



UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

Síntese de um composto inédito de quitosana para a remoção do cátion metálico Cu^{2+} e do oxianion CrO_4^{2-} em solução aquosa

HÉRCULES GIDEL LUCENA DE SOUSA

Ouro Preto

Outubro de 2022



UFOP

UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

Síntese de um composto inédito de quitosana para a remoção do cátion metálico Cu^{2+} e do oxianion CrO_4^{2-} em solução aquosa

HÉRCULES GIDEL LUCENA DE SOUSA

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Ouro Preto, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Área de Concentração: Tecnologias Ambientais

Orientador: Laurent Frédéric Gil

Ouro Preto

Outubro de 2022

SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

S725s Sousa, Hércules Gidel Lucena de.
Síntese de um composto inédito de quitosana para a remoção do
cátion metálico Cu^{2+} e do oxianion CrO_4^{2-} em solução aquosa.
[manuscrito] / Hércules Gidel Lucena de Sousa. - 2022.
109 f.: il.: color., tab.. + Equação. + Lista de abreviaturas e siglas.

Orientador: Prof. Dr. Laurent Frédéric Gil.
Dissertação (Mestrado Acadêmico). Universidade Federal de Ouro
Preto. Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental. Programa
de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental.
Área de Concentração: Tecnologias Ambientais.

1. quitosana quimicamente modificada. 2. dianidrido de ácido
etilenodiamino tetra-acético (EDTAD). 3. adsorção. 4. Metais -
Toxicologia. 5. Minas e recursos minerais - Cobre. 6. Minas e recursos
minerais - Cromo. 7. Compostos orgânicos - Ésteres. I. Gil, Laurent
Frédéric. II. Universidade Federal de Ouro Preto. III. Título.

CDU 502:004

Bibliotecário(a) Responsável: Maristela Sanches Lima Mesquita - CRB-1716



FOLHA DE APROVAÇÃO

HÉRCULES GIDEL LUCENA DE SOUSA

Síntese de um composto inédito de quitosana para a remoção do cátion metálico Cu^{2+} e do anião CrO_4^{2-} em solução aquosa

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Ouro Preto, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Aprovada em 17 de novembro de 2022

Membros da banca

Dr. Laurent Frédéric Gil - Orientador - Universidade Federal de Ouro Preto
Dra. Tânia Márcia Sacramento Melo - Universidade Federal de Ouro Preto
Dra. Adriana Silva Franca - Universidade Federal de Minas Gerais

Laurent Frédéric Gil, orientador do trabalho, aprovou a versão final e autorizou seu depósito no Repositório Institucional da UFOP em 09/02/2023



Documento assinado eletronicamente por **Laurent Frederic Gil, PROFESSOR DE MAGISTERIO SUPERIOR**, em 09/02/2023, às 23:48, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.ufop.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0472829** e o código CRC **E4D797FB**.

DEDICATÓRIA

Primeiramente, dedico este trabalho a Deus. Tudo o que tenho, tudo o que sou e tudo que há em mim devo a Ele; porque dEle, e por meio dEle, e para Ele são todas as coisas. A Ele, pois, a glória eternamente.

À minha esposa Raianne, minha amiga, meu consolo e minha vida. Seu conselho e seu ombro amigo que manteve de pé.

Aos meus pais, por tudo que fizeram por mim. É o cuidado, amor e empenho deles que me formaram como pessoa.

Aos meus irmãos. O crescer ao lado de vocês me marcou pela eternidade.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos os professores, que de letra em letra, número em número, dedicação e paciência me formaram como profissional. Em especial, ao professor Dr. Laurent Frédéric Gil, que me acolheu e sempre esteve ao meu lado.

Aos amigos, que me apoiaram e me auxiliaram no que podiam. Agradeço à Fernanda e a Luísa, que me ajudaram imensamente. Ao Raoni, ao Raphael e muitos outros. À equipe do Centro de Saúde da UFOP.

Ao Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear da Central Analítica do Instituto de Química da UFRGS.

Agradeço a UFOP, ao PROAMB, ao LQOA e ao GFQO.

RESUMO

A água é um recurso natural fundamental à vida. Entretanto, a contaminação da água tem se tornado um sério problema ambiental por causa da presença de poluentes que são dispensados em meio aquoso, pois mesmo quantidades traço deles resultará em altos volumes de água contaminada, que representa risco à saúde humana e de outros organismos vivos. Dentre estes poluentes estão os metais pesados, relacionados a problemas no sistema respiratório, gastrointestinal, hepático, endócrino, ocular, neurológico, reprodutivo, além de significativo aumento do índice de doenças, incluindo câncer. Por isso, se faz importante a descontaminação dos efluentes e dos corpos d'água. Uma possível solução é o uso de biopolímeros quelantes para síntese de adsorventes capazes de remover metais pesados. Neste estudo a quitosana foi modificada quimicamente para a obtenção de um polímero multifuncionalizado inédito capaz de remover o cátion Cu^{2+} e os oxianions de Cr(VI) de soluções aquosas, através da reação da esterificação dos grupos hidroxila da quitosana com dianidrido de EDTA (EDTAD). Além disso, o composto pode ser utilizado em meios ácidos, resolvendo assim o problema da solubilidade da maior parte dos derivados de quitosana. O material adsorvente inédito multifuncionalizado Q6E foi caracterizado por FTIR, RMN ^{13}C , BET, DRX, PCZ e MEV-EDS, além de estudos para avaliar a capacidade de adsorção em função do pH, tempo de contato (cinética) e concentração inicial do íon metálico (isoterma). As capacidades máximas de adsorção (Q_{max}) de Q6E foram de $103,30 \pm 3,36$ mg/g para Cu^{2+} e $200,44 \pm 6,87$ mg/g para Cr(VI) . Em teste bicomponente as capacidades máximas de adsorção (Q_{max}) foram de 28,14 mg/g para Cu^{2+} e 94,22 mg/g para Cr(VI) .

Palavras-chave: quitosana quimicamente modificada, dianidrido de ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTAD), éster, adsorção, metais contaminantes, cobre, cromo

ABSTRACT

The water is a fundamental natural resource for life. However, water contamination has become a serious environmental problem because of the presence of pollutants that are released in aqueous medium, as even trace amounts of them will result in high volumes of contaminated water, which poses a risk to human health and other living organisms. Among these pollutants are the heavy metals, related to problems in the respiratory, gastrointestinal, hepatic, endocrine, ocular, neurological, reproductive systems, in addition to a significant increase in the rate of diseases, including cancer. Therefore, it is important to decontaminate effluents and water bodies. A possible solution is the use of chelating biopolymers for the synthesis of adsorbents capable of removing heavy metals. In this study, chitosan was chemically modified to obtain a novel multifunctionalized polymer capable of removing Cu^{2+} cation and Cr(VI) oxyanions from aqueous solutions, through the reaction of the esterification of chitosan hydroxyl groups with EDTA dianhydride (EDTAD). Furthermore, the compound can be used in acidic media, thus solving the problem of solubility of most chitosan derivatives. The novel multifunctionalized adsorbent material Q6E was characterized by FTIR, ^{13}C NMR, BET, XRD, PCZ and SEM-EDS, in addition to studies to evaluate the adsorption capacity as a function of pH, contact time (kinetics) and initial concentration of the metal ion (isotherm). The maximum adsorption capacities (Q_{max}) of Q6E were $103,30 \pm 3,36$ mg/g for Cu^{2+} and $200,44 \pm 6,87$ mg/g for Cr(VI). In a bicomponent test, the maximum adsorption capacities (Q_{max}) were 28.14 mg/g for Cu^{2+} and 94.22 mg/g for Cr(VI).

Keywords: chemically modified chitosan, ethylenediamine tetraacetic acid dianhydride (EDTAD), ester, adsorption, contaminating metals, copper, chromium

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura do adsorvente Q6E	5
Figura 2 - Quitina completamente acetilada.....	7
Figura 3 - Quitosana completamente desacetilada	8
Figura 4 - Estrutura de um complexo metal/EDTA (SKOOG et al., 2005)	10
Figura 5 – Etapas da adsorção de uma espécie A de um fluido nos sítios ativos σ de um material sólido (LIU, 2015)	13
Figura 6 - Adsorção, ou a ocupação da superfície de um adsorvente pelas moléculas de adsorvato (LIU, 2015)	13
Figura 7 - Estrutura proposta por Repo et al. (2010) e Fujita e Sakairi (2016): EDTA ligado à amina.	18
Figura 8 - Estrutura proposta por Moreira et al. (2018): EDTA ligado ao álcool primário e amina ligada a 2-metilpiridina.....	18
Figura 9 - Representação da posição dos sítios passíveis de modificação na quitosana.....	19
Figura 10 - Representação esquemática de um reator de alimentação contínua com agitação (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017).....	21
Figura 11 - Representação esquemática de um sistema de adsorção de leito fixo (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017)	22
Figura 12 - Representação esquemática da zona de transferência de massa em coluna de leito fixo (NASCIMENTO et al., 2014)	23
Figura 13 - Gráfico da distribuição das espécies de Cr(VI) em função do pH (BRITO et al., 1997).....	26
Figura 14 - Gráfico da distribuição das espécies de Cu ²⁺ em função do pH (POWELL et al., 2007).....	27
Figura 15 - Classificação das isotermas de adsorção (GILES, CHARLES H.; SMITH, 1973)	28
Figura 16 - Representação esquemática da provável orientação em isotermas do tipo S, em (a) baixas concentrações e (b) altas concentrações (GILES et al., 1960)	29
Figura 17 - Comparação entre isotermas de adsorção de acordo com suas respectivas espontaneidades (NASCIMENTO et al., 2014).....	31
Figura 18 - Rota química proposta para obtenção de Q6E, onde HX é o ácido utilizado para a protonação e proteção das aminas da quitosana (X = p-TSO ⁻ , HSO ₃ ⁻ , CF ₃ COO ⁻).....	40

Figura 19 - Representação das diferentes metodologias para obtenção do composto Q6E	40
Figura 20 - Síntese de EDTAD a partir do EDTA	41
Figura 21 - Proteção da função amina da quitosana com p-TsOH.....	42
Figura 22 - Proteção da função amina da quitosana com TFA	42
Figura 23 - FTIR comparativo da quitosana e do composto obtido pela Rota A	50
Figura 24 - FTIR comparativo da quitosana e do composto obtido pela Rota B	51
Figura 25 - FTIR comparativo da quitosana e do composto obtido pela Rota C	51
Figura 26 - FTIR comparativo da quitosana e do composto obtido pela Rota D.....	52
Figura 27 - FTIR comparativo da quitosana e do composto obtido pela Rota E	52
Figura 28 - FTIR comparativo da quitosana e do composto obtido pela Rota F.....	53
Figura 29- FTIR comparativo da quitosana e do composto obtido por Fujita e Sakairi (2016)	53
Figura 30 – RMN 13C da quitosana não modificada	55
Figura 31 - RMN 13C do composto Q6E.....	56
Figura 32 - RMN 13C da quitosana e do composto obtido por Fujita e Sakairi (2016)	56
Figura 33 - Análise termogravimétrica da quitosana.....	57
Figura 34 - Análise termogravimétrica de Q6E.....	58
Figura 35 - Difração de Raios-X da quitosana	59
Figura 36 - Difração de Raios-X de Q6E	59
Figura 37 - Difração de Raios-X da quitosana obtido por Kumirska et al. (2010)	60
Figura 38 – Aspecto de Q6E: a) não carregado b) carregado com Cu ²⁺ c) carregado com Cr(VI)	61
Figura 39 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da quitosana não modificada	62
Figura 40 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do material obtido (Q6E)	63
Figura 41 - MEV-EDS da superfície de Q6E carregada com Cu ²⁺	64
Figura 42 - MEV-EDS da superfície de Q6E carregada com Cr(VI).....	64
Figura 43 – Espectro de EDS da quitosana não modificada.....	65
Figura 44 - Espectro de EDS de Q6E.....	65
Figura 45 - Espectro de EDS de Q6E carregado com Cr(VI)	66
Figura 46 - Espectro de EDS de Q6E carregado com Cu ²⁺	67

Figura 47 - PCZ da quitosana não modificada	69
Figura 48 - PCZ de Q6E.....	69
Figura 49 - Distribuição das espécies de EDTA conforme a variação do pH do meio (SKOOG et al., 2005)	70
Figura 50 - Gráfico pH x Capacidade de adsorção para adsorção de Cr(VI).....	71
Figura 51 - Gráfico pH x Capacidade de adsorção para adsorção de Cu ²⁺	72
Figura 52 - Cinética de adsorção para o Cu ²⁺	73
Figura 53 – Cinética de adsorção para o Cr(VI).....	73
Figura 54 - Isoterma de Langmuir para Cu ²⁺ e Cr(VI).....	75
Figura 55 - Isoterma de Freundlich para Cu ²⁺ e Cr(VI)	76
Figura 56 - Determinação do pH intermediário para estudo bicomponente.....	78

LISTA DE FÓRMULAS

Equação 1 - Balanço de massa do sistema antes da operação de adsorção	21
Equação 2 — Valor de q_e em um sistema de reator de alimentação contínua com agitação sem perda de massa para o ambiente	21
Equação 3 - Representação do equilíbrio dinâmico entre os Sítios Adsorventes M e o Metal A	31
Equação 4 - Equação da cobertura fracionária θ	32
Equação 5 - Expressão da taxa de cobertura superficial	32
Equação 6 - Expressão da variação de θ em função de k_d	32
Equação 7 - Expressão da cobertura superficial do adsorvente quando em equilíbrio	32
Equação 8 - Constante de Langmuir.....	32
Equação 9 - θ expresso como a razão das capacidades de adsorção no equilíbrio e no máximo teórico	33
Equação 10 - Equação de Langmuir	33
Equação 11 - Equação BET para sistemas de fase líquida multicamada	33
Equação 12 – Isoterma de Langmuir	33
Equação 13 - Isoterma de Freundlich	34
Equação 14 - Potencial de adsorção dado em termos de C_e	34
Equação 15 - Isoterma de Dubinin–Radushkevich.....	35
Equação 16 - Média de energia livre de sorção.....	35
Equação 17 - Isoterma de Dubinin–Asthakov	35
Equação 18 - Isoterma de Redlich–Peterson	35
Equação 19 - Isoterma de Horvath-Kawazoe	36
Equação 20 - Isoterma de Saito-Foley.....	37
Equação 21 – Equação para isoterma pela teoria da densidade funcional não-local	38
Equação 22 - Equação para cálculo do ganho de massa.....	44
Equação 23 - Equação para cálculo da perda de massa.....	44
Equação 24 - Equação para cálculo da quantidade de metal adsorvida nos estudos de triagem	45
Equação 25 - Equação para cálculo da quantidade de metal adsorvida nos estudos de pH	46
Equação 26 - Equação para cálculo da quantidade de metal adsorvida nos estudos de cinética	47

Equação 27 - Equação para cálculo da quantidade de metal adsorvida nos estudos de isoterma	48
Equação 28 - Equação para cálculo da quantidade de metal adsorvida no teste bicomponente	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Constantes de Formação dos Complexos de EDTA, a 20°C e em força iônica de 0,1 (SKOOG et al., 2005)	11
Tabela 2 – Revisão literária dos estudos com quitosana modificada e as respectivas capacidades de adsorção (CHIN et al., 2022; DENG et al., 2019; MANZOOR et al., 2019; REN et al., 2013; SAHEED; OH; SUAHI, 2021; ZHANG, L.; ZENG; CHENG, 2016b).....	17
Tabela 3 - Ganho de massa do material sintetizado pela rota C.....	49
Tabela 4 - Perda de massa do material sintetizado pelas rotas A, B, D, E e F.....	49
Tabela 5 - Capacidade de adsorção de Cu ²⁺ e Cr(VI) dos compostos obtidos pelas rotas A a F	54
Tabela 6 – Dados analíticos obtidos por EDS da quitosana não modificada	65
Tabela 7 - Dados analíticos obtidos por EDS de Q6E.....	66
Tabela 8 - Dados analíticos obtidos por EDS de Q6E carregado com Cr (VI).....	66
Tabela 9 - Dados analíticos obtidos por EDS de Q6E carregado com Cu ²⁺	67
Tabela 10 - Resultados do ensaio de BET para a quitosana.....	68
Tabela 11 - Resultados do ensaio de BET para Q6E.....	68
Tabela 12 - Parâmetros das curvas de cinética de Q6E para Cu ²⁺ e Cr(VI).....	74
Tabela 13 - Parâmetros das curvas de isoterma de Q6E para Cu ²⁺ e Cr(VI)	76
Tabela 14 – Capacidade de adsorção de Q6E em teste bicomponente.....	78

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AcOH	Ácido acético glacial
D-A	Isoterma de Dubinin–Asthakov
DD	Grau de desacetilação
DMF	N,N-dimetilformamida
D-R	Isoterma de Dubinin–Radushkevich
DRX	Difração de raios-X
EDS	Espectrômetro de energia dispersiva de raios-X
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético
EDTAD	Ácido etilenodiamino tetra-acético dianidrido
EtOH	Etanol
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho
GlcNAc	2-acetamido-2-desoxi-D-Glicopiranosose
GM	Ganho de massa
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MM	Massa molar
PCZ	Ponto de carga zero
PG	Grupo protetor
PM	Perda de massa
PM	Peso molar
p-TsOH	Ácido para-toluenossulfônico
Q6E	Quitossana ligada ao EDTA por meio de um éster no carbono 6

RMN ¹³ C	Ressonância magnética de ¹³ C
R-P	Isoterma de Redlich–Peterson
RPM	Rotações por minuto
TFA	Ácido trifluoroacético
TGA	Análise termogravimétrica
ZTM	Zona de transferência de massa

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	5
2.1. Objetivos gerais	5
2.2. Objetivos específicos	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1. Biomassa	6
3.1.1. Quitina	7
3.1.2. Quitosana	7
3.2. EDTA	10
3.3. Poluição das águas	11
3.4. Métodos de remoção de poluentes	11
3.4.1. Adsorção	12
3.5. Quitosana como adsorvente	14
3.6. Metodologias para inserção do EDTA no carbono 6	19
3.7. Operações unitárias de adsorção	20
3.8. Fatores que influenciam o processo de adsorção	24
3.8.1. Adsorvente	25
3.8.2. Adsorvato	25
3.8.3. Temperatura	25
3.8.4. pH e ponto de carga zero (PZC)	25
3.9. Classificação das Isotermas de Equilíbrio	27
3.10. Modelos de isotermas de adsorção	31
3.10.1. Adsorção monocamada e lei de Langmuir	31
3.10.2. Adsorção multicamada e isoterma BET	33

	2
3.10.2.1. Isoterma de Langmuir.....	33
3.10.2.2. Isoterma de Freundlich	34
3.10.2.3. Isoterma de Dubinin–Radushkevich (D-R).....	34
1.1.1.1. Isoterma de Dubinin-Astakhov (D-A).....	35
1.1.1.2. Isoterma de Redlich–Peterson (R-P)	35
2. METODOLOGIA	39
2.1. Materiais	39
2.1.1. Reagentes utilizados.....	39
2.1.2. Purificação da piridina	39
2.2. Soluções.....	39
2.2.1. Solução de Cu 80mg/L.....	39
2.2.2. Solução de Cr 40mg/L.....	39
2.3. Sínteses	39
2.3.1. Síntese de dianidrido de EDTA (EDTAD)	41
2.3.3. Síntese da quitosana protegida com TFA.....	42
2.3.4. Síntese do composto Q6E com meio de ácido acético glacial e precipitação com carbonato de sódio (Rotas A e B).....	42
2.3.5. Síntese do composto Q6E com meio de ácido acético glacial e precipitação com acetona (Rota F).....	43
2.3.6. Síntese do composto Q6E com meio de DMF (Rota D).....	43
2.3.7. Síntese do composto Q6E com meio de DMF e ácido acético glacial (Rota E)....	43
2.3.8. Síntese do composto Q6E com meio de H ₂ SO ₄ (Rota C).....	43
2.4. Caracterização dos materiais selecionados	44
2.4.1. Ganho de massa.....	44
2.4.2. Perda de massa	44
2.4.3. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	44
2.4.4. Triagem	44

2.4.5.	Ressonância magnética de ^{13}C (RMN ^{13}C)	45
2.4.6.	Análise termogravimétrica (TGA)	45
2.4.7.	Difração de raios-X (DRX)	45
2.4.8.	Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectrômetro de Energia Dispersiva de raios-X (MEV - EDS).....	45
2.4.9.	Ponto de Carga Zero (PCZ).....	46
2.5.	Adsorção	46
2.5.1.	Estudo de pH	46
2.5.2.	Estudo cinético	46
2.5.3.	Isoterma.....	47
2.5.4.	Teste bicomponente.....	48
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1.	Ganho de massa de Q6E	49
4.2.	Perda de massa de Q6E.....	49
4.3.	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	49
4.4.	Triagem.....	54
4.5.	Ressonância magnética de ^{13}C (RMN ^{13}C).....	54
4.6.	Análise termogravimétrica (TGA).....	56
4.7.	Difração de Raios-X (DRX)	58
4.8.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	60
4.9.	BET	67
4.10.	Ponto de Carga Zero (PCZ).....	68
4.11.	Adsorção.....	70
4.11.1.	Estudo de pH	70
4.11.2.	Cinética.....	72
4.11.3.	Isoterma	74

	4
4.11.4. Teste bicomponente	77
4. CONSIDERAÇÕES FINAIS	79
5. REFERÊNCIAS	80
APÊNDICE A	89

1. INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural fundamental à vida, desenvolvimento econômico e ao bem-estar social, possuindo uma infinidade de usos, dos mais simples aos mais complexos. A quantidade e a qualidade das águas doces no planeta sempre foram essenciais para manter os ciclos de vida, a biodiversidade dos organismos e a sobrevivência da espécie humana (SILVA; SILVA; PIRES, 2014). Entretanto, a contaminação da água tem se tornado um sério problema ambiental e tem causado preocupação a nível internacional nos últimos anos, sobretudo devido aos vários poluentes que estão aparecendo nos sistemas aquosos, como resultado do rápido crescimento da população mundial, industrialização, urbanização não planejada, atividades agrícolas, assim como o uso excessivo de químicos de modo geral (ZHANG, L.; ZENG; CHENG, 2016b).

Entre os poluentes que são dispensados em meio aquoso pelas indústrias estão os metais pesados, corantes, resíduos biodegradáveis, nitratos e fosfatos, sedimentos, calor, fluoretos, produtos químicos perigosos e tóxicos, poluentes radioativos, farmacêuticos e produtos de uso pessoal. Quantidades traço de qualquer um destes contaminantes resultará em altos volumes de água contaminada, que representam risco à saúde humana e outros organismos vivos (ZHANG, L.; ZENG; CHENG, 2016b).

Os metais pesados, embora sejam citados com certa frequência, não possuem uma definição muito precisa. De acordo com Lima e Merçon (2011), normalmente o termo é associado como uma substância tóxica, geralmente proveniente de um descarte inadequado de um rejeito no meio ambiente. A principal definição é com base em propriedades químicas, como massa específica, a formação de sulfetos e hidróxidos insolúveis, a formação de sais que geram soluções aquosas coloridas e a formação de complexos coloridos. De forma geral, para a maioria dessas classificações, o conceito metal pesado está associado com propriedades químicas que não expressam seu potencial tóxico. Ainda de acordo com este trabalho, o conceito de metal pesado tem sido usado em várias publicações e legislações como um grupo de metais e semimetais associados com contaminações e potencial toxicidade e ecotoxicidade, mas que existem diferenças em relação aos textos, o que representa uma incerteza em torno do uso desse conceito. Essa incerteza é um reflexo da evolução do entendimento e do refinamento desse conceito, tendo em vista que, ao longo do tempo, novos critérios foram sendo incorporados.

Os principais metais pesados presentes no solo e na água são o Cádmio (Cd), Cobre (Cu), Chumbo (Pb), Zinco (Zn), Cromo (Cr), Níquel (Ni), Bário (Ba), Prata (Ag), Cobalto (Co), Mercúrio (Hg), Arsênio (As) e Antimônio (Sb). Alguns metais pesados desempenham papéis importantes no organismo de seres vivos, pois em níveis adequados, estes metais são micronutrientes essenciais para manutenção da vida dos organismos, porque além de participarem de vários processos biológicos, atuam como componentes estruturais de muitas proteínas, enquanto outros não possuem funções biológicas conhecidas (ALEXANDRE *et al.*, 2012).

Quando em excesso, os metais pesados no organismo podem levar ao surgimento de doenças decorrentes da intoxicação. De acordo com Ramos e Costa (2004), os efeitos críticos do chumbo em crianças atingem o sistema nervoso, enquanto que nos adultos com exposição ocupacional excessiva, ou mesmo acidental, os cuidados são com a neuropatia periférica e a nefropatia crônica. Os sistemas gastrintestinal e reprodutivo também são alvo da intoxicação pelo chumbo. Esse metal afeta virtualmente todos os órgãos e sistemas do organismo, os mecanismos de toxicidade propostos envolvem processos bioquímicos fundamentais, que incluem a habilidade do chumbo de inibir ou imitar a ação do cálcio e de interagir com proteínas. A toxicidade do chumbo resulta, principalmente, de sua interferência no funcionamento das membranas celulares e enzimas, formando complexos estáveis com ligantes contendo enxofre, fósforo, nitrogênio ou oxigênio.

A Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças dos Estados Unidos (ATSDR, 2012) lista que dentre os efeitos da intoxicação por cromo estão o surgimento de problemas no sistema respiratório, gastrintestinal, hepático, endócrino, aumentando significativamente o índice de doenças, incluindo câncer, principalmente no trato nasal e nos brônquios, para exposição intermediária ou crônica. Esta mesma agência, em um trabalho similar com cobre, relata que a exposição a quantidades excessivas deste metal causa irritação no sistema respiratório, inclusive sendo percussor de uma doença conhecida como *Vineyards sprayer's lung*, que afeta trabalhadores de vinhas de Portugal expostos ao cobre durante a aspersão de produtos agrícolas (ATSDR, 2004). Šantić *et al.* (2005) relata um aumento significativo de mortes por câncer de pulmão em funcionários não fumantes desta região, quando comparados a trabalhadores nas mesmas condições que não foram expostos aos insumos agrícolas com cobre. A ATSDR também cita problemas no aparelho gastrintestinal, efeitos hematológicos, hepáticos, endócrinos, ocular, neurológico, reprodutivo e possível morte por intoxicação.

O ser humano e o meio ambiente estão expostos aos maiores níveis de metais pesados já registrados. Entre as fontes de contaminação estão aquelas ligadas a atividades antropomórficas, como exploração e uso de gás, óleo e carvão, disposição de efluentes industriais, práticas agrícolas modernas (fertilizantes, fungicidas, inseticidas, herbicidas e água das irrigações), rápida urbanização, deposição atmosférica, emissão veicular, lamas de depuração, etc. A situação se agrava ainda mais pela não biodegradabilidade dos metais pesados e por sua persistência no meio, e pelo fato de que uma vez adentrados o organismo eles podem se acumular em tecidos e órgãos (ASADUZZAMAN *et al.*, 2017).

Então, a fim de minimizar os problemas oriundos de contaminação por tais poluentes, desenvolveram-se técnicas de remoção de metais pesados. Gunatilake (2015) e Singh (2017) revisaram os métodos mais empregados para remoção de metais pesados de efluentes líquidos, que são: precipitação química, flotação, troca iônica, coagulação e floculação, filtração por membrana e adsorção.

A adsorção é um processo da interação de uma espécie denominada adsorbato com outra contendo sítios adsorventes. O termo "adsorção" lida com processo em que as moléculas se acumulam na camada interfacial enquanto o termo "dessorção" designa o processo inverso. No sistema líquido-sólido, a adsorção é um processo de transferência de uma ou mais espécies da fase líquida para a superfície da fase sólida. Nesse processo as espécies presentes na fase líquida são atraídas para a área interfacial devido à existência de interações com a superfície do adsorvente (DUARTE-NETO *et al.*, 2014).

O uso de biopolímeros quelantes para síntese de adsorventes é uma possibilidade, ainda mais se esse material for descarte de outras indústrias. A quitina é o segundo polissacarídeo mais abundante do planeta, atrás apenas da celulose, e é encontrada na carapaça de crustáceos, insetos e em fungos. A quitosana é obtida pela desacetilação alcalina da quitina em escala industrial. As vantagens incluem o baixo custo e o fato de ser ecologicamente correto (GUIBAL, 2004).

A quitosana já é amplamente utilizada em soluções, géis, filmes e fibras. O grau de desacetilação, peso molecular e distribuição dos grupos acetil ao longo de sua cadeia principal alteram suas propriedades em solução (SOBAHI, T. R. A.; ABDELAAL; MAKKI, 2014). Entretanto, sua baixa solubilidade em água e suas propriedades mecânicas limitam suas aplicações (SALEHI; DARAEI; ARABI SHAMSABADI, 2016a).

Apesar destes fatores limitantes, a quitosana é um excelente biossorvente para a remoção de íons metálicos de águas residuais por possuir não toxicidade, funções quelantes, biodegradabilidade e biocompatibilidade. Essas características ainda podem ser melhoradas ainda mais através da adição de grupos funcionais e reticulação, além do controle de fatores físicos, como a forma que ela será utilizada, na forma de esferas, pó, filmes ou géis (HUA, C. *et al.*, 2017).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos gerais

O objetivo deste trabalho é modificar o biopolímero quitosana com a introdução de um agente quelante a fim de produzir um adsorvente multifuncionalizado inédito, que será utilizado para remover cátions Cu^{2+} e oxiânions de Cr(VI) .

2.2. Objetivos específicos

- I) Sintetizar o adsorvente multifuncionalizado inédito Q6E a partir de quitosana, por meio da introdução do dianidrido do ácido etilenodiamino tetracético (EDTAD) e caracterizá-lo;
- II) Realizar estudos de adsorção em solução aquosa em função do pH, do tempo de contato e da concentração do cátion Cu^{2+} e oxiânion de Cr(VI) .

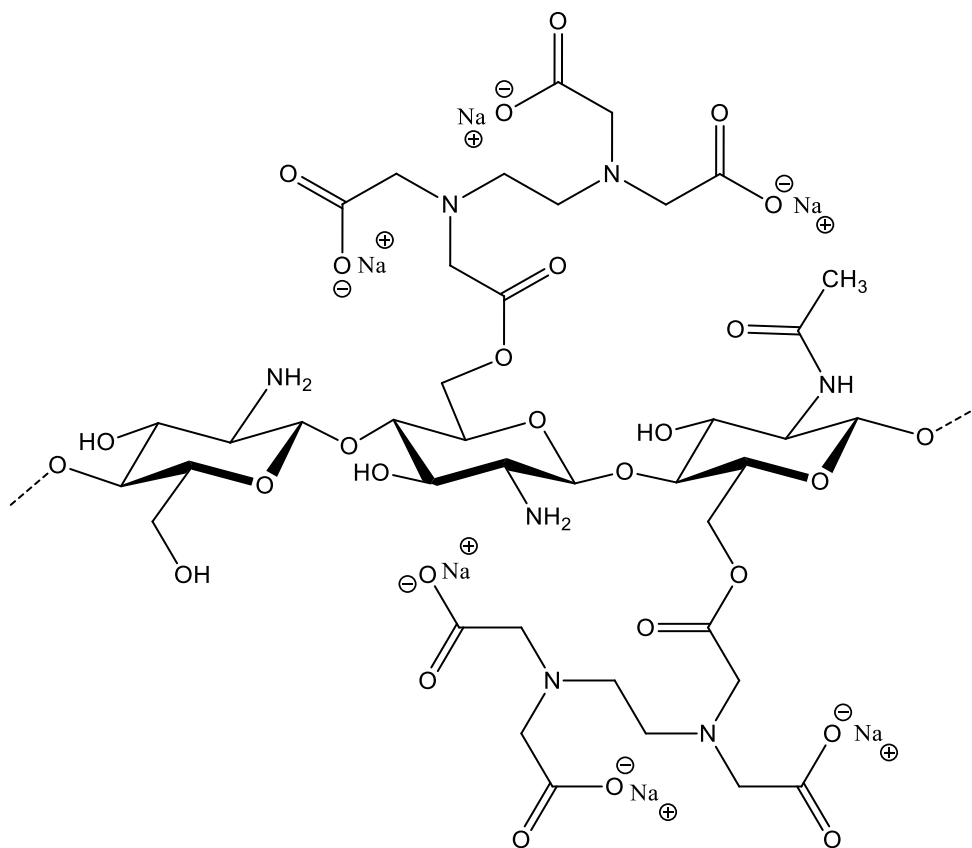


Figura 1 - Estrutura do adsorvente Q6E

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Biomassa

A definição de biomassa varia de acordo com o ponto de vista, seja biológico, seja energético. Do ponto de vista biológico, Voloshin *et al.* (2016) define biomassa como toda matéria orgânica contida no planeta advinda das atividades mantenedora da vida dos organismos, como madeira, culturas agrícolas, algas, florestas, restos de vegetais e animais e culturas microbianas. Proteínas, lipídios e carboidratos são os principais componentes da biomassa, e a correlação destes depende do tipo de organismo, parte do corpo e condições de cultivo.

Já o Ministério de Minas e Energia (2007) define biomassa, do ponto de vista energético, como tudo o que compreende a matéria vegetal gerada pela fotossíntese e seus diversos produtos e subprodutos derivados, tais como as florestas, as culturas e os resíduos agrícolas, os dejetos animais e a matéria orgânica que é contida nos rejeitos industrial e urbano. Esta matéria contém a energia química acumulada através da transformação energética da radiação solar e pode ser diretamente liberada por meio da combustão, ou ser convertida através de diferentes processos em produtos energéticos de natureza distinta, tais como: carvão vegetal, etanol, gases combustíveis e de síntese, óleos vegetais combustíveis e outros.

A biomassa mundial é estimada em 550 gigatoneladas de carbono, com uma distribuição aproximada de 80% em plantas, 15% bactérias, 2% fungos, 1,2% do reino *Archaea*, 0,72% protistas, 0,36% animais e 0,0036% vírus (BAR-ON; PHILLIPS; MILO, 2018).

Parte dessa biomassa está relacionada às atividades antrópicas, e uma fração se transforma em resíduos. Estima-se que mundialmente são produzidos cerca de 146 bilhões de toneladas no planeta por ano, grande parte dela derivada de plantas, e apenas uma pequena fração é utilizada de alguma forma (TOKLU, 2017). Apenas a agroindústria brasileira produz 597 toneladas por ano em rejeitos, majoritariamente na produção de cana de açúcar, milho, mandioca, trigo, arroz, celulose, frutas cítricas, coco e gramíneas (FERREIRA-LEITAO *et al.*, 2010).

Uma possível destinação a esta elevada quantidade de resíduos seria na obtenção de compostos para remoção de poluentes como metais pesados, uma vez que vários grupos funcionais presentes na composição da biomassa exercem forças de atração com íons metálicos, possibilitando uma elevada eficiência para sua remoção (FAROOQ *et al.*, 2010). Ainda, há uma crescente busca por alternativas mais baratas e ecologicamente corretas para a implantação em países em desenvolvimento, que tem dificuldades com técnicas convencionais de tratamento

convencionais, principalmente pelo alto custo de implantação e manutenção (OBUSENG; NAREETSILE; KWAAMBWA, 2012).

Uma opção abundante e de baixo custo é a quitina, um polímero composto de unidades de acetilglicosamina e glicosamina, que pode ser obtido da carapaça de crustáceos e de insetos, e também da parede celular de fungos (GUIBAL, 2004), e que modificado quimicamente na forma de quitosana e derivados dispõe de funções hidroxila e amina, passíveis de interações eletrostáticas e efeito quelante (MATHUR; NARANG, 1990; THOMAS *et al.*, 2012).

3.1.1. Quitina

A quitina é um polímero natural cuja composição é majoritariamente de moléculas de 2-acetamido-2-desoxi-D-Glicopiranosose (GlcNAc) unidas por ligações β 1 \rightarrow 4, encontrada em exoesqueletos de crustáceos, insetos e fungos. É o segundo polissacarídeo mais abundante, atrás apenas da celulose (MACOSSAYL; NAKAMATSU; SILVA, 1998). Estes dois são os compostos orgânicos mais abundantes da terra, e estima-se que a produção anual é da ordem de 10^{11} toneladas cada (AUNKHAM *et al.*, 2018).

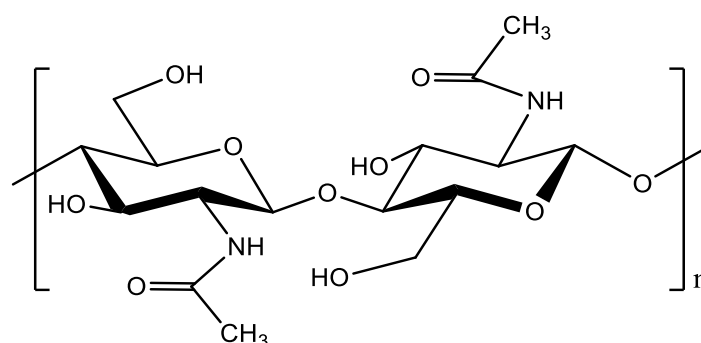


Figura 2 - Quitina completamente acetilada

A quitina é um polissacarídeo branco, duro e inelástico. É altamente hidrofóbico e insolúvel em água e na maior parte dos solventes orgânicos, e possui tipicamente 90% de acetilação (RAVI KUMAR, 2000). Sua função é a de servir como um elemento estrutural mecanicamente resistente, entretanto leve. Também atua como elemento de proteção, devido às suas propriedades hidrofóbicas que lhe permitem compor uma barreira contra ataques de toxinas e patógenos (MERZENDORFER; ZIMOCH, 2003).

3.1.2. Quitosana

A quitosana é o mais importante derivado da quitina, e foi identificada e observada pela primeira vez por Henri Braconnot em 1811 (SALEHI; DARAEI; ARABI SHAMSABADI, 2016b). Ela é um polímero linear, biodegradável, biocompatível e não tóxico obtido por meio

de um processo de purificação e N-desacetilação, através de uma reação de hidrólise básica da quitina. Devido à presença de grupos amina, a quitosana e seus derivados possuem propriedades quelantes (MATHUR; NARANG, 1990; SABU *et al.*, 2012).

Comercialmente, a quitosana é produzida através da desacetilação de quitina a partir das carapaças de crustáceos, pois esta é uma fonte abundante que normalmente é descartada em grandes quantidades na indústria pesqueira, e que não sofre muito com sazonalidade e inconsistência de características físico-químicas (DIMA; SEQUEIROS; ZARITZKY, 2017; WU, T. *et al.*, 2004).

Este recurso é utilizado na indústria farmacêutica por meio de cosméticos, administração de fármacos via oral, nasal, transdérmica e parentérica (SOBAHL, T. R.; MAKKI; ABDELAAL, 2013), além de aplicações agrícolas, industriais e médicas (HUA, C. *et al.*, 2017; SABU *et al.*, 2012; ZHANG, Y. *et al.*, 2006).

A obtenção de quitosana totalmente desacetilada em proporções industriais ainda é objeto de estudo (HE *et al.*, 2016), mas atualmente é possível se obter desacetilação em larga escala com uma fração superior a 60% de funções amina, a depender das condições de preparo e da fonte de quitina (SUBRAMANI; THINAKARAN, 2017). Desta forma, a quitosana mais facilmente encontrada é um polímero heterogêneo, composto por uma fração de acetilglicosamina e glicosamina. O grau de desacetilação (DD), ou seja, a porcentagem de grupos funcionais acetila removidos, pode ser determinado através de técnicas de ^1H RMN, ^{13}C RMN, FTIR, UV, dentre outras (HE *et al.*, 2016; MIRANDA CASTRO; LIZARRAGA PAULI, 2012; OTTØY; VÅRUM; SMIDSRØD, 1996).

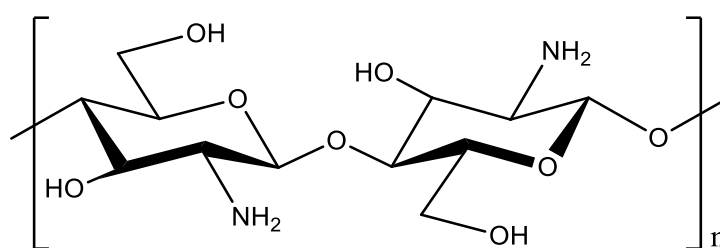


Figura 3 - Quitosana completamente desacetilada

As características da quitosana são influenciadas principalmente pelo seu peso molar (PM) e seu grau de desacetilação (DD), que são passíveis de controle durante a preparação. Os nitrogênios presentes na estrutura, que podem ser acetilados ou desacetilados, estão sempre ligados ao carbono C-2, de modo que a geometria diequatorial completa delimita a rotação em

polímeros ligados, resultando em rigidez estrutural e elevada viscosidade intrínseca em solução (KIM, 2010).

A estrutura linear do polímero, com poucas ramificações, facilita o empacotamento das longas cadeias, enquanto as interações do tipo ligação de hidrogênio resultam em uma estrutura altamente cristalina, o que se evidencia em sua baixa solubilidade em solventes orgânicos e condições fisiológicas (KIM, 2010).

Em pH neutro e alcalino a quitosana é insolúvel em água, mas quando em pH inferior a 6 cargas positivas aparecem, de modo que ligações eletrostáticas com moléculas negativamente carregadas se tornam possíveis (KIM, 2010). Além disso, ela se torna solúvel em meio aquoso na presença de pequenas quantidades de ácidos, como ácido acético ou clorídrico, ao passo que em pH mais elevado ocorre o oposto (ZHANG, Y. *et al.*, 2006). Modificações estruturais também podem alterar a solubilidade da quitosana em solventes orgânicos, de acordo com as características acrescentadas pelo grupo adicionado (RAVI KUMAR, 2000). Fato é que para aplicações em meio aquoso cujo pH esteja na faixa de solubilidade este fator se torna preocupante (SALEHI; DARAEI; ARABI SHAMSABADI, 2016a).

Apesar da limitação de pH, de ter baixa resistência mecânica, baixa estabilidade térmica e baixa estabilidade ácida, os grupos amino e hidroxila tornam a quitosana um potencial adsorvente de macromoléculas, corantes e metais pesados (SALEHI; DARAEI; ARABI SHAMSABADI, 2016a). Uma opção para contornar este problema seria realizar modificações que melhorassem sua capacidade adsorvente para íons metálicos (ZHANG, L.; ZENG; CHENG, 2016a). Modificar quitosanas é relativamente simples, por meio de processos químicos e/ou físicos, que podem ser utilizados para controlar a reatividade do polímero, alterando a seletividade e a cinética de biossorção, alterando o pH para uma sorção ótima, controlando as propriedades de difusão, melhorando a afinidade dos biossorventes com metais, dentre outras (GUIBAL, 2004).

Diferentes formas de adsorventes a base de quitosana e seus derivados foram utilizados, como flocos, pós, esferas, membranas e folhas. A capacidade de adsorção é proveniente dos pares de elétrons não ligantes dos átomos de O e N. Quando há prótons suficientes no meio, a quitosana pode ser positivamente carregada, e carregada negativamente quando em meio básico (SALEHI; DARAEI; ARABI SHAMSABADI, 2016a). É importante ressaltar que a quitosana possui uma boa capacidade de complexação com metais pesados, graças a interações específicas com grupos NH_2 . Obviamente, a forma como a quitosana é preparada – pó, fibra,

gel, etc – o grau de desacetilação e a modificação química permitem diferentes resultados (SOBAHI, T. R. A.; ABDELAAL; MAKKI, 2014).

3.2. EDTA

O ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) é um material branco, sem odor, cristalino e insolúvel em água. Possui Massa Molar (MM) de 292,28g e ponto de fusão de 2401°C. Foi desenvolvido na Alemanha por Franz Munz na década de 1930 como uma alternativa ao ácido cítrico, com fins de remoção dos íons de cálcio durante o processamento de corantes. Por volta da mesma época, Frederick Bersworth conseguiu obter EDTA nos EUA utilizando um método alternativo, obtendo a patente em 1945. É utilizado como um aditivo alimentar, em farmacêuticos, no tratamento ao envenenamento por chumbo, na conservação de sangue e em doenças cardiovasculares (BARTON, C., 2014; DRISKO, 2018).

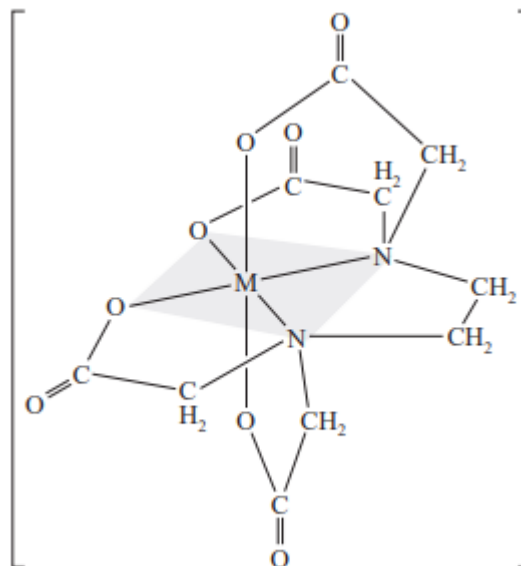


Figura 4 - Estrutura de um complexo metal/EDTA (SKOOG et al., 2005)

O EDTA é um poderoso agente complexante de metais, e é uma molécula altamente estável, oferecendo uma considerável versatilidade de usos na indústria (OVIDEO; RODRÍGUEZ, 2003). Sua molécula possui seis sítios potenciais para a ligação de íons metálicos: quatro grupos carboxílicos e dois grupos amino (ligante hexadentado) (SKOOG *et al.*, 2005). A Tabela 1 contém dos valores das constantes de formação dos complexos de EDTA, onde é possível verificar que a formação do complexo é bastante favorável para uma grande variedade de metais.

Cátion	K_{MY}	$\log K_{MY}$	Cátion	K_{MY}	$\log K_{MY}$
Ag^+	$2,1 \times 10^7$	7,32	Cu^{2+}	$6,3 \times 10^{18}$	18,80
Mg^{2+}	$4,9 \times 10^8$	8,69	Zn^{2+}	$3,2 \times 10^{16}$	16,50
Ca^{2+}	$5,0 \times 10^{10}$	10,70	Cd^{2+}	$2,9 \times 10^{16}$	16,46
Sr^{2+}	$4,3 \times 10^8$	8,63	Hg^{2+}	$6,3 \times 10^{21}$	21,80
Ba^{2+}	$5,8 \times 10^7$	7,76	Pb^{2+}	$1,1 \times 10^{18}$	18,04
Mn^{2+}	$6,2 \times 10^{13}$	13,79	Al^{3+}	$1,3 \times 10^{16}$	16,13
Fe^{2+}	$2,1 \times 10^{14}$	14,33	Fe^{3+}	$1,3 \times 10^{25}$	25,1
Co^{2+}	$2,0 \times 10^{16}$	16,31	V^{3+}	$7,9 \times 10^{25}$	25,9
Ni^{2+}	$4,2 \times 10^{18}$	18,62	Th^{4+}	$1,6 \times 10^{23}$	23,2

Tabela 1 - Constantes de Formação dos Complexos de EDTA, a 20°C e em força iônica de 0,1 (SKOOG et al., 2005)

3.3. Poluição das águas

De acordo com a Encyclopædia Britannica (NATHANSON; CURLEY, 2018), poluição da água é o lançamento de substâncias em lençóis freáticos, lagos, córregos, rios, estuários e oceanos, de modo que estas interfiram no uso da água ou no funcionamento natural dos ecossistemas. Essas substâncias englobam químicos, microorganismos e energia, na forma de calor ou radioatividade.

Mesmo em quantidade traço, a presença de metais pesados, corantes, nitratos e fosfatos, resíduos biodegradáveis, produtos químicos perigosos e tóxicos, poluentes radioativos e farmacêuticos possuem potencial de contaminação de uma grande área dos corpos d'água, e por isso são feitos estudos no sentido de se obter ferramentas que removam tais substâncias nas etapas de tratamento de águas residuais (ZHANG, L.; ZENG; CHENG, 2016a).

Entretanto, devido ao rápido crescimento da população e o alto custo de implantação de um sistema de tratamento de esgoto, muitos países em desenvolvimento ainda têm uma grande parte da população sem acesso a este recurso, não obstante a ineficácia de gestão e aplicação das plantas já existentes (WU, Q. *et al.*, 2016).

Os efeitos da poluição das águas na saúde humana são sérios. A cada 14 segundos uma criança morre vítima de doenças hídricas. Estima-se também que 80% de todas as moléstias e mais de um terço dos óbitos dos países em desenvolvimento sejam causados pelo consumo de água contaminada, e, em média, até um décimo do tempo produtivo de cada pessoa se perde devido a doenças relacionadas à água (DE LIMA MORAES; JORDÃO, 2002).

3.4. Métodos de remoção de poluentes

A remoção de poluentes de efluentes inorgânicos pode ser obtida através de métodos de tratamento convencionais. Sua remoção de águas residuais industriais pode ser efetuada através

de várias opções de tratamento, incluindo tanto operações unitárias quanto métodos de precipitação química, coagulação, complexação, adsorção, troca iônica, extração por solventes, flotação de espumas, eletro-deposição, cimentação e operações por membranas (GUNATILAKE, 2015; KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018; NICOMEL *et al.*, 2015; SINGH, J.; SINGH; SINGH, 2016).

Além destes, também existem métodos integrados de remediação, que podem ser utilizados já no ambiente contaminado. Essas opções incluem abordagens com combinações química-biológica, eletro-cinética-microbiana, eletro-cinética-fitorremediativa e fito-microbiana, além de estudos propondo novos métodos, baseando-se em métodos de eletro-cinética-geossintéticos, eletro-cinética com membranas e eletro-cinética com lavagem de solo (SELVI *et al.*, 2019). Os principais métodos de remoção de poluentes das águas estão listados a seguir, de maneira resumida e com algumas de suas características principais.

3.4.1. Adsorção

A adsorção é o acúmulo ou a concentração de substâncias em uma superfície ou interface. A fase adsorvente é denominada adsorvente, e o material que é adsorvido é denominado adsorbato. Este processo ocorre entre duas fases: líquido-líquido, gás-líquido, gás-sólido ou líquido-sólido. De um modo geral, o adsorbato se concentrará na superfície do adsorvente porque existem forças conduzindo-o para essa região. Essas forças são provenientes de uma maior preferência por um solvente que esteja presente no adsorvente como uma película ou filme, interações químicas com ligantes ou atração por cargas presentes na superfície do adsorvente (ÇEÇEN; AKTAŞ, 2011).

A Figura 5 representa o processo de adsorção nas seguintes etapas: uma molécula A de adsorbato se difunde pelo solvente ou mistura até a superfície externa da matriz sólida, no caso do presente estudo (1); em seguida se difunde pelos poros internos da matriz sólida, alcançando o “centro ativo” σ (2), tornando-se ligada ou “presa” no material (3) (LIU, 2015).

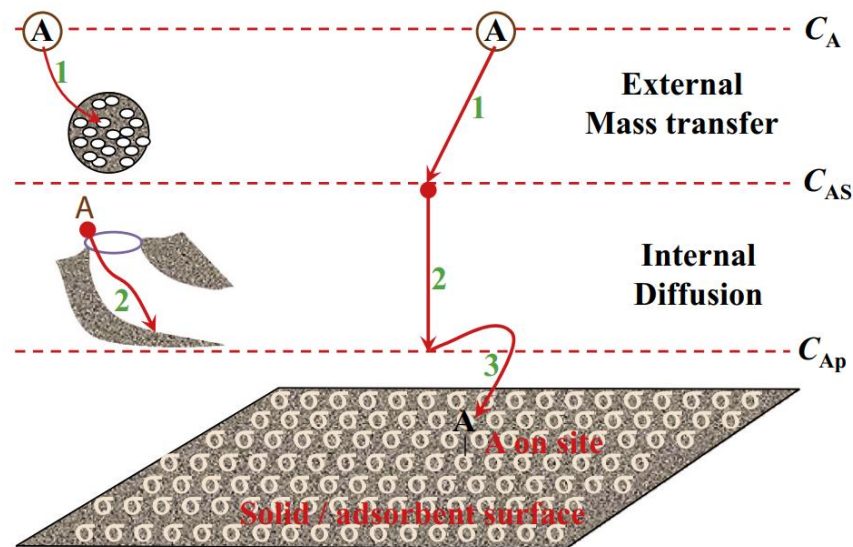


Figura 5 – Etapas da adsorção de uma espécie A de um fluido nos sítios ativos σ de um material sólido (LIU, 2015)

Os sítios ativos estão distribuídos em toda a superfície do adsorvente, e as distâncias entre os sítios é pequena. Alguns sítios podem não ser acessados pelas moléculas de adsorvato quando a vizinhança já estiver ocupada, devido às limitações da forma e tamanho das partículas de adsorvente. Desta forma, a quantidade máxima de moléculas de adsorventes não é necessariamente idêntica ao número de centros ativos na superfície. A Figura 6 retrata o comportamento das moléculas de adsorvato na superfície de um adsorvente: quando as moléculas de adsorvato ligadas ao sítio ativo do adsorvente são pequenas o suficiente (A), os sítios ativos vizinhos ainda podem acomodar moléculas pequenas de adsorvato que estiverem livres. Por outro lado, caso as moléculas de adsorvato sejam grandes (B), os sítios ativos imediatamente adjacentes deixam de estar disponíveis para o acesso de outras moléculas de adsorvente. Por exemplo, a molécula B em destaque na Figura 6 não poderia ocupar aquela posição caso as moléculas vizinhas também estivessem ali (LIU, 2015).

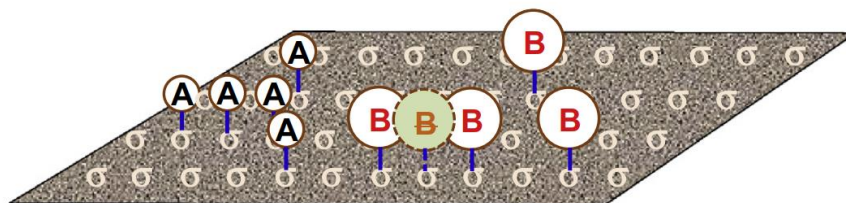


Figura 6 - Adsorção, ou a ocupação da superfície de um adsorvente pelas moléculas de adsorvato (LIU, 2015)

O método de adsorção é uma opção de baixo custo que possui vantagens sobre os demais, como a redução da produção de lama química e biológica, alta eficiência, regeneração dos adsorventes e possibilidade de recuperação do adsorvato. É um método versátil que pode ser utilizado para tratamento de metais pesados, arsênio, corantes e fluoretos. Alguns materiais que são utilizados como adsorventes são: carvão ativado, nanotubos de carbono, zeólitas, óxidos de manganês, resíduos agrícolas como *Eichhornia crassipes* (uma espécie de planta aquática de rápido crescimento que se tornou uma praga), casca de avelãs, cascas de laranja, girassol, casca de coco, biosorbentes bacterianos, biosorbentes fúngicos, algas, e biomassa derivada de micróbios e plantas (KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018; NICOMEL *et al.*, 2015; SINGH, J.; SINGH; SINGH, 2016; SINGH, K.; RENU; AGARWAL, 2017).

Para o caso de adsorventes derivados da quitosana como adsorvente, além da formação de quelatos, troca iônica e atração eletrostática possíveis da própria estrutura em si, ainda é possível a modificação através de processos físicos e químicos, o que permite inúmeras possibilidades. As modificações físicas incluem a formação de pós, nano-partículas, géis, membranas, esponjas, *honeycombs*, fibras e tubos, que possuem as mais variadas aplicações. As modificações químicas permitem que determinadas características sejam ajustadas, como por exemplo o ajuste da solubilidade do adsorvente quando em meios ácidos ou a melhoria de suas propriedades adsorventes, aumentando a capacidade de adsorção ou induzindo seletividade a determinados metais (GUIBAL, 2004).

3.5. Quitosana como adsorvente

Para o desenvolvimento de um sistema adequado de adsorção, a escolha do adsorvente é o primeiro aspecto e também o mais fundamental. Um bom adsorvente deve possuir as seguintes características: baixo custo, disponibilidade, eficiência, elevada área superficial e volume de poro, estabilidade mecânica, química e térmica, fácil dessorção e reuso, e a capacidade de prover uma rápida cinética ao mesmo tempo que oferece uma alta capacidade de adsorção (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017).

Embora sejam materiais que se encaixem nas características listadas acima, o principal uso da quitina e quitosana na atualidade para fins de remoção de poluentes é através de técnicas de filtração por membrana (53%). O uso em técnicas de adsorção corresponde a 28%, e as demais técnicas empregam-na em processos de precipitação (7%), coagulação (4%), filtração (4%), floculação (3%) e flotação (1%) (WANG, J.; CHEN, 2014).

A quitosana possui uma boa capacidade de complexar metais pesados justamente devido a interações específicas destes com os grupos $-NH_2$ disponíveis (SOBAHI, T. R. A.; ABDELAAL; MAKKI, 2014). Além disso, é um polímero biocompatível, biodegradável, de alta segurança operacional, baixa toxicidade, de boa reatividade, e possui versatilidade física e química (DUTTA; DUTA; TRIPATHI, 2004; WANG, J.; CHEN, 2014).

Ela pode ser moldada em diferentes formas, como em membranas, microesferas, géis e filmes, que permite obter uma razão área superficial/massa que maximize a capacidade de adsorção e minimize efeitos limitantes. A capacidade de adsorção dependerá da forma com que ele foi moldado, da origem do polissacarídeo e das condições experimentais na preparação, que determinam o grau de desacetilação, peso molecular, cristalinidade, hidrofiliidade, etc. (MIRETZKY; CIRELLI, 2009; SOBAHI, T. R. A.; ABDELAAL; MAKKI, 2014).

Um fator importante no manejo e na capacidade de adsorção é o grau de desacetilação. Embora a forma mais abundante seja como quitina, seu uso em adsorção não é ideal por causa de sua baixa versatilidade quando comparada com a quitosana, que possui maior solubilidade em meios ácidos e um grupo reativo amino livre, além das hidroxila que a quitina também possui (POKHREL; YADAV; ADHIKARI, 2016).

Otimizar o processo de adsorção e modificação do polímero exige um melhor entendimento das diversas etapas limitantes e do controle de parâmetros. Em se tratando de performance de equilíbrio e cinética, as propriedades de adsorção são frequentemente controladas por propriedades de difusão e modificações físicas do polímero. As propriedades adsorptivas também são fortemente controladas por meio de modificações químicas, que tem por objetivo acrescentar ou melhorar propriedades sem mudar o “esqueleto” fundamental do polímero. Um grande número de derivados de quitosana foi obtido visando a adsorção de íons metálicos através da adição de grupos funcionais à sua “espinha dorsal”. Os principais objetivos são estabilizar o polímero em meio ácido, aumentar a densidade de sítios adsorptivos, alterar a faixa de pH para adsorção de metais e mudar os sítios adsorptivos de modo a aumentar a seletividade de adsorção para determinado metal alvo. Estas modificações permitem uma ampla faixa de derivados com propriedades modificadas para uso específico em diversas áreas (CHASSARY; VINCENT; GUIBAL, 2004; MIRETZKY; CIRELLI, 2009). Os derivados de quitosana mais práticos podem ser obtidos explorando a reatividade do grupo amino primário e os grupos hidroxila primário e secundário (DUTTA; DUTA; TRIPATHI, 2004).

Em pesquisa na literatura, foram encontrados diferentes trabalhos relacionados a adsorção de Cu e Cr em uma base de quitosana modificada, com diversos valores de capacidades de adsorção, apresentados na Tabela 2 (CHIN *et al.*, 2022; DENG *et al.*, 2019; MANZOOOR *et al.*, 2019; REN *et al.*, 2013; SAHEED; OH; SUAHA, 2021; ZHANG, L.; ZENG; CHENG, 2016b).

Adsorvente	Adsorção (mg/g)		Adsorvente	Adsorção (mg/g)	
	Cu	Cr		Cu	Cr
Thiourea/chitosan	0,01	-	CPMP	35,1	-
Chitosan/magnetite/clay	17,2	-	Chitosan-Fe-S-C	413,2	-
Chitosan/betonite	23,11	-	Chitosan-modified MnFe2O4 nanoparticles	65,1	-
Chitosan/zeolite	25,88	-	GCB	126,0	-
Chitosan/silica	4,8	-	CSAP	124,0 ± 1,0	-
Chitosan/PVA	9,8	-	CS-PVA-MWCNTNH2	20,1	-
Chitosan/vanilin modified	18,2	-	CCTM	132,5	-
Chitosan/histidine modified	25,1	-	CS4CPL1	724,4	-
Chitosan/PVA/CNTs modified	20,1	-	CSHQ	88,07	-
Chitosan- triphosphosphate (CTPP)	26,06	-	CTS-g PAA/GE semi-IPN	261,08	-
Thiosemicarbazide- chitosan (TSCS)	142,85	-	Chitosan-sporopollenin microcapsules	1,34	-
EDTA modified Chitosan-carboxymethyl (CSECM)	142,95	-	CS/PAA-GLA	119,9	-
FeS/chitosan	-	103,93	ECXCs	43,47	-
Fe3O4/CMBC	-	127	CS/GO-SH	425,0	-
BiFeO3/CMBC	-	63,57	PNEANI/Ch-HCl	-	229,8
Fe2O3/CMBC (beads)	-	47,58	CCGO	-	67,66
FeS /CMBC	-	49,17	EMCMCR	-	52,81
γ-Fe2O3/CMBC	54,68	30,14	Ch-Fe	-	295,0
Fe2O3/CMBC	38,46	-	CCB	-	89,13
nZVI /CMBC	-	82,2	CTS/ATP	-	27,03
γ-Fe2O3/CMBC	54,12	-	ECCR	-	112,57
Fe2O3/CMBC	-	131,19	Electrospun chitosan nanofibers	-	131,58
γ-Fe2O3/CMBC	-	120	CGP	-	165,6
PAA-CMBC	111,11	-	CCGP	-	179,2
PMDA-CMBC	70,28	-	Magnetic chitosan nanofibers	-	55,8
B-CD-CMBC	-	206	MCh-Fe	-	144,9

Fe2O3/BC	3,53	-	N-butylacrylate grafted chitosan	-	17,15
nZVI/BC/CA	-	86,4	CCN	-	357,14
Fe3O4/BC	-	47,62	CTS/MMT-Fe3O4	-	74,2
Chitosan-cellulose magnetic carbon foam	115,65	-	3ACBZr	-	185,0
Poly(vinyl imidazole) crosslinked chitosan	-	14,5	MCGO-IL	-	145,35
Chitosan-silica nanocomposite	-	35,2	TC-chitosan	-	434,8
Partially crosslinked chitosan beads	-	49,4	Γ-Fe2O3-chitosan BEAD	-	106,5
Trimetoxysilyl group terminated poly(1-vinylimidazole)-modified-chitosan composite	-	196,1	CS-MWNT-PAA-PADPA/FG	-	2000,0
Titanium cross-linked chitosan composite	-	171	CD	-	192,3
Chitosan-activated carbon composite with abundant amino group	218,4	-	PEO/chitosan nanofiber membrane	310,2	-
Chitosan/magnetite-graphene oxide (CS-MGO) composites	-	122,03	Glycine-chitosan	-	95,4%
MCAGS	-	58,48	XCMS	34,5	-
CS/PVAm	192,57	-	Chitosan/magnetite composite fibers	18,08	-
N-HAP/chitosan	113	-	CMS	31,4	-
PS-CS	99,8	-	EDCMS	44,4	-
CS-NZVI-CMβ-CD	250	200			

Tabela 2 – Revisão literária dos estudos com quitosana modificada e as respectivas capacidades de adsorção (CHIN et al., 2022; DENG et al., 2019; MANZOOR et al., 2019; REN et al., 2013; SAHEED; OH; SUAHI, 2021; ZHANG, L.; ZENG; CHENG, 2016b)

Entretanto, não foram encontrados muitos estudos que correlacionavam EDTA em quitosana. Os trabalhos de Repo *et al.* (2010) e o de Fujita e Sakairi (2016), que propuseram a adição de EDTA ligado à amina, conforme Figura 7. Por outro lado, Moreira *et al.* (2018) propôs a adição de EDTA ligado ao álcool primário, mas a função amina também havia sido utilizada para a adição de outro grupo funcional (Figura 8).

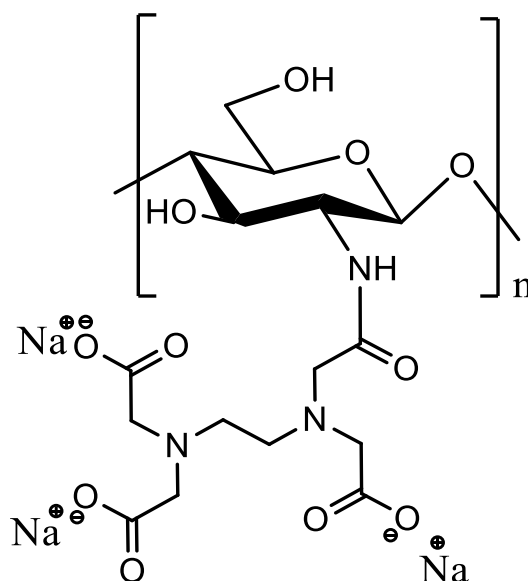


Figura 7 - Estrutura proposta por Repo et al. (2010) e Fujita e Sakairi (2016): EDTA ligado à amina.

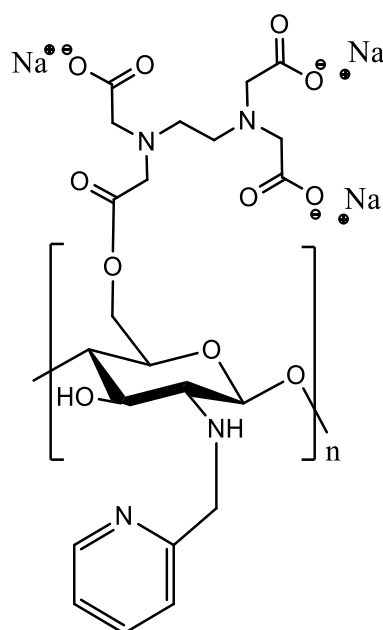


Figura 8 - Estrutura proposta por Moreira et al. (2018): EDTA ligado ao álcool primário e amina ligada a 2-metilpiridina

Nenhum estudo propondo a adição de EDTA ao álcool primário da quitosana e preservando a amina livre foi encontrado. Esta estrutura poderia manter a eficiência de complexação de metais pesados da amina e adicionar uma estrutura conhecida por ter excelentes propriedades complexantes, mesmo em pHs ácidos devido aos diferentes pKa das funções remanescentes, além de oferecer uma possibilidade de simplificar e baratear a logística de produção quando comparado a outras propostas.

3.6. Metodologias para inserção do EDTA no carbono 6

A quitosana dispõe de três sítios passíveis de modificação estrutural, que estão representados na Figura 9. A ordem de reatividades deles é $2\text{-NH} > 6\text{-OH} > 3\text{-OH}$, e 6-OH não reagirá enquanto 2-NH não reagir completamente. Desta forma, para garantir que o composto proposto seja formado, possibilitando que posteriormente, quando submetido à adsorção dos metais contaminantes, o grupo amina, importante sítio adsorptivo, esteja disponível para interagir com cátions e/ou ânions, se faz necessário impedir que este grupo esteja disponível durante a reação com EDTA (WANG, W. *et al.*, 2020). Uma estratégia seria a utilização de um grupo protetor (PG), que promova quimiosseletividade ao 6-OH.

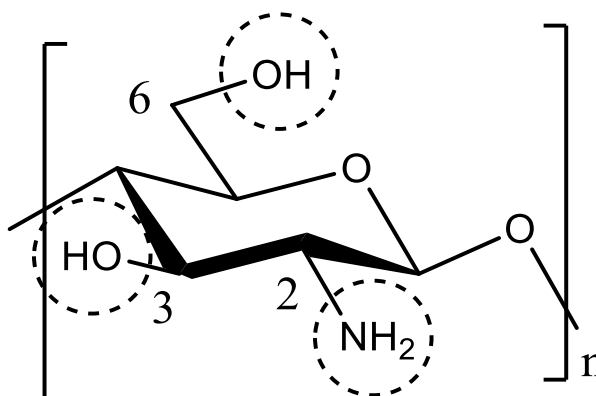


Figura 9 - Representação da posição dos sítios passíveis de modificação na quitosana

A adição de um grupo protetor (PG) a fim de favorecer uma determinada reação em detrimento de outra necessita considerar alguns critérios: (1) ele deve ser facilmente introduzido, de maneira seletiva, em condições brandas e em elevado rendimento. Grupos funcionais distintos daquele que se deseja proteger não devem ser atacados; (2) deve permanecer estável sob as condições reacionais seguintes, incluindo as etapas de purificação, até o momento em que será removido e (3) deve ser facilmente removido, com elevado rendimento e em condições brandas, que não afetem a molécula em si e outros grupos funcionais desprotegidos. Também é desejável, à medida do possível, que a presença do grupo protetor estabilize a molécula, que não adicione estereocentros adicionais e que suprima possíveis racemizações e epimerizações, e que mantenham características intermediárias desejáveis, como por exemplo a solubilidade ou a cristalização (SCHELHAAS; WALDMANN, 1996).

São formas de proteger aminas primárias e secundárias a protonação, quelação e a formação de ligações N-C, N=C, N-N, N-P, N-S e N-Si. Em teoria, a forma mais simples seria através da protonação, que utilizaria o par de elétrons do átomo de nitrogênio, desta forma

evitando reações de substituição (BARTON, J. W., 1973). A adição de ácidos orgânicos fortes, como os ácidos trifluoroacético, metanosulfônico e p-toluenossulfônico seria suficiente para tal (SASHIWA; SHIGEMASA; ROY, 2000; WANG, W. *et al.*, 2020).

Por outro lado, BADAWY *et al.* (2005) e HEFNI *et al.* (2016) propuseram a proteção do grupo amino através da solubilização em meio aquoso de H₂SO₄ 2M, a 80°C por 4 horas. Após a esterificação do álcool do carbono 6 a remoção do grupo protetor seria feita através da adição de NaHCO₃, obtendo assim o composto bifuncionalizado em seguida.

A escolha do solvente para a reação pode afetar no sucesso em se obter o produto desejado. A quitosana é solúvel em água quando em pH inferior a 6,5 (QIN *et al.*, 2006), mas este meio não permitiria o uso de anidridos como o EDTAD, que possui maior reatividade se comparado ao EDTA. Para tal, seria necessário um solvente anidro, como DMF e ácido acético (TAUBNER; MAROUNEK; SYNITSYA, 2020; ZHAO *et al.*, 2018).

Após a obtenção da quitosana esterificada, se faz necessário pensar em como recuperar o material, preferencialmente na forma de um sólido. Para meios ácidos, como os com ácido acético glacial e ácido sulfúrico, é necessário neutralizar com uma base moderada, como carbonato ou bicarbonato, a fim de que pHs muito alcalinos não provoquem a hidrólise do éster formado (PAWAR; DHANKA; SRIVASTAVA, 2019). Além disso, a desproteção da amina requer uma base com pK_a elevado - considerando, obviamente, a importância de se evitar a hidrólise anteriormente referida - a fim de garantir a remoção dos ácidos. Para tal, o carbonato é o mais indicado.

3.7. Operações unitárias de adsorção

De acordo com Bonilla-Petriciolet *et al.* (2017) e Nascimento *et al.* (2014), as configurações de operações unitárias que envolvem adsorção são as de batelada, reator de alimentação contínua com agitação, leito fixo, leito expandido, leito fluidizado, dentre outras. Como os métodos que utilizam batelada e reatores de alimentação contínua com agitação representam cerca de 90% da literatura, apenas estes dois serão elucidados.

A Figura 10 representa um reator de alimentação contínua com agitação. Neste caso, uma certa quantidade m de um adsorvente puro que é posto em contato com uma solução de volume inicial V_0 e a uma concentração inicial C_0 . A solução é agitada a temperatura constante até o fim da operação, isto é, o equilíbrio. Durante o período de operação o adsorvato é transferido para a superfície do adsorvente, diminuindo sua concentração na solução até uma concentração de equilíbrio C_e e aumentando sua quantidade na fase sólida até uma quantidade q_e .

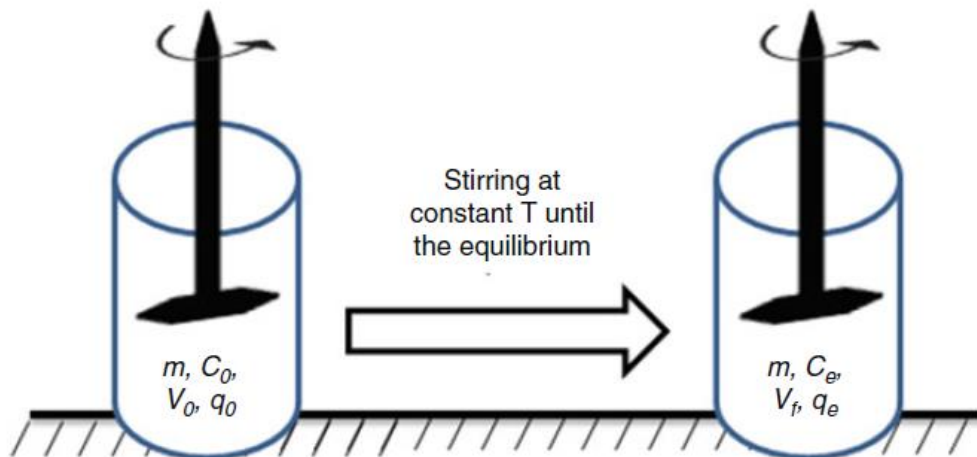


Figura 10 - Representação esquemática de um reator de alimentação contínua com agitação (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017)

Em operações de batelada, o valor de q_e é obtido pelo balanço de massa global, descrito pela equação Equação 1:

$$C_0V_0 + q_0m = C_eV_f + q_em$$

Equação 1 - Balanço de massa do sistema antes da operação de adsorção

Sendo o adsorvente virgem, a quantidade de adsorvente inicial q_0 é zero. Além disso, na maioria dos sistemas o volume inicial é igual ao volume final. Ajustando a equação de modo a fornecer o valor de q_e , obtém-se a Equação 2.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

Equação 2 -- Valor de q_e em um sistema de reator de alimentação contínua com agitação sem perda de massa para o ambiente

Os sistemas de batelada são muito úteis e fundamentais para avaliar as qualidades do adsorvente e definir alguns parâmetros operacionais, como pH, temperatura, quantidade de adsorvente e tempo operacional, em escala de laboratório. Também pode ser usado em aplicações industriais de pequeno volume.

A Figura 11 apresenta um esquema de operação de adsorção de leito fixo. Em sistemas de leito fixo, uma solução com concentração inicial de adsorvato C_0 é bombeada a uma taxa de fluxo Q através de uma coluna de altura Z , que é recheada de uma certa quantidade m de adsorvente. Durante a operação, o adsorvente é transferido da solução para a superfície do

adsorvato. Como consequência a solução é clarificada, atingindo uma concentração de saída C_t . O equilíbrio ocorre quando o leito é saturado, ou seja, quando $C_t = C_0$. Para os casos de leito fixo, a análise de dados é feita a fim de se obter o tempo de ruptura (t_b), tempo de exaustão (t_e), comprimento da zona de transferência de massa (Z_m), volume de efluente (V_{eff}), capacidade máxima da coluna (q_{eq}) e porcentagem de remoção (R).

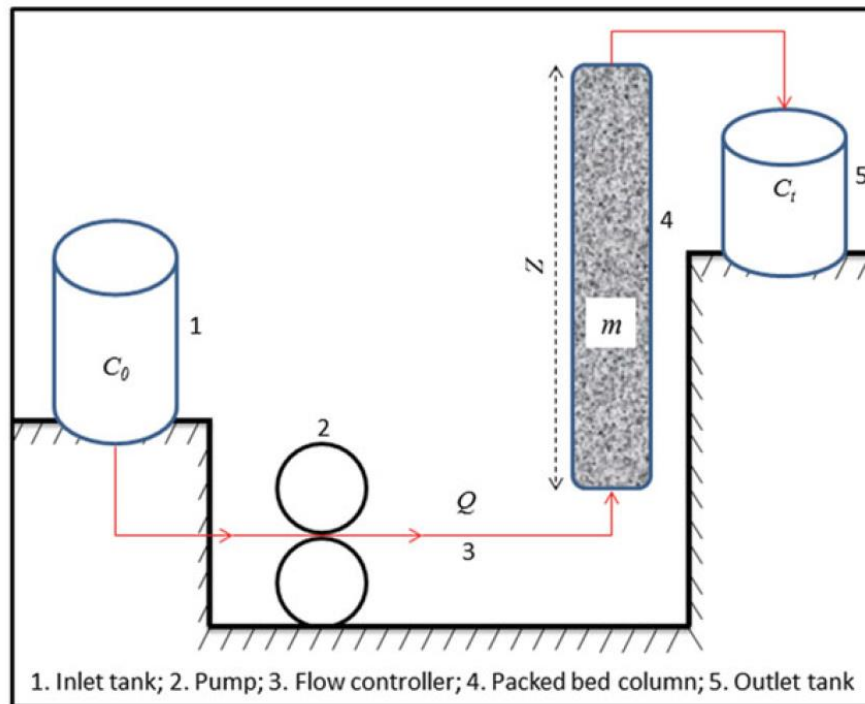


Figura 11 - Representação esquemática de um sistema de adsorção de leito fixo (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017)

No início do processo, o adsorvente é atingido com uma alta concentração de sorvato. Teoricamente, essa seria a região de maior transferência de massa, e a ZTM (Zona de Transferência de Massa) seria linear, desencadeando na imediata elevação na concentração efluente até o valor da concentração afluenta à coluna, como pode ser visto na Figura 12. Contudo, em um sistema real, leva um tempo para que a Z_m se estabeleça. Isso se deve à resistência à transferência de massa existente, devido ao filme líquido situado nas vizinhanças da partícula, a vazão do líquido, a temperatura, dentre outros fatores. Assim, a configuração da Z_m assume outro perfil, como pode ser visto na Figura 12, para um caso real, variando também de acordo com as situações descritas acima.

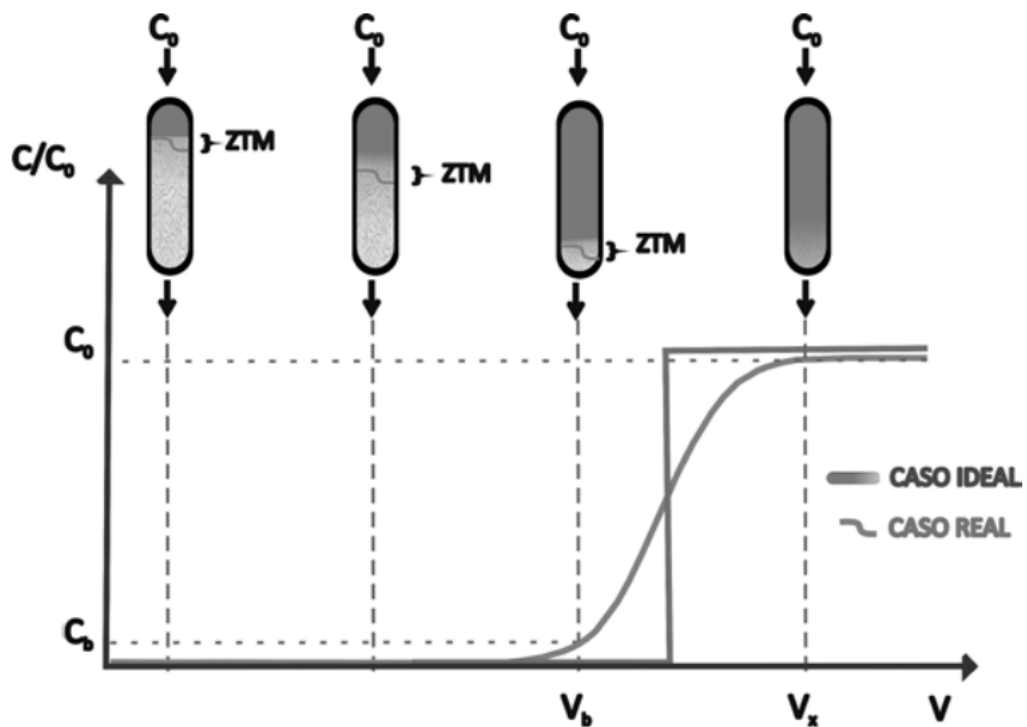


Figura 12 - Representação esquemática da zona de transferência de massa em coluna de leito fixo (NASCIMENTO et al., 2014)

Esta zona de saturação parcial se move através da coluna na direção do fluxo a determinada velocidade, que é predominantemente determinado pela carga de sorvato, a capacidade adsorvente e a taxa de alimentação da coluna. Quando a Z_m atinge o final da coluna, a concentração de sorvato no efluente começa a aumentar gradualmente. A coluna está operacional até que a Z_m chega ao final da coluna e o efluente é praticamente sorvato livre. No final, a curva de ruptura reflete a forma da Z_m . Quanto mais aberto é o formato da curva, maior é a resistência à transferência de massa. A curva torna-se mais fechada, à medida que a resistência à transferência de massa diminui. Quanto menor esta região, mais próximo da idealidade o sistema se encontra, maior o tempo de serviço da coluna durante o estágio de alimentação e mais completa é a dessorção do adsorvato.

Os sistemas de leito fixo são fundamentais quando se necessita de sistemas de grandes dimensões. As reais condições de operação, como taxa de fluxo e altura do leito podem ser simuladas, e os parâmetros de dimensionamento podem ser obtidos. Por exemplo, dos experimentos de leito fixo em laboratório é possível estimar a altura de coluna necessária para se obter uma saída de efluente dentro de limites de qualidade e em determinado tempo. Essa altura pode ser facilmente transferida de escala piloto para industrial.

Para desenvolver uma operação de adsorção em sistemas de batelada ou leito fixo, o primeiro passo é a escolha do adsorvente - como foi dito anteriormente - e o segundo passo é a obtenção de curvas de isothermas de adsorção. Essas isothermas são a relação entre a quantidade de adsorvato adsorvido no adsorvente (q_e) e a quantidade de adsorvato restante na fase líquida (C_e), quando as duas fases estão em equilíbrio dinâmico em uma determinada temperatura. Para sistemas de adsorção em fase líquida, as isothermas são importantes devido aos seguintes aspectos:

- dos parâmetros da isoterma é possível obter a capacidade máxima de adsorção de um determinado adsorvente em diferentes condições experimentais. A capacidade máxima de adsorção é um fator indicativo de qualidade do adsorvente;
- destes mesmos parâmetros é possível obter informações dos pontos de vista energético, estérico e afinidade;
- a forma da isoterma pode prover informações acerca do mecanismo de interação que ocorre entre o adsorvente e o adsorvato;
- em termos de modelagem da taxa de adsorção, um equilíbrio local é geralmente considerado, a fim de se resolver as equações diferenciais parciais. Este equilíbrio local é matematicamente descrito pelas isothermas;
- parâmetros termodinâmicos de adsorção, como a variação da energia livre de Gibbs (ΔG^0), variação da entalpia padrão (ΔH^0) e a variação da entropia padrão (ΔS^0) podem ser encontrados nas isothermas. Estes parâmetros são fundamentais para avaliar a espontaneidade e a natureza da operação de adsorção.

Diante destes fatos, as isothermas de equilíbrio devem ser examinadas cuidadosamente. Primeiramente, as isothermas devem ser obtidas com vários pontos experimentais. Após, as isothermas devem ser corretamente classificadas. Modelos adequados devem ser ajustados às curvas, a fim de se encontrar uma representação adequada e parâmetros consistentes. Desta forma, se torna necessário um tratamento estatístico correto. Finalmente, as isothermas podem ser usadas para encontrar informações sobre a operação de adsorção.

3.8. Fatores que influenciam o processo de adsorção

Nascimento *et al.* (2014) expõe que os fenômenos de adsorção são resultados de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química. São vários os fatores que influenciam o processo de adsorção, a depender da natureza do adsorvente, do adsorvato e das condições operacionais.

3.8.1. Adsorvente

A natureza físico-química do adsorvente é fator determinante, pois a capacidade e a taxa de adsorção dependem da área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor.

A intensidade da adsorção é proporcional à área superficial específica, visto que a adsorção é um fenômeno de superfície. Para partículas maiores, a difusão é menor e grande parte da superfície interna da partícula não é disponibilizada para adsorção.

3.8.2. Adsorvato

O tamanho da espécie é sempre importante quando a taxa de adsorção é dependente do transporte intraparticular. Outra característica de forte influência é a polaridade do adsorvato, uma vez que uma espécie polar terá mais afinidade para o solvente ou para o adsorvente, conforme a polaridade.

3.8.3. Temperatura

Em processos de adsorção, o efeito da temperatura sobre o sistema afeta, principalmente, a constante de velocidade de adsorção. Um aumento na temperatura pode ocasionar aumento de energia cinética, da mobilidade das espécies do adsorvato, da taxa de difusão intrapartícula do adsorvato, alterações na taxa de difusão das moléculas do adsorvato em toda camada limite externa e interna nos poros da partícula do adsorvente - devido à diminuição na viscosidade da solução - e alterações no estado de equilíbrio da adsorção para um determinado adsorvato. Um aumento da temperatura também pode produzir uma desobstrução de poros no interior da estrutura do adsorvente, permitindo a penetração de moléculas maiores do adsorvato, e o aumento da velocidade de vários processos físico-químicos.

3.8.4. pH e ponto de carga zero (PZC)

O pH afeta a adsorção na medida em que determina o grau de distribuição das espécies químicas. A intensidade desse efeito pode ser maior ou menor conforme o adsorvente, uma vez que as cargas da superfície do adsorvente dependem da sua composição e das características da superfície.

A distribuição das cargas na superfície dos materiais adsorventes é uma propriedade que pode ser alterada de acordo com o pH do meio, como resultado da protonação e desprotonação de grupos funcionais polares, formando uma dupla camada elétrica próxima à superfície (QIU; DAWID; SIWY, 2017). A título de exemplo, superfícies que dispõem de sítios ácidos, como

grupos carboxílicos, podem assumir cargas negativas, ao passo que grupos básicos, como as aminas podem assumir cargas positivas (DERKANI *et al.*, 2019).

O ponto de carga zero (pH_{PZC}) indica a tendência de uma superfície se tornar positiva ou negativamente carregada em função do pH. Para valores de pH inferiores ao pH_{PZC} , a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida; e para valores de pH superiores ao pH_{PZC} , a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida. Ao mesmo tempo, quando os poluentes que se deseja remover do fluido são metais, é de fundamental importância saber que tipos de espécies do metal estão presentes no meio. É importante lembrar que a distribuição da espécie é dependente do pH, e que a sua variação vai favorecer a formação de determinada espécie em relação a outras.

As espécies de Cr(VI), por exemplo, podem ser encontradas na forma de cromato e dicromato no meio aquoso, e a abundância de cada espécie está diretamente relacionada com o pH, conforme Figura 13. Por outro lado, nas concentrações deste trabalho, quando em pH acima de 5,7 há a formação de espécies insolúveis de Cu^{2+} , conforme Figura 14, o que pode interferir nos resultados de adsorção. Assim, por mais que em teoria as cargas superficiais de Q6E permitissem melhor capacidade de adsorção em pH mais elevado, a formação de precipitado levaria a uma superestimativa da capacidade de adsorção do adsorvente proposto (BRITO *et al.*, 1997; POWELL *et al.*, 2007).

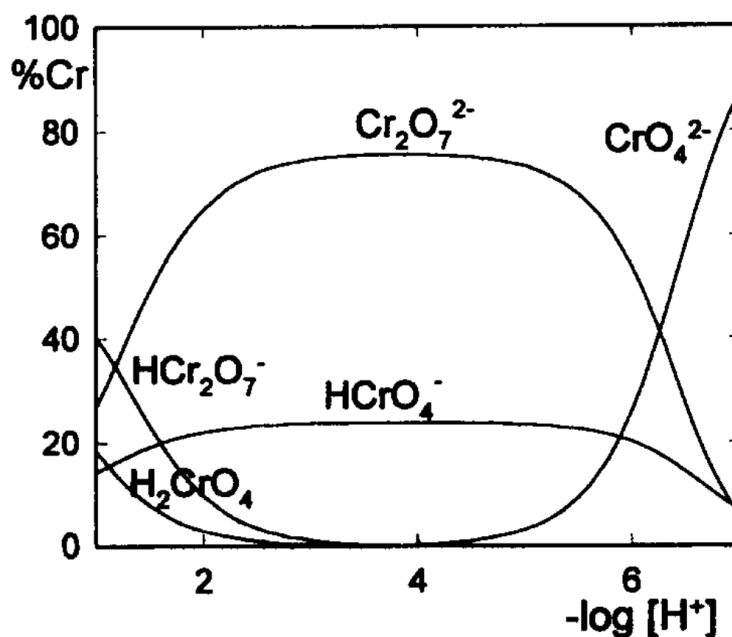


Figura 13 - Gráfico da distribuição das espécies de Cr(VI) em função do pH (BRITO *et al.*, 1997)

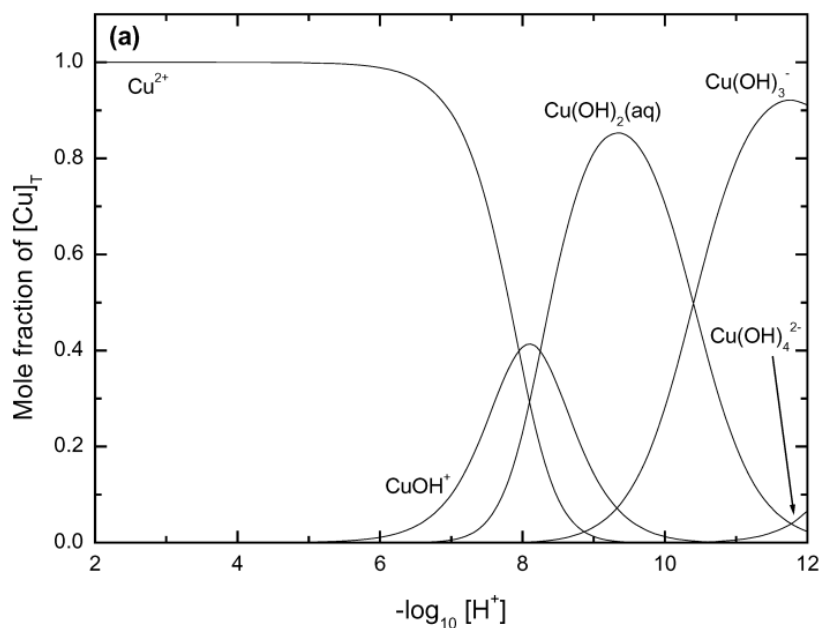


Figura 14 - Gráfico da distribuição das espécies de Cu^{2+} em função do pH (POWELL *et al.*, 2007)

3.9. Classificação das Isotermas de Equilíbrio

Giles *et al.* (1960) propôs um estudo da relação entre os mecanismos de adsorção na superfície do sólido e o tipo de sistema de isoterma obtido. Este estudo também sugere como a forma pode ser usada no diagnóstico do mecanismo de adsorção, a fim de se obter informações a respeito da natureza física do soluto e da superfície do substrato.

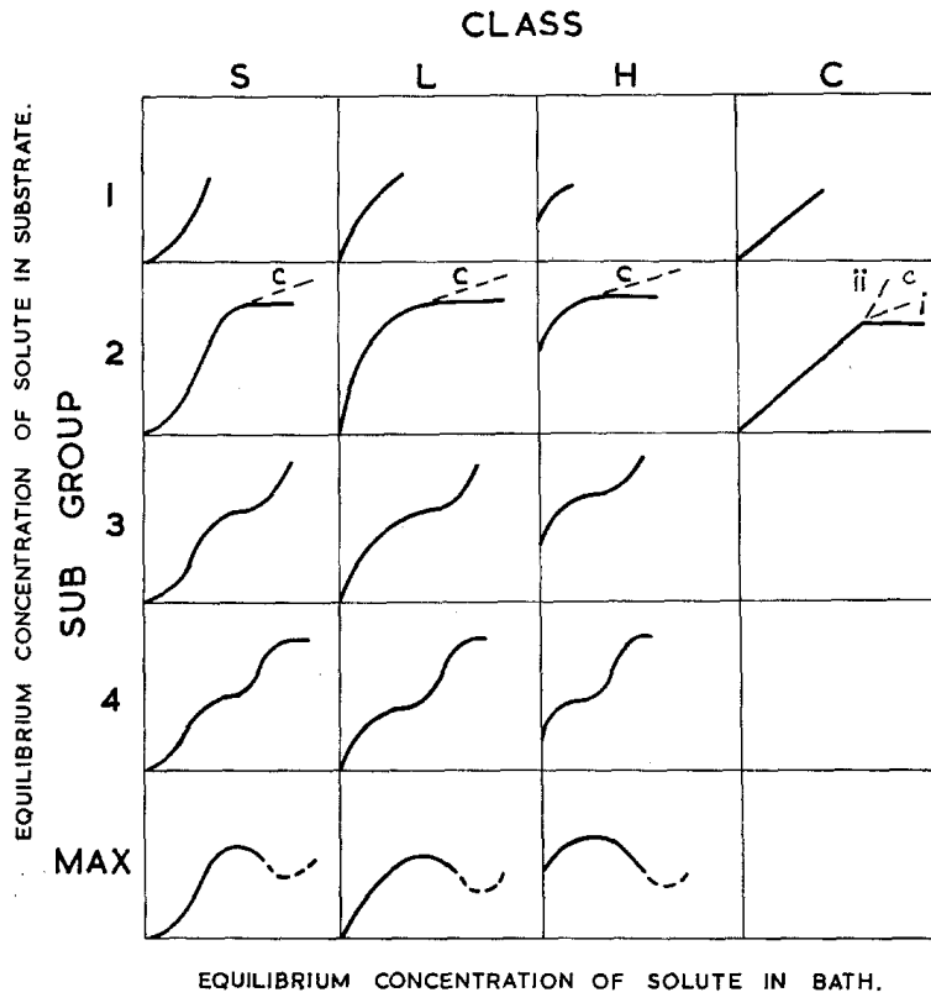


Figura 15 - Classificação das isotermas de adsorção (GILES, CHARLES H.; SMITH, 1973)

As classes principais são: (1) curvas S, ou isotermas de orientação vertical, (2) curvas, ou isotermas de Langmuir, (3) curvas H, ou curvas de isotermas de alta afinidade e (4) curvas C ou isotermas de partição constante.

Bonilla-Petriciolet *et al.* (2017) discorre acerca do comportamento descrito por cada curva da Figura 15 da seguinte forma:

- Curvas S: possui uma inclinação de início, seguida de uma orientação vertical. Nestes sistemas, o adsorvente encontra sítios disponíveis que ele pode ocupar. Como a capacidade é limitada, alcança-se um *plateau*. Entretanto, as moléculas do soluto possuem uma tendência de se orientarem verticalmente quando em altas orientações, o que disponibiliza novos sítios de ligação, provocando assim uma segunda inclinação na curva. Esse tipo de curva acontece quando: (a) a molécula é monofuncional, (b) há uma interação intermolecular moderada entre as moléculas do adsorvente, levando a um empacotamento

vertical em sua superfície e (c) há uma forte competição por sítios do substrato entre as moléculas do solvente e/ou outras espécies adsorvidas. A é um esquema ilustrando a orientação das moléculas nesse tipo de sistema.

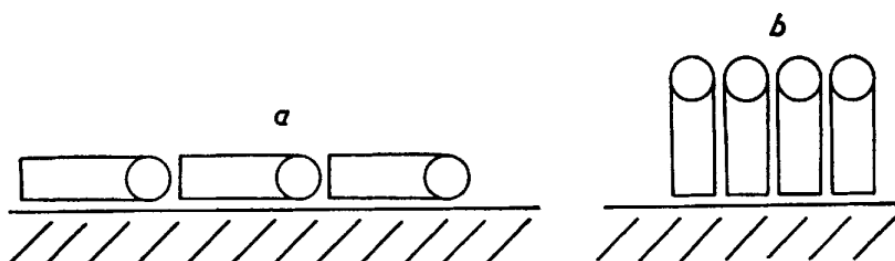


Figura 16 - Representação esquemática da provável orientação em isothermas do tipo S, em (a) baixas concentrações e (b) altas concentrações (GILES et al., 1960)

- Curvas L: as isothermas de Langmuir, o do tipo normal, é a mais comumente encontrada em adsorção em meio aquoso. A forma inicial da curva de equilíbrio segue a premissa de que quanto mais alta a concentração de soluto maior a capacidade de adsorção até que ocorre uma limitação do número de sítios disponíveis e ocorre uma competição entre as moléculas de soluto pelos sítios disponíveis. Isso pode ser um indicativo de que as moléculas adsorvidas (1) têm uma tendência de se orientarem de maneira plana ou (2) são sistemas com soluto e substrato altamente polar. Este modelo indica que a adsorção aconteceu devido a forças relativamente fracas, como forças de van der Waals.
- Curvas H: a diferença principal entre esta curva e a curva L se refere ao começo da curva de equilíbrio. Enquanto curvas do tipo L tem seu começo na origem, as do tipo H demonstram uma posição inicial com orientação vertical, e os valores de q_e são maiores que zero, mesmo quando a concentração de soluto tende a zero. As espécies adsorvidas são geralmente unidades grandes, como micelas iônicas ou moléculas poliméricas. Entretanto, às vezes elas podem ser íons que trocam de posição com íons que possuem baixa afinidade com a superfície do adsorvente. Esta isoterma indica quimiossorção ou adsorção por forças eletrostáticas. Isothermas do tipo H costumam ser classificadas como irreversíveis, pois mesmo que ocorre a diminuição da concentração de soluto não há alteração na capacidade adsortiva.
- Curvas C: as isothermas de partição constante são caracterizadas por um comportamento linear dos dados de equilíbrio a baixas concentrações de soluto. Este comportamento sugere que a capacidade de adsorção é proporcional à concentração de soluto, até o máximo de

adsorção possível, quando uma mudança abrupta para um *plateau* horizontal ocorre. Este tipo de curva é obtido pela partição de um soluto em dois solventes praticamente imiscíveis. Nestes casos, a preferência do soluto pelo sólido é maior que pelo solvente ou quando os sítios de adsorção estão disponíveis em quantidades suficientes para todo o soluto, mas as forças de ligação entre o soluto e o solvente são fracas e dependem da concentração da fase líquida.

Ocorrem ainda subclasses, que são numeradas de 1 a 4 e a *mx*. Para o caso da subclasse 1 da curva S, um comportamento completamente vertical da capacidade de adsorção, possivelmente causada pela precipitação do soluto na superfície do solvente. Para os casos das classes L, H e C, ocorrem quando os sítios de adsorção não estão completamente ocupados, ou quando ou quando não há uma disposição vertical completa das moléculas do solvente. Estas isotermas são normalmente descritas pelos modelos de Freundlich (L e H) ou lei de Henry (C).

A subclasse 2 indica que não há interações intermoleculares entre as moléculas de soluto, formando um longo *plateau*, indicando uma saturação da monocamada de adsorvente. Neste caso, uma grande barreira energética deve ser superada antes que uma adsorção adicional possa ocorrer em novos sítios, após a superfície ser saturada até o primeiro degrau. Portanto, o soluto tem alta afinidade pelo solvente, mas baixa afinidade pela camada de moléculas de soluto já adsorvidas. Neste caso, os dados de equilíbrio podem ser representados pelo modelo de Langmuir, e o *plateau* é representado pela capacidade máxima de adsorção q_m .

Na subclasse 3, um curto *plateau* significa que as moléculas de soluto adsorvidas expõem uma superfície que possui quase a mesma afinidade por soluto que a camada original da superfície aderida. Isto indica que o soluto em solução tem algumas interações intermoleculares com o soluto da superfície do adsorvente, levando à formação de multicamadas.

Aa subclasses 4 são atribuídas ao desenvolvimento de uma nova superfície na qual a adsorção pode ocorrer. O segundo *plateau* representa a saturação completa da nova superfície. Esta camada adicional ocorre quando (1) uma porção da superfície original é descoberta pela reorientação das moléculas já adsorvidas, devido a interações intermoleculares, (2) formação de novas superfícies em sólidos cristalinos, gerando novos sítios de adsorção ou (3) superfícies já expostas que permitem a formação de duas camadas, por exemplo, devido a formação de misturas.

Finalmente, a subclasse *mx* ocorre ocasionalmente quando há uma queda da taxa de inclinação da curva após a primeira inflexão. Isto acontece provavelmente devido a associação

entre os solutos em solução: com o aumento da concentração, as interações soluto-soluto começam a aumentar mais rapidamente que as atrações soluto-adsorvente.

Nascimento *et al.* (2014) descreve, de forma geral, que quanto maior a taxa de inclinação da isoterma maior a espontaneidade da adsorção, conforme Figura 17.

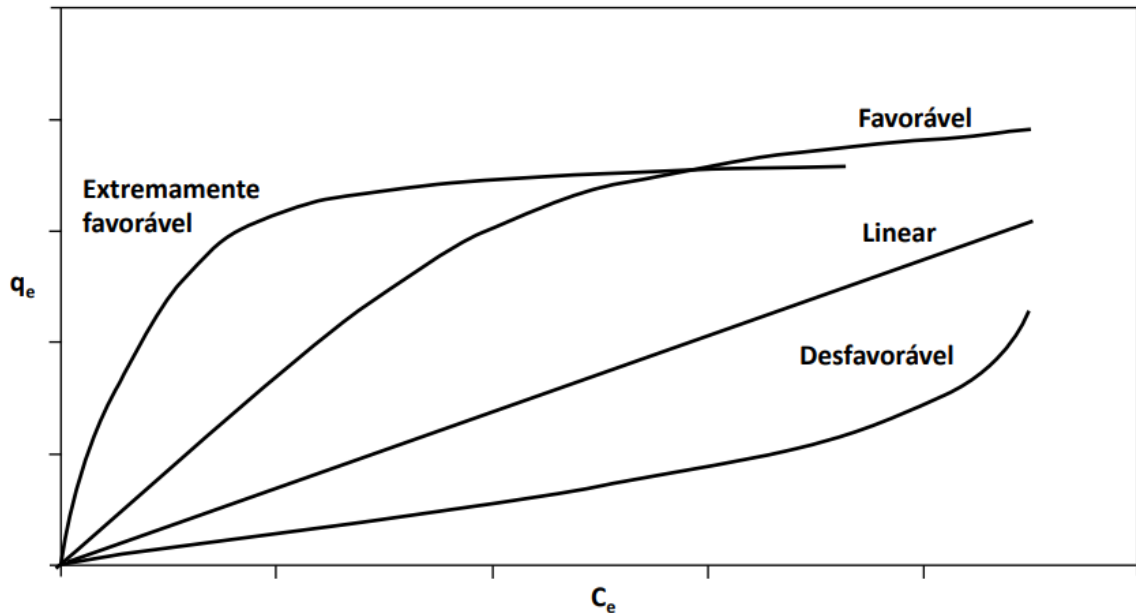


Figura 17 - Comparação entre isotermas de adsorção de acordo com suas respectivas espontaneidades (NASCIMENTO *et al.*, 2014)

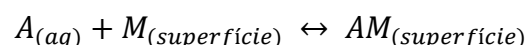
3.10. Modelos de isotermas de adsorção

3.10.1. Adsorção monocamada e lei de Langmuir

Continuando com Bonilla-Petriciolet *et al.* (2017), a simplicidade física da isoterma é baseada em 4 prerrogativas:

- A adsorção não pode ocorrer além da cobertura monocamada;
- Cada sítio pode receber apenas uma molécula de adsorvato;
- Todos os sítios são energeticamente equivalentes e a superfície é uniforme;
- A capacidade de uma molécula de ser adsorvida em um determinado sítio é independente da ocupação das vizinhanças.

Além disso, em um equilíbrio dinâmico, as taxas de adsorção e de dessorção são equivalentes, conforme Equação 5.



Equação 3 - Representação do equilíbrio dinâmico entre os Sítios Adsorventes M e o Metal A

Para a adsorção monocamada, estando o adsorvente e o adsorvato em equilíbrio dinâmico, e a cobertura fracionária θ da superfície dependendo da concentração do adsorvato, a extensão da cobertura superficial é normalmente expressa como a cobertura fracionária descrita na Equação 6.

$$\theta = \frac{N^{\circ} \text{ de sítios ocupados}}{N^{\circ} \text{ de sítios disponíveis}}$$

Equação 4 - Equação da cobertura fracionária θ

A taxa de cobertura superficial é proporcional à Concentração da Solução C_A de A e o número de sítios vazios $N(1 - \theta)$, onde N é o número total de sítios e pode ser expresso pelos termos da Equação 7. A variação de θ proveniente da dessorção é proporcional ao número de espécies adsorvidas $N\theta$, conforme Equação 8. As constantes de cinética são k_a para adsorção e k_d para dessorção.

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a C_a N (1 - \theta)$$

Equação 5 - Expressão da taxa de cobertura superficial

$$\frac{d\theta}{dt} = k_d N \theta$$

Equação 6 - Expressão da variação de θ em função de k_d

No equilíbrio, não há variação na composição de ambas as fases (a soma de ambas as taxas equivale a zero). Ajustando para termos de θ na isoterma de Langmuir, obtemos a Equação 9, onde a constante de Langmuir é expressa pela Equação 10.

$$\theta = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Equação 7 - Expressão da cobertura superficial do adsorvente quando em equilíbrio

$$K_L = \frac{k_a}{k_d}$$

Equação 8 - Constante de Langmuir

Considerando a troca de moléculas entre as fases líquida e adsorvida, a fração coberta pode ser considerada a relação entre a capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) e a capacidade máxima de adsorção, que ocorre quando todos os sítios da monocamada estão ocupados (q_m). Aplicando essa relação (Equação 11) na Equação 9, temos a Equação 12:

$$\theta = \frac{q_e}{q_m}$$

Equação 9 - θ expresso como a razão das capacidades de adsorção no equilíbrio e no máximo teórico

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e}$$

Equação 10 - Equação de Langmuir

3.10.2. Adsorção multicamada e isoterma BET

Quando a camada de adsorção inicial se torna uma superfície para posteriores adsorções, ao invés da isoterma se estabilizar quando saturasse a monocamada espera-se uma formação de multicamadas. O modelo de isoterma mais comum para multicamadas é derivado do trabalho de Brunauer *et al.* (1938) e ajustado para modelos de fase líquida por Ebadi *et al.* (2009). Assumindo q_{BET} como a capacidade de adsorção monocamada (mg/g) e k_1 e k_2 como constantes BET (L/mg), temos a Equação 13:

$$q_e = \frac{q_{BET} k_1 C_e}{(1 - k_2 C_e)(1 - k_2 C_e + k_1 C_e)}$$

Equação 11 - Equação BET para sistemas de fase líquida multicamada

3.10.2.1. Isotherma de Langmuir

A isoterma de Langmuir foi originalmente desenvolvida para adsorção de um gás em um adsorvente sólido. O modelo considera a cobertura de uma superfície monocamada, com sítios idênticos ou equivalentes com energia de sorção igual para cada molécula, resultando em uma adsorção homogênea, sem migração ou interação entre as espécies adsorvidas no plano da superfície (GHOSAL; GUPTA, 2017). A expressão matemática deste modelo é dado pela Equação 12:

$$q_e = \frac{q_{max} b C_e}{1 + b C_e}$$

Equação 12 – Isotherma de Langmuir

Onde:

q_e = quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de peso do adsorvente no equilíbrio (mg/g)

C_e = concentração do soluto no equilíbrio (mg/L)

q_{\max} = constantes de Langmuir que representa a capacidade máxima de adsorção monocamada (mg/g)

b = constantes de Langmuir, relacionada a energia de ligação ou parâmetro de afinidade do sistema de adsorção (L/mg).

As premissas deste modelo, em grande parte, não são válidas em superfícies heterogêneas. Como resultado, a equação de Langmuir deve ser utilizada apenas para propósitos qualitativos e descritivos (SPARKS, 2003).

3.10.2.2. Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich assume que a adsorção ocorre em uma superfície heterogênea e que o total que é adsorvido aumenta infinitamente com um aumento em concentração (FREUNDLICH, 1907). Assumindo k_F como a constante de Freundlich e $1/n_F$ como o fator de heterogeneidade, temos a isoterma demonstrada na Equação 13.

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n_F}}$$

Equação 13 - Isoterma de Freundlich

Onde:

q_e = quantidade de adsorbato adsorvido por unidade de peso do adsorvente no equilíbrio (mg/g)

C_e = concentração do soluto no equilíbrio (mg/L)

Uma das principais desvantagens da equação de Freundlich é que ela não fornece um máximo de adsorção. O termo k_F na equação implica que a energia de adsorção e uma superfície heterogênea é independente da cobertura superficial (SPARKS, 2003).

3.10.2.3. Isoterma de Dubinin–Radushkevich (D-R)

O modelo de isoterma de Dubinin–Radushkevich (D-R) considera que o tamanho do adsorvente é comparável com o diâmetro do microporo poro, e que a relação de equilíbrio de adsorção para uma combinação adsorbato-adsorvente pode ser expressa independentemente da temperatura, através de um potencial de adsorção (ε) determinado através da Equação 14.

$$\varepsilon = RT \cdot \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right)$$

Equação 14 - Potencial de adsorção dado em termos de C_e

As isotermas D-R assumem uma distribuição do tipo Gaussiana para a curva característica e o modelo expresso na Equação 15, onde q_{max} é a constante D-R (mg/g) e β fornece a média da energia livre de sorção E (kJ/mol) no momento de sua transferência da solução para a superfície sólida, e pode ser calculada através da Equação 16.

$$q_e = q_{max} \exp(-\beta \varepsilon^2)$$

Equação 15 - Isoterma de Dubinin–Radushkevich

$$E = \frac{1}{(2\beta)^{\frac{1}{2}}}$$

Equação 16 - Média de energia livre de sorção

1.1.1.1. Isoterma de Dubinin-Astakhov (D-A)

O modelo de isoterma de Dubinin–Astakhov (D-A) é similar ao D-R, entretanto ao invés de considerar que o material microporoso se distribui de maneira homogênea, este método considera uma distribuição heterogênea. Desta forma, a isoterma proposta por este modelo é mais genérica, expressa conforme a Equação 17.

$$q_e = q_{max} \exp(-(A/E)^n)$$

Equação 17 - Isoterma de Dubinin–Astakhov

Onde

$$A = -RT \ln(P/P_0)$$

1.1.1.2. Isoterma de Redlich–Peterson (R-P)

Redlich e Peterson (1959) desenvolveram um modelo de isoterma empírico baseado em três parâmetros para representar o equilíbrio de adsorção em uma ampla faixa de concentrações e que pode ser aplicado tanto em sistemas homogêneos quanto em heterogêneos graças a sua versatilidade. O modelo de R-P combina elementos de Langmuir e Freundlich, e é dado pela Equação 18, onde k_R e a_R são as constantes de R-P (L/g e L^β/mg^β , respectivamente) e β é o expoente, que varia entre 1 e 0.

$$q_e = \frac{k_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta}$$

Equação 18 - Isoterma de Redlich–Peterson

1.1.1. Isoterma de Horvath-Kawazoe (H-K)

O modelo de Horvath-Kawazoe (H-K), ao contrário dos demais modelos até então, não é baseado no fenômeno da condensação capilar, que é questionável quando aplicado no espaço limitado dos microporos. Antes, ele expressa o potencial de adsorção para microporos em forma de fenda, como função do comprimento efetivo do comprimento dos poros, conforme Equação 19.

$$RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = K \frac{N_S A_S + N_A A_A}{\sigma^4 (l - d)} \left[\frac{\sigma^4}{3 \left(l - \frac{d}{2} \right)} - \frac{\sigma^{10}}{9 \left(l - \frac{d}{2} \right)} - \frac{\sigma^4}{3 \left(\frac{d}{2} \right)^3} + \frac{\sigma^{10}}{9 \left(\frac{d}{2} \right)^9} \right]$$

Equação 19 - Isoterma de Horvath-Kawazoe

Onde:

$$A_S = \frac{6mc^2 \alpha_S \alpha_A}{\frac{\alpha_S}{\chi_S} + \frac{\alpha_A}{\chi_A}}$$

$$A_A = \frac{3mc^2 \alpha_A \chi_A}{2}$$

m = massa do elétron

c = velocidade da luz

α_S = Fator de polarizabilidade do adsorvente

α_A = Fator de polarizabilidade do adsorvato

χ_S = suscetibilidade magnética do adsorvente

χ_A = suscetibilidade magnética do adsorvato

$(l - d_s)$ = tamanho efetivo do poro

d_s = diâmetro da molécula do adsorvente

d_A = diâmetro da molécula do adsorvato

$\sigma = 0,858d/2$

K = constante de Avogrado

N_s = número de átomos por unidade de área do adsorvente

N_A = número de moléculas por unidade de área do adsorvato

A_A = Constante de adsorção de Kirkwood-Mueller do adsorvato

A_s = Constante de adsorção de Kirkwood-Mueller do adsorvente

1.1.2. Isoterma de Saito-Foley (S-F)

O método de Horvath-Kawazoe (H-K) é proposto para materiais com poros predominantemente em formato de fenda. No entanto, para materiais com poros de geometria cilíndrica, o método de Saito-Foley (S-F) (Equação 20) descreve melhor o comportamento do sistema.

$$RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = \frac{3\pi K}{4} \times \frac{(N_s A_s + N_A A_A)}{(d/2)^4} \times \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{1}{k+1} \right) G$$

Equação 20 - Isoterma de Saito-Foley

Onde:

$$\alpha_k = \left(\frac{-1,5 - k}{k} \right)^2$$

$$\beta_k = \left(\frac{-4,5 - k}{k} \right)^2$$

$$G = \left[1 - \left(\frac{d}{D} \right) \right]^{2k} \left[\left(\frac{21}{32} \right) \alpha_k \left(\frac{d}{D} \right)^{10} - b_x \left(\frac{d}{D} \right)^4 \right]$$

$$a_0 = b_0 = 1$$

$(D-d_s)$ = diâmetro efetivo do poro

1.1.3. Teoria da densidade funcional não-local (NLDFT)

Modelos clássicos macroscópicos como os D-R e também os modelos semi-empíricos como os de H-K e S-F não fornecem uma descrição realista do preenchimento dos microporos, ou mesmo mesoporos estreitos, o que leva a subestimar o tamanho dos poros. Modelos como o NLDFT levam a uma aproximação mais precisa e são uma ponte entre o micro e o macroscópico, descrevendo a estrutura do fluido próximo de paredes sólidas curvas. A relação entre as isotermas determinadas por esta aproximação microscópica e as isotermas

experimentais em sólidos porosos podem ser interpretadas em termos de uma Isoterma de Adsorção Geral (GAI), conforme Equação 21

$$N(P/P_0) = \int_{W_{MIN}}^{W_{MAX}} N(P/P_0, W) f(W) dW$$

Equação 21 – Equação para isoterma pela teoria da densidade funcional não-local

Onde:

$N(P/P_0)$ = dados da isoterma de adsorção experimental

W = volume dos microporos

$N(P/P_0, w)$ = isoterma de um poro único de comprimento W

$F(W)$ = função de distribuição do tamanho dos poros

2. METODOLOGIA

2.1. Materiais

2.1.1. Reagentes utilizados

Acetona (99,9%), ácido acético glacial (99,5%), ácido clorídrico (37%), ácido trifluoroacético (TFA), álcool etílico (95%), anidrido acético (97,0%), carbonato de sódio, EDTA (99%), éter etílico (99%), dicromato de potássio (99,95%), N,N-dimetilformamida (99,8%), piridina (99,96%), quitosana de médio peso molecular (75-85% desacetilada), sulfato de cobre (98,5%), triclorometano (99,8%).

2.1.2. Purificação da piridina

Adicionaram-se 1500mL de piridina e 50g de hidróxido de sódio em um balão de fundo redondo, em banho-maria e refluxo por 12 horas. Após este período, a piridina foi destilada e armazenada em balões de fundo chato com NaOH.

2.2. Soluções

2.2.1. Solução de Cu 80mg/L

Em um béquer de 50mL pesou-se 0,3146g de sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e dissolveu-se em água deionizada, em um balão volumétrico, até a aferição de 1L. Também foram produzidas soluções com concentrações e pHs diferentes, a depender do estudo de adsorção realizado.

2.2.2. Solução de Cr 40mg/L

Em um béquer de 50mL pesou-se 0,5655g de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) e dissolveu-se em água deionizada, em um balão volumétrico, até a aferição de 1L. Também foram produzidas soluções com concentrações e pHs diferentes, a depender do estudo de adsorção realizado.

2.3. Sínteses

Embora a rota sintética para obtenção do composto multifuncionalizado Q6E (Figura 18) seja de uma única etapa, a literatura dispõe de diferentes opções de solventes, grupos protetores e mecanismos de recuperação do material. Desta forma, se faz necessário facilitar o entendimento dos diferentes preparos, de acordo com suas etapas. Com esse objetivo em mente, a Figura 19 resume graficamente as etapas de cada opção disponível.

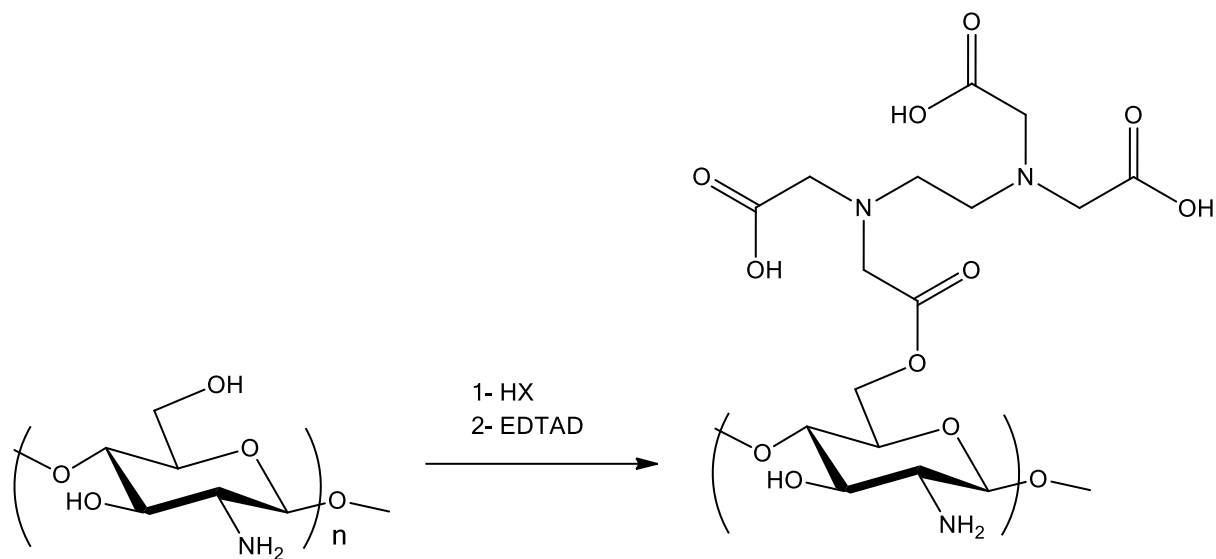


Figura 18 - Rota química proposta para obtenção de Q6E, onde HX é o ácido utilizado para a protonação e proteção das aminas da quitosana (X = p-TSO⁻, HSO₃⁻, CF₃COO⁻)

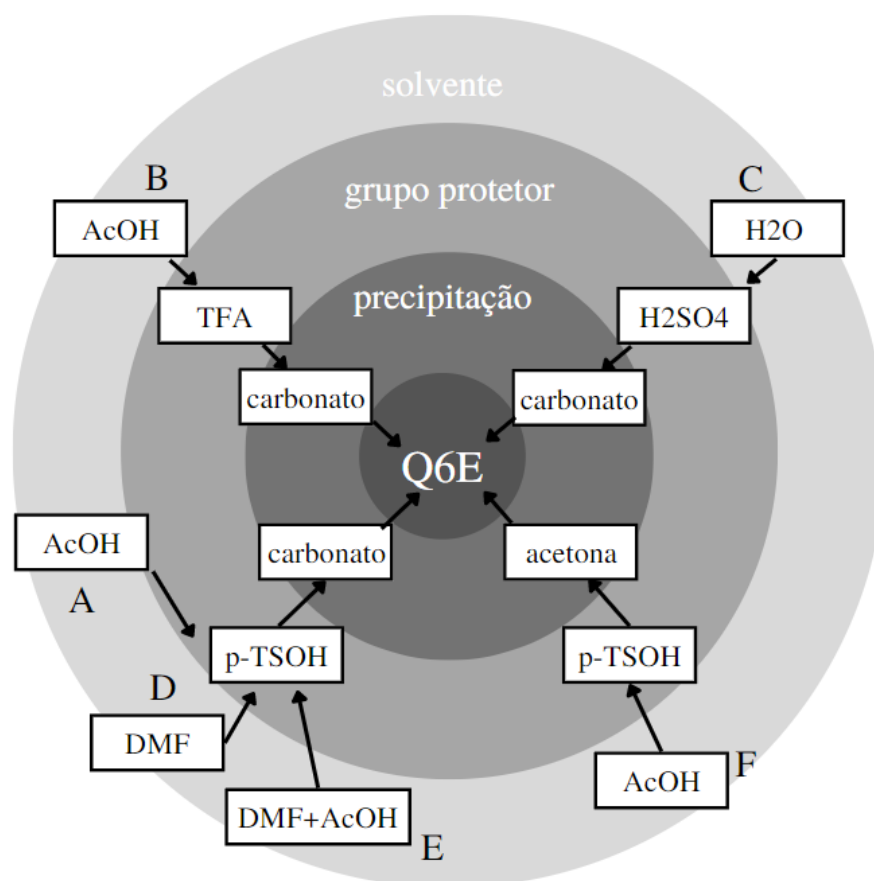


Figura 19 - Representação das diferentes metodologias para obtenção do composto Q6E

2.3.1. Síntese de dianidrido de EDTA (EDTAD)

Em um béquer de 1000mL foram adicionados 500mL de água deionizada e 40 g de EDTA dissódico, sob agitação, até a solubilização. Em seguida, adicionaram-se lentamente 45mL de HCl concentrado e agitou-se por 15 minutos, até a precipitação do EDTAD. Após este tempo, o material obtido foi filtrado em placa sinterizada nº 3, lavado em etanol 95% e seco em estufa.

Três lotes de 10g foram suspensos em três balões de fundo redondo contendo 18mL de piridina anidra e 14mL de anidrido acético cada, sob agitação e banho-maria a 65°C por um período de 24 horas. Após este tempo, o material foi filtrado em placa sinterizada nº 3 e lavado com anidrido acético, éter dietílico e seco em estufa a 40°C.

A reação química e o composto formado estão descritos na Figura 20.

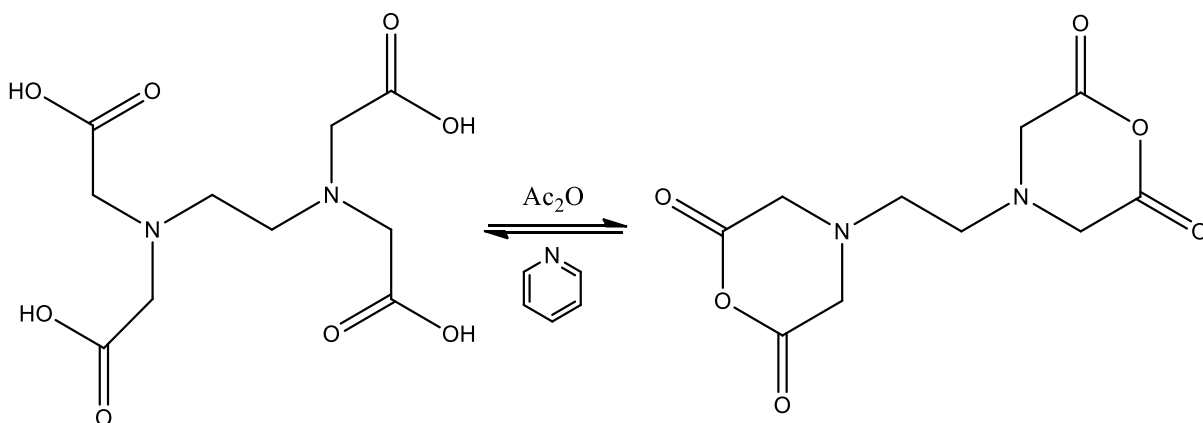


Figura 20 - Síntese de EDTAD a partir do EDTA

2.3.2. Síntese da quitosana protegida com p-TSOH

Em um balão de fundo redondo de 500mL, adicionaram-se 5g de quitosana a 160 mL de clorofórmio. Em seguida, adicionaram-se 5,6229g de p-TsOH à mistura, que foi agitada em temperatura ambiente por 1 hora, e em seguida filtrada em placa sinterizada nº 3 e lavada com etanol e éter, e o filtrado foi secado em estufa a 35°C.

A proteção do sítio da amina é representada na Figura 21.

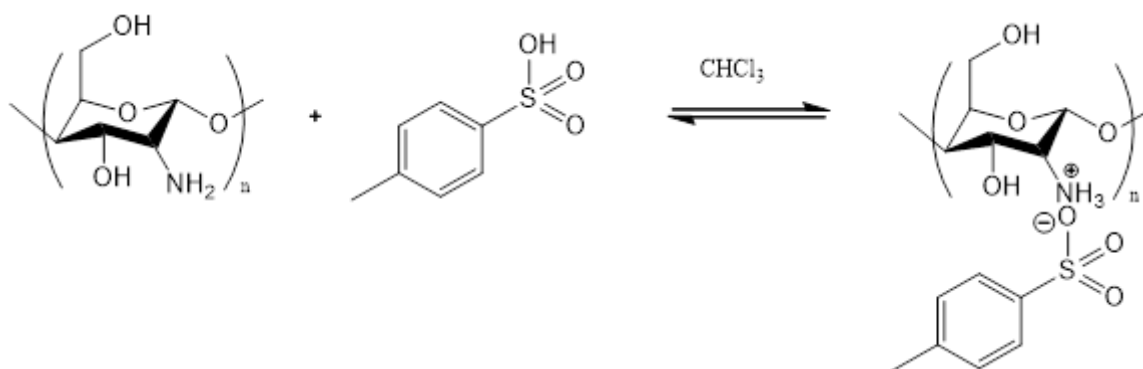


Figura 21 - Proteção da função amina da quitosana com p-TsOH

2.3.3. Síntese da quitosana protegida com TFA

Em um balão de fundo redondo de 500mL, adicionaram-se 5g de quitosana a 160 mL de clorofórmio. Em seguida, adicionaram-se 2,2mL de TFA à mistura, que foi agitada em temperatura ambiente por 1 hora, e em seguida filtrada em placa sinterizada nº 3 e lavada com etanol e éter, e o filtrado foi secado em estufa a 35°C.

A proteção do sítio da amina é representada na Figura 22.

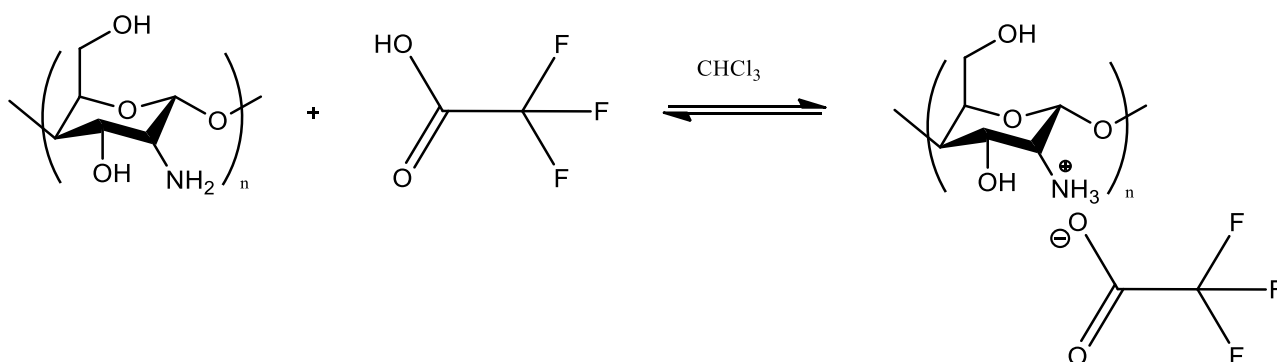


Figura 22 - Proteção da função amina da quitosana com TFA

2.3.4. Síntese do composto Q6E com meio de ácido acético glacial e precipitação com carbonato de sódio (Rotas A e B)

Este procedimento é válido para as rotas A e B, considerando os respectivos PG (p-TsOH e TFA). Em um balão de fundo redondo, adicionaram-se 80mL de AcOH, seguido de 2g do material protegido e 3g de EDTAD. O material foi levado a banho-maria a 50°C por 12 horas sob agitação e refluxo. Findado este período, o material obtido foi filtrado placa sinterizada nº3 e lavado com Na_2CO_3 até o fim da emissão de gases e pH 9. Em seguida, filtrou-se em placa sinterizada nº3, lavando em seguida com DMF, água destilada e EtOH. O material foi levado à estufa a 40°C até secar.

2.3.5. Síntese do composto Q6E com meio de ácido acético glacial e precipitação com acetona (Rota F)

Em um balão de fundo redondo de 250mL, adicionaram-se 20mL de AcOH, 0,500g de quitosana protegida com p-TsOH e 0,750g de EDTAD. O material foi levado a banho-maria a 75°C por 12 horas, sob refluxo. Após este período, o material obtido foi precipitado com acetona, filtrado em placa sinterizada nº3 e lavado com Na₂CO₃ até obtenção de pH 9, filtrado novamente e lavado com DMF, água destilada e EtOH.

2.3.6. Síntese do composto Q6E com meio de DMF (Rota D)

Em um balão de fundo redondo de 250mL, adicionaram-se 20mL de DMF, 0,500g de quitosana protegida com p-TsOH e 0,750g de EDTAD. O material foi levado a banho-maria a 75°C por 12 horas, sob refluxo. Após este período, o material obtido foi filtrado placa sinterizada nº3 e lavado com Na₂CO₃ até obtenção de pH 9, seguido de DMF, água destilada e EtOH.

2.3.7. Síntese do composto Q6E com meio de DMF e ácido acético glacial (Rota E)

Em um balão de fundo redondo de 250mL, adicionaram-se 15mL de DMF, 5mL de AcOH, 0,500g de quitosana protegida com p-TsOH e 0,750g de EDTAD. O material foi levado a banho-maria a 75°C por 12 horas, sob refluxo. Após este período, o material obtido foi filtrado placa sinterizada nº3 e lavado com Na₂CO₃ até obtenção de pH 9, seguido de DMF, água destilada e EtOH.

2.3.8. Síntese do composto Q6E com meio de H₂SO₄ (Rota C)

Em um béquer de 1000mL foram adicionados 500mL de água deionizada e 40 g de EDTA dissódico, sob agitação, até a solubilização. Em seguida, adicionaram-se lentamente 45mL de HCl concentrado e agitou-se por 15 minutos, até a precipitação do EDTAD. Após este tempo, o material obtido (EDTA tetra-ácido) foi filtrado em placa sinterizada nº 3, lavado em etanol 95% e seco em estufa.

A fim de determinar o sucesso na obtenção do produto desejado com diferentes concentrações de H₂SO₄, foram feitos 4 experimentos sob mesmas condições. Em quatro balões de fundo redondo de 250mL, adicionaram-se 100mL de água deionizada. Ao balão 1, adicionaram-se 4mL de H₂SO₄; ao balão 2 adicionaram-se 5mL; ao balão 3 foram 6mL e ao balão 4 foram 7mL. Adicionaram-se a cada um deles 3g de quitosana, e aproximadamente 10,55g de EDTA tetra-ácido. Os balões com a mistura foram levados a banho-maria a 80°C por 4 horas. O obtido foi resfriado à temperatura ambiente e neutralizado com NaHCO₃ até pH 7, e

com Na_2CO_3 precipitou-se, filtrou-se e lavou-se. O material foi seco em estufa a 60°C de um dia para o outro.

2.4. Caracterização dos materiais selecionados

2.4.1. Ganho de massa

O cálculo de ganho de massa (GM) dos materiais sintetizados foi feito utilizando-se de uma balança para determinar a diferença de massa dos materiais antes e depois das sínteses, de acordo com a equação

$$GM = m_i - m_f$$

Equação 22 - Equação para cálculo do ganho de massa

2.4.2. Perda de massa

O cálculo de perda de massa (PM) dos materiais sintetizados foi feito utilizando-se de uma balança para determinar a diferença de massa dos materiais antes e depois das sínteses, de acordo com a equação

$$PM = m_i - m_f$$

Equação 23 - Equação para cálculo da perda de massa

2.4.3. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos com o auxílio de um espectrômetro ABB Bomen MB 3000 FTIR, com detector do tipo sulfato de triglicerina (DGTS), no Laboratório de Infravermelho (DEQUI/ICEB/UFOP). As amostras secas foram examinadas pelo método de Reflectância Total Atenuada (ATR), no intervalo de número de ondas de 4000 a 500cm^{-1} .

2.4.4. Triagem

Tendo em vista que algumas técnicas de caracterização dos materiais obtidos nas diferentes rotas necessitam primeiramente da disponibilidade da máquina, de técnico especializado e de quantidade de material, e considerando a paralização dos laboratórios por causa da pandemia de COVID 19, foram feitos estudos de triagem com os materiais obtidos a fim de se determinar qual a melhor rota sintética.

Foram preparados Erlenmeyers de 250mL contendo 100mL de solução de íon metálico (50mg/L para Cr e 50mg/L para Cu) em pH 2,0 para o Cr e pH 5,0 para o Cu, que foram levados para uma incubadora de agitação. Em seguida, amostras de 20,0mg de Q6E foram adicionadas e mantidas sob agitação por um período de 2 horas.

Após a obtenção do equilíbrio termodinâmico, as suspensões foram encaminhadas para filtração simples (papel filtro quantitativo JP41, 28 µm), e a concentração de íons metálicos foi determinada com o auxílio de um Espectrofotômetro UV/VIS (Biospectro SP220), $\lambda_{Cu} = 225\text{nm}$ e $\lambda_{Cr} = 450\text{nm}$. A quantidade de cada metal adsorvida foi calculada utilizando a equação

$$q(\text{mg/g}) = \frac{(c_i - c_e)V}{m_{Q6E}}$$

Equação 24 - Equação para cálculo da quantidade de metal adsorvida nos estudos de triagem

onde C_i and C_e (mg/L) são a concentração inicial e concentração no tempo de íon metálico, V (L) é o volume de solução de íon metálico e m é a massa de Q6E.

2.4.5. Ressonância magnética de ^{13}C (RMN ^{13}C)

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{13}C em estado sólido foi feita em um Varian VNMRS 500 MHz, na Central Analítica do Instituto de Química da UFRGS, à uma frequência de 125,7 MHz com acumulação de 12000 varreduras.

2.4.6. Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas em um SDT 2960 Simultaneous DTA-TGA da TA Instruments no laboratório de Análises Térmicas (DEQUI/ICEB/UFOP), a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ em atmosfera de N_2 .

2.4.7. Difração de raios-X (DRX)

Os ensaios de difração de raios-x foram feitos em um Bruker D2 Phaser 2^a Generation (Laboratório NanoLab / Escola de Minas / UFOP), pelo método de Acomodação no porta-amostra – backload. As amostras foram lidas com Θ variando de 10° a 75° , tubo de $\text{Cu K}\alpha = 1.540 \text{ \AA}$, a um incremento de $0,04^\circ$ por segundo e 15 rotações/min.

2.4.8. Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectrômetro de Energia Dispersiva de raios-X (MEV - EDS)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em um Tescan VEGA 3 (Laboratório NanoLab / Escola de Minas / UFOP), com diferentes níveis de ampliação. Também foram obtidos dados através de uma técnica de espectrometria de energia dispersiva de raios-X, que combinada com as imagens de MEV possibilitam visualizar a distribuição dos metais adsorvidos na superfície do material Q6E.

2.4.9. Ponto de Carga Zero (PCZ)

Os estudos de PCZ foram obtidos pelo Método de Adição de Sólidos, de acordo com o proposto por Ferreira *et al.* (2017). Amostras de 20,0mg de Q6E foram transferidas para Erlenmeyers de 125mL contendo 20mL de solução aquosa de NaCl (0,1 mol/L). Estas soluções foram ajustadas para diferentes pHs, em um intervalo de 1 a 11 pela adição de soluções aquosas de 0,01mol/L de HCl e 0,01mol/L de NaOH. Os erlenmeyers foram levados a uma agitadora modelo Nova 181 Ética, modelo 109/2 a 200 RPM, 25°C por um período de 24 horas a fim de atingir o equilíbrio termodinâmico. Após este período, o pH final de cada suspensão foi aferido com o auxílio de um pHmetro (Hanna Instruments, HI2221) em duplicata. Os dados fornecidos foram plotados em um gráfico do tipo ΔpH (pH inicial – pH final) x pH.

2.5. Adsorção

2.5.1. Estudo de pH

Foram preparados Erlenmeyers de 250mL contendo 100mL de solução de íon metálico (40mg/L para Cr e 80mg/L para Cu) em diferentes pHs, que foram levados para termostatização à 25°C em uma incubadora de agitação (modelo Marconi MA830) a 200 RPM pelo período de 1 hora. Após este tempo, amostras de 20,0mg de Q6E foram adicionadas e mantidas sob agitação por um período de 6 horas.

As faixas de pH inicial escolhidas para estudo foram de 1,0 a 5,0 para o Cr(VI) e de 2 a 5,5 para o Cu²⁺, em experimentos realizados em triplicata. Após a obtenção do equilíbrio termodinâmico, as suspensões foram encaminhadas para filtração simples (papel filtro quantitativo JP41, 28 μm), e a concentração de íons metálicos foi determinada com o auxílio de um Espectrofotômetro UV/VIS (Biospectro SP220), $\lambda_{\text{Cu}} = 225 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{Cr}} = 450 \text{ nm}$. A quantidade de cada metal adsorvida foi calculada utilizando a equação

$$q(\text{mg/g}) = \frac{(c_i - c_e)V}{m_{\text{Q6E}}}$$

Equação 25 - Equação para cálculo da quantidade de metal adsorvida nos estudos de pH

onde C_i and C_e (mg/L) são a concentração inicial e concentração no tempo de íon metálico, V (L) é o volume de solução de íon metálico e m é a massa de Q6E em g.

2.5.2. Estudo cinético

Foram preparados Erlenmeyers de 250mL contendo 100mL de solução de íon metálico (40mg/L para Cr e 80mg/L para Cu) e pH ótimo fornecido pelo estudo de pH (2,0 para Cr e 5,5 para Cu), que foram levados para termostatização à 25°C em uma incubadora de agitação

(modelo Marconi MA830) a 200 RPM pelo período de 1 hora. Após este tempo, amostras de 20,0mg de Q6E foram adicionadas e mantidas sob agitação, variando o período de tempo.

Para os estudos de cinética do Cu, foram utilizados intervalos de 5 a 600 minutos, e para o Cr o tempo variou de 10 a 1440 minutos. Quando o tempo para cada amostra foi atingido, as suspensões foram encaminhadas para filtração simples (papel filtro quantitativo JP41, 28 μm), e a concentração dos metais foi determinada com o auxílio de um Espectrofotômetro UV/VIS (Biospectro SP220) ($\lambda_{\text{Cu}} = 225 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{Cr}} = 450 \text{ nm}$). Os tempos utilizados neste estudo encontram-se no Apêndice A.

A quantidade de cada íon metálico que foi adsorvida foi calculada utilizando a Equação 26:

$$q(\text{mg/g}) = \frac{(c_i - c_t)V}{m_{\text{Q6E}}}$$

Equação 26 - Equação para cálculo da quantidade de metal adsorvida nos estudos de cinética

onde C_i and C_t (mg/L) são a concentração inicial e concentração no tempo de íon metálico, V (L) é o volume de solução de íon metálico e m é a massa de Q6E em g.

2.5.3. Isoterma

Foram preparados Erlenmeyers de 250mL contendo 100mL de solução de íon metálico com pH ótimo fornecido pelo estudo de pH (2,0 para Cr e 5,5 para Cu) e concentrações variadas, que foram levados para termostatização à 25°C em uma incubadora de agitação (modelo Marconi MA830) a 200 RPM pelo período de 1 hora. Após este tempo, amostras de 20,0mg de Q6E foram adicionadas e mantidas sob agitação por um período ótimo de 6h, fornecido pelo estudo de cinética em pH 2,0 para Cr e 5,5 para Cu. Quando o tempo para cada amostra foi atingido, as suspensões foram encaminhadas para filtração simples (papel filtro quantitativo JP41, 28 μm), e a concentração dos metais foi determinada com o auxílio de um Espectrofotômetro UV/VIS (Biospectro SP220) ($\lambda_{\text{Cr}} = 450 \text{ nm}$) e um Espectrofotômetro de Absorção Atômica (FAAS) (Hitachi, modelo Z8200) ($\lambda_{\text{Cu}} = 324,8 \text{ nm}$).

A quantidade de cada íon metálico que foi adsorvida foi calculada utilizando a Equação 27:

$$q(\text{mg/g}) = \frac{(c_i - c_e)V}{m_{Q6E}}$$

Equação 27 - Equação para cálculo da quantidade de metal adsorvida nos estudos de isoterma

onde c_i and c_e (mg/L) são a concentração inicial e concentração no tempo de íon metálico, V (L) é o volume de solução de íon metálico e m é a massa de Q6E em g.

2.5.4. Teste bicomponente

Foram preparados Erlenmeyers de 250mL contendo 100mL de solução de íon metálico com pH 2,75, obtido pela interseção das curvas de pH dos contaminantes metálicos e concentrações de 100 mg/L para o Cu^{2+} e de 500mg/L para o Cr(VI), que foram levados para termostatização à 25°C em uma incubadora de agitação (modelo Marconi MA830) a 200 RPM pelo período de 1 hora. Após este tempo, amostras de 20,0 mg de Q6E foram adicionadas e mantidas sob agitação por um período de 360 min, fornecido pelo estudo de cinética. Quando o tempo para cada amostra foi atingido, as suspensões foram encaminhadas para filtração simples (papel filtro quantitativo JP41, 28 μm), e a concentração dos metais foi determinada com o auxílio de um Espectrofotômetro UV/VIS (Biospectro SP220) ($\lambda_{\text{Cr}} = 450 \text{ nm}$) e um Espectrofotômetro de Absorção Atômica (FAAS) (Hitachi, modelo Z8200) ($\lambda_{\text{Cu}} = 324,8 \text{ nm}$).

A quantidade de cada íon metálico que foi adsorvida foi calculada utilizando a Equação 28:

$$q(\text{mg/g}) = \frac{(c_i - c_e)V}{m_{Q6E}}$$

Equação 28 - Equação para cálculo da quantidade de metal adsorvida no teste bicomponente

onde c_i and c_t (mg/L) são a concentração inicial e concentração no tempo de íon metálico, V (L) é o volume de solução de íon metálico e m é a massa de Q6E em g.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Ganho de massa de Q6E

O ganho de massa do composto obtido pela rota C é incompatível com o valor esperado, mesmo que em um modelo ideal, ou seja, em que todo o EDTA seria quimicamente ligado à quitosana, e que não haveria nenhuma perda de material no processo. Isto sugere que o material obtido não é o proposto. O material obtido se aglomerou em blocos duros, de aspecto poroso e não se assemelhava nem com a quitosana nem com os demais materiais obtidos em outras rotas.

Rota	Massa inicial EDTA (g)	Massa inicial quitosana (g)	Massa final (g)	% ganho
C	3,0	10,0	35,0	350 %

Tabela 3 - Ganho de massa do material sintetizado pela rota C

4.2. Perda de massa de Q6E

As perdas de massa dos materiais obtidos pelas rotas A, B, D, E e F indicam que parte foi perdida durante o processo de manipulação. Os materiais obtidos apresentavam cor e tamanho dos grãos homogêneos, semelhante à quitosana não modificada.

Rota	Massa inicial EDTAD* (g)	Massa inicial quitosana (g)	Massa final (g)	% perda
A	2,0	3,0	1,4	53,3%
B	2,0	3,0	2,0	33,3%
D	0,5	0,75	0,41	45,3%
E	0,5	0,75	0,52	30,7%
F	0,5	0,75	0,54	28,0%

Tabela 4 - Perda de massa do material sintetizado pelas rotas A, B, D, E e F

4.3. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A técnica de FTIR é um recurso importante para a identificação de grupos funcionais na estrutura molecular (ENDERS *et al.*, 2021), possibilitando assim reconhecer o surgimento de novas ligações químicas quando um novo material é sintetizado.

No espectro da quitosana, as bandas de adsorção características são as de 1643, 1573 e 1317 cm^{-1} , correspondentes ao estiramento de C=O, dobramento de N-H e dobramento de C-N, respectivamente. As bandas de absorção em 1415 e 1385 cm^{-1} estão associadas a deformação planar de álcool primário e dobramento simétrico de C-H em -CHCO-. As bandas de adsorção

da ponte do β -(1,4) glicosídeo estão em 1149 e 895 cm^{-1} , e as bandas correspondentes ao dobramento de C-O-C da glucopiranosose estão em 1060 e 1026 cm^{-1} (FUJITA; SAKAIRI, 2016).

Analisando os espectros de infravermelho, Figura 23 a Figura 28, é possível perceber o surgimento de novas bandas no composto obtido pela rota A, B, D, E e F quando comparado à quitosana não modificada, com um pico em 1732 cm^{-1} , referente à carbonila de função éster, formada quando a função álcool do carbono C6 reagiu com o EDTAD, e dois picos em 1579 cm^{-1} e 1402 cm^{-1} , referentes à carbonila de função carboxilato, comprovando a introdução do EDTA na estrutura da quitosana.

Entretanto, o mesmo não é observado no composto obtido pela rota C. A ausência do pico em 1732 cm^{-1} , conforme observado na Figura 25, é um indicativo de que não houve a formação de um éster.

Comparando com o FTIR da quitosana modificada do trabalho de Fujita e Sakairi (2016) (Figura 29) é possível perceber nítida diferença. Nesta mesma região, o material proposto por eles (Figura 7 - EDTA formando uma amida com a quitosana) não apresenta sinal entre as bandas de 1720 cm^{-1} a 1770 cm^{-1} , referente à carbonila de função éster, e houve um aumento na intensidade do sinal em 1653 cm^{-1} e 1592 cm^{-1} , referente à carbonila de função amida.

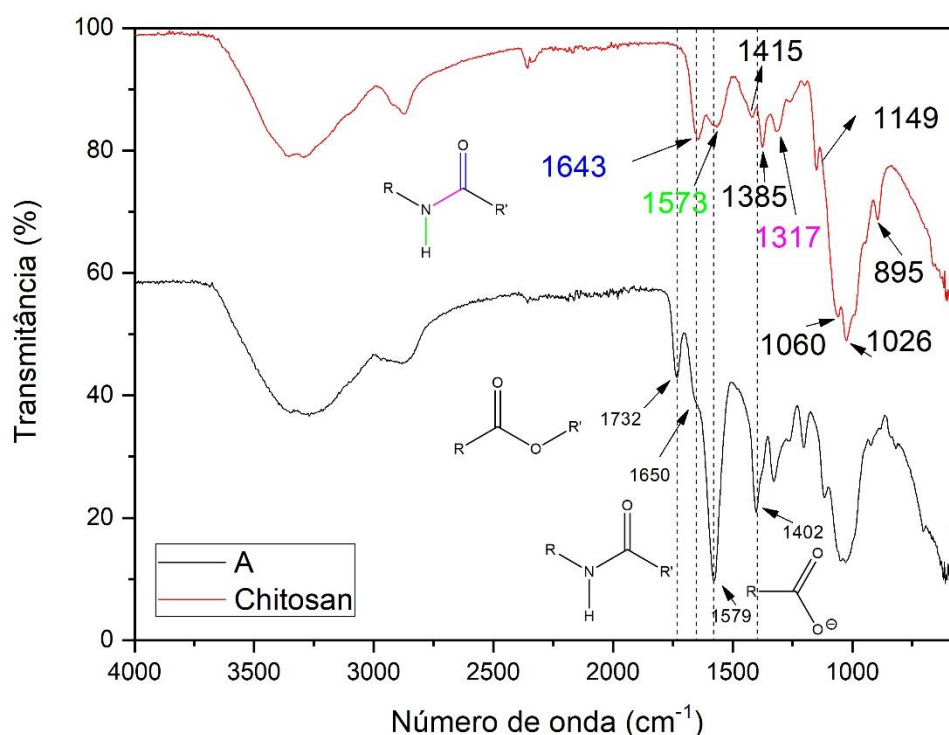


Figura 23 - FTIR comparativo da quitosana e do composto obtido pela Rota A

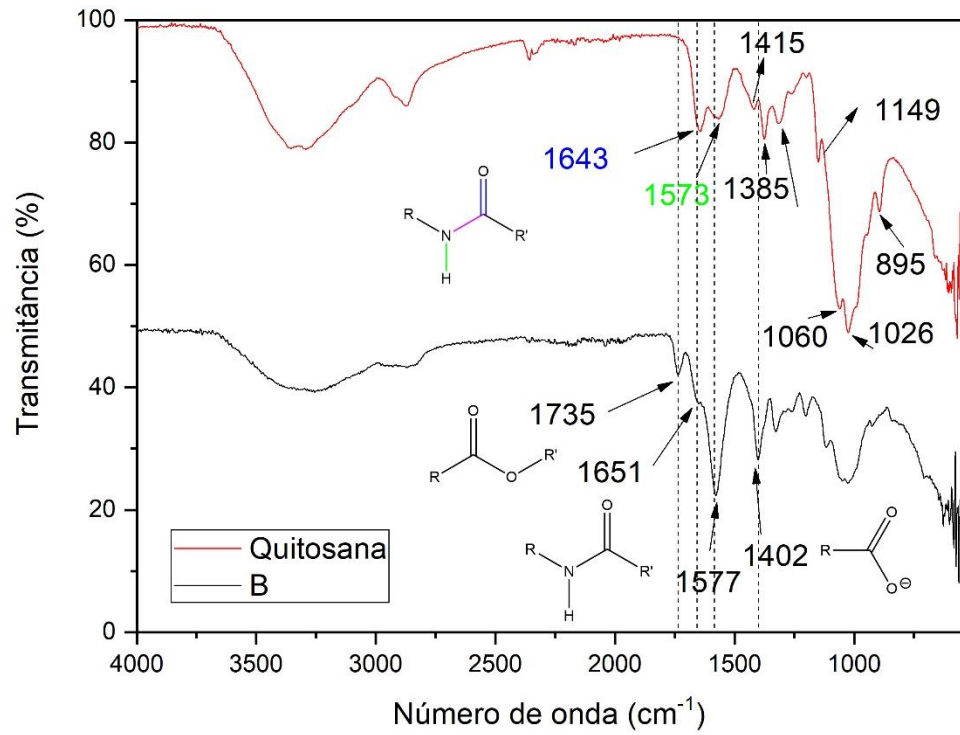


Figura 24 - FTIR comparativo da quitosana e do composto obtido pela Rota B

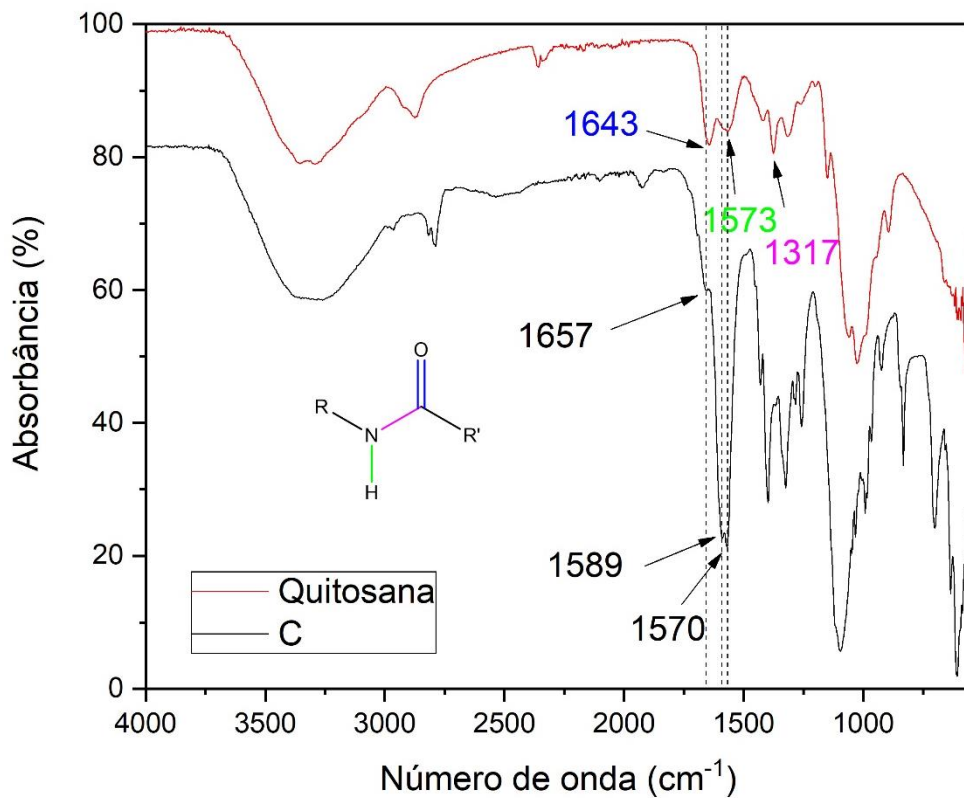


Figura 25 - FTIR comparativo da quitosana e do composto obtido pela Rota C

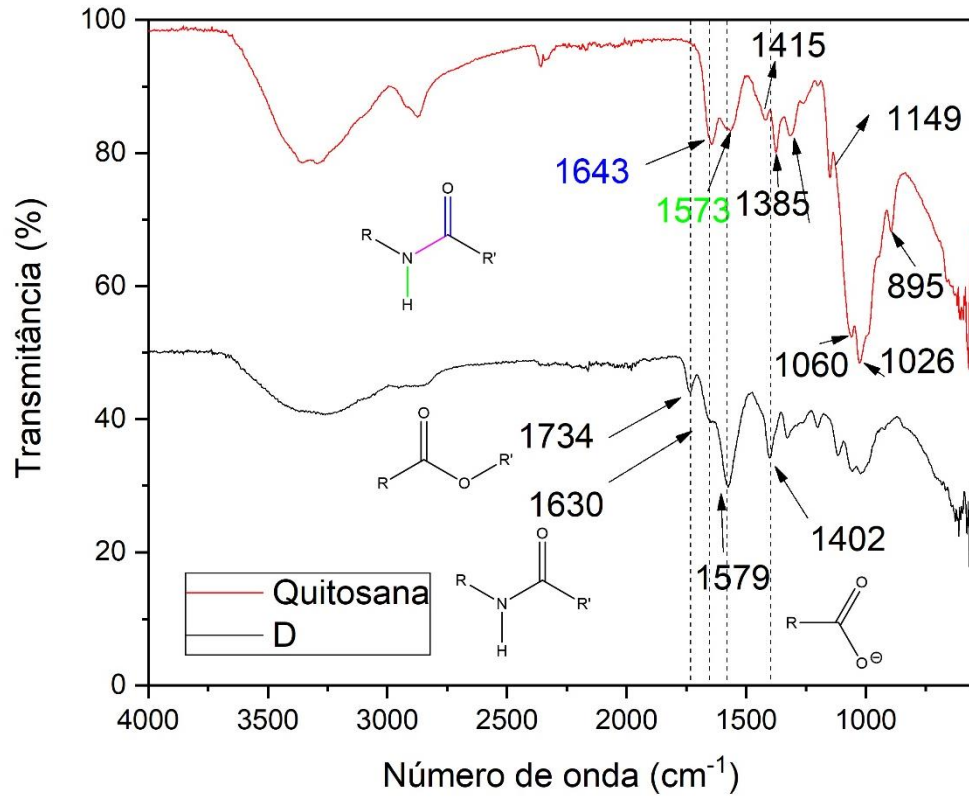


Figura 26 - FTIR comparativo da quitosana e do composto obtido pela Rota D

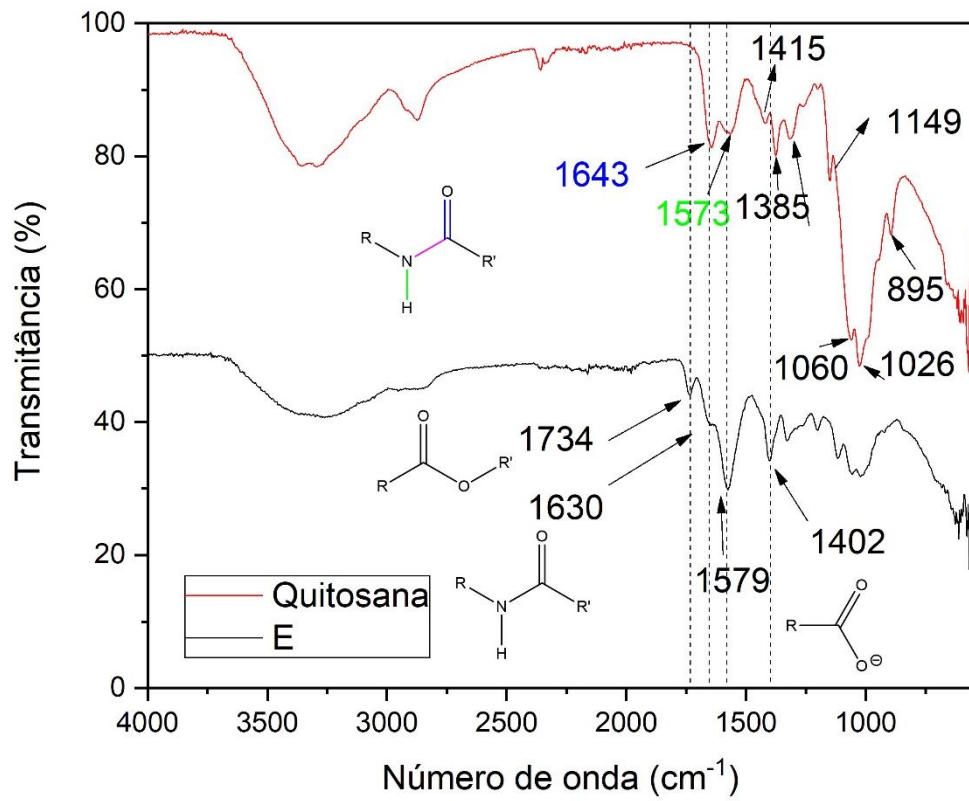


Figura 27 - FTIR comparativo da quitosana e do composto obtido pela Rota E

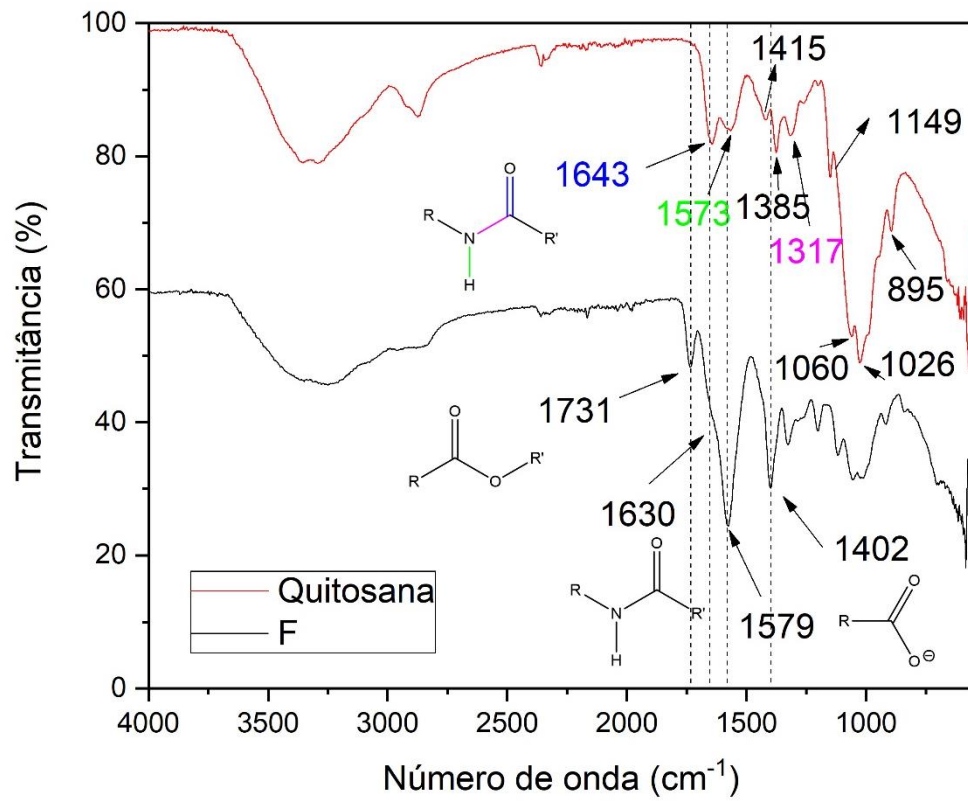


Figura 28 - FTIR comparativo da quitosana e do composto obtido pela Rota F

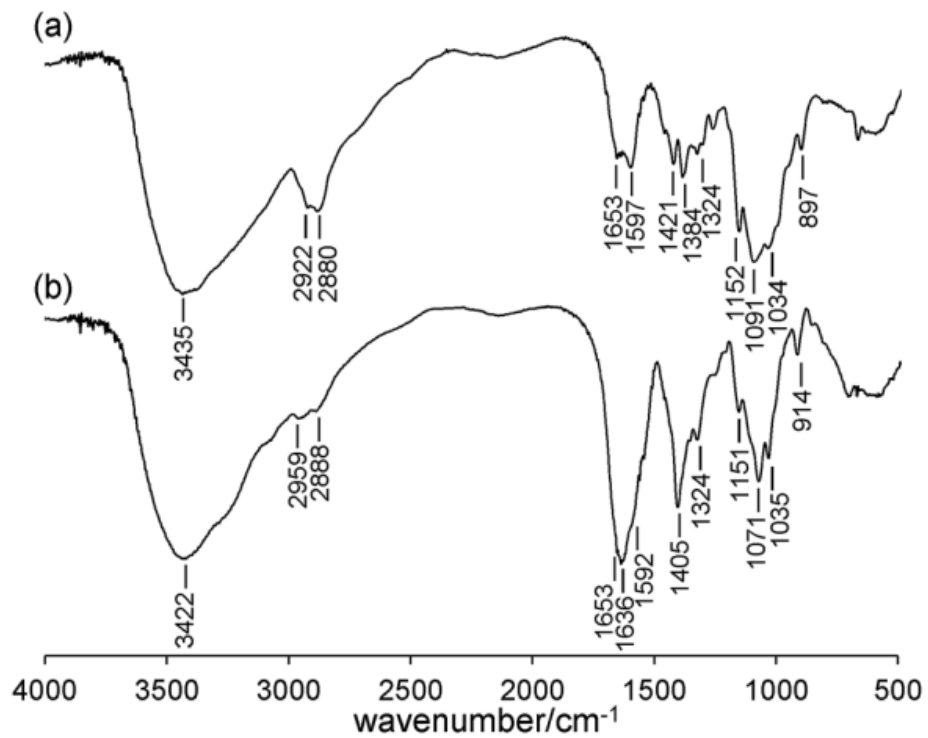


Figura 29- FTIR comparativo da quitosana e do composto obtido por Fujita e Sakairi (2016)

4.4. Triagem

Não foi realizado estudo de triagem com o material obtido pela rota C, pois os valores de ganho de massa são incompatíveis com o esperado, e o espectro de FTIR não apresentam sinais de que houve formação de éster, indicando que este material não é o desejado. Entretanto, os estudos de triagem demonstraram que o material obtido pelas rotas A e B são as melhores opções, tendo em vista a capacidade de adsorção para o Cu^{2+} e Cr(VI) ante aos demais, conforme Tabela 5.

Reunindo os dados de ganho ou perda de massa (que indicaram perdas de massa percentual de 33,3% para a rota B, 30,7% para a rota E e de 28,0% para a rota F), os espectros de FTIR (que confirmaram a formação do composto desejado pelo surgimento das bandas correspondentes ao éster para os compostos obtidos pelas rotas A, B, D, E e F) e a capacidade de adsorção do material durante a triagem (com melhor valor de adsorção para os compostos obtidos pelas rotas A e B - vide Tabela 5), a rota sintética escolhida para o prosseguimento do trabalho foi a B, pois dentre as opções é a que possui menor perda de material ao mesmo tempo em que permite uma elevada capacidade de adsorção de Cu^{2+} e Cr(VI) .

Rota	Cu (mg/g)	Cr (mg/g)
A	138,6	83,0
B	118,0	85,4
C	-	-
D	66,36	105,2
E	83,84	77,42
F	72,30	64,87

Tabela 5 - Capacidade de adsorção de Cu^{2+} e Cr(VI) dos compostos obtidos pelas rotas A a F

4.5. Ressonância magnética de ^{13}C (RMN ^{13}C)

Os espectros de RMN ^{13}C da quitosana não modificada (Figura 30) apresenta um sinal em 174 ppm, que pode ser associado à carbonila de algumas funções amidas remanescentes, devido à desacetilação incompleta (SABER-SAMANDARI; YILMAZ; YILMAZ, 2012). Nesta mesma região do RMN de Q6E (Figura 31) houve o aparecimento de um sinal em 178 ppm, que pode ser associado ao carbono de carbonila de ácidos carboxílicos ou carboxilatos. Também houve aumento na intensidade dos sinais em 174, associado às carbonilas da amida e do éster formado, e em 58 ppm, que pode ser atribuído à superposição de sinais dos C2, C6, C10, C11 e C12.

O RMN ^{13}C do material proposto por Fujita e Sakairi (2016) (Figura 32) foi feito em condições distintas: ao invés de realizar a análise em estado sólido, eles solubilizaram os materiais em um meio de D_2O com DCl. Ainda, o grau de desacetilação da quitosana utilizada por eles foi de no mínimo 95% (o DD da quitosana deste estudo é de 75 a 85%, de acordo com o fabricante). Isso resultou em um gráfico mais definido, com picos nítidos e sem o sinal de carbonila por volta de 174 ppm, associado ao carbono de carbonila das amidas remanescentes, devido à desacetilação incompleta. No entanto, é possível perceber, ao comparar os RMN, que o sinal correspondente aos carboxilatos de Q6E são menos intensos que o sinal da amida e do éster, indicativo de que houve *crosslinking* entre as cadeias poliméricas do material.

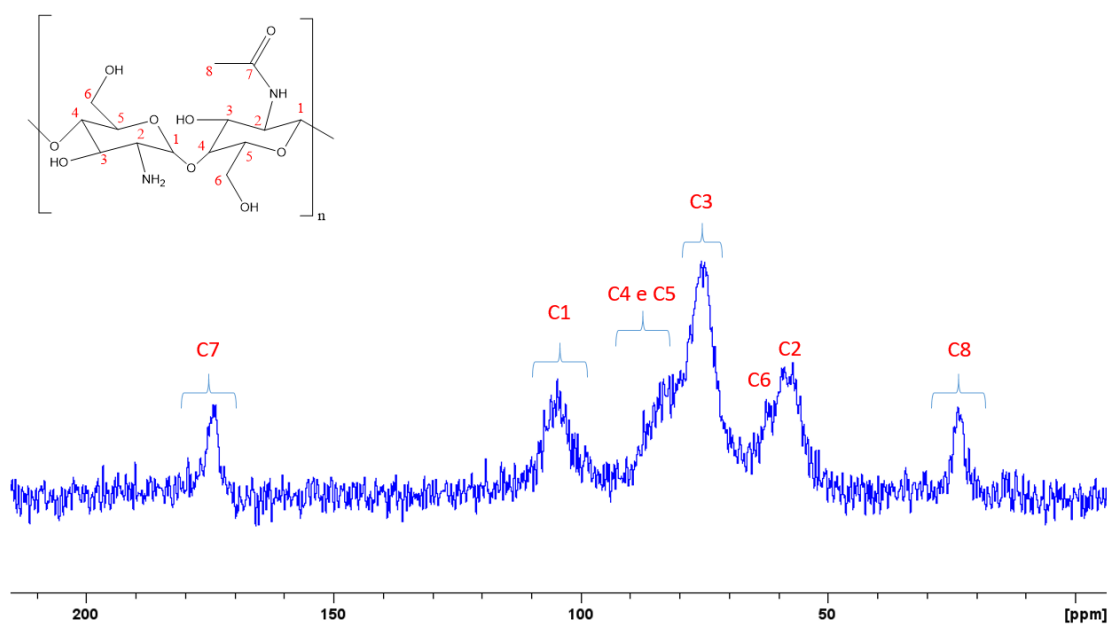


Figura 30 – RMN ^{13}C da quitosana não modificada

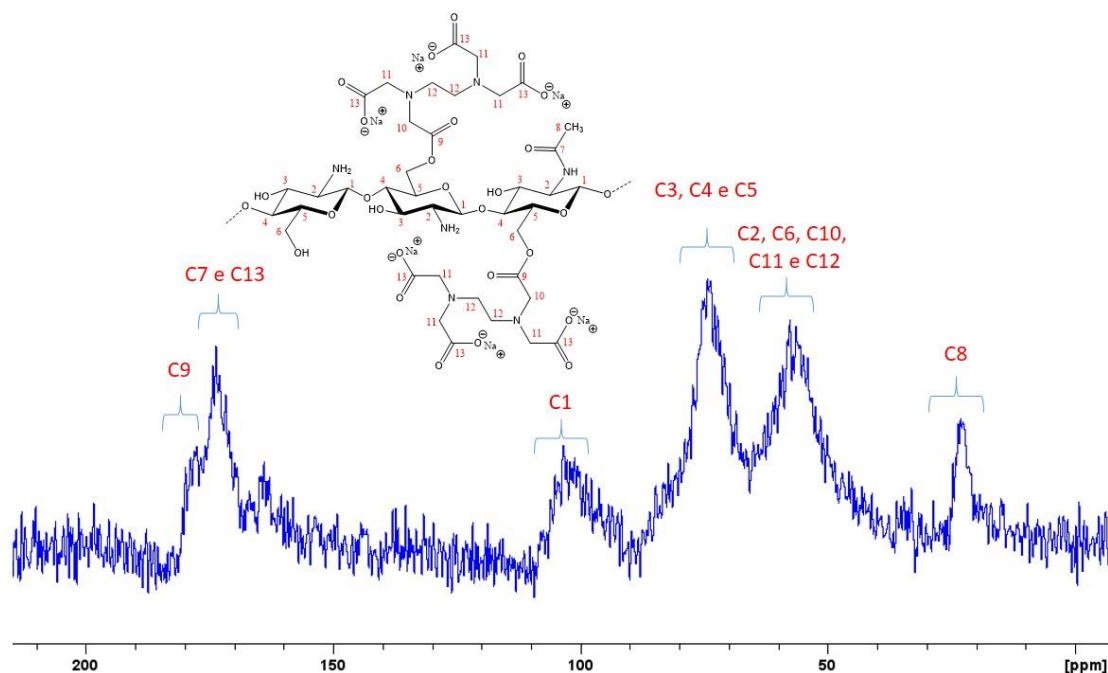


Figura 31 - RMN 13C do composto Q6E

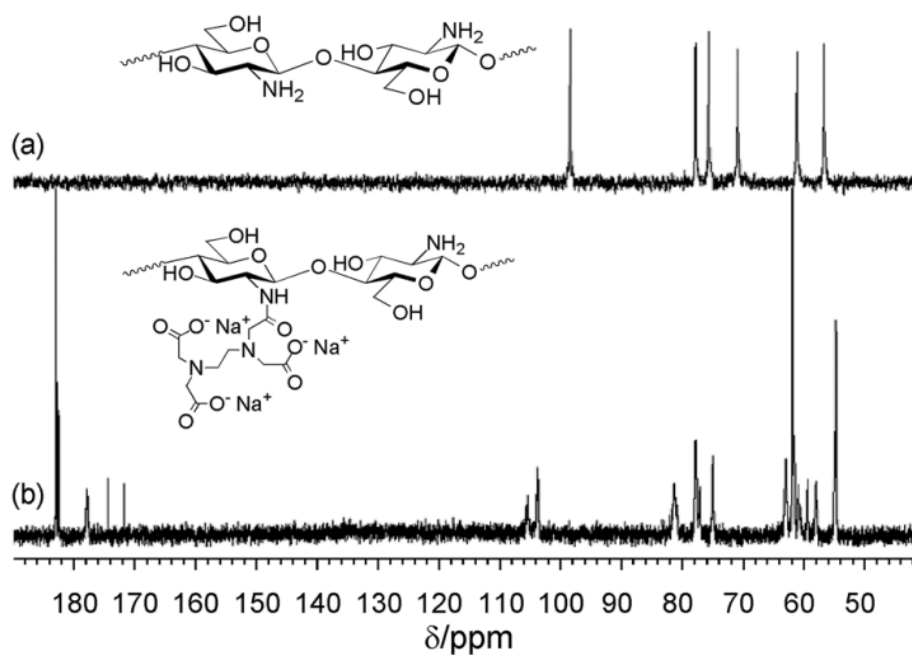


Figura 32 - RMN 13C da quitosana e do composto obtido por Fujita e Sakairi (2016)

4.6. Análise termogravimétrica (TGA)

Foram feitos ensaios de análise da estabilidade térmica da quitosana não modificada (Figura 33) e do material Q6E (Figura 34). A decomposição dos materiais pode ser analisada com o auxílio da curva de DTG (linha marrom), que permite identificar em quantas etapas a decomposição térmica ocorreu.

Para ambos os materiais, é possível observar um evento significativo quando a temperatura está pouco acima de 42°C, com 13,68% de perda de massa para a quitosana e 15,94% para o Q6E. Como estas perdas ocorreram a menos de 100°C, elas podem ser atribuídas à perda de água e substâncias voláteis contidas na amostra.

A quitosana apresenta apenas mais um evento significativo, que é em 288,73°C, com uma perda de massa de 50,35%, enquanto Q6E apresenta mais três eventos, em 263,50°C, 274,86°C e em 393,42°C, com perdas de massa de 47,74% no total, indicando que a introdução do EDTA na quitosana a tornou mais facilmente degradável (HUA, W. *et al.*, 2016).

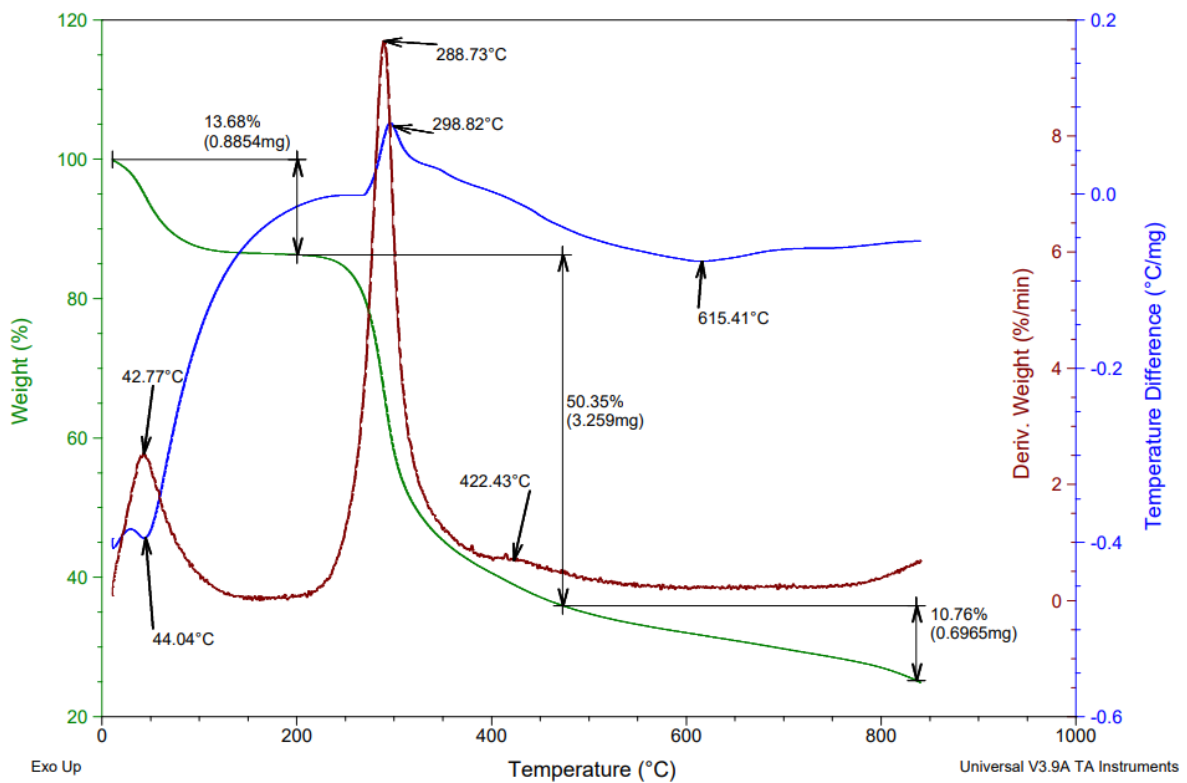


Figura 33 - Análise termogravimétrica da quitosana

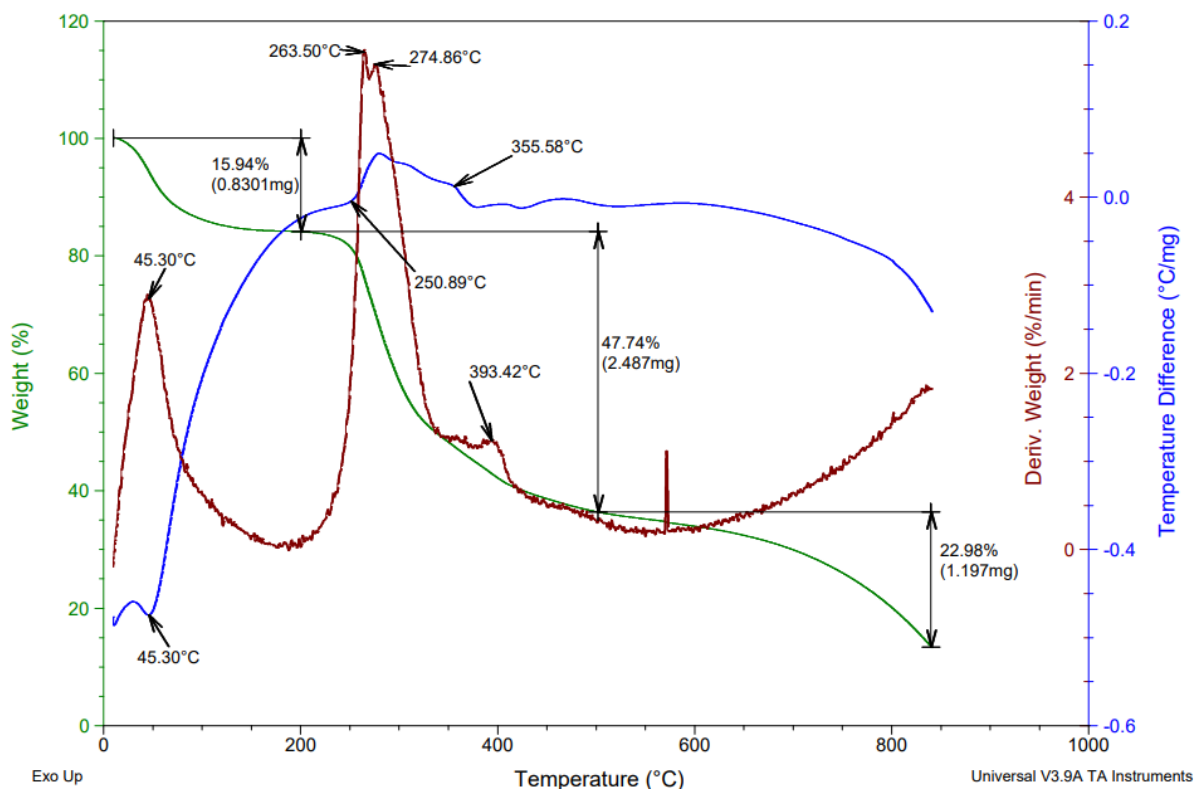


Figura 34 - Análise termogravimétrica de Q6E

4.7. Difração de Raios-X (DRX)

Os dados de difração de raios-x da quitosana (Figura 35) demonstraram uma região com a base bastante alargada entre $2\theta = 10$ e $2\theta = 15$ e entre $2\theta = 15^\circ$ e $2\theta = 30^\circ$, com pico em $2\theta = 20,06^\circ$, evidenciando um perfil semicristalino do material. De acordo com Uragami e Tokura (2006), este comportamento é decorrente das fortes interações inter e intramoleculares, principalmente interações do tipo ponte de hidrogênio entre os grupos amina, amida, álcoois e demais grupos funcionais presentes na molécula, que conferem certa organização à estrutura. Não foi possível obter dados com 2θ inferior a 10° devido à limitação do equipamento, mas Kumirska *et al.* (2010) obteve dados com 2θ a partir de 2° , e descreve mais duas regiões com base alargada, uma entre $2\theta = 7,5^\circ$ e $2\theta = 15^\circ$ e outra menor entre $2\theta = 2,5$ e $2\theta = 5$. Ele ainda calcula a distância entre as camadas com base nos picos, com $d = 9,8\text{Å}$ e $d = 29,3\text{Å}$, respectivamente (Figura 37).

Também foi observado a presença de picos uniformes em $2\theta = 41,61^\circ$, $2\theta = 48,56^\circ$ e $2\theta = 71,92^\circ$, que não são do material em si, mas são provenientes da técnica de análise em DRX, que apoiou o material em uma base de Cu metálico.

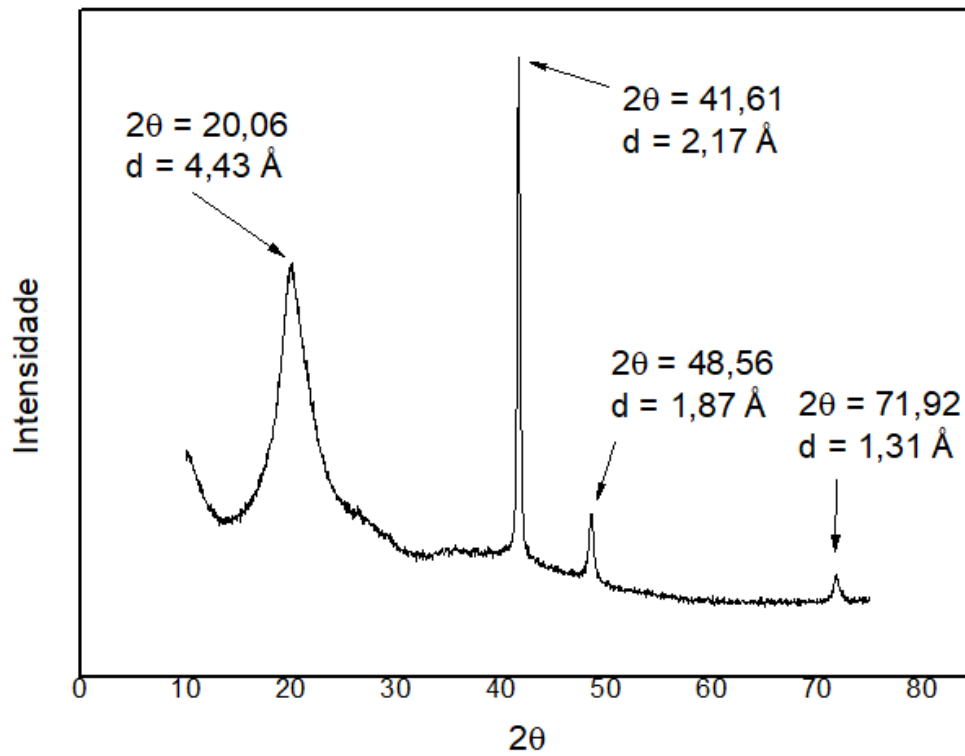


Figura 35 - Difração de Raios-X da quitosana

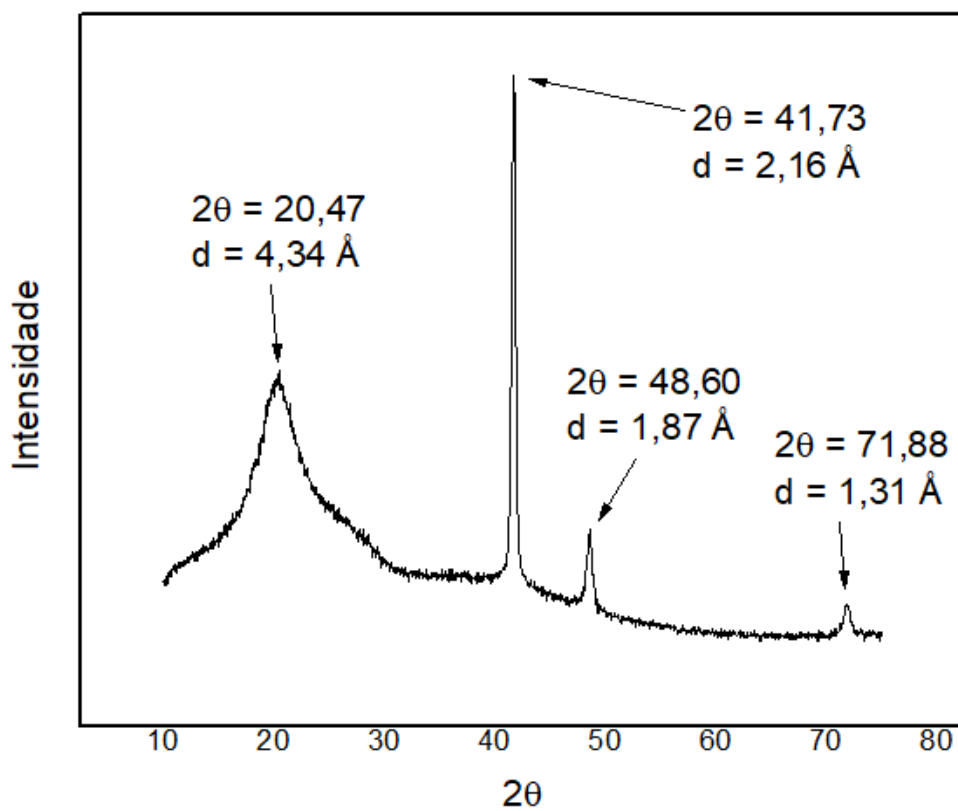


Figura 36 - Difração de Raios-X de Q6E

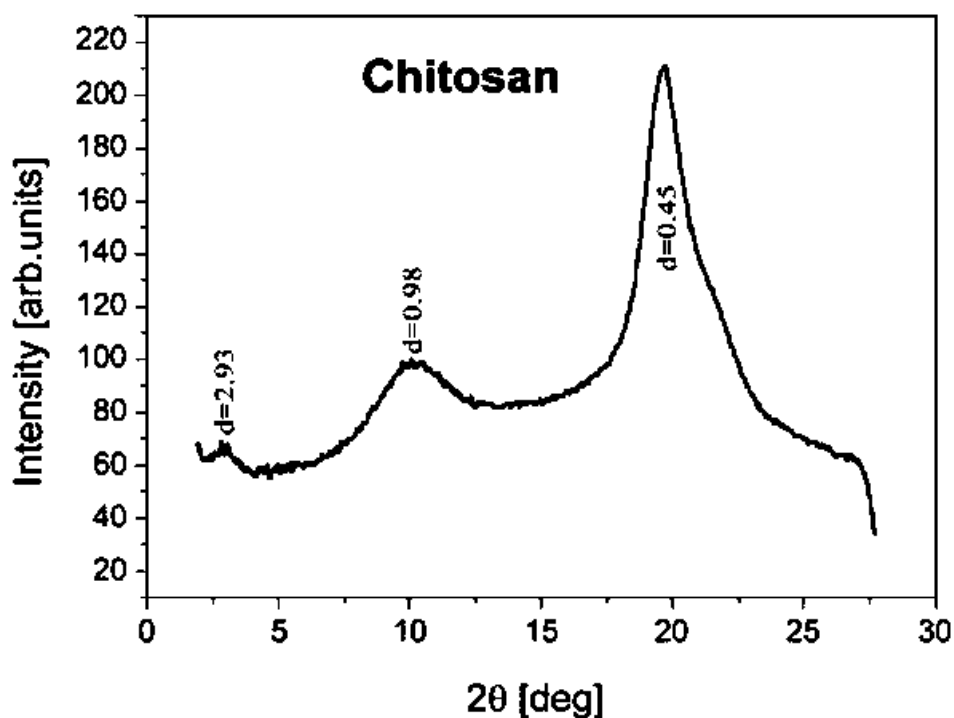


Figura 37 - Difração de Raios-X da quitosana obtido por Kumirska et al. (2010)

O material Q6E, por outro lado, não apresenta o perfil alargado entre $2\theta = 10^\circ$ e $2\theta = 15^\circ$ da quitosana não modificada (Figura 36). O perfil alargado deste material abrange toda a região entre $2\theta = 10^\circ$ e $2\theta = 30^\circ$, com pico em $2\theta = 20,47^\circ$, evidenciando a diminuição da distância entre as cadeias poliméricas do material Q6E. De acordo com Narayanan e Dhamodharan (2015), isso possivelmente é resultado de *crosslinking* entre as camadas de quitosana, tendo vista que o EDTAD é uma molécula que pode reagir através das duas funções anidrido de ácido carboxílico.

4.8. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Conforme Figura 38, o aspecto a olho nu de Q6E após a adsorção dos contaminantes metálicos visivelmente foi alterado, tornando-se azulado quando carregado com Cu^{2+} e marrom quando carregado com Cr(VI) . Quanto ao aspecto microscópico deste material, as imagens de microscopia eletrônica (Figura 39) permitem observar que a quitosana não modificada é um material particulado com aspecto não homogêneo. As partículas se dividem em camadas laminares, algumas são mais planas, enquanto outras apresentam aspecto retorcido. Apesar da falta de uniformidade da superfície, o material não aparenta possuir grande quantidade de poros, senão alguns associados às funções biológicas do crustáceo, o que de acordo com Xue e Wilson

(2016) é consistente com a natureza deste polissacarídeo. O material obtido (Q6E) mantém as características da quitosana no que diz respeito às partículas e camadas (Figura 40).

Ainda foi possível obter dados da distribuição dos metais em estudo quando adsorvidos na superfície do material através da associação do MEV com uma técnica de espectrometria de energia dispersiva (EDS), que demonstram que a distribuição dos metais na superfície de Q6E é homogênea, tanto para o Cu^{2+} (Figura 41) quanto para o Cr(VI) (Figura 42). Os dados obtidos por EDS também permitem a caracterização dos elementos químicos encontrados em concentração aparente e teor percentual.

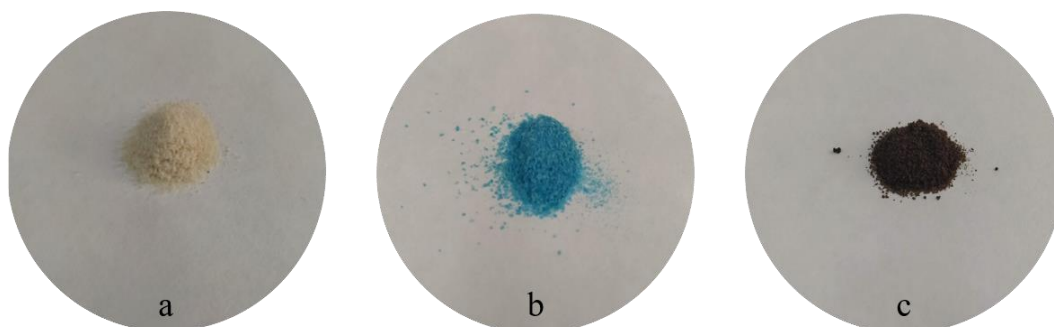


Figura 38 – Aspecto de Q6E: a) não carregado b) carregado com Cu^{2+} c) carregado com Cr(VI)

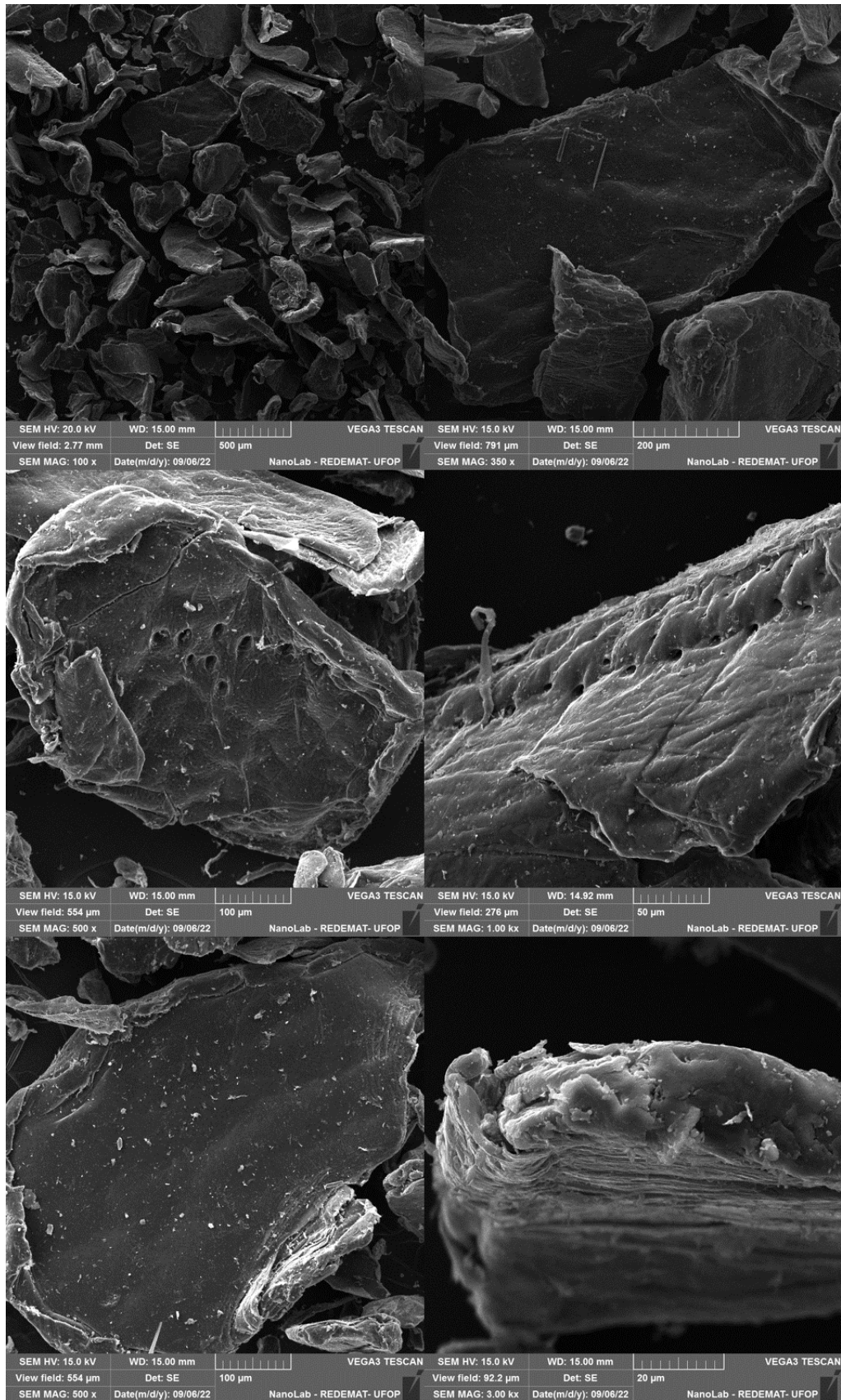


Figura 39 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da quitosana não modificada

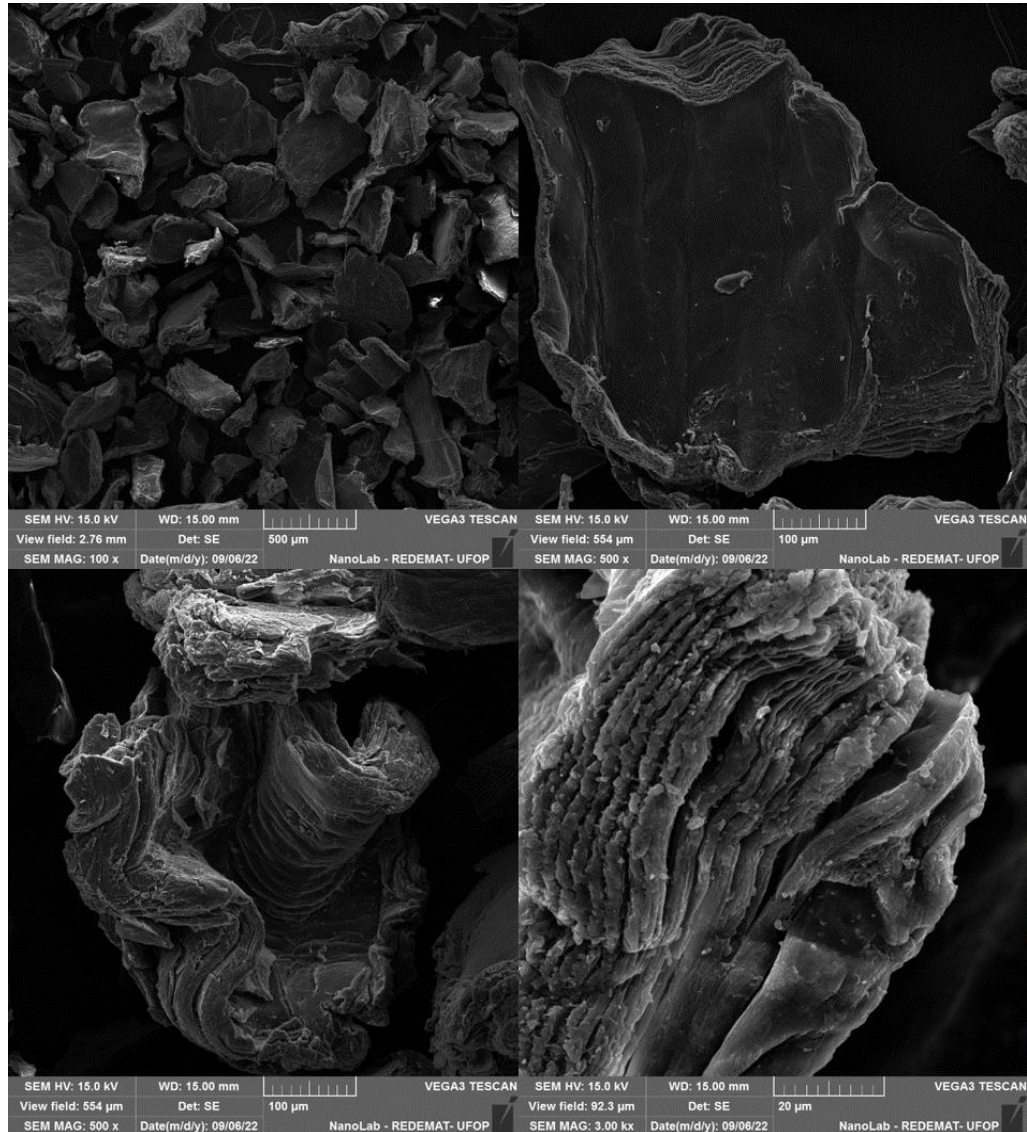


Figura 40 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do material obtido (Q6E)

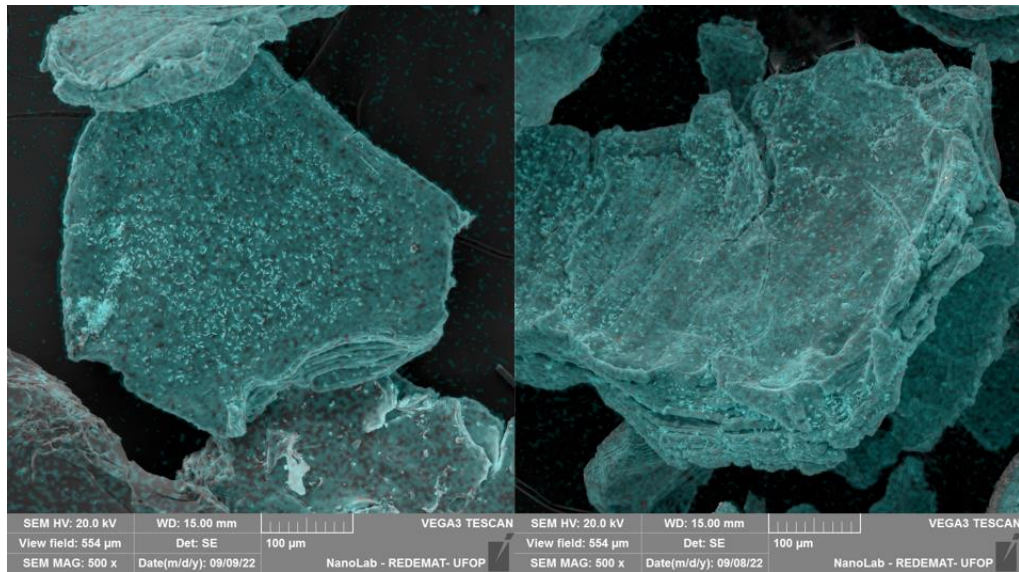


Figura 41 - MEV-EDS da superfície de Q6E carregada com Cu^{2+}

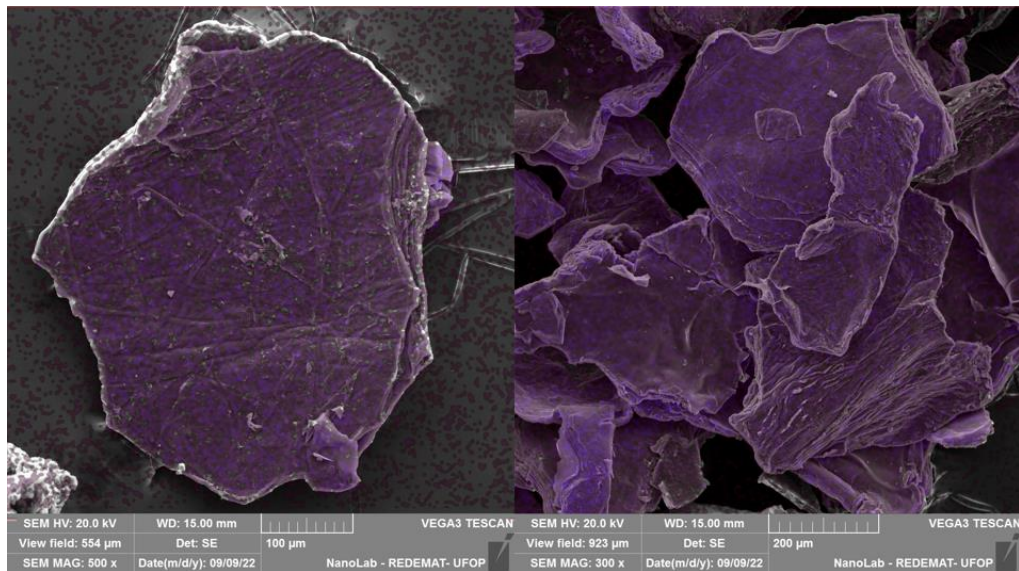


Figura 42 - MEV-EDS da superfície de Q6E carregada com Cr(VI)

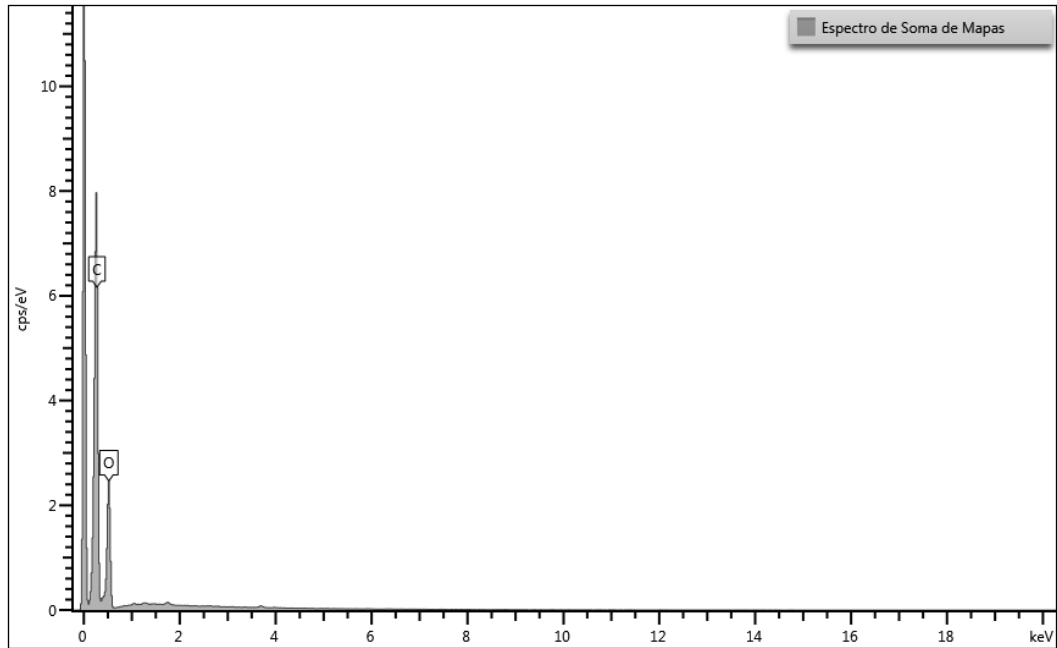


Figura 43 – Espectro de EDS da quitosana não modificada

Elemento	Tipo de linha	Concentração aparente	Wt%
C	Série K	4,15	58,84
O	Série K	3,18	41,16
Total			100,00

Tabela 6 – Dados analíticos obtidos por EDS da quitosana não modificada

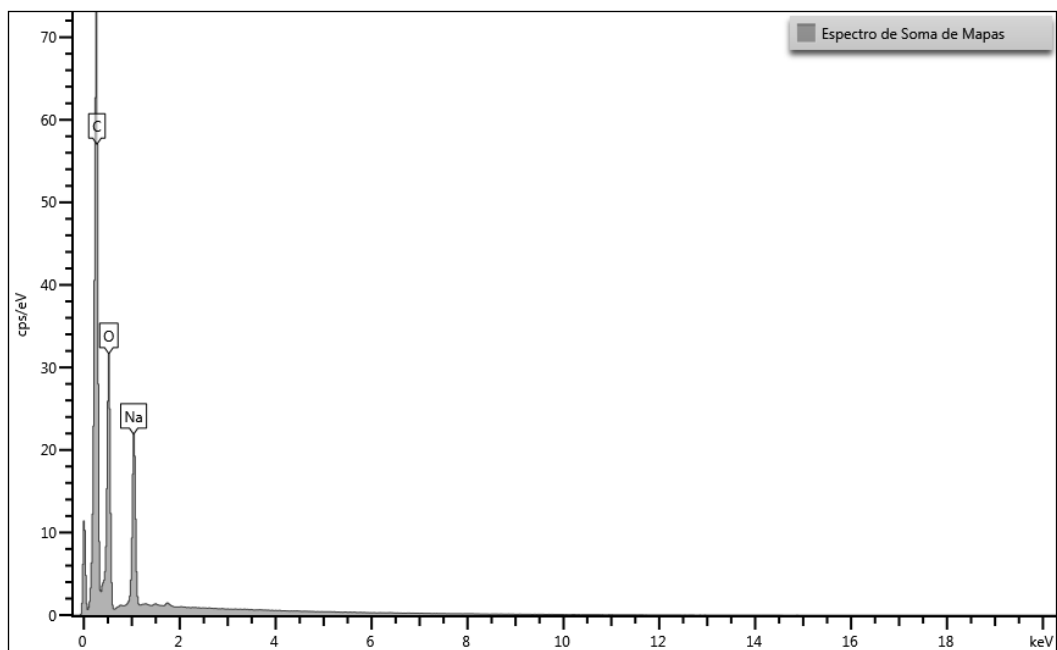


Figura 44 - Espectro de EDS de Q6E

Elemento	Tipo de linha	Concentração aparente	Wt%
C	Série K	38,02	53,18
O	Série K	40,15	37,53
Na	Série K	14,29	9,29
Total			100,00

Tabela 7 - Dados analíticos obtidos por EDS de Q6E

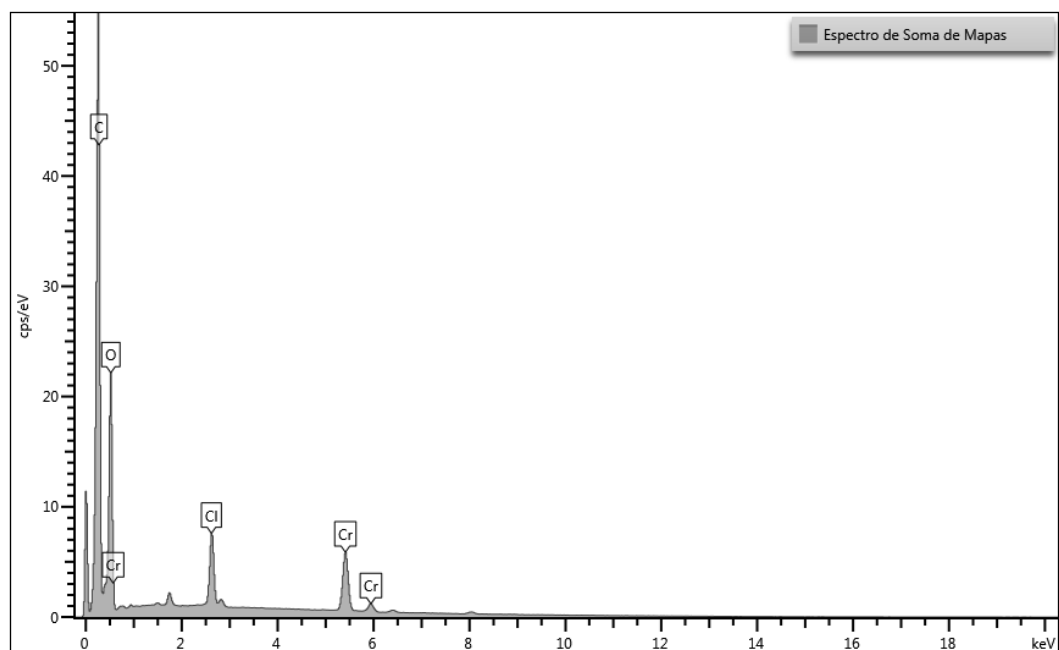


Figura 45 - Espectro de EDS de Q6E carregado com Cr (VI)

Elemento	Tipo de linha	Concentração aparente	Wt%
C	Série K	80,41	55,74
O	Série K	66,42	36,02
Cl	Série K	7,88	2,39
Cr	Série K	16,02	5,85
Total			100,00

Tabela 8 - Dados analíticos obtidos por EDS de Q6E carregado com Cr (VI)

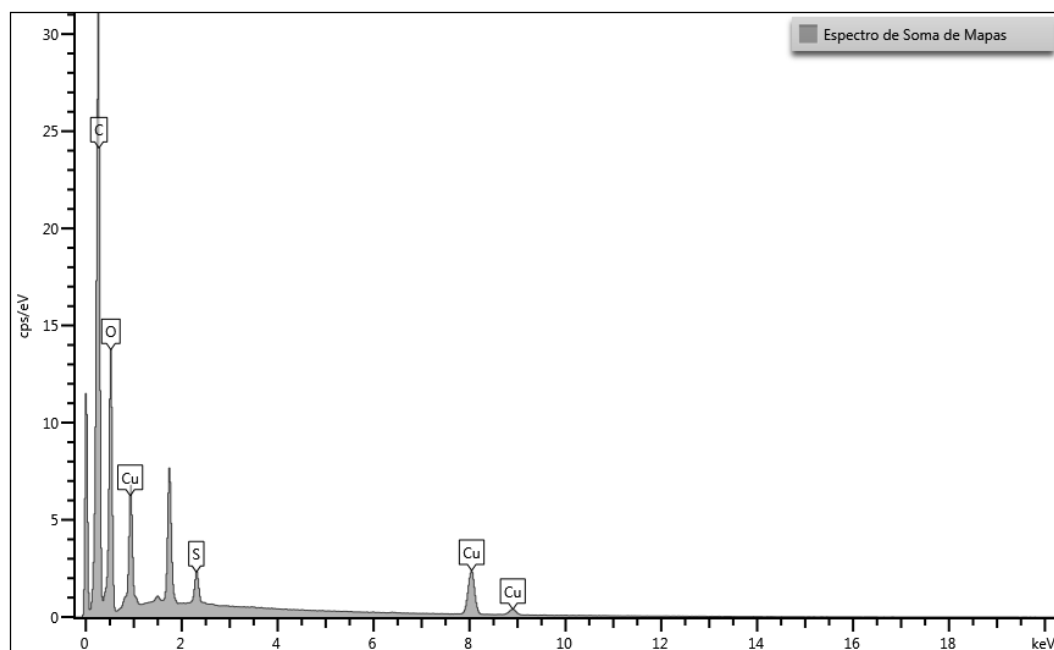


Figura 46 - Espectro de EDS de Q6E carregado com Cu^{2+}

Elemento	Tipo de linha	Concentração aparente	Wt%
C	Série K	46,34	53,60
O	Série K	42,47	34,96
S	Série K	1,84	0,90
Cu	Série K	17,33	10,54
Total			100,00

Tabela 9 - Dados analíticos obtidos por EDS de Q6E carregado com Cu^{2+}

4.9. BET

Observando os resultados dos ensaios de BET da quitosana (Tabela 10) e de Q6E (Tabela 11), percebe-se uma variação dos resultados obtidos para o mesmo material. Isto é porque cada modelo considera diferentes fatores, como homogeneidade ou heterogeneidade, o formato dos poros e as interações do fluido com o material ou não.

No entanto, é possível perceber que, independentemente do método aplicado, houve aumento da área superficial após a introdução do EDTA na cadeia polimérica da quitosana. Também é possível perceber que houve aumento do volume dos microporos, mas há diminuição de seu raio médio, de acordo com o obtido por NLDFT. Isto é condizente com a ideia de *crosslinking* entre as fibras poliméricas sugerida pelos ensaios de RMN e DRX.

Dados de área superficial	
BET multipontos	4,364 m ² /g
Área dos microporos pelo método D-R	4,296 m ² /g
Área superficial cumulativa por NLDFT	1,226 m ² /g
Dados de volume dos poros	
Volume do microporo pelo método D-R	1,527 · 10 ⁻³ cc/g
Volume do microporo pelo método H-K	7,850 · 10 ⁻⁴ cc/g
Volume do microporo pelo método S-F	8,450 · 10 ⁻⁴ cc/g
Volume do microporo pelo método NLDFT	1,527 · 10 ⁻³ cc/g
Dados do tamanho dos poros	
Comprimento de meio poro por método D-R	34,01 Å
Raio do poro pelo método D-A	11,90 Å
Raio do poro pelo método H-K	7,112 Å
Raio do poro pelo método S-F	12,83 Å
Raio do poro por NLDFT	14,48 Å

Tabela 10 - Resultados do ensaio de BET para a quitosana

Dados de área superficial	
BET multipontos	30,39 m ² /g
Área dos microporos pelo método D-R	23,86 m ² /g
Área superficial cumulativa por NLDFT	7,530 m ² /g
Dados de volume dos poros	
Volume do microporo pelo método D-R	8,480 · 10 ⁻³ cc/g
Volume do microporo pelo método H-K	4,839 · 10 ⁻³ cc/g
Volume do microporo pelo método S-F	5,291 · 10 ⁻³ cc/g
Volume do microporo pelo método NLDFT	9,396 · 10 ⁻³ cc/g
Dados do tamanho dos poros	
Comprimento de meio poro por método D-R	33,12 Å
Raio do poro pelo método D-A	14,50 Å
Raio do poro pelo método H-K	9,512 Å
Raio do poro pelo método S-F	18,27 Å
Raio do poro por NLDFT	13,24 Å

Tabela 11 - Resultados do ensaio de BET para Q6E

4.10. Ponto de Carga Zero (PCZ)

Conforme observado na Figura 47, a quitosana não modificada apresenta PCZ = 7,5. Isto significa que em pH inferior a 7,5, a carga líquida da superfície da quitosana é negativa, e quando maior que este valor a carga líquida é positiva. Já para o material Q6E o PCZ = 8,0, conforme Figura 48.

É possível que os patamares observados entre pH 3 e 4, pH 4 e 5 e pH 8 e 9 estejam associados à distribuição das espécies de EDTA, tendo em vista que nestas regiões ocorre a protonação e desprotonação das aminas e dos ácidos carboxílicos de EDTA (Figura 49).

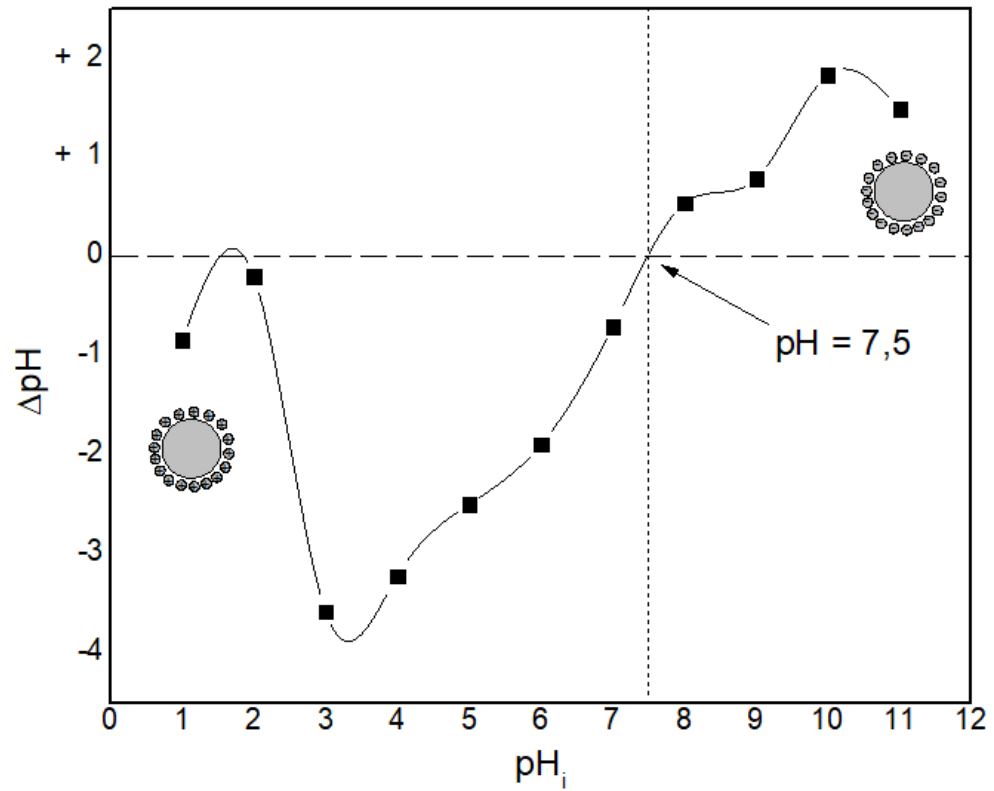


Figura 47 - PCZ da quitosana não modificada

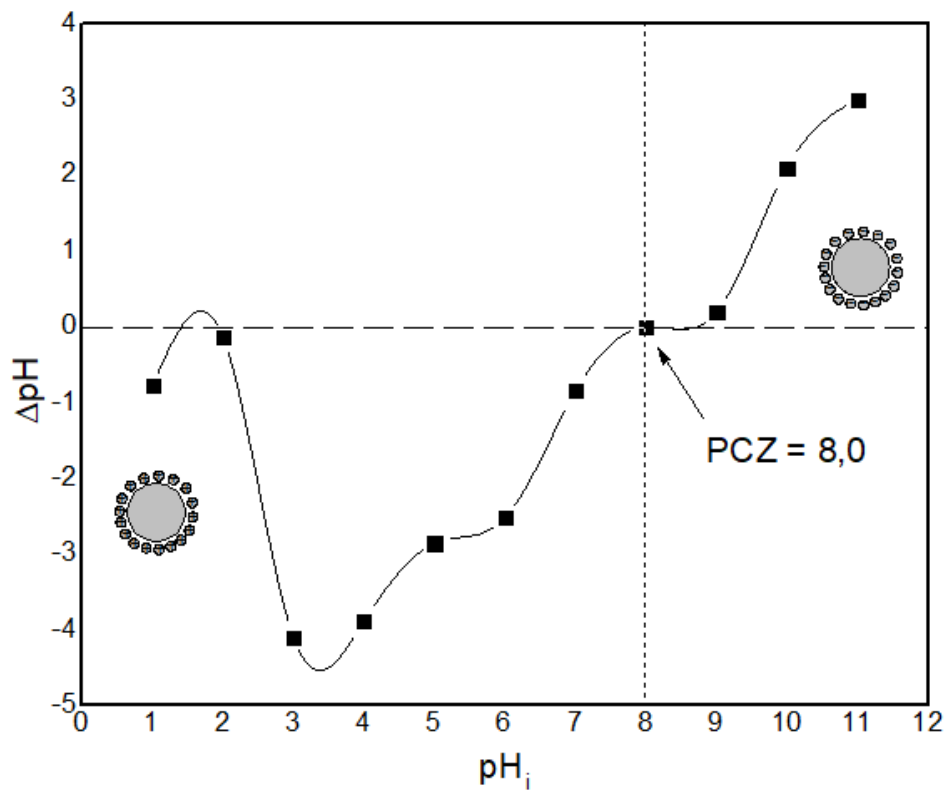


Figura 48 - PCZ de Q6E

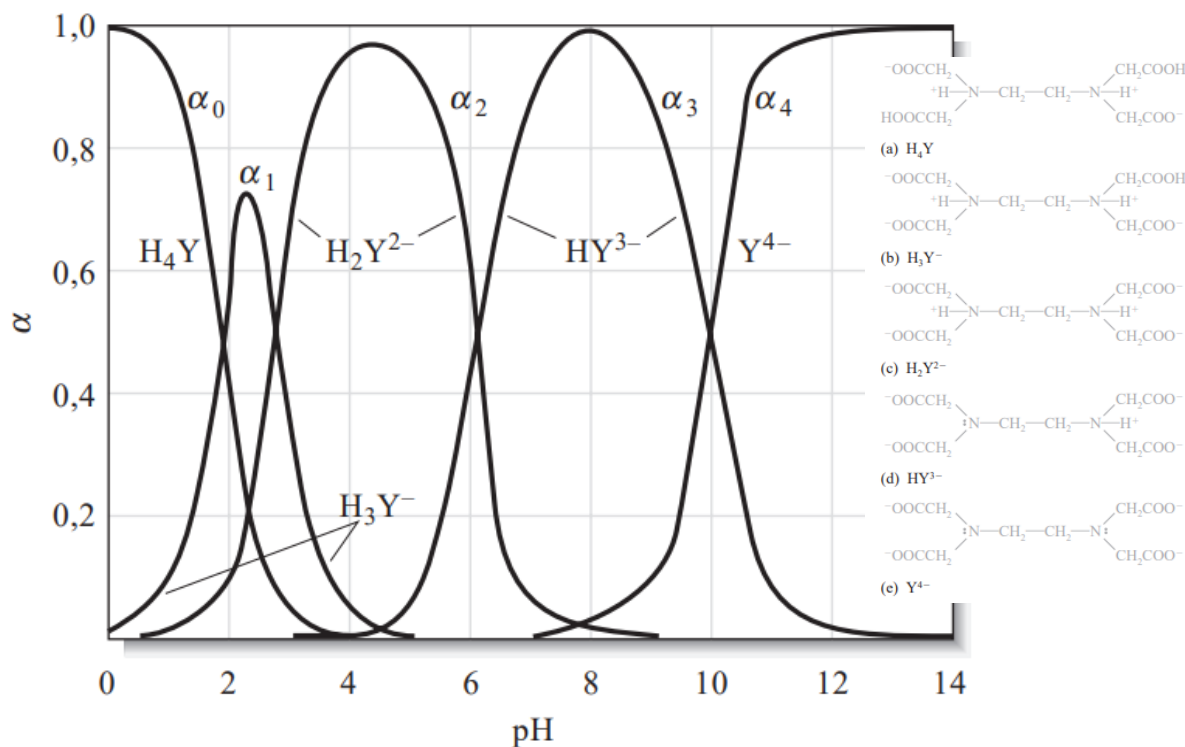


Figura 49 - Distribuição das espécies de EDTA conforme a variação do pH do meio (SKOOG et al., 2005)

4.11. Adsorção

4.11.1. Estudo de pH

Conforme discutido anteriormente, o pH do meio é uma importante variável para a adsorção dos contaminantes, tendo vista que a estabilidade das espécies dos metais e a carga líquida superficial do adsorvente e do metal dependem dele (ZHANG, L.; ZENG; CHENG, 2016b). A introdução do EDTA na quitosana tornou o adsorvente Q6E insolúvel em pHs ácidos, o que é uma característica desejável, pois, como discutido anteriormente, a baixa estabilidade em meios ácidos da quitosana não modificada restringe sua aplicabilidade (ZHANG, L.; ZENG; CHENG, 2016b). A insolubilidade de Q6E provavelmente é decorrente da formação de *crosslinking* inter e intra-molecular (TACHABOONYAKIAT *et al.*, 2010).

Correlacionar a capacidade de adsorção de Q6E conforme o pH do meio permite que se obtenha um valor de pH ótimo. O estudo de pH demonstrou que a capacidade de adsorção de Q6E é dependente do pH, e que o pH ótimo para adsorção de Cr (VI) é em 2,0 (Figura 50), tendo vista que nesta faixa as aminas estão protonadas e favorecem a atração eletrostática do oxianion CrO_4^{2-} . No entanto, em pH inferior a capacidade de adsorção de Cr (VI) diminuiu, ao invés de aumentar, o que provavelmente ocorreu por causa da solubilização do adsorvente Q6E

(DEY *et al.*, 2019). Quando em pH mais elevado, também ocorre a diminuição da capacidade de adsorção de Cr(VI), pois nesta faixa de pH as funções amins da parte do EDTA se protonam e formam sais de amônio. Ainda, a carga líquida do adsorvente Q6E se torna negativa em pHs básicos, levando à repulsão eletrostática do oxiânion de cromo.

Embora ao menos uma das funções ácidos carboxílicos do EDTA tenha formado um éster com a quitosana, não se prevê grandes alterações no comportamento de protonação e desprotonação das demais funções que não se ligaram, já que o ambiente químico das funções ácido carboxílico remanescentes não foi alterado de maneira significativa o suficiente para tal, tendo vista que, conforme Figura 49, mesmo em pH 0 ao menos duas funções ácido carboxílico do EDTA livre já estão desprotonadas. Desta forma, o valor ótimo de pH para adsorção de Cu^{2+} em 5,5 pode ser justificado porque nesta faixa de pH ocorre provável desprotonação de ácidos carboxílicos remanescentes e de uma das amins do EDTA ligado (Figura 49), formando espécies com maior capacidade de complexação de cátions metálicos (SKOOG *et al.*, 2005). Além disso, neste pH parte das amins da quitosana estão na forma desprotonada, o que disponibiliza mais um sítio capaz de adsorver Cu^{2+} (YANEVA *et al.*, 2020).

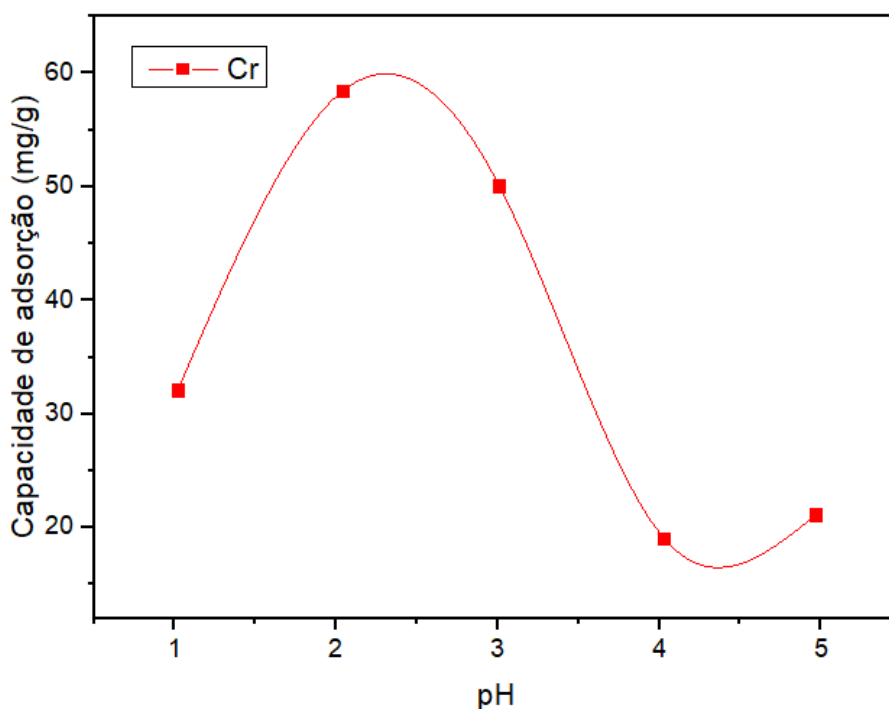


Figura 50 - Gráfico pH x Capacidade de adsorção para adsorção de Cr(VI)

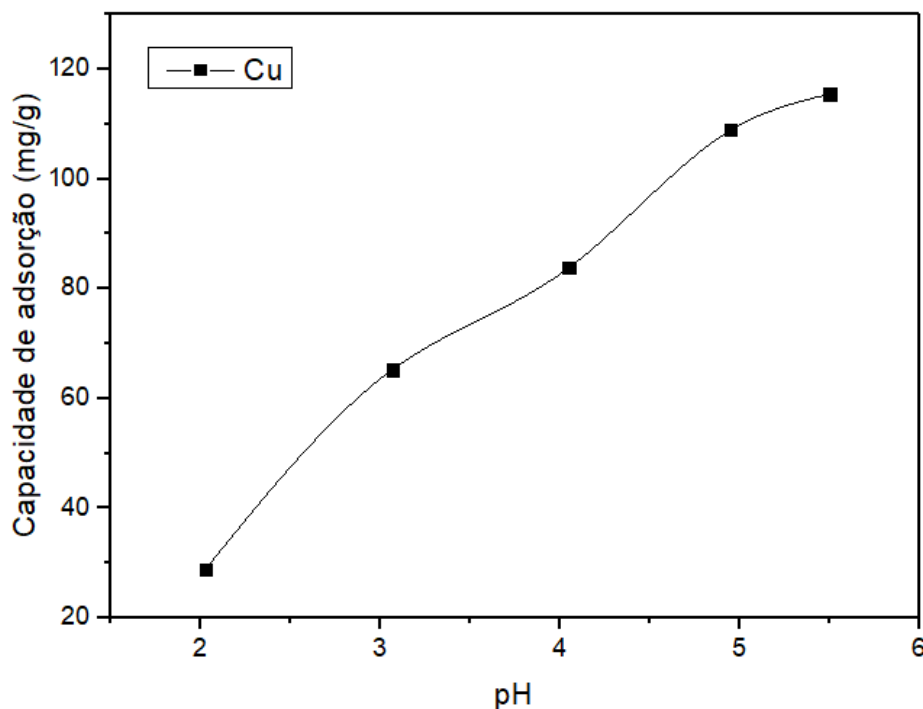


Figura 51 - Gráfico pH x Capacidade de adsorção para adsorção de Cu²⁺

4.11.2. Cinética

A modelagem dos dados experimentais monocomponentes foi feita através de regressão não-linear dos modelos cinéticos de Pseudo-primeira-ordem (PPO) e Pseudosegunda-ordem (PSO) utilizando o software Microcal OriginPro[®] 2018.

Observando o comportamento da adsorção de Cu²⁺ (Figura 52) e de Cr(VI) (Figura 53), demonstrado nos gráficos de q_t em função do tempo, percebe-se o aumento da quantidade de íons adsorvida com o aumento do tempo até o equilíbrio termodinâmico, quando se atinge a capacidade máxima de adsorção. O tempo de equilíbrio para a adsorção de Cu²⁺ e de Cr(VI) por Q6E foi de 600 min.

A Tabela 12 apresenta os parâmetros encontrados para a adsorção de Cu²⁺ e Cr(VI) por Q6E, fornecidos pela regressão aos modelos de Pseudo-Primeira e Pseudo-Segunda-Ordem. O melhor valor de R^2 para o Cr(VI) foi o de Pseudo-Segunda-Ordem, estimado em 0,9362. Por outro lado, os valores de R^2 para o Cu²⁺ tanto para Pseudo-Primeira (0,9882) e Pseudo-Segunda-Ordem (0,9916) são similares. No entanto, o comportamento crescente dos pontos experimentais na região do plateau indica que o modelo de Pseudo-Segunda-Ordem é mais adequado.

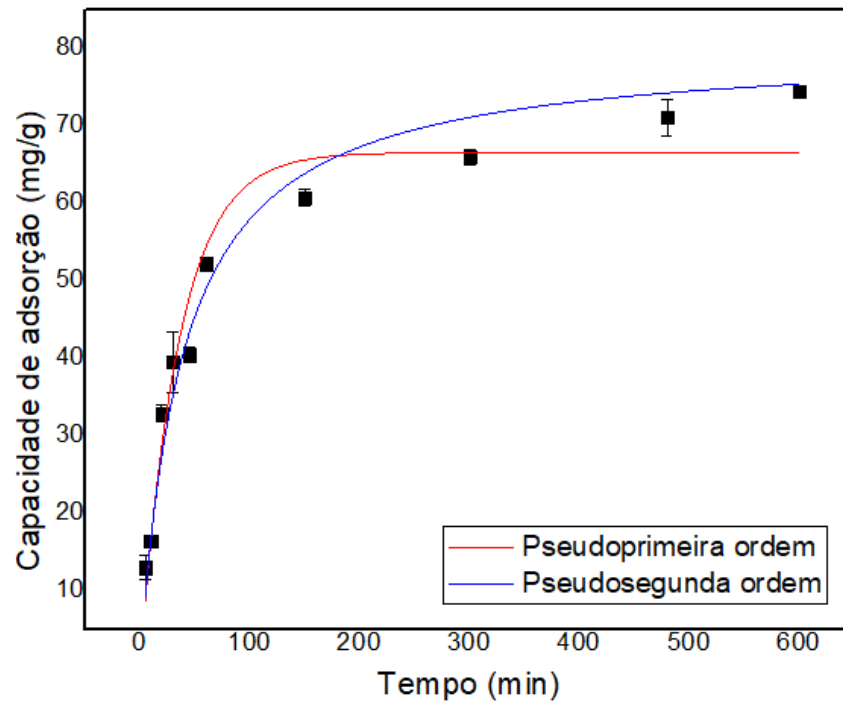


Figura 52 - Cinética de adsorção para o Cu^{2+}

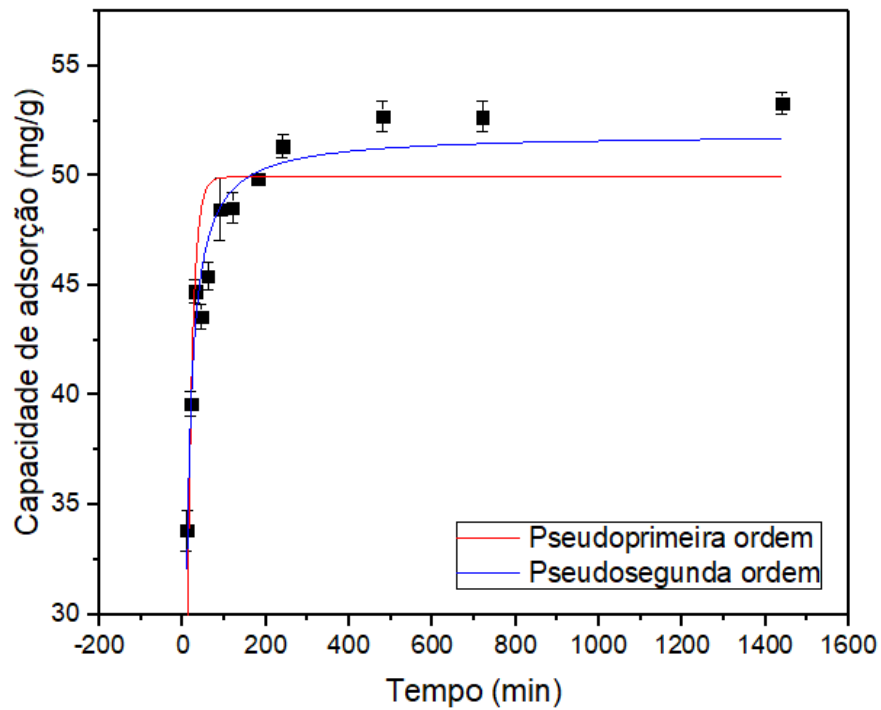


Figura 53 – Cinética de adsorção para o Cr(VI)

Parâmetro	Metal	
	Cu ²⁺	Cr(VI)
t _e (min)	600	600
q _{e, exp} (mg/g)	74,4413	53,2972
<i>Pseudo-primeira ordem</i>		
q _{e, est} (mg/g)	66,5906 ± 2,3882	49,9350 ± 0,7158
k ₂ (g/mg·min)	0,0282 ± 0,0014	0,0795 ± 0,0104
R ²	0,9882	0,6859
RMS	28,7	26,1
<i>Pseudo-segunda ordem</i>		
q _{e, est} (mg/g)	80,2162 ± 2,6616	51,8999 ± 0,4389
k ₂ (g/mg·min)	3,2460·10 ⁻⁴ ± 2,6270·10 ⁻⁵	0,0031 ± 3,5039·10 ⁻⁴
R ²	0,9916	0,9362
RMS	20,5	5,82

Tabela 12 - Parâmetros das curvas de cinética de Q6E para Cu²⁺ e Cr(VI)

O modelo de Pseudo-Segunda-Ordem é normalmente utilizada para descrever a quimissorção envolvendo forças de valência, por meio do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato, como forças covalentes e troca iônica (LOPES et al., 2022). Desta forma, o mecanismo de adsorção do cobre sugerido pelo modelo envolve a troca dois íons de Na⁺ por um íon de Cu²⁺, e a provável forma de interação dos ânions e oxiânions com Q6E seja por atração eletrostática.

4.11.3. Isoterma

A modelagem dos dados experimentais monocomponentes foi feita através de regressão não-linear dos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich utilizando o software Microcal OriginPro[®] 2018

As isotermas de adsorção de Cu²⁺ (Figura 54) e de Cr(VI) (Figura 55) e os parâmetros encontrados (Tabela 13) demonstram que ambas as isotermas são favoráveis e são classificadas por Giles *et al.* (1960) como classe L, subgrupo 2. Como visto anteriormente na revisão bibliográfica, isto significa que a forma inicial da curva de equilíbrio segue a premissa de que quanto mais alta a concentração de soluto maior a capacidade de adsorção até que ocorre uma limitação do número de sítios disponíveis e ocorre uma competição entre as moléculas de soluto

pelos sítios disponíveis. Também indica que não há interações intermoleculares entre as moléculas de soluto, formando um longo *plateau*, representado pela capacidade máxima de adsorção q_m , indicando uma saturação da monocamada de adsorvente (GILES, C. H. *et al.*, 1960).

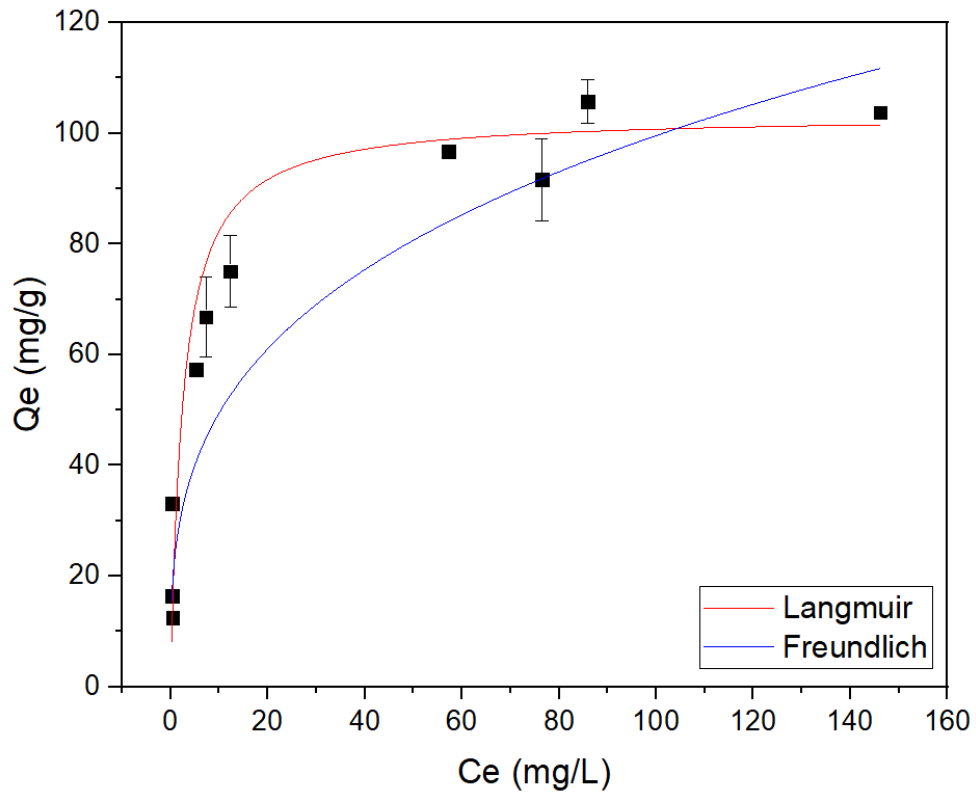


Figura 54 - Isoterma de Langmuir para Cu^{2+} e Cr(VI)

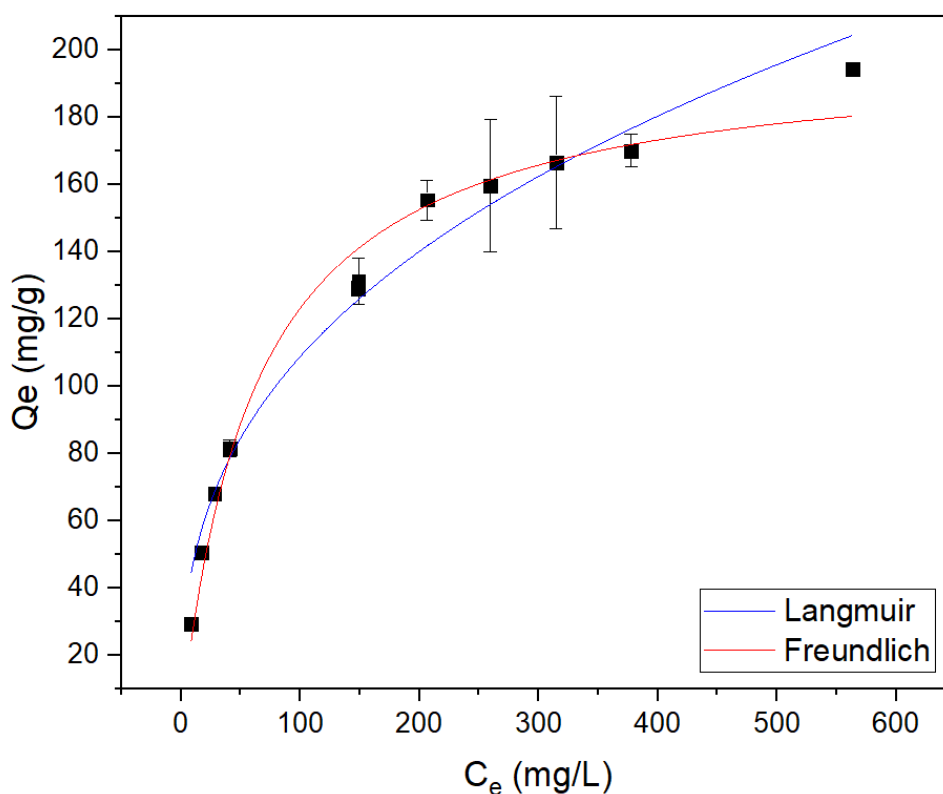


Figura 55 - Isoterma de Freundlich para Cu^{2+} e Cr(VI)

	Parâmetros	Cu^{2+}	Cr(VI)
Dados experimentais	$Q_{\text{max-exp}}$ (mg/g)	105,77	194,34
	t_e (min)	600	600
	I_e (g/L)	0,1462	0,5635
Langmuir	$Q_{\text{max-est}}$ (mg/g)	$103,30 \pm 3,36$	$200,44 \pm 6,87$
	b (L/mg)	$0,3935 \pm 0,0904$	$0,0159 \pm 0,0021$
	R^2	0,9820	0,9817
	RMS	117,8	61,93
Freundlich	K_F [mmol/g (L/mg) $^{1/n}$]	$24,5829 \pm 4,2851$	$20,3026 \pm 2,7369$
	N	$3,2918 \pm 0,4174$	$2,7429 \pm 0,1840$
	R^2	0,9565	0,9773
	RMS	114,0	76,97

Tabela 13 - Parâmetros das curvas de isoterma de Q6E para Cu^{2+} e Cr(VI)

Com base nos valores de R^2 e $Q_{\text{max-exp}}$ (mg/g), a adsorção de Cu^{2+} foi descrita melhor pelo modelo de Langmuir, enquanto a adsorção de Cr(VI) foi descrita melhor pelo modelo de Freundlich.

Os valores de $Q_{\max\text{-exp}}$ e $Q_{\max\text{-est}}$ são muito importantes, pois são a capacidade máxima obtida experimentalmente e uma estimativa da capacidade máxima de adsorção do material, e, portanto, indicadores da eficiência do material na remoção de contaminantes metálicos. Ao se comparar estes valores com os da literatura, expressos na Tabela 2, é possível observar que, dentre os compostos capazes de adsorver cátions e aniões metálicos, os valores obtidos com Q6E são superiores aos obtidos com $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CMBC}$ (54,68 mg/g para Cu^{2+} e 30,14 mg/g para Cr(VI)), mas inferiores aos obtidos com CS-NZVI-CM β -CD CMBC (250 mg/g para Cu^{2+} e 200 mg/g para Cr(VI)). Moreira *et al.* (2018) obteve 165,2 mg/g para Cu^{2+} e 182,0 mg/g para Cr(VI) com o material proposto, e Fujita (2016) não fez testes de adsorção.

Comparando-se também com os materiais da Tabela 2 capazes de adsorver apenas um contaminante, Q6E demonstrou ser superior a 25 dos 41 materiais listados que possuem capacidade de adsorção de Cu^{2+} , ao passo que se mostrou superior a 19 dos 40 materiais listados que possuem capacidade de adsorção de Cr(VI).

Diante destes resultados, é expressivo que o adsorvente Q6E proposto neste estudo possui relevante significância por sua versatilidade na remoção de contaminantes metálicos de meios aquosos.

4.1.1.4. Teste bicomponente

Para o teste de adsorção bicomponente, o pH é uma variável de extrema importância, tendo em vista que a capacidade de adsorção é diretamente relacionada à carga líquida superficial do adsorvente, conforme demonstrado anteriormente. Desta forma, a escolha de um pH intermediário se faz crucial, para que seja possível trabalhar em uma condição que permita o melhor para ambos os metais em estudo. Por isso, o pH 2,75 foi escolhido como intermediário, pois como pode ser observado na Figura 56, é o ponto de interseção das curvas de pH de ambos os materiais. O tempo do experimento foi de 360 minutos, e as concentrações foram de 100 mg/L para o Cu^{2+} e de 500 mg/L para o Cr(VI).

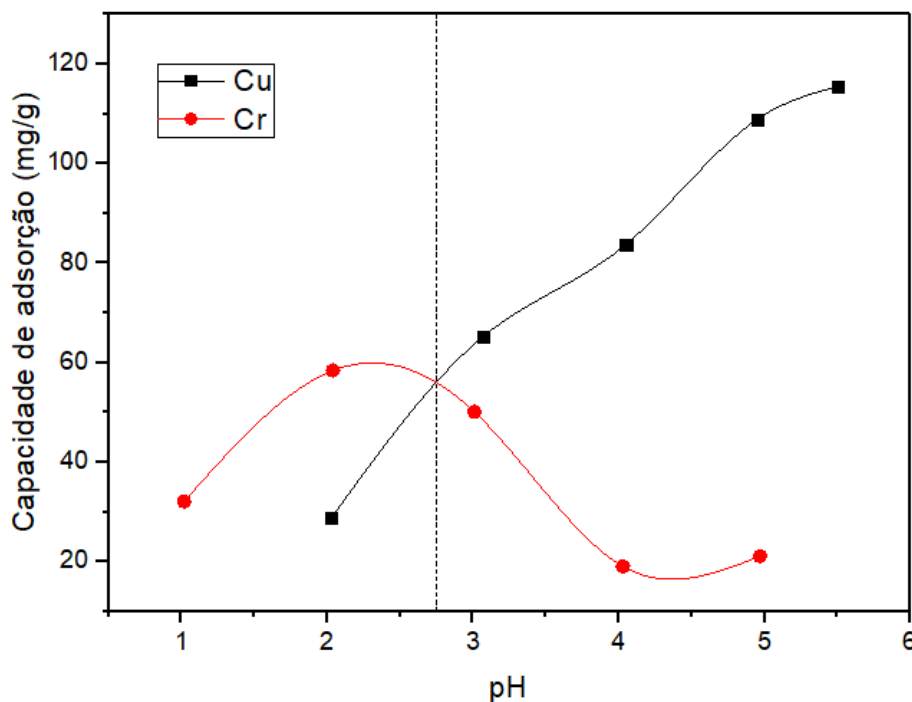


Figura 56 - Determinação do pH intermediário para estudo bicomponente

Os resultados do teste de adsorção bicomponente (Tabela 14) demonstraram que houve uma redução na capacidade de adsorção quando comparado aos experimentos individuais. No entanto, isto já era esperado, tendo em vista que as espécies não estão em suas condições ideais de pH, e que houve competição pelos sítios de adsorção. Ainda assim, quando comparado ao material $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CMBC}$, citado na revisão bibliográfica expressa na Tabela 2, que possui capacidade de adsorção de 54,68 mg/g para Cu^{2+} e 30,14 mg/g para Cr(VI), o material Q6E ainda se mostra com capacidade de adsorção superior. Da mesma forma, se comparado com os materiais que adsorvem apenas um dos contaminantes metálicos, Q6E ainda possui capacidade de adsorção de Cu^{2+} superior a 11 dos 41 materiais encontrados nesta revisão, e capacidade de adsorção de Cr(VI) superior a 17 dos 40 materiais citados.

Capacidade de adsorção	
Cu^{2+} (mg/g)	Cr(VI) (mg/g)
28,14	94,22

Tabela 14 – Capacidade de adsorção de Q6E em teste bicomponente

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente estudo foi possível sintetizar um biomaterial multifuncionalizado, e as diferentes caracterizações realizadas (FTIR, análise elementar e RMN de ^{13}C) demonstraram que o material proposto Q6E foi obtido a partir da quitosana comercial em uma etapa.

O adsorvente Q6E é eficiente para a remoção de Cu^{2+} e Cr(VI) , conforme demonstrado pelas respectivas capacidades de adsorção, de $103,30 \pm 3,36$ mg/g e $200,44 \pm 6,87$ mg/g, respectivamente. Os dados experimentais se adequaram ao modelo cinético de pseudo-segunda-ordem e ao modelo de isoterma de Langmuir para ambos metais.

Este mesmo material adsorve metais em uma ampla faixa de pH e é insolúvel mesmo em valores de pH ácidos, diferentemente da quitosana não modificada, o que representa melhoria nas propriedades químicas.

Em suma, foi possível obter uma quitosana modificada inédita, capaz de remover tanto espécies catiônicas quanto aniônicas, com capacidade de adsorção superior ao da quitosana não modificada e de grande parte dos trabalhos encontrados na literatura.

5. REFERÊNCIAS

- ALEXANDRE, J. R. *et al.* Zinco e ferro: de micronutrientes a contaminantes do solo. *Natureza on line*, v. 10, n. 1, p. 23–28, 2012.
- ASADUZZAMAN, K. *et al.* Heavy metals in human teeth dentine: A bio-indicator of metals exposure and environmental pollution. *Chemosphere*, v. 176, p. 221–230, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.114>>.
- ATSDR. *Toxicological Profile for Chromium*. Atlanta, USA: [s.n.], 2012. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp7.pdf>>.
- ATSDR. *Toxicological Profile for Copper*. Atlanta, USA: [s.n.], 2004. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp132.pdf>>.
- AUNKHAM, A. *et al.* Structural basis for chitin acquisition by marine *Vibrio* species. *Nature Communications*, v. 9, n. 1, p. 1–13, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41467-017-02523-y>>.
- BADAWY, M. E. I. *et al.* Fungicidal and insecticidal activity of O-acyl chitosan derivatives. *Polymer Bulletin*, v. 54, n. 4–5, p. 279–289, 2005.
- BAR-ON, Y. M.; PHILLIPS, R.; MILO, R. The biomass distribution on Earth. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v. 115, n. 25, p. 6506–6511, 2018.
- BARTON, C. *EDTA (Ethylenediaminetetraacetic Acid)*. Third Edit ed. [S.l.]: Elsevier, 2014. v. 2. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00309-2>>.
- BARTON, J. W. Protection of N—H Bonds and NR₃. In: MCOMIE, J. F. W. (Org.). *Protective Groups in Organic Chemistry*. Boston, MA: Springer US, 1973. v. 15. p. 43–93. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-1-4684-7218-9>>.
- BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; REYNEL-ÁVILA, H. E. *Adsorption processes for water treatment and purification*. [S.l.: s.n.], 2017.
- BRITO, F. *et al.* Equilibria of chromate(VI) species in acid medium and ab initio studies of these species. *Polyhedron*, v. 16, n. 21, p. 3835–3846, 1997.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1 fev. 1938. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01269a023>>.
- ÇEÇEN, F.; AKTAŞ, Ö. *Fundamentals of Adsorption onto Activated Carbon in Water and Wastewater Treatment*. [S.l.: s.n.], 2011.

- CHASSARY, P.; VINCENT, T.; GUIBAL, E. Metal anion sorption on chitosan and derivative materials: A strategy for polymer modification and optimum use. *Reactive and Functional Polymers*, v. 60, n. 1–3, p. 137–149, 2004.
- CHIN, J. F. *et al.* Recent development of magnetic biochar crosslinked chitosan on heavy metal removal from wastewater – Modification, application and mechanism. *Chemosphere*, v. 291, n. P3, p. 133035, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133035>>.
- DE LIMA MORAES, D. S.; JORDÃO, B. Q. Water resources deterioration and its impact on human health. *Revista de Saude Publica*, v. 36, n. 3, p. 370–374, 2002.
- DENG, Y.-Y. *et al.* Adsorption of Cr(VI) from Aqueous Solution by Ethylenediaminetetraacetic Acid-Chitosan-Modified Metal-Organic Framework. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 20, n. 3, p. 1660–1669, 2019.
- DERKANI, M. H. *et al.* Mechanisms of surface charge modification of carbonates in aqueous electrolyte solutions. *Colloids and Interfaces*, v. 3, n. 4, 2019.
- DEY, S. *et al.* pH-Triggered Interfacial Interaction of Kaolinite/Chitosan Nanocomposites with Anionic Azo Dye. *Journal of Composites Science*, v. 3, n. 2, p. 39, 8 abr. 2019. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2504-477X/3/2/39>>.
- DIMA, J. B.; SEQUEIROS, C.; ZARITZKY, N. Chitosan from Marine Crustaceans: Production, Characterization and Applications. *Biological Activities and Application of Marine Polysaccharides*. [S.l.]: InTech, 2017. p. 13.
- DRISKO, J. A. *Chelation Therapy*. Fourth Edi ed. [S.l.]: Elsevier Inc., 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-323-35868-2.00107-9>>.
- DUARTE-NETO, J. F. *et al.* Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão. *Revista eletrônica de materiais e processos*, v. 9, p. 51–59, 2014. Disponível em: <<http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/view/429/308>>.
- DUTTA, P. K.; DUTA, J.; TRIPATHI, V. S. Chitin and Chitosan: Chemistry, properties and applications. *Journal of Scientific and Industrial Research*, v. 63, n. 1, p. 20–31, 2004.
- EBADI, A.; SOLTAN MOHAMMADZADEH, J. S.; KHUDIEV, A. What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption? *Adsorption*, v. 15, n. 1, p. 65–73, 2009.
- ENDERS, A. A. *et al.* Functional Group Identification for FTIR Spectra Using Image-Based Machine Learning Models. *Analytical Chemistry*, v. 93, n. 28, p. 9711–9718, 2021.
- FAROOQ, U. *et al.* Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents - A review of the recent literature. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 14, p. 5043–5053, 2010. Disponível

em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.030>>.

FERREIRA-LEITAO, V. *et al.* Biomass residues in Brazil: Availability and potential uses. *Waste and Biomass Valorization*, v. 1, n. 1, p. 65–76, 2010.

FERREIRA, G. M. D. *et al.* Adsorption of red azo dyes on multi-walled carbon nanotubes and activated carbon: A thermodynamic study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 529, n. June, p. 531–540, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.06.021>>.

FREUNDLICH, H. Über die Adsorption in Lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, v. 57U, n. 1, p. 385–470, 1907.

FUJITA, S.; SAKAIRI, N. Water soluble EDTA-linked chitosan as a zwitterionic flocculant for pH sensitive removal of Cu(II) ion. *RSC Advances*, v. 6, n. 13, p. 10385–10392, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C5RA24175H>>.

GHOSAL, P. S.; GUPTA, A. K. Determination of thermodynamic parameters from Langmuir isotherm constant-revisited. *Journal of Molecular Liquids*, v. 225, p. 137–146, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.11.058>>.

GILES, C. H. *et al.* 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, v. 846, p. 3973, 1960. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=jr9600003973>>.

GILES, CHARLES H.; SMITH, D. A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. *Department of Mathematics, University of Strathdyde, Glasgow G1, Scotland*, v. 47, n. 3, p. 755–765, 1973.

GUIBAL, E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: A review. *Separation and Purification Technology*, v. 38, n. 1, p. 43–74, 2004.

GUNATILAKE, S. K. Methods of Removing Heavy Metals from Industrial Wastewater. *Journal of Multidisciplinary Engineering Science Studies*, v. 1, n. 1, p. 12–18, 2015.

HE, X. *et al.* The production of fully deacetylated chitosan by compression method. *Egyptian Journal of Aquatic Research*, v. 42, n. 1, p. 75–81, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ejar.2015.09.003>>.

HEFNI, H. H. H. *et al.* Esterification of chitosan with L-alanine and a study on their effect in removing the heavy metals and total organic carbon (TOC) from wastewater. *Pure and Applied Chemistry*, v. 88, n. 6, p. 595–604, 2016.

- HUA, C. *et al.* Removal of chromium (VI) from aqueous solutions using quaternized chitosan microspheres. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 25, n. 2, p. 153–158, 2017.
- HUA, W. *et al.* Batch affinity adsorption of His-tagged proteins with EDTA-based chitosan. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 100, n. 2, p. 879–891, 2016.
- KATHERESAN, V.; KANSEDO, J.; LAU, S. Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, n. 4, p. 4676–4697, 2018.
- KIM, S. K. *Chitin, chitosan, oligosaccharides and their derivatives: Biological activities and applications*. [S.l: s.n.], 2010.
- KUMIRSKA, J. *et al.* Application of spectroscopic methods for structural analysis of chitin and chitosan. *Marine Drugs*, v. 8, n. 5, p. 1567–1636, 2010.
- LIMA, V. F.; MERÇON, F. Metais Pesados no Ensino de Química. *Química Nova na Escola*, v. 33, p. 7, 2011. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc33_4/199-CCD-7510.pdf>.
- LIU, S. Cooperative adsorption on solid surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 450, p. 224–238, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2015.03.013>>.
- MACOSSAYL, J.; NAKAMATSU, J.; SILVA, R. DA. Biopolímeros: Quitina y Quitosana. *Revista de Química*, v. XII, p. 43–52, 1998.
- MANZOOR, K. *et al.* Synthesis, Characterization, Kinetics, and Thermodynamics of EDTA-Modified Chitosan-Carboxymethyl Cellulose as Cu(II) Ion Adsorbent. *ACS Omega*, v. 4, n. 17, p. 17425–17437, 2019.
- MATHUR, N. K.; NARANG, C. K. Chitin and chitosan, versatile polysaccharides from marine animals. *Journal of Chemical Education*, v. 67, n. 11, p. 938, 1990. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed067p938>>.
- MERZENDORFER, H.; ZIMOCH, L. Chitin metabolism in insects: Structure, function and regulation of chitin synthases and chitinases. *Journal of Experimental Biology*, v. 206, n. 24, p. 4393–4412, 2003.
- MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. *Plano Nacional de Energia 2030: Geração termelétrica - Biomassa*. Brasília: [s.n.], 2007. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/PNE/20080512_8.pdf>.
- MIRANDA CASTRO, S. P.; LIZARRAGA PAULI, E. G. Is Chitosan a New Panacea? Areas of Application. *The Complex World of Polysaccharides*, p. 3–46, 2012.

- MIRETZKY, P.; CIRELLI, A. F. Hg(II) removal from water by chitosan and chitosan derivatives: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 167, n. 1–3, p. 10–23, 2009.
- MOREIRA, A. L. DA S. L. *et al.* Bifunctionalized chitosan: A versatile adsorbent for removal of Cu(II) and Cr(VI) from aqueous solution. *Carbohydrate Polymers*, v. 201, n. May, p. 218–227, dez. 2018. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861718309536>>.
- NARAYANAN, A.; DHAMODHARAN, R. Super water-absorbing new material from chitosan, EDTA and urea. *Carbohydrate Polymers*, v. 134, n. August, p. 337–343, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.08.010>>.
- NASCIMENTO, R. F. *et al.* *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. [S.l: s.n.], 2014.
- NICOMEL, N. R. *et al.* Technologies for arsenic removal from water: Current status and future perspectives. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v. 13, n. 1, p. 1–24, 2015.
- OBUSENG, V.; NAREETSILE, F.; KWAAMBWA, H. M. A study of the removal of heavy metals from aqueous solutions by Moringa oleifera seeds and amine-based ligand 1,4-bis[N,N-bis(2-picoyl)amino]butane. *Analytica Chimica Acta*, v. 730, n. June, p. 87–92, 2012.
- OTTØY, M. H.; VÅRUM, K. M.; SMIDSRØD, O. Compositional heterogeneity of heterogeneously deacetylated chitosans. *Carbohydrate Polymers*, v. 29, n. 1, p. 17–24, 1996.
- OVIEDO, C.; RODRÍGUEZ, J. EDTA: The chelating agent under environmental scrutiny. *Quimica Nova*, v. 26, n. 6, p. 901–905, 2003.
- PAWAR, V.; DHANKA, M.; SRIVASTAVA, R. Cefuroxime conjugated chitosan hydrogel for treatment of wound infections. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 173, n. June 2018, p. 776–787, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.10.034>>.
- POKHREL, S.; YADAV, P. N.; ADHIKARI, R. Applications of Chitin and Chitosan in Industry and Medical Science: A Review. *Nepal Journal of Science and Technology*, v. 16, n. 1, p. 99–104, 18 jan. 2016. Disponível em: <<https://www.nepjol.info/index.php/NJST/article/view/14363>>.
- POWELL, K. J. *et al.* Chemical speciation of environmentally significant metals with inorganic ligands. PART 2: The Cu²⁺-OH⁻, Cl⁻, CO³⁻, SO⁴⁻, and PO⁴⁻ systems (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 79, n. 5, p. 895–950, 2007.
- QIN, C. *et al.* Water-solubility of chitosan and its antimicrobial activity. *Carbohydrate*

Polymers, v. 63, n. 3, p. 367–374, 2006.

QIU, Y.; DAWID, A.; SIWY, Z. S. Experimental Investigation of Dynamic Deprotonation/Protonation of Highly Charged Particles. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 121, n. 11, p. 6255–6263, 2017.

RAMOS, F.; COSTA, J. Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. *Revista Panamericana de Salud Publica*, v. 15, n. 2, p. 119–129, 2004. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rpsp/v15n2/20821.pdf>>.

RAVI KUMAR, M. N. . A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and Functional Polymers*, v. 46, n. 1, p. 1–27, nov. 2000. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1381514800000389>>.

REDLICH, O.; PETERSON, D. L. A Useful Adsorption Isotherm. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 63, n. 6, p. 1024–1024, 1 jun. 1959. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j150576a611>>.

REN, Y. *et al.* Magnetic EDTA-modified chitosan/SiO₂/Fe₃O₄ adsorbent: Preparation, characterization, and application in heavy metal adsorption. *Chemical Engineering Journal*, v. 226, p. 300–311, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.059>>.

REPO, E. *et al.* Adsorption of Co(II) and Ni(II) by EDTA- and/or DTPA-modified chitosan: Kinetic and equilibrium modeling. *Chemical Engineering Journal*, v. 161, n. 1–2, p. 73–82, 2010.

SABER-SAMANDARI, S.; YILMAZ, O.; YILMAZ, E. Photoinduced graft copolymerization onto chitosan under heterogeneous conditions. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, v. 49, n. 7, p. 591–598, 2012.

SABU, T. *et al.* *Natural Polymers, Biopolymers, Biomaterials, and Their Composites, Blends, and IPNs*. [S.l: s.n.], 2012. v. 2.

SAHEED, I. O.; OH, W. DA; SUAHI, F. B. M. Chitosan modifications for adsorption of pollutants – A review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 408, n. April 2020, 2021.

SALEHI, E.; DARAEI, P.; ARABI SHAMSABADI, A. A review on chitosan-based adsorptive membranes. *Carbohydrate Polymers*, v. 152, p. 419–432, 2016a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.07.033>>.

SALEHI, E.; DARAEI, P.; ARABI SHAMSABADI, A. A review on chitosan-based adsorptive membranes. *Carbohydrate Polymers*, v. 152, p. 419–432, 2016b.

ŠANTIĆ, Ž. *et al.* Higher Mortality Risk of Lungs Carcinoma in Vineyard Sprayers. *Bosnian*

- Journal of Basic Medical Sciences*, v. 5, n. 2, p. 65–69, 20 maio 2005. Disponível em: <<https://www.bjbms.org/ojs/index.php/bjbms/article/view/3287>>.
- SASHIWA, H.; SHIGEMASA, Y.; ROY, R. Dissolution of chitosan in dimethyl sulfoxide by salt formation. *Chemistry Letters*, n. 6, p. 596–597, 2000.
- SCHELHAAS, M.; WALDMANN, H. Protecting Group Strategies in Organic Synthesis. *Angewandte Chemie (International Edition in English)*, v. 35, n. 18, p. 2056–2083, 1996.
- SELVI, A. *et al.* Integrated remediation processes toward heavy metal removal/recovery from various environments-A review. *Frontiers in Environmental Science*, v. 7, n. May, 2019.
- SILVA, W. R.; SILVA, M. R.; PIRES, T. B. O Uso Sustentável E a Qualidade Da Água Na Produção Animal. *Revista Eletrônica Nutritime*, v. 11, n. 05, p. 3617–3636, 2014.
- SINGH, J.; SINGH, P.; SINGH, A. Fluoride ions vs removal technologies: A study. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 9, n. 6, p. 815–824, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.06.005>>.
- SINGH, K.; RENU, N. A.; AGARWAL, M. Methodologies for removal of heavy metal ions from wastewater: an overview. *Interdisciplinary Environmental Review*, v. 18, n. 2, p. 124, 2017.
- SKOOG, D. A. *et al.* *Fundamentos de Química Analítica*. 8. ed. [S.l.]: Cengage learning, 2005.
- SOBAHI, T. R. A.; ABDELAAL, M. Y.; MAKKI, M. S. I. Chemical modification of Chitosan for metal ion removal. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 7, n. 5, p. 741–746, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.12.011>>.
- SOBAHI, T. R.; MAKKI, M. S. I.; ABDELAAL, M. Y. Carrier-mediated blends of Chitosan with polyvinyl chloride for different applications. *Journal of Saudi Chemical Society*, v. 17, n. 2, p. 245–250, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jscs.2011.03.015>>.
- SPARKS, D. L. *Environmental Soil Chemistry*. [S.l.]: Elsevier, 2003. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780126564464X50002>>.
- SUBRAMANI, S. E.; THINAKARAN, N. Isotherm, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption behaviour of textile dyes onto chitosan. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 106, p. 1–10, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2016.11.024>>.
- TACHABOONYAKIAT, W. *et al.* Elimination of inter- and intramolecular crosslinks of phosphorylated chitosan by sodium salt formation. *Polymer Journal*, v. 42, n. 2, p. 148–156, 2010.

- TAUBNER, T.; MAROUNEK, M.; SYNYTSYA, A. Preparation and characterization of hydrophobic and hydrophilic amidated derivatives of carboxymethyl chitosan and carboxymethyl β -glucan. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 163, p. 1433–1443, 2020.
- THOMAS, S. *et al.* *Natural polymers, biopolymers, biomaterials, and their composites, blends and IPNs*. [S.l: s.n.], 2012.
- TOKLU, E. Biomass energy potential and utilization in Turkey. *Renewable Energy*, v. 107, p. 235–244, 2017.
- URAGAMI, T.; TOKURA, S. *Material Science of Chitin and Chitosan*. Tokyo: Springer Berlin Heidelberg, 2006. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/3-540-37691-7>>.
- VOLOSHIN, R. A. *et al.* Review: Biofuel production from plant and algal biomass. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, n. 39, p. 17257–17273, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.084>>.
- WANG, J.; CHEN, C. Chitosan-based biosorbents: Modification and application for biosorption of heavy metals and radionuclides. *Bioresource Technology*, v. 160, p. 129–141, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.110>>.
- WANG, W. *et al.* Chitosan derivatives and their application in biomedicine. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 21, n. 2, 2020.
- WATER POLLUTION. In: NATHANSON, Jerry A.; In: CURLEY, Robert. *Encyclopædia Britannica, Inc.* [S.l: s.n.], 2018. Disponível em: <britannica.com/science/water-pollution>.
- WU, Q. *et al.* Contamination, toxicity and speciation of heavy metals in an industrialized urban river: Implications for the dispersal of heavy metals. *Marine Pollution Bulletin*, v. 104, n. 1–2, p. 153–161, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.01.043>>.
- WU, T. *et al.* Chitin and chitosan-value-added products from mushroom waste. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 52, n. 26, p. 7905–7910, 2004.
- XUE, C.; WILSON, L. D. Kinetic study on urea uptake with chitosan based sorbent materials. *Carbohydrate Polymers*, v. 135, p. 180–186, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.08.090>>.
- YANEVA, Z. *et al.* The 21st century revival of chitosan in service to bio-organic chemistry. *Biotechnology and Biotechnological Equipment*, v. 34, n. 1, p. 221–237, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/13102818.2020.1731333>>.
- ZHANG, L.; ZENG, Y.; CHENG, Z. Removal of heavy metal ions using chitosan and modi fi

ed chitosan : A review. *Journal of Molecular Liquids*, v. 214, p. 175–191, 2016a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2015.12.013>>.

ZHANG, L.; ZENG, Y.; CHENG, Z. Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review. *Journal of Molecular Liquids*, v. 214, p. 175–191, 2016b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2015.12.013>>.

ZHANG, Y. *et al.* Preparation of half-deacetylated chitosan by forced penetration and its properties. *Carbohydrate Polymers*, v. 65, n. 3, p. 229–234, 2006.

ZHAO, D. *et al.* Biomedical applications of chitosan and its derivative nanoparticles. *Polymers*, v. 10, n. 4, 2018.

APÊNDICE A

Estudo em função do pH - Relação dos valores de pH para os íons estudados, concentração inicial (C_i) e tempo de contato

Material	Íon	Valores de pH	C_i (mg/L)	Tempo de contato (min)
Q6E	Cu^{2+}	2,0 ; 3,0; 4,0; 5,0; 5,5	80	360
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0;	40	360

Estudo Cinético – Relação dos íons estudados para cada material, tempos de contato e concentração inicial (C_i)

Material	Íon	Tempo de contato (min)	C_i (mg/L)
Q6E	Cu^{2+}	5, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 240, 300, 480, 600	80
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 480, 720, 900, 1140, 1440	40

Isoterma - Relação dos íons estudados para cada material e valores de concentração inicial (Ci)

Material	Íon	C _i (mg/L)
Q6E	Cu ²⁺	2,921
		3,606
		6,810
		16,635
		20,610
		27,360
		81,600
		94,800
		107,100
	163,750	
	Cr ₂ O ₇ ²⁻	14,365
		27,348
		41,713
		141,989
		174,033
175,138		
237,569		
291,436		
348,066		
411,602		
602,210		