



# UFAL

INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

**SÍNTESE DE BIOADSORVENTE DERIVADO DA QUITOSANA E APLICAÇÃO NA  
PRÉ-CONCENTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE ÍONS COBRE(II) EM ÁLCOOL  
ETÍLICO COMBUSTÍVEL POR ESPECTROFOTOMETRIA**

ARLAN DE ASSIS GONSALVES

Maceió – AL  
2012

**Universidade Federal de Alagoas**

Campus A. C. Simões

Tabuleiro do Martins

57072-970 - Maceió-AL



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS**

**INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA**



**ARLAN DE ASSIS GONSALVES**

**SÍNTESE DE BIOADSORVENTE DERIVADO DA QUITOSANA E APLICAÇÃO  
NA PRÉ-CONCENTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE ÍONS COBRE(II) EM  
ÁLCOOL ETÍLICO COMBUSTÍVEL POR ESPECTROFOTOMETRIA**

MACEIÓ – AL

2012

**ARLAN DE ASSIS GONSALVES**

**SÍNTESE DE BIOADSORVENTE DERIVADO DA QUITOSANA E APLICAÇÃO  
NA PRÉ-CONCENTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE ÍONS COBRE(II) EM  
ÁLCOOL ETÍLICO COMBUSTÍVEL POR ESPECTROFOTOMETRIA**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas para obtenção do Título de Doutor em Ciências com Área de Concentração em Química Analítica e Ambiental.

Orientadora: Dra. Fabiane Caxico de Abreu  
Galdino

MACEIÓ – AL

2012

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**  
**Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale**

G635s Gonsalves, Arlan de Assis.

Síntese de bioadsorvente derivado da quitosana e aplicação na pré-concentração e determinação de íons cobre (II) em álcool etílico combustível por espectrofotometria / Arlan de Assis Gonsalves. – 2012.

132 f. : il. graf. e tabs.

Orientadora: Fabiane Caxico de Abreu Galdino.

Tese (doutorado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2012.

Bibliografia: f. 124-132.

1. Quitosana. 2.  $\alpha$ -Hidroxi-oxima. 3. Pré-concentração. 4. Cobre (II).  
5. Álcool etílico combustível. I. Título.

CDU: 543:662.6



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

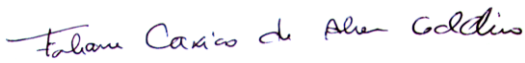


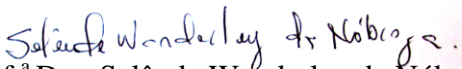
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA


BR 104 Km 14, Campus A. C. Simões  
Cidade Universitária, Tabuleiro do Martins  
57072-970, Maceió-AL, Brasil  
Fone: (82) 3214-1384. Fax: (82) 3214-1384  
email: cpgqb@qui.ufal.br

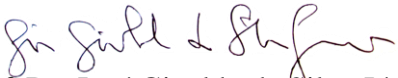
Membros da Comissão Julgadora da Tese de Doutorado de **Arlan de Assis Gonsalves**, intitulada: “**Síntese de Bioadsorvente Derivado da Quitosana e Aplicação na Pré-Concentração e Determinação de Íons Cobre(II) em Álcool Etilico Combustível por Espectrofotometria**”, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas em 04 de janeiro de 2012, às 08h30min, na Sala de Aulas do PPGQB/UFAL.

COMISSÃO JULGADORA

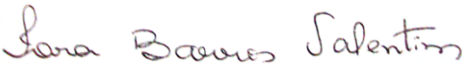
  
Prof.<sup>a</sup> Dra. Fabiane Caxico de Abreu Galdino  
Orientadora – PPGQB/IQB/UFAL

  
Prof.<sup>a</sup> Dra. Selêde Wanderley da Nóbrega  
PPGRHS/CTEC/UFAL

  
Prof.<sup>a</sup> Dra. Laura Cristiane de Souza  
UFAL – Campus Arapiraca

  
Prof. Dr. José Ginaldo da Silva Júnior  
UFAL – Campus Marechal Deodoro

  
Prof.<sup>a</sup> Dra. Rusiene Monteiro de Almeida  
PPGQB/IQB/UFAL

  
Prof.<sup>a</sup> Dra. Iara Barros Valentim  
Pesquisadora do IQB/UFAL

**DEDICO ESTE TRABALHO A MEUS PAIS,**  
*“Amarílio Gonsalves & Deusdete Ferreira de Assis”*

**BEM COMO À MINHA ESPOSA,**  
*“Cleônia Roberta Melo Araújo”*

**PELOS EXEMPLOS DE VIDA E POR  
TODO APOIO CONCEDIDO**

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pois sempre está ao meu lado em todos os momentos, dando-me força, coragem, serenidade e proteção.

A Santo Expedito, que sempre me ajuda na superação das dificuldades as quais me defronto.

A minha esposa Cleônia Roberta Melo Araújo, pelo apoio, auxílio e compreensão.

A minha mãe, pai, irmãos e amigos, pelo apoio em todas as horas.

A minha orientadora Prof.<sup>a</sup> Dra. Fabiane Caxico de Abreu Galdino, pela dedicação em transmitir seus conhecimentos, pelo espaço concedido em seu laboratório para o desenvolvimento de minha tese e por acreditar em minha capacidade e sempre me auxiliar em momentos oportunos.

A prof.<sup>a</sup> Dra. Marília de Oliveira Fonseca Goulart e Prof.<sup>a</sup> Dra. Adriana Santos Ribeiro, por toda ajuda concedida.

Aos amigos do Laboratório de Eletroquímica: Francisco, Cleylton, Wilson, Antônio, Paulo, Cícero, Augusto, Alani, Fabrícia, Diógenes e Camila, pelos conhecimentos transmitidos entre o grupo, favores concedidos e também pelos momentos de descontração.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química e Biotecnologia que fizeram parte de meu crescimento intelectual.

Aos técnicos do IQB e PPGQB: Zayra, Rejane e Aldir.

Ao CNPq, CAPES e FAPESP, pela bolsa de doutorado e pelos auxílios concedidos.

*“A mente que se abre a uma nova idéia jamais  
voltará ao seu tamanho original.”*

*Albert Einstein*



## RESUMO

O presente trabalho aborda a preparação de uma nova resina derivada da quitosana e aplicação na pré-concentração em fluxo e determinação espectrofotométrica de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em álcool etílico combustível. O adsorvente foi preparado a partir da funcionalização da quitosana com a  $\alpha$ -hidroxi-oxima (3-cloro-1-hidroxi-3-metilbutan-2-ona oxima) cuja modificação foi confirmada mediante análise elementar, FTIR e MEV. Estudos de complexação entre o ligante e íons  $\text{Cu}^{2+}$  mostraram que o composto de coordenação apresenta uma coloração verde, é pouco solúvel em água, formado preferencialmente em pH 5,8 e absorve intensamente em 435 nm. Estudos de cinética de adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em quitosana funcionalizada e reticulada com glutaraldeído segue o modelo de pseudo-segunda ordem em meio etanólico a 95,0%(v/v). As isotermas de adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  neste adsorvente e em meio etanólico se enquadram no tipo L2 e S1 da classificação de Giles. Estudos de dessorção mostraram uma recuperação de 90% do metal adsorvido usando HCl 1,0 mol/L como extrator. A adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em meio etanólico (~93%) foi maior que em meio aquoso (~20%). A pré-concentração em fluxo de íons  $\text{Cu}^{2+}$  no adsorvente preparado foi realizada numa margem de 10,0 a 100,0  $\mu\text{g/L}$ , apresentando um fator de enriquecimento de 20 vezes, um limite de detecção de 6,5  $\mu\text{g/L}$  e um limite de quantificação de 21,6  $\mu\text{g/L}$ , resultando em ganho de sensibilidade de 10 vezes no método oficial da cuprizona. A coluna de pré-concentração preparada foi utilizada em mais de 60 ciclos de percolação sem perda aparente de eficiência. As análises de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em álcool etílico hidratado combustível através de pré-concentração em fluxo e determinação espectrofotométrica com cuprizona revelaram teores deste metal nas amostras concordantes, de acordo com o teste *t*-pareado e considerando um nível de confiança de 95%, com os obtidos através do método convencional de concentração (evaporação). O teste de recuperação de padrão revelou taxas de recuperação aceitáveis (92,0 a 107,8%) considerando a complexidade das matrizes analisadas. A interferência de  $\text{Fe}^{3+}$  na pré-concentração de íons  $\text{Cu}^{2+}$  pode ser reduzida mediante mascaramento com NaF. A nova resina foi aplicada com êxito na pré-concentração em fluxo de íons  $\text{Cu}^{2+}$  visando a análise de traços deste cátion metálico em amostras de álcool etílico combustível.

Palavras-chave: Quitosana.  $\alpha$ -Hidroxi-Oxima. Pré-Concentração. Cobre(II). Álcool Etílico Combustível.

## ABSTRACT

The present work approaches the preparation of a new resin derived from chitosan and its application in the flow preconcentration and spectrophotometric determination of  $\text{Cu}^{2+}$  ions in ethanol fuel. The adsorbent was prepared from the functionalization of chitosan with the  $\alpha$ -hydroxy-oxime (3-chloro-1-hydroxy-3-methylbutane-2-one oxime) whose modification was confirmed by elemental analysis, FTIR and MEV. Studies of complexation between the ligand and  $\text{Cu}^{2+}$  ions showed that the coordination compound has a green color, is slightly soluble in water, preferably formed at pH 5.8 and absorbs strongly at 435 nm. Adsorption kinetic studies of  $\text{Cu}^{2+}$  ions on functionalized chitosan crosslinked with glutaraldehyde follows a pseudo-second order model in 95.0 % (v/v) ethanolic media. The adsorption isotherms of  $\text{Cu}^{2+}$  ions in the adsorbent and in ethanol media fit the L2 and S1 type of Giles classification. Desorption studies showed a recovery of 90% of the metal adsorbed using 1.0 mol/L HCl as extractor. The adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  ions in ethanol media (~ 93%) was higher than that in water (~ 20%). The flow preconcentration of  $\text{Cu}^{2+}$  ions on the prepared adsorbent was realized by a margin from 10.0 to 100.0  $\mu\text{g/L}$ , with an enrichment factor of 20 times, a detection limit of 6.5  $\mu\text{g/L}$  and a quantification limit of 21.6  $\mu\text{g/L}$ , resulting in a gain of sensitivity of 10 times the official cuprizone method. The preconcentration column prepared has been used in more than 60 percolation cycles without apparent loss of efficiency. The analysis of  $\text{Cu}^{2+}$  ions in hydrated ethyl alcohol fuel through flow preconcentration and spectrophotometric determination with cuprizone revealed levels of this metal in the samples that agree, according to the paired *t*-test and considering a 95% confidence level, with those obtained in the usual concentration method (evaporation). The standard recovery test showed acceptable recovery rates (92.0 to 107.8%) considering the complexity of the matrices analyzed. The interference of  $\text{Fe}^{3+}$  in the preconcentration of  $\text{Cu}^{2+}$  ions can be reduced by masking with NaF. The new resin was successfully applied in the flow preconcentration of  $\text{Cu}^{2+}$  ions in order the trace analysis of this metal cation in samples of ethanol fuel.

**Keywords:** Chitosan.  $\alpha$ -Hydroxy-Oxime. Preconcentration. Copper(II). Ethanol Fuel.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1 - Produção mundial de etanol de 1975 a 2005. ....</b>	<b>18</b>
<b>Figura 2 - Produção brasileira de etanol de 1990 a 2009. ....</b>	<b>19</b>
<b>Figura 3 - Diferenças entre as estruturas químicas da quitina (R = COCH<sub>3</sub>) e quitosana (R = H (GlcN) ou COCH<sub>3</sub> (GlcNAc)). ....</b>	<b>24</b>
<b>Figura 4 - Fórmula molecular geral das iminas, oximas (Z e E), aldoximas e cetoximas. ....</b>	<b>28</b>
<b>Figura 5 - Mecanismo de interconversão entre os isômeros E e Z da acetaldoxima em meio aquoso ácido. ....</b>	<b>29</b>
<b>Figura 6 - Equilíbrio tautomérico nitroso <math>\rightleftharpoons</math> oxima e possíveis formas diméricas de compostos nitrosos estáveis. ....</b>	<b>31</b>
<b>Figura 7 - Síntese de oximas a partir da reação entre cetonas ou aldeídos e hidroxilamina. ....</b>	<b>32</b>
<b>Figura 8 - Síntese de oximas a partir da reação entre olefinas e cloreto de nitrosila. ....</b>	<b>33</b>
<b>Figura 9 - Modelos de coordenação entre oximas e cátions metálicos. ....</b>	<b>34</b>
<b>Figura 10 - Modelos gerais de reatividade da função oxima. ....</b>	<b>35</b>
<b>Figura 11 - Classificação das isotermas de adsorção segundo Giles e col. ....</b>	<b>41</b>
<b>Figura 12 - Reação de síntese do nitrito de pentila. ....</b>	<b>54</b>
<b>Figura 13 - Reação de síntese da <math>\alpha</math>-hidroxi-oxima. ....</b>	<b>55</b>

<b>Figura 14 - Reação de complexação envolvendo íons <math>\text{Cu}^{2+}</math> e a cuprizona. ....</b>	<b>60</b>
<b>Figura 15 - Coluna utilizada nos estudos de pré-concentração em fluxo. ....</b>	<b>64</b>
<b>Figura 16 - Sistema de pré-concentração em fluxo utilizado nos estudos. ....</b>	<b>65</b>
<b>Figura 17 - Ciclos de percolação de soluções através da coluna. ....</b>	<b>66</b>
<b>Figura 18 - Reação geral de síntese de um nitrito de alquila. ....</b>	<b>71</b>
<b>Figura 19 - Espectro de RMN <math>^1\text{H}</math> do produto da síntese do nitrito de pentila. ....</b>	<b>72</b>
<b>Figura 20 - Reação geral de adição do <math>\text{NOCl}</math> a uma olefina. ....</b>	<b>73</b>
<b>Figura 21 - Espectro de RMN <math>^1\text{H}</math> do produto da síntese da <math>\alpha</math>-hidroxi-oxima em <math>\text{DMSO-}d_6</math>. ....</b>	<b>74</b>
<b>Figura 22 - Equilíbrio tautomérico entre a <math>\alpha</math>-hidroxi-oxima e o <math>\beta</math>-hidroxi-nitroso. ....</b>	<b>74</b>
<b>Figura 23 - Espectro de RMN <math>^1\text{H}</math> do produto da síntese da <math>\alpha</math>-hidroxi-oxima em acetona-<math>d_6</math>. ....</b>	<b>75</b>
<b>Figura 24 - Curva de titulação potenciométrica da quitosana visando à determinação de seu grau médio de desacetilação (<math>\overline{GD}</math>). ....</b>	<b>76</b>
<b>Figura 25 - Relações estequiométricas empregadas na funcionalização da quitosana com a <math>\alpha</math>-hidroxi-oxima. ....</b>	<b>77</b>
<b>Figura 26 - Esquema de funcionalização da quitosana comercial com a <math>\alpha</math>-hidroxi-oxima. ....</b>	<b>78</b>
<b>Figura 27 - Coloração observada na quitosana antes e após a funcionalização e antes e após o contato com uma solução aquosa contendo íons <math>\text{Cu}^{2+}</math>. ....</b>	<b>79</b>

<b>Figura 28 - Esquema de formação do complexo na superfície da quitosana comercial e da quitosana funcionalizada com a <math>\alpha</math>-hidroxi-oxima. ....</b>	<b>80</b>
<b>Figura 29 - Espectros de infravermelho (FTIR) da QTS-C, QTS-F e QTS-F...Cu<sup>2+</sup>. ....</b>	<b>81</b>
<b>Figura 30 - Imagens de micrografia eletrônica de varredura da QTS-C, QTS-F e QTS-FR. ....</b>	<b>82</b>
<b>Figura 31 - Reticulação da quitosana funcionalizada com a <math>\alpha</math>-hidroxi-oxima empregando glutaraldeído como agente de cruzamento. ....</b>	<b>83</b>
<b>Figura 32 - Espectro de absorção molecular no UV/Vis da solução do dímero de nitroso a <math>25 \pm 2</math> °C e após 30 min de dissolução deste composto em DMSO. ....</b>	<b>86</b>
<b>Figura 33 - Espectros de absorção molecular no UV/Vis da solução do dímero de nitroso mantida a <math>25 \pm 2</math> °C e <math>80 \pm 2</math> °C por 30 minutos previamente ao registro. ....</b>	<b>87</b>
<b>Figura 34 - Sugestão de mecanismo para explicar a atuação do DMSO na conversão do nitroso em oxima. ....</b>	<b>88</b>
<b>Figura 35 - Espectros de absorção molecular no UV/Vis dos componentes do meio reacional (A) e da formação dos complexos Cu<sup>2+</sup>-nitroso e Cu<sup>2+</sup>-oxima ao longo de 120 min (B). ....</b>	<b>89</b>
<b>Figura 36 - Espectros de absorção molecular no UV/Vis dos complexos Cu<sup>2+</sup>-nitroso e Cu<sup>2+</sup>-oxima em função do pH do meio reacional. ....</b>	<b>91</b>
<b>Figura 37 - Curvas de referência para a determinação de íons Cu<sup>2+</sup> empregando a cuprizona. ....</b>	<b>92</b>
<b>Figura 38 - Cinética de adsorção de íons Cu<sup>2+</sup> pela QTS-C, QTS-CR, QTS-F e QTS-FR expresso em percentagem de adsorção em meio aquoso e em meio etanólico a 95,0 %(v/v). ....</b>	<b>93</b>

<b>Figura 39 - Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem linearizados da QTS-C e QTS-F em meio aquoso. ....</b>	<b>94</b>
<b>Figura 40 - Modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem linearizados da QTS-C, QTS-CR, QTS-F e QTS-FR em meio aquoso. ....</b>	<b>95</b>
<b>Figura 41 - Modelos cinéticos de difusão intrapartícula da QTS-C, QTS-CR, QTS-F e QTS-FR em meio aquoso. ....</b>	<b>96</b>
<b>Figura 42 - Modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem linearizados da QTS-C, QTS-CR, QTS-F e QTS-FR em meio etanólico a 95,0 %(v/v). ....</b>	<b>99</b>
<b>Figura 43 - Modelos cinéticos de difusão intrapartícula da QTS-C, QTS-CR, QTS-F e QTS-FR em meio etanólico a 95,0 %(v/v). ....</b>	<b>100</b>
<b>Figura 44 - Isoterma de adsorção de íons <math>\text{Cu}^{2+}</math> pela QTS-CR e QTS-FR em meio aquoso e em meio etanólico a 95,0 %(v/v). ....</b>	<b>103</b>
<b>Figura 45 - Esquema de um possível mecanismo de adsorção de íons <math>\text{Cu}^{2+}</math> sobre a superfície dos adsorventes em meio etanólico a 95,0 %(v/v). ....</b>	<b>105</b>
<b>Figura 46 - Isotermas de adsorção de íons <math>\text{Cu}^{2+}</math> pela QTS-CR e QTS-FR em meio aquoso e ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich pelas equações originais e linearizadas. ....</b>	<b>106</b>
<b>Figura 47 - Dessorção de íons <math>\text{Cu}^{2+}</math> pela QTS-CR e QTS-FR em meio aquoso e em meio etanólico a 95,0 %(v/v). ....</b>	<b>109</b>
<b>Figura 48 - Curva de referência de pré-concentração de íons <math>\text{Cu}^{2+}</math> em QTS-FR em meio etanólico a 95,0 %(v/v). ....</b>	<b>117</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1 - Parâmetros de algumas metodologias analíticas que empregaram quitosana modificada quimicamente como adsorvente para a pré-concentração em fluxo de cátions metálicos. ....</b>	<b>48</b>
<b>Tabela 2 - Análise elementar da QTS-C e QTS-F. ....</b>	<b>80</b>
<b>Tabela 3 - Parâmetros cinéticos do processo de adsorção de íons <math>\text{Cu}^{2+}</math> em meio aquoso utilizando a QTS-C, QTS-CR, QTS-F e a QTS-FR. ....</b>	<b>97</b>
<b>Tabela 4 - Parâmetros cinéticos do processo de adsorção de íons <math>\text{Cu}^{2+}</math> em meio etanólico a 95,0 %(v/v) utilizando a QTS-C, QTS-CR, QTS-F e a QTS-FR. ....</b>	<b>101</b>
<b>Tabela 5 - Parâmetros das isotermas de adsorção de íons <math>\text{Cu}^{2+}</math> em meio aquoso utilizando a QTS-CR e a QTS-FR. ....</b>	<b>107</b>
<b>Tabela 6 - Recuperações do analito eluído através da coluna em função do ciclo de percolação. ....</b>	<b>111</b>
<b>Tabela 7 - Recuperações do analito eluído através da coluna em função da concentração de HCl do eluente. ....</b>	<b>112</b>
<b>Tabela 8 - Recuperações do analito eluído através da coluna em função do comprimento da coluna. ....</b>	<b>113</b>
<b>Tabela 9 - Parâmetros otimizados para a determinação de íons <math>\text{Cu}^{2+}</math> em nível de traços empregando pré-concentração em fluxo. ....</b>	<b>115</b>
<b>Tabela 10 - Dados utilizados para a construção da curva de referência de pré-concentração de íons <math>\text{Cu}^{2+}</math> em QTS-FR. ....</b>	<b>116</b>

<b>Tabela 11 - Determinação de íons <math>\text{Cu}^{2+}</math> em amostras de AEHC. ....</b>	<b>118</b>
<b>Tabela 12 - Características físico-químicas das amostras coletadas de AEHC. ....</b>	<b>119</b>
<b>Tabela 13 - Teste de recuperação de padrão em amostras de AEHC. ....</b>	<b>120</b>
<b>Tabela 14 - Influência que a presença de íons <math>\text{Fe}^{3+}</math> causa na pré-concentração de íons <math>\text{Cu}^{2+}</math> em meio aquoso e em meio etanólico a 95,0% (v/v). ....</b>	<b>121</b>



## ABREVIATURAS

- AAS – espectroscopia de absorção atômica
- AEA – álcool etílico anidro
- AEAC – álcool etílico anidro combustível
- AEC – álcool etílico combustível
- AEH – álcool etílico hidratado
- AEHC – álcool etílico hidratado combustível
- ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
- ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
- CCD – cromatografia em camada delgada
- DMSO – dimetilsulfóxido
- EDGE – etilenoglicol diglicidil éter
- GlcN* – 2-amino-2-desoxi-*D*-glicopiranosose
- GlcNAc* – 2-acetamido-2-desoxi-*D*-glicopiranosose
- ICP-MAS – espectroscopia de massa com plasma indutivamente acoplado
- ICP-AES – espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado
- LMP – limite máximo permitido
- MAS – espectroscopia de absorção molecular
- QTS – quitosana
- QTS-C – quitosana comercial
- QTS-CR – quitosana comercial reticulada com glutaraldeído
- QTS-F – quitosana funcionalizada com a  $\alpha$ -hidroxi-oxima
- QTS-FR – quitosana funcionalizada com a  $\alpha$ -hidroxi-oxima e reticulada com glutaraldeído
- RMN  $^{13}\text{C}$  – ressonância magnética nuclear de carbono 13
- RMN  $^1\text{H}$  – ressonância magnética nuclear de hidrogênio
- SDN – solução de dímero de nitroso
- UV-Vis – ultravioleta-visível

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	18
<b>1.1</b>	<b>A Presença de Íons Cu<sup>2+</sup> no Álcool Etílico Combustível</b> .....	21
<b>1.2</b>	<b>Quitossana</b> .....	24
1.2.1	Funcionalização .....	26
1.2.2	Reticulação .....	27
<b>1.3</b>	<b>Grupo Funcional Oxima</b> .....	28
1.3.1	Principais métodos de síntese de oximas .....	32
1.3.1.1	Síntese a partir de aldeídos e cetonas .....	32
1.3.1.2	Síntese a partir de olefinas .....	33
1.3.2	Compostos de coordenação de oximas .....	34
<b>1.4</b>	<b>Adsorção</b> .....	35
1.4.1	Cinética de adsorção .....	37
1.4.1.1	Modelo de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem .....	38
1.4.1.2	Modelo de difusão intrapartícula .....	40
1.4.2	Isoterma de adsorção .....	41
1.4.2.1	Modelo de Langmuir .....	42
1.4.2.2	Modelo de Freundlich .....	43
<b>1.5</b>	<b>Pré-Concentração em Fase Sólida</b> .....	44
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	49
<b>2.1</b>	<b>Geral</b> .....	49
<b>2.2</b>	<b>Específicos</b> .....	49
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTAL</b> .....	51
<b>3.1</b>	<b>Equipamentos</b> .....	51
<b>3.2</b>	<b>Reagentes</b> .....	52
<b>3.3</b>	<b>Soluções</b> .....	53
<b>3.4</b>	<b>Síntese, Funcionalização e Caracterização</b> .....	54
3.4.1	Síntese do nitrito de pentila .....	54
3.4.2	Síntese da $\alpha$ -hidroxi-oxima .....	55
3.4.3	Determinação do grau médio de desacetilação da quitossana .....	56
3.4.4	Funcionalização da quitossana com a $\alpha$ -hidroxi-oxima .....	56

3.4.5	Caracterização da quitosana funcionalizada .....	56
3.4.6	Reticulação da quitosana funcionalizada .....	57
<b>3.5</b>	<b>Complexação</b> .....	<b>57</b>
3.5.1	Ensaio qualitativos preliminares .....	57
3.5.2	Espectro de absorção molecular do dímero de nitroso .....	58
3.5.3	Espectros de absorção molecular do dímero de nitroso em função da temperatura .....	58
3.5.4	Espectros de absorção molecular do complexo $\text{Cu}^{2+}$ -oxima em função do tempo .....	59
3.5.5	pH do meio reacional .....	59
<b>3.6</b>	<b>Adsorção em Batelada</b> .....	<b>60</b>
3.6.1	Curva de referência para a determinação de íons $\text{Cu}^{2+}$ .....	60
3.6.2	Cinética de adsorção .....	61
3.6.3	Isoterma de adsorção .....	62
3.6.4	Dessorção .....	63
<b>3.7</b>	<b>Pré-Concentração em Fluxo</b> .....	<b>63</b>
3.7.1	Preparação da coluna de adsorção .....	63
3.7.2	Sistema de pré-concentração em fluxo .....	64
3.7.3	Ciclo de percolação .....	65
3.7.4	Concentração do eluente .....	67
3.7.5	Comprimento da coluna e massa de adsorvente .....	67
3.7.6	Curva de referência de pré-concentração em fluxo .....	68
3.7.7	Análise de íons $\text{Cu}^{2+}$ em álcool etílico combustível .....	68
3.7.7.1	Método da pré-concentração .....	69
3.7.7.2	Método da evaporação .....	69
3.7.8	Teste de recuperação de padrão .....	69
3.7.9	Pré-concentração na presença de íons $\text{Fe}^{3+}$ .....	70
<b>3.8</b>	<b>Tratamento de Resíduos</b> .....	<b>70</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>71</b>
<b>4.1</b>	<b>Síntese, Funcionalização e Caracterização</b> .....	<b>71</b>
4.1.1	Síntese do nitrito de pentila .....	71
4.1.2	Síntese da $\alpha$ -hidroxi-oxima .....	72
4.1.3	Determinação do grau médio de desacetilação da quitosana .....	76

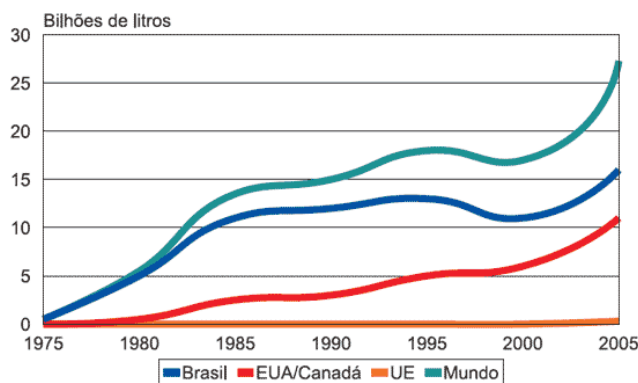
4.1.4	Funcionalização da quitosana com a $\alpha$ -hidroxi-oxima .....	78
4.1.5	Caracterização da quitosana funcionalizada .....	80
4.1.6	Reticulação da quitosana funcionalizada .....	83
<b>4.2</b>	<b>Complexação</b> .....	84
4.2.1	Ensaio qualitativos preliminares .....	84
4.2.2	Espectro de absorção molecular do dímero de nitroso .....	85
4.2.3	Espectro de absorção molecular do dímero de nitroso em função da temperatura .....	87
4.2.4	Espectro de absorção molecular do complexo $\text{Cu}^{2+}$ -oxima em função do tempo .....	89
4.2.5	Espectro de absorção molecular do complexo $\text{Cu}^{2+}$ -oxima em função do pH .....	90
<b>4.3</b>	<b>Adsorção em Batelada</b> .....	92
4.3.1	Curva analítica para a determinação de íons $\text{Cu}^{2+}$ .....	92
4.3.2	Cinética de adsorção .....	93
4.3.3	Isoterma de adsorção .....	102
4.3.4	Dessorção .....	108
<b>4.4</b>	<b>Pré-Concentração em Fluxo</b> .....	110
4.4.1	Ciclo de percolação .....	110
4.4.2	Concentração do eluente .....	111
4.4.3	Comprimento da coluna e massa de adsorvente .....	113
4.4.4	Vazão do fluxo .....	114
4.4.5	Condições de análise otimizadas .....	114
4.4.6	Curva de referência de pré-concentração em fluxo .....	115
4.4.7	Análise de íons $\text{Cu}^{2+}$ em álcool etílico combustível .....	118
4.4.8	Teste de recuperação de padrão .....	120
4.4.9	Pré-concentração na presença de íons $\text{Fe}^{3+}$ .....	121
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	123
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	124

## 1 INTRODUÇÃO

O uso de álcool etílico hidratado (AEH) ou álcool etílico anidro (AEA), seja como combustível automotivo ou como aditivo de gasolina, respectivamente, tem crescido bastante no Brasil, em virtude principalmente das elevações dos preços internacionais do petróleo, e conseqüentemente da gasolina, e do surgimento dos carros “flex fuel” no mercado brasileiro (TEIXEIRA *et al.*, 2006). Além disso, algumas vantagens ambientais relacionadas com o uso do álcool etílico combustível (AEC) como matriz energética, em comparação com o uso de combustíveis derivados do petróleo, também impulsionam bastante este crescimento, tais como: obtenção a partir de fonte renovável e combustão associada a uma menor emissão de poluentes (BERGAMINI *et al.*, 2006).

Na realidade, o crescimento progressivo do uso do AEC ocorre no país desde 1975, quando, diante das crises mundiais de petróleo, o governo lançou o Programa Nacional do Álcool, o PROÁLCOOL, criado com o objetivo de buscar fontes alternativas de energia para reduzir a importação de petróleo. Foi a partir desta premissa que o PROÁLCOOL tornou-se o maior programa comercial de utilização de biomassa para produção de energia do mundo, fazendo do Brasil o país mais avançado tecnologicamente na produção e utilização de álcool etílico combustível da atualidade, seguido apenas dos EUA e Canadá (AVELAR E BARBEIRA, 2005). Em termos de quantidade, em 2005, dos cerca de 27 bilhões de litros de etanol produzidos mundialmente, o Brasil respondeu pela fabricação de 59%, ou seja, aproximadamente 16 bilhões de litros, **Figura 1**.

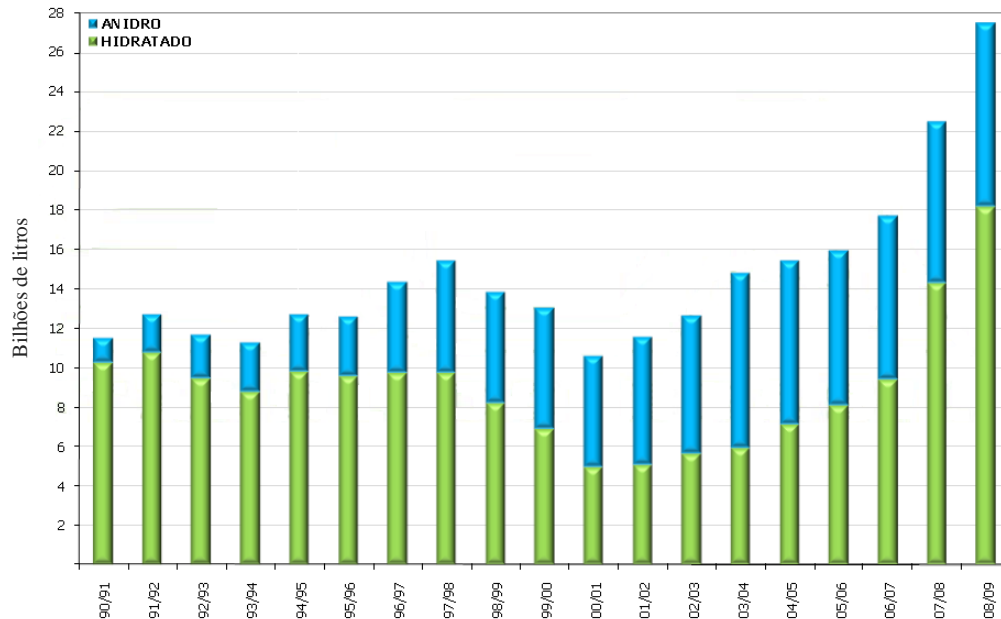
**Figura 1 - Produção mundial de etanol de 1975 a 2005.**



Fonte: <<http://www.biodieselbr.com/energia/alcool/etanol.htm>>. Acesso em: 07 set. 2011.

Considerando dados mais atuais, na safra de cana-de-açúcar 2008/2009 a produção brasileira de etanol (anidro e hidratado) atingiu 27,5 bilhões de litros (UNICA, 2011). A **Figura 2** mostra a produção brasileira desta matriz energética por safras anuais de 1990 a 2009.

**Figura 2 - Produção brasileira de etanol de 1990 a 2009.**



Fonte: União Nacional das Indústrias de Cana-de-Açúcar (UNICA), 2011.

A presença de íons metálicos como o  $\text{Cu}^{2+}$  no AEC é uma ocorrência indesejável e comprometedora de sua qualidade, estando associada com o favorecimento da corrosão e deposição metálica sobre componentes do motor, baixo desempenho do combustível e aumento da poluição ambiental gerada pelos automóveis, já que este metal é lançado à atmosfera após os processos de combustão (KORN *et al.*, 2007).

No Brasil, os requisitos de qualidade do AEC são regulamentados pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) pela Resolução N° 36 de 06/12/05, a qual estabelece o limite máximo de 0,07 mg/kg (0,06 mg/L) para os íons  $\text{Cu}^{2+}$  nesta matriz energética. Para a determinação de traços de íons  $\text{Cu}^{2+}$  no AEC, o método oficial estabelecido pela resolução supracitada utiliza a Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS) para a sua determinação, que é uma técnica dispendiosa, pois demanda de equipamento caro,

reagentes, gases e fontes de radiação (lâmpadas) específicas para o correto funcionamento, além de uma manutenção rotineira, fatores que encarecem os preços das análises.

Em algumas determinações analíticas é comum que a concentração de uma espécie química de interesse na amostra encontre-se abaixo dos limites de detecção e quantificação da técnica de análise empregada. Desta forma, para superar este problema, pode-se recorrer à técnica de pré-concentração em fase sólida, a qual se baseia na adsorção do analito presente em um grande volume de amostra sobre uma resina sólida, com posterior dessorção do mesmo utilizando-se um volume reduzido de solução extratora para efetuar as análises quantitativas (REIS *et al.*, 1996).

A quitosana (QTS) é um dos biopolímeros mais abundantes na natureza, sendo obtida a partir da desacetilação da quitina extraída de carapaças e exoesqueletos de crustáceos (ROBERTS, 1992). Sua estrutura química possibilita a realização de várias modificações, as quais são feitas com o intuito de se obter derivados com novas propriedades e que podem ter aplicabilidade em uma área científica específica. Alguns artigos já descrevem a utilização de QTS quimicamente modificada como adsorvente de pré-concentração de cátions metálicos para auxílio em análises quantitativas em nível de traços (BIRLIK *et al.*, 2006; SABARUDIN *et al.*, 2007; LIU *et al.*, 2010). Normalmente, os agentes de modificação empregados neste caso são ligantes orgânicos com capacidade complexante de íons metálicos.

As oximas são uma classe de compostos orgânicos que exibem grande capacidade de complexação de íons metálicos. Em estudos realizados por Fritz Feigl (1949), este pesquisador relata que  $\alpha$ -hidroxi-oximas são complexantes que exibem uma grande seletividade de coordenação com íons  $\text{Cu}^{2+}$ . Anos depois, e em razão desta propriedade, uma patente foi depositada nos EUA relatando um processo de extração líquido-líquido altamente eficiente para a recuperação de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em minérios usando  $\alpha$ -hidroxi-oximas (SWANSON, 1965).

Tudo que foi relatado até o presente momento pode ser resumido, de forma a esclarecer os motivos que incentivaram o desenvolvimento desta tese, nos seguintes tópicos: 1) o AEC é uma matriz energética bastante utilizada no Brasil; 2) a análise de íons  $\text{Cu}^{2+}$  no AEC é essencial para a garantia de sua qualidade; 3) a concentração máxima permitida destes cátions metálicos no AEC é expressa em nível de traços; 4) a técnica analítica recomendada para a determinação deste metal em AEC é bem dispendiosa (AAS); 5) a QTS pode ser

utilizada como adsorvente de vários íons metálicos; 6) a QTS pode ser facilmente modificada visando a adsorção e/ou pré-concentração seletiva de determinados analitos e 7) as  $\alpha$ -hidroxi-oximas são compostos que complexam seletivamente íons  $\text{Cu}^{2+}$ .

Assim, levando-se em consideração os motivos que incentivaram o desenvolvimento desta tese, a mesma irá descrever: a síntese de uma  $\alpha$ -hidroxi-oxima; a funcionalização da quitosana com a oxima preparada; os estudos de complexação envolvendo íons  $\text{Cu}^{2+}$  e o ligante preparado; os estudos de adsorção em batelada envolvendo íons  $\text{Cu}^{2+}$  e a quitosana funcionalizada; os estudos de pré-concentração em fluxo de íons  $\text{Cu}^{2+}$  no bioadsorvente modificado e a aplicação deste último biomaterial na pré-concentração e determinação espectrofotométrica deste metal em álcool etílico combustível. Contudo, antes de iniciar os relatos de cunho experimental, será mostrada a seguir uma revisão de literatura abordando uma série de tópicos relacionados diretamente com o trabalho desenvolvido.

## 1.1 A Presença de Íons $\text{Cu}^{2+}$ no Álcool Etílico Combustível

De acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o álcool etílico hidratado combustível (AEHC) deve apresentar um teor de etanol entre 92,6 e 93,8 ° INPM, enquanto que o álcool etílico anidro combustível (AEAC) deve conter, no mínimo, um teor de 99,3 ° INPM de etanol. O AEHC é utilizado diretamente como biocombustível automotivo, enquanto que o AEAC é empregado como aditivo na gasolina em substituição ao tóxico chumbo tetraetila (DIAS, 2010).

Durante o processo de combustão interna do álcool etílico no motor automotivo é comum ocorrer a emissão de poluentes nocivos, tais como: partículas inaláveis, hidrocarbonetos, metais pesados e óxidos de carbono ( $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$ ), enxofre ( $\text{SO}_2$ ) e nitrogênio ( $\text{NO}$  e  $\text{NO}_2$ ), que por sua vez, terminam por prejudicar a saúde humana e de animais, bem como o meio ambiente (OLIVEIRA *et al.*, 2002).

Dentre os metais pesados, os íons  $\text{Cu}^{2+}$  é um dos que pode sofrer acumulação no etanol combustível, sendo esta contaminação normalmente oriunda dos processos de produção (colunas de destilação), transporte (tanques de caminhões) e armazenamento (reservatórios



dos postos) do AEC (TEIXEIRA *et al.*, 2006). Outra possível fonte de contaminação é a adulteração do AEC com água contaminada com este cátion metálico.

Sobre a ação do oxigênio atmosférico e do calor resultante da combustão, a mistura de olefinas da gasolina sofre reações de oxidação e polimerização que terminam por produzir um material resinoso (goma) que ao resfriar endurece e toma um aspecto de verniz. Assim, a aditivação (22-26%(v/v)) da gasolina com álcool etílico anidro contaminado com íons  $\text{Cu}^{2+}$  eleva ainda mais a formação desta resina, pois este metal irá catalisar as reações de oxidação e polimerização de olefinas. A deposição desta “goma” sobre certos componentes mecânicos dos veículos automotivos acarreta uma série de problemas: defeito no carburador, na bomba, no sistema de alimentação, nas válvulas e guias, no tanque e nos filtros, que conjuntamente, terminam por comprometer o funcionamento do motor e elevar o consumo de combustível (PEREIRA *et al.*, 2006).

Um dos maiores problemas da utilização do álcool etílico como combustível é o seu potencial corrosivo, sendo este oriundo da própria natureza química/eletroquímica desta matriz. Assim, a presença de íons  $\text{Cu}^{2+}$  no AEHC, bem como de acidez livre, oxigênio dissolvido e outros íons inorgânicos (metais, cloreto e sulfato), pode acelerar a corrosão dos componentes metálicos de motores automotivos, ocasionando em mau funcionamento, elevação do consumo de biocombustível, redução da vida útil de componentes mecânicos e conseqüentemente maiores gastos com manutenção (PEREIRA *et al.*, 2006; AVELAR E BARBEIRA, 2005; BERGAMINI *et al.*, 2006).

Em razão da possível presença deste contaminante inorgânico no etanol combustível e visando assegurar a qualidade desta matriz energética no mercado brasileiro, a ANP estabeleceu pela Resolução Nº 36 de 17/12/2005, que o teor de cobre no AEAC não deve ultrapassar o limite de 0,07 mg/kg, e que as análises deste metal nestas matrizes devem ser realizadas por espectrometria de absorção atômica. Esta resolução não determina o limite máximo permitido (LMP) de cobre no AEHC (TEIXEIRA *et al.*, 2006). Contudo, uma vez que os automóveis bicombustíveis estão ganhando amplo espaço no mercado automotivo, fato que induz alguns motoristas a misturar álcool e gasolina no tanque de combustível do carro, também se faz necessário controlar a presença de íons  $\text{Cu}^{2+}$  no AEHC, já que mesmo em baixas concentrações este metal pode atuar como catalisador da oxidação da gasolina (DIAS, 2010).

Consultando-se a tabela alcoométrica do Formulário Nacional da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) é possível realizar a conversão dos teores alcoólicos no AEHC e AEAC de ° INPM (%(m/m)) para ° GL (%(v/v)), de forma a facilitar os cálculos de concentrações e a preparação de soluções que serão realizados ao longo dos trabalhos experimentais desta tese. Assim, no AEHC, os teores alcoólicos podem variar entre 95,0 e 96,0 %(v/v), enquanto que no AEAC, o teor mínimo aceitável equivale a 99,0 %(v/v). Também é possível, a partir da informação da densidade do AEAC contida nesta mesma tabela (0,79 kg/L), converter o LMP de cobre neste combustível. Assim, a concentração de 0,07 mg/kg torna-se equivalente a aproximadamente 0,06 mg/L.

A determinação de cátions metálicos em nível de traços em amostras de AEC é normalmente realizada após uma preparação prévia das amostras de análise, a qual consiste numa pré-concentração do analito por simples evaporação do solvente da amostra real até quase secura, mediante aquecimento brando, seguido de mineralização (acidificação) e posterior quantificação (MORAES *et al.*, 2006). O procedimento conjunto demanda muitas horas para a sua conclusão, demora esta que resulta principalmente da lenta etapa de evaporação, uma vez que se faz necessário empregar grandes volumes de amostras reais, entre 100 e 1000 mL por análise de cada amostra, para que se alcance o limite de quantificação do método utilizado na análise. Além do tempo excessivo para efetuar cada determinação, outro ponto negativo associado ao procedimento convencional de pré-concentração é a interferência de outros constituintes da amostra na análise, visto que todas as espécies químicas presentes na solução de amostra, além do analito de interesse, sofrem concentração com a evaporação do solvente.

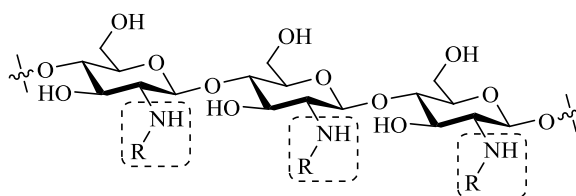
Desta forma, visando contornar esses problemas, a etapa de pré-concentração convencional em análises químicas de traços vem sendo aos poucos substituída por processos de pré-concentração do analito em fase sólida, utilizando-se de um material adsorvente, seguido de eluição com um pequeno volume de solução extratora (1 a 10 mL), e posterior quantificação. Além de ser um processo de concentração mais rápido, o mesmo também contribui de forma significativa na eliminação de possíveis espécies interferentes na matriz analisada quando se dispõe de um adsorvente seletivo para o analito (GOMES *et al.*, 1998).

## 1.2 Quitosana

A quitosana é um heteropolissacarídeo obtido principalmente a partir da reação de *N*-desacetilação da quitina, segundo biopolímero mais abundante na natureza depois da celulose, e que é majoritariamente extraída a partir de carapaças e exoesqueletos de crustáceos (TONHI E PLEPIS, 2002; MORAES *et al.*, 2007).

Quimicamente, a quitosana apresenta-se na forma de um copolímero linear composto por monômeros de 2-amino-2-desoxi-*D*-glicopiranosose (*GlcN*) e 2-acetamido-2-desoxi-*D*-glicopiranosose (*GlcNAc*), cuja composição torna-se variável em função do grau residual de acetilação, porém, com a unidade de *GlcN* sempre em maior proporção (ALVES E MANO, 2008; SAJOMSANG *et al.*, 2008; GUINESI *et al.*, 2007). Na formação da cadeia polimérica, estas duas unidades permanecem unidas por ligações glicosídicas do tipo  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4). Na síntese da quitosana, os grupamentos acetamida ( $-\text{NHCOCH}_3$ ) nos carbonos-2 da quitina são transformados, em taxas variadas ( $\geq 60\%$ ), em grupos amino ( $-\text{NH}_2$ ), dando origem à poliamina com diferentes graus de desacetilação (CANELLA E GARCIA, 2001). A **Figura 3** demonstra as diferenças entre as estruturas químicas da quitina e quitosana.

**Figura 3 - Diferenças entre as estruturas químicas da quitina ( $\text{R} = \text{COCH}_3$ ) e quitosana ( $\text{R} = \text{H}$  (*GlcN*) ou  $\text{COCH}_3$  (*GlcNAc*)).**



Fonte: Autor, 2012.

O peso molecular deste biopolímero varia de acordo com a metodologia utilizada para sua obtenção. Assim, em termos de valores, a massa molar média do polímero obtido após *N*-desacetilação pode estar compreendida numa ordem de  $10^4$  a  $10^6$  g/mol (CANELLA E GARCIA, 2001).

O grau de desacetilação médio ( $\overline{GD}$ ) é uma das mais importantes propriedades químicas da quitosana, estando relacionado com a quantidade de grupos amino livres no polissacarídeo, ou seja, expressa a proporção de unidades de *GlcN* em relação às de *GlcNAc* (GUINESI *et al.*, 2007). Este parâmetro é capaz de influenciar química, física e biologicamente as propriedades deste biopolímero. Do ponto de vista químico, o  $\overline{GD}$  da quitosana controla sua cristalinidade, hidrofobicidade, grau de reticulação na presença de qualquer agente de ligação cruzada, solubilidade e as propriedades de suas soluções. Assim, quanto maior o grau de desacetilação, mais ligações cruzadas serão formadas entre as cadeias do biopolímero, já que um número maior de grupos amino estará disponível para reagir (JIANG *et al.*, 2003; GUPTA E JABRAIL, 2006; KUMAR, 2000). Geralmente, a quitosana comercial possui grau de desacetilação percentual variando entre 70 e 95 % (CANELLA E GARCIA, 2001).

O  $\overline{GD}$  da quitosana pode ser determinado empregando-se a técnica de titulação potenciométrica desenvolvido por Raymond e Col. (1993), a qual é fundamentada na quantidade de grupos aminos protonáveis dos monômeros de 2-amino-2-desoxi-D-glicopiranosose (*GlcN*) da quitosana. Diante da curva de titulação potenciométrica e por intermédio da **Equação 1** é possível determinar o percentual de grupos aminos na quitosana (%NH<sub>2</sub>), o qual será equivalente ao  $\overline{GD}$  percentual do biopolímero.

$$\overline{GD} (\%) = \frac{M_B \times (V_2 - V_1) \times 161}{m} \times 100 \quad \text{Eq. 1}$$

Na aplicação da **Equação 1**,  $M_B$  representa a molaridade da solução de NaOH (em mol/L),  $V_1$  e  $V_2$  são os volumes (em L) de NaOH usados respectivamente para neutralizar o excesso de HCl e desprotonar os grupos aminos de *GlcN* na amostra de quitosana (pontos de inflexão médios da curva), 161 é a massa molar da unidade estrutural de *GlcN* da quitosana (em g/mol) e  $m$  é a massa de amostra (em g) utilizada no ensaio.

A quitosana atua como uma base fraca, possuindo um pKa de grupos amino nos resíduos de *GlcN* variando entre 6,3 e 7,2, o qual é controlado pelo grau de desacetilação e densidade de carga (GUIBAL, 2004; CRINI E BADOT, 2008). Assim, o valor do pKa tende a

umentar com o acréscimo do grau de desacetilação e, como consequência, procedimentos de reticulação tendem a alterar levemente o valor da constante de acidez (ARRASCUE *et al.*, 2003).

Em razão do grau de desacetilação este polímero é capaz de formar sais solúveis após reação com certos ácidos tais como glutâmico, acético, láctico e clorídrico (PETER, 1995). A quitosana é insolúvel em água, em solventes orgânicos e em bases, mas é solúvel na maioria das soluções de ácidos orgânicos com pH inferior a 6,0. O ácido acético e o fórmico são os mais usados para a solubilização da quitosana. Ácidos inorgânicos (clorídrico, nítrico, fosfórico e perclórico) também conseguem solubilizar a quitosana com auxílio de agitação vigorosa e aquecimento (DAMIAN *et al.*, 2005).

### 1.2.1 Funcionalização

A quitosana é considerada um biopolímero quimicamente versátil em razão da presença dos grupos amino primários em sua estrutura, os quais oferecem muitas possibilidades de modificações, tais como: *N*-acetilação, *N*-alquilação, *N*-carboxilação, *N*-sulfonação e formação de bases de Schiff com aldeídos e cetonas (SANTOS *et al.*, 2003). Apesar da maioria das modificações químicas da quitosana envolver seus grupos amino primários, também é possível alterar seletivamente as funções álcool em C3 e C6 nos monômeros de glicosamina e *N*-acetil glicosamina. Contudo, modificações químicas nos grupos hidroxila ocorrem preferencialmente naqueles posicionados em C6, uma vez que são mais reativos e, portanto, mais facilmente derivatizados. Em se tratando dos monômeros de *GlcN* da quitosana a ordem decrescente de reatividade é  $C2 > C6 > C3$ , referentes aos grupos amino da quitosana, aos grupos hidroxila primários mais instáveis e aos grupos hidroxila secundários, respectivamente. Nesse último centro reativo é requerido um forte agente de desprotonação, para torná-lo pré-disponível à reação subsequente (LIMA *et al.*, 2006).

### 1.2.2 Reticulação

Muitos dos métodos disponíveis na literatura para obtenção de derivados estruturais da quitosana promovem a reticulação das cadeias poliméricas desse biopolímero, estratégia que confere às quitosanas modificadas, propriedades atraentes, tais como: maior resistência à dissolução em meio ácido, menor hidrofília, geração de estruturas poliméricas densas ou porosas e redução da reatividade química do material preparado (YI *et al.*, 2003; ASSIS E SILVA, 2003; BEPPU *et al.*, 1999). Frente a essas novas propriedades, aplicações mais específicas podem ser vinculadas à quitosana: fabricação de resinas para extração em fase sólida de íons metálicos, corantes e poluentes orgânicos; desenvolvimento de sistemas de liberação controlada de fármacos e construção de biosensores baseados na imobilização de enzimas ou de células vivas em filmes de quitosana reticulada (NGAH *et al.*, 2002; CHIOU E LI, 2003; SINHA *et al.*, 2004; ODACI *et al.*; 2008).

A reticulação das cadeias poliméricas de quitosana, processo também denominado de reação de entrecruzamento, é um tipo de modificação química que visa unir suas cadeias poliméricas, ou ainda, ligar suas cadeias às de outros polímeros gerando redes poliméricas híbridas (BERGER *et al.*, 2004). Esse procedimento ocorre por meio da reação entre sítios reativos específicos presentes nas unidades estruturais da quitosana e alguns reagentes reticulantes. No caso da quitosana, os sítios mais reativos são os grupos amino e hidroxila das unidades de *GlcN* e *GlcNAc*.

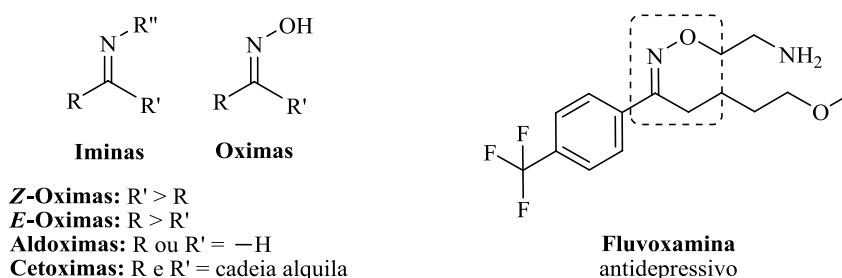
A maior parte dos processos de reticulação une covalentemente as cadeias poliméricas de quitosana por meio de mecanismos reacionais distintos e dependentes do tipo de agente de entrecruzamento empregado (glutaraldeído, etilenoglicoldiglicidiléter, epícloridrina etc.). Essas reações ocorrem unindo de forma permanente sítios reativos de cadeias poliméricas diferentes através de ligações intermoleculares ou, regiões distintas de uma mesma cadeia por meio de ligações intramoleculares (LEE *et al.*, 2001).

### 1.3 Grupo Funcional Oxima

O termo oxima foi primeiramente definido no século XIX, sendo provavelmente resultante da contração das palavras oxigênio e imina (ARENA, 1979). As oximas são consideradas compostos análogos das iminas e apresentam a seguinte fórmula geral:  $RR'C=N-OH$  (DIETER E DATAR, 1993; DINDAR *et al.*, 2010). Trata-se de compostos químicos altamente estáveis e de fácil síntese sendo classificadas em aldoximas e cetoximas dependendo da natureza dos radicais R e R' em sua estrutura (CORSARO *et al.*, 2009). As cetoximas apresentam duas cadeias laterais alquila (R e R'); já nas aldoximas, um destes dois radicais é obrigatoriamente um átomo de hidrogênio (VOLLHARDT E SCHORE, 2004). Compostos derivados de oximas também estão amplamente relatados na literatura, sendo os mais comuns os éteres de oxima ( $RR'C=N-O-R''$ ) e as amidoximas ( $R(NR'R'')C=N-OH$ ).

Em razão da geometria da dupla ligação C=N existente nas moléculas de oximas ( $RR'C=N-OH$ ) estas apresentam estereoisomeria do tipo *E* e *Z* (DIETER E DATAR, 1993). Aplicando a convenção de Cahn-Ingold-Prelog, quando o grupo alquila de maior prioridade se encontrar do mesmo lado que a hidroxila, o isômero será do tipo *Z* (*syn*) e, quando este se encontrar em posição oposta, o isômero será do tipo *E* (*anti*) (MILIOS *et al.*, 2006). Além de diferentes propriedades químicas, os isômeros de oxima também podem apresentar propriedades biológicas diferentes, como ocorre com a fluvoxamina, um éter de oxima inibidor da recaptção de serotonina utilizado para o tratamento da depressão e da doença obsessivo-compulsiva, cujo isômero *E* é o único que exibe atividade farmacológica (NSIKABAKA *et al.*, 2006), **Figura 4**.

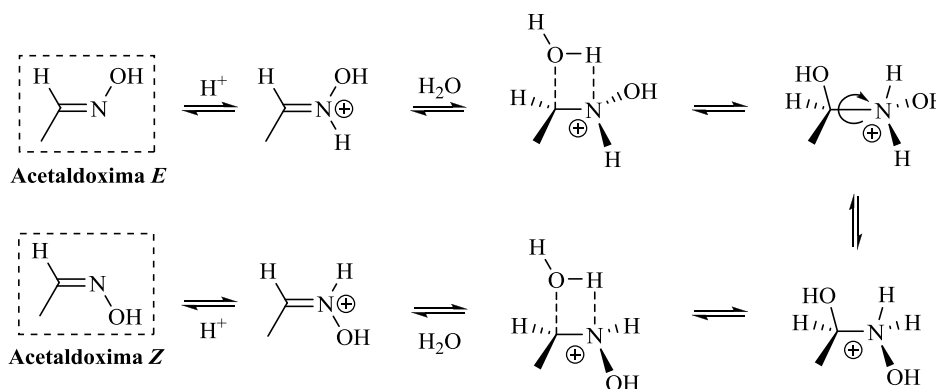
**Figura 4 - Fórmula molecular geral das iminas, oximas (Z e E), aldoximas e cetoximas.**



Fonte: Autor, 2012.

A acetaldoxima, uma das oximas mais simples que exibe isomeria *syn/anti*, encontra-se na forma de uma mistura de estereoisômeros *E* e *Z*. Nas fases gasosa e líquida a população do isômero *E* compreende, respectivamente, cerca de 40 e 37% da mistura (NSIKABAKA *et al.*, 2006). Contudo, no estado sólido, a população *E/Z* depende da forma de síntese do composto (GOLEC *et al.*, 2008) e da estrutura da molécula e/ou do solvente utilizado para a recristalização (CIUNIK, 1996). Em 2006, Nsikabaka e col. realizaram cálculos teóricos para estudar a interconversão em fase aquosa entre os isômeros *E* e *Z* da acetaldoxima. Segundo os autores deste trabalho, a isomerização é promovida em meio ácido e através da rotação da ligação C=N da oxima, com geração prévia de uma ligação reversível C<sub>oxima</sub>-O<sub>água</sub> para estabilizar o sistema. Neste caso, a água atua como um catalisador nucleofílico e o processo não envolve a quebra de ligações O-H do grupo oxima. Ainda segundo os autores, este mecanismo de interconversão isomérica pode ser válido para outras oximas solúveis em água. A **Figura 5** demonstra o mecanismo de isomerização *E/Z* da acetaldoxima em fase aquosa.

**Figura 5 - Mecanismo de interconversão entre os isômeros *E* e *Z* da acetaldoxima em meio aquoso ácido.**



Fonte: NSIKABAKA *et al.*, 2006.

Uma propriedade decorrente da isomeria *E/Z*, sugerida por Golec e col. (2008), é que a maior habilidade do isômero *Z* da acetaldoxima em produzir fortes ligações de hidrogênio com moléculas de nitrogênio gasoso ( $N_2$ ), em comparação com o isômero *E*, sugere que o grupo -OH desta oxima tende a apresentar um caráter mais ácido na estereoisomeria *Z*. Os isômeros geométricos *E/Z* de iminas são na maioria instáveis e se interconvertem rapidamente em temperatura ambiente. Por outro lado, os estereoisômeros *E/Z* de oximas são estáveis o suficiente para serem isolados da mistura (CLAYDEN *et al.*, 2001).

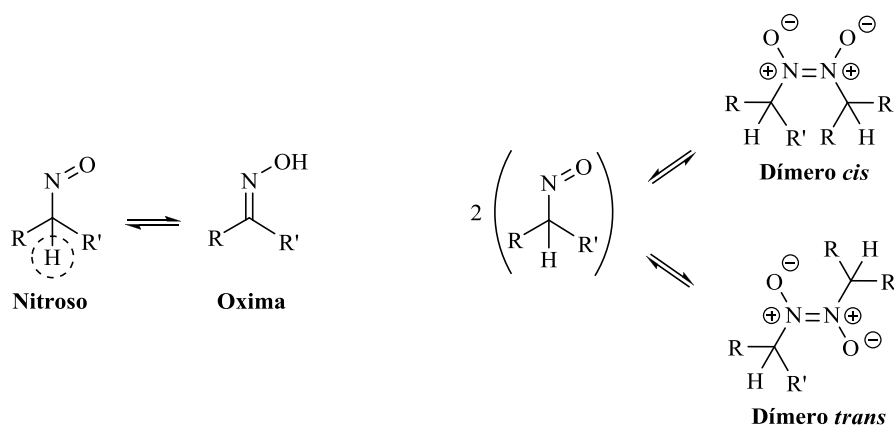


Compostos contendo o grupo oxima são anfóteros, uma vez que podem revelar um caráter levemente ácido, em função do hidrogênio ionizável no grupo hidroxila, e uma discreta basicidade, devido à presença do par de elétrons livres no átomo de nitrogênio (DEMETGUL, 2008). O comportamento de ácido fraco de oximas confere valores de  $pK_a$  que variam de forma significativa ( $8 < pK_a < 12$ ) de acordo com a estrutura química do composto. Estudos também sugerem que as cetoximas se comportam como ácidos mais fracos que as aldoximas correspondentes. As oximas em geral são substâncias bastante estáveis, contudo, condições alcalinas favorecem a formação da base conjugada deste grupo, o ânion oximato ( $RR'C=N-O^{\ominus}$ ) (VOGH, 1971).

Em solução, as oximas apresentam-se como uma mistura de dois compostos estruturalmente distintos que se encontram em equilíbrio tautomérico, o qual é observado entre as funções nitroso e oxima (SMITH E MARCH, 2001). O tautomerismo oxima  $\rightleftharpoons$  nitroso pode ser comparado a outros equilíbrios tautoméricos, tais como: amida  $\rightleftharpoons$  amidol, imina  $\rightleftharpoons$  enamina, ceto  $\rightleftharpoons$  enólico e nitro  $\rightleftharpoons$  aci-nitro (LONG *et al.*, 2001). O nitroso participante desse tautomerismo será estável caso não exista um hidrogênio ligado ao carbono componente do grupo oxima pois, quando isso ocorrer, o equilíbrio químico estará mais deslocado no sentido de formar a oxima, que geralmente passa a ser o produto mais estável. Em alguns casos entretanto, mesmo com a presença do hidrogênio tautomerizável na molécula, a interconversão nitroso  $\rightleftharpoons$  oxima não ocorre espontaneamente, mas ainda assim, pode ser promovida por catálise ácida ou básica em alguns solventes. Uma explicação para este fato é que a facilidade de tautomerização também depende, em certa extensão, da estrutura química do composto (MALLYA E NAGENDRAPPA, 2006).

Em razão da tautomerização, após o aquecimento brando de soluções orgânicas de oximas, principalmente em solventes de baixa constante dielétrica como clorofórmio ( $CHCl_3$ ) e diclorometano ( $CH_2Cl_2$ ), estas tendem a apresentar uma coloração azulada ou esverdeada, sugerindo o favorecimento da formação do monômero de nitroso no meio. À temperatura ambiente em geral, compostos nitrosos estáveis se apresentam como sólidos brancos, com estrutura química de dímeros de dióxido de diazeno, na maioria dos casos em isomeria *trans*, e cujas soluções são incolores (LONG *et al.*, 2001; DI GIACOMO, 1965; GLASER *et al.*, 1996), **Figura 6**.

**Figura 6 - Equilíbrio tautomérico nitroso  $\rightleftharpoons$  oxima e possíveis formas diméricas de compostos nitrosos estáveis.**



Fonte: Autor, 2012.

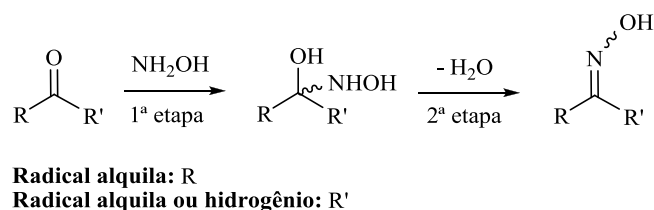
Na identificação espectroscópica de oximas, seu espectro no ultravioleta próximo mostra uma banda com máximo de absorção entre 220 e 230 nm, referente à transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  (banda K) do cromóforo de oxima (C=N) (SILVERSTEIN *et al.*, 1979). Espectros de infravermelho revelam vibrações de deformação axial  $\nu_{C=N}$  em  $1597 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{N-O}$  em  $1005 \text{ cm}^{-1}$  e  $\nu_{O-H}$  em  $3310 \text{ cm}^{-1}$  (CANPOLAT *et al.*, 2007). Espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-<sup>1</sup>H) revela um singlete característico com deslocamento químico entre  $\delta$  10,9 e  $\delta$  12,4 ppm, correspondente à absorção do hidrogênio-1 do grupo oxima (RR'C=N-O-H) (FORMAN, 1993). Já os espectros de RMN-<sup>13</sup>C de oximas demonstram absorção entre  $\delta$  145 e  $\delta$  165 ppm, correspondente ao carbono-13 alílico, sendo comum a distinção entre os sinais dos isômeros *syn* e *anti*. Na RMN-<sup>15</sup>N estes compostos exibem absorção entre  $\delta$  330 e  $\delta$  380 ppm, a qual corresponde à absorção do isótopo de nitrogênio-15 do grupo oxima (SILVERSTEIN, 2005).

### 1.3.1 Principais métodos de síntese de oximas

#### 1.3.1.1 Síntese a partir de aldeídos e cetonas

As oximas podem ser sintetizadas a partir da adição de hidroxilamina ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ) a aldeídos e cetonas, rota sintética mais importante e utilizada atualmente (DAMLJANOVIĆ, 2006). As oximas obtidas a partir destas matérias-primas podem ser denominadas de aldoximas e cetoximas, respectivamente. A reação ocorre em duas etapas: inicialmente a hidroxilamina ataca a carbonila formando o intermediário carbinolamina que, e em seguida, sofre desidratação para gerar a oxima, **Figura 7**.

**Figura 7 - Síntese de oximas a partir da reação entre cetonas ou aldeídos e hidroxilamina.**



Fonte: Autor, 2012.

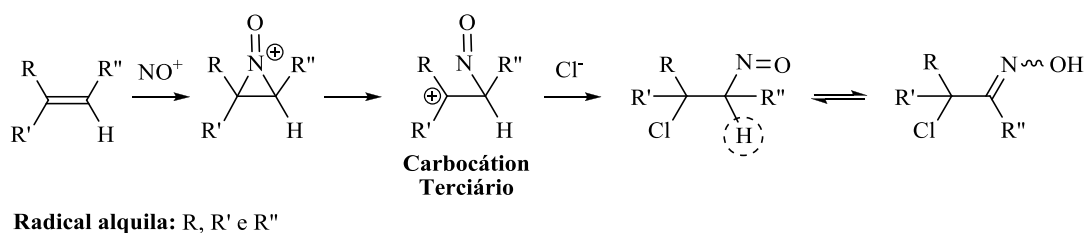
Nesta metodologia a taxa de formação da oxima depende do pH do meio, sendo o pH 4,0 o ideal. Em pH abaixo de 4,0 a segunda etapa da reação ocorre rapidamente, pois esta é catalisada por ácidos. Contudo, a primeira etapa é reduzida visto que em condições ácidas ocorre o equilíbrio entre a  $\text{NH}_2\text{OH}$  e seu ácido conjugado o  $\text{NH}_3\text{OH}^+$ , que não ataca o substrato. O pH 4,0 favorece o equilíbrio em direção a  $\text{NH}_2\text{OH}$  e esta alcança sua concentração máxima levando ao aumento na velocidade da primeira etapa e redução da segunda. Desta forma, a etapa limitante da reação é a segunda (SMITH E MARCH, 2001).

### 1.3.1.2 Síntese a partir de olefinas

A reação entre as olefinas e cloreto de nitrosila (NOCl) para gerar  $\alpha$ -cloro oximas é conhecida desde 1875, sendo utilizada para a identificação de estruturas moleculares de terpenos. Grupos funcionais como ácidos carboxílicos, ésteres, nitrilas, álcoois e éteres podem estar presentes na molécula da olefina pois não interferem na síntese da  $\alpha$ -cloro oxima ao aplicar-se esta metodologia.

A fonte de nitrogênio desta metodologia é o NOCl e a reação é iniciada pela adição do  $\text{NO}^+$  à dupla ligação, gerando um carbocátion intermediário que posteriormente é atacado pelo ânion do halogeneto ( $\text{Cl}^-$ ). A reação de adição do NOCl à dupla ligação pode ser *syn* ou *anti*, visto que o intermediário é um carbocátion com geometria triangular plana e, conseqüentemente, pode sofrer ataque nucleofílico em ambas as faces. Além disso, a reação tenderá a obedecer à regioquímica de Markovnikov, fazendo com que o grupo nitroso ( $\text{N}=\text{O}$ ) fique localizado no carbono menos substituído, **Figura 8**.

**Figura 8 - Síntese de oximas a partir da reação entre olefinas e cloreto de nitrosila.**



Fonte: Autor, 2012.

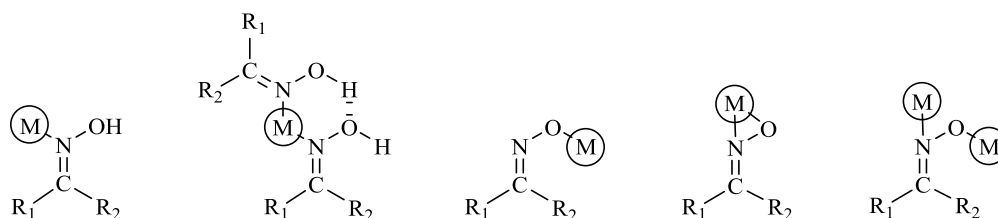
A regioseletividade desta reação na adição do NOCl deve-se à maior tendência reacional para a formação do carbocátion terciário no meio, que é a espécie química mais estável. Com este intermediário disponível, o  $\text{Cl}^-$  realizará seu ataque para formar o  $\beta$ -cloro nitroso, o qual somente será estável se o carbono ligado ao nitrogênio não estiver também ligado a hidrogênio, caso contrário, o tautomerismo irá ocorrer para gerar a oxima

correspondente (MEINWALDY *et al.*, 1964; SMITH E MARCH, 2001; MILIOS *et al.*, 2006).

### 1.3.2 Compostos de coordenação de oximas

Recentemente, o interesse na química de coordenação de oximas tem sido renovado, uma vez que este grupo e seu derivado ionizado, o oximato ( $\text{RR}'\text{C}=\text{N}-\text{O}^{\ominus}$ ), exibe grande capacidade de coordenação com íons metálicos, principalmente com cátions de metais de transição (MILIOS *et al.*, 2006). Além disso, o oximato também demonstra uma habilidade bastante eficaz na estabilização de cátions metálicos com estados de oxidação mais elevados ( $\text{Ni}^{3+}$  e  $\text{Ni}^{4+}$ ) (MILIOS *et al.*, 2006). Baseando-se em estudos cristalográficos de complexos oxima-metal ( $\text{C}_{\text{O-M}}$ ), diferentes modelos de coordenação podem ser observados, o que sugere uma distribuição eletrônica versátil no grupo funcional do ligante, tanto na forma neutra quanto na ionizada, **Figura 9** (KUKUSHKIN *et al.*, 1996).

**Figura 9 - Modelos de coordenação entre oximas e cátions metálicos.**



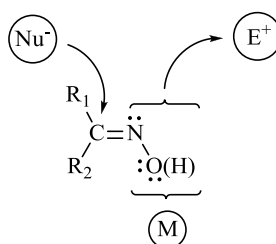
Fonte: MILIOS *et al.*, 2006.

Os complexos metálicos de oximas tendem a exibir características estruturais interessantes, como curtas ligações de hidrogênio ( $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ ) inter e intramoleculares e configurações de empacotamento bastante eficientes (CHITRAPRIYA *et al.*, 2008). Além disso, as curtas ligações de hidrogênio observadas em alguns complexos oxima-metal favorecem a formação de sistemas pseudomacrocíclicos, resultando em quelatos metálicos de alta estabilidade (SMITH *et al.*, 2003). Outros atributos também relatados destes compostos de coordenação são propriedades magnéticas e semicondutoras (PRUSHAN *et al.*, 2005).

A coordenação de oximas com centros metálicos aumenta a reatividade deste grupo e, conseqüentemente, torna a molécula suscetível à reações químicas subsequentes. Esta

propriedade está incentivando pesquisas envolvendo a obtenção de novos complexos oxima-metal para aplicação na síntese moderna. Os modos gerais de reatividade destes quelatos podem envolver adições nucleofílicas ou eletrofílicas à ligação polarizada C=N–O(H), **Figura 10** (MILIOS *et al.*, 2006).

**Figura 10 - Modelos gerais de reatividade da função oxima.**



Fonte: MILIOS *et al.*, 2006.

Agentes nucleofílicos podem ser adicionados ao átomo de carbono da ligação C=N se a coordenação metálica à oxima ocorrer a partir do átomo de nitrogênio, enquanto que agentes eletrofílicos podem sofrer ataque de par de elétrons provenientes do nitrogênio ou oxigênio do complexo (MILIOS *et al.*, 2006).

#### 1.4 Adsorção

O processo de adsorção líquido/sólido, também chamado de extração em fase sólida, consiste em um processo de separação baseado na retenção de espécies químicas presentes em uma fase líquida sobre a superfície de uma matriz sólida (DEBRASSI *et al.*, 2011). A substância que sofre adsorção é chamada de adsorvato e a matriz sólida que adere o material em questão é chamada de adsorvente (GUERREIRO *et al.*, 2004).

A adsorção de compostos químicos sobre uma matriz sólida é controlada por interações físicas (fisissorção) e/ou químicas (quimissorção) na região interfacial líquido-sólido. Na fisissorção, a adsorção é resultante da geração de interações intermoleculares, tais como: dipolo induzido, dipolo-dipolo e ligação hidrogênio, já na quimissorção, a adsorção é

resultante da formação de ligações covalentes coordenadas entre o adsorvato e o adsorvente. Os valores típicos da entalpia da adsorção física, associada geralmente a processos exotérmicos, estão na faixa de 20 kJ/mol, enquanto que na adsorção química este valor é da ordem de 200 kJ/mol (MIMURA *et al.*, 2010). Além disso, na fisissorção é possível a formação de camadas sobrepostas de adsorvato sobre o adsorvente, enquanto que na quimissorção, forma-se apenas uma única camada de adsorvato sobre a matriz adsorvente (PORPINO, 2009). Porém, ainda considerando este último processo adsorptivo, é possível que após a formação da primeira camada de adsorvato, seja observada a geração de camadas sobrepostas por fisissorção (IZIDORO 2008).

O processo de adsorção líquido/sólido possui certa complexidade em razão das diferentes interações que podem passar a existir simultaneamente entre adsorvato-adsorvente, adsorvato-adsorvato, adsorvato-solvente e adsorvente-solvente (CARVALHO, 2010). Em razão disto, este processo pode sofrer interferências de um grande número de fatores, tais como: a porosidade, a solubilidade e a carga superficial do sólido, o pH e a força iônica do meio, a temperatura da solução, o tipo de solvente, o tempo de contato, a forma de agitação, a própria estrutura química do adsorvato, além de seu diâmetro iônico ou molecular, e a presença de espécies químicas distintas competindo pelo mesmo adsorvente (PENHA *et al.*, 2001; VASQUES, 2008).

Vários materiais alternativos de baixo custo foram e continuam sendo testados pela comunidade científica como adsorventes de substâncias químicas de interesse, fato que fica evidenciado pelo grande número de publicações que mostram estudos de adsorção empregando este tipo de matriz, tais como: quitosana, argilas, zeólitas, leveduras, bactérias, bagaço de cana-de-açúcar e resíduos agroindustriais (TAGLIAFERRO *et al.*, 2011).

Dentre estas matrizes, a quitosana foi e continua sendo alvo de muitos estudos de adsorção, seja para avaliar a eficiência deste biopolímero no tratamento de efluentes contaminados com metais pesados (SILVA *et al.*, 2010; FAGUNDES *et al.*, 2008) ou com corantes (LIMA *et al.*, 2006;) e outros poluentes orgânicos (MELO *et al.*, 2008), seja para sua utilização como agente de pré-concentração (LIU *et al.*, 2010) em análises químicas quantitativas.

O ensaio de adsorção em batelada é um dos métodos mais utilizados para avaliar a viabilidade de adsorventes na extração em fase sólida de adsorvatos de interesse. Isto decorre

principalmente da simplicidade do aparato experimental utilizado e de sua operacionalidade, rapidez e facilidade de execução (TAVARES, 2009). O mesmo consiste na mistura direta, em um recipiente fechado, de um dado volume de solução (V) que contém o adsorvato com uma determinada massa de adsorvente (m), durante um tempo estabelecido e mantendo-se geralmente a mistura heterogênea sob agitação contínua. Neste ensaio, a capacidade de adsorção (Q) do adsorvente frente ao adsorvato pode ser obtida conhecendo-se a concentração inicial e de equilíbrio do adsorvato na solução, sendo esta última determinada por análise química após o tempo de contato estabelecido ter sido atingido (SOUSA *et al.*, 2007). A **Equação 2** permite calcular este importante parâmetro de adsorção.

$$Q \text{ (mg/g)} = \frac{(C_o - C) \cdot V}{m} \quad \text{Eq. 2}$$

Onde, Q representa a capacidade de adsorção (mg/g);  $C_o$  a concentração inicial do adsorvato na solução (mg/L); C a concentração final do adsorvato na solução (mg/L); V o volume de solução (L) e m a massa de adsorvente (g).

#### 1.4.1 Cinética de adsorção

Estudos de cinética de adsorção líquido/sólido são importantes pois os mesmos revelam o tempo decorrido e a velocidade com que uma dada quantidade de adsorvato é removida da solução e o sistema atinge o estado de equilíbrio (CARVALHO, 2010). Além disso, a cinética de adsorção também contribui para determinar a viabilidade da utilização do material como adsorvente (PAVAN *et al.*, 2004). Desta forma, é um estudo que deve preceder a construção de isotermas de adsorção, pois a obtenção destas últimas exige que se conheça o tempo necessário para que o sistema atinja o estado de equilíbrio.

Além disso, a aplicação de alguns modelos cinéticos aos dados experimentais obtidos a partir destes estudos auxiliam, de uma forma empírica, mas concordante com os resultados experimentais, no entendimento do processo adsorativo (mecanismo) ou a sua etapa limitante



(VASQUES, 2008). Em adição, também possibilitam o cálculo de parâmetros cinéticos intrínsecos ao processo adsorptivo (OLIVEIRA, 2009). Dentre os modelos cinéticos mais utilizados estão os modelos de pseudo-primeira ordem de Lagergren, pseudo-segunda ordem de Ho e McKay e o modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris.

#### 1.4.1.1 Modelo de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem

O ajuste dos modelos cinéticos aos dados experimentais de cinética de adsorção é testado utilizando-se geralmente equações linearizadas obtidas a partir do rearranjo das equações originais introduzidas por Lagergren (pseudo-primeira ordem) e Ho e McKay (pseudo-segunda ordem) (BUENO E CARVALHO, 2007; MIRANDA, 2010; OLIVEIRA, 2011). O termo “pseudo” utilizado nestas equações foi introduzido visando diferenciar entre as equações de cinética baseadas em capacidade de adsorção de sólidos daquelas baseadas em concentração de soluções (HO, 2004), ou ainda, para indicar que diversos processos físicos e/ou químicos estão acontecendo simultaneamente para promover a adsorção (OLIVEIRA, 2009).

A equação de pseudo-primeira ordem de Lagergren (1898) foi a primeira formulada para descrever processos adsorptivos líquido-sólido, baseando-se na capacidade de adsorção do adsorvente (HO, 2004). A mesma considera que a velocidade de extração do adsorvato do meio da solução ao longo do tempo é diretamente proporcional ao número de sítios de ligação no sólido (MIMURA *et al.*, 2010). Esta se ajusta melhor a dados experimentais oriundos de processos de adsorção em soluções aquosas (CARVALHO, 2010). A equação linearizada de pseudo-primeira ordem de Lagergren está apresentada na **Equação 3**, a qual foi obtida a partir da equação original (HO, 2004).

Equação Original	Equação Linearizada	
$Q_t = Q_e \cdot (1 - \exp^{-k_1 \cdot t})$	$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1}{2,303} \cdot t$	<b>Eq. 3</b>

Onde,  $Q_e$  representa a capacidade de adsorção após ser atingido o estado de equilíbrio (mg/g);  $Q_t$  a capacidade de adsorção em qualquer tempo (mg/g) e  $k_1$  a constante de pseudo-primeira ordem de Lagergren ( $\text{min}^{-1}$ ), também chamada de constante de velocidade de adsorção. Os coeficientes angular e linear da equação da reta obtida a partir do gráfico de  $\log(Q_e - Q_t)$  versus  $t$  (min) são respectivamente  $k_1/2,303$  e  $\log Q_e$  da **Equação 3**. Assim, pode-se dizer que este modelo se ajusta aos dados experimentais caso o coeficiente de correlação da reta do modelo esteja entre  $0,95 \leq r^2 \leq 1,00$  e a capacidade de adsorção calculada seja próxima da obtida experimentalmente no estado de equilíbrio, considerando um desvio de no máximo  $\pm 5,0 \%$ , o qual deve ser calculado a partir da **Equação 4**.

$$\text{Desvio (\%)} = \frac{(Q_{\text{exp}} - Q_{\text{cal}})}{Q_{\text{cal}}} \cdot 100 \quad \text{Eq. 4}$$

Onde,  $Q_{\text{exp}}$  representa a capacidade de adsorção obtida experimentalmente considerando o estado de equilíbrio (mg/g) e  $Q_{\text{cal}}$  a capacidade de adsorção calculada a partir da equação de pseudo-primeira ordem de Lagergren (mg/g).

A equação de pseudo-segunda ordem de Ho e McKay (1995) é usada para descrever processos adsorptivos que podem envolver etapas de quimissorção o que, conseqüentemente, conduz à geração de forças de valência entre adsorvente e adsorvato. A mesma considera que a velocidade de adsorção é dependente da quantidade de adsorvato ligado à superfície do adsorvente e da quantidade de adsorvato retida no estado de equilíbrio (CARVALHO, 2010). A equação linearizada de pseudo-segunda ordem está apresentada na **Equação 5**, a qual foi obtida a partir da equação original (HO, 2004).

Equação Original	Equação Linearizada	
$Q_t = \frac{k_2 \cdot (Q_e)^2 \cdot t}{1 + (k_2 \cdot Q_e \cdot t)}$	$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \cdot t$	<b>Eq. 5</b>

Onde,  $Q_e$  representa a capacidade de adsorção após ser atingido o estado de equilíbrio (mg/g);  $Q_t$  a capacidade de adsorção em qualquer tempo (mg/g);  $t$  o tempo (min) e  $k_2$  a constante de pseudo-segunda ordem de Ho (g/mg.min), também chamada de constante de velocidade de adsorção. Os coeficientes angular e linear da equação da reta obtida a partir do gráfico de  $t/Q_t$  versus  $t$  são respectivamente  $1/(k_2.Q_e^2)$  e  $1/Q_e$  da **Equação 5**. O parâmetro  $k_2.Q_e^2$  também pode ser representado por  $h$  (mg/g.min), sendo equivalente à velocidade de adsorção inicial (VASCONCELOS *et al.*, 2008). A verificação do ajuste deste modelo aos dados experimentais de cinética de adsorção segue os mesmos parâmetros considerados no modelo de pseudo-primeira ordem.

#### 1.4.1.2 Modelo de difusão intrapartícula

O presente modelo foi descrito por Weber e Morris (1962), sendo introduzido para avaliar a importância do processo de difusão do adsorvato através do seio da solução e dos poros do adsorvente no processo adsorptivo. Este modelo considera que a difusão do adsorvato nos poros do sólido é a etapa determinante da velocidade do processo adsorptivo que, por ser a principal resistência à transferência de massa, é considerada a etapa mais lenta (DEBRASSI *et al.*, 2011). A equação de difusão intrapartícula está apresentada na **Equação 6**.

$$Q_t = c + k_d \cdot t^{1/2} \quad \text{Eq. 6}$$

Onde,  $Q_t$  representa a capacidade de adsorção em qualquer tempo (mg/g);  $c$  um parâmetro que determina a espessura da camada de fronteira (mg/g), estando relacionada com a resistência à difusão;  $t$  o tempo (min) e  $k_d$  a constante de difusão intrapartícula (g/mg.min<sup>1/2</sup>), também chamada de constante de velocidade de difusão intrapartícula. Os coeficientes angular e linear da equação da reta obtida a partir do gráfico de  $Q_t$  versus  $t^{1/2}$  são respectivamente  $k_d$  e  $c$  da **Equação 6**. Assim, pode-se dizer que este modelo se ajusta aos dados experimentais caso o coeficiente de correlação da reta do modelo esteja entre  $0,95 \leq r^2 \leq 1,00$ . Quando a reta não passa pela origem (coeficiente linear da equação da reta

não compreender o valor numérico zero) significa dizer que existe um processo de difusão externa, o qual está associado a uma resistência promovida pela camada de solvente em torno da superfície do sólido, sendo o valor do parâmetro  $c$  uma medida da espessura desta camada (MIRANDA, 2010).

#### 1.4.2 Isoterma de adsorção

O processo de adsorção é descrito pela isoterma de adsorção, que é um gráfico que estabelece a relação entre a quantidade adsorvida de adsorvato num dado adsorvente (mg/g) e a concentração do adsorvato na solução (mg/L) em contato com o adsorvente após ser atingido o tempo mínimo necessário para que o sistema alcance o estado de equilíbrio, considerando uma determinada temperatura (FALONE E VIEIRA, 2004).

A elaboração de isotermas de adsorção permite avaliar uma série de características do processo adsorptivo, tais como: a maneira provável de interações entre adsorvente, adsorvato e solvente; a estimativa da capacidade máxima de adsorção; e se o processo é considerado favorável, desfavorável, reversível ou irreversível (VASQUES, 2008).

Após uma série de estudos envolvendo processos adsorptivos em geral, Giles e col. propuseram uma classificação, de cunho qualitativo descritivo, das isotermas de adsorção líquido-sólido de acordo com as formas que estas curvas adquirem (IZIDORO, 2008). A **Figura 11** mostra os aspectos desta classificação.

**Figura 11 - Classificação das isotermas de adsorção segundo Giles e col.**

	TIPO DE ISOTERMA				SUBGRUPO
	L	S	H	C	
CAPACIDADE DE ADSORÇÃO ( $Q_e$ )					1
					2
					3
					4
					max
	CONCENTRAÇÃO NO EQUILÍBRIO ( $C_e$ )				

Fonte: IZIDORO, 2008.

Giles e col. dividiram as isotermas em quatro classes principais, de acordo com sua inclinação inicial, representadas por “S” (Spherical), “L” (Langmuir), “H” (High Affinity) e “C” (Constant Partition). Estas classes, por sua vez, foram novamente divididas nos subgrupos 1, 2, 3, 4 e max, de acordo com a região superior da curva (presença de patamares, acíves, pontos de inflexão e pontos de máximo ou mínimo) (FALONE E VIEIRA 2004; IZIDORO, 2008).

A isoterma do tipo “L” indica uma grande afinidade entre o adsorvato e o adsorvente. Neste caso, há uma rápida diminuição de sítios de adsorção livres à medida que a concentração de adsorvato aumenta. A isoterma do tipo “S” sugere uma adsorção cooperativa (formação de multicamadas) que ocorre caso a interação adsorvato-adsorvato ou adsorvente-solvente seja mais forte que a interação adsorvato-adsorvente. Neste caso, a adsorção inicial é baixa e aumenta à medida que o número de espécies adsorvidas aumenta em razão da adsorção cooperativa. A isoterma do tipo “H” indica uma elevada afinidade entre a superfície do adsorvato e o adsorvente, indicando um processo adsorvativo governado por quimissorção. É considerado um caso especial de curva do tipo “L”. Já a isoterma do tipo “C” sugere uma afinidade relativa constante entre o adsorvato e o adsorvente em razão do grande número de sítios ativos. Estas curvas surgem quando o adsorvente é muito poroso e flexível (CARVALHO, 2010; FALONE E VIEIRA 2004).

#### 1.4.2.1 Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir (1918) explica o processo adsorptivo considerando que o adsorvente possui uma superfície uniforme e energeticamente homogênea. O adsorvato liga-se ao adsorvente, formando uma monocamada, por meio de um mecanismo dinâmico de adsorção e dessorção até que o estado de equilíbrio seja alcançado e as velocidades de ambos os processos se igualem. Este modelo não considera que sejam estabelecidas interações entre substâncias adsorvidas vizinhas (CARVALHO, 2010). Este modelo estabelece que a adsorção em sólidos pode ser descrita pela equação linearizada de Langmuir, **Equação 7**, a qual foi obtida a partir da equação original (COELHO E VAZZOLER, 2005).

Equação Original	Equação Linearizada	
$Q_e = \frac{K_L \cdot Q_m \cdot C_e}{1 + (K_L \cdot C_e)}$	$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L \cdot Q_m} + \frac{1}{Q_m} \cdot C_e$	<b>Eq. 7</b>

Onde,  $C_e$  representa a concentração do adsorvato no estado de equilíbrio (mg/L);  $Q_e$  a capacidade de adsorção obtida considerando o estado de equilíbrio (mg/g);  $Q_m$  a capacidade de adsorção máxima na monocamada (mg/g); e  $K_L$  a constante de Langmuir (L/g), que está relacionada com a energia de ligação (VALENTE *et al.*, 2002). Os coeficientes angular e linear da equação da reta obtida a partir do gráfico de  $C_e/Q_e$  versus  $C_e$  são respectivamente  $1/K_L$  e  $1/(Q_m \cdot K_L)$  da **Equação 7**. Pode-se dizer que este modelo se ajusta aos dados experimentais caso o coeficiente de correlação da reta esteja entre  $0,95 \leq r^2 \leq 1,00$ .

O modelo de Langmuir apresenta uma vantagem significativa sobre o modelo de Freundlich, pois permite quantificar a capacidade de adsorção máxima na monocamada e avaliar a constante relacionada com a energia de ligação (GUERRA *et al.*, 2007). Além disso, o parâmetro de equilíbrio de Langmuir ( $R_L$ ) também serve para indicar se o processo adsorptivo é considerado irreversível ( $R_L = 0$ ), favorável ( $0 < R_L < 1$ ), linear ( $R_L = 1$ ) ou desfavorável ( $R_L > 1$ ) (PORPINO, 2009). Este parâmetro pode ser calculado a partir da **Equação 8**.

$$R_L = \frac{1}{1 + (K_L \cdot Q_m)} \quad \text{Eq. 8}$$

#### 1.4.2.2 Modelo de Freundlich

O modelo de isoterma de Freundlich (1930) é utilizado para descrever processos de adsorção reversíveis que ocorrem quando o adsorvente possui uma superfície heterogênea, o que possibilita a formação de multicamadas de adsorvato sobre a superfície do adsorvente (CARVALHO, 2010). Este modelo estabelece que a adsorção em sólidos pode ser descrita pela equação linearizada de Freundlich, **Equação 9**, a qual foi obtida a partir da equação original (COELHO E VAZZOLER, 2005).

Equação Original

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$$

Equação Linearizada

$$\log Q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Eq. 9}$$

Onde,  $Q_e$  representa a capacidade de adsorção obtida considerando o estado de equilíbrio (mg/g);  $K_F$  a constante de Freundlich (mg/g (L/mg)<sup>1/n</sup>), que está relacionada com a capacidade de adsorção;  $1/n$  a medida da tendência do adsorvato ser adsorvido; e  $C_e$  a concentração do adsorvato no estado de equilíbrio (mg/L). Os coeficientes angular e linear da equação da reta obtida a partir do gráfico de  $\log Q_e$  versus  $\log C_e$  são respectivamente  $1/n$  e  $\log K_F$  da **Equação 9**. A verificação do ajuste deste modelo aos dados experimentais da isoterma de adsorção segue a observação do coeficiente de correlação da reta.

Quanto maior for o valor de  $K_F$ , maior será a adsorção. O valor do parâmetro  $1/n$  também se relaciona com a heterogeneidade da superfície do adsorvente, sendo que quanto menor seu valor, mais heterogênea será a mesma. O parâmetro  $n$  de Freundlich está relacionado com a energia média de adsorção, sendo que valores compreendidos entre  $2 < n < 10$  indica um processo de adsorção favorável. Assim, quanto maior for seu valor

maior será a afinidade do adsorvato pelo adsorvente (VALENTE *et al.*, 2002; CARVALHO, 2010).

### 1.5 Pré-Concentração em Fase Sólida

A determinação direta de cátions metálicos em nível de traços apresenta dificuldades devido aos baixos níveis de concentração do analito na matriz analisada, os quais inclusive apresentam-se abaixo do limite de detecção e quantificação do instrumento e metodologia analítica (MORAES *et al.*, 2003). Desta forma, a concentração do analito previamente às quantificações se faz necessária nestes casos, sendo a evaporação do solvente de um grande volume de amostra até quase secura o procedimento mais rotineiro para a análise de traços. Contudo, este processo possui desvantagens, tais como: o longo tempo de evaporação e a concentração de outros constituintes presentes na matriz além do analito de interesse, que por sua vez, podem interferir de forma significativa na análise química.

Diante deste impasse, a técnica de pré-concentração do analito fundamentada na adsorção deste sobre materiais sólidos, procedimento também conhecido como extração em fase sólida, vem sendo bastante empregada nas últimas décadas para a determinação de metais em nível de traços (MORAES *et al.*, 2003). Esta técnica possui algumas vantagens, tais como: baixo custo de implantação; facilidade de manuseio; menor tempo de execução; elevado fator de concentração do analito na amostra; eficiência e reprodutibilidade na recuperação de metais adsorvidos; possibilidade de automatização; baixa geração de resíduos; e possibilidade de reutilização do adsorvente (LIU *et al.*, 2010; JUSTI *et al.*, 2004; ROLDAN *et al.*, 2004).

A técnica de pré-concentração em fase sólida e sob fluxo consiste em preencher uma coluna com o material adsorvente e propelir um determinado volume de solução da amostra através da mesma. Em seguida, uma pequena alíquota de solução de eluente, o qual geralmente é um ácido mineral diluído (HCl, HNO<sub>3</sub> ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), é propelida através da coluna visando desorver o adsorvato ligado. Desta forma, o eluato é finalmente analisado para se determinar a concentração do analito de interesse na amostra real. O fator de pré-concentração do analito, também chamado de fator de enriquecimento, poderá então ser calculado a partir da **Equação 10**.



$$FP = \frac{V_a}{V_e} \quad \text{Eq. 10}$$

Onde,  $V_a$  representa o volume de amostra que passou pela coluna (mL) e  $V_e$  o volume de eluente utilizado na dessorção do analito (mL), considerando que as concentrações de antes e de depois da pré-concentração estão expressas na mesma unidade.

Alguns trabalhos relatam o uso de quitosana funcionalizada com agentes complexantes como adsorvente para a pré-concentração de cátions metálicos em diferentes amostras visando análise destes analitos em nível de traços. Em 2003, Oshita e col. funcionalizaram a quitosana, previamente reticulada com etilenoglicol diglicidil éter (EDGE), com o aminoácido serina por intermédio de clorometiloxirano. Os autores do trabalho usaram este derivado para a pré-concentração de íons U(VI) e análise deste metal em amostras de água de torneira, rio e mar.

Em 2005, Sabarudin e col.<sup>A</sup> modificaram a quitosana reticulada com EDGE, com o agente *N*-metil-*D*-glucamina por intermédio de clorometiloxirano. Os autores aplicaram este derivado na pré-concentração de íons B(III) e a análise deste metal em águas naturais (torneira, rio, poço e lagoa). No mesmo ano, Sabarudin e col.<sup>B</sup> (2005) introduziram o ácido 3,4-diaminobenzóico na quitosana reticulada com EDGE para a pré-concentração e determinação de As(V), Se(IV) e Se(VI) em águas minerais comerciais, de torneira e de rio.

Em 2006, Birlik e col. modificaram a quitosana com anidrido succínico, usando a técnica de impressão iônica, e utilizaram este derivado reticulado com epiclorigrina para pré-concentrar íons Cu(II), sendo as análises realizadas em amostras de água fortificadas com o analito de interesse. No mesmo ano, porém visando a determinação de íons Ag(I) em amostras de água de torneira, rio e mar, Katarina e col. (2006) funcionalizaram a quitosana, previamente reticulada com EDGE, com clorometiloxirano e etilenodiamina.

Em 2007, Sabarudin e col.<sup>A</sup> modificaram a quitosana, primeiramente reticulada com EDGE, com o ácido 3-nitro-4-aminobenzóico visando a pré-concentração de íons Mo(VI) e a análise deste metal em águas naturais. Em outro trabalho, e aplicando exatamente a mesma metodologia do anterior, com modificação do agente de funcionalização pelo ácido 2-amino-

5-hidroxibenzóico, Sabarudin e col.<sup>B</sup> utilizaram o novo derivado de quitosana para a pré-concentração de diversos íons metálicos (Ag(I), Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), Ni(II), dentre outros) e posterior análise em amostras de águas de rio. No mesmo ano, Hakim e col. (2007) introduziram quimicamente na quitosana reticulada com EDGE um derivado dicarboxílico do aminoácido serina obtido a partir de reações com clorometiloxirano e ácido bromoacético. Os autores aplicaram este novo derivado na pré-concentração de uma série de cátions metálicos: Cd(II), Pb(II), V(III), Cu(II), Ni(II), dentre outros, e determinação destes analitos em amostras de água de rio.

Em 2008, Hakim e col.<sup>A</sup> funcionalizaram a quitosana reticulada com EDGE empregando epibromoidrina e tris(2-aminoetil)amina e aplicaram este derivado apenas em estudos de pré-concentração de íons Hg(II). No mesmo ano, Hakim e col.<sup>B</sup> introduziram na quitosana reticulada com EDGE o aminoácido treonina por intermédio de clorometiloxirano. Os autores do trabalho usaram este derivado para a pré-concentração de íons Cu(II), V(V) e Mo(VI) e posterior análise destes metais em amostras de água de torneira e rio.

Em 2010, Liu e col. (2010) utilizaram um derivado de quitosana modificada com 5-clorometil-8-hidroxiquinolina e reticulada com epicloridrina, usando a técnica de impressão iônica, para a pré-concentração de íons U(VI), sendo a análise realizada em amostras de rochas, solos e sedimentos.

A **Tabela 1** mostra algumas das metodologias analíticas descritas anteriormente para comparar importantes parâmetros de pré-concentração em fluxo.

**Tabela 1. Parâmetros de algumas metodologias analíticas que empregaram quitosana modificada quimicamente como adsorvente para a pré-concentração em fluxo de cátions metálicos.**

Analito	Coluna c(cm) x di(mm)	Quitosana (mg)	Vazão (mL/min)	Faixa Linear (µg/L)	Fator de Pré-Concentração	Técnica de Análise	Referência
U(VI)	5 x 5	180	1,0	ND	10	ICP-MS	OSHITA <i>et al.</i> , 2003
B(III)	5 x 5	290	1,0	0 – 20	5 – 10	ICP-MS	SABARUDIN <i>et al.</i> , 2005 <sup>A</sup>
As(V), Se(IV) e Se(VI)	5 x 5	200	1,0	ND	10	ICP-MS	SABARUDIN <i>et al.</i> , 2005 <sup>B</sup>
Ag(I)	5 x 5	270	2,0	ND	50	ICP-MS	KATARINA <i>et al.</i> , 2006
Diversos*	4 x 2	26	1,8	Diversas	20 – 36	ICP-AES	SABARUDIN <i>et al.</i> , 2007 <sup>A</sup>
U(VI)	10 x 4	100	2,0	5 – 100	50	MAS UV-Vis	LIU <i>et al.</i> , 2010
Cu(II)	15 x 3	130	4,5	10 – 100	20	MAS UV-Vis	Este Trabalho, 2011

\*Analitos: Ag(I), Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), Ni(II), dentre outros;

ND = não declarado.

Fonte: Autor, 2012.

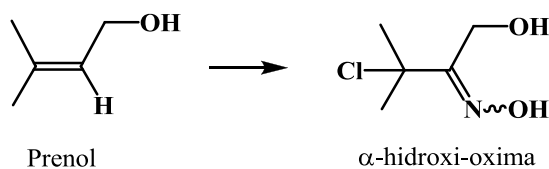
## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Geral

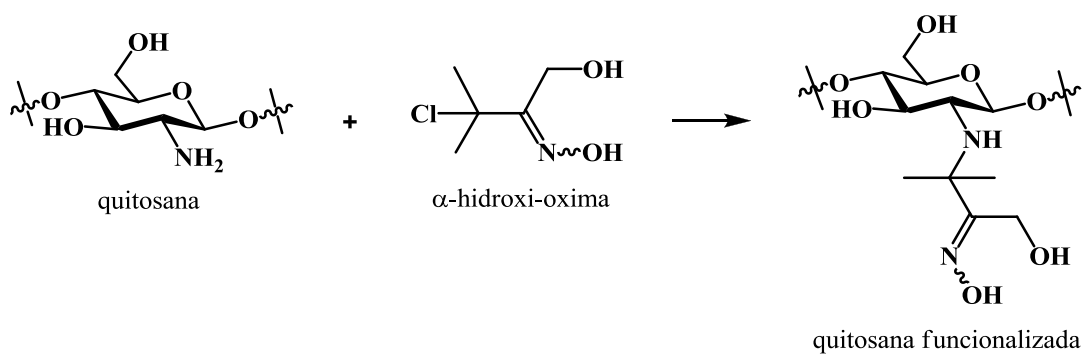
Preparação de novo bioadsorvente derivado da quitosana e aplicação deste em estudos de adsorção e pré-concentração de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em meio etanólico visando a determinação espectrofotométrica deste cátion metálico, em nível de traços, em álcool etílico combustível.

### 2.2 Específicos

1) Sintetizar a  $\alpha$ -hidroxi-oxima (3-cloro-1-hidroxi-3-metilbutan-2-ona oxima), uma vez que esta substância não é comercialmente disponível;



2) Modificar quimicamente a quitosana com a  $\alpha$ -hidroxi-oxima preparada para obter um derivado inédito deste biopolímero;



- 3) Estudar a complexação entre a  $\alpha$ -hidroxi-oxima preparada e os íons  $\text{Cu}^{2+}$  por espectrofotometria de absorção molecular visando obter as condições ótimas de coordenação;
- 4) Realizar ensaios de adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  na quitosana funcionalizada com a  $\alpha$ -hidroxi-oxima utilizando o sistema de batelada, em meio aquoso e em meio etanólico a 95,0 % (v/v), visando conhecer o processo adsortivo do novo biopolímero;
- 5) Avaliar a pré-concentração em fluxo de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em meio etanólico a 95,0 % (v/v) para obter as condições ótimas de análise deste cátion metálico em nível de traços;
- 6) Aplicar o novo bioadsorvente na pré-concentração e determinação de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em amostras de álcool etílico combustível.

### 3 EXPERIMENTAL

#### 3.1 Equipamentos

Os equipamentos utilizados no decorrer deste trabalho estão listados a seguir.

- agitador magnético com aquecimento (Biomixer 78HW-1)
- analisador elementar CHNS (CE Instruments EA 1110) (UFPE)
- aparelho de ponto de fusão a seco (SP Labor Q340S)
- balança analítica (Mettler Toledo AG245)
- banho maria termostatzado (Buchi B-491)
- bomba de vácuo (Buchi V-700)
- bomba peristáltica (Ismatec, MS CA 4/820)
- chapa aquecedora (Biomixer XMTD-701)
- cubetas de quartzo e de vidro com 1,0 cm de percurso óptico
- deionizador de água (SP Labor 050C)
- espectrofotômetro de varredura UV-Vis (Shimadzu Multispec-1501) (UFAL)
- espectrofotômetro UV-Vis (Nova Instruments) (UNIVASF)
- espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (Shimadzu IR Prestige-21)  
(UNIVASF)
- espectrômetro de ressonância magnética nuclear (Bruker Avace 400 MHz) (UFAL)

- microscópio eletrônico de varredura (Hitachi TM-1000) (UNIVASF)
- pHmetro de bancada (Quimis Q-400A)
- rota-evaporador (Buchi R-210)

### 3.2 Reagentes

Todos os reagentes utilizados ao longo deste trabalho apresentavam grau de pureza analítica. Os mesmos estão listados a seguir.

- acetato de etila (Vetec)
- acetato de sódio (Proquímios)
- ácido clorídrico (Proquímios)
- alaranjado de xilenol (Proquímios)
- cloreto de ferro(III) anidro (Proquímios)
- clorofórmio (Vetec)
- cuprizona (Aldrich)
- diclorometano (Vetec)
- dimetilsulfóxido (Vetec)
- edta dissódico (Proquímios)
- etanol 99,5 % (Proquímios)
- éter etílico (Vetec)
- fluoreto de sódio (Proquímios)

- fosfato de sódio dibásico anidro (Vetec)
- hexano (Vetec)
- hidróxido de sódio (Dinâmica)
- metanol 99,5 % (Vetec)
- nitrito de sódio (Reagen)
- 1-pentanol (Vetec)
- prenol 99,0 % (Aldrich)
- quitosana 100.000–300.000 Da (Acros Organics)
- sulfato de cobre(II) pentahidratado (Proquímios)
- sulfato de zinco(II) heptahidratado (Proquímios)
- trietilamina 99,0 % (Aldrich)

Todas as soluções aquosas utilizadas no decorrer deste trabalho foram preparadas utilizando água deionizada. Os solventes orgânicos utilizados nos experimentos não foram submetidos a tratamento prévio.

### **3.3 Soluções**

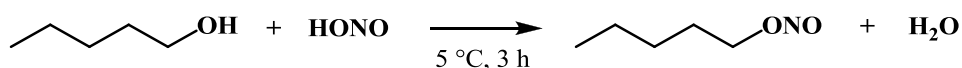
A forma de preparação das soluções utilizadas no decorrer deste trabalho será apresentada nas correspondentes seções experimentais onde as mesmas foram empregadas.



### 3.4 Síntese, Funcionalização e Caracterização

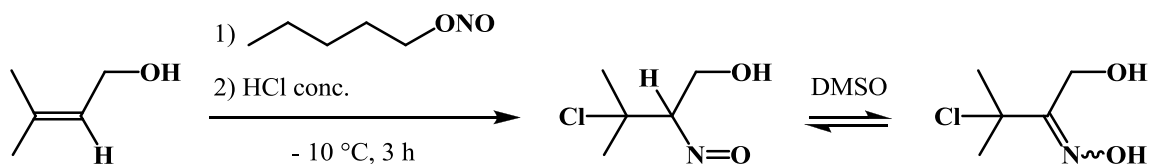
#### 3.4.1 Síntese do nitrito de pentila

**Figura 12. Reação de síntese do nitrito de pentila.**



Fonte: Autor, 2012.

Para a síntese do nitrito de pentila foram misturados, sob agitação e em um balão de reação fechado com septo e imerso em banho de gelo a 5 °C, 10,0 mL de 1-pentanol (94,0 mmol) e 25,0 mL de uma solução aquosa 3,8 mol/L de NaNO<sub>2</sub> (94,0 mmol). A esta mistura foi adicionado lentamente 8,0 mL de ácido clorídrico concentrado (~ 12,0 mol/L). O término da síntese foi verificado via cromatografia em camada delgada (CCD) após 3 h de reação. A CCD revelou uma conversão quase que completa do reagente para o produto e, em razão disto, o sobrenadante (líquido amarelo de odor forte) foi removido da mistura reacional com auxílio de uma pipeta e utilizado diretamente na reação posterior sem nenhuma purificação prévia (nitrito de pentila bruto). O espectro de RMN-<sup>1</sup>H do produto foi obtido após elaboração da mistura reacional empregando-se éter (3 x 25,0 mL) e posterior evaporação do solvente em rota-evaporador. Dados de RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): δ 0,90 (t, *J* = 6,98 Hz, 3H, H-5); δ 1,28-1,40 (m, 4H, H-3 e H-4); δ 1,64-1,80 (m, 2H, H-2); δ 4,54-4,82 (tl, 2H, H-1).

3.4.2 Síntese da  $\alpha$ -hidroxi-oxima**Figura 13. Reação de síntese da  $\alpha$ -hidroxi-oxima.**

Fonte: Autor, 2012.

Para a síntese da  $\alpha$ -hidroxi-oxima (3-cloro-1-hidroxi-3-metilbutan-2-ona oxima) foram misturados, sob agitação e em um balão de reação fechado com septo e imerso em banho de gelo e sal a  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 2,0 mL de prenol (19,5 mmol) e 3,0 mL de nitrito de pentila bruto. A esta mistura foi gotejado lentamente 3,0 mL de ácido clorídrico concentrado ( $\sim 12,0\text{ mol/L}$ ). Passado 3 h de reação, o produto sólido foi lavado com água destilada (3 x 100,0 mL) e hexano (3 x 50,0 mL) alternadamente, finalizando o processo com o solvente orgânico. O pó branco obtido ( $\sim 2,40\text{ g}$ ) foi purificado por recristalização utilizando uma mistura de hexano e acetato de etila (1:1), sendo o rendimento calculado após secagem do produto sob alto vácuo de 40%. O ponto de fusão do composto puro (dímero do nitroso) ficou entre  $109$  e  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ , valor concordante com o relatado por Ramalingam e Raju (1997). O referido composto apresentou-se solúvel em DMSO, acetona, dioxano e éter, pouco solúvel em clorofórmio, diclorometano, acetato de etila, metanol e etanol e insolúvel em hexano e água. Dados de RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$  e  $\text{DMSO-}d_6$  2:1,  $\delta$  ppm): a) OXIMA:  $\delta$  11,10 (bl, 1H, H-7);  $\delta$  5,34 (bl, 1H, H-1);  $\delta$  4,27 (s, 2H, H-2);  $\delta$  1,72 (s, 6H, H-5 e H-6); b) NITROSO:  $\delta$  5,92 (dd,  $J = 3,05\text{ Hz}$ , 1H, H-3);  $\delta$  5,34 (bl, 1H, H-1);  $\delta$  3,80-4,10 (m, 2 H, H-2);  $\delta$  1,54 (dl,  $J = 15,4\text{ Hz}$ , 6H, H-5 e H-6).

### 3.4.3 Determinação do grau médio de desacetilação da quitosana

Neste procedimento, uma massa de 0,20 g de quitosana foi misturada com 20,0 mL de uma solução de HCl 0,12 mol/L e 10,0 mL de água destilada. A suspensão permaneceu sob agitação vigorosa durante 1 h para a total dissolução da massa e formação de uma solução límpida de baixa viscosidade. O pH da solução foi medido inicialmente (pH 1,6) e o processo de titulação iniciado com uma solução 0,012 mol/L de NaOH, adicionando com pipetador automático, 2,0 mL da solução da base por vez. Após cada adição, aguardou-se a estabilização do sinal do pHmetro antes que o mesmo fosse anotado. A titulação perdurou até que o pH da solução atingiu o valor de 11,0. Este procedimento foi realizado em triplicata.

### 3.4.4 Funcionalização da quitosana com a $\alpha$ -hidroxi-oxima

Cerca de 3,80 g do dímero de nitroso foi dissolvido em 30,0 mL de DMSO e a solução resultante aquecida por 30 min a 80 °C. Após o resfriamento da mesma, foi adicionado 5,0 mL de trietilamina (catalisador básico) e 5,00 g de quitosana comercial, denominada de QTS-C ( $\overline{GD} = 84,3\%$ ). A mistura reacional foi mantida sob agitação em sistema fechado por 72 h. Passado este período, a mistura heterogênea foi filtrada e a quitosana sólida lavada com água destilada (5 x 100,0 mL) e álcool etílico 96° GL (5 x 100,0 mL) alternadamente, finalizando o processo com o solvente orgânico. O polímero foi seco à temperatura ambiente durante 48 h espalhado sobre uma placa de petri coberta com papel alumínio repleto de pequenos furos. Após secagem, a quitosana funcionalizada, representada por QTS-F, apresentou uma coloração amarelo claro.

### 3.4.5 Caracterização da quitosana funcionalizada

A caracterização química da quitosana modificada foi realizada empregando as técnicas instrumentais de análise elementar, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e microscopia eletrônica de varredura. A análise elementar foi

realizada na central analítica do Instituto de Química Fundamental da UFPE. Os espectros de infravermelho e as micrografias foram realizados na central analítica da Pós-Graduação em Ciências dos Materiais da UNIVASF.

#### 3.4.6 Reticulação da quitosana funcionalizada

A quitosana funcionalizada (4,80 g) foi transferida para um erlenmeyer de 250 mL e neste frasco foi adicionado 85,0 mL de água destilada e 15,0 mL de uma solução aquosa de glutaraldeído 50,0 % (v/v). A suspensão permaneceu sob agitação durante 24 h à temperatura ambiente coberta com uma placa de petri. Passado este período, o sólido foi filtrado e a quitosana lavada com água destilada (5 x 100,0 mL) e álcool etílico 96° GL (5 x 100,0 mL) alternadamente, finalizando o processo com o solvente orgânico. O polímero foi seco à temperatura ambiente durante 48 h espalhado sobre uma placa de petri coberta com papel alumínio repleto de pequenos furos. Após secagem, o biopolímero funcionalizado e reticulado apresentou uma coloração bege escuro.

### 3.5 Complexação

#### 3.5.1 Ensaio qualitativos preliminares

O presente estudo teve por objetivo avaliar se a complexação  $\text{Cu}^{2+}$ -oxima podia ser detectada visualmente sob influência do pH do meio. Para os ensaios qualitativos foram preparadas três soluções tampões de  $\text{H}_3\text{CCOOH}/\text{H}_3\text{CCOONa}$ , em sua faixa de trabalho, e nos seguintes valores de pH: 3,8, 4,8 e 5,8.

Os tampões foram preparados dissolvendo-se 0,4102 g em 30,0 mL de água deionizada. Em seguida, o pH foi ajustado ao valor desejado com auxílio de pHmetro e mediante adição de uma solução de HCl 1,0 mol/L. Ao término do ajuste, adicionou-se água deionizada à solução tampão até completar o volume final de 50,0 mL.

A solução 0,016 mol/L do dímero de nitroso (SDN) foi preparada dissolvendo-se 0,0250 g da substância em 5,0 mL de dimetilsulfóxido (DMSO).

A solução 0,025 mol/L de íons  $\text{Cu}^{2+}$  foi preparada dissolvendo-se 0,3121 g de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  em 50,0 mL de HCl 1,0 mmol/L.

No ensaio qualitativo foram preparadas 3 soluções, em frascos de vidro distintos, misturando-se a alíquota da solução tampão sob avaliação (1000  $\mu\text{L}$ ) a alíquotas de: DMSO (1000  $\mu\text{L}$ ), SDN (500  $\mu\text{L}$ ),  $\text{CuSO}_4$  (100  $\mu\text{L}$ ) e água deionizada (400  $\mu\text{L}$ ). As concentrações finais do dímero de nitroso e do íon  $\text{Cu}^{2+}$  após a mistura completa de todos os reagentes utilizados neste ensaio foram 2,70 mmol/L e 0,42 mmol/L respectivamente. Para fins de comparação visual, o branco de cada ensaio também foi preparado misturando-se todos os reagentes com exceção da solução de  $\text{Cu}^{2+}$ , cuja alíquota foi substituída por HCl 1,0 mmol/L.

### 3.5.2 Espectro de absorção molecular do dímero de nitroso

O espectro de absorção molecular da SDN foi medida na região do espectro eletromagnético compreendida entre 220 e 800 nm à temperatura ambiente ( $25 \pm 2$  °C).

No ensaio foram transferidas para uma cubeta as alíquotas de água deionizada (1500  $\mu\text{L}$ ), DMSO (1400  $\mu\text{L}$ ) e SDN (100  $\mu\text{L}$ ). Para a preparação do branco a alíquota da SDN foi substituída por DMSO. A leitura foi realizada após 30 min da preparação da SDN (0,016 mol/L), sendo este tempo estipulado para o experimento.

### 3.5.3 Espectros de absorção molecular do dímero de nitroso em função da temperatura

O espectro de absorção molecular da SDN foi medida na região do espectro eletromagnético compreendida entre 220 e 800 nm após esta ser submetida a um aquecimento, sob elevação gradativa da temperatura (10 em 10 °C), até a mesma atingir o valor de 80°C, momento em que a solução passou de incolor para amarela. A solução foi então mantida nesta última temperatura durante 30 min em banho-maria.

Neste ensaio foram misturadas as mesmas alíquotas das soluções utilizadas para a obtenção do espectro de absorção do dímero de nitroso. A leitura foi realizada assim que a SDN aquecida retornou à temperatura ambiente ( $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

#### 3.5.4 Espectros de absorção molecular do complexo $\text{Cu}^{2+}$ -oxima em função do tempo

Os espectros de absorção no UV/Vis (220 a 800 nm) foram obtidos utilizando apenas a solução de  $\text{H}_3\text{CCOOH}/\text{H}_3\text{CCOONa}$  em pH 5,8 para o tamponamento do meio. As leituras foram realizadas em intervalos de 30 minutos indo desde 10 s até 120 minutos.

No ensaio foram transferidas para uma cubeta as alíquotas de tampão (1000  $\mu\text{L}$ ), DMSO (1000  $\mu\text{L}$ ), SDN (500  $\mu\text{L}$ ),  $\text{CuSO}_4$  (50  $\mu\text{L}$ ) e água deionizada (450  $\mu\text{L}$ ). Para a preparação do branco a alíquota da SDN foi substituída por DMSO.

Espectros da solução contendo apenas DMSO ou íons  $\text{Cu}^{2+}$  ou SDN também foram obtidos nas mesmas condições experimentais porém, desconsiderando o tempo de reação.

#### 3.5.5 pH do meio reacional

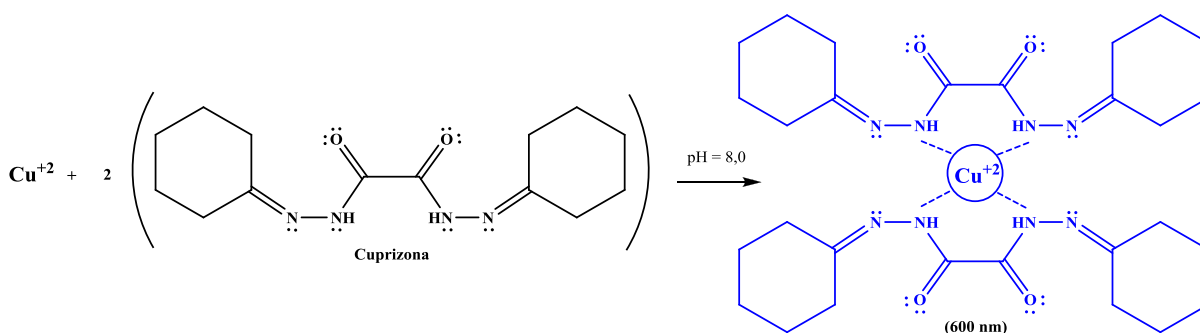
Neste ensaio foram medidos espectros de absorção molecular no UV/Vis (220 a 800 nm) das mesmas soluções utilizadas nos ensaios qualitativos preliminares (seção 3.5.1; p. 57), as quais apresentaram os seguintes valores de pH: 3,8, 4,8 e 5,8. A leitura foi realizada após 120 min de reação.

### 3.6 Adsorção em Batelada

#### 3.6.1 Curva de referência para a determinação de íons $\text{Cu}^{2+}$

O método espectrofotométrico oficial utilizado para a determinação de íons  $\text{Cu}^{2+}$  nas soluções em estudo baseou-se na reação deste cátion metálico com a cuprizona (bis-ciclohexanona oxalildihidrazona) em meio tamponado pH 8,0, **Figura 14**.

**Figura 14 - Reação de complexação envolvendo íons  $\text{Cu}^{2+}$  e a cuprizona.**



Fonte: Autor, 2012.

A solução de cuprizona 0,25 % (m/v) em solução hidroalcoólica 75,0 % (v/v) foi preparada dissolvendo-se 0,2500 g do reagente numa mistura composta por 75,0 mL de etanol 99,5 % (v/v) e 15,0 mL de água deionizada. Após a dissolução completa do sólido sob leve agitação e aquecimento ( $50\text{ }^\circ\text{C}$ ) o volume final da solução foi ajustado para 100,0 mL com água deionizada.

O tampão  $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (pH 8,0) foi preparado dissolvendo-se 1,4196 g de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  em 80,0 mL de água deionizada. Em seguida, o pH foi ajustado ao valor desejado com auxílio de pHmetro e mediante adição de uma solução de HCl 1,0 mol/L. Ao término do ajuste, adicionou-se água deionizada à solução até completar o volume final de 100,0 mL.

Uma solução estoque de íons  $\text{Cu}^{2+}$  5,00 mg/L em HCl 1,0 mmol/L foi utilizada para a preparação dos padrões da curva de referência. Esta solução foi preparada dissolvendo-se 0,0196 g de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  em 100,0 mL de HCl 1,0 mmol/L.

A construção da curva de referência para a determinação de íons  $\text{Cu}^{2+}$  compreendeu as seguintes concentrações do analito: 0,10; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 1,25 e 1,50 mg/L. As leituras foram realizadas após 20 minutos do término da mistura das seguintes alíquotas de soluções em um balão volumétrico de 5 mL: tampão (1000  $\mu\text{L}$ ), cuprizona (500  $\mu\text{L}$ ), solução de  $\text{Cu}^{2+}$  (variável de acordo com o padrão preparado: 100; 250; 500; 750; 1000; 1250 e 1500  $\mu\text{L}$ , respectivamente), água deionizada (variável de acordo com o ajuste do volume final). As leituras de cada padrão foram feitas em triplicata em 600 nm.

Previamente às análises de soluções ácidas, as mesmas foram neutralizadas com auxílio de soluções de fenolftaleína 1,0 % (m/v), NaOH 2,0 mol/L e HCl 1,0 mol/L.

### 3.6.2 Cinética de adsorção

Neste estudo variou-se o tempo de contato da quitosana comercial (QTS-C), da quitosana comercial reticulada com glutaraldeído (QTS-CR), da quitosana funcionalizada com a  $\alpha$ -hidroxi-oxima (QTS-F) e da quitosana funcionalizada com a  $\alpha$ -hidroxi-oxima e reticulada com glutaraldeído (QTS-FR) em meio aquoso e em meio etanólico a 95,0 % (v/v) contendo 100,0 mg/L de íons  $\text{Cu}^{2+}$ . Foram avaliados os seguintes tempos de contato: 2,5; 5; 15; 30; 45 e 60 min. Cerca de  $32 \pm 1$  mg de adsorvente foi pesado diretamente em um erlenmeyer de 50 mL, no qual foi posteriormente inserido 25,0 mL da solução em estudo, sendo o frasco fechado com filme plástico e posto sob agitação contínua. Esta massa foi estipulada para todos os estudos de adsorção em razão das quantidades de resinas disponíveis. Passado o tempo pré-determinado a solução foi filtrada diretamente para um frasco de vidro com tampa e posteriormente analisada para a determinação espectrofotométrica da concentração de íons  $\text{Cu}^{2+}$  remanescente. Os experimentos foram realizados em triplicata para cada tempo estabelecido e sob temperatura ambiente ( $25 \pm 2$  °C).

Uma solução estoque de íons  $\text{Cu}^{2+}$  5,00 g/L em tampão HAc/NaAc pH 5,8 foi preparada dissolvendo-se 1,9640 g de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  numa mistura composta de 75,0 mL de água deionizada e 10,0 mL de tampão HAc/NaAc pH 5,8. Após a dissolução completa do reagente o volume final da solução foi ajustado para 100,0 mL.



As soluções aquosas contendo 100,0 mg/L de íons  $\text{Cu}^{2+}$  utilizadas nos estudos de adsorção foram preparadas diluindo-se 500  $\mu\text{L}$  da solução estoque 5,00 g/L para o volume final de 25,0 mL.

As soluções etanólicas a 95,0 % (v/v) contendo 100,0 mg/L de íons  $\text{Cu}^{2+}$  utilizadas nos estudos de adsorção foram preparadas misturando-se 24,0 mL de etanol a 99,5% (v/v) e 500  $\mu\text{L}$  da solução estoque 5,00 g/L, sendo o volume final ajustado para 25,0 mL com água deionizada.

### 3.6.3 Isoterma de adsorção

Neste estudo foram utilizados os seguintes adsorventes: QTS-CR e QTS-FR, sendo variada a concentração de íons  $\text{Cu}^{2+}$  tanto em meio aquoso quanto em meio etanólico a 95,0 % (v/v) mantendo-se o tempo de agitação em 15 min. No presente ensaio só foram avaliados os adsorventes reticulados, visto que no tempo pré-determinado garante-se que o estado de equilíbrio de adsorção é atingido. As concentrações avaliadas para as isotermas foram: 15,0; 30,0; 45,0; 60,0; 75,0; 90,0; 105,0; 120,0; 135,0 e 150,0 mg/L. O pH das soluções de adsorvato foi aproximadamente 5,8. Cerca de  $32 \pm 1$  mg de adsorvente foi pesado diretamente em um erlenmeyer de 50 mL, no qual foi posteriormente inserido 25,0 mL da solução em estudo, sendo o frasco fechado com filme plástico e posto sob agitação contínua. Passado o tempo pré-determinado a solução foi filtrada diretamente para um frasco de vidro com tampa e posteriormente analisada para a determinação espectrofotométrica da concentração de íons  $\text{Cu}^{2+}$  remanescente. Os experimentos foram feitos em triplicata e sob temperatura ambiente ( $25 \pm 2$  °C).

As soluções de adsorvato foram preparadas a partir da solução estoque de íons  $\text{Cu}^{2+}$  5,00 g/L. Para o estudo em meio aquoso foram diluídas em água deionizada alíquotas de 75; 150; 225; 300; 375; 450; 525; 600; 675 e 750  $\mu\text{L}$  da solução estoque de íons  $\text{Cu}^{2+}$  sendo o volume final ajustado para 25,0 mL. As soluções em meio etanólico a 95,0 % (v/v) foram preparadas da mesma forma que a em meio aquoso, porém, sendo adicionado no balão 24,0 mL de etanol a 99,5 % (v/v) e o volume final ajustado para 25,0 mL com água deionizada.

### 3.6.4 Dessorção

Neste estudo, 25,0 mL de uma solução contendo 100,0 mg/L de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em meio aquoso e em meio etanólico a 95,0 % (v/v) foi primeiramente posta em contato sob agitação contínua por 15 min com a QTS-CR e QTS-FR. Apenas estes adsorventes foram avaliados, visto que somente ambos apresentam resistência à solubilização em meio ácido. Em seguida, o adsorvente foi filtrado e posto para secar à temperatura ambiente ( $25 \pm 2$  °C) durante 24 h. Os sólidos secos foram transferidos para erlenmeyers de 50 mL e postos em contato sob agitação contínua por 15 min com 25,0 mL de soluções de HCl 0,10; 0,50 e 1,00 mol/L. O ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) não foi utilizado devido ao seu caráter oxidante. Passado o tempo pré-determinado a solução foi filtrada diretamente para um frasco de vidro com tampa e posteriormente analisada para a determinação espectrofotométrica da concentração de íons  $\text{Cu}^{2+}$  remanescente. Os experimentos foram feitos em triplicata e sob temperatura ambiente ( $25 \pm 2$  °C).

As soluções de adsorvato foram preparadas seguindo o procedimento descrito no estudo da cinética de adsorção (seção 3.6.2; p. 61).

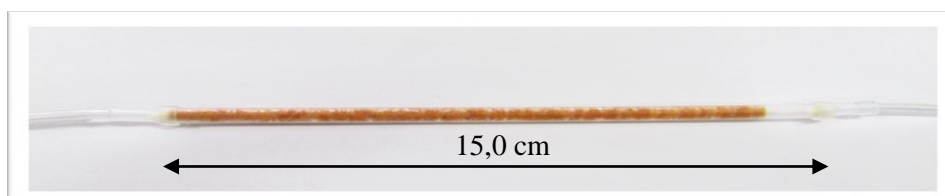
## 3.7 Pré-Concentração em Fluxo

### 3.7.1 Preparação da coluna de adsorção

Os estudos de pré-concentração de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em QTS-FR e em meio etanólico a 95,0 % (v/v) foram realizados utilizando-se colunas de polietileno rígido (comprimento variável em cm x 3,0 mm d.i.) preenchidas com massas variáveis de QTS-FR, sendo suas extremidades fechadas com algodão e conectadas a tubos de condução de polietileno flexíveis (1,5 mm d.i.). Apenas a QTS-FR foi considerada nos estudos de pré-concentração visto que a preparação e aplicação da mesma é o objetivo geral do trabalho. O preenchimento manual da coluna foi realizado intercalando-se a introdução da massa de adsorvente com a de esferas de vidro (1,0 – 2,0 mm d.i.) em seu interior. Este procedimento foi necessário para impedir a compactação excessiva do sólido dentro da coluna e, desta forma, manter o fluxo das soluções

em vazões determinadas e evitar o rompimento das conexões durante os experimentos. A **Figura 15** demonstra a coluna utilizada nos estudos de pré-concentração em fluxo após a otimização do sistema.

**Figura 15 - Coluna utilizada nos estudos de pré-concentração em fluxo.**



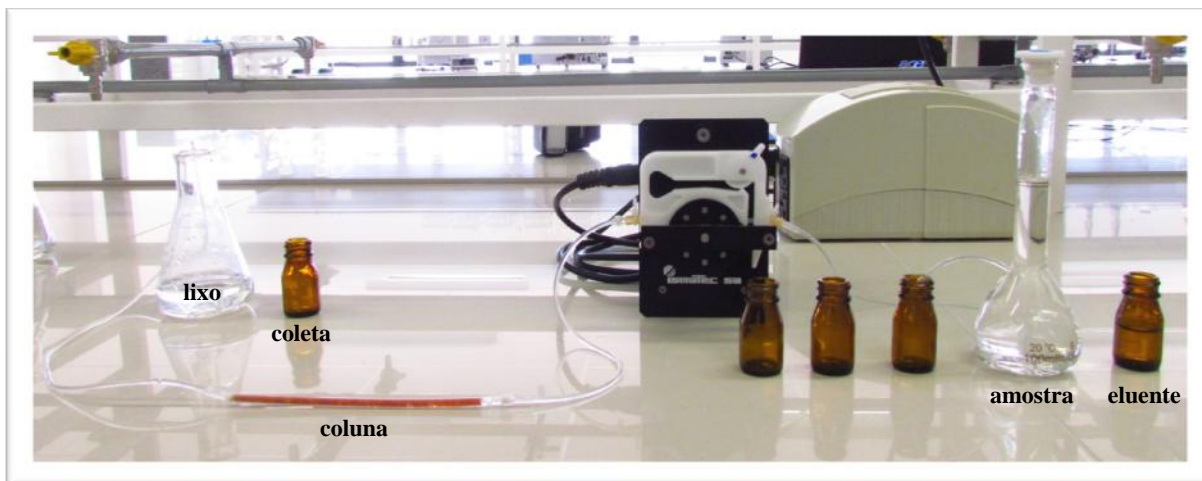
Fonte: Autor, 2012.

Quando a coluna terminou de ser preparada foi necessária a passagem de algumas soluções através da mesma para acomodar a massa de adsorvente em seu interior e, conseqüentemente, tornar a coluna estável para os estudos de pré-concentração e garantir a precisão nos experimentos. Desta forma, foram percolados, na seguinte sequência: 25,0 mL de solução de HCl 1,00 mol/L; 25,0 mL de água deionizada; 25,0 mL de etanol a 95,0 % (v/v) e 25,0 mL de água deionizada. Este último procedimento foi estipulado pelo autor do trabalho.

### 3.7.2 Sistema de pré-concentração em fluxo

Para a montagem do sistema de pré-concentração em fluxo, uma bomba peristáltica foi utilizada para propelar as soluções em estudo em conjunto com tubos de bombeamento de silicone (2,0 mm d.i.) e tubos de condução de polietileno flexível (1,5 mm d.i.), **Figura 16**.

**Figura 16 - Sistema de pré-concentração em fluxo utilizado nos estudos.**



Condições Experimentais: volume de amostra = 100,0 mL; volume de eluente = 5,0 mL;  $C_{\text{HCl eluente}} = 1,0 \text{ mol/L}$ ; comprimento da coluna = 15,0 cm; massa de adsorvente = 130 mg; vazão do fluxo = 4,5 mL/min.  
Fonte: Autor, 2012.

### 3.7.3 Ciclo de percolação

Neste estudo foram avaliados 2 ciclos de percolação de soluções através da coluna, sendo que apenas o segundo deles contemplava o condicionamento da coluna com o tampão  $\text{H}_3\text{CCOOH}/\text{H}_3\text{CCOONa}$  (pH 5,80), procedimento este realizado para ativar os sítios de ligação contendo o grupo  $\alpha$ -hidroxi-oxima. O comprimento da coluna foi de 3,0 cm, sendo a mesma preenchida com aproximadamente 20 mg de QTS-FR. A vazão das soluções no sistema de fluxo foi de 4,5 mL/min. Os experimentos foram feitos em triplicata e sob temperatura ambiente ( $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ). A **Figura 17** mostra um esquema dos ciclos de percolação avaliados neste estudo.

**Figura 17 - Ciclos de percolação de soluções através da coluna.**

<b>Etapas</b>	<b>Ciclo de Percolação 1</b>	<b>Ciclo de Percolação 2</b>
Limpeza	{ 5,0 mL de HCl 1,00 mol/L 10,0 mL de água deionizada	{ 5,0 mL de HCl 1,00 mol/L 10,0 mL de água deionizada
Condicionamento	{ ----- 10,0 mL de água deionizada	{ 5,0 mL de tampão <sup>b</sup> 10,0 mL de água deionizada
Pré-concentração	100,0 mL de amostra <sup>a</sup>	100,0 mL de amostra <sup>a</sup>
Eluição	5,0 mL de HCl 0,50 mol/L	5,0 mL de HCl 0,50 mol/L
Análise	Espectrofotometria (cuprizona)	Espectrofotometria (cuprizona)

<sup>a</sup> Etanol a 95,0 % (v/v) contendo 100,0 µg/L de íons Cu<sup>2+</sup>

<sup>b</sup> H<sub>3</sub>CCOOH/H<sub>3</sub>CCOONa (pH 5,80)

Fonte: Autor, 2012.

Uma solução de íons Cu<sup>2+</sup> 500,20 mg/L em HCl 1,0 mmol/L foi padronizada por titulação complexométrica de retorno usando Na<sub>2</sub>EDTA, ZnSO<sub>4</sub> e alaranjado de xilenol. A partir desta foi preparada uma solução estoque contendo 5,00 mg/L de íons Cu<sup>2+</sup> em HCl 1,0 mmol/L para ser utilizada nos estudos de pré-concentração. A solução padrão etanólica a 95,0 % (v/v) contendo 100,0 µg/L de íons Cu<sup>2+</sup> foi preparada a partir da solução estoque.

As soluções etanólicas a 95,0 % (v/v) contendo 100,0 µg/L de íons Cu<sup>2+</sup> utilizadas nos estudos de pré-concentração foram preparadas misturando-se 96,0 mL de etanol a 99,5% (v/v) e 2000 µL da solução estoque 5,00 mg/L de íons Cu<sup>2+</sup>, sendo o volume final ajustado para 100,0 mL.

Para o monitoramento espectrofotométrico, a solução de eluato foi neutralizada e posteriormente misturada com 2000 mL de tampão NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (pH 8,0) e 1000 mL de cuprizona 0,25 % (m/v), sendo o volume final ajustado para 10,0 mL com água deionizada. A leitura foi realizada após 20 min de reação em 600 nm. Para a quantificação

espectrofotométrica foi utilizada a curva de referência dos estudos de adsorção em batelada (seção 3.6.1; p. 60).

#### 3.7.4 Concentração do eluente

Neste estudo foi avaliado o efeito da concentração do HCl que compõe o eluente sobre a eficiência de eluição do analito da coluna de pré-concentração. Desta forma, foram avaliadas as concentrações de HCl de 0,50; 1,00 e 2,00 mol/L. O ciclo de percolação 2 foi adotado no estudo. O comprimento da coluna foi de 3,0 cm, sendo a mesma preenchida com aproximadamente 20 mg de QTS-FR. A vazão das soluções no sistema de fluxo foi de 4,5 mL/min. Os experimentos foram feitos em triplicata e sob temperatura ambiente ( $25 \pm 2$  °C).

As soluções etanólicas a 95,0 %(v/v) contendo 100,0 µg/L de íons  $\text{Cu}^{2+}$  foram preparadas seguindo o procedimento descrito no estudo do ciclo de percolação (seção 3.7.3; p. 65). A quantificação espectrofotométrica foi realizada seguindo o procedimento descrito no estudo do ciclo de percolação (seção 3.7.3; p. 65), porém, utilizando a curva de referência dos estudos de adsorção em batelada (seção 3.6.1; p. 60).

#### 3.7.5 Comprimento da coluna e massa de adsorvente

Neste estudo foi avaliado o efeito do comprimento da coluna sobre a eficiência de pré-concentração do analito. Desta forma, foram avaliados os comprimentos de 3,0; 6,0; 10,0 e 15,0 cm, as quais foram preenchidas com aproximadamente 20; 58; 90 e 130 mg de QTS-FR, respectivamente. O ciclo de percolação 2 foi adotado no estudo. A concentração do eluente (HCl) foi de 1,00 mol/L. A vazão das soluções no sistema de fluxo foi de 4,5 mL/min. Os experimentos foram feitos em triplicata e sob temperatura ambiente ( $25 \pm 2$  °C).

As soluções etanólicas a 95,0 %(v/v) contendo 100,0 µg/L de íons  $\text{Cu}^{2+}$  foram preparadas seguindo o procedimento descrito no estudo do ciclo de percolação (seção 3.7.3;

p. 65). A quantificação espectrofotométrica foi realizada seguindo o procedimento descrito no estudo do ciclo de percolação (seção 3.7.3; p. 65), porém, utilizando a curva de referência dos estudos de adsorção em batelada (seção 3.6.1; p. 60).

### 3.7.6 Curva de referência de pré-concentração em fluxo

A curva de referência de pré-concentração em fluxo foi construída para proceder com as análises das amostras de álcool etílico combustível. A curva foi construída a partir de padrões de etanol a 95,0 % (v/v) contendo 10,0; 20,0; 40,0; 60,0; 80,0 e 100,0 µg/L de íons  $\text{Cu}^{2+}$ . O ciclo de percolação 2 foi adotado no estudo. O comprimento da coluna foi de 15,0 cm, sendo a mesma preenchida com aproximadamente 130 mg de QTS-FR. A concentração do eluente (HCl) foi de 1,00 mol/L. A vazão das soluções no sistema de fluxo foi de 4,5 mL/min. Os experimentos foram feitos em triplicata e sob temperatura ambiente ( $25 \pm 2$  °C).

As soluções etanólicas a 95,0 % (v/v) contendo íons  $\text{Cu}^{2+}$  utilizadas para a construção da curva de referência de pré-concentração em fluxo foram preparadas misturando-se 96,0 mL de etanol a 99,5% (v/v) aos seguintes volumes de solução estoque 5,00 mg/L de íons  $\text{Cu}^{2+}$ : 2000 µL (100,0 µg/L), 1600 µL (80,0 µg/L), 1200 µL (60,0 µg/L), 800 µL (40,0 µg/L), 400 µL (20,0 µg/L) e 200 µL (10,0 µg/L). O volume final foi ajustado para 100,0 mL com água deionizada. O monitoramento espectrofotométrico da absorbância de cada padrão foi realizada seguindo o procedimento descrito no estudo do ciclo de percolação (seção 3.7.3; p. 65).

### 3.7.7 Análise de íons $\text{Cu}^{2+}$ em álcool etílico combustível

Cinco amostras de álcool etílico hidratado combustível (AEHC) foram coletadas em diferentes postos de combustíveis de Petrolina-PE. As amostras foram coletadas em frascos de polietileno limpos, considerando volumes de aproximadamente 1,0 L.

### 3.7.7.1 Método da pré-concentração

As amostras de AEHC foram preparadas para análise misturando-se 100,0 mL das mesmas com 1,0 mL de uma solução de NaF 1,00 mol/L, de forma a mascarar os íons  $\text{Fe}^{3+}$  possivelmente presentes e evitar a adsorção competitiva na QTS-FR. Esse volume foi percolado na coluna e eluído com a solução de HCl 1,00 mol/L. Os experimentos foram feitos em triplicata e sob temperatura ambiente ( $25 \pm 2$  °C).

A quantificação espectrofotométrica foi realizada seguindo o procedimento descrito no estudo do ciclo de percolação (seção 3.7.3; p. 65) e utilizando a curva de referência de pré-concentração em fluxo.

### 3.7.7.2 Método da evaporação

O volume de 100,0 mL de cada amostra de AEHC foi transferido para um béquer e postas para evaporar em chapa de aquecimento a 100 °C até a redução do volume em torno de 5,0 mL. Neste momento, as amostras foram mineralizadas com adição de 5,0 mL de HCl 1,0 mol/L e novamente deixadas evaporar até redução do volume a próximo de 5,0 mL. Os experimentos foram feitos em triplicata e sob temperatura ambiente ( $25 \pm 2$  °C).

A quantificação espectrofotométrica foi realizada seguindo o procedimento descrito no estudo do ciclo de percolação (seção 3.7.3; p. 65) e utilizando a curva de referência de pré-concentração em fluxo.

### 3.7.8 Teste de recuperação de padrão

O teste foi realizado adicionando-se a cada amostra de AEHC alíquotas da solução estoque de íons  $\text{Cu}^{2+}$  5,00 mg/L de forma a incrementar em 20,0 ou 40,0 µg/L a concentração deste metal. Em seguida, as soluções foram percoladas na coluna e eluídas com a solução de



HCl 1,00 mol/L. Os experimentos foram feitos em triplicata e sob temperatura ambiente ( $25 \pm 2$  °C).

Neste estudo, a depender da concentração de íons  $\text{Cu}^{2+}$  existente nas amostras antes da fortificação, algumas delas sofreram pré-concentração por um fator de 10 vezes ( $V_a = 50,0$  mL e  $V_e = 5,0$  mL) e outras por um fator de 20 vezes ( $V_a = 100,0$  mL e  $V_e = 5,0$  mL). A quantificação espectrofotométrica foi realizada seguindo o procedimento descrito no estudo do ciclo de percolação (seção 3.7.3; p. 65) e utilizando a curva de referência de pré-concentração em fluxo.

### 3.7.9 Pré-concentração na presença de íons $\text{Fe}^{3+}$

Neste estudo foram preparados dois padrões de 100,0  $\mu\text{g/L}$  de íons  $\text{Cu}^{2+}$ , um contendo 5,00 mg/L de íons  $\text{Fe}^{3+}$  e outro contendo 5,00 mg/L de íons  $\text{Fe}^{3+}$  e 0,01 mol/L de íons  $\text{F}^-$ . Estes padrões foram preparados tanto em meio aquoso quanto em meio etanólico a 95,0 %(v/v). Estas soluções foram percoladas na coluna e eluídas com a solução de HCl 1,00 mol/L. Os experimentos foram feitos em triplicata e sob temperatura ambiente ( $25 \pm 2$  °C).

A quantificação espectrofotométrica foi realizada seguindo o procedimento descrito no estudo do ciclo de percolação (seção 3.7.3; p. 65) e utilizando a curva de referência de pré-concentração em fluxo.

## 3.8 Tratamento de Resíduos

As soluções aquosas e etanólicas contaminadas com íons  $\text{Cu}^{2+}$  e coradas com o complexo  $\text{Cu}^{2+}$ -cuprizona foram evaporadas sob chapa de aquecimento e o resíduo sólido obtido armazenado em frasco de polietileno para posterior coleta pela empresa de tratamento de resíduos contratada pela UNIVASF.

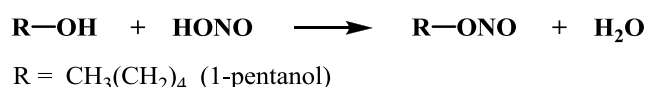
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Síntese, Funcionalização e Reticulação

#### 4.1.1 Síntese do nitrito de pentila

O nitrito de pentila foi sintetizado com o objetivo de atuar como agente gerador do cloreto de nitrosila (NOCl) *in situ* na preparação da  $\alpha$ -hidroxi-oxima. Este nitrito de alquila é produzido pela reação de substituição nucleofílica do tipo SN2 entre o ácido nitroso (HNO<sub>2</sub>) e o álcool correspondente, **Figura 18**.

**Figura 18 - Reação geral de síntese de um nitrito de alquila.**



Fonte: Autor, 2012.

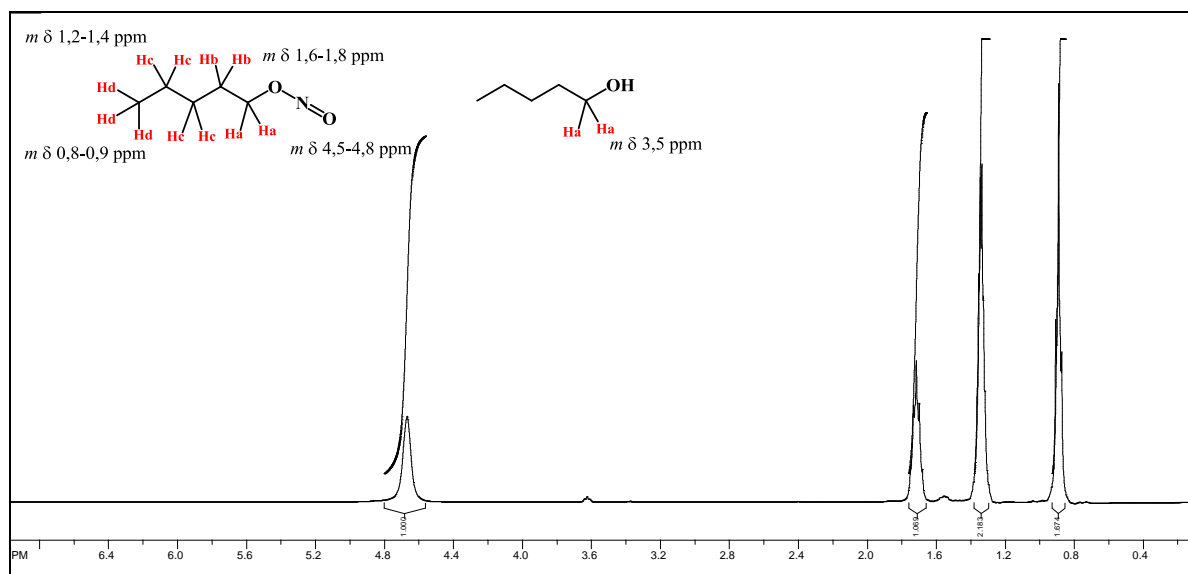
Nesta reação, o íon nitrito (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) em presença de ácido clorídrico (HCl) produz o ácido nitroso (HNO<sub>2</sub>). Em seguida, o nucleófilo O=N-O<sup>-</sup>, gerado pela ionização do ácido nitroso, ataca o carbono eletrofílico do álcool, para produzir o nitrito orgânico e a água. Trata-se de uma reação simples, produto favorecida, e que é realizada em meio aquoso. Além disso, o fato do nitrito de pentila ser menos denso que a água permite que esta substância seja facilmente removida da mistura reacional por aspiração do sobrenadante.

Na síntese de oximas a partir de um nitrito orgânico é mais comum a utilização do nitrito de isoamila: (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>ONO, porém, como o laboratório não possuía este composto, optou-se por preparar o nitrito de pentila a partir do 1-pentanol, uma vez que esta matéria prima se encontrava disponível. Esta idéia surgiu a partir da observação de que Thorne (1956) sintetizou a 3-cloro-3-metilbutan-2-ona oxima utilizando este nitrito de alquila.

O sucesso da reação foi confirmado na comparação dos espectros de RMN <sup>1</sup>H da matéria prima (1-pentanol) e do produto reacional (nitrito de pentila), o qual está

demonstrado na **Figura 19**, onde tem-se: 1) a ausência do sinal do próton da hidroxila ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  2,00–4,00 ppm) e 2) mudança no deslocamento químico dos hidrogênios Ha que no 1-pentanol tem deslocamento químico em  $\delta$  3,50 ppm e no nitrito de pentila este se encontra em campo mais baixo ( $\delta$  4,54–4,82 ppm), o que pode ser atribuído a um maior efeito de desblindagem, resultante da grande eletronegatividade do grupo  $\text{O}-\text{N}=\text{O}$ , em comparação com a desblindagem promovida pelo único átomo de oxigênio no álcool primário de partida. Em adição os multipletos em  $\delta$  4,5–4,8 ppm,  $\delta$  1,6-1,8 ppm,  $\delta$  1,2-1,4 ppm e  $\delta$  0,8 – 0,9 ppm, estão em uma proporção de 1:1:2:1,5, o que corresponde respectivamente aos hidrogênios Ha, Hb, Hc e Hd.

**Figura 19 - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do produto da síntese do nitrito de pentila.**



Fonte: Autor, 2012.

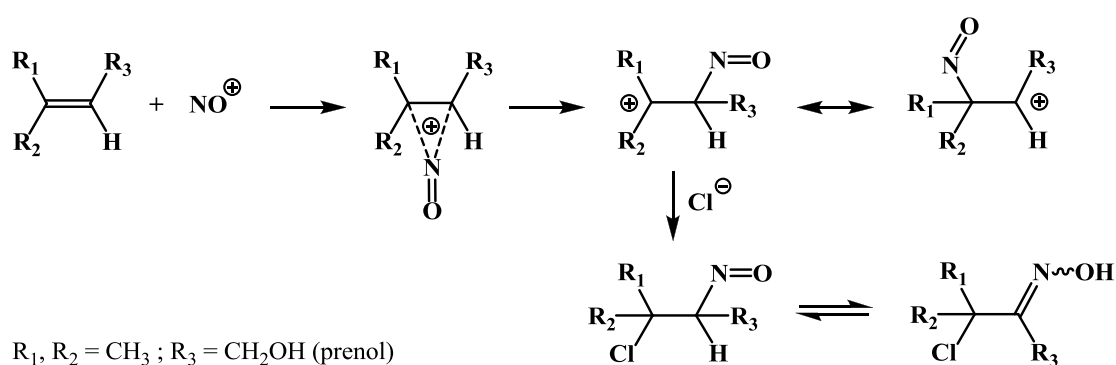
#### 4.1.2 Síntese da $\alpha$ -hidroxi-oxima

A reação de preparação da  $\alpha$ -hidroxi-oxima inicia com a geração do  $\text{NOCl}$  *in situ*, a partir da decomposição do nitrito de pentila promovida pelo  $\text{HCl}$  concentrado. A partir deste ponto, Meinwald e col. (1964) sugerem que o mecanismo de reação envolve a ionização deste gás, com a consequente produção do cátion nitrosila ( $\text{NO}^+$ ) o qual sofre adição nucleofílica à

olefina (prenol) para produzir um intermediário iônico cíclico e posteriormente o *trans*-nitrosocloreto, **Figura 20**.

É necessário relatar que a patente depositada nos Estados Unidos em 1997 por Ramalingam e Raju descreve a preparação desta  $\alpha$ -hidroxi-oxima usando nitrito de isoamila como fonte de NOCl, contudo, a molécula não é o objeto central da patente, visto que a mesma foi apenas preparada para atuar como intermediário da síntese de novos ligantes e complexos de metais radioativos para fins de diagnóstico.

**Figura 20 - Reação geral de adição do NOCl a uma olefina.**

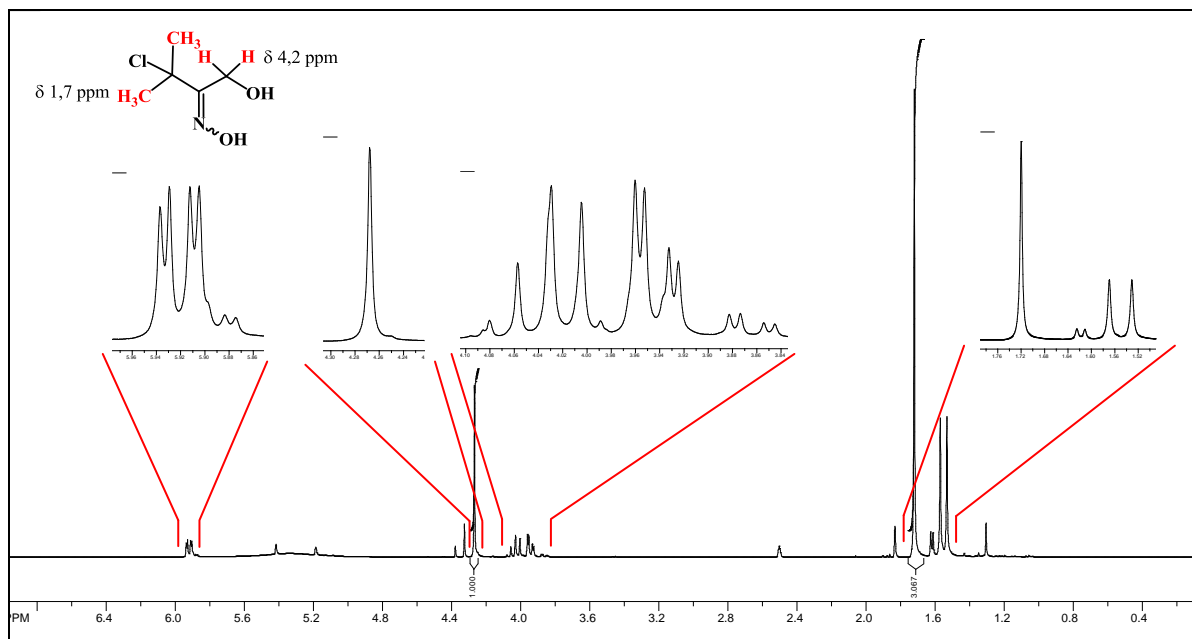


Fonte: Autor, 2012.

A adição nucleofílica do íon  $NO^+$  à olefina segue a regra de Markovnikov, ficando este grupo ligado definitivamente ao carbono  $sp^2$  menos substituído (MARCH, 2007). Isto ocorre pois, seguindo este preceito, o híbrido de ressonância de maior contribuição será aquele que favorece a formação do carbocátion mais estável (carbocátion terciário). Assim, é possível embasar que a referida reação leva à produção da  $\alpha$ -hidroxi-oxima almejada. O prenol foi escolhido como reagente para a síntese da  $\alpha$ -hidroxi-oxima pois, trata-se de um álcool alílico ramificado, e portanto, capaz de conferir regioseletividade na reação de adição do NOCl.

Ao analisar o espectro de ressonância em  $DMSO-d_6$  da **Figura 21** obtido do dímero de nitroso foi possível observar que  $\alpha$ -hidroxi-oxima foi produzida. Sua presença foi confirmada pelos dois simpletos com deslocamentos químicos  $\delta$  4,2 ppm e  $\delta$  1,7 ppm, em uma proporção de 1:3, que correspondem respectivamente aos hidrogênios  $\alpha$ -hidroxila e metilênicos.

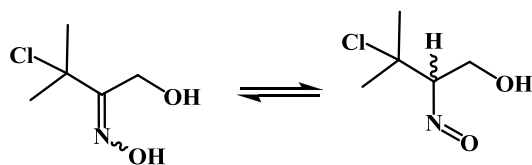
**Figura 21 - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do produto da síntese da  $\alpha$ -hidroxi-oxima em  $\text{DMSO-}d_6$ .**



Fonte: Autor, 2012.

Além dos sinais referentes à  $\alpha$ -hidroxi-oxima, o espectro realizado em  $\text{DMSO-}d_6$  também apresentou outros sinais. Sabendo que em solução a oxima entra em equilíbrio tautomérico com o nitroso, estes sinais provavelmente seriam resultado da presença de dois enantiômeros do nitroso em solução de  $\text{DMSO}$  de acordo com a **Figura 22**.

**Figura 22 - Equilíbrio tautomérico entre a  $\alpha$ -hidroxi-oxima e o  $\beta$ -hidroxi-nitroso.**



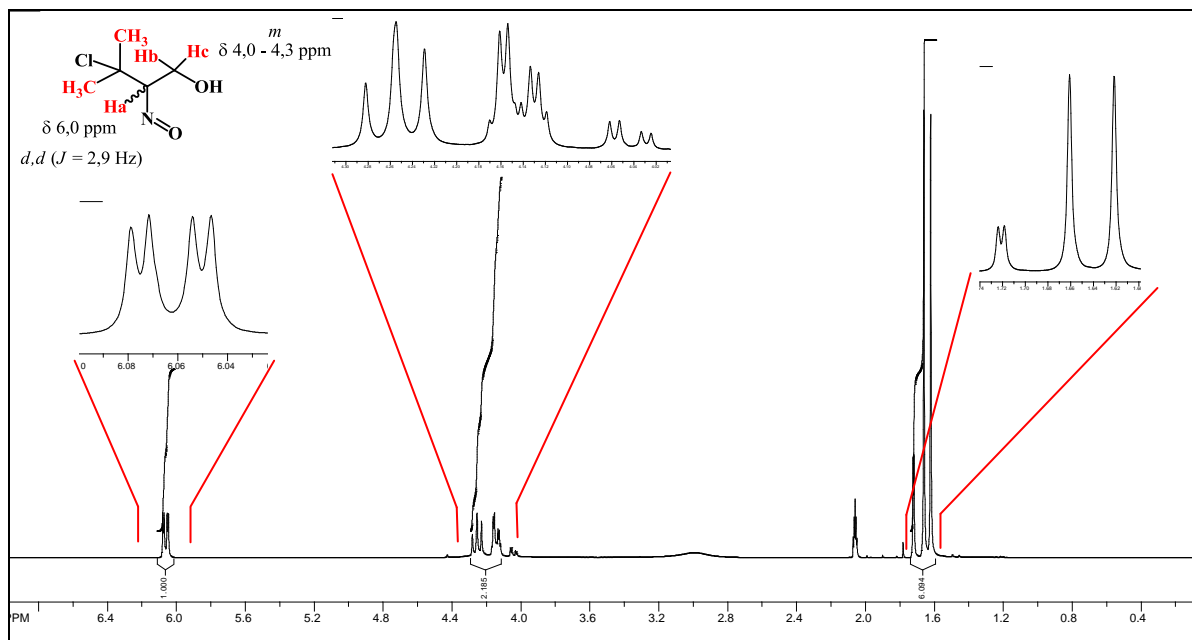
Fonte: Autor, 2012.

Com o intuito de esclarecer o espectro em  $\text{DMSO-}d_6$ , outros solventes ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$  e acetona- $d_6$ ) foram utilizados para processar o espectro de ressonância e assim deslocar o equilíbrio majoritariamente no sentido da oxima ou do nitroso. O deslocamento completo do equilíbrio só foi observado quando a acetona- $d_6$  foi empregada como solvente e, neste caso, só foi possível observar a mistura de enantiômeros do nitroso. Ao analisar o

espectro em acetona- $d_6$  da **Figura 23** foi observado o duplo dubleto ( $J = 2,9$  Hz) com deslocamento químico  $\delta$  6,0 ppm, referente ao hidrogênio do carbono nitroso Ha. Este sinal é resultado do acoplamento de Ha com os hidrogênios  $\beta$ -hidroxila (Hb e Hc) que apresentam uma relação diastereotópica. O sinal dos hidrogênios Hb e Hc mostrou-se como um multipletto de deslocamento químico  $\delta$  4,0-4,3 ppm. E por fim, os quatro simpletos em campo alto com deslocamentos químicos  $\delta$  1,71; 1,72; 1,66 e 1,62 ppm são referentes aos hidrogênios metilênicos, sendo provavelmente dois deles de um isômero ( $\delta$  1,71 e 1,72 ppm) e os outros dois do outro isômero ( $\delta$  1,66 e 1,62 ppm).

Ao comparar os espectros da  $\alpha$ -hidroxi-oxima em DMSO- $d_6$  (**Figura 21**) e em acetona- $d_6$  (**Figura 23**) é possível observar que em DMSO ocorre o equilíbrio oxima  $\rightleftharpoons$  nitroso, pois além dos sinais da oxima também estão presentes um duplo dubleto ( $\delta$  6,0 ppm,  $J = 2,9$  Hz), um multipletto ( $\delta$  4,0-4,3 ppm) e os quatro simpletos ( $\delta$  1,71; 1,72; 1,66; 1,62 ppm), sinais que confirmam a presença do  $\beta$ -hidroxi-nitroso em solução.

**Figura 23** - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do produto da síntese da  $\alpha$ -hidroxi-oxima em acetona- $d_6$ .

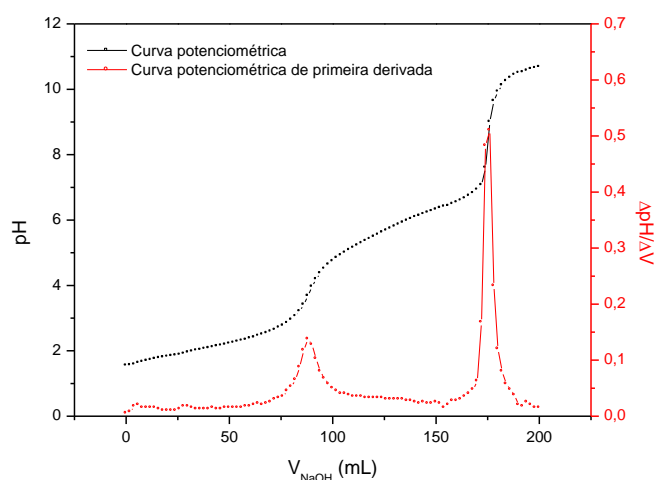


Fonte: Autor, 2012.

#### 4.1.3 Determinação do grau médio de desacetilação da quitosana

Este estudo foi realizado para descobrir o  $\overline{GD}$  da quitosana (QTS) utilizada neste trabalho, uma vez que nem no frasco, nem no site do fornecedor (ACROS ORGANICS), esta informação estava disponível. Este parâmetro é fundamental para descobrir a relação estequiométrica que será utilizada na reação de funcionalização do biopolímero com a  $\alpha$ -hidroxi-oxima. A determinação do  $\overline{GD}$  da quitosana foi realizada a partir da técnica de titulação potenciométrica desenvolvida por Raymond e col. (1993), a qual é fundamentada na quantidade de grupos aminos protonáveis dos monômeros de 2-amino-2-desoxi-D-glicopiranosose (*GlcN*) da quitosana. A **Figura 24** demonstra o resultado obtido a partir deste estudo.

**Figura 24 - Curva de titulação potenciométrica da quitosana visando à determinação de seu grau médio de desacetilação ( $\overline{GD}$ ).**



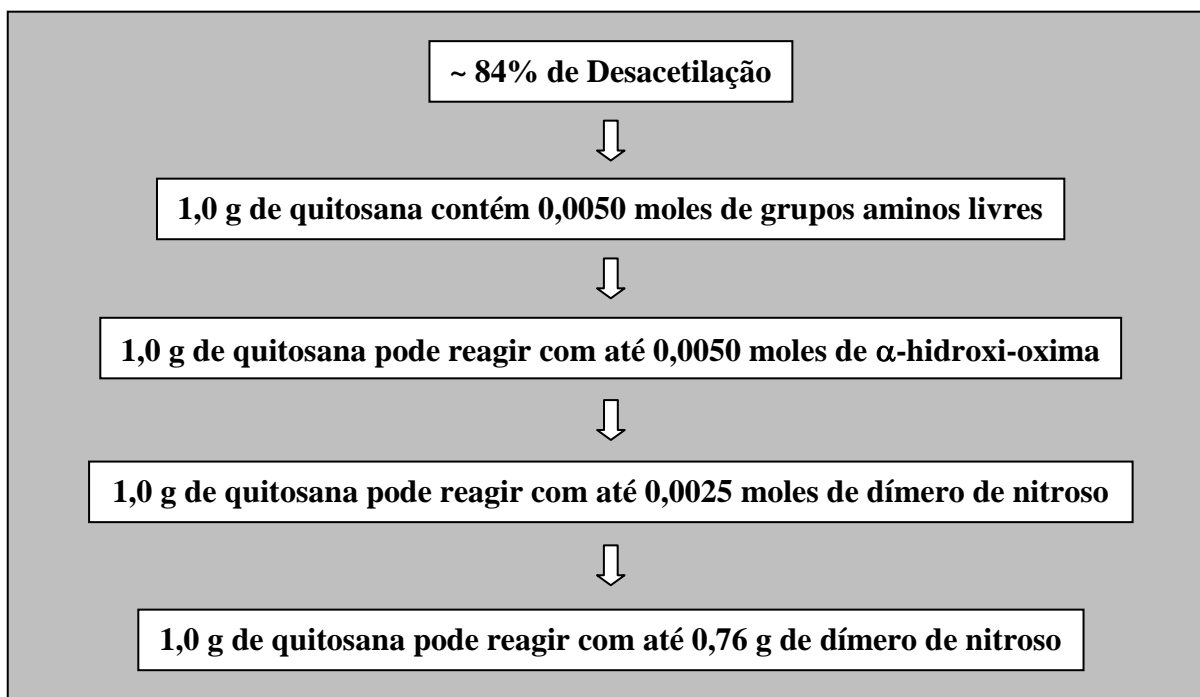
Condições experimentais: massa de QTS = 0,20 g; solvente HCl 0,12 mol/L; titulante NaOH 0,012 mol/L; agitação constante; temperatura =  $25 \pm 2$  °C;  $n = 3$ .

Fonte: Autor, 2012.

Este experimento foi realizado em triplicata, contudo, a **Figura 24** ilustra apenas a primeira curva obtida para a determinação do  $\overline{GD}$  da quitosana. Esta curva de titulação potenciométrica foi derivada para tornar mais evidente seus pontos de inflexão médios ( $V_1$  e  $V_2$ ), os quais revelaram ser iguais a 88,0 e 175,0 mL respectivamente. A primeira zona de inflexão refere-se à titulação do excesso de prótons do meio, enquanto que a segunda zona

representa à neutralização dos grupos aminos protonados das unidades de glicosamina da quitosana. Para as outras duas curvas construídas,  $V_1$  mostrou-se igual a 87,0 e 88,0 mL, enquanto que  $V_2$  assumiu os valores de 174,0 e 176,0 mL respectivamente. Aplicando estes valores na **Equação 1** (seção 1.2; p. 8) e calculando a média da triplicata o  $\overline{GD}$  da quitosana utilizada ao longo dos experimentos desta tese assumiu o valor de 84,3%. O resultado encontrado é concordante com os valores de  $\overline{GD}$  de quitosanas comercialmente disponíveis, sendo também um bom valor para funcionalização deste biopolímero, uma vez que o mesmo exibe um grande número de grupos aminos disponíveis para reagir com a  $\alpha$ -hidroxi-oxima. De posse deste valor, as relações estequiométricas descritas na **Figura 25** podem ser deduzidas, sendo as mesmas utilizadas na etapa de funcionalização da quitosana com a  $\alpha$ -hidroxi-oxima.

**Figura 25. Relações estequiométricas empregadas na funcionalização da quitosana com a  $\alpha$ -hidroxi-oxima.**



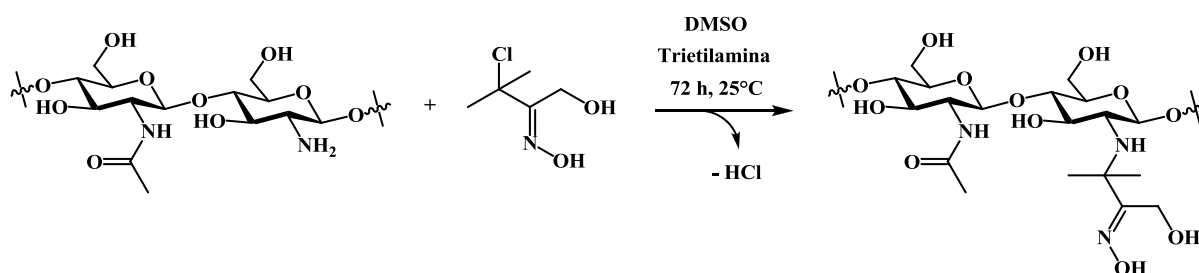
Fonte: Autor, 2012.



#### 4.1.4 Funcionalização da quitosana com a $\alpha$ -hidroxi-oxima

A preparação da quitosana modificada com a  $\alpha$ -hidroxi-oxima foi realizada por meio de ataque nucleofílico do grupo amino da quitosana à oxima utilizando o próprio dímero de nitroso como fonte do agente de funcionalização. Porém, para favorecer a tautomerização do nitroso à oxima, a espécie química de real interesse, a dissolução do dímero foi realizada em DMSO, sendo a solução aquecida por 30 min a 80°C previamente à mistura com a quitosana. Para catalisar a reação e evitar que a quitosana se solubilize no meio reacional à medida que HCl fosse sendo liberado como produto reacional, foi utilizada a base trietilamina. A **Figura 26** demonstra o esquema reacional da funcionalização da quitosana comercial com a  $\alpha$ -hidroxi-oxima.

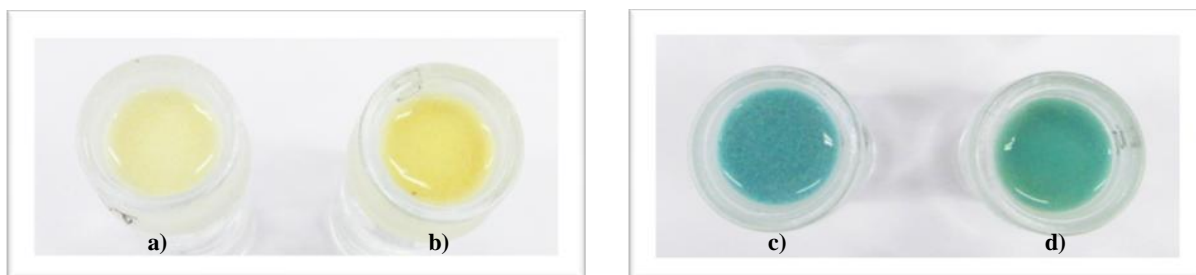
**Figura 26.** Esquema de funcionalização da quitosana comercial com a  $\alpha$ -hidroxi-oxima.



Fonte: Autor, 2012.

Após purificação e secagem, a quitosana funcionalizada (QTS-F) apresentou uma coloração amarelo claro, enquanto que a quitosana comercial (QTS-C) apresentava uma coloração bege claro. Um teste qualitativo da adsorção destes polímeros com uma solução de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em meio aquoso revelou que, após um breve período de contato (10 s), os polímeros QTS-F e QTS-C modificaram suas colorações para verde claro e azul claro respectivamente, sendo esta alteração visual uma prova de que a etapa de funcionalização funcionou como esperado, **Figura 27**.

**Figura 27.** Coloração observada na quitosana antes e após a funcionalização e antes e após o contato com uma solução aquosa contendo íons  $\text{Cu}^{2+}$ .

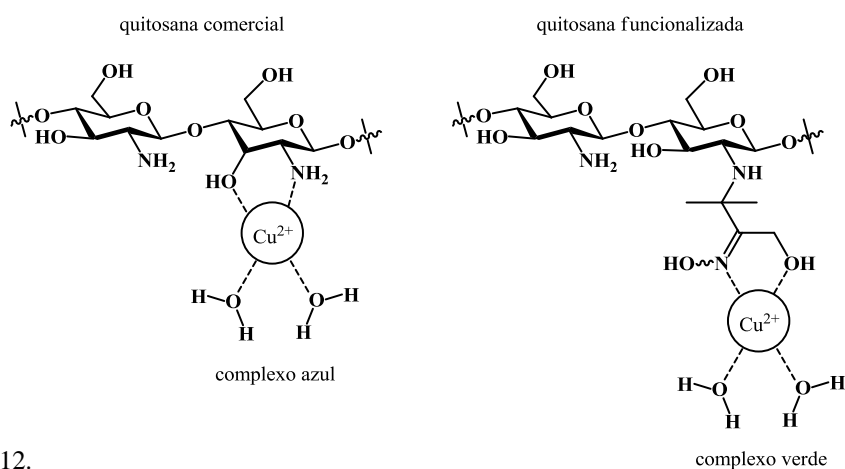


Legenda: a) QTS-C (bege claro); b) QTS-F (amarelo claro); c) QTS-C ...  $\text{Cu}^{2+}$  (azul claro) e d) QTS-F ...  $\text{Cu}^{2+}$  (verde claro).

Fonte: Autor, 2012.

A mudança de coloração da QTS-F para verde claro indica a formação do complexo verde  $\text{Cu}^{2+}$ -oxima na superfície modificada do adsorvente. A mudança de coloração deve-se provavelmente à absorção de radiação luminosa associado a um processo de transferência de carga no complexo  $\text{Cu}^{2+}$ -oxima formado (processo de oxidação/redução interna). Assim, a absorção de um fóton resulta na transferência de um elétron do grupo doador do ligante (grupo  $\alpha$ -hidroxi-oxima) a um orbital do receptor (cátion metálico) resultando na geração de um produto no estado excitado que envolve predominantemente Cu(I) e uma forma radicalar do grupo  $\alpha$ -hidroxi-oxima (SKOOG, 2007). A cor azul da QTS-C indica a formação do complexo parcialmente hidratado envolvendo o íon  $\text{Cu}^{2+}$ , o grupo amino e o grupo hidroxila da unidade de glicosamina. A **Figura 28** demonstra um esquema da formação do complexo  $\text{Cu}^{2+}$ -oxima na superfície do bioadsorvente comercial e do modificado.

**Figura 28.** Esquema de formação do complexo na superfície da quitosana comercial e da quitosana funcionalizada com a  $\alpha$ -hidroxi-oxima.



Fonte: Autor, 2012.

Em 2008, Demetgül e Serin funcionalizaram a quitosana com uma dioxima e utilizaram este derivado para a produção de complexos metálicos de  $\text{Cu(II)}$  e  $\text{Co(II)}$  visando o emprego como catalisadores heterogêneos em reações orgânicas. O complexo QTS-dioxima- $\text{Cu(II)}$  preparado pelos autores também apresentou uma coloração verde.

#### 4.1.5 Caracterização da quitosana funcionalizada

A caracterização química da quitosana modificada foi realizada empregando as técnicas instrumentais de análise elementar, espectroscopia de infravermelho e microscopia eletrônica de varredura. A **Tabela 2** mostra os resultados da análise elementar de hidrogênio, carbono e nitrogênio da QTS-C e da QTS-F.

**Tabela 2.** Análise elementar da QTS-C e QTS-F.

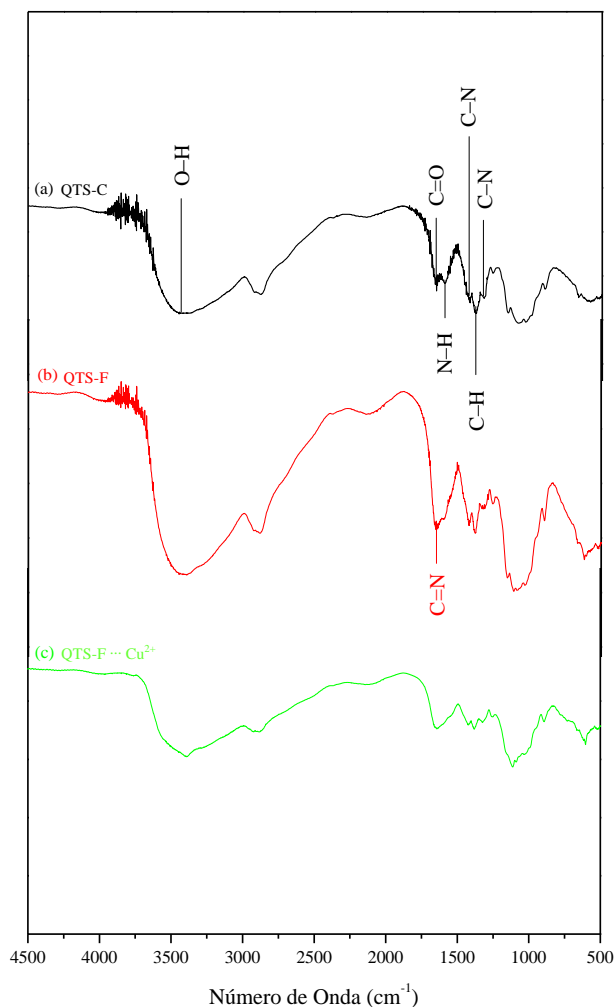
Quitosana	Elemento (%)			
	C	H	N	C/N
QTS-C	39,03	6,94	7,13	5,47
QTS-F	40,22	6,87	7,41	5,43

Fonte: Autor, 2012.

Os resultados da **Tabela 2** mostram que os teores de nitrogênio e carbono foram aumentados na QTS-F. O acréscimo na percentagem de carbono (1,19%) foi maior que a de nitrogênio (0,28%) pois na  $\alpha$ -hidroxi-oxima, após a substituição do cloro da molécula por hidrogênio, este elemento contribui com 51,26% para a massa do ligante, contra apenas 11,96% da contribuição do elemento nitrogênio. O valor da razão C/N na molécula da  $\alpha$ -hidroxi-oxima ( $C/N = 51,29/11,96 = 4,28$ ) é concordante com o valor da razão C/N considerando apenas o incremento observado em termos percentuais após a funcionalização ( $C/N = 1,19/0,28 = 4,25$ ). Este fato prova que a funcionalização foi bem sucedida.

A **Figura 29** mostra os espectros de infravermelho (FTIR) da QTS-C, da QTS-F e da QTS-F...Cu<sup>2+</sup>, esta última obtida após o contato da QTS-F com uma solução aquosa contendo íons Cu<sup>2+</sup>.

**Figura 29.** Espectros de infravermelho (FTIR) da QTS-C, QTS-F e QTS-F...Cu<sup>2+</sup>.

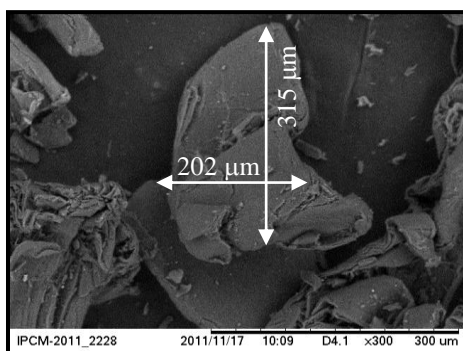


Na **Figura 29**, observa-se as bandas de deformação da QTS-C relatados na literatura:  $3380\text{ cm}^{-1}$  (deformação O–H),  $1654\text{ cm}^{-1}$  (deformação C=O),  $1597\text{ cm}^{-1}$  (deformação N–H),  $1421\text{ cm}^{-1}$  (deformação C–N de amida),  $1380\text{ cm}^{-1}$  (deformação C–H) e  $1322\text{ cm}^{-1}$  (deformação C–N de amina) (DEMETGUL et al., 2008). Verifica-se algumas diferenças sutis entre os espectros de FTIR da QTS-C e da QTS-F na faixa entre  $1300$  e  $1650\text{ cm}^{-1}$ , principalmente dos picos em  $3380\text{ cm}^{-1}$  (relacionado com a deformação O–H),  $1597\text{ cm}^{-1}$  (relacionado com a deformação N–H) e  $1322\text{ cm}^{-1}$  (relacionado com a deformação C–N), as quais indicam que a funcionalização da quitosana com a  $\alpha$ -hidroxi-oxima realmente ocorreu por meio dos grupos aminos livres do biopolímero. A deformação C=N do grupo oxima que surge em  $1638\text{ cm}^{-1}$  está sobreposta à deformação C=O da amida ( $1654\text{ cm}^{-1}$ ). Já as diferenças entre os espectros da QTS-F e da QTS-F $\cdots$ Cu, com destaque aos picos em  $3380\text{ cm}^{-1}$ ,  $1597\text{ cm}^{-1}$  e  $1320\text{ cm}^{-1}$ , pode ser decorrente da coordenação do cátion metálico por intermédio dos átomos de N e O do ligante introduzido.

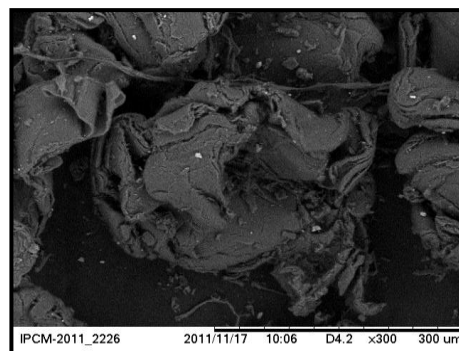
A **Figura 30** mostra as micrografias eletrônicas de varredura da QTS-C, QTS-F e QTS-FR, esta última antes e após o contato com uma solução aquosa contendo íons  $\text{Cu}^{2+}$ .

**Figura 30. Imagens de micrografia eletrônica de varredura da QTS-C, QTS-F e QTS-FR.**

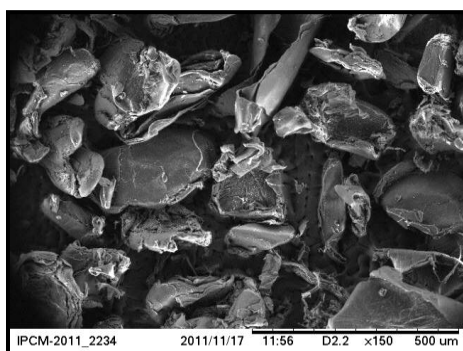
(a) QTS-C (ampliação: 300 X)



(b) QTS-F (ampliação: 300 X)



(c) QTS-FR (ampliação: 150 X)



(d) QTS-FR $\cdots$ Cu<sup>2+</sup> (ampliação: 300 X)

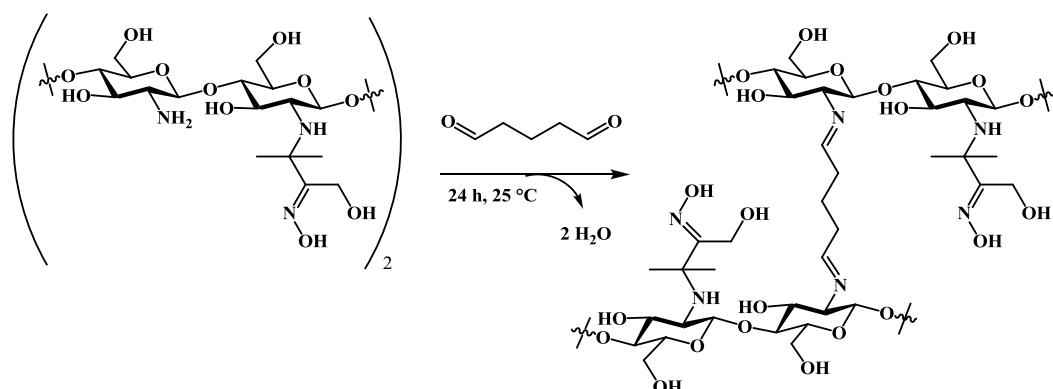


As imagens de micrografia eletrônica de varredura (MEV) da **Figura 30** mostram diferenças sutis entre as morfologias de superfície das diferentes quitosanas avaliadas. Os grãos da QTS-C possuem, de maneira geral, superfícies mais lisas e bordas regulares ao contrário da QTS-F e QTS-FR, que exibe uma maior irregularidade destes parâmetros. Desta forma, pode-se perceber que a funcionalização da quitosana com a  $\alpha$ -hidroxi-oxima não provocou mudanças morfológicas significantes em sua superfície. A posterior reticulação da QTS-F com glutaraldeído também não provocou mudanças aparentes na superfície e bordas dos grãos. Na micrografia d é possível perceber pontos brilhosos que pode ser associado à presença de cobre na superfície da QTS-FR.

#### 4.1.6 Reticulação da quitosana funcionalizada

A reticulação da quitosana modificada com a  $\alpha$ -hidroxi-oxima foi realizada empregando-se glutaraldeído como agente de cruzamento. A reticulação foi realizada visando aumentar a resistência do biopolímero funcionalizado ao meio ácido, uma vez que este material será empregado para a pré-concentração de íons  $\text{Cu}^{2+}$ , sendo o contato com uma solução ácida necessário para providenciar a eluição do metal previamente às análises quantitativas. Além disso, a quitosana funcionalizada forma um gel em meio ácido por isso a necessidade da reticulação. A **Figura 31** demonstra o esquema reacional da reticulação da quitosana funcionalizada com glutaraldeído.

**Figura 31. Reticulação da quitosana funcionalizada com a  $\alpha$ -hidroxi-oxima empregando glutaraldeído como agente de cruzamento.**



Fonte: Autor, 2012.

A reticulação ocorre via adição nucleofílica do grupo amino da quitosana à carbonila do glutaraldeído, gerando uma base de Schiff (aldimina). O glutaraldeído foi escolhido como agente de reticulação pois o mesmo promove a união das cadeias poliméricas de quitosana por intermédio dos grupos aminos que não reagiram com a  $\alpha$ -hidroxi-oxima, de forma que após esta reação a quitosana funcionalizada e reticulada (QTS-FR) torne-se mais resistente ao meio ácido. Além disso, a reticulação com glutaraldeído é um processo reacional simples, que ocorre em meio aquoso e sob temperatura ambiente, sendo necessário apenas o contato da solução aquosa do agente de reticulação com a quitosana para promover a reação. Outra vantagem com o uso deste agente bifuncional, é que as ligações covalentes formadas entre grupos aminos e o glutaraldeído são irreversíveis e resistentes a meios extremamente ácidos ou alcalinos, bem como, a mudanças brandas de temperatura (BEPPU *et al.*, 1999). Após secagem, a QTS-FR apresentou uma coloração bege escuro, enquanto que a QTS-F apresentava uma coloração amarelo claro.

## 4.2 Complexação

### 4.2.1 Ensaio qualitativos preliminares

Experimentos de cunho qualitativo foram realizados para avaliar se ocorria alguma reação de complexação detectável visualmente (colorimetricamente) entre os íons  $\text{Cu}^{2+}$  e a  $\alpha$ -hidroxi-oxima sintetizada em diferentes meios tamponados de  $\text{H}_3\text{CCOOH}/\text{H}_3\text{CCOONa}$  (pH 3,8; 4,8 e 5,8) e empregando uma mistura de solventes: água e DMSO (1:1 v/v), visto que o dímero de nitroso, substância de partida empregada nestes experimentos, não é solúvel em meio aquoso.

Neste estudo foi possível verificar que em pH 5,8 a solução adquiriu uma coloração esverdeada logo nos primeiros 10 segundos de reação, enquanto que nos ensaios em pH 3,8 e 4,8 a observação dessa mesma cor apenas se tornou evidente após cerca de 1 h de reação. Em adição, nos respectivos brancos não foi observada nenhuma alteração visual da coloração da solução ao longo de 2 horas. Assim, estas observações tanto permitem confirmar que a complexação  $\text{Cu}^{2+}$ -oxima é dependente do pH, quanto revelar que a mesma é capaz de produzir um complexo apto a ser monitorado por espectrofotometria de absorção molecular

na região do visível. Em adição, o experimento também possibilitou presumir que a reação apresenta velocidade intermediária em pH 5,8 e uma cinética lenta nos demais valores de pH avaliados. A reação mais lenta em pH 3,8 e 4,8 deve-se provavelmente à competição existente entre os prótons do meio reacional e os íons  $\text{Cu}^{2+}$  pela coordenação com o grupo oxima.

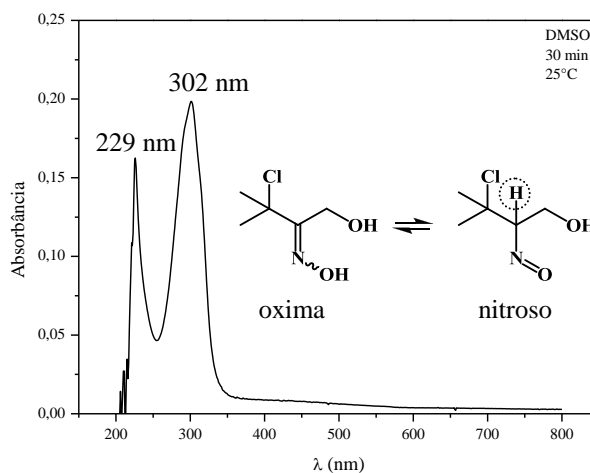
Outro episódio observado após cerca de 10 min de reação no frasco do ensaio em pH 5,8 foi a formação de um precipitado verde escuro. Em 1949, Feigl relatou que o complexo envolvendo o íon  $\text{Cu}^{2+}$  e a  $\alpha$ -hidroxi-oxima apresenta uma coloração verde e que o mesmo é pouco solúvel em água. Desta forma, o precipitado observado no ensaio é provavelmente o resultado da formação do complexo  $\text{Cu}^{2+}$ -oxima no meio. Este precipitado foi filtrado da solução, lavado com água e etanol gelado em abundância e seco em estufa. Após este processo, o complexo mostrou-se como um sólido verde escuro. Foram realizadas algumas tentativas de recristalização deste complexo metálico porém, sem sucesso.

#### 4.2.2 Espectro de absorção molecular do dímero de nitroso

Para avaliar o comportamento espectrofotométrico da  $\alpha$ -hidroxi-oxima mediu-se o espectro de absorção molecular desta substância na região do espectro eletromagnético compreendida entre 220 e 800 nm, à temperatura ambiente ( $25 \pm 2$  °C), e após 30 minutos da dissolução do dímero de nitroso em DMSO. O espectro obtido segue apresentado na **Figura 32**.



**Figura 32.** Espectro de absorção molecular no UV/Vis da solução do dímero de nitroso a  $25 \pm 2$  °C e após 30 min de dissolução deste composto em DMSO.



Condições experimentais:  $C$  dímero de nitroso = 0,53 mmol/L.

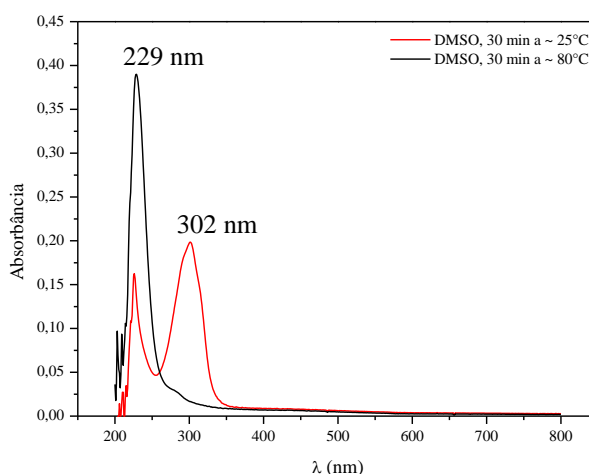
Fonte: Autor, 2012.

Analisando o espectro da **Figura 32** pode-se observar duas bandas largas de absorção, a primeira com máximo em 229 nm e a segunda em 302 nm. De acordo com a literatura, compostos nitrosos exibem uma banda de absorção no ultravioleta em torno de 300 nm ( $\epsilon_{\text{max}} \cong 100$ ), devido à transição  $n \rightarrow \pi^*$  do grupo N=O (Banda R), o que confirma a presença de uma substância desta classe na solução analisada devido à banda registrada em 302 nm (VOGUEL, 1989). Com relação às oximas, o cromóforo C=N destes compostos exibe uma banda de absorção em 190 nm, contudo, quando este grupo estiver envolvido em conjugação, a banda de absorção aparecerá na região entre 220 e 230 nm ( $\epsilon_{\text{max}} \cong 10.000$ ) em função da transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  (Banda K) (SILVERSTEIN, 1979). Desta forma, a banda em 229 nm pode ser atribuída à presença da  $\alpha$ -hidroxi-oxima no meio, uma vez que esta última substância encontra-se em equilíbrio tautomérico com o monômero de nitroso correspondente devido à presença de um hidrogênio ligado ao carbono alfa ao grupo funcional desta última substância. Como o tautomerismo envolve a deslocalização da dupla ligação entre os grupos N=O (nitroso) e C=N (oxima) à medida que os compostos se interconvertem, a conjugação neste sistema existe durante o isomerismo.

#### 4.2.3 Espectro de absorção molecular do dímero de nitroso em função da temperatura

Para avaliar o deslocamento do equilíbrio tautomérico nitroso/oxima em função da temperatura foi medido o espectro de absorção molecular de uma solução do dímero de nitroso dissolvido em DMSO após esta ser submetida a um aquecimento prévio a  $80 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 minutos em banho-maria. A **Figura 33** apresenta o referido espectro de absorção no UV/Vis (220-800 nm). Cabe relatar que o registro deste só foi realizado após a solução aquecida do ligante ter retornado à temperatura ambiente ( $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

**Figura 33. Espectros de absorção molecular no UV/Vis da solução do dímero de nitroso mantida a  $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $80 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  por 30 minutos previamente ao registro.**



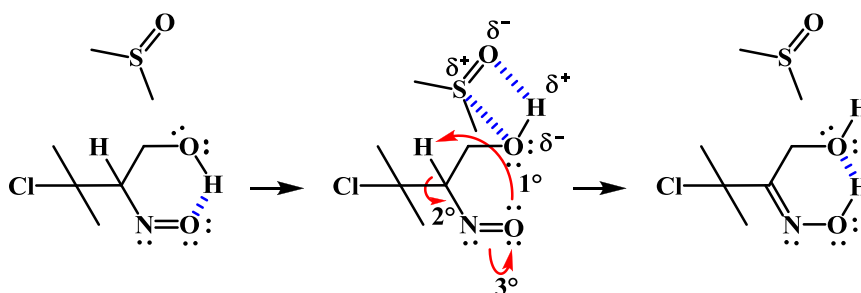
Condições experimentais:  $C$  dímero de nitroso = 0,53 mmol/L.

Fonte: Autor, 2012.

Ao avaliar os espectros sobrepostos da **Figura 33** é possível perceber que as absorções das soluções do dímero de nitroso mantidas por 30 minutos a  $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $80 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  previamente às leituras se distinguem claramente. O espectro registrado após o aquecimento demonstrou que a banda com máximo de absorção em 302 nm praticamente desapareceu e a banda em 229 nm foi aproximadamente duplicada. Este comportamento pode ser explicado pelo deslocamento da reação no sentido de formação da  $\alpha$ -hidroxi-oxima em virtude do aquecimento. A literatura relata que quando o nitroso participante do tautomerismo possuir um hidrogênio ligado ao carbono alfa ao grupo funcional o equilíbrio tenderá a estar mais deslocado no sentido de formar a oxima, que normalmente é o produto mais estável (SMITH

E MARCH, 2001), contudo, em alguns casos, mesmo com a presença do hidrogênio tautomerizável na molécula a interconversão nitroso $\rightleftharpoons$ oxima não ocorre rapidamente, sendo necessário promover uma catálise ácida ou alcalina para a preparação da oxima (CHOW *et al.*, 1972). Desta forma, os espectros obtidos constituem uma forte evidência de que apenas o aquecimento da solução do dímero de nitroso em DMSO foi suficiente para favorecer a conversão nitroso  $\rightarrow$  oxima. Além disso, o desaparecimento quase que completo da banda em 302 nm no espectro de absorção é um indício de que após o nitroso sofrer isomerização à oxima esta última molécula não mais tautomeriza a nitroso, sugerindo que a interconversão, uma vez que seja realizada, torna-se um processo irreversível, fato que está de acordo com a literatura (SMITH E MARCH, 2001). A **Figura 34** mostra uma sugestão de mecanismo para explicar a atuação do DMSO na conversão do nitroso em oxima.

**Figura 34.** Sugestão de mecanismo para explicar a atuação do DMSO na conversão do nitroso em oxima.



Fonte: Autor, 2012.

De acordo com a **Figura 34**, após a dissolução do dímero de nitroso e a conseqüente formação do monômero a rápida conversão deste à oxima correspondente pode estar sendo prejudicada pela formação da ligação hidrogênio entre o grupo nitroso e o álcool. Assim, o DMSO pode facilitar a conversão nitroso  $\rightarrow$  oxima por interação dipolo-dipolo com o grupo álcool, que termina por permitir que a tautomerização ocorra mais facilmente.

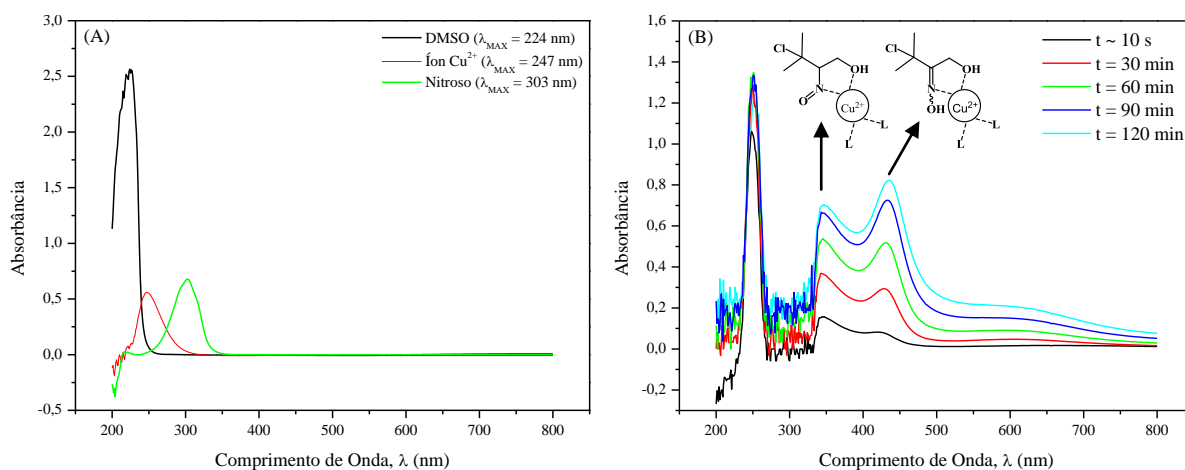
Neste experimento também foi observado que após a solução do dímero de nitroso ser submetida ao aquecimento ( $80 \pm 2$  °C por 30 minutos), a mesma deixou de ser incolor e tornou-se amarelo-alaranjado. Esta diferença de coloração pode ser devido à presença majoritária da  $\alpha$ -hidroxi-oxima no meio. Outro episódio foi observado na solução do dímero de nitroso utilizada neste experimento que não foi submetida a aquecimento. Esta foi deixada

em repouso na bancada durante 2 dias e, passado este período, a mesma encontrava-se amarelo-alaranjada, da mesma forma que ocorreu com a solução que sofrera aquecimento. Desta forma, é possível concluir que a conversão irreversível do nitroso à oxima estava sendo promovida pelo próprio solvente (DMSO) e que o aquecimento apenas acelerou o processo.

#### 4.2.4 Espectro de absorção molecular do complexo $\text{Cu}^{2+}$ -oxima em função do tempo

Para identificar o comprimento de onda no qual se observa absorção molecular máxima do complexo  $\text{Cu}^{2+}$ -oxima, mediu-se o espectro de absorção na região do UV/Vis em função do tempo, sendo as leituras realizadas em intervalos de 30 min, indo desde 10 s até 120 min. Para o ensaio foi utilizada a solução do dímero de nitroso dissolvido na mistura de solventes água:DMSO (1:1 v/v) e sob tamponamento de  $\text{H}_3\text{CCOOH}/\text{H}_3\text{CCOONa}$  (pH 5,8). A **Figura 35** demonstra a sobreposição dos espectros obtidos ao longo do tempo.

**Figura 35. Espectros de absorção molecular no UV/Vis dos componentes do meio reacional (A) e da formação dos complexos  $\text{Cu}^{2+}$ -nitroso e  $\text{Cu}^{2+}$ -oxima ao longo de 120 min (B).**



Condições experimentais:  $C$  dímero de nitroso = 2,70 mmol/L;  $C \text{Cu}^{2+}$  = 0,42 mmol/L.

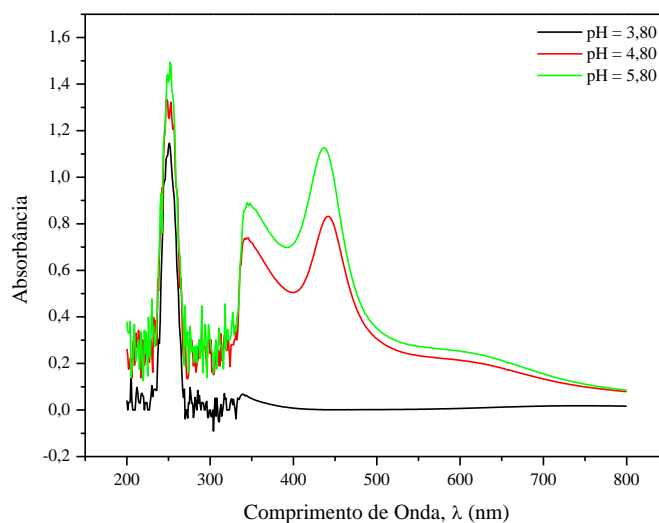
Fonte: Autor, 2012.

Analisando o gráfico B da **Figura 35** é possível observar três bandas, com máximos de absorção em 255, 345 e 435 nm aproximadamente. Destas três bandas, a banda em 255 nm corresponde à absorção do íon  $\text{Cu}^{2+}$  livre que sofreu leve deslocamento batocrômico em virtude de alterações sutis no ambiente químico. Já as outras duas bandas correspondem, provavelmente, às absorções de energia radiante pelos complexos  $\text{Cu}^{2+}$ -nitroso e  $\text{Cu}^{2+}$ -oxima, respectivamente, já que ambos os compostos possuem capacidade complexante. Percebe-se que com o passar do tempo a banda em 435 nm, inicialmente a menor, vai aumentando até que supera a absorção da banda em 345 nm a partir de 90 min de reação. Este fato deve-se provavelmente à formação da  $\alpha$ -hidroxi-oxima no meio reacional pelo processo de tautomerismo. No gráfico B da **Figura 35**, percebe-se que a presença da oxima no meio ainda não era significativa, prevalecendo a banda de absorção do nitroso. Isto só pôde ser observado pois a solução do nitroso utilizada neste ensaio foi posta para reagir poucos minutos após a dissolução do dímero em DMSO, o que não deu tempo suficiente para que o solvente promovesse uma conversão significativa do mesmo à oxima.

#### 4.2.5 Espectro de absorção molecular do complexo $\text{Cu}^{2+}$ -oxima em função do pH

Para confirmar o pH que melhor favorece a complexação entre o íon  $\text{Cu}^{2+}$  e a  $\alpha$ -hidroxi-oxima foram medidos espectros de absorção molecular na região do UV/Vis nos valores de pH correspondentes à faixa de trabalho do tampão  $\text{H}_3\text{CCOOH}/\text{H}_3\text{CCOONa}$ : 3,8; 4,8 e 5,8. A **Figura 36** demonstra a sobreposição dos espectros obtidos neste ensaio.

**Figura 36. Espectros de absorção molecular no UV/Vis dos complexos  $\text{Cu}^{2+}$ -nitroso e  $\text{Cu}^{2+}$ -oxima em função do pH do meio reacional.**



Condições experimentais:  $C$  dímero de nitroso = 2,70 mmol/L;  $C \text{Cu}^{2+}$  = 0,84 mmol/L.

Fonte: Autor, 2012.

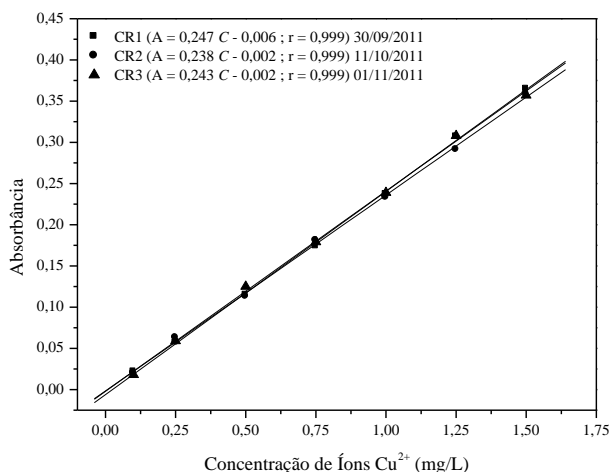
Assim como o teste qualitativo preliminar indicou, o pH que melhor favorece a formação dos complexos  $\text{Cu}^{2+}$ -nitroso e  $\text{Cu}^{2+}$ -oxima, de acordo com os espectros mostrados na **Figura 36**, é realmente o pH 5,8. O pH 3,8 não favoreceu a formação dos complexos pois, como este meio é mais ácido, é provável que os nitrogênios dos grupos nitroso e oxima encontrem-se protonados e assim, impossibilitados de coordenar com os íons  $\text{Cu}^{2+}$ . Valores maiores de pH não foram avaliados de forma a prevenir a precipitação de íons  $\text{Cu}^{2+}$  na forma de hidróxido metálico ( $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{OH}^{-}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ ) e óxido metálico ( $2 \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{OH}^{-}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O}_{(\text{s})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ ). Em adição, é possível perceber que o pH em 5,8 além de melhor possibilitar a complexação de íons  $\text{Cu}^{2+}$  com ambos os ligantes disponíveis na solução, também favorece a coordenação destes cátions metálicos com a  $\alpha$ -hidroxi-oxima, visto que a banda em 435 nm absorve mais intensamente que a banda em 345 nm, fato que indica uma maior formação do complexo  $\text{Cu}^{2+}$ -oxima no meio reacional.

### 4.3 Adsorção em Batelada

#### 4.3.1 Curva analítica para a determinação de íons $\text{Cu}^{2+}$

A determinação de íons  $\text{Cu}^{2+}$  nos estudos de adsorção foi feita em processo de batelada e utilizando a cuprizona como reagente colorimétrico. A cuprizona, bis(ciclohexanona)oxalildihidrazona, é um agente quelante introduzido em 1950 por Nilsson e que exibe alta sensibilidade e seletividade para os íons  $\text{Cu}^{2+}$  (LAMBDA E TAYLOR, 1968). A reação entre este ligante e os íons  $\text{Cu}^{2+}$  produz um complexo azul solúvel em água, na faixa de pH entre 8,0 e 9,5, que pode ser monitorado por espectrofotometria em 600 nm (RUMORI E CERDÀ, 2003; CHIMPALEE, et al., 1995). O quelato azul  $\text{Cu}^{2+}$ -cuprizona possui uma relação estequiométrica metal:ligante de 1:2 e um coeficiente de absorvidade molar em torno de  $1,6 \times 10^4$  L/mol.cm (JACOBSEN, 1961; DI, et al., 2005). A **Figura 37** demonstra curvas de referência construídas para a determinação de íons  $\text{Cu}^{2+}$  empregando este reagente.

**Figura 37.** Curvas de referência para a determinação de íons  $\text{Cu}^{2+}$  empregando a cuprizona.



Condições experimentais:  $C \text{Cu}^{2+} = 0,10; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 1,25$  e  $1,50$  mg/L;  $C$  cuprizona =  $0,025$  % (m/v); tampão  $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$  pH 8,0; temperatura =  $25 \pm 2$  °C;  $n = 3$ .

Fonte: Autor, 2012.

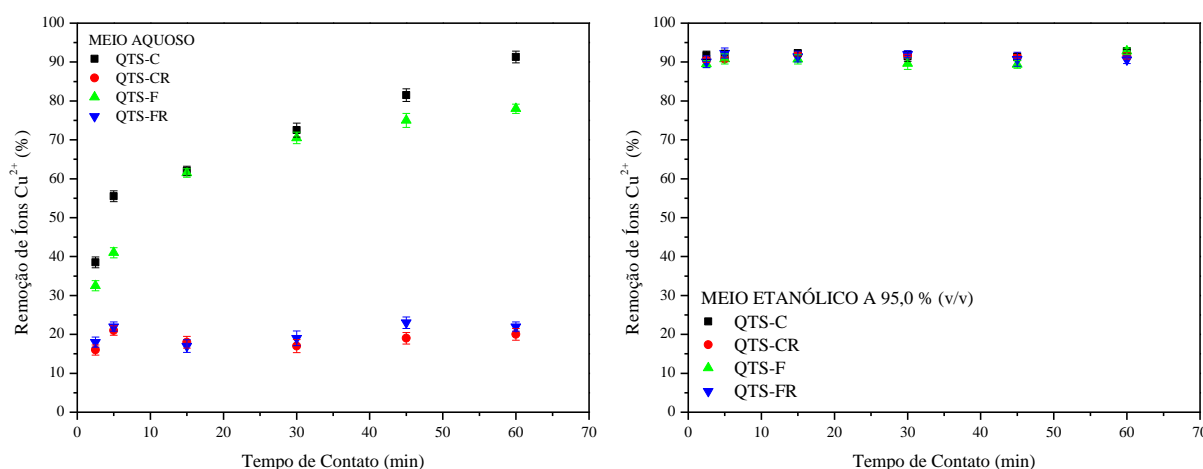
Observando as curvas de referência da **Figura 37** pode-se perceber uma ótima linearidade exibida pelas mesmas, indicando a obediência à lei de Beer na faixa de trabalho

considerada, com coeficientes de correlação próximos da unidade, bem como, uma boa repetibilidade interdia dos coeficientes angulares, que exibem um coeficiente de variação (CV) de apenas 1,80%. As construções destas curvas de referência não foram precedidas de estudos de otimização, sendo as condições experimentais estipuladas tomando-se por base a publicação de Lambdin e Taylor (1968).

#### 4.3.2 Cinética de adsorção

O estudo da cinética de adsorção tem por objetivo determinar o tempo necessário para que a superfície dos adsorventes sob estudo torne-se saturada de íons  $\text{Cu}^{2+}$ , considerando as condições experimentais estabelecidas, o que caracteriza o alcance do estado de equilíbrio de adsorção. Os adsorventes estudados foram: quitosana comercial (QTS-C), quitosana comercial reticulada com glutaraldeído (QTS-CR), quitosana funcionalizada com a  $\alpha$ -hidroxioxima (QTS-F) e quitosana funcionalizada com a  $\alpha$ -hidroxioxima e reticulada com glutaraldeído (QTS-FR). A adsorção foi realizada em meio aquoso e em meio etanólico a 95,0 % (v/v). Os resultados obtidos neste estudo seguem apresentados na **Figura 38**.

**Figura 38.** Cinética de adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  pela QTS-C, QTS-CR, QTS-F e QTS-FR expresso em percentagem de adsorção em meio aquoso e em meio etanólico a 95,0 % (v/v).



Condições experimentais:  $C_o \text{ Cu}^{2+} = 100,0 \text{ mg/L}$ ; massa de adsorvente =  $32 \pm 1 \text{ mg}$ ; volume de amostra =  $25,0 \text{ mL}$ ; pH da amostra =  $5,8$ ; agitação constante; temperatura =  $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $n = 3$ .

Fonte: Autor, 2012.

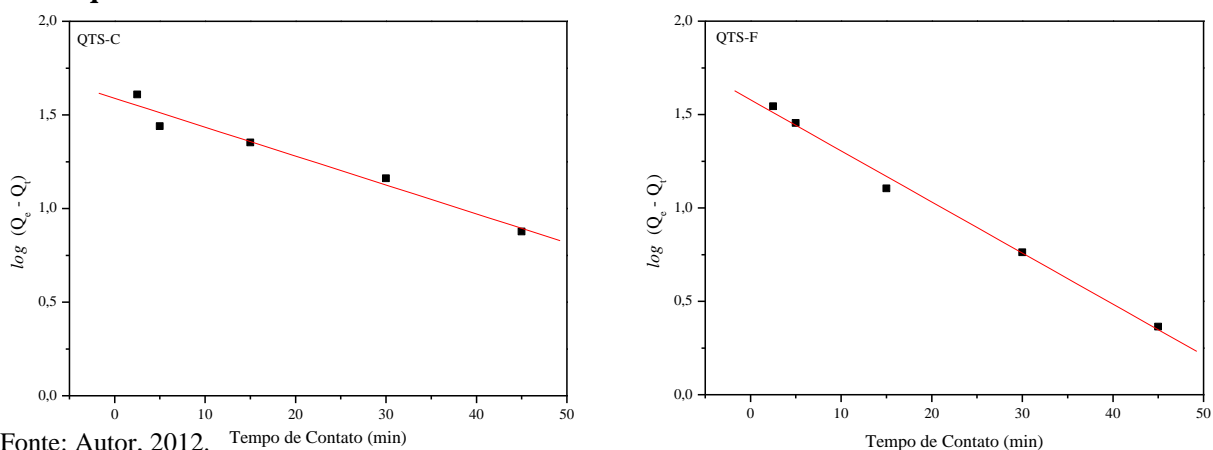


Observando os resultados de adsorção da **Figura 38** obtidos em meio aquoso é possível perceber que as adsorções de íons  $\text{Cu}^{2+}$  pela QTS-C e QTS-F não atingiram o estado de equilíbrio dentro dos 60 min de contato, mas que este equilíbrio foi alcançado pelas QTS-CR e QTS-FR nos primeiros 15 min. Este fato deve-se provavelmente à rápida saturação dos sítios de ligação dos adsorventes em virtude da menor quantidade dos mesmos nas quitosanas reticuladas com glutaraldeído. A menor quantidade de sítios de ligação torna-se mais evidente quando são comparadas as percentagens de adsorção, as quais, em 5 min de contato, assumem um valor em torno de  $21,0 \pm 2,0$  % para ambos adsorventes reticulados contra  $41,0 \pm 1,3$  % e  $55,6 \pm 1,2$  % para a QTS-CR e QTS-FR, respectivamente.

A partir dos dados de adsorção em meio aquoso obtidos durante o acompanhamento cinético destes processos e, visando avaliar mais detalhadamente o mecanismo que rege a adsorção, decidiu-se aplicar três modelos cinéticos comumente empregados, sendo eles: os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula. Contudo, como a adsorção em meio etanólico a 95,0 % (v/v) pela QTS-CR e QTS-FR revelou valores praticamente iguais de capacidade de adsorção em um dado instante ( $Q_t$ ) e no estado de equilíbrio ( $Q_e$ ), uma vez que os equilíbrios de adsorção foram rapidamente atingidos nestes dois adsorventes, não foi possível aplicar o modelo de cinética de pseudo-primeira ordem aos respectivos dados experimentais.

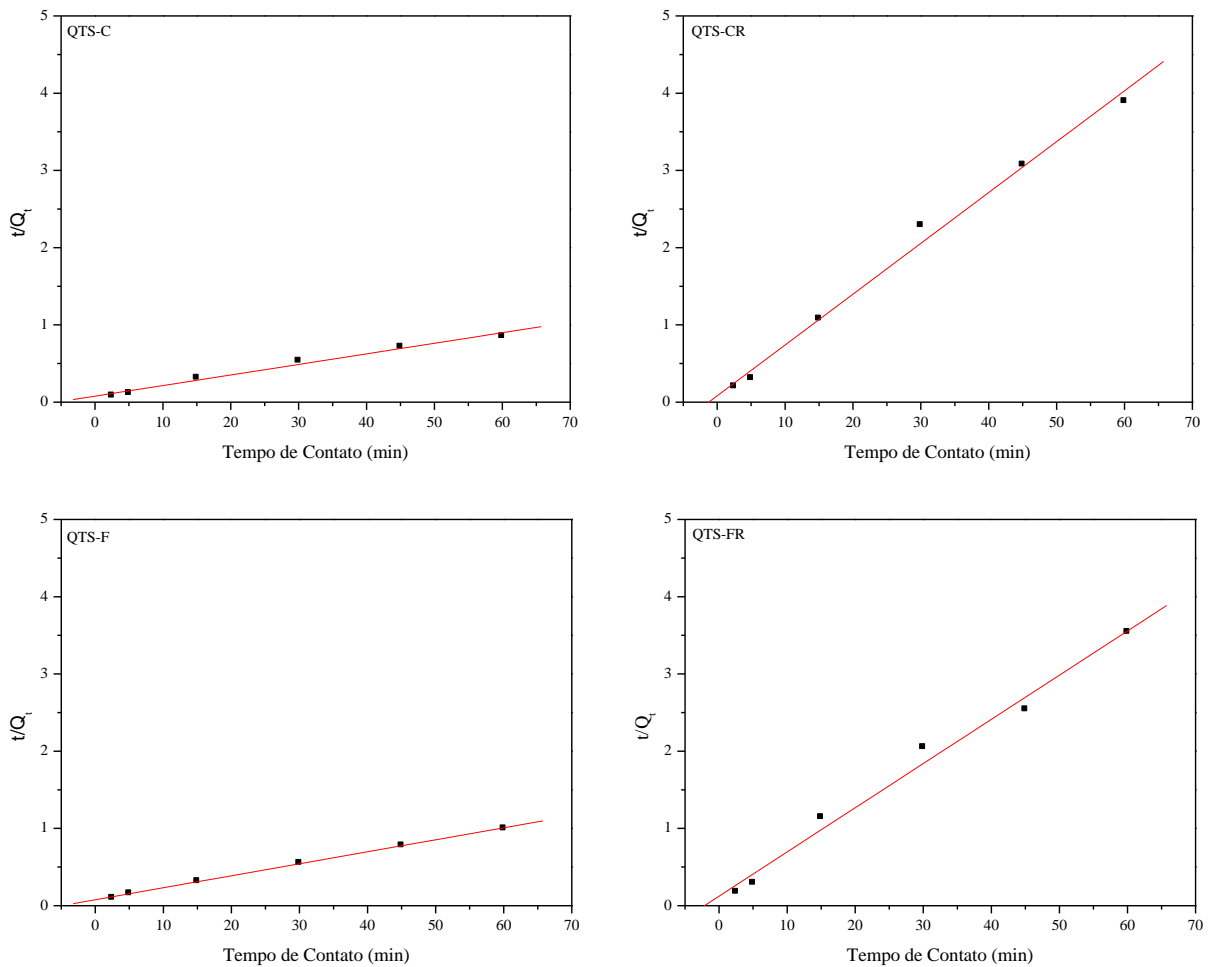
A **Figura 39** mostra os gráficos após aplicação do modelo cinético de pseudo-primeira ordem linearizado aos dados experimentais de adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  na QTS-C e QTS-F em meio aquoso. As capacidades de adsorção de equilíbrio ( $Q_e$ ) consideradas para os ajustes dos modelos cinéticos foram as que corresponderam ao tempo de 60 min de contato.

**Figura 39. Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem linearizados da QTS-C e QTS-F em meio aquoso.**



A **Figura 40** mostra os gráficos após aplicação do modelo cinético de pseudo-segunda ordem linearizado aos dados experimentais de adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  na QTS-C, QTS-CR, QTS-F e QTS-FR em meio aquoso.

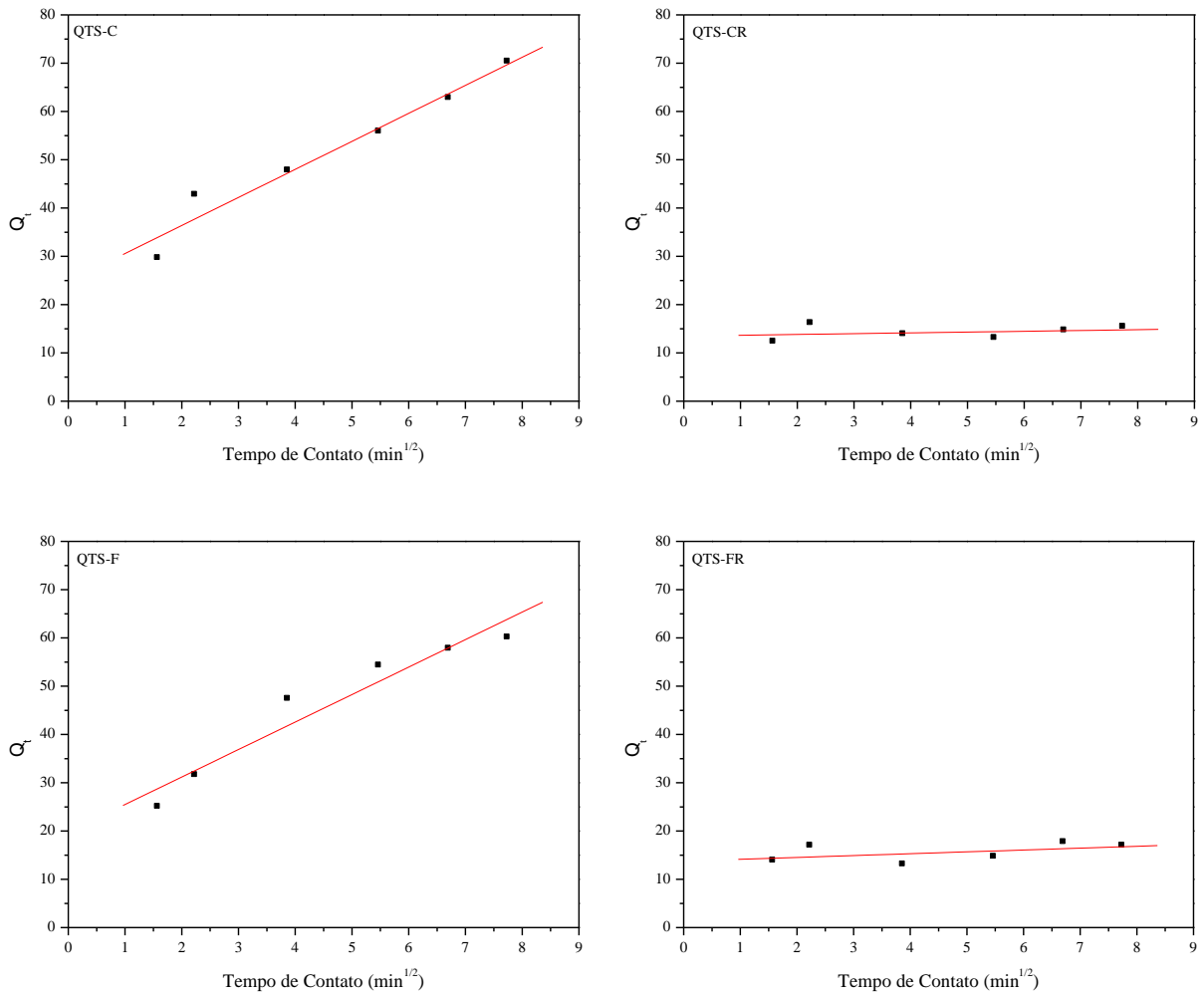
**Figura 40. Modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem linearizados da QTS-C, QTS-CR, QTS-F e QTS-FR em meio aquoso.**



Fonte: Autor, 2012.

A **Figura 41** mostra os gráficos após a aplicação do modelo cinético de difusão intrapartícula aos dados experimentais de adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  na QTS-C, QTS-CR, QTS-F e QTS-FR em meio aquoso.

**Figura 41. Modelos cinéticos de difusão intrapartícula da QTS-C, QTS-CR, QTS-F e QTS-FR em meio aquoso.**



Fonte: Autor, 2012.

A **Tabela 3** mostra os parâmetros cinéticos calculados a partir do ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e de difusão intrapartícula aos dados experimentais de adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  na QTS-C, QTS-CR, QTS-F e QTS-FR em meio aquoso.

**Tabela 3. Parâmetros cinéticos do processo de adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em meio aquoso utilizando a QTS-C, QTS-CR, QTS-F e a QTS-FR.**

Cinética de Pseudo-Primeira Ordem						
<i>log (Q<sub>e</sub> - Q<sub>t</sub>) versus t</i>						
Adsorvente	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	$r^2$	Q calculado (mg/g)	Q experimental (mg/g)	Desvio (%)	
QTS-C	$4,63 \times 10^{-2}$	0,975	39,44	66,15	+ 67,70	
QTS-F <sup>b</sup>	$4,62 \times 10^{-2}$	0,989	38,64	63,08	+ 63,20	
Cinética de Pseudo-Segunda Ordem						
<i>t/Q<sub>t</sub> versus t</i>						
Adsorvente	$h$ (mg/g min)	$k_2$ (g/mg min)	$r^2$	Q calculado (mg/g)	Q experimental (mg/g)	Desvio (%)
QTS-C	14,87	$3,39 \times 10^{-3}$	0,996	66,23	66,15	- 0,10
QTS-CR <sup>a</sup>	40,44	0,20	0,998	14,22	14,61	+ 2,70
QTS-F <sup>b</sup>	13,26	$3,27 \times 10^{-3}$	0,999	63,69	63,08	- 1,00
QTS-FR <sup>a,b</sup>	27,36	0,11	0,996	15,77	15,38	+ 2,50
Difusão Intrapartícula						
<i>Q<sub>t</sub> versus t<sup>1/2</sup></i>						
Adsorvente	$k_d$ (g/mg min <sup>1/2</sup> )	$r^2$	c (mg/g)			
QTS-C	6,24	0,937	$21,55 \pm 5,92$			
QTS-CR <sup>a</sup>	$4,01 \times 10^{-2}$	0,060	$13,80 \pm 1,68$			
QTS-F <sup>b</sup>	6,53	0,976	$17,18 \pm 3,73$			
QTS-FR <sup>a,b</sup>	$1,22 \times 10^{-1}$	0,215	$14,78 \pm 1,42$			

<sup>a</sup> agente de reticulação = glutaraldeído;

<sup>b</sup> agente de funcionalização = 3-cloro-1-hidroxi-3-metilbutan-2-ona oxima; Condições experimentais:  $C_0$   $\text{Cu}^{2+}$  = 100,0 mg/L; massa de adsorvente =  $32 \pm 1$  mg; volume de amostra = 25,0 mL; pH da amostra = 5,8; agitação constante; temperatura =  $25 \pm 2$  °C;  $n = 3$ .

Fonte: Autor, 2012.

Os resultados mostrados na **Tabela 3** indicam que a cinética de adsorção para todas as quitosanas avaliadas, considerando o meio aquoso, segue o modelo de pseudo-segunda ordem, fato que sugere que uma quimiosorção, a qual está relacionada com o processo de

complexação envolvendo íons  $\text{Cu}^{2+}$  e grupos amino ou  $\alpha$ -hidroxi-oxima na superfície dos biopolímeros, é uma etapa do mecanismo de adsorção (VASCONCELOS *et al.*, 2008). Este fato foi deduzido observando-se a boa concordância entre os valores de capacidade de adsorção (Q) calculado e experimental, com desvios compreendidos entre  $\pm 2,70\%$ , e as boas correlações lineares observadas ( $r^2 > 0,99$ ). Além disso, uma cinética de pseudo-segunda ordem sugere que, pelo menos, duas etapas consecutivas controlam o processo adsorptivo como um todo, sendo provavelmente a quimissorção a etapa limitante (DEBRASSI *et al.*, 2011).

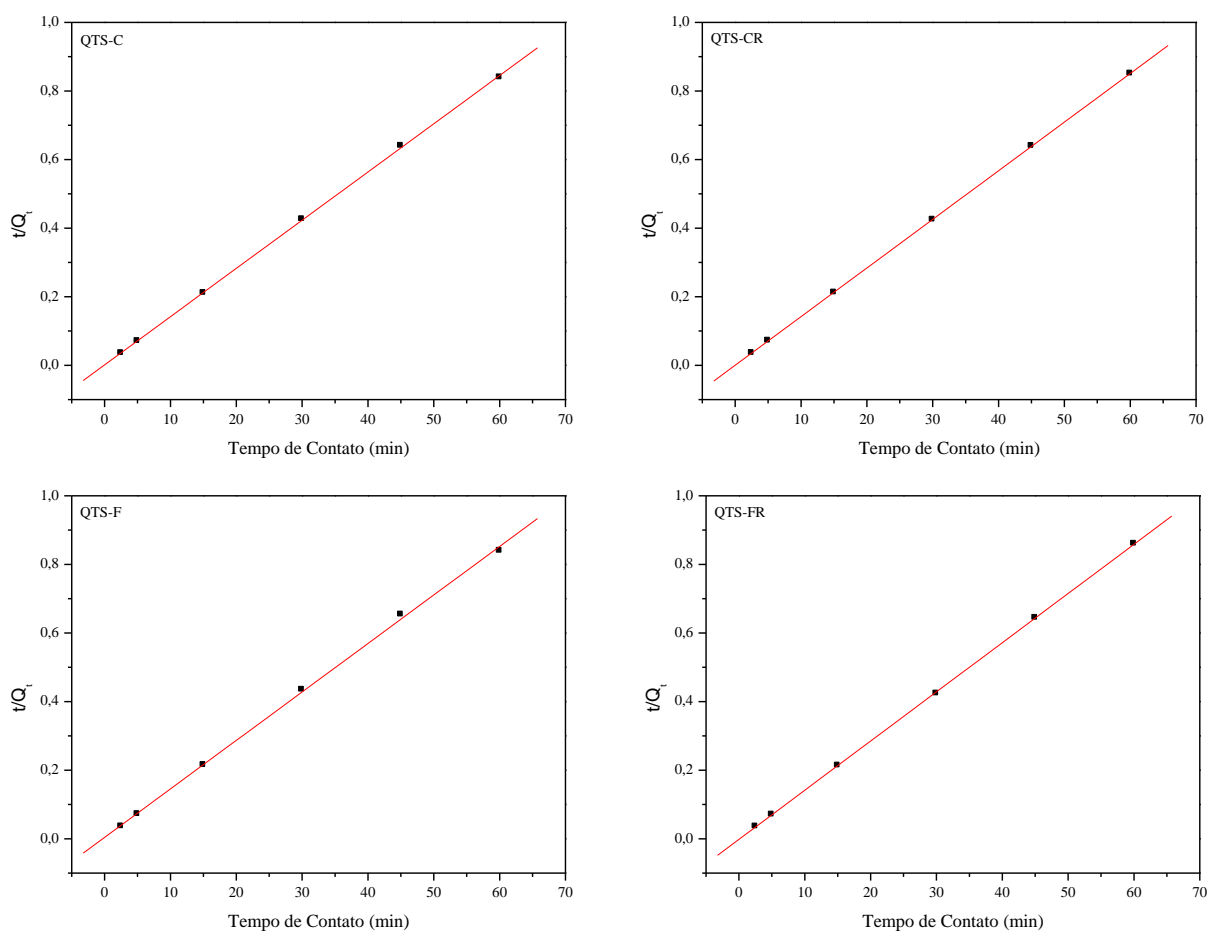
O ajuste do modelo de difusão intrapartícula aos dados experimentais mostrou que o mecanismo de adsorção predominante não é o de difusão intrapartícula (difusão por entre os poros do sólido), uma vez que as retas não exibem boa linearidade, fato comprovado através dos valores de coeficiente de correlação (SOUSA *et al.*, 2007). Além disso, os valores dos coeficientes lineares (parâmetro c) para os adsorventes indicam que provavelmente existe uma camada de solvente em torno da superfície dos sólidos, contudo, não é possível afirmar que a difusão externa se sobressai sobre a difusão intrapartícula já que a multilinearidade do modelo não pôde ser estimada dado o número reduzido de pontos nos gráficos de cinética.

Observando os resultados de adsorção da **Figura 38** obtidos em meio etanólico a 95,0 % (v/v) é possível perceber que o processo de adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em todas as quitosanas avaliadas é bastante rápido, ocorrendo nos primeiros 2,5 min de contato, já que não foram verificadas variações significativas de adsorção posteriormente. Bueno e Carvalho (2007) relatam que, quando se reduz os raios de hidratação de cátions metálicos uma facilitação da adsorção é observada, uma vez que a influência da energia de solvatação dos cátions metálicos é drasticamente reduzida, o que faz com que a aproximação destas espécies aos sítios de ligação na superfície e/ou poros dos adsorventes torne-se mais fácil e rápida. Desta forma, como no meio etanólico a 95,0 % (v/v) existe uma limitação da quantidade de moléculas de água para possibilitar uma hidratação plena dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ , e a correspondente geração de íons  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ , esta provavelmente é a razão do processo adsorptivo ter sido tão rápido neste meio. Em adição, sabe-se que na superfície de adsorventes onde o processo de adsorção ocorre rapidamente, os sítios de ligação disponíveis estão bastante acessíveis aos adsorvatos, ou seja, estão localizados majoritariamente em regiões que não conferem impedimento estérico considerável à aproximação destes (BUENO E CARVALHO, 2007). Assim, além da baixa hidratação dos cátions metálicos em meio etanólico a 95,0 % (v/v), outro

fator que pode ter contribuído bastante para a rápida adsorção é a possibilidade de que os adsorventes em estudo possuam os grupos amino e  $\alpha$ -hidroxi-oxima majoritariamente voltados para o seio da solução e não para o interior de poros.

Como o equilíbrio de adsorção em meio etanólico a 95,0 % (v/v) foi atingido muito rapidamente para todos os adsorventes avaliados, novamente não foi possível ajustar o modelo de cinética de pseudo-primeira ordem aos dados experimentais. Contudo, foi possível fazer uma análise mais detalhada usando-se os modelos de cinética de pseudo-segunda ordem e de difusão intrapartícula. A **Figura 42** mostra os gráficos após aplicação do modelo cinético de pseudo-segunda ordem aos dados experimentais de adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  na QTS-C, QTS-CR, QTS-F e QTS-FR em meio etanólico a 95,0 % (v/v).

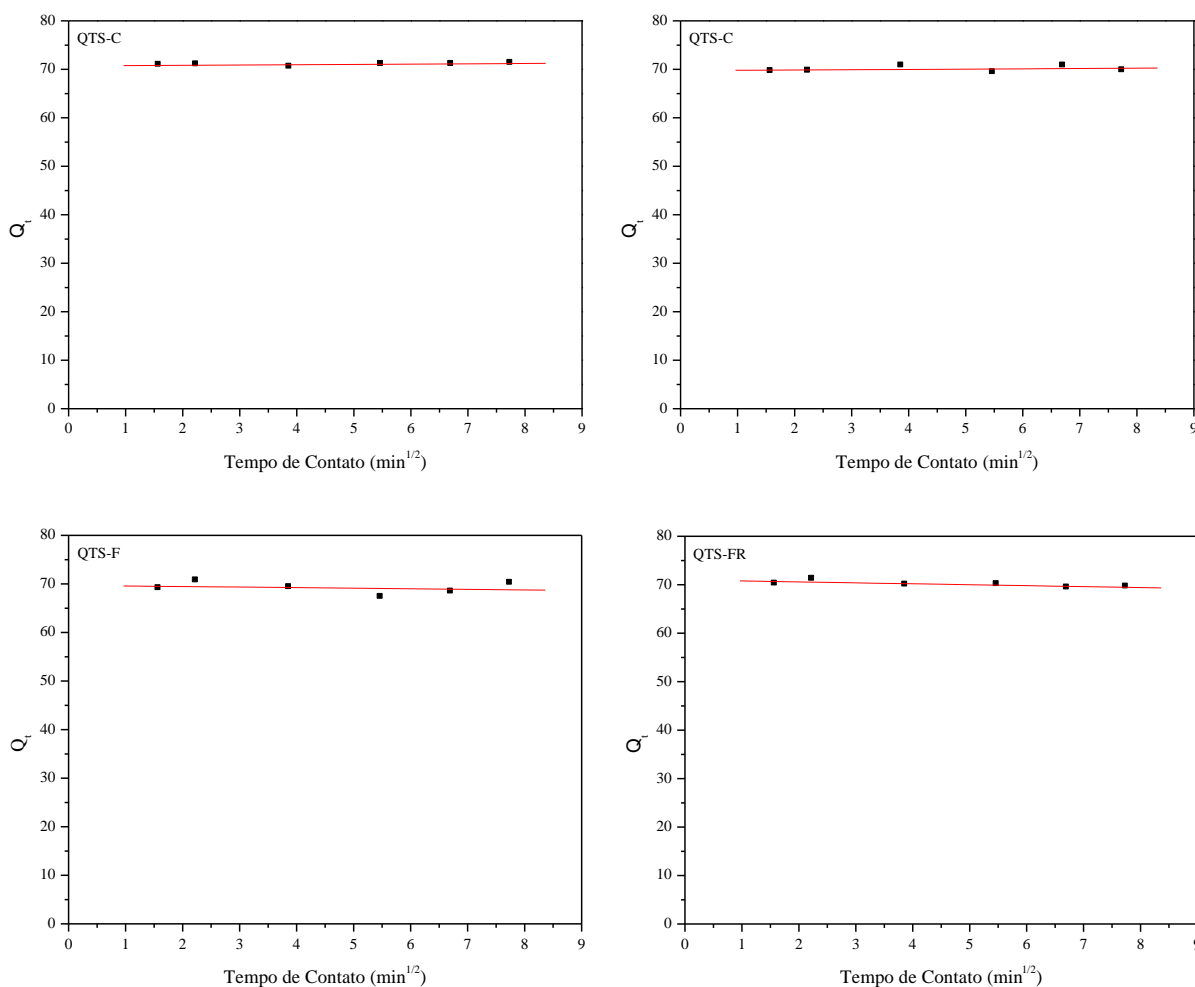
**Figura 42. Modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem linearizados da QTS-C, QTS-CR, QTS-F e QTS-FR em meio etanólico a 95,0 % (v/v).**



Fonte: Autor, 2012.

A **Figura 43** mostra os gráficos após a aplicação do modelo cinético de difusão intrapartícula aos dados experimentais de adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  na QTS-C, QTS-CR, QTS-F e QTS-FR em meio etanólico a 95,0 %(v/v).

**Figura 43. Modelos cinéticos de difusão intrapartícula da QTS-C, QTS-CR, QTS-F e QTS-FR em meio etanólico a 95,0 %(v/v).**



Fonte: Autor, 2012.

A **Tabela 4** mostra os parâmetros cinéticos calculados a partir do ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem e de difusão intrapartícula aos dados experimentais de adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  na QTS-C, QTS-CR, QTS-F e QTS-FR em meio etanólico a 95,0 %(v/v).

**Tabela 4. Parâmetros cinéticos do processo de adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em meio etanólico a 95,0 % (v/v) utilizando a QTS-C, QTS-CR, QTS-F e a QTS-FR.**

Cinética de Pseudo-Segunda Ordem						
$t/Q_t$ versus $t$						
Adsorvente	$h$ (mg/g min)	$k_2$ (g/mg min)	$r^2$	$Q_e$ calculado (mg/g)	$Q_e$ experimental (mg/g)	Desvio (%)
QTS-C	$1,42 \times 10^3$	0,28	0,999	71,22	$70,98 \pm 0,27$	- 0,30
QTS-CR <sup>a</sup>	$4,76 \times 10^3$	0,97	0,999	70,03	$70,02 \pm 0,62$	- 0,01
QTS-F <sup>b</sup>	$6,76 \times 10^2$	0,14	0,999	69,49	$69,17 \pm 1,22$	- 0,50
QTS-FR <sup>a,b</sup>	$3,63 \times 10^2$	0,08	0,999	69,54	$70,08 \pm 0,63$	+ 0,80

Difusão Intrapartícula			
$Q_t$ versus $t^{1/2}$			
Adsorvente	$k_d$ (g/mg min <sup>1/2</sup> )	$r^2$	$c$ (mg/g)
QTS-C	$6,29 \times 10^{-2}$	0,571	$70,69 \pm 0,23$
QTS-CR <sup>a</sup>	$6,15 \times 10^{-2}$	0,244	$69,73 \pm 0,63$
QTS-F <sup>b</sup>	$1,16 \times 10^{-1}$	0,233	$69,70 \pm 1,24$
QTS-FR <sup>a,b</sup>	$1,94 \times 10^{-1}$	0,761	$70,97 \pm 0,42$

<sup>a</sup> agente de reticulação = glutaraldeído;

<sup>b</sup> agente de funcionalização = 3-cloro-1-hidroxi-3-metilbutan-2-ona oxima;

Condições experimentais:  $C$  Etanol = 95,0% (v/v);  $C_o$   $\text{Cu}^{2+}$  = 100,0 mg/L; massa de adsorvente =  $32 \pm 1$  mg; volume de amostra = 25,0 mL; pH da amostra = 5,8; agitação constante; temperatura =  $25 \pm 2$  °C;  $n = 3$ .

Fonte: Autor, 2012.

Apesar de não ter sido possível o ajuste do modelo cinético de pseudo-primeira ordem aos dados experimentais, os resultados indicam que a cinética de adsorção para todas as quitosanas avaliadas, considerando o meio etanólico a 95,0 % (v/v), também segue o modelo de pseudo-segunda ordem, já que é notória a boa concordância entre os valores de  $Q$  calculado e experimental, com desvios abaixo de  $\pm 0,80\%$ , e as excelentes correlações lineares observadas ( $r^2 > 0,999$ ). Considerando o modelo de difusão intrapartícula, os valores dos coeficientes de correlação e dos coeficientes lineares das retas sugerem que o mecanismo de adsorção predominante em meio etanólico a 95,0 % (v/v) novamente não é o de difusão por

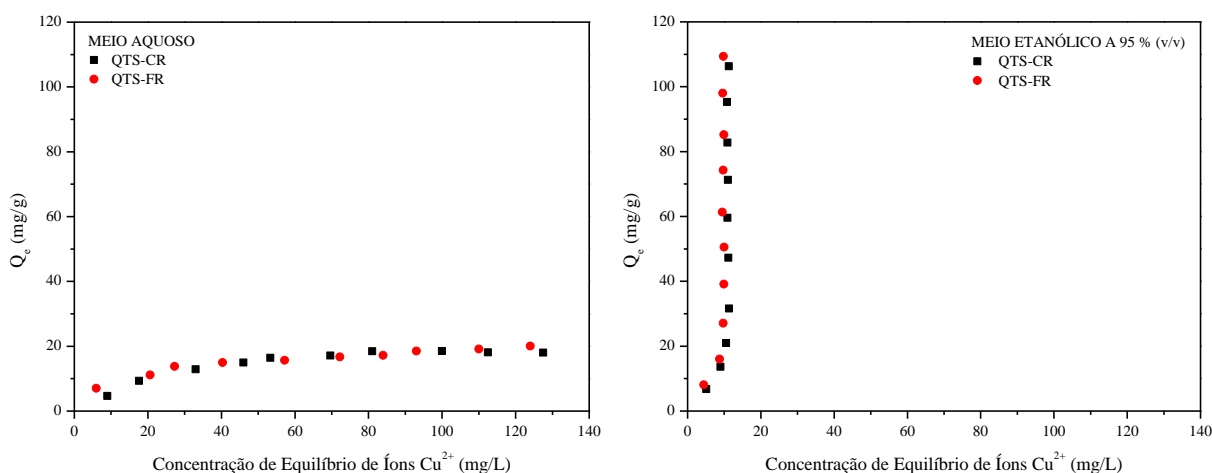


entre os poros do sólido. Contudo, como o modelo cinético de pseudo-segunda ordem indica que duas etapas consecutivas controlam o processo adsorptivo, é provável que a primeira delas provavelmente esteja associada com a difusão externa e a segunda, com a complexação envolvendo os íons  $\text{Cu}^{2+}$  e os sítios de ligação (grupos aminos e  $\alpha$ -hidroxi-oxima). Além disso, os elevados valores dos coeficientes lineares (parâmetro  $c$ ) indicam que existe uma camada espessa de solvente em torno da superfície dos sólidos, sendo aproximadamente iguais em todos os adsorventes avaliados. Este fato deve-se provavelmente às diferentes interações entre a superfície dos sólidos e as moléculas de etanol (hidrofóbicas, ligação hidrogênio e dipolo-dipolo). Este fato sugere que a difusão do adsorvato através da camada de fronteira predomina sobre a difusão intrapartícula, se é que este último processo participa, em algum grau, do processo adsorptivo.

#### 4.3.3 Isoterma de adsorção

Isotermas de adsorção são úteis para avaliar o mecanismo que rege o processo adsorptivo. Desta forma, optou-se por construir isotermas, à temperatura ambiente ( $25 \pm 2$  °C), utilizando apenas a QTS-CR e a QTS-FR, já que somente estes adsorventes foram os que demonstraram as mais rápidas cinéticas de adsorção, com o equilíbrio sendo atingido após cerca de 15 min de contato. A adsorção foi realizada em meio aquoso e em meio etanólico a 95,0 % (v/v), com concentração de íons  $\text{Cu}^{2+}$  variando entre 15,0 e 150,0 mg/L. Os resultados obtidos neste estudo seguem apresentados na **Figura 44**.

**Figura 44. Isoterma de adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  pela QTS-CR e QTS-FR em meio aquoso e em meio etanólico a 95,0 % (v/v).**



Condições experimentais:  $C_o \text{ Cu}^{2+} = 15,0; 30,0; 45,0; 60,0; 75,0; 90,0; 105,0; 120,0; 135,0$  e  $150,0$  mg/L; massa de adsorvente =  $32 \pm 1$  mg; volume de amostra =  $25,0$  mL; pH da amostra =  $5,8$ ; tempo de contato =  $15$  min; agitação constante; temperatura =  $25 \pm 2$  °C;  $n = 3$ .

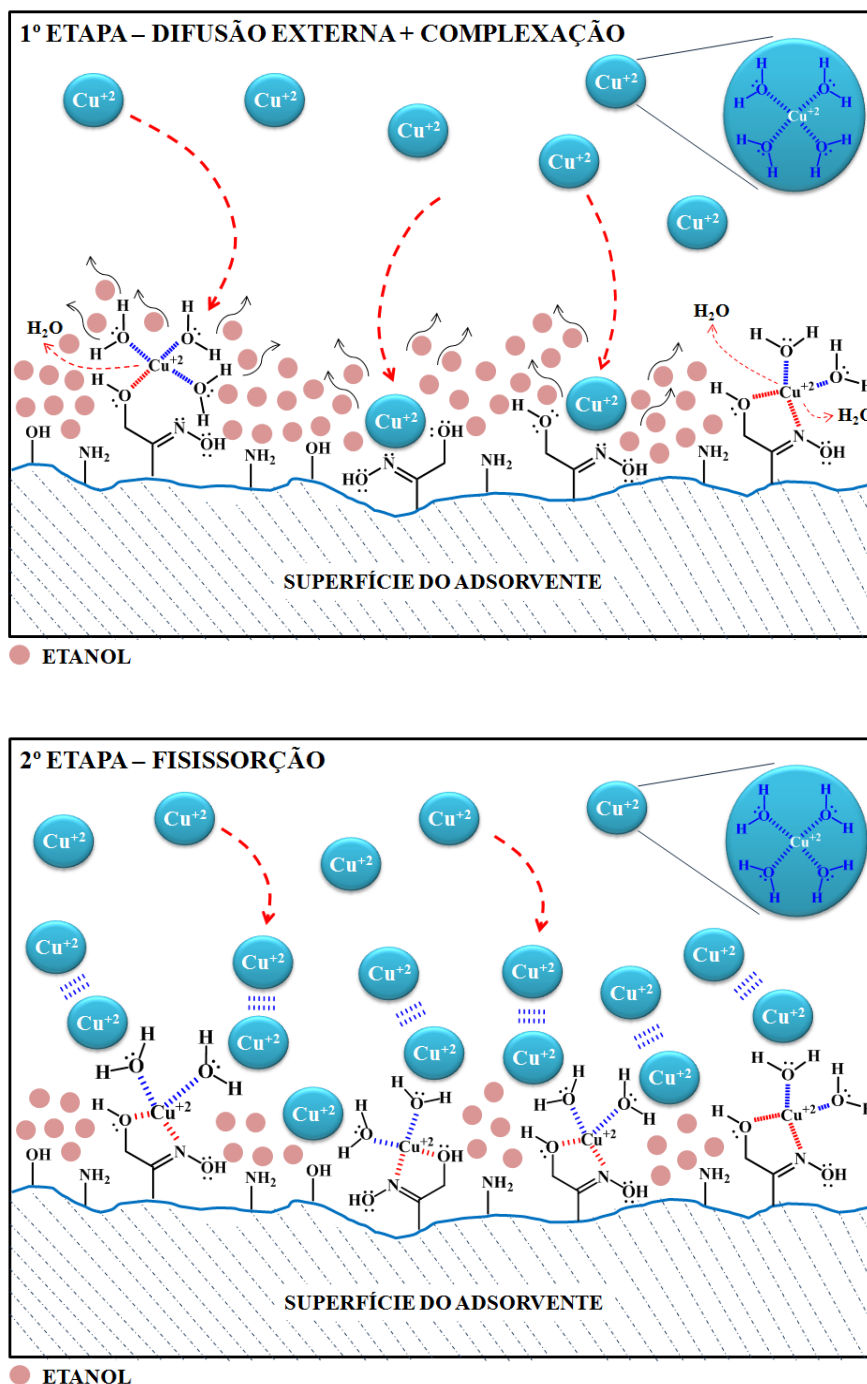
Fonte: Autor, 2012.

Analisando as isotermas da **Figura 44** pode-se observar que, de acordo com o formato que as mesmas exibem, as isotermas em meio aquoso melhor se enquadram no tipo “L” subgrupo 2, segundo a classificação proposta por Giles e col. (PORPINO, 2009). Este tipo de isoterma é a mais comumente obtida em experimentos de adsorção e, de acordo com esta classe, o processo de adsorção está normalmente associado à formação de uma monocamada de adsorvato. Em adição, observando o perfil da curva, côncava em relação ao eixo X, e com uma inclinação que diminui com o aumento da concentração de íons  $\text{Cu}^{2+}$  na solução, sugere uma elevada afinidade relativa do adsorvente pelo adsorvato a baixas concentrações e uma diminuição progressiva dos sítios de ligação à medida que a superfície do adsorvente é recoberta pelos cátions metálicos (ZUIM, 2010; BUENO E CARVALHO, 2007). As isotermas de adsorção em meio aquoso para ambos os adsorventes sugerem que existe uma etapa de quimissorção, sendo esta associada com a complexação entre os íons  $\text{Cu}^{2+}$  e os grupos aminos livres e  $\alpha$ -hidroxi-oxima na superfície dos sólidos. Porém, em meio aquoso, os íons  $\text{Cu}^{2+}$  estão totalmente hidratados, se apresentando como íons complexos  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ , e assim, a adsorção é resultante de uma permuta de ligantes, sendo parte das moléculas de água dos aquocomplexos substituídas pelos grupos de coordenação localizados nos sítios de ligação.

Com relação ao perfil das isotermas da **Figura 44** em meio etanólico a 95,0 % (v/v) pode-se observar que as mesmas melhor se enquadram no tipo “S” subgrupo 1, segundo a classificação proposta por Giles e col. (PORPINO, 2009). A sutil curvatura inicial, convexa em relação ao eixo X, e sua capacidade de adsorção crescente à medida que se eleva a concentração de íons  $\text{Cu}^{2+}$  na solução, sugere que a afinidade relativa entre o adsorvente e o adsorvato são mais fracas que as interações adsorvato-adsorvato e solvente-adsorvente, sendo o processo de acumulação do adsorvato sobre o adsorvente regido através de um cooperativismo positivo, isto é, a adsorção inicial favorece a adsorção posterior, mostrando inclusive que não ocorre saturação do adsorvente, considerando a faixa de concentração (15,0 – 150,0 mg/L) utilizada na construção da isoterma (DEBRASSI *et al.*, 2011; PORPINO, 2009). Isto pode ser explicado pois, enquanto a quitosana é um polímero orgânico apto a fazer vários tipos de interações intermoleculares com o etanol (ligações hidrogênio, dipolo-dipolo e forças de London), as interações diretas entre os íons  $\text{Cu}^{2+}$  e os sítios de ligação da QTS-CR e QTS-FR estão majoritariamente restritas à formação de ligações covalentes coordenadas, seja com grupos aminos livres, seja com os grupos  $\alpha$ -hidroxi-oxima introduzidos após a funcionalização. Assim, o processo de adsorção cooperativa é provavelmente conduzido em razão da semi-hidratação dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  primeiramente adsorvidos por quimissorção e a formação de interações intermoleculares (ligações hidrogênio) subseqüentes entre estas espécies e os cátions metálicos hidratados das vizinhanças. Este último processo fica então associado à uma fisissorção.

Assim, sabendo que a adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  nas quitosanas em meio etanólico segue uma cinética de pseudo-segunda ordem, as duas possíveis etapas do processo adsorptivo pode ser: 1) a passagem do adsorvato através da camada de fronteira por difusão externa e a posterior coordenação destes cátions metálicos aos sítios de adsorção (grupos aminos livres,  $\alpha$ -hidroxi-oxima e hidroxila) e; 2) a adsorção cooperativa positiva (fisissorção) entre a primeira camada de adsorvato e os íons  $\text{Cu}^{2+}$  hidratados das vizinhanças. A **Figura 45** mostra um esquema de um possível mecanismo de adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  na superfície dos adsorventes considerando o meio etanólico a 95,0 % (v/v).

Figura 45. Esquema de um possível mecanismo de adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  sobre a superfície dos adsorventes em meio etanólico a 95,0 % (v/v).

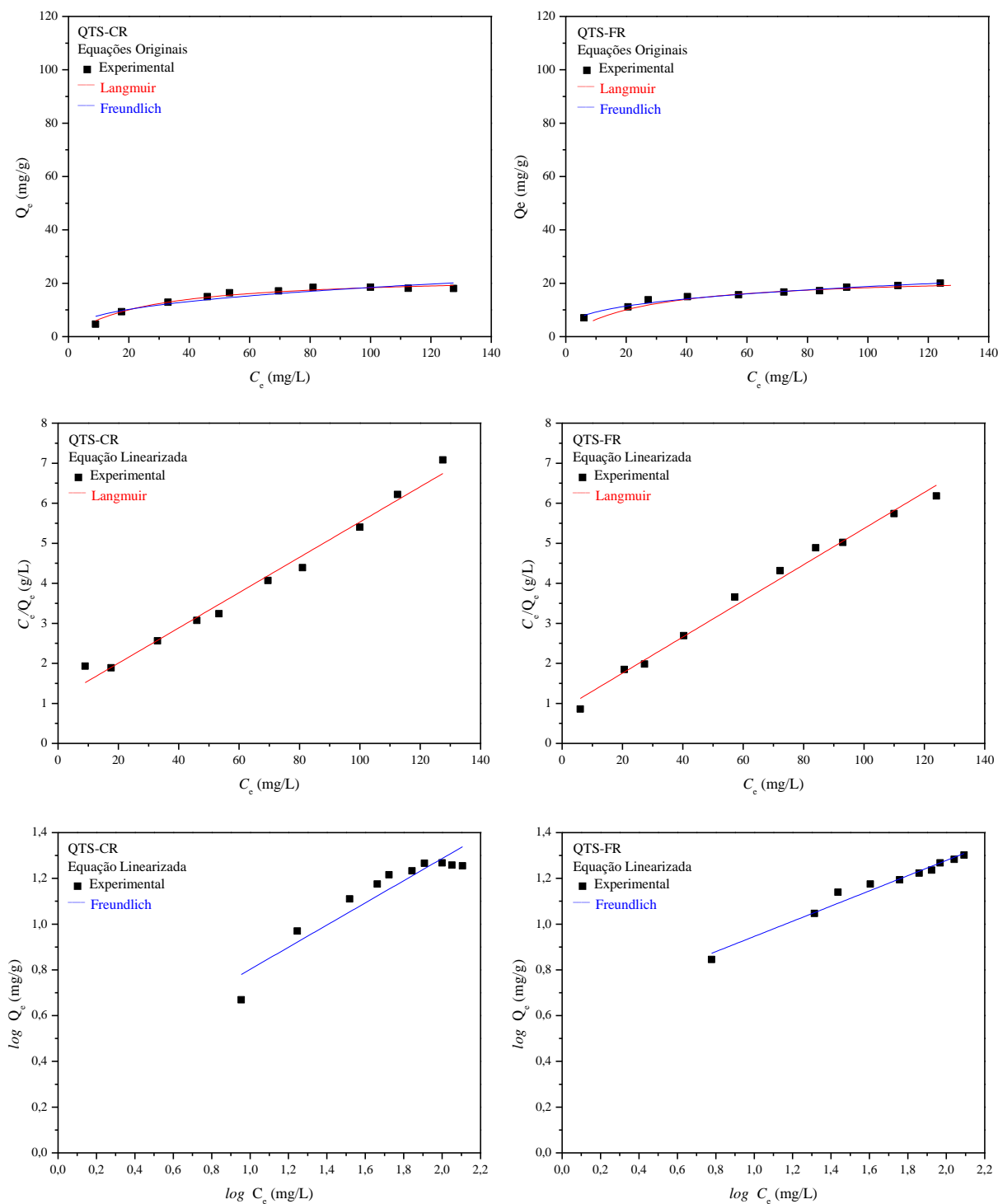


Fonte: Autor, 2012.

Os dados experimentais para a obtenção das isotermas de adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em QTS-CR e QTS-FR, em meio aquoso, foram aplicados nos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich usando as equações originais e as linearizadas. A **Figura 46** mostra o ajuste

destes modelos, que são necessários para obtenção dos parâmetros físico-químicos de cada isoterma.

**Figura 46. Isotermas de adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  pela QTS-CR e QTS-FR em meio aquoso e ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich pelas equações originais e linearizadas.**



Fonte: Autor, 2012.

A **Tabela 5** mostra os parâmetros físico-químicos de Langmuir e Freundlich calculados a partir das equações correspondentes. Como a adsorção em meio etanólico a 95,0 % (v/v) pela QTS-CR e QTS-FR revelou um aspecto de adsorção do tipo S1 segundo a classificação de Giles e col., não foi possível ajustar os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais.

**Tabela 5. Parâmetros das isotermas de adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em meio aquoso utilizando a QTS-CR e a QTS-FR.**

Adsorvente	Isoterma de Langmuir $C_e/Q_e$ versus $C_e$					Isoterma de Freundlich $\log Q_e$ versus $\log C_e$		
	$Q_{\text{exp.}}$ (mg/g)	$Q_{\text{máx}}$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R_L$	$r^2$	n	$K_F$ (mg/g (L/mg) <sup>1/n</sup> )	$r^2$
QTS-CR <sup>b,o</sup>	18,50	23,08	$3,85 \times 10^{-2}$	0,52	0,968	2,72	3,40	0,868
QTS-CR <sup>b,\ell</sup>	18,50	22,68	$3,93 \times 10^{-2}$	0,53	0,981	2,06	2,08	0,877
QTS-FR <sup>a,b,o</sup>	20,10	21,42	$6,04 \times 10^{-2}$	0,44	0,951	3,24	4,53	0,972
QTS-FR <sup>a,b,\ell</sup>	20,10	22,12	$5,31 \times 10^{-2}$	0,46	0,988	3,01	4,11	0,971

<sup>a</sup> agente de reticulação = glutaraldeído;

<sup>b</sup> agente de funcionalização = 3-cloro-1-hidroxi-3-metilbutan-2-ona oxima;

<sup>o</sup> equação original

<sup>\ell</sup> equação linearizada

Condições experimentais:  $C_o \text{ Cu}^{2+} = 15,0; 30,0; 45,0; 60,0; 75,0; 90,0; 105,0; 120,0; 135,0$  e  $150,0$  mg/L; massa de adsorvente =  $32 \pm 1$  mg; volume de amostra = 25,0 mL; pH da amostra = 5,8; tempo de contato = 15 min; agitação constante; temperatura =  $25 \pm 2$  °C;  $n = 3$ .

Fonte: Autor, 2012.

Analisando os resultados mostrados na **Tabela 5**, é possível perceber, a partir dos valores dos coeficientes de correlação ( $r^2$ ), de que o mecanismo de adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em QTS-CR é melhor descrito pelo modelo de Langmuir, o que sugere um processo adsorptivo em superfície homogênea, com formação de monocamada de adsorvente, sítios de ligação idênticos e de mesma energia de adsorção, e característica de reversibilidade, enquanto que a adsorção em QTS-FR é melhor descrita pelo modelo de Freundlich, sugerindo que a superfície deste adsorvente é mais heterogênea e com possibilidade de formação de

multicamadas de adsorvato sobre a superfície do sólido (BUENO E CARVALHO, 2007). Este fato é plausível visto que na superfície da QTS-FR existe mais de um tipo de sítio de ligação: os grupos aminos livres, os grupos hidroxila e os grupos  $\alpha$ -hidroxi-oxima introduzidos com a funcionalização.

Os parâmetros de equilíbrio de Langmuir ( $R_L$ ) e Freundlich ( $n$ ) calculados para as adsorções de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em meio aquoso na QTS-CR e QTS-FR indicam, uma vez que exibem valores compreendidos entre  $0 < R_L < 1$  e  $2 < n < 10$ , que ambas as isotermas representam processos adsortivos favoráveis.

Os dados experimentais obtidos com a isoterma de adsorção em meio etanólico a 95,0 % (v/v) utilizando QTS-CR e QTS-FR não puderam ser ajustados aos modelos de isoterma de adsorção de Langmuir e Freundlich. Contudo, a forma de ambas as curvas indicam que o equilíbrio de adsorção é favorecido em baixas concentrações, tornando-se desfavorável à medida que a concentração é elevada e a curva torna-se ascendente (FUNGARO *et al.*, 2005). Este fato é importante e vantajoso visto que o objetivo do trabalho é utilizar a QTS-FR como adsorvente para a pré-concentração de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em nível de traços.

Os dados experimentais da **Tabela 5** também mostram que praticamente não existe diferença significativa entre os parâmetros das isotermas calculados empregando-se a equação original e a linearizada.

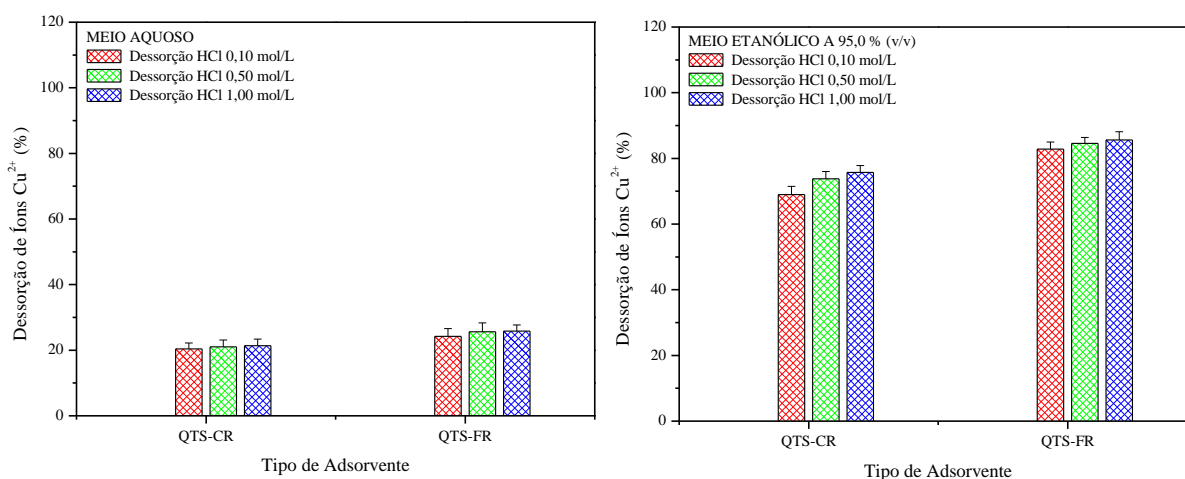
A realização dos estudos de cinética e isoterma de adsorção em meio aquoso foi importante, pois a comparação dos resultados obtidos ao longo destes experimentos contribuíram para um melhor entendimento e para estabelecer uma proposta de mecanismo de adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  nos adsorventes avaliados em meio etanólico a 95,0 % (v/v).

#### 4.3.4 Dessorção

O estudo de dessorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  da QTS-FR é importante do ponto de vista analítico, visto que uma das pretensões desta tese é utilizar este biomaterial como adsorvente na pré-concentração deste cátion metálico em álcool etílico combustível. Para fins de

comparação, o estudo de dessorção também foi aplicado utilizando a QTS-CR. O estudo de dessorção não foi realizado em QTS-F pois o mesmo não apresenta resistência ácida e, tal como a quitosana comercial, o mesmo gelifica neste meio. A dessorção foi realizada após uma etapa prévia de adsorção em meio aquoso e em meio etanólico a 95,0 % (v/v). A adsorção prévia em meio aquoso revelou que cerca de  $23,0 \pm 2,5\%$  e  $29,0 \pm 2,8\%$  de íons  $\text{Cu}^{2+}$  foram adsorvidos na QTS-CR e QTS-FR, respectivamente. Já em meio etanólico a 95,0 % (v/v), a adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  foi cerca de  $84,3 \pm 2,0\%$  e  $92,0 \pm 1,8\%$  para a QTS-CR e QTS-FR, respectivamente. Soluções aquosas de HCl 0,10; 0,50 e 1,00 mol/L foram avaliadas como dessorventes. Os resultados obtidos neste estudo seguem apresentados na **Figura 47**.

**Figura 47. Dessorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  pela QTS-CR e QTS-FR em meio aquoso e em meio etanólico a 95,0 % (v/v).**



Condições experimentais:  $C_o \text{ Cu}^{2+} = 100,0 \text{ mg/L}$ ; massa de adsorvente =  $32 \pm 1 \text{ mg}$  volume de amostra =  $25,0 \text{ mL}$ ; tempo de contato =  $15 \text{ min}$ ; agitação constante; temperatura =  $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $n = 3$ .

Fonte: Autor, 2012.

Os resultados mostrados na **Figura 47**, indicam que da percentagem de íons  $\text{Cu}^{2+}$  adsorvida previamente em meio aquoso, as soluções de HCl 0,50 e 1,00 mol/L utilizadas como dessorventes mostraram praticamente a mesma eficiência de dessorção dos cátions metálicos dos adsorventes após 15 min de contato, cerca de  $92,0 \pm 1,0\%$  e  $88,5 \pm 0,5\%$  para a QTS-CR e QTS-FR, respectivamente. No segundo estudo, da percentagem de íons  $\text{Cu}^{2+}$  adsorvida previamente em meio etanólico a 95,0 % (v/v), novamente foram as soluções de



HCl 0,50 e 1,00 mol/L utilizadas como dessorventes que mostraram a mesma eficiência de remoção dos cátions metálicos dos adsorventes após 15 min de contato, cerca de  $88,7 \pm 1,2\%$  e  $92,0 \pm 1,0\%$  para a QTS-CR e QTS-FR, respectivamente. Embora as percentagens de dessorção sejam bem próximas para ambos os adsorventes avaliados, pode-se observar que, em meio etanólico a 95,0 % (v/v) a QTS-FR exibe uma taxa de adsorção e dessorção ligeiramente superior à da QTS-CR, o que sugere uma melhor capacidade de regeneração. Este fato é importante, visto que a QTS-FR é o adsorvente que será empregado nos estudos de pré-concentração deste cátion metálico em álcool etílico a 95,0 % (v/v).

#### 4.4 Pré-Concentração em Fluxo

##### 4.4.1 Ciclo de percolação

Neste estudo foi avaliado a importância do condicionamento da coluna com o tampão  $\text{H}_3\text{CCOOH}/\text{H}_3\text{CCOONa}$  (pH 5,8) na eficiência de pré-concentração do analito. Para isso, foram avaliados 2 ciclos de percolação de soluções através da coluna, sendo que apenas o segundo deles contemplava o condicionamento da coluna com o tampão. O comprimento da coluna foi de 3,0 cm, sendo a mesma preenchida com 20 mg de QTS-FR, massa esta que foi intercalada com esferas de vidro a fim de evitar a compactação excessiva do adsorvente no interior da coluna durante os experimentos. A vazão das soluções no sistema de fluxo foi de 4,5 mL/min. O resultado obtido neste estudo de pré-concentração está mostrado na **Tabela 6**. Os resultados foram expressos em termos de recuperação, ou seja, considerando o padrão etanólico de 100  $\mu\text{g/L}$  de  $\text{Cu}^{2+}$  utilizado para o estudo, e o fator de pré-concentração de 20 vezes, após a pré-concentração o eluato deve possuir uma concentração de  $\text{Cu}^{2+}$  de 2000  $\mu\text{g/L}$  (2,0 mg/L), assim, a concentração encontrada após análise será expressa em termos percentuais da concentração esperada.

**Tabela 6. Recuperações do analito eluído através da coluna em função do ciclo de percolação.**

Ciclo de Percolação	C Cu <sup>2+</sup> Esperada (mg/L)	C Cu <sup>2+</sup> Encontrada (mg/L)	Recuperação (%)
1	2,00	0,72 ± 0,09	36,0
2	2,00	1,04 ± 0,10	52,0

Condições experimentais: volume de amostra = 100,0 mL; C etanol = 95,0 % (v/v); C<sub>o</sub> Cu<sup>2+</sup> = 100 µg/L; tampão H<sub>3</sub>CCOOH/H<sub>3</sub>CCOONa pH 5,80; C HCl = 0,50 mol/L; volume de eluente = 5,0 mL; vazão do fluxo = 4,5 mL/min; comprimento da coluna = 3,0 cm; massa de adsorvente = 20 mg; n = 3.

Fonte: Autor, 2012.

Como pode ser observado nos resultados da **Tabela 6**, em ambos os ciclos avaliados as recuperações do analito pré-concentrado não demonstraram valores aceitáveis ( $R \leq 95\%$ ), sendo menor inclusive no ciclo em que a coluna não foi condicionada com o tampão H<sub>3</sub>CCOOH/H<sub>3</sub>CCOONa (pH 5,8) previamente à etapa de pré-concentração. Assim, pode-se perceber que a ambientalização da QTS-FR com o tampão elevou a concentração do analito no eluato cerca de 16%. Este fato pode ser explicado pois, como já foi relatado em estudos anteriores, a formação do complexo Cu<sup>2+</sup>-oxima é favorecido nesta solução. Nos próximos estudos, o condicionamento da coluna sempre será realizado com o tampão H<sub>3</sub>CCOOH/H<sub>3</sub>CCOONa em pH 5,8.

#### 4.4.2 Concentração do eluente

Neste estudo foi avaliado o efeito da concentração do HCl que compõe o eluente sobre a eficiência de eluição do analito da coluna de pré-concentração. Desta forma, foram avaliadas as concentrações de HCl de 0,50; 1,00 e 2,00 mol/L. Os resultados obtidos neste estudo de eluição está mostrado na **Tabela 7**.

**Tabela 7. Recuperações do analito eluído através da coluna em função da concentração de HCl do eluente.**

Concentração de HCl (mol/L)	C Cu <sup>2+</sup> Esperada (mg/L)	C Cu <sup>2+</sup> Encontrada (mg/L)	Recuperação (%)
0,50	2,00	1,04 ± 0,08	52,0
1,00	2,00	1,08 ± 0,12	54,0
2,00	2,00	1,00 ± 0,05	50,0

Condições experimentais: ciclo de percolação 2; volume de amostra = 100,0 mL; C etanol = 95,0 % (v/v); C<sub>o</sub> Cu<sup>2+</sup> = 100,0 µg/L; tampão H<sub>3</sub>CCOOH/H<sub>3</sub>CCOONa pH 5,80; volume de eluente = 5,0 mL; vazão do fluxo = 4,5 mL/min; comprimento da coluna = 3,0 cm; massa de adsorvente = 20 mg; n = 3.

Fonte: Autor, 2012.

Os resultados mostrados na **Tabela 7** indicam que o aumento da concentração de HCl do eluato não provocou mudanças significativas na recuperação do analito adsorvido na coluna. Este fato é uma prova de que as baixas taxas de recuperação observadas não se devem ao ciclo de percolação adotado ou à concentração de eluente utilizado, mas sim, à baixa pré-concentração do analito na coluna. Este episódio deve-se à grande influência que o processo de fluxo exerce sobre a capacidade de adsorção da QTS-FR, uma vez que nesta condição o equilíbrio de adsorção não é atingido. Como não houve uma diferença significativa de recuperação do analito com os três eluentes testados, optou-se por adotar para os próximos estudos aquele cuja concentração de HCl equivale a 1,00 mol/L.

O presente estudo também demonstrou que o adsorvente da coluna pôde ser regenerado e que o mesmo manteve sua eficiência de pré-concentração, visto que, apesar da repetição de sucessivos ciclos de percolação (n = 9) a recuperação do analito no eluente manteve-se praticamente constante. Em adição, a precisão das medidas também indica uma boa repetibilidade do processo de pré-concentração, o que mais uma vez sugere uma eficiente regeneração da coluna.

#### 4.4.3 Comprimento da coluna e massa de adsorvente

Neste estudo foi avaliado o efeito do comprimento da coluna sobre a eficiência de pré-concentração do analito. Desta forma, foram avaliados os comprimentos de 3,0; 6,0; 10,0 e 15,0 cm, as quais foram preenchidas com 20; 58; 90 e 130 mg de QTS-FR, respectivamente. Os resultados obtidos neste estudo estão mostrados na **Tabela 8**.

**Tabela 8. Recuperações do analito eluído através da coluna em função do comprimento da coluna.**

Comprimento (cm)	Massa QTS-FR (mg)	$C_{Cu^{2+}}$ Esperada (mg/L)	$C_{Cu^{2+}}$ Encontrada (mg/L)	Recuperação (%)
3,0	20	2,00	$1,08 \pm 0,12$	54,0
6,0	58	2,00	$1,43 \pm 0,08$	71,5
10,0	90	2,00	$1,85 \pm 0,11$	92,5
15,0	130	2,00	$1,98 \pm 0,09$	99,0

Condições experimentais: ciclo de percolação 2; volume de amostra = 100,0 mL;  $C_{\text{etanol}} = 95,0 \%$  (v/v);  $C_o_{Cu^{2+}} = 100,0 \mu\text{g/L}$ ; tampão  $\text{H}_3\text{CCOOH}/\text{H}_3\text{CCOONa}$  pH 5,80;  $C_{\text{HCl}} = 1,00 \text{ mol/L}$ ; volume de eluente = 5,0 mL; vazão do fluxo = 4,5 mL/min;  $n = 3$ .

Fonte: Autor, 2012.

Os resultados expressos na **Tabela 8** indicam claramente que o aumento da coluna, e consequentemente da massa de adsorvente (QTS-FR), exerceu grande influência na pré-concentração do analito introduzido na amostra sintética de etanol a 95,0 % (v/v). Dentre as colunas testadas, a de comprimento 15,0 cm foi a que melhor favoreceu a pré-concentração do analito dada a ótima taxa de recuperação (99,0%), o que indica uma recuperação quantitativa do cátion metálico. Assim, observou-se que uma coluna maior confere uma maior superfície de contato entre a solução de amostra e o adsorvente, o que termina por favorecer o processo adsorativo. Desta forma, a coluna de 15,0 cm foi a escolhida para os próximos ensaios.

O ótimo valor de recuperação obtido com a coluna de 15,0 cm também comprova que a concentração do eluente (HCl 1,00 mol/L) também está adequada, visto à eficiência de eluição do analito da coluna.

#### 4.4.4 Vazão do fluxo

O estudo da vazão do fluxo sobre a eficiência de pré-concentração do analito não foi realizado, uma vez que as condições experimentais estipuladas pelos estudos anteriores já conferem um valor analiticamente aceitável de recuperação do analito da coluna. Considerando o fluxo utilizado ao longo dos experimentos (4,5 mL/min), o tempo gasto para se completar o ciclo de percolação é de aproximadamente 30 min. Assim, relatos da literatura descrevem que uma das formas para se elevar a adsorção de analitos em colunas de pré-concentração é através da diminuição da vazão, o que neste caso não é interessante visto que isto acarretaria em aumento do tempo de percolação.

Somando-se o tempo do ciclo de percolação (30 min) a aquele necessário para analisar espectrofotometricamente a solução de eluato, o tempo total por análise sobe para 1 h. Este é um ponto negativo do procedimento já que analiticamente 60 min é considerado um tempo elevado para se analisar uma única amostra. Contudo, deve ser levado em consideração o fato de que no método convencional a amostra deve ser evaporada até próxima a secura, para em seguida, sofrer mineralização e quantificação, o que resulta num gasto de tempo ainda maior.

#### 4.4.5 Condições de análise otimizadas

Na **Tabela 9** estão mostradas as condições de análise otimizadas pelo método univariado da etapa de pré-concentração em fluxo. Em adição, também são expostas as condições utilizadas na preparação da amostra (neutralização do eluato) e análise espectrofotométrica. O conjunto destas condições será utilizado na construção da curva de referência de pré-concentração, nas determinações de íons  $\text{Cu}^{2+}$  nas amostras de álcool etílico combustível e nos estudos de recuperação de padrão e de pré-concentração na presença de íons  $\text{Fe}^{3+}$ .

**Tabela 9. Parâmetros otimizados para a determinação de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em álcool etílico combustível em nível de traços empregando pré-concentração em fluxo.**

Etapas e Parâmetros	Valor Otimizado
1° Pré-concentração em fluxo:	
- Ciclo de percolação	2
- Volume de amostra	100,0 mL
- C etanol	95,0 % (v/v)
- pH do tampão $\text{H}_3\text{CCOOH}/\text{H}_3\text{CCOOH}$	5,8
- C eluato (HCl)	1,0 mol/L
- Volume de eluente	5,0 mL
- Fator de pré-concentração	20 vezes
2° Preparação da amostra (neutralização do eluato):	
- Volume de fenolftaleína 1% (m/v)	1 gota
- Volume de NaOH (2,0 mol/L)	$\cong$ 45 gotas
- Volume de HCl (1,0 mol/L)	$\cong$ 2 gotas
3° Análise espectrofotométrica:	
- Volume de tampão $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ (pH 8,0)	1,0 mL
- Volume de cuprizona (0,25% (m/v))	1,0 mL
- Volume final ajustado	10,0 mL
- Tempo de reação	20 min
- Comprimento de onda ( $\lambda$ )	600 nm

Fonte: Autor, 2012.

#### 4.4.6 Curva de referência de pré-concentração em fluxo

Diante das condições de pré-concentração e eluição otimizadas, uma curva de referência de pré-concentração em fluxo foi construída para proceder com as análises das amostras de álcool etílico combustível. A curva foi construída a partir de padrões de etanol a 95,0 % (v/v) contendo 10,0; 20,0; 40,0; 60,0; 80,0 e 100,0  $\mu\text{g/L}$  de íons  $\text{Cu}^{2+}$ . O monitoramento de íons  $\text{Cu}^{2+}$  no eluato foi realizado a partir do método espectrofotométrico da cuprizona.

A curva de referência foi construída tomando-se o cuidado de avaliar a taxa de recuperação do analito na coluna. A **Tabela 10** mostra os dados utilizados para a construção da curva.

**Tabela 10. Dados utilizados para a construção da curva de referência de pré-concentração de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em QTS-FR.**

$C \text{ Cu}^{2+}$ ( $\mu\text{g/L}$ )	Absorbância Média	$C \text{ Cu}^{2+}$ Esperada ( $\text{mg/L}$ )	$C \text{ Cu}^{2+}$ Encontrada ( $\text{mg/L}$ )	Recuperação* (%)
10,0	0,025	0,20	$0,24 \pm 0,04$	120,0
20,0	0,049	0,40	$0,44 \pm 0,07$	110,0
40,0	0,100	0,80	$0,86 \pm 0,05$	107,5
60,0	0,145	1,20	$1,22 \pm 0,06$	101,6
80,0	0,185	1,60	$1,56 \pm 0,10$	97,5
100,0	0,235	2,00	$1,96 \pm 0,07$	98,0

<sup>a</sup> Condições experimentais da pré-concentração: ciclo de percolação 2; volume de amostra = 100,0 mL;  $C$  etanol = 95,0 % (v/v); tampão  $\text{H}_3\text{CCOOH}/\text{H}_3\text{CCOONa}$  pH 5,80;  $C$  HCl = 1,00 mol/L; volume de eluente = 5,0 mL; vazão do fluxo = 4,5 mL/min; comprimento da coluna = 15,0 cm; massa de adsorvente = 130 mg;  $n = 3$ .

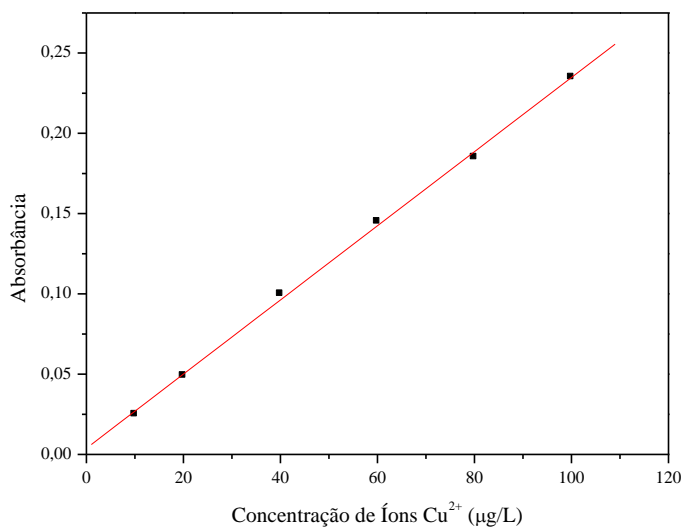
<sup>b</sup> Condições experimentais da análise espectrofotométrica: volume de tampão ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$  pH 8,0) = 1,0 mL; volume de cuprizona (0,25 % (m/v)) = 1,0 mL; volume de eluato = 5,0 mL; volume final = 10,0 mL;  $n = 3$ .

Fonte: Autor, 2012.

De acordo com os dados da **Tabela 10**, é possível perceber que em concentrações mais baixas a recuperação do analito pela coluna assume valores acima do esperado (> 105%). Isto é normal, visto que quando se compara valores numéricos muito baixos, uma pequena diferença entre eles é suficiente para produzir um grande erro relativo percentual. Porém, é importante observar que se for considerado os desvios-padrões dos valores, a taxa de recuperação correspondente poderá assumir valores com erros variando de  $\pm 5,0\%$ .

Plotando-se os dados de absorbância *versus* concentração (em  $\mu\text{g/L}$ ) em um gráfico e aplicando a regressão linear para os pontos obtém-se a curva de referência de pré-concentração mostrada na **Figura 48**.

**Figura 48.** Curva de referência de pré-concentração de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em QTS-FR em meio etanólico a 95,0 %(v/v).



Condições Experimentais: volume de amostra = 100,0 mL; volume de eluente = 5,0 mL;  $C \text{ HCl}_{\text{eluyente}} = 1,0 \text{ mol/L}$ ; comprimento da coluna = 15,0 cm; massa de adsorvente = 130 mg; vazão do fluxo = 4,5 mL/min.

Fonte: Autor, 2012.

Como pode ser observado na **Figura 48**, a curva de referência de pré-concentração em fluxo obedece a lei de Beer na faixa de 20 a 100  $\mu\text{g/L}$ , sendo a equação linear correspondente igual a  $A = 2,309 C_{\mu\text{g/L}} + 0,0038$  ( $n = 6$ ), com  $r = 0,9994$ . Os limites de detecção ( $\text{LD} = 3\sigma/2,309$ ) e quantificação ( $\text{LQ} = 10\sigma/2,309$ ) foram estimados em 6,5 e 21,6  $\mu\text{g/L}$ , respectivamente (MILLER E MILLER, 1988). Desta forma, o procedimento pré-concentração em fluxo elevou em 10 vezes a sensibilidade na determinação de íons  $\text{Cu}^{2+}$  pelo método oficial da cuprizona.

A precisão intra-dia do método proposto (repetibilidade) foi verificada por meio de sucessivas pré-concentrações ( $n = 10$ ) de uma solução de etanol a 95,0 %(v/v) contendo 60  $\mu\text{g/L}$  de íons  $\text{Cu}^{2+}$  sobre as mesmas condições experimentais e no mesmo dia. O desvio padrão relativo e o coeficiente de variação obtido neste teste mostraram-se iguais a 1,0% e 6,4%, respectivamente.



#### 4.4.7 Análise de íons $\text{Cu}^{2+}$ em álcool etílico combustível

O método de pré-concentração desenvolvido foi aplicado para a determinação de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em 5 amostras de álcool etílico hidratado combustível (AEHC) coletadas em diferentes postos de combustíveis. Os resultados encontrados nas análises estão apresentados na **Tabela 11**.

**Tabela 11. Determinação de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em amostras de AEHC.**

Amostra	Concentração de Íons $\text{Cu}^{2+}$ ( $\mu\text{g/L}$ )		Erro (%) <sup>c</sup>
	Método da Pré-Concentração <sup>a</sup>	Método da Evaporação <sup>b</sup>	
1	74,6 ± 11,0	87,1 ± 9,5	- 14,4
2	44,7 ± 8,2	NA	—
3	30,2 ± 5,6	26,8 ± 10,1	+ 12,7
4	53,2 ± 6,9	NA	—
5	83,5 ± 9,8	75,2 ± 8,3	+ 11,0

<sup>a</sup> Condições experimentais da pré-concentração: volume de amostra = 100,0 mL; volume de eluente = 5,0 mL;  $C_{\text{HCl eluente}} = 1,0 \text{ mol/L}$ ; comprimento da coluna = 15,0 cm; massa de adsorvente = 130 mg; vazão do fluxo = 4,5 mL/min.

<sup>b</sup> Condições experimentais da evaporação: volume de amostra = 100,0 mL; temperatura da chapa = 100°C; agitação = nenhuma; mineralização = 5,0 mL de HCl 1,0 mol/L;  $n = 3$ ; NA = não analisada.

<sup>c</sup> Teste  $t$ -pareado, NC = 95% e GL = 2 ( $t_{\text{tabelado}} = 4,30$ ;  $t_{\text{calculado}} = 3,06$ ).

Fonte: Autor, 2012.

Como pode ser observado nos dados da **Tabela 11**, todas as amostras analisadas de AEHC apresentaram algum teor de íons  $\text{Cu}^{2+}$ . Tomando-se como parâmetro o LMP estabelecido pela ANP para o teor de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em álcool etílico combustível anidro (60  $\mu\text{g/L}$ ), dentre as amostras analisadas apenas as de número 1 e 5 apresentaram a concentração deste metal acima do permitido pela Resolução.

Os valores de concentração de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em AEHC determinados em 2006 por Teixeira e col. (60–170  $\mu\text{g/L}$ ) e em 2011 por Garcia e col. (17–45  $\mu\text{g/L}$ ) são comparáveis com os teores deste analito quantificados nas amostras analisadas neste trabalho (30–84  $\mu\text{g/L}$ ).

No método da evaporação a concentração das alíquotas de amostra de AEHC até o volume de aproximadamente 5,0 mL levou em média 12 h. Todas as soluções de amostras apresentaram uma coloração amarelada após a concentração, o que indica que os demais constituintes da matriz também foram concentrados na mesma proporção do analito. Em virtude disto, as amostras 2 e 4 não puderam ser analisadas pois a coloração muito forte e a presença de um resíduo oleoso castanho prejudicou de forma significativa as análises espectrofotométricas destas amostras.

Comparando-se as análises empregando-se o método convencional de concentração (evaporação) e o método da pré-concentração através do teste *t*-pareado, percebe-se que os resultados concordam entre os respectivos pares ( $t_{\text{calculado}} < t_{\text{tabelado}}$ ) considerando um nível de confiança de 95%, apesar dos elevados erros relativos observados ( $\pm 14,4\%$ ). Este fato confirma a presença de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em níveis de traço nas amostras de AEHC.

Utilizando o método de pré-concentração é possível realizar uma análise espectrofotométrica de álcool etílico combustível em 1 h, enquanto que pelo método convencional de concentração (evaporação) a análise de uma amostra só foi possível após 13 h, considerando as condições experimentais utilizadas neste último processo.

Além das análises quantitativas, algumas características físico-químicas das amostras também foram determinadas conforme o Anexo 07/2005 da Resolução da ANP N° 36 de 06 de dezembro de 2005, sendo mostradas na **Tabela 12**.

**Tabela 12. Características físico-químicas das amostras coletadas de AEHC.**

Amostra	Aparência	Cor	pH	Condutividade Elétrica ( $\mu\text{S/m}$ )	Massa Específica ( $\text{kg/m}^3$ )	Teor Alcoólico ( $^{\circ}\text{INPM}$ )
1	Límpido	Incolor	7,8	350	809,0	95,0
2	Límpido	Amarelo	7,9	322	809,1	96,3
3	Límpido	Incolor	8,0	249	808,6	94,5
4	Límpido	Amarelo	7,8	293	810,2	96,0
5	Límpido	Incolor	7,7	239	807,5	95,0

Especificações da ANP = límpido e isento de impurezas; incolor; pH (6,0 a 8,0); condutividade elétrica máxima (500  $\mu\text{S/m}$ ); massa específica (805,0 a 811,0); teor alcoólico (92,6 a 93,8  $^{\circ}\text{INPM}$ ) (TEIXEIRA *et al.*, 2006).

Fonte: Autor, 2012.

De acordo com a **Tabela 12**, todas as amostras apresentaram teores alcoólicos um pouco acima do recomendado pela ANP, fato que pode ser decorrente de uma possível presença de hidrocarbonetos em teores acima do LMP estabelecido pela ANP (3,0 % (v/v)), ou ainda, de contaminantes desconhecidos nas amostras de AEHC. Além disso, as tonalidades amareladas das amostras 2 e 4 fornece indícios de que as mesmas podem conter teores do corante solvent yellow 174, o qual somente deveria estar presente no álcool etílico anidro combustível (AEAC) segundo a ANP. Este corante é adicionado ao AEAC para diferenciá-lo do AEHC. A coloração amarelada também pode ser resultado da contaminação do AEHC por espécies químicas desconhecidas. Enfim, esta contaminação, independente da fonte, pode ter sido o motivo que prejudicou as análises destas amostras pelo método da evaporação.

#### 4.4.8 Teste de recuperação de padrão

Visando avaliar a exatidão do método proposto, um estudo de adição e recuperação de padrão em amostras reais foi realizado. A recuperação de íons  $\text{Cu}^{2+}$  foi calculada pela diferença entre a concentração do analito na amostra contendo o padrão e a concentração do analito na amostra sem o padrão. Os resultados obtidos neste teste estão mostrados na **Tabela 13**.

**Tabela 13. Teste de recuperação de padrão em amostras de AEHC.**

Amostra	$C_o \text{ Cu}^{2+}$ ( $\mu\text{g/L}$ )	Adicionado ( $\mu\text{g/L}$ )	Encontrado ( $\mu\text{g/L}$ )	Recuperado (%)
1 <sup>a</sup>	$32,5 \pm 6,4$	20,0	$53,0 \pm 8,1$	102,5
2 <sup>b</sup>	$44,7 \pm 8,2$	40,0	$82,1 \pm 9,2$	93,5
3 <sup>b</sup>	$30,2 \pm 5,6$	20,0	$51,5 \pm 9,5$	106,5
4 <sup>a</sup>	$25,1 \pm 9,3$	40,0	$68,2 \pm 8,6$	107,8
5 <sup>a</sup>	$43,0 \pm 9,0$	20,0	$61,4 \pm 10,3$	92,0

<sup>a</sup> amostra pré-concentrada por um fator de 10 vezes ( $V_a = 50,0 \text{ mL}$ ;  $V_e = 5,0 \text{ mL}$ );

<sup>b</sup> amostra pré-concentrada por um fator de 20 vezes ( $V_a = 100,0 \text{ mL}$ ;  $V_e = 5,0 \text{ mL}$ );

Condições experimentais:  $C \text{ HCl}_{\text{eluente}} = 1,0 \text{ mol/L}$ ; comprimento da coluna = 15,0 cm; massa de adsorvente = 130 mg; vazão do fluxo = 4,5 mL/min.

Fonte: Autor, 2012.

Os resultados de recuperação demonstrados na **Tabela 13** mostram que o método de pré-concentração em fluxo desenvolvido pode ser aplicado com êxito na determinação de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em amostras de álcool etílico combustível, conferindo resultados confiáveis e com exatidão. Além disso, taxas de recuperação entre 92,0 e 107,8% (consideradas aceitáveis frente à complexidade das matrizes) indicam que o procedimento de pré-concentração em fluxo minimiza os efeitos de matriz de forma significativa, uma vez que este é o fator mais crítico nas análises de AEHC.

#### 4.4.9 Pré-concentração na presença de íons $\text{Fe}^{3+}$

Neste estudo foi avaliada a influência que a presença de íons  $\text{Fe}^{3+}$ , o contaminante metálico mais comum no AEHC, pode causar sobre a pré-concentração de íons  $\text{Cu}^{2+}$  nas amostras reais. A concentração do íon férrico escolhida para o presente estudo (5,00 mg/L) foi baseada no LMP deste metal no AEHC segundo a ANP. Os resultados obtidos neste estudo estão mostrados na **Tabela 14**.

**Tabela 14 - Influência que a presença de íons  $\text{Fe}^{3+}$  causa na pré-concentração de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em meio aquoso e em meio etanólico a 95,0% (v/v).**

Padrão <sup>a</sup>	$C \text{ Cu}^{2+}$ com $\text{Fe}^{3+}$ ( $\mu\text{g/L}$ )	Recuperação (%)	$C \text{ Cu}^{2+}$ com $\text{Fe}^{3+}$ e $\text{F}^-$ ( $\mu\text{g/L}$ )	Recuperação (%)
Meio Aquoso	$7,3 \pm 6,0$	7,3	$31,8 \pm 7,5$	31,9
Meio Etanólico	$18,6 \pm 12,1$	18,6	$86,2 \pm 9,3$	86,2

<sup>a</sup>  $C \text{ Fe}^{3+} = 5,00 \text{ mg/L}$ ;  $C \text{ NaF} = 0,01 \text{ mol/L}$ ;

Condições experimentais: volume de amostra = 100,0 mL; volume de eluente = 5,0 mL;  $C \text{ HCl}_{\text{eluente}} = 1,0 \text{ mol/L}$ ; comprimento da coluna = 15,0 cm; massa de adsorvente = 130 mg; vazão do fluxo = 4,5 mL/min;  $n = 3$ .

Fonte: Autor, 2012.

Os resultados apresentados na **Tabela 14** indicam que a presença de íons  $\text{Fe}^{3+}$  tanto no padrão em meio aquoso quanto no em meio etanólico interferiu de forma acentuada na recuperação de íons  $\text{Cu}^{2+}$  da coluna de pré-concentração. Este fato é provavelmente decorrente da adsorção competitiva entre os cátions metálicos pelos sítios de ligação na QTS-FR, sendo a baixa taxa de recuperação resultante do pequeno grau de adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  no adsorvente e não da eficiência de eluição do analito da coluna. Desta forma, os resultados revelam que a funcionalização da quitosana com a  $\alpha$ -hidroxi-oxima e a posterior reticulação com glutaraldeído não favoreceu a adsorção seletiva de íons  $\text{Cu}^{2+}$  como o planejado. Este episódio pode ser decorrente de uma baixa taxa de funcionalização da quitosana com o referido ligante, visto que a modificação química foi realizada através de uma reação de substituição nucleofílica em meio heterogêneo. Em 2008, Demetgül e Serin funcionalizaram a quitosana com uma dioxima, empregando a mesma reação deste trabalho, e obtiveram uma taxa de funcionalização 13,6% em meio heterogêneo. Contudo, os autores não utilizaram este derivado em estudos de adsorção, produzindo apenas os complexos metálicos de Cu(II) e Co(II) para atuarem como catalisadores heterogêneos de reações orgânicas.

Após a adição de íons  $\text{F}^-$  como agente mascarante do ferro a taxa de recuperação foi aumentada, sendo que em meio etanólico este incremento foi de 65,6% contra o 24,5% observado em meio aquoso. A melhor recuperação do analito de interesse em meio etanólico pode ser decorrente da menor hidratação dos cátions metálicos neste meio, o que facilita o processo adsortivo.

Desta forma, o mascaramento do  $\text{Fe}^{3+}$  na forma do complexo aniônico de  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  ( $K_f = 2,0 \times 10^{15}$ ) melhorou a adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$ . O fato da taxa de recuperação mediante o mascaramento não ter sido melhor pode ser decorrente da quantidade de íons férrico em relação à de  $\text{Cu}^{2+}$  nos padrões (50 vezes). Em adição, se o AEHC apresentar concentrações mais baixas de  $\text{Fe}^{3+}$  (<5,0 mg/L), ou ainda, se for utilizada uma concentração mais alta do agente de mascaramento ( $C_{\text{NaF}} > 0,01$  mol/L), é provável que a interferência dos íons férrico seja minimizada ainda mais, resultando no aumento da taxa de recuperação até níveis aceitáveis ( $95\% < R < 105\%$ ).

Durante todos os ensaios de pré-concentração, a coluna preenchida com o bioadsorvente preparado (QTS-FR) foi utilizada em mais de 60 ciclos de percolação sem perda aparente de eficiência.

## CONCLUSÕES

A preparação de um bioadsorvente derivado da quitosana inédito foi realizada com sucesso, fato demonstrado com a caracterização da quitosana funcionalizada. Os estudos de complexação entre íons  $\text{Cu}^{2+}$  e a  $\alpha$ -hidroxi-oxima preparada confirmaram a formação do composto de coordenação relatado por Feigl em 1949. Os estudos de cinética e isoterma de adsorção em batelada possibilitaram sugerir que o processo de adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  na QTS-FR em meio etanólico a 95,0 % (v/v) ocorre em duas etapas consecutivas: a difusão externa do cátion metálico através da camada de fronteira imposta e a posterior complexação do adsorvato nos sítios de ligação (grupos amino e  $\alpha$ -hidroxi-oxima) localizados na superfície do sólido. A pré-concentração em fluxo de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em QTS-FR foi realizada com êxito, apresentando um fator de enriquecimento do analito de 20 vezes e gerando uma sensibilidade 10 vezes maior que o método espectrofotométrico convencional da cuprizona. O método de pré-concentração em fluxo usando QTS-FR como resina também se mostrou rápido, preciso e exato, sendo este último parâmetro comprovado pelo teste de recuperação de padrão. A interferência que os íons  $\text{Fe}^{3+}$  causa na pré-concentração de íons  $\text{Cu}^{2+}$  pela QTS-FR pode ser reduzida até níveis aceitáveis mediante mascaramento do ferro com NaF antes da pré-concentração em fluxo. A baixa seletividade frente à pré-concentração de íons  $\text{Cu}^{2+}$  na presença de  $\text{Fe}^{3+}$  pode ser resultante da pequena taxa de funcionalização da quitosana comercial, visto que a reação de modificação foi realizada em meio heterogêneo. As análises de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em AEHC com pré-concentração em fluxo e determinação espectrofotométrica revelaram teores deste metal nas amostras concordantes com os obtidos através do método convencional de concentração (evaporação). Desta forma, a resina preparada neste trabalho (QTS-FR) mostrou-se bastante eficiente na pré-concentração em fluxo de íons  $\text{Cu}^{2+}$ , e assim, pode ser aplicada com segurança em laboratórios de controle de qualidade deste combustível. Além disso, a associação da pré-concentração em fluxo de íons  $\text{Cu}^{2+}$  usando QTS-FR com a análise espectrofotométrica pelo método da cuprizona pode reduzir consideravelmente os gastos das análises deste combustível, visto que esta é uma técnica instrumental de baixo custo de implantação e manutenção em comparação com a técnica de absorção atômica.

## REFERÊNCIAS

- ALVES, N. M.; MANO, J. F. Chitosan derivatives obtained by chemical modifications for biomedical and environmental applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 43, p. 401–414, 2008.
- ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Resolução nº 36 de 06 de dezembro de 2005. Especificações do álcool etílico combustível comercializado no Brasil.
- ARENA, J. M. Poisoning, Toxicology, Symptoms, Treatments, 4<sup>th</sup> ed., **Charles C. Tomas**: Springfield, 1979.
- ARRASCUE, M. L.; GARCIA, H. M.; HORNA, O.; GUIBAL, E. Gold sorption on chitosan derivatives. **Hydrometallurgy**, v. 71, p. 191–200, 2003.
- ASSIS, O. B. G.; SILVA, V. L. Caracterização estrutural e da capacidade de absorção de água em filmes finos de quitosana processados em diversas concentrações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 4, p. 223–228, 2003.
- AVELAR, H. DE M.; BARBEIRA, P. J. S. Determinação potenciométrica de agentes corrosivos em álcool combustível. **Revista Analytica**, n. 16, p. 38–43, 2005.
- BEPPU, M. M.; ARRUDA, E. J.; SANTANA, C. C. Síntese e Caracterização de Estruturas Densas e Porosas de Quitosana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 9, p. 163–169, 1999.
- BERGAMINI, M. F.; VITAL, S. I.; SANTOS, A. L.; STRADIOTTO, N. R. Determinação de chumbo em álcool combustível por voltametria de redissolução anódica utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com resina de troca iônica Amberlite IR 120. **Eclética Química**, v. 31, n. 2, p. 45–52, 2006.
- BERGER, J.; REIST, M.; MAYER, J. M.; FELT, O.; PEPPAS, N. A.; GURNY, R. Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 57, p. 19–34, 2004.
- BIRLIK, E.; ERSOZ, A.; DENIZLI, A.; SAY, R. Preconcentration of copper using double-imprinted polymer via solid phase extraction. **Analytica Chimica Acta**, v. 565, p. 145–151, 2006.
- BUENO, C. I. DE C.; CARVALHO, W. A. Remoção de chumbo(II) em sistemas descontínuos por carvões ativados com ácido fosfórico e com vapor. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 1911–1918, 2007.
- CANPOLAT, E.; YAZICI, A.; KAYA, M. Studies on mononuclear chelates derived from substituted Schiff-base ligands (Part 10): synthesis and characterization of a new 4-hydroxysalicylidene-p-aminoacetophenoneoxime and its complexes with Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II). **Journal of Coordination Chemistry**, v. 60; p. 473–480, 2007.

CANELLA, K. M. N. C.; GARCIA, R. B. Caracterização de quitosana por cromatografia de permeação em gel – influência do método de preparação e do solvente. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 13–17, 2001.

CARVALHO, T. E. M. **Adsorção de corantes aniônicos de solução aquosa em cinza leve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão**. São Paulo–SP, 2010. Dissertação - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo.

CHIOU, M. S.; LI, H. Y. Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads. **Chemosphere**, v. 50, p. 1095–1105, 2003.

CHITRAPRIYA, N.; MAHALINGAM, V.; CHANNELS, L. C.; ZELLER, M.; FRONCZEK, F. R.; NATARAJAN, K. Novel Ru(II) oximate complexes with silent oxygen atom: Synthesis, chemistry and biological activities. **Inorganica Chimica Acta**, v. 361, p. 2841–2850, 2008.

CIUNIK, Z. Configurational disorder in oximes: low temperature X-ray single crystal investigations. **Journal of Molecular Structure**, v. 385; p. 89–98, 1996.

CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S.; WOTHER, P. **Organic Chemistry**. New York, Oxford University Press, 2001.

COELHO, E. R. C.; VAZZOLER, H. Capacidade de adsorção frente as isothermas de langmuir e freundlich para atrazina em materias zeolíticos e carbonosos utilizados em tratamento de água na remoção de matéria orgânica natural e sintética. Artigo completo. **Anais do 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. 2005.

CORSARO, A.; CHIACCHIO, M. A.; PISTARÀ, V. Regeneration of Carbonyl Compounds from the Corresponding Oximes: An Update Until to 2008. **Current Organic Chemistry**, v. 13, p. 482–501, 2009.

CRINI, G.; BADOT, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress Polymer Science**, v. 33, p. 1–49, 2007.

DAMIAN, C.; BEIRÃO, L. H.; FRANCISCO, A.; ESPÍRITO SANTO, M. L. P.; TEIXEIRA, E. Quitosana: um amino polissacarídeo com características funcionais. **Alimentos e Nutrição**, v. 16, n. 2, p. 195–205, 2005.

DAMLJANOVIC, I.; VUKICEVIC, M.; VUKICEVIC, R. D. A Simple Synthesis of Oximes. **Monatshefte fur Chemie**, v. 137, p. 301–305, 2006.

DEBRASSI, A.; LARGURA, M. C. T.; RODRIGUES, C. A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da *o*-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 764–770, 2011.

DEMETGUL, C.; SERIN, S. Synthesis and characterization of a new vic-dioxime derivative of chitosan and its transition metal complexes. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, p. 506–512, 2008.



DIAS, J. C. **Determinação de acetato, nitrato, ferro(II), ferro(III) e cobre em etanol combustível por cromatografia de íons.** Campinas–SP, 2010. Tese – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química.

DIETER, R. K.; DATAR, R. 1,2-Nucleophilic additions of organolithium reagents to chiral oxime ethers. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 71, p. 814–823, 1993.

DI GIACOMO, A. Amine-Catalyzed Isomerization of Nitrosocyclohexane to Oxime. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 30, p. 2614–2617, 1965.

DINDAR, M. H.; FATHI, S. A. M.; YAFTIAN, M. R.; NOUSHIRANZADEH, N. Solid phase extraction of copper(II) ions using C18-silica disks modified by oxime ligands. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, p. 289–294, 2010.

FAGUNDES, T.; BACHMANN, A. W. L.; TOMAZ, H. S. O.; RODRIGUES, C. A. Adsorção de arsênio(V) pela quitosana ferro–III reticulada. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1305–1309, 2008.

FALONE, S. Z.; VIEIRA, E. M. Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 849–854, 2004.

FEIGL, F. **Chemistry of specific, selective and sensitive reactions.** New York, Academic Press Inc., 1949.

FORMAN, S. E.; **146<sup>th</sup> National Meeting of the American Chemical Society**, v. 29, p. 332, 1964.

GARCIA, S.; GAUBEUR, I. An Anionic Resin Modified by di-2-Pyridyl Ketone Salicyloylhydrazone as a New Solid Preconcentration Phase for Copper Determination in Ethanol Fuel Samples. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 3, p. 501-510, 2011.

GUERRA D.L.; SOUSA, J. A.; AIROLDI, C.; VIANA, R. R. Avaliação da eficiência de caulinita intercalada com dimetilsulfóxido em adsorção com o Zn(II) em meio aquoso - cinética do processo de adsorção. **Cerâmica**, v. 54, p. 273–279, 2008.

GLASER, R.; MURMANN, R. K.; BARNES, C. L. Why Do Nitroso Compounds Dimerize While Their Oxime Tautomers Do Not? A Structural Study of the *Trans*-Dimer of 2-Chloro-2-methyl-3-nitrosobutane and Higher Level ab Initio Study of Thermodynamic Stabilities and Electronic Structures of Isomers of Diazene Dioxides. **Journal Organic Chemistry**, v. 61, p. 1047–1058, 2006.

GOLEC, B.; GRZEGORZEK, J.; MIELKE, Z. Complexation of formaldoxime and acetaldoxime with nitrogen. **Chemical Physics**, v. 353, p. 13–18, 2008.

GOMES, A L. A. M.; PADILHA, P. M.; MOREIRA, J. C.; FILHO, N. L. D.; GUSHIKEMD, Y. Determination of metal ions in fuel ethanol after pre-concentration on 5-Amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol modified silica gel. **Journal Brazilian Chemistry Society**, v. 9, n. 5, p. 494–498, 1998.

GUERRA, D. L.; AIROLDI, C.; LEMOS, V. P.; ANGÉLICA, R. S.; VIANA, R. R. Aplicação de Al-PILC na adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  utilizando modelos físico-químicos de adsorção. **Eclética Química**, v. 32, n. 3, p. 51–60, 2007.

GUERREIRO, M. C.; ANASTÁCIO, A. S. Método de estudo da adsorção de triadimenol com micro-colunas de solo e centrifugação. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 499–502, 2004.

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

GUINESI, L. S.; ESTEVES, A. A.; CAVALHEIRO, E. T. G. Adsorção de íons cobre(ii) pela quitosana usando coluna em sistema sob fluxo hidrodinâmico. **Química Nova**, v. 30, n. 4, p. 809–814, 2007.

GUPTA, K.C.; JABRAIL, F. H. Glutaraldehyde and glyoxal cross linked chitosan microspheres for controlled delivery of centchroman. **Carbohydrate Research**, v. 341, p. 744–756, 2006.

HAKIM, L.; SABARUDIN, A.; OSHIMA, M.; MOT, S. Synthesis of novel chitosan resin derivatized with serine diacetic acid moiety and its application to on-line collection/concentration of trace elements and their determination using inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. p. 73–81, 2007.

A – HAKIM, L.; SABARUDIN, A.; OSHITA, K.; OSHIMA, M.; MOTOMIZU, S. Synthesis of chitosan-based resins modified with tris(2-aminoethyl)amine moiety and its application to collection/concentration and determination of trace mercury by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Talanta**, v.76, p. 1256–1260, 2008.

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

HO, Y. S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, v. 59, n. 1, p. 171–177, 2004.

IZIDORO, J. C. **Estudos sobre a remoção de íons metálicos em água usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão**. São Paulo – SP, 2008. Dissertação – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo.

JIANG, X.; CHEN, L.; ZHONG, W. A new linear potentiometric titration method for the determination of deacetylation degree of chitosan. **Carbohydrate Polymers**, v. 54, p. 457–463, 2003.

JUSTI, K. C.; LARANJEIR, M. C. M.; NEVES, A.; MANGRICH, A. S.; FÁVERE, V. T. Chitosan functionalized with 2[-bis-(pyridylmethyl) aminomethyl]4-methyl-6-formyl-phenol: equilibrium and kinetics of copper (II) adsorption. **Polymer**, v. 45, p. 6285–6290, 2004.

KATARINA, R. K.; TAKAYANAGI, T.; OSHIMA, M.; MOTOMIZU, S. Synthesis of a chitosan-based chelating resin and its application to the selective concentration and ultratrace determination of silver in environmental water samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 558, p. 246–253, 2006.

KORN, M. G. A.; SANTOS, D. S. S.; WELZ, B.; VALE, M. G. R.; TEIXEIRA, A. P.; LIMA, D. C.; FERREIRA, S. L. C. Atomic spectrometric methods for the determination of metals and metalloids in automotive fuels – A review. **Talanta**, v. 73, p. 1–11; 2007.

KUKUSHKIN, V. Y.; TUDELA, D.; POMBEIRO, A. J. L. Metal-ion assisted reactions of oximes and reactivity of oxime-containing metal complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 156, p. 333–362, 1996.

KUMAR, M. N. V. R. A review of chitin and chitosan applications. **Reactive & Functional Polymers**, v. 46, p. 1–27, 2000.

LAMBIDIN, C. E.; TAYLOR, W. V. Determination of trace copper in petroleum middle distillates. **Analytical Chemistry**, v. 40, n. 14, p. 2196–2197, 1968.

LEE, S. T.; MIA, F. L.; SHENA, Y. J.; SHYU, S. S. Equilibrium and kinetic studies of copper(II) ion uptake by chitosan-tripolyphosphate chelating resin. **Polymer**, v. 42, p. 1879–1892, 2001.

LIMA, I. S.; RIBEIRO, E. S.; AIROLDI, C. O emprego de quitosana quimicamente modificada com anidrido succínico na adsorção de azul de metileno. **Química Nova**, v. 29, n. 3, p. 501–506, 2006.

LIU, Y.; CAO X.; LE, Z.; LUO, M.; X.; HUANG, G. Pre-concentration and determination of trace uranium (vi) in environments using ion-imprinted chitosan resin *via* solid phase extraction. **Journal Brazilian Chemistry Society**, v. 21, n. 3, p. 533–540, 2010.

LONG, J. A.; HARRIS, N. J.; LAMMERTSMA, K. Formaldehyde Oxime  $\rightleftharpoons$  Nitrosomethane Tautomerism. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 66, p. 6762–6767, 2001.

MALLYA, M. N.; NAGENDRAPPA, G. Nitrosyl chloride addition to cycloalkenyltrimethylsilanes. An unexpected reversal of regiochemistry of addition, and synthesis of  $\beta$ -aminosilanes. **ARKIVOC**, xiv, p. 155–174, 2006.

MEINWALDY, J.; MEINWALDAN, V. C.; BAKER, T. N. The addition of nitrosyl halides to olefins. Dependence of steric course on olefin structure. **Journal of American of the Chemical Society**, v. 86, p. 4074–4080, 1964.

MELO, A. M. S.; VALENTIM, I. B.; GOULART, M. O. F.; ABREU, F. C. Adsorption Studies of Trifluralin on Chitosan and its Voltammetric Determination on a Modified Chitosan Glassy Carbon Electrode. **Journal Brazilian Chemistry Society**, v. 19, n. 4, p. 704–710, 2008.

MILLER, J. C., MILLER, J. N. **Statistics for Analytical Chemistry**, New York, Ellis Horwood, 1993.

MILIOS, C. J.; STAMATATOS, T. C.; PERLEPES, S. P. The coordination chemistry of pyridyl oximes. **Polyhedron**, v. 25, p. 134–194, 2006.

MIMURA, A. M. S.; VIEIRA, T. V. A.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1279–1284, 2010.

MIRANDA, P. R. B. **Interação de naftoquinonas biologicamente ativas em superfícies de quitosana: mecanismo, cinética de adsorção e liberação controlada**. Maceió – AL, 2010. Tese – Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas.

MORAES, F. V.; ALCÂNTARA, I. L.; ROLDAN, P. S.; CASTRO, G. R.; MARGIONTE, M. A. L.; PADILHA, P. M. Determinação de Cd por FAAS em meio aquoso após pré-concentração em linha sobre SiAT. **Eclética Química**, v. 28, n. 1, p. 9–17, 2003.

MORAES, M. A.; ROSA, G. S.; ALMEIDA, PINTO, L. A. Equilibrium isotherms of chitin: heat of desorption determination. **Brazilian Journal Food Technoogy**, v. 10, n. 3, p. 212–219, 2007.

NGAH, W. S. W.; ENDUD, C. S.; MAYANAR, R. Removal of copper(II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads. **Reactive & Functional Polymers**, v. 50, p. 181–190, 2002.

NSIKABAKA, S.; HARB, W.; RUIZ-LÓPEZ, M. F. The role of water on the acid-promoted E/Z isomerization of oximes in aqueous solution. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 764, p. 161–166, 2006.

ODACI, D.; TIMUR, S.; TELEFONCU, A. Bacterial sensors based on chitosan matrices. **Sensors and Actuators B**, v. 134, p. 89–94, 2008.

OLIVEIRA, I. A. **Síntese e caracterização do híbrido sílica/quitosana: estudo da interação com corante aniônico**. São Cristóvão – SE, 2009. Tese – Núcleo de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Sergipe.

OLIVEIRA, M. F. DE; SACZK, A. A.; OKUMURA, L. L.; STRADIOTTO, N. R. Determinação de zinco em álcool combustível por voltametria de redissolução anódica. **Eclética Química**, v. 27, p. 153–160, 2002.

OSHITA, K.; OSHIMA, M.; GAO, Y.; LEE, K.-H.; MOTOMIZU, S. Synthesis of novel chitosan resin derivatized with serine moiety for the column collection/concentration of uranium and the determination of uranium by ICP-MS. **Analytica Chimica Acta**, v. 480, p. 239–249, 2003.

PAVAN, F. A.; COSTA, T. M. H.; BENVENUTTI, E. V. Extração de Al(III), Cr(III) e Fe(III) de meio etanólico usando o xerogel anilnapropilsílica. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 730–733, 2004.

PENHA, F. G.; SPIER, V. C.; DEBACHER, N. A. Adsorção de xantatos sobre pirita. **Química Nova**, v. 24, n. 5, p. 612–615, 2001.

PETER, M. G. Applications and Environmental Aspects of Chitin and Chitosan. **Journal Macromolecular Science**, v. 32, n. 4, p. 629–640, 1995.

PEREIRA, E. A.; TAVARES, M. F. M.; STEVANATO, A.; CARDOSO, A. A. Avaliação de contaminantes inorgânicos e orgânicos em álcool combustível utilizando eletroforese capilar. **Química Nova**, v. 29, p. 66–71, 2006.

PORPINO, K. K. P. **Biossorção de ferro (II) por casca de caranguejo *Ucides cordatus***. João Pessoa – PB, 2009. Dissertação - Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Departamento de Química.

PRUSHAN, M. J.; ADDISON, A. W.; BUTCHER, R. J.; THOMPSON, L. K. Copper(II) complexes of tetradentate thioether-oxime ligands. **Inorganica Chimica Acta**, v. 358, p. 3449–3456, 2005.

RAMALINGAM, K.; RAJU, N.; Heteroatom-bearing ligands and metal complexes thereof./ United States Patent Office n. 5.627.286/, 1995.

RAYMOND, L.; MORIN, F.G.; MARCHESSAULT, R.H. Degree of deacetylation of chitosan using conductometric titration and solid-state NMR. **Carbohydrate Research**, v. 246, p. 331-336, 1993.

REIS, B. F. DOS. Pré-concentração empregando extração fase líquida-fase sólida em sistemas de análise em fluxo com detecção espectrométrica. **Química Nova**, v. 19, n. 6, p. 623–635, 1996.

ROBERTS, G. A. F. Chitin Chemistry, **The Macmillan Press**: London, 1992.

ROLDAN, P. S.; ALCÂNTARA, I. L.; ROCHA, J. C.; PADILHA, C. C. F.; PADILHA, P. M. Determination of Copper, Iron, Nickel and Zinc in fuel kerosene by FAAS after adsorption and pre-concentration on 2-aminothiazole-modified silica gel. **Eclética Química**, v. 29, n. 2, p. 33–39, 2004.

A – SABARUDIN, A.; OSHITA, K.; OSHIM, M.; MOTOMIZU, S. Synthesis of cross-linked chitosan possessing *N*-methyl-d-glucamine moiety (CCTS-NMDG) for adsorption/concentration of boron in water samples and its accurate measurement by ICP-MS and ICP-AES. **Talanta**, v. 66, p. 136–144, 2005.

B – SABARUDIN, A.; OSHITA, K.; OSHIM, M.; MOTOMIZU, S. Synthesis of chitosan resin possessing 3,4-diamino benzoic acid moiety for the collection/concentration of arsenic and selenium in water samples and their measurement by inductively coupled plasma-mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 542, p. 207–215, 2005.

A – SABARUDIN, A.; OSHIMA, M.; NOGUCHI, O.; MOTOMIZU, S. Functionalization of chitosan with 3-nitro-4-amino benzoic acid moiety and its application to the collection/concentration of molybdenum in environmental water samples. **Talanta**, v. 73, p. 831–837, 2007.

B – SABARUDIN, A.; LENGHOR, N.; OSHIMA, M.; HAKIM, L.; TAKAYANAGI, T.; GAOY, H.; MOTOMIZU, S. Sequential-injection on-line preconcentration using chitosan resin functionalized with 2-amino-5-hydroxy benzoic acid for the determination of trace elements in environmental water samples by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. **Talanta**, v. 72, p. 1609–1617, 2007.

SAJOMSANG, W.; TANTAYANON, S.; TANGPASUTHADOL, V.; DALY, W. H. Synthesis of methylated chitosan containing aromatic moieties: Chemoselectivity and effect on molecular weight. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, p. 740–750, 2008.

SANTOS, J. E.; SOARES, J. P.; DOCKAL, E. R.; CAMPANA FILHO, S. P.; CAVALHEIRO, E. T. G. Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 4, p. 242–249, 2003.

SILVA, R. C.; ANDRADE, M. A. S. JR.; CESTARI, A. R. Adsorção de Cr(VI) em esferas reticuladas de quitosana – novas correlações cinéticas e termodinâmicas utilizando microcalorimetria isotérmica contínua. **Química Nova**, v. 33, n. 4, p. 880–884, 2010.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação de Compostos Orgânicos**. Rio de Janeiro, Guanabara, 1979.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J.; **Espectrometric Identification of Organic Compounds**. 7<sup>a</sup> ed., United States of America, John Wiley & Sons, 2005.

SINHA, V. R.; SINGLA, A. K.; WADHAWAN, S.; KAUSHIK, R.; KUMRIA, R.; BANSAL, K.; DHAWAN, S. Chitosan microspheres as a potential carrier for drugs. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 274, p. 1–33, 2004.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. 8<sup>a</sup> ed. São Paulo, Thomson Learning, 2007.

SMITH, M. B.; MARCH, J. **March's Advanced Organic Chemistry – Reactions, Mechanisms, and Structure**. United State of American, John Wiley and Sons, 2001.

SMITH, A. G.; TASKER, P. A.; WHITE, D. J. The structures of phenolic oximes and their complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 241, p. 61–85, 2003.

SOUSA, F. W.; MOREIRA, S. A. Uso da casca de coco verde como adsorvente na remoção de metais tóxicos. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1153–1157, 2007.

SWANSON, R. R.; Líquid-líquid recovery of copper values using  $\alpha$ -hidroxy oximes./United States Patent Office n. 3.224.873/, 1965.

TAGLIAFERRO, G. V.; PEREIRA, P. H. F.; RODRIGUES, L. A.; SILVA, M. L. C. P. DA. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Química Nova**, v. 34, n. 1, p. 101–105, 2011.

TAVARES, S. R. DE L. **Fitorremediação em solo e água de áreas contaminadas por metais pesados provenientes da disposição de resíduos perigosos**. Rio de Janeiro – RJ, 2009. Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE).

TEIXEIRA, L. S. G.; BRASILEIRO, J. F.; BORGES, M. M. JR.; CORDEIRO, P. W. L.; ROCHA, S. A. N.; COSTA, A. C. S. Determinação espectrofotométrica simultânea de cobre e ferro em álcool etílico combustível com reagentes derivados da ferroína. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 741–745, 2006.

TONHI, E.; PLEPIS, A. M. G. Obtenção e caracterização de blendas colágeno-quitosana. **Química Nova**, v. 25, n. 6, p. 943–948, 2002.

UNICA, União Nacional das Indústrias de Cana-de-Açúcar, <http://www.unica.com.br/dadosCotacao/estatistica/>, acesso em: 22/12/2011, às 20:30.

VALENTE, J. P. S.; BOZANO, D. F.; COSTA JÚNIOR, C.; FLORENTINO, A. O. Hidrogeneofalato de potássio como molécula modelo para estudos de adsorção sobre TiO<sub>2</sub>. **Eclética Química**, v. 27, n. 4; p. 7–12, 2002.

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

VASQUES, A. R. **Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo**. Florianópolis – SC, 2008. Dissertação - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos.

VOGH, J. W. Isolation and analysis of carbonyl compounds as oximes. **Analytical Chemistry**, v. 43, n. 12, p. 1618–1623, 1971.

VOLLHARDT, K. P. C.; SCHORE, N. E. **Química Orgânica. Estrutura e Função**, 4º ed., **Bookman**: Porto Alegre, 2004.

YI, Y.; WANG, Y.; LIU, H. Preparation of new crosslinked chitosan with crown ether and their adsorption for silver ion for antibacterial activities. **Carbohydrate Polymers**, v. 53, p. 425–430, 2003.