Yang, M. H. (1994) Relationships between the chain flexibilities of chitosan molecules and the physical properties of their casted films. *Carbohydr Polym* **24**: 41-46.
- Chiou, M. S., Li, H. Y. (2003) Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads. *Chemosphere* **50**: 1095–105.
- Chuah, T. G., Jumariah, A., Azni, I., Katayon, S., Thomas Choong, S. Y. (2005) Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview. *Desalination* **175**: 305-316.
- Chung, H. J., Woo, K. S., Lim, S. T. (2004) Glass transition and enthalpy relaxation of cross-linked corn starches. *Carbohydr Polym* **55**: 9–15.
- Craveiro, A. A., Craveiro, A. C., Queiroz, D. C. (1999) Quitosana – A Fibra do Futuro, Ed. Padetec (UFC), Fortaleza-Ce.
- Crini G. (2003) Studies on adsorption of dyes on beta-cyclodextrin polymer. *Bioresour Technol* **90**: 193–8.
- Crini, G. (2005) Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Prog Polym Sci* **30**: 38-70.

- Crini, G., Bourdonneau, M., Martel, B., Piotto, M., Morcellet, M., Richert, T. (2000) Solid-state NMR characterization of cyclomaltoheptaose (b-cyclodextrin) polymers using high-resolution magic angle spinning with gradients. *J Appl Polym Sci* **75**: 1288–1295.
- Crini, G., Janus, L., Morcellet, M., Torri, G., Morin, N. (1999) Sorption properties toward substituted phenolic derivative in water using macroporous polyamines containing b-cyclodextrin. *J Appl Polym Sci* **73**: 2903–2910.
- Crini, G., Morcellet, M. (2002) Synthesis and applications of adsorbents containing cyclodextrins. *J Sep Sci* **25**: 789–813.
- Dambies, L., Vincent, T., Guibal, E. (2002) Treatment of arsenic-containing solutions using chitosan derivative: uptake mechanism and sorption performances. *Water Res* **36**: 3699–3710.
- Del Pozo, J. A., Garcia, A. C., Blanco, A. (1993) Adsorptive stripping voltammetry on mercury-coated carbon fibre ultramicroelectrodes. *Anal Chim Acta* **273**: 101-109.
- Del Valle, E. M. M. (2004) Cyclodextrins and their uses: a review. *Proc Biochem* **39**: 1033–46.
- Delben, F., Muzzarelli, R. A. A. (1989) Thermodynamic study of the interaction of N-carboxymethyl chitosan with divalent metal ions. *Carbohydr Polym* **11**: 221-232.
- Delval, F., Crini, G., Morin, N., Vebrel, J., Bertini, S., Torri, G. (2002) The sorption of several types of dye on crosslinked polysaccharides derivatives. *Dyes and Pigments* **53**: 79–92.
- Delval, F., Crini, G., Vebrel, J., Knorr, M., Sauvin, G., Conte, E. (2003) Starch-modified filters used for the removal of dyes from waste water. *Macromol Symp* **203**: 165–71.

- Delval, F., Vebrel, J., Pont, P., Morcellet, M., Janus, L., Crini, G. (2000) Sorption properties toward aromatic compounds of insoluble crosslinked polymer containing starch derivatives. *Polym Recycl* **5**: 137–143.
- Di J, Bi S, Yang T, Zhang M. (2004) Voltammetric determination of aluminum(III) using a reagentless sensor fabricated by sol–gel process. *Sensors and Actuators B* **99**: 468-473.
- Domard, A. e Rinaudo, M. (1983) Preparation and characterization of fully deacetylated chitosan. *Int J Biol Macromol* **5**: 49-52.
- Domard, A. (1987) Determination of N-acetyl content in chitosan samples by c.d. measurements. *Int J Biol Macromol* **9**: 333-336.
- Domard, A. (1997) In: Advances in chitin science; vol. II; Proceedings of the seventh international conference on chitin/chitosan and euchis'97; Domard, A.; Roberts, G. A. F.; Vårum, K. M., Ed; Jacques Andre Publisher; Lyon, pp. 410.
- Dorkoosh, F. A., Coos Verhoef, J., Ambagts, M. H. C., Rafiee-Tehrani, M., Borchard, G., Junginger, H. E. (2002_b) Peroral delivery systems based on superporous hydrogel polymers: release characteristics for the peptide drugs buserelin, octreotide and insulin, *Eur J Pharmaceut Sci* **15**: 433–439.
- Dorkoosh, F. A., Verhoefm, J. C., Borchard, G., Rafiee-Tehrani, M., Verheijden, J. H. M., Junginger, H.E. (2002_a) Intestinal absorption of human insulin in pigs using delivery systems based on superporous hydrogel polymers, *Int J Pharm* **247**: 47-55.
- Downard, A. J., Powell, H. K. J., Xu, S. (1991) Voltammetric determination of aluminium(III) using a chemically modified electrode. *Anal Chim Acta* **251**: 157-163.

- Dung, P. L., Milas, M., Rinaudo, M., Desbrières, J. (1994) Water soluble derivatives obtained by controlled chemical modifications of chitosan. *Carbohydr Polym* **24**: 209-214.
- Eckard, R., Bertram, H. P. (1987) Lead in wine - toxicological aspects. *Trace Elem Med* **4**: 1-3.
- Fan, Y., Feng, Y. Q, Da, S. L. (2003) On-line selective solid-phase extraction of 4-nitrophenol with b-cyclodextrin bonded silica. *Anal Chim Acta* **484**: 145–53.
- Fernández Cervera, M., Heinämäki, J., Räsänen, M., Maunu, S. L., Karjalainen, M., Nieto Acosta, O. M., Iraizoz Colarte, A., Yliruusi, J. (2004) Solid-state characterization of chitosans derived from lobster chitin. *Carbohydr Polym* **58**: 401-408.
- Figueiredo, S. A., Boaventura, R. A., Loureiro, J. M. (2000) Color removal with natural adsorbents: modeling simulation and experimental. *Sep Purif Technol* **20**: 129-141.
- Flynn, C. M. J., Carnahan, T. G., Lindstrom, R. E. (1980) Adsorption of heavy metal ions by xanthated sawdust. Report of investigation # 8427. United State Bureau of Mines.
- Girek, T., Shin, D. H., Lim, S. T. (2000) Polymerization of b-cyclodextrin with maleic anhydride and structural characterization of the polymers. *Carbohydr Polym* **42**: 59–63.
- Gotoh, T., Matsushima, K., Kikuchi, K. I., (2004) Preparation of alginate–chitosan hybrid gel beads and adsorption of divalent metal ions. *Chemosphere* **55**: 135–140.
- Gow, N. A. R., Goodday, G. W. (1987) Infrared and X-Ray diffraction data on chitins of variable structure. *Carbohydr Res* **165**: 105-110.

- Grover, M., Narayanaswamy, M. S. (1982) Removal of hexavalent chromium by adsorption on fly-ash. *J Inst Eng Environ Eng Div* **63**: 36-39.
- Guibal, E., Milot, C., Roussy, J. (1999) Molybdate sorption by crosslinked chitosan beads: dynamic studies. *Wat Environ Res* **71**: 10–17.
- Guibal, E., Milot, C., Tobin, J. M. (1998) Metal–anion sorption by chitosan beads: equilibrium and kinetic studies. *Ind Eng Chem Res* **38**: 1454–1463.
- Guibal, E., Von Offenbergsweeney, N., Vincent, T., Tobin, J. M. (2002) Sulfur derivatives of chitosan for palladium sorption. *React Funct Polym* **50**: 149–63.
- Guilherme, M. R., Reis, A. V., Paulino, A. T., Fajardo, A., Muniz, E. C., Tambourgi, E. B. (2007) Superabsorbent hydrogel based on modified polysaccharide for removal of Pb²⁺ and Cu²⁺ from water with excellent performance. *J App Polym Sci* **105**: 2903-2909.
- Guilherme, M. R., Reis, A. V., Takahashi, S. H., Rubira, A. F., Feitosa, J. P. A., Muniz, E. C. (2005) Synthesis of a novel superabsorbent hydrogel by copolymerization of acrylamide and cashew gum modified with glycidyl methacrylate, *Carbohydr Polym* **61**: 464-471.
- Guilherme, M. R., Silva, R., Girotto, E. M., Rubira, A. F., Muniz, E. C. (2003) Hydrogels based on PAAm network with PNIPAAm included: hydrophilic–hydrophobic transition measured by the partition of Orange II and Methylene Blue in water, *Polymer* **44**: 4213-4219.
- Gupta, V. K. e Ali I. (2004) Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash—a sugar industry waste. *J Colloid Interface Sci* **271**: 321-328.

- Gupta, V. K., Sharma, S. (2003) Removal of zinc from aqueous solutions using bagasse fly ash – a low cost adsorbent. *Ind Engg Chem Res* **42**: 6619-6624.
- Hapke, H. J. (1991) Metal accumulation in the food chain and load of feed and food, *Metals and Compounds in the Environment* E. Merian. VCH, Weinheim-New York, pp. 469-479.
- Hirano, S., Hirochi, K., Hayashi, K. Tachibana, H. (1990) Chitin and chitosan for use in pharmaceuticals and cosmetics. *Abstr Paper Am Chem Soc* **200**: 159, parte 2.
- Huggins, M. L. (1942) A Revised Theory of High Polymer Solutions. *J Am Chem Soc* **86**: 3535-3540.
- Illum, L. (1998) Chitosan and its use as a pharmaceutical excipient. *Pharmaceut Res* **15**: 1326–1331.
- Jang, L. K., Nguyen, D., Geesy, G. G. (1995) Effect of pH on the adsorption of Cu(II) by alginate gel. *Water Res* **29**: 315-321.
- Janus, L., Carbonnier, B., Deratani, A., Bacquet, M., Crini, G., Laureyns, J. (2003) New HPLC stationary phases based on(methacryloyloxypropyl-b-cyclodextrin-co-N-vinylpyrrolidone) copolymers coated on silica. Preparation and characterization. *New J Chem* **27**: 307–312.
- Jeon, C., Höll, W. H. (2003) Chemical modification of chitosan and equilibrium study for mercury ion removal. *Water Res* **37**: 4770–4780.
- Jessie Lue, S., Peng, S. H. (2003) Polyurethane (PU) membrane preparation with and without hydroxypropyl b-cyclodextrin and their pervaporation characteristics. *J Membr Sci* **222**: 203–217.

- Juang, R. S., Shao, H. J. (2002) Effect of pH competitive adsorption of Cu(II) Ni(II), and Zn(II) from water onto chitosan beads. *Adsorption* **8**: 71–78.
- Kalfat, R., Ben Ali, M., Mlika, R., Fekih-Romdhane, F., Jaffrezic-Renault, N. (2000) Polysiloxane–gel matrices for ion sensitive membrane. *Int J Inorg Mat* **2**: 225–231.
- Kaplan, D. L. (1998) Biopolymers from renewable resources. Heidelberg, Springer, pg 417.
- Karadağ, E., Saraydin, D., Güven. (2004) Water absorbency studies of γ -irradiation crosslinked poly(acrylamide-co-2,3-dihydroxybutanedioic acid) hydrogels. *Nucl Inst and Meth B* **225**: 489-496.
- Kato, N., Takizawa, Y., Takahashi, F. (1997) Magnetically driven chemomechanical device with Poly(N-isopropylacrylamide) hydrogel containing γ -Fe₂O₃. *J Intell Mater Syst Struct* **8**: 588-595.
- Kieber, R. J., Williams. K., Willey, J. D., Skrabal, S., Avery Jr, G. B. (2001) Iron speciation in coastal rainwater: concentration and deposition to seawater. *Marine Chem* **73**: 83-95.
- Kim, B. S., Lim, S. T. (1999) Removal of heavy metal ions from water by cross-linked carboxymethyl corn starch. *Carbohydr Polym* **39**: 217–223.
- Kouk, V. S. (1992) The genotoxicity of industrial wastes effluents: a review. *Mutat Res* **277**: 91-138.
- Krajewska, B. (2001) Diffusion of metal ions through gel chitosan membranes. *React Funct Polym* **47**: 37–47.

- Krysztalkiewicz, A., Binkowski, S., Jesionowski, T. (2002) Adsorption of dyes on a silica surface. *Appl Surf Sci* **199**: 31–39.
- Kumar, A. B. V., Varadaraj, M. C., Lalitha, R. G., Tharanathan, R. N. (2004) Low molecular weight chitosans: preparation with the aid of papain and characterization. *Biochim Biophys Acta* **1670**: 137-146.
- Kumar, R., Majeti N. V. (2000) A review of chitin and chitosan applications. *React Functional Polym* **46**: 1–27.
- Kume, T., Nagasawa, N., Yoshii, F. (2002) Utilization of carbohydrates by radiation processing. *Radiat Phys Chem* **63**: 625–627.
- Kurita, K. (2001) Controlled functionalization of the polysaccharide chitin. *Prog Polym Sci* **26**: 1921–1971.
- Kusumocahyo, S. P., Kanamori, T., Sumaru, K., Iwatsubo, T., Shinbo, T. (2004) Pervaporation of xylene isomer mixture through cyclodextrins containing polyacrylic acid membranes. *J Membr Sci* **231**: 127–132.
- Lee, S. T., Mi, F. L., Shen, Y. J., Shyu, S. S. (2001) Equilibrium and kinetic studies of copper(II) ion uptake by chitosan–tripolyphosphate chelating resin. *Polymer* **42**: 1879–1892.
- Lerivrey, J., Dubois, B., Decock, P., Micera, G., Urbanska, J., Kozzowski, H. (1986) Formation of D-glucosamine complexes with Cu(II), Ni(II) and Co(II) ions. *Inorg Chim Acta* **125**: 187-190.

- Liu, X., Novosad, V., Rozhkiva, E. A., Chen, H., Yefremenko, V., Pearson, J., Torno, M., Bader S.D., Rosengart, A.J. (2007) Surface functionalized biocompatible magnetic nanospheres for cancer hyperthermia. *IEEE Trans Magn* **43**: 2462-2464.
- Liu, X. D., Tokura, S., Haruki, M., Nishi, N., Sakairi, N. (2002) Surface modification of nonporous glass beads with chitosan and their adsorption property for transition metal ions. *Carbohydr Polym* **49**: 103–108.
- Malaudzi, L. Y., Staden, J. F. V., Stefan, R. I. (2002) On-line determination of iron(II) and iron(III) using spectrophotometric sequential injection system. *Anal Chim Acta* **467**: 35-49.
- Martel, B., Devassine, M., Crini, G., Weltrowski, M., Bourdonneau M, Morcellet M. (2001) Preparation and sorption properties of a b-cyclodextrin-linked chitosan derivative. *J Appl Polym Sci* **39**:169–176.
- Martel, B., Le Thuaut, P., Crini, G., Morcellet, M., Naggi, A.M., Maschke, U. (2000) Grafting of cyclodextrins onto polypropylene nonwoven fabrics for the manufacture of reactive filters. II. Characterization. *J Appl Polym Sci* **78**: 2166–2173.
- Martel, B., Morcellet, M., Ruffin, D., Ducoroy, L., Weltrowski, M. (2002) Finishing of polyester fabrics cyclodextrins and polycarboxylic acids as crosslinking agents. *J Inclusion Phenom Macrocyclic Chem* **44**: 443–446.
- Mathur, N., Bhatnagar, P., Nagar, P., Bijarnia, M.K. (2005) Mutagenicity assessment of effluents from textile/dye industries of Sanganer, Jaipur (India): a case study. *Ecotoxicol Environ Saf* **61**: 105-113.

- McAfee, B. J., Gould, W. D., Nadeau, J. C., Da Costa, A. C. A. (2001) Biosorption of metal ions using chitosan, chitin, and biomass of *Rhizopus oryzae*. *Sep Sci Technol* **36**: 3207–3222.
- Merian, E., Anke, M., Ihnat, M., Stoepler, M. (2004) Metals and their compounds in the environment: Occurrence, Analysis and Biological Relevance, Three-Volume, 2nd, completely revised and enlarged edition, Ed. John Wiley & Sons, New York, USA.
- Mi, F. L., Sung, H. W., Shyu, S. S., Su, C. C., Peng, C. K. (2003) Synthesis and characterization of biodegradable TPP/genipin co-crosslinked chitosan gel beads. *Polymer* **44**: 6521–6530.
- Miles, A. B., Compton R. G. (2001) Simulation of square-wave voltammetry at a channel electrode: E, EC and ECE processes. *J Electroanal Chem* **499**: 1-16.
- Miles, A. B., Compton, R. G. (2000) The theory of square wave voltammetry at uniformly accessible hydrodynamic electrodes. *J Electroanal Chem* **487**: 75-89.
- Mima, S., Miya, M., Iwamoto, R., Yoshikawa, S. (1983) Highly deacetylated chitosan and its properties. *J Appl Polym Sci* **28**: 1909-1917.
- Mishra, D., Kar, M. (1974) Nickel in plant growth and metabolism. *The Botanical Review*, New York, **40**: 395-449.
- Mocanu, G., Vizitiu, D., Carpov, A., (2001) Cyclodextrin polymers. *J Bioactive Compatible Polym* **16**: 315–342.

- Murphy, B., Hathaway, B. (2003) The stereochemistry of the copper(II) ion in the solid-state/some recent perspectives linking the Jahn/Teller effect, vibronic coupling, structure correlation analysis, structural pathways and comparative X-ray crystallography. *Coord Chem Rev* **243**: 237-262.
- Nina, E. W., Alstada Birgitte, M. K., Vøllestada, L. A., Lydersenb, E., Poleo, A. B. S. (2005) The significance of water ionic strength on aluminium toxicity in brown trout (*Salmo trutta* L.). *Environ Pollut* **133**: 333–342.
- No, K. K., Meyers, S. P. (2000) Application of chitosan for treatment of wastewaters. *Rev Environ Contam Toxicol* **163**: 1–27.
- Opydo J. (1997) Determination of aluminium in tree samples by cathodic adsorptive stripping voltammetry. *Talanta* **44**: 1081-1086.
- Ottfy, M. H., Varum, K. M., Christensen, B. E., Anthonsen, M. W., Smidsrød, O. (1996) Preparative and analytical size-exclusion chromatography of chitosans. *Carbohydr Polym* **31**: 253-261.
- Paiva, H. N., Carvalho, J. G., Siqueira, J. O., Corrêa, J. B. D., Miranda, J. R. P. (1999) Fitotoxicidade de Cd, Ni, Pb E Zn no ipê-roxo (*Tabebuia Impetiginosa* (Mart.) Standl.) em solução nutritiva. In: Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, **27**, Brasília. Anais... Brasília: SbcS/Embrapa, Cd-Rom.
- Paulino, A. T., Guilherme, M. R., Reis, A. V., Tambourgi, E. B., Nozaki, J., Muniz, E. C. (2007_a) Capacity of adsorption of Pb²⁺ and Ni²⁺ from aqueous solutions by chitosan produced from silkworm chrysalides in different degrees of deacetylation. *J Hazard Mater* **147**: 139-147.

- Paulino, A. T., Minasse, F. A. S., Guilherme, M. R., Reis, A. V., Muniz, E. C., Nozaki, J. (2006_b) Novel adsorbent based on silkworm chrysalides for removal of heavy metals from wastewaters. *J Colloid Interface Sci* **301**: 479-487.
- Paulino, A. T., Santos, L. B., Nozaki, J. (2008) Removal of Pb²⁺, Cu²⁺, and Fe³⁺ from battery manufacture wastewater by chitosan produced from silkworm chrysalides as a low-cost adsorbent. *React Funct Polym* **62**: 634-642.
- Paulino, A. T., Simionato, J. I., Garcia, J. C., Nozaki, J. (2006_a) Characterization of chitosan and chitin produced from silkworm chrysalides. *Carbohydr Polym* **64**: 98-103.
- Paulino, A. T., Tessari, J. A., Nogami, E. M., Lenzi, E., Nozaki, J. (2005) Lipid Increase by Lead Accumulation in Tilapia *Oreochromis niloticus*. *Bull Environ Contam Toxicol* **75**: 42-49.
- Paulino, A. T., Santos, L. B., Nozaki, J. (2007_b) Protective action of zinc against lead poisoning in tilapia *Oreochromis niloticus*. *Toxicol Environ Chem* **89**: 363-370.
- Paulino, A. T., Campese, G. M., Fávaro, S. L., Guilherme, M. R., Tambourgi, E. B., Muniz, E. C., (2007_c) Water absorption profile of PAAm-co-PNIPAAm/Chitosan hydrogel with sandwich-like morphology, *E polymer*, nº **122**, 1-14.
- Paulino, A. T., Guilherme, M. R., Reis, A. V., Campese, G. M., Muniz E. C., Nozaki J. (2006_c) Removal of methylene blue dye from an aqueous media using superabsorbent hydrogel supported on modified polysaccharide *J Colloid Interface Sci* **301**: 55-62.
- Pekel, N., Yoshii, F., Kume, T., Güven O. (2004) Radiation crosslinking of biodegradable hydroxypropylmethylcellulose. *Carbohydr Polym* **55**: 139–147.

- Peng, C., Wang, Y., Tang, Y. (1998) Synthesis of crosslinked chitosan crown ethers and evaluation of these products as adsorbents for metal ions. *J Appl Polym Sci* **70**: 501–506.
- Pereira, N. R., Filho, F. F., Matsushita, M., Souza, de N. E. (2003) Proximate composition and fatty acid profile of *Bombyx mori* L. chrysalis toast. *J Food Comp Anal* **16**: 451-457.
- Pereira, N. R., Filho, F. F., Matsushita, M., Souza, de N. E. (2003) Proximate composition and fatty acid profile of *Bombyx mori* L. chrysalis toast. *J Food Comp Anal* **16**: 451-457.
- Phan, T. N. T., Bacquet, M., Morcellet, M. (2000) Synthesis and characterization of silica gels functionalized with monochlorotriazinyl β -cyclodextrin and their sorption capacities towards organic compounds. *J Inclusion Phenom Macrocylic Chem* **38**: 345–359.
- Phan, T. N. T., Bacquet, M., Morcellet, M. (2002) The removal of organic pollutants from water using new silica-supported β -cyclodextrin derivatives. *React Funct Polym* **52**: 117–25.
- Ravi Kumar, M. N. V. (2000) A review of chitin and chitosan applications. *React Funct Polym* **46**: 1–27.
- Reis, A. V., Guilherme, M. R., Cavalcante, O. A., Rubira, A. F., Muniz, E. C. (2006) Synthesis and characterization of pH-responsive hydrogels based on chemically modified Arabic gum polysaccharide, *Polymer* **47**: 2023-2029.
- Rondeau, V., Commenges, D., Exley, C. (2001) Aluminium and Alzheimer's disease: The science that describes the link. London: Elsevier Press p.59.

- Ruiz, M., Sastre, A. M., Guibal, E., (2000) Palladium sorption on glutaraldehyde-crosslinked chitosan. *React Funct Polym* **45**: 155–173.
- Ruthven, D. M. (1984) Principles of adsorption and adsorption process, Ed. John Wiley & Sons, New York, USA.
- Ruthven, D. M., Raghavan, N. S. (1984) Dynamic behaviour of an adiabatic adsorption column-II, numerical simulation and analysis of experimental data. *Chem Eng Sci*, **39**: 1201-1212.
- Safavi, A., Abdonalli, H. (1999) Speciation of Fe(II) and Fe(III) with chromagenic mixed reagents by principal-component regression. *Microchem J* **63**: 211-217.
- Sakairi, N., Nishi, N., Tokura, S. (1999) Polysaccharide applications. In: El-Nokaly MA, Soini NA, editors. ACS Symposium Series, vol. 737. The Procter and Gamble Company; 1999. p.68–84.
- Schintu, M., Meloni, P., Contu, A. (2000) Aluminum fractions in drinking water from reservoirs. *Ecotoxicol Environ Saf* **46**: 29-33.
- Schio, R. (2003_a) Pilhas e Baterias: Um lixo perigoso. *Revista Aguapé*, Edição nº 6, Bacia do alto Paraguai, MS, Brasil.
- Schio, R. (2003_b) Mercúrio: Um metal tóxico que afeta a vida humana. *Revista Aguapé*, Edição nº 6, Bacia do alto Paraguai, MS, Brasil.
- Seidel, C., Kulicke, W. M., Heb, C., Hartmann, B., Lechner, M. D., Lazik, W. (2001) Influence of the cross-linking agent on the gel structure of starch derivatives. *Starch/Stärke* **53**: 305–310.

- Shifftan, D., Ravenelle, F., Mateescu, M.A., Marchessault, R.H. (2000) Change in the V/B polymorph ratio and T1 relaxation of epichlorohydrin crosslinked high amylose starch excipient. *Starch/Stärke* **52**: 186–195.
- Simionato, J. I., Paulino, A. T., Garcia, J. C., Nozaki, J. (2006) Adsorption of aluminium from wastewater by chitin and chitosan produced from silkworm chrysalides. *Polymer Int* **55**: 1243-1248.
- Singh, D. K. Ray, A. R. (1994) Graft copolymerization of 2-hydroxyethylmethacrylate onto chitosan films and their blood compatibility. *J Appl Polym Sci* **53**: 1115-1121.
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., Crouch, S. R. (2006) Fundamentos de Química Analítica. 8ª Edição, Thomson Learning, Inc, São Paulo.
- Skoog, D.A., Leary, J.J. (1992) Principles of Instrumental Analysis. *Saunders College Publishing*: USA.
- Souza, D., Machado, S. A. S., Avaca, L. A. (2003) Voltametria de onda quadrada. Primeira Parte: Aspectos teóricos. *Química Nova* **26**: 81-89.
- Srivastava, S. K., Singh, A. K., Sharma, A. (1994) Studies on the uptake of lead and zinc by lignin obtained from Black liquor – a paper industry waste material. *Environ Technol* **15**: 353-361.
- Steenkamp, G. C., Keizer, K., Neomagus, H. W. J. P., Krieg, H. M. (2002) Copper II removal from polluted water with alumina/chitosan composite membranes. *J Membr Sci* **197**: 147–156.
- Synowiecki, J., Al-Khateeb, N. A. (2003) Production, properties, and some new applications of chitin and its derivatives. *Crit Rev Food Sci Nutr* **43**: 145–171.

- Szejtli, J. (1998) Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry. *Chem Rev* **98**: 1743–1753.
- Teng W. L., Khor E., Tan T. K., Lim L. Y., Tan S. C. (2001) Concurrent production of chitin from shrimp shells and fungi. *Carbohydr Res* **332**: 305-316.
- Tojima, T., Katasura, H., Nishiki, M., Nishi, N., Tokura, S., Sakairi, N. (1999) Chitosan beads with α -cyclodextrin: preparation and inclusion property to nitrophenolates. *Carbohydr Polym* **40**: 17–22.
- Tolaimate, A., Desbrieres, J., Rhazi, M., Alagui, A. Contribution to the preparation of chitins and chitosans with controlled physico-chemical properties. *Polymer* **44**: 7939-7952.
- Varela, G. A., Suárez-Fernández, A. L., Costa-Garcia, A. (1998) Formation of mercury-coated carbon fiber microelectrodes in aprotic media: application to the voltammetric study of vitamin K₁. *Electrochim Acta* **44**: 763-772.
- Varma, A. J, Deshpande, S. V, Kennedy, J. F. (2004) Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review. *Carbohydr Polym* **55**: 77–93.
- Vasudevan, P., Padmavathy, V., Dhingra, S. C. (2003) Kinetics of biosorption of cadmium on Baker's yeast. *Bioresour Technol* **89**: 281–277.
- Wan Ngah, W. S., Endud, C. S., Mayanar, R. (2002) Removal of copper(II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads. *React Funct Polym* **50**: 181–90.

- Wan, M. W., Petrisor, I. G., Lai, H. T., Yen, T. F. (2004) Copper adsorption through chitosan immobilized on sand to demonstrate the feasibility for in situ soil decontamination. *Carbohydr Polym* **55**: 249–254.
- Wasikiewicz, J.M., Nagasawa, N., Tamada, M., Mitomo, H., Yoshii, F. (2005) Adsorption of metal ions by carboxymethylchitin and carboxymethylchitosan hydrogels. *Nuc Inst Method Phys Res* **236**: 617-623.
- Williams, D. H., Fleming, I. (1973) Spectroscopic methods in organic chemistry, second edition, McGraw-Hill Book Company, England.
- Xue, A., Qian, S., Huang, G. (2000) Separation and preconcentration of chromium speciation on chitosan and determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *J Anal At Spectrom* **15**: 1513-1515.
- Xue, A., Qian, S., Huang, G., He, F., Han, X. (2001) Separation and preconcentration of Mn(VII)/Mn(II) speciation on crosslinked chitosan and determination by flame atomic absorption spectrometry. *Analyst* **126**: 239-241.
- Yan, W. L., Bai, R. (2005) Adsorption of lead and humic acid on chitosan hydrogel beads. *Water Res* **39**: 688-698.
- Yomota, C., Miyazaki, T., Okada, S. (1993) Determination of the viscometric constants for chitosan and the application of universal calibration procedure in its gel permeation chromatography. *Colloidal Polym Sci* **271**: 76-82.
- Yu, J. C., Jiang, Z. T., Liu, H. Y., Yu, L., Zhang, L. (2003) β -cyclodextrin epichlorohydrin copolymer as a solid-phase extraction adsorbent for aromatic compounds in water samples. *Anal Chim Acta* **477**: 93–101.

Yuryev, V. P., Cesaro, A., Bergthaller, W. J., editors. (2002) Starch and starch containing origins-structure, properties and new technologies starch. Nova Science Publishers, New York.

Zhang, L. M., Chen, D. Q. (2002) An investigation of adsorption of lead(II) and copper(II) ions by water-insoluble starch graft copolymers. *Colloids Surf A Phys Eng Aspects* **205**: 231–236.

Zhang, M., Haga, A., Sekiguchi, H., Hirano, S. (2000) Structure of insect chitin isolated from beetle larva cuticle and silkworm (*Bombyx mori*) pupa exuvia. *Int J Biol Macromol* **27**: 99-105.

Zhang, Y., Sue, C., Xue, Y., Gao, R., Zhang, X. (2005) Determination of the degree of deacetylation of chitin and chitosan by X-Ray powder diffraction. *Carbohydr Res* **340**: 1914-1917.

Zhao, C., Pan, Y., Zhang, Z., Guo, Z., Sun, L. (2003) Determination of EDTA species in water by square-wave voltammetry using a chitosan-coated glassy carbon electrode. *Wat Res* **37**: 4270 -7274.

Zhao, L., Mitomo, H., Nagasawa, N., Yoshii, F., Kume, T. (2003) Radiation synthesis and characteristic of the hydrogels based on carboxymethylated chitin derivatives. *Carbohydr Polym* **51**: 169–175.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)