



UNIVERSIDADE DE
COIMBRA

Eva Faustino Bernardino

SÍNTESE DE DERIVADOS DE QUITOSANO
PARA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DE
SOLUÇÕES AQUOSAS

Dissertação no âmbito do Mestrado em Química, na área de especialização em Controlo de Qualidade e Ambiente orientada pelo Professor Doutor Artur José Monteiro Valente e pela Professora Doutora Dina Maria Bairrada Murtinho, e apresentada ao Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Setembro de 2023

Eva Faustino Bernardino

SÍNTESE DE DERIVADOS DE QUITOSANO PARA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DE SOLUÇÕES AQUOSAS

Mestrado em Química, na área de especialização em Controlo de
Qualidade e Ambiente

Orientação

Professor Doutor Artur José Monteiro Valente
Professora Doutora Dina Maria Bairrada Murtinho

Setembro de 2023

1 2 9 0



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

“Every portrait that is painted with feeling is a portrait of the artist, not of the sitter.”

Oscar Wilde

Agradecimentos

Muitos foram aqueles que contribuíram para o sucesso do meu percurso académico e a quem eu devo os mais sinceros agradecimentos.

Em primeiro lugar, quero agradecer ao Professor Doutor Artur José Monteiro Valente, meu orientador, por todo o apoio prestado, pela disponibilidade demonstrada e por todos os conselhos e sugestões, sem os quais a elaboração deste trabalho não tinha sido possível; e à Professora Doutora Dina Maria Bairrada Murinho, minha co-orientadora, por todo o apoio quer laboratorial quer fora deste e pelas diferentes opiniões, conselhos e ajudas dados ao longo de todo este trabalho.

À equipa do Laboratório de Fenómenos de Transporte em Polímeros, com quem tive a oportunidade de trabalhar e conviver diariamente e que de certeza que sem a ajuda destes este árduo trabalho teria sido impossível.

A todos os meus amigos que me acompanharam diariamente, que me deram coragem, mas que, acima de tudo, nunca me deixaram desistir. Um obrigado especial ao Carlos Brito, à Daniela Silva, ao Daniel Inácio, à Márcia Fidalgo, à Mariana Encarnação e ao Pedro Matias por tornarem esta experiência académica inesquecível e que vos vou levar de Coimbra para a vida.

À minha avó Maria e ao meu avô Manel, à minha madrinha Olga e ao meu padrinho João que já não estando aqui nunca me abandonaram.

Ao meu irmão Nuno André por me aturar há 23 anos e ao meu afilhado Lucas um especial obrigado.

Por último, não posso deixar de agradecer às pessoas que mais me acompanharam durante toda a minha vida, dando-me a educação e os valores que fazem de mim o que eu sou hoje: à minha mãe Sandrina, ao meu pai Nuno e à minha avó Aida. Sem o apoio incondicional, a compreensão e o carinho destes, esta tese não seria possível.

A todos os anteriormente referidos e aos que me faltou referir, mas que estão sem dúvida incluídos nos meus pensamentos, um grande bem-haja.

Este trabalho foi efetuado no âmbito do projeto BLUEBIO/0003/2019, financiado por fundos nacionais através da FCT – Fundação para a Ciência e Tecnologia, I.P.

FCT Fundação para a Ciência e a Tecnologia
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E CIÊNCIA



Índice

| | |
|--|-------------|
| Índice | i |
| Índice de Figuras | iii |
| Índice de Esquemas | ix |
| Índice de Tabelas | xi |
| Nomenclatura e Abreviaturas | xiii |
| Resumo | xvii |
| Abstract | xix |
| Capítulo 1: Introdução | 1 |
| 1.1. Quitosano | 1 |
| 1.1.1. Aplicações da Quitina, Quitosano e seus Derivados..... | 3 |
| 1.1.2. Derivados do Quitosano | 4 |
| 1.2. Poluição de Águas Residuais | 5 |
| 1.3. Metais Pesados | 5 |
| 1.3.1. Classificação dos Metais Pesados | 6 |
| 1.3.2. Perigos dos Metais Pesados..... | 7 |
| 1.3.3. Métodos de Tratamento de Metais Pesados | 8 |
| 1.3.4. Influência das Propriedades da Água no Tratamento de Metais Pesados | 9 |
| 1.3.5. Complexação de Metais Pesados com Quitosano | 10 |
| 1.4. Ensaio de Adsorção: Uma Visão Geral | 11 |
| 1.5. Âmbito e Perfil da Tese | 15 |
| Capítulo 2: Síntese e Caracterização dos Derivados de Quitosano | 17 |
| 2.1. Síntese de Qt-SA..... | 18 |
| 2.2. Caracterização dos Derivados do Quitosano | 20 |

| | |
|--|-----------|
| 2.2.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear Protónica..... | 20 |
| 2.2.2. Espectroscopia de Infravermelho..... | 24 |
| 2.2.3. Análise Termogravimétrica..... | 25 |
| Capítulo 3: Ensaio de Adsorção de Metais Pesados e Outros Poluentes | 29 |
| 3.1. Ensaio de Adsorção de Cu (II) | 30 |
| 3.1.1. Ensaio de Preliminares de Adsorção de Cu(II)..... | 31 |
| 3.1.2. Otimização das Condições de Adsorção de Cu(II) | 32 |
| 3.1.3. Efeito do Anião | 42 |
| 3.1.3.1 Sulfato de Cobre (II)..... | 47 |
| 3.1.3.2 Perclorato de Cobre (II)..... | 51 |
| 3.1.3.3 Nitrato de Cobre (II)..... | 55 |
| 3.1.3.4 Comparação dos Sais de Cobre | 59 |
| 3.2. Ensaio de Adsorção de Outros Metais Pesados..... | 61 |
| 3.3. Ensaio Preliminares de Adsorção de Corantes | 64 |
| Capítulo 4: Conclusão | 71 |
| Capítulo 5: Secção Experimental | 75 |
| 5.1. Reagentes | 75 |
| 5.2. Instrumentação | 77 |
| 5.3. Síntese dos Derivados do Quitosano..... | 78 |
| 5.4. Ensaio de Adsorção | 79 |
| Perspetivas Futuras | 81 |
| Referências | 83 |

Índice de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1.1. Tabela periódica com indicação (a verde) dos metais pesados. Adaptado de https://iupac.org/what-we-do/periodic-table-of-elements/ (acedido a 17/08/2023). | 7 |
| Figura 2.1 Espectro de ^1H -RMN para o quitosano comercial, usando como solvente uma solução de $\text{D}_2\text{O}:\text{DCl}$ (1 %, v/v). Foram utilizados 7,5 mg de quitosano dissolvidos em 1 mL de $\text{D}_2\text{O}:\text{DCl}$ (1 %, v/v)..... | 21 |
| Figura 2.2. Esquema representativo de um espectro de ^1H -RMN para o polímero Qt-SA-3, usando como solvente uma solução de $\text{D}_2\text{O}:\text{DCl}$ (1 %, v/v)..... | 23 |
| Figura 2.3. Espectros de FTIR-ATR para os (A) principais reagentes utilizados na síntese dos polímeros e (B) para os diferentes polímeros sintetizados. | 24 |
| Figura 2.4. Termogramas (A) e respectivos dTGs (B) para o quitosano e os quatro polímeros sintetizados. | 26 |
| Figura 3.1. Curva de calibração para o íon metálico Cu (II). | 30 |
| Figura 3.2. Gráfico comparativo das eficiências de remoção (Q – identificado a vermelho) e da capacidade de adsorção (q_e – identificado a verde) de Cu (II) após 24 h de agitação com os diferentes polímeros Qt-SA comparadas com o quitosano não modificado, a 25 °C. | 31 |
| Figura 3.3. Eficiência de sorção (Q , %) e a quantidade de Cu (II) adsorvido por grama de adsorvente (q_e , mg g^{-1}) em função da razão sólido-líquido ($R_{S/L}$, mg mL^{-1}), a 25 °C. | 32 |
| Figura 3.4. Comparação do efeito do pH na adsorção de cobre pelo Qt-SA-3 e quitosano, partindo de uma solução inicial de 100 mg L^{-1} utilizando uma $R_{S/L}$ de $2,5 \text{ mg mL}^{-1}$, a 25 °C. | 34 |
| Figura 3.5. Efeito da concentração inicial de Cu (II) na eficiência de adsorção do cobre, a 25 °C, por Qt-SA-3 e quitosano. | 35 |

- Figura 3.6. Isotérmicas de adsorção de Cu(II), a 25 °C, por parte de Qt-SA-3 e quitosano. As linhas tracejadas representam o ajuste de diferentes modelos aos dados experimentais: equações de Langmuir (quitosano) e de Langmuir-Freundlich (Qt-SA-3). 36
- Figura 3.7. Cinética de adsorção de Cu(II), a 25 °C, por Qt-SA-3 e quitosano, a partir de uma solução de Cu(II) de 100 mg L⁻¹, a 25 °C. As linhas tracejadas representam o ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem aos dados experimentais. 38
- Figura 3.9. Imagens obtidas por SEM de (A) Qt-SA-3, (B) quitosano, (C) Qt-SA-3 após a adsorção de Cu(II) e (D) quitosano após a adsorção de Cu(II). Ampliação 150×..... 40
- Figura 3.10. Distribuições de Carbono, Oxigénio, Azoto e Cobre (A-D), respetivamente, obtidas a partir do mapeamento do polímero por espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS). (E) Espectro de EDS mostrando os componentes maioritários do Qt-SA-3 mantido em solução aquosa com a mistura dos acetatos dos diferentes metais pesados em estudo. 41
- Figura 3.11. Distribuições de Carbono, Oxigénio e Cobre (A-C), respetivamente obtidas a partir do mapeamento do polímero por espectroscopia de Raios X por energia dispersiva (EDS). (D) Espectro de EDS mostrando os componentes maioritários do quitosano mantido em solução aquosa com a mistura dos acetatos dos diferentes metais pesados em estudo..... 42
- Figura 3.12. Ensaio para análise do efeito dos aniões acetato (OAc), sulfato (SO₄²⁻), perclorato (ClO₄) e nitrato (NO₃²⁻), com uma concentração inicial de 100 mg L⁻¹, pH 4 a 25 °C e incubadas durante 24 h..... 43
- Figura 3.14. Ensaio de quantificação do anião acetato de uma solução de acetato de 200 mg L⁻¹ (branco) e das soluções remanescentes após agitação com Qt-SA-3 (linha laranja) e quitosano (linha azul) durante 24 h, a 25 °C por meio de titulações com uma solução de HCl 1 M. (A) Gráfico correspondente às titulações ácido-base das soluções; (B) gráfico da primeira derivada das curvas de titulação..... 44

- Figura 3.15. Curva de calibração para a determinação da concentração de iões SO_4^{2-} , obtida por leituras de turbidimetria resultante da formação do precipitado de BaSO_4 recorrendo a espectroscopia no UV-Vis a 490 nm. 45
- Figura 3.13. Espectros de absorção de uma solução de NaNO_3 a 200 ppm (branco, linha preto) e das soluções resultantes após a agitação da solução de partida (branco) com o Qt-SA-3 (linha laranja) e quitosano (linha azul) numa $R_{S/L}$ de $2,5 \text{ mg mL}^{-1}$, a 25°C ... 46
- Figura 3.16. Eficiência de remoção de cobre (II) na gama de concentrações de 10 a 500 mg L^{-1} . As soluções foram preparadas partindo de sulfato de cobre (II) e os ensaios de adsorção foram realizados com uma razão sólido-líquido de 2,5, a $\text{pH} = 4$, 25°C e durante um período de agitação de 24h. 48
- Figura 3.17. Isotérmicas de adsorção de Cu (II) por Qt-SA-3 e quitosano obtidas a 25°C , partindo de soluções preparadas a partir de sulfato de cobre (II). As linhas tracejadas representam o ajuste de diferentes modelos aos dados experimentais: equações de Freundlich (quitosano) e de Langmuir (Qt-SA-3). 49
- Figura 3.18. Cinética de adsorção de Cu(II), a 25°C , por Qt-SA-3 e quitosano, a partir de uma solução de Cu(II) de 50 mg L^{-1} , a 25°C . As linhas tracejadas representam a adaptação do modelo de pseudo-segunda ordem aos dados experimentais. 50
- Figura 3.19. Eficiência de remoção de cobre (II) na gama de concentrações de 10 a 500 mg L^{-1} . As soluções foram preparadas partindo de perclorato de cobre (II) e os ensaios de adsorção foram realizados com uma razão sólido-líquido de 2,5, a $\text{pH} = 4$, 25°C e durante um período de agitação de 24h. 52
- Figura 3.20. Isotérmicas de adsorção de Cu(II) por Qt-SA-3 e quitosano obtidas a 25°C , partindo de soluções preparadas a partir de perclorato de cobre (II). As linhas tracejadas representam o ajuste de diferentes modelos aos dados experimentais: equações de Freundlich (quitosano) e de Langmuir (Qt-SA-3). 52

| | |
|---|----|
| Figura 3.21. Cinética de adsorção de Cu(II), a 25 °C, por Qt-SA-3 e quitosano, a partir de uma solução de Cu(II) de 50 mg L ⁻¹ , a 25 °C. As linhas tracejadas representam a adaptação do modelo de pseudo-segunda ordem aos dados experimentais | 54 |
| Figura 3.22. Eficiência de remoção de cobre (II) na gama de concentrações de 10 a 500 mg L ⁻¹ . As soluções foram preparadas partindo de nitrato de cobre (II) e os ensaios de adsorção foram realizados com uma razão sólido-líquido de 2,5, a pH = 4, 25°C e durante um período de agitação de 24h. | 55 |
| Figura 3.23. Isotérmicas de adsorção para a solução de nitrato de cobre (II), a 25 °C, por Qt-SA-3 e quitosano. As linhas tracejadas representam a adaptação de diferentes modelos aos dados experimentais: equações de Freundlich para ambos os polímeros. | 56 |
| Figura 3.24. Cinética de adsorção de Cu(II), a 25 °C, por Qt-SA-3 e quitosano, a partir de uma solução de Cu(II) de 50 mg L ⁻¹ , a 25 °C. As linhas tracejadas representam a adaptação do modelo de pseudo-segunda ordem aos dados experimentais | 58 |
| Figura 3.25. Curvas de calibração para soluções aquosas de (■) Cd(II), (■) Pb(II) e (■) Ni(II). | 61 |
| Figura 3.26. Eficiência de remoção de Cu(II), Ni(II), Cd(II) e Pb(II) por parte de Qt-SA-3 e quitosano, a 25 °C, partindo de uma solução mistura a pH = 4 constituída por: (A) Cu(NO ₃) ₂ , Ni(NO ₃) ₂ , Cd(NO ₃) ₂ e Pb(NO ₃) ₂ , numa concentração de 0,4 mM (cada); (B) Cu(OAc) ₂ , Ni(OAc) ₂ , Cd(OAc) ₂ e Pb(OAc) ₂ , numa concentração de 0,4 mM (cada); (C) CuSO ₄ , NiSO ₄ e CdSO ₄ numa concentração de 0,4 mM (cada); (D) CuSO ₄ , NiSO ₄ , CdSO ₄ , numa concentração de 0,4 mM (cada) e PbSO ₄ a 0,04 mM. | 63 |
| Figura 3.27. Curva de calibração para o alaranjado de metilo em água, obtida por espectroscopia de UV-Vis a 463 nm. | 66 |
| Figura 3.28. Gráfico comparativo das eficiências de remoção (<i>Q</i> – identificado a vermelho) e da capacidade de adsorção (<i>q_e</i> – identificado a verde) de MO após 24 h de agitação, a 25 °C com a comparação entre o polímero (Qt-SA-3) e o quitosano não modificado. | 67 |

Índice de Figuras

Figura 3.29. Curva de calibração para o azul de metileno em água, obtida por espectroscopia de UV-Vis a 663 nm. 69

Figura 3.30. Eficiências de remoção (Q – identificado a vermelho) e capacidades de adsorção (q_e – identificado a verde) de MB por parte de Qt-SA-3 e quitosano, após 24 h de agitação, a 25 °C. 70

Índice de Esquemas

| | |
|---|----|
| Esquema 1.1. Representação da estrutura da (A) quitina e do (B) quitosano. | 2 |
| Esquema 1.2. Modelos de complexação do quitosano com o metal (●). (A) Interação entre o quitosano do tipo I e (B) interação entre o quitosano do tipo II. | 11 |
| Esquema 2.1. Síntese geral dos polímeros Qt-SA-partindo do quitosano, seguido de adição do salicilaldeído e redução da base de Schiff criada. | 19 |
| Esquema 2.2 Esquema dos polímeros Qt-SA com a numeração dos prótons para interpretação da representação esquemática do espectro de ¹ H-RMN apresentado na Figura 2.1. | 21 |
| Esquema 3.1. Estrutura do alaranjado de metilo. | 65 |
| Esquema 3.2 Estrutura do azul de metileno. | 68 |

Índice de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 2.1. Condições de reação utilizadas para os diferentes derivados poliméricos. . | 20 |
| Tabela 2.2. Valores dos graus de modificação (DM) e de redução (DR) para os polímeros sintetizados. | 23 |
| Tabela 3.1. Parâmetros estatísticos da curva de calibração para o Cu(II). | 30 |
| Tabela 3.2. Parâmetros de ajuste de diferentes modelos de isotérmicas para adsorção de Cu(II) pelo Qt-SA-3 e quitosano. | 37 |
| Tabela 3.3. Parâmetros de ajuste de diferentes modelos de cinética para adsorção de Cu(II) pelo Qt-SA-3 e quitosano. | 39 |
| Tabela 3.4. Parâmetros de ajuste de diferentes modelos de isotérmicas para adsorção de Cu(II) pelo Qt-SA-3 e quitosano, partindo de soluções de Cu(II) preparadas usando sulfato de cobre (II). | 49 |
| Tabela 3.5. Parâmetros de ajuste de diferentes modelos de cinética para adsorção de CuSO ₄ pelo Qt-SA-3 e quitosano. | 51 |
| Tabela 3.6. Parâmetros de ajuste de diferentes modelos de isotérmicas para adsorção de perclorato de cobre (II) pelo Qt-SA-3 e quitosano para as soluções de perclorato de cobre (II). | 53 |
| Tabela 3.7. Parâmetros de ajuste de diferentes modelos de cinética para adsorção de Cu(ClO ₄) ₂ pelo Qt-SA-3 e quitosano. | 54 |
| Tabela 3.8. Parâmetros de ajuste de diferentes modelos de isotérmicas para adsorção de Cu (II) pelo Qt-SA-3 e quitosano para as soluções de nitrato de cobre (II). | 57 |
| Tabela 3.9. Parâmetros de ajuste de diferentes modelos de cinética para adsorção de Cu(NO ₃) ₂ pelo Qt-SA-3 e quitosano. | 58 |

| | |
|--|----|
| Tabela 3.10. Tabela comparativa dos valores obtidos experimentalmente para os ensaios de adsorção de cobre partindo de diferentes sais utilizando o Qt-SA-3..... | 60 |
| Tabela 3.11. Tabela comparativa dos valores obtidos experimentalmente para os ensaios de adsorção de cobre partindo de diferentes sais utilizando o quitosano. | 60 |
| Tabela 3.12. Parâmetros estatísticos da curva de calibração para os diferentes metais pesados. | 61 |
| Tabela 3.13. Eficiências de remoção (Q / %) dos diferentes metais pesados por parte de Qt-SA-3 e quitosano. Os valores são referentes às percentagens apresentadas na Figura 3.25..... | 64 |
| Tabela 3.14. Parâmetros estatísticos da curva de calibração para o MO..... | 67 |
| Tabela 3.15. Parâmetros estatísticos da curva de calibração para o MB..... | 69 |

Nomenclatura e Abreviaturas

No presente trabalho, a nomenclatura utilizada segue, por norma, as regras da IUPAC. No entanto, quando os compostos utilizados apresentam uma nomenclatura alternativa, estas foram utilizadas com o objetivo de facilitar a compreensão e simplificar o texto.

De seguida apresento as abreviaturas utilizadas ao longo deste trabalho:

| | |
|--------------------------|---|
| EPA | Do inglês, <i>U.S. Environmental Protection Agency</i> |
| ¹H-RMN | Espetroscopia de ressonância magnética nuclear protónica |
| EDS | Espetroscopia de raios X por dispersão em energia (do inglês, <i>energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>) |
| F-AAS | Espetroscopia de absorção atómica com atomização em chama (do inglês, <i>flame atomic absorption spectrometry</i>) |
| FTIR-ATR | Espetroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada (do inglês, <i>attenuated total reflectance-Fourier transform infrared spectroscopy</i>) |
| IV | Espetroscopia de infravermelho |
| MB | Azul de metileno (do inglês, <i>methylene blue</i>) |
| MO | Alaranjado de metileno (do inglês, <i>methyl orange</i>) |
| OMS | Organização Mundial de Saúde |
| PCBs | Bifenilos policlorados (do inglês, <i>polychlorinated biphenyls</i>) |
| Qt | Quitosano |
| Redox | Reações de oxidação-redução |
| R_{s/L} | Ensaio de razão sólido-líquido |
| SA | 2-Hidroxibenzaldeído (Salicilaldeído) |
| SEM | Microscopia eletrónica de varrimento (do inglês, <i>scanning electron microscope</i>) |
| TGA | Análise termogravimétrica |
| UV | Ultravioleta |
| UV-Vis | Espetroscopia de ultravioleta-visível |

Aos materiais poliméricos preparados neste trabalho são atribuídas as seguintes designações:

Qt-SA Derivados do quitosano modificados com o salicilaldeído

A notação da simbologia utilizada ao longo deste trabalho é:

| | |
|-----------------------|---|
| AIC | Critério de informação Akaike |
| b | Fator de heterogeneidade de Langmuir-Freundlich |
| b₁ | Declive da reta de ajuste |
| C₀ | Concentração de adsorvato inicial em fase líquida |
| C_e | Concentração de adsorvato no equilíbrio em fase líquida |
| DD | Grau de desacetilação |
| DM | Grau de modificação |
| DR | Grau de redução |
| i.e | Isto é |
| J | Constante de acoplamento |
| K | Número de parâmetros do modelo |
| k₁ | Constante cinética de primeira ordem |
| k₂ | Constante cinética de pseudo-segunda ordem |
| K_F | Constante de Freundlich |
| K_L | Constante de equilíbrio de Langmuir |
| K_{LF} | Constante de Langmuir-Freundlich |
| LOD | Limite de deteção |
| LOQ | Limite de quantificação |
| m | Massa |
| n | Número de pontos experimentais |

Nomenclatura e Abreviaturas

| | |
|------------------------|---|
| Q | Eficiência de remoção |
| q_e | Quantidade de adsorvato sequestrada no adsorvente no equilíbrio |
| q_m | Capacidade máxima de adsorção pelo modelo de Langmuir |
| q_{max} | Capacidade máxima de adsorção obtida experimentalmente |
| R² | Coeficiente de determinação |
| rpm | Rotações por minuto |
| s² | Soma dos quadrados residuais |
| t | Evolução temporal |
| t_{eq} | Tempo após o qual se atinge o patamar de equilíbrio cinético |
| V | Volume |
| vs | <i>Versus</i> |
| λ | Comprimento de onda |
| 1/n_F | Fator de heterogeneidade da superfície (modelo de Freundlich) |

Resumo

Com a evolução da civilização humana tem-se observado um aumento dos níveis de diversos poluentes tóxicos nas águas, como resultado das atividades industriais e comerciais realizadas pelo Homem. Numa tentativa de remediar esta situação, a comunidade científica tem desenvolvido, nas últimas décadas, inúmeras estratégias e metodologias com o objetivo de preservar os recursos hídricos da Terra. Uma das abordagens que tem sido estudada é a utilização de biopolímeros, como a quitina e seus derivados, nomeadamente o quitosano.

Neste projeto foram desenvolvidos quatro derivados de quitosano (Qt-SA) através da sua modificação com salicilaldeído, com o intuito de os aplicar para a remoção de metais pesados de águas por processos de adsorção. Devido à utilização de diferentes solventes nos passos reacionais, os Qt-SAs apresentaram diferentes graus de modificação e de redução da ligação imina.

Por técnicas como a espectroscopia de ressonância magnética nuclear protónica, espectroscopia de infravermelho, análise termogravimétrica e microscopia eletrónica de varrimento foi possível comprovar o sucesso na síntese dos diferentes derivados e proceder à sua caracterização.

Nos ensaios preliminares de adsorção de cobre (II), apenas um dos polímeros sintetizados (Qt-SA-3) se apresentou promissor para a remoção deste ião metálico de soluções aquosas, tendo mostrado melhores resultados que o quitosano comercial, razão pela qual se escolheu o Qt-SA-3 para os estudos posteriores. Foi avaliada a adsorção de Cu(II) utilizando quatro sais de cobre (II) (acetato, sulfato, perclorato e nitrato) e efetuada uma comparação entre os resultados obtidos para o Qt-SA-3 e para o quitosano não modificado, sendo que Qt-SA-3 apenas se destacou como melhor adsorvente aquando da utilização de acetato de cobre (II), tendo mostrado sempre maiores eficiências de remoção de Cu(II) que o quitosano e, em particular, percentagens superiores a 99% após 24 h de contato adsorvente/adsorvato, partindo de uma solução aquosa de Cu(II) de 10 mg L⁻¹. Foi também estudada a eficiência de remoção de outros metais pesados (níquel (II), cádmio (II) e chumbo (II)) partindo de uma solução com uma mistura dos quatro metais (incluindo o Cu(II)), tendo sido observada uma maior seletividade para os iões Cu(II) usando o quitosano e o Qt-SA-3.

Resumo

Dado os metais pesados não serem os únicos poluentes tóxicos encontrados nas águas, foram também realizados ensaios preliminares com corantes (alaranjado de metilo e azul de metileno), os quais mostraram que o polímero Qt-SA-3 sintetizado apresenta um enorme potencial de aplicação na sua remoção, em especial do alaranjado de metilo.

Palavras-chave: Quitosano; Tratamento de água; Adsorção; Metais pesados; Corantes.

Abstract

With the evolution of human civilization, there has been an increase in the levels of various toxic pollutants in water as a result of man's industrial and commercial activities. In an attempt to remedy this situation, the scientific community has developed numerous strategies and methodologies, in recent decades, with the aim of preserving the Earth's water resources. One of the approaches that has been studied is the use of biopolymers, such as chitin and its derivatives, namely chitosan.

In this project, four chitosan derivatives (Qt-SA) were developed through modification with salicylaldehyde, with the aim of using them for the removal of heavy metals from water by adsorption processes. Due to the use of different solvents in the reaction steps, the Qt-SAs showed different degrees of modification and reduction of the imine bond.

Using techniques such as proton nuclear magnetic resonance spectroscopy, infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis and scanning electron microscopy, it was possible to verify that the synthesis of the different derivatives was successful and also to characterize them.

In the preliminary copper (II) adsorption tests, only one of the polymers synthesized (Qt-SA-3) proved to be promising for the removal of this metal ion from aqueous solutions, showing better results than commercial chitosan, which is why Qt-SA-3 was chosen for the subsequent studies. The adsorption of Cu(II) was evaluated using four copper (II) salts (acetate, sulphate, perchlorate and nitrate) and a comparison was made between the results obtained for Qt-SA-3 and unmodified chitosan. Qt-SA-3 only stood out as the best adsorbent when copper (II) acetate was used, having always shown higher Cu(II) removal efficiencies than chitosan and, in particular, percentages greater than 99% after 24 h of adsorbent/adsorbate contact and starting from an aqueous Cu(II) solution of 10 mg L^{-1} . The removal efficiency of other heavy metals (nickel (II), cadmium (II) and lead (II)) from a solution containing a mixture of the four metals (including Cu(II)) was also studied, and greater selectivity for Cu(II) ions was observed using chitosan and Qt-SA-3.

Abstract

Since heavy metals are not the only toxic pollutants found in water, preliminary tests with dyes (methyl orange and methylene blue) were also carried out, which showed that the synthesized Qt-SA-3 polymer has enormous potential for application in its removal, especially methyl orange.

Keywords: Chitosan; Water treatment; Adsorption; Heavy metals; Dyes.

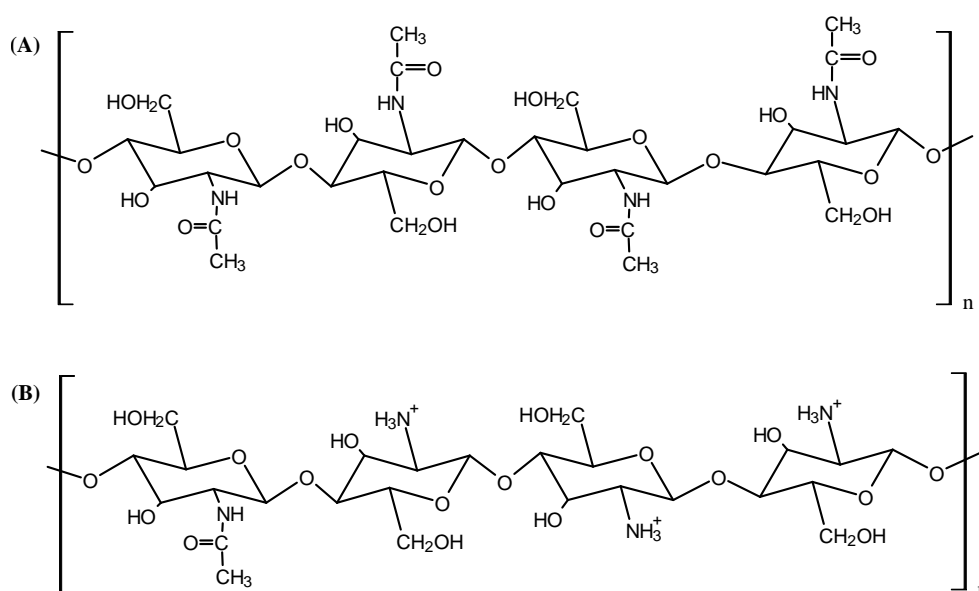
Capítulo 1: Introdução

1.1. Quitosano

A palavra quitina deriva do termo grego *κhitṓn* (khitōn) que significa cobertura e é o nome dado ao segundo biopolímero mais abundante na natureza, composto por unidades de *N*-acetilglucosamina (2-acetamido-2-desoxi- β -D-glucose) (Esquema 1.1A),¹ uma macromolécula que está presente em várias formas de vida, em particular nos insetos e crustáceos, onde representa o componente principal do seu exoesqueleto.² A abundância da quitina no planeta Terra é apenas superada pela celulose, um polissacarídeo linear de unidades de D-glucose presente nas paredes das células vegetais.³

O quitosano (Esquema 1.1B), por sua vez, é um polissacarídeo linear não tóxico, biodegradável e biocompatível constituído por unidades de *N*-acetilglucosamina e glucosamina distribuídas aleatoriamente. Porém, o quitosano não se encontra abundantemente na natureza, não podendo ser obtido diretamente de uma fonte natural.

Tipicamente, o quitosano é obtido por desacetilação das unidades *N*-acetilglucosamina da quitina por hidrólise enzimática na presença da enzima quitina desacetilase ou por hidrólise em condições básicas e a altas temperaturas. Contudo, este processo raramente é completo, pelo que a quitina só será convertida em quitosano se a percentagem de acetilação no polímero final for inferior a 50%.⁴⁻⁷



Esquema 1.1. Representação da estrutura da (A) quitina e do (B) quitosano.

A vantagem da obtenção e utilização de quitina para diversos fins, incluindo para a preparação de quitosano, emerge da enorme acumulação de resíduos provenientes da indústria de processamento dos frutos do mar. Desta forma, como a biodegradação da quitina presente nos exoesqueletos dos crustáceos frequentemente encontrados entre os subprodutos resultantes dessa atividade industrial é um processo bastante lento, tem sido promovida a reciclagem e reutilização não só da quitina, mas também de outros compostos presentes nos resíduos, no sentido de combater a poluição ambiental. Das diferentes espécies de crustáceos, os exoesqueletos dos caranguejos e camarões estão entre os mais utilizados para o processamento de quitina.^{8,9}

Devido à elevada quantidade de quitina acessível, e de quitosano que pode ser consequentemente preparado, bem como às características dos compostos, o potencial destes tem sido amplamente estudado, nas últimas décadas, para diversas aplicações industriais. No caso do quitosano, este apresenta três grupos funcionais reativos: um

grupo amina na posição C-2, um grupo hidroxilo primário no carbono C-3 e um grupo hidroxilo secundário na posição C-6. No entanto, para além da vantagem da presença destas funcionalidades do ponto de vista aplicativo é, ainda, possível proceder à sua modificação para obter inúmeros derivados promissores, tornando a utilização do biopolímero quitosano mais versátil, como será descrito na subsecção 1.1.2.¹

De acordo com os trabalhos de Murcia-Salvador *et al.*¹⁰, e de entre as várias áreas de aplicação para as quais o quitosano se mostra vantajoso, o quitosano apresenta uma capacidade de adsorção demonstrada para processos de tratamento de águas residuais, constituindo um adsorvente alternativo aos convencionalmente usados, conforme descrito na Secção 1.3.3. Desta forma, a utilização de biopolímeros como o quitosano é uma das novas abordagens que tem vindo a ser aplicada em métodos de adsorção para a remoção de poluentes presentes em águas residuais, como por exemplo, iões metálicos pesados e corantes.^{10,11}

1.1.1. Aplicações da Quitina, Quitosano e seus Derivados

Como referido anteriormente, as aplicações do quitosano e da quitina têm aumentado ao longo dos últimos anos. A sua aplicação situa-se maioritariamente a nível industrial e vai desde a introdução dos biopolímeros em processos de produção e conservação do produto produzido, até à sua utilização em processos no final da linha industrial, nomeadamente ao nível do tratamento das águas residuais. Algumas das aplicações estão enumeradas nos parágrafos seguintes.

A nível de investigação, a quitina é utilizada como auxiliar em colunas cromatográficas para isolar e determinar a estrutura de lectinas (uma classe de proteínas).¹²

Na indústria alimentar, a quitina é amplamente aplicada para a imobilização quer de enzimas quer de células inteiras. Por sua vez, a imobilização enzimática é importante para a clarificação de sumos de fruta, para o tratamento de produtos lácteos e para o prolongamento dos prazos de validade de diferentes produtos alimentares.¹³⁻¹⁶

Graças à sua biodegradabilidade, não toxicidade, inércia fisiológica, propriedades antibacterianas, hidrofiliidade, propriedades de formação de gel e afinidade proteica, a

quitina tem sido também aplicada em outras áreas para além da alimentação, tais como em biossensores, para aplicação em, por exemplo, deteção de fenóis.^{13,17}

A medicina também não é exceção no uso da quitina e dos seus derivados. A quitina, especialmente na forma de filmes, tem sido aplicada para o tratamento de feridas e em matrizes de libertação de fármacos. Em medicamentos, esta pode ser utilizada como excipiente não só na forma de filmes, mas também de géis e pós. A combinação de quitina e/ou quitosano para formar materiais compósitos é também importante nesta área da saúde, destacando-se, por exemplo, a preparação de um compósito composto por hidroxiapatite, quitina e quitosano para a regeneração óssea.^{14-16,18}

Finalmente, os derivados da quitina, nomeadamente o quitosano, têm sido utilizados para o tratamento de águas residuais contaminadas com uma elevada aplicabilidade na remoção de uma ampla gama de contaminantes.

1.1.2. Derivados do Quitosano

Dos diversos derivados do quitosano possíveis de obter, estes podem ser divididos em dois grupos: 1) compostos obtidos por reações específicas envolvendo os grupos $-NH_2$ na posição C-2, e 2) em polímeros modificados resultantes de reações não específicas nos grupos $-OH$ presentes nas posições C-3 e C-6 (em particular reações de esterificação).⁶

A presença do grupo $-NH_2$ na posição C-2 é importante, pois permite a diferenciação do quitosano de outros biopolímeros como a celulose, que apresenta três grupos $-OH$ nas posições C-2, C-3 e C-6, com reatividade semelhante. Desta forma, uma reação muito comum envolvendo o grupo amina do quitosano baseia-se na formação de derivados do tipo base de *Schiff* por reação com grupos formilo de aldeídos. É ainda possível promover a redução das ligações imina com recurso a um agente redutor. Esta reação pode ocorrer em meio aquoso, sob condições suaves.^{6,19,20}

1.2. Poluição de Águas Residuais

A poluição da água ocorre quando substâncias nocivas, tais como compostos químicos ou microrganismos, contaminam corpos de água, como rios, lagos e oceanos. Estas substâncias podem ter origem em várias fontes, incluindo atividades industriais e agrícolas, esgotos e descargas de águas residuais, e fenômenos naturais como a erosão.²¹⁻²³

De uma perspectiva química, a poluição da água pode ter uma série de impactos químicos sobre a qualidade da água. Os poluentes químicos podem afetar a acidez (pH) da água, o que pode ser prejudicial para a vida aquática, plantas e para saúde humana. Podem também alterar os níveis de oxigênio dissolvido na água, o que é essencial para a sobrevivência dos organismos aquáticos. Assim, em geral, a presença de poluentes tóxicos nas águas é capaz de levar à redução das populações de peixes e de outros animais aquáticos e, por sua vez, de provocar danos nos tecidos animais e humanos, devido ao consumo de água, peixes ou moluscos contaminados.

De entre as famílias de poluentes químicos comumente presentes em águas, destacam-se os metais pesados, bem como compostos orgânicos como pesticidas, herbicidas, e substâncias químicas industriais como bifenilos policlorados (PCBs) e corantes.^{21,23-25}

É, portanto, emergente mitigar a poluição da água para assegurar a sustentabilidade dos recursos hídricos, para manter os ecossistemas saudáveis e para satisfazer as necessidades humanas no presente e no futuro. Neste sentido, são utilizados vários métodos, que incluem o tratamento de águas residuais antes da descarga, a redução da utilização de compostos químicos nocivos, e a implementação de leis e regulamentos para controlar a poluição.

1.3. Metais Pesados

Os metais pesados estão disseminados no meio ambiente e são essenciais para a vida humana, em níveis apropriados. Com o rápido desenvolvimento econômico, a procura por metais pesados aumentou e, conseqüentemente, a sua utilização e eliminação

indiscriminada também cresceu. Esta eliminação indiscriminada e posterior acumulação tem associados sérios riscos para as diversas formas de vida e causa inúmeros problemas ambientais, cuja solução é difícil e demorada, fazendo com que o tratamento de iões metálicos seja uma prioridade.²⁶⁻²⁸

Os metais pesados não são tóxicos nos níveis em que se encontram naturalmente no ambiente. No entanto, para o homem, os metais pesados causam danos quando excedem os limites de toxicidade. Para uma água ser considerada potável, estes limites no caso do cobre são de $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ e 2 mg L^{-1} , segundo a EPA (*Environmental Protection Agency*) e a OMS (Organização Mundial de Saúde), respetivamente. Em Portugal, segundo o Decreto-Lei nº 152/2017, o valor paramétrico de cobre nas águas para consumo humano encontra-se nos 2 mg L^{-1} .²⁹

De uma forma geral, a origem dos metais pesados pode provir da acumulação criada pelas atividades humanas e de desastres/acidentes, que culminam em problemas agudos para o ambiente e para os seres vivos, como referido anteriormente. Apesar de uma das grandes fontes de resíduos (especialmente de metais) ser a indústria mineira, que inclui as lixiviações das limpezas dos resíduos de pedra e a drenagem de túneis, esta não é a única fonte de poluentes, destacando-se também as águas residuais provenientes das indústrias dos pesticidas, de corantes, do papel e agrícola como uma ameaça ambiental.

1.3.1. Classificação dos Metais Pesados

Uma espécie metálica é considerada um metal pesado quando a sua densidade atómica é superior a $4 \pm 1 \text{ g cm}^{-3}$. Dependendo das propriedades do metal, estes podem ser classificados em três categorias:

- Metais pesados tóxicos;
- Metais radioativos;
- Metais essenciais para o metabolismo.

Uma ilustração dos metais considerados pesados pode ser observada na Figura 1.1. Atualmente, a investigação está mais focada no tratamento de águas contaminadas com metais pertencentes aos dois primeiros tipos acima mencionados.³⁰

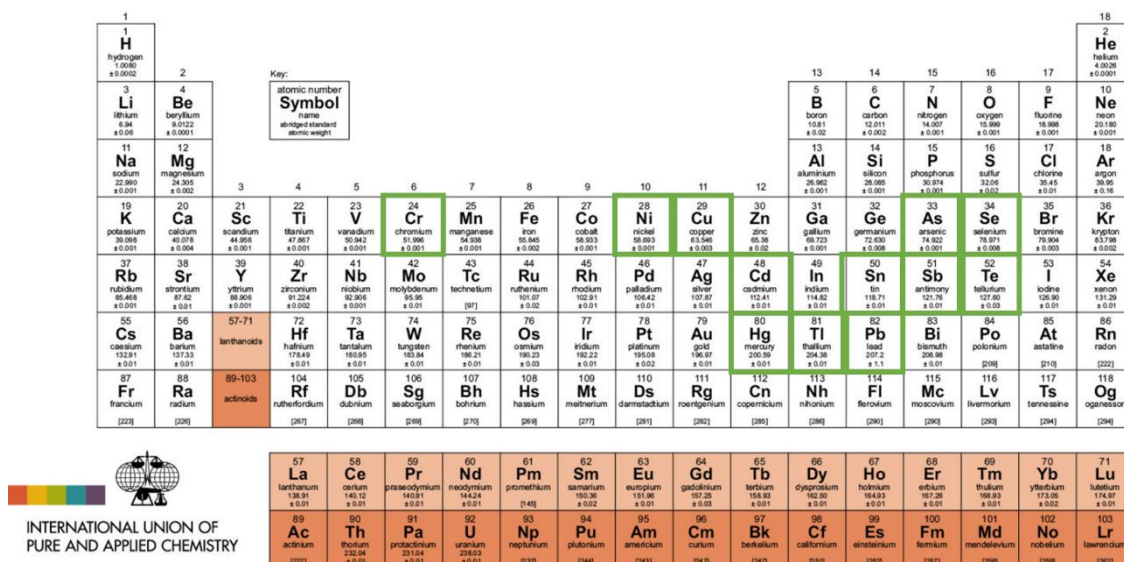


Figura 1.1. Tabela periódica com indicação (a verde) dos metais pesados. Adaptado de <https://iupac.org/what-we-do/periodic-table-of-elements/> (acedido a 17/08/2023).

1.3.2. Perigos dos Metais Pesados

Com o crescimento industrial e a elevada exigência associada aos padrões de vida atuais são geradas cada vez mais águas residuais industriais e domésticas, sendo parte delas descartadas diretamente no meio ambiente, causando poluição por metais pesados ao nível aquático, do solo e da atmosfera. Por sua vez, uma vez na atmosfera e devido à precipitação, os metais pesados infiltram-se nos solos, são lixiviados, conduzindo a um aumento da sua concentração nas águas subterrâneas.²⁶

Entre os problemas associados à presença de metais pesados, destacam-se a sua elevada estabilidade, solubilidade e facilidade de migração dentro de um aquífero.

Na agricultura, por exemplo, os metais pesados inibem o crescimento das plantas, pois ao penetrarem através das suas raízes provocam o seu envelhecimento prematuro, diminuindo assim a produção de frutos e, conduzindo, consequentemente, à sua morte. Quando os metais pesados chegam ao meio aquático, estes acabam por se acumular nos

organismos vivos e nas plantas, alterando neste último caso a sua organização. Conseqüentemente, como os metais pesados não são decompostos facilmente, entram na cadeia alimentar dos seres humanos através dos organismos aquáticos e das plantas e, conseqüentemente, surgirão conseqüências tóxicas no nosso organismo que afetarão direta ou indiretamente a saúde humana. Por sua vez, uma exposição crônica a essas espécies químicas poderá danificar de forma irreversível vários órgãos, como os rins, pulmões, cérebro e ossos, e, em casos extremos, conduzir à morte.^{31,32} Nos microorganismos, os metais pesados ao serem adsorvidos na membrana celular, podem quebrá-la e, conseqüentemente, penetrar a célula. No interior da célula, as espécies metálicas transformam-se em material tóxico, devido a mecanismos digestivos intracelulares.²⁷

1.3.3. Métodos de Tratamento de Metais Pesados

É de extrema importância para o tratamento das águas contaminadas saber a influência que os metais pesados têm no ambiente, qual a eficiência de cada processo e que tipos de subprodutos são gerados em cada um, de modo a decidir qual será o método mais adequado para promover a remediação das águas.

Atualmente, existem vários métodos para o tratamento de águas residuais contendo metais pesados. Estes podem ser divididos em métodos químicos, físico-químicos e biológicos.²⁶

Dos métodos químicos atualmente utilizados, destacam-se: i) os métodos eletroquímicos, onde se usa um agente oxidante ou redutor para oxidar ou reduzir os íons metálicos a espécies menos tóxicas; e ii) os métodos de precipitação química, nos quais os íons metálicos reagem com os aniões OH^- e CO_3^{2-} , produzindo assim espécies não solúveis, que precipitam e podem ser conseqüentemente removidas por uma simples etapa de filtração (a separação sólido-líquido indica que houve uma redução na concentração dos íons metálicos em água).

Entre os métodos físico-químicos encontram-se as extrações com solventes, que se baseiam na diferença de solubilidade dos íons metálicos pesados em água e em solventes orgânicos. Deste modo, na presença de um solvente orgânico apropriado, os metais pesados concentram-se na fase orgânica, sendo, posteriormente possível a sua separação

por meio de extração por membranas, osmose inversa, electrodiálise³³ e ultra-filtração³⁴. Neste último método, a remoção dos metais é feita através de um método de separação baseado na seletividade de polímeros para esse tipo de espécies. Para além dos métodos referidos, salientam-se ainda os processos de troca iónica, onde é utilizado um agente de troca iónica sólido, normalmente uma resina, capaz de trocar iões presentes na sua estrutura pelos iões contaminantes em solução³⁵ e os processos de adsorção, nos quais se utilizam materiais porosos para remover os metais pesados presentes nas águas residuais, por meio de interações físicas e/ou químicas entre os iões metálicos e a superfície do adsorvente³⁶.

1.3.4. Influência das Propriedades da Água no Tratamento de Metais Pesados

Parâmetros como o pH, a temperatura, a força iónica e a quantidade de matéria orgânica presente na água são cruciais quando se pretende tratar águas poluídas com metais pesados.

De uma forma geral, considerando o efeito do pH, é possível constatar que, para valores de pH baixos, a solubilidade das espécies metálicas será maior, uma vez que estas se encontram maioritariamente na forma catiónica.³⁷

No que diz respeito ao efeito da temperatura, é proposto na literatura que a eficácia de remoção de metais pesados aumenta com o aumento da temperatura da solução. No entanto, esta tendência nem sempre é verificada, uma vez que o oposto também pode acontecer, dependendo do ião metálico em estudo.^{38,39}

Relativamente ao efeito da força iónica, é conhecido que a presença do ião Cl^- constitui um obstáculo à remoção de iões metálicos de soluções aquosas, devido à capacidade que este anião tem para complexar com iões metálicos. Desta forma, o aumento da força iónica da solução através da adição do ião cloreto irá resultar numa diminuição da eficiência de remoção de iões metálicos.^{40,41}

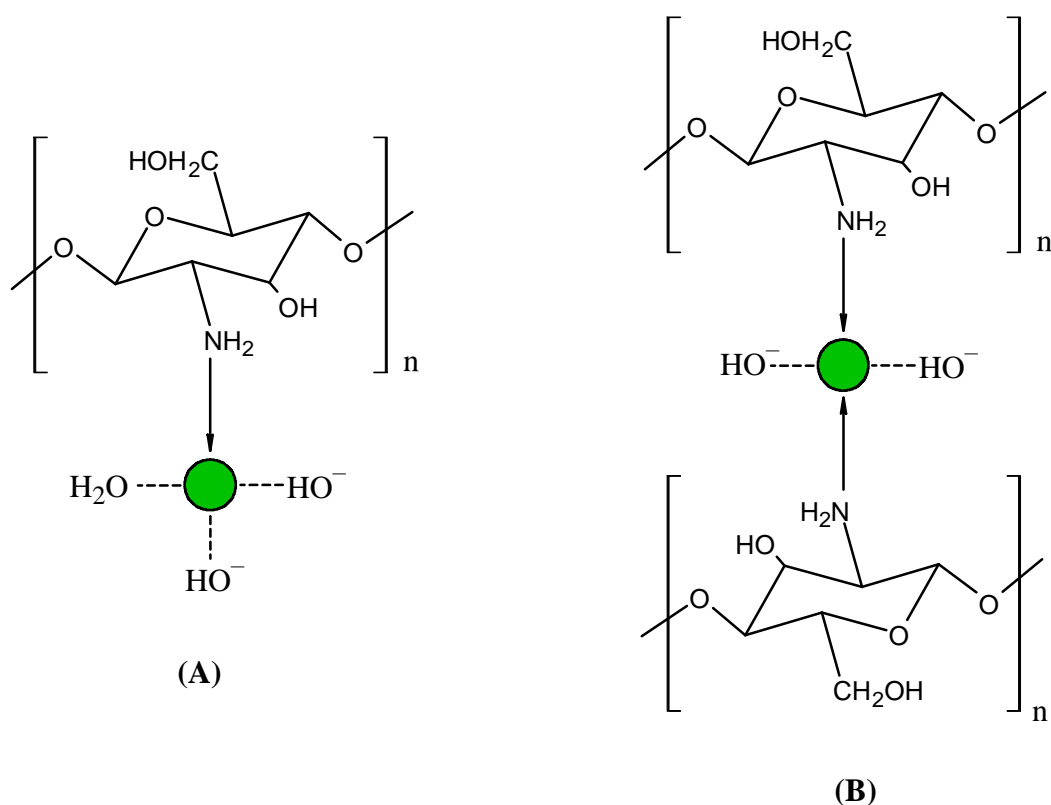
Finalmente, a presença de matéria orgânica nas águas tem também um papel importante no seu tratamento, uma vez que esta possui uma elevada tendência para reagir com metais pesados, alterando assim a sua toxicidade.⁴²

1.3.5. Complexação de Metais Pesados com Quitosano

Diversos estudos reportados na literatura mostram uma elevada capacidade do quitosano para complexar com metais, devido à presença de grupos $-NH_2$, que possuem uma elevada afinidade para com espécies metálicas. Deste forma, este material bem como possíveis derivados contendo grupos amina na sua estrutura apresentam-se promissores para a descontaminação de águas contaminadas com iões metálicos. Adicionalmente, com o objetivo de diminuir uma poluição *à posteriori* resultante do descarte dos materiais utilizados nos processos de remoção de metais, muita investigação tem sido realizada no sentido de promover a sua recuperação e reutilização.^{6,43}

Ao longo dos anos, inúmeras experiências foram conduzidas com o intuito de determinar a capacidade de adsorção de metais por parte do quitosano. As conclusões retiradas foram que este material adsorvente apresenta uma capacidade de adsorção diferente para cada catião metálico. Neste sentido, partindo de cloretos de diferentes metais, foi constatado que o quitosano apresenta uma maior afinidade para os iões $Cu(II)$; seguindo-se os iões $Hg(II)$ e outros catiões metálicos, segundo a sequência seguinte: $Cu(II) \gg Hg(II) > Zn(II) > Cd(II) > Ni(II) > Co(II) \sim Ca(II)$.^{6,43}

No caso do cobre, existem 2 mecanismos propostos para a formação de complexos com o quitosano (Esquema 1.2), dependendo do pH da solução, da concentração do metal, do estado do quitosano (i.e., na forma de pó, gel, fibra ou membrana), do grau de desacetilação da quitina e da distribuição dos grupos $-NH_2$. As duas formas de complexação são designadas do tipo I (Esquema 1.2 -(A)), que ocorre a pH entre 5 e 5,8, e do tipo II (Esquema 1.2 -(B)) para $pH > 5,8$. Por sua vez, a ocorrência de quelação aumenta com o aumento do teor de grupos amina presentes na estrutura do quitosano.^{6,44}



Esquema 1.2. Modelos de complexação do quitosano com o metal (●). (A) Interação entre o quitosano do tipo I e (B) interação entre o quitosano do tipo II.

1.4. Ensaio de Adsorção: Uma Visão Geral

A adsorção é definida como um fenómeno natural de superfície em que um ou mais componentes de um fluido (no estado líquido ou gasoso) – adsorvatos - são transferidos para a superfície de um material sólido – adsorvente, levando assim a um decréscimo da concentração dos adsorvatos quando comparado com a solução inicial.⁴⁵ Este fenómeno pode dever-se à ocorrência de vários tipos de interação entre um adsorvato e um adsorvente, como forças intermoleculares atrativas fracas de dispersão e de van der Waals (fisissorção) e ligações iónicas ou covalentes com os átomos da superfície do adsorvente (quimissorção).⁴⁶

Por norma, o fenómeno de adsorção pode ser considerado reversível e, portanto, é possível estabelecer uma relação entre a quantidade de adsorvente (m , em mg) e as quantidades de adsorvato que ficou retido quer na fase sólida (q_e , em mg g^{-1} , Equação 1) quer em solução (designada de concentração de adsorvato no equilíbrio, C_e , em mg L^{-1}). Assim, é possível inferir acerca do mecanismo de adsorção, das propriedades da

superfície do adsorvente e da afinidade entre adsorvato/adsorvente através da representação de q_e em função de C_e , também denominada como isotérmica de sorção, que traduz um processo dinâmico cujo equilíbrio entre os processos de adsorção é atingido quando a relação entre q_e e C_e se mantém constante.^{46,47}

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

onde V é o volume de solução (em L) e C_0 é a concentração de adsorvato inicial em fase líquida.

Existem vários modelos matemáticos para o ajuste dos dados experimentais de q_e em função C_e , entre os quais as equações de Langmuir, de Freundlich e de Langmuir-Freundlich. A isotérmica de Langmuir é descrita pela Equação 2

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

onde q_m (mg g^{-1}) é a capacidade máxima de adsorção e K_L (L mg^{-1}) é a constante de Langmuir, que consiste na constante de equilíbrio envolvendo os processos de sorção e dessorção. A Equação 2 pressupõe que no processo de adsorção os locais ativos na superfície do adsorvente são energeticamente homogêneos e que cada local pode reter apenas um íão, átomo ou molécula de adsorvato ao longo do processo de adsorção. Por estas razões, o fenómeno de adsorção é localizado, decorre apenas até que ocorra a formação de uma monocamada completa e a energia necessária para o processo não depende do grau de preenchimento da superfície.⁴⁶⁻⁴⁸

O modelo de Freundlich (Equação 3) descreve processos de adsorção em multicamada em materiais adsorventes cujas superfícies são heterogêneas. Segundo este modelo, a adsorção pode ser cooperativa (se o fator de heterogeneidade da superfície, $1/n_F$, for superior a 1) ou controlada principalmente por quimissorção (se $1/n_F < 1$).⁴⁷ Por sua vez, quanto mais próximo de 0 for o valor de $1/n_F$ mais heterogênea será a superfície do adsorvente.

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (3)$$

Na Equação 3 K_F ($\text{mg}^{1-1/n_F} \text{g}^{-1} \text{L}^{1/n_F}$) é a constante de Freundlich, que está relacionada com a capacidade de adsorção do adsorvente.

O modelo de Langmuir-Freundlich corresponde à relação específica entre a concentração de adsorvato adsorvido e livre no equilíbrio descrita pela Equação 4:

$$q_e = \frac{q_m(K_{LF}C_e)^b}{1+(K_{LF}C_e)^b} \quad (4)$$

onde K_{LF} ($(\text{L mg}^{-1})^{1/b}$) representa a constante de Langmuir-Freundlich. Como é possível observar, esta isotérmica tem em conta um fator de heterogeneidade da superfície de Langmuir-Freundlich (b), que pode variar entre 0 e 1. No caso de $b < 1$, o material adsorvente é heterogéneo e se $b = 1$, o material adsorvente é homogéneo.⁴⁸⁻⁵⁰

O estudo da cinética de adsorção é também importante para compreender o processo de adsorção, uma vez que permite determinar a velocidade de adsorção a partir da evolução temporal (t) da quantidade de adsorvato retida (q_t) no material adsorvente. Os modelos cinéticos mais comumente utilizados para descrever a sorção de diferentes adsorvatos são as equações de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem.^{47,51}

O modelo de pseudo-primeira ordem, também conhecido como equação diferencial de Lagergren e representado pela Equação 5,

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (5)$$

na qual q_e (mg g^{-1}) representa a capacidade de adsorção do adsorvente em equilíbrio, q_t (mg g^{-1}) a capacidade de adsorção do adsorvente no momento t (min) e k_1 (min^{-1}) a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem. Este modelo considera que a adsorção de um adsorvato ocorre num determinado tempo de reação e é diretamente proporcional à diferença de concentrações e à velocidade com que o adsorvato é removido.⁵¹

Assumindo-se que, nas condições iniciais, a capacidade de adsorção é proporcional à quantidade de locais ativos e que $q_t = 0$ para $t = 0$, tem-se que um processo de sorção descrito pela cinética de pseudo-primeira ordem é apenas dependente da concentração inicial de adsorvato, tratando-se, portanto, de um processo controlado por difusão. Desta forma, pela integração da Equação 5, obtém-se a Equação 6.^{47,51}

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (6)$$

O modelo de pseudo-segunda ordem ou equação diferencial de Ho e McKay (Equação 7) demonstra que o processo de adsorção é conduzido pela diferença entre a capacidade de adsorção do adsorvente em equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente no momento t ,

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (7)$$

onde k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) é a constante cinética de pseudo-segunda ordem.^{47,51,52}

Tal como no caso anterior, se se assumir que $q_t = 0$ para $t = 0$, ao integrar-se a Equação 7 obtém-se a Equação 8. Em geral, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem permite ajustar dados cinéticos de reações de adsorção onde a quimissorção é o passo limitante.^{47,51,52}

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (8)$$

Apesar das limitações dos dois modelos cinéticos descritos, estes são vastamente utilizados para a avaliação de uma grande quantidade de reações e de sistemas de adsorção, devido à sua simplicidade e ao facto de não serem dependentes nem das condições iniciais nem das condições fronteira que caracterizam as experiências de adsorção. Porém, existem outras variáveis que podem afetar o fenómeno de adsorção, como o pH, a natureza e tamanho do adsorvente e a relaxação macromolecular.⁴⁷

As equações quer dos modelos das isotérmicas quer dos modelos de cinética de adsorção podem ser utilizadas para fazer o ajuste dos dados obtidos experimentalmente. Porém, é necessário estudar qual dos modelos é o mais adequado, ou seja, o que melhor se ajusta aos dados. Com esta problemática em mente, a escolha do modelo que descreve mais apropriadamente os resultados é feita com base em dois parâmetros estatísticos associados ao ajuste: i) o coeficiente de determinação (R^2), que quanto mais próximo da unidade (1) for, melhor será o ajuste do modelo aos dados; e ii) o erro da previsão ou critério de informação de Akaike (AIC), Equação 9, que quanto menor for o seu valor, maior será a qualidade relativa do modelo matemático para um determinado conjunto de dados,⁵³

$$AIC = n \log \left(\frac{s^2}{n} \right) + 2K \quad (9)$$

onde s^2 é a soma de quadrados residual, n é o número de pontos experimentais e K corresponde ao número de parâmetros do modelo.

1.5. Âmbito e Perfil da Tese

Esta dissertação tem como objetivo o desenvolvimento de derivados do quitosano para aplicação na remoção de metais pesados de soluções aquosas. Para tal, o quitosano foi modificado com salicilaldeído, seguindo o mesmo procedimento de síntese, com a variação dos solventes utilizados, obtendo-se diferentes graus de modificação e redução.

Nos capítulos seguintes, encontram-se descritos em maior detalhe o processo sintético dos polímeros, a sua caracterização e o estudo aprofundado da sua aplicabilidade na remoção de metais pesados divalentes de soluções aquosas.

Capítulo 2: Síntese e Caracterização dos Derivados de Quitosano

Neste capítulo será descrito a síntese dos polímeros usados nos estudos de adsorção, bem como a sua caracterização. Foram usadas diferentes técnicas, entre as quais a espectroscopia de ressonância magnética nuclear protónica (^1H -RMN), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada (FTIR-ATR) e termogravimetria (TG). Os materiais e equipamentos utilizados na síntese e caracterização dos derivados do quitosano estão enumerados no Capítulo 5 deste documento.

2.1. Síntese de Qt-SA

Apesar do quitosano puro ter capacidade para adsorver metais pesados, esta fica aquém do desejado. Com o intuito de tentar melhorar o desempenho em adsorção de íons metálicos, este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de um derivado do quitosano modificado por meio da formação de ligações imina, que posteriormente foram reduzidas a aminas e, assim, aumentar a densidade eletrônica na estrutura polimérica. Assim, o agente de modificação selecionado foi o salicilaldeído uma vez que, para além de ser um composto natural e de baixo custo, também contém um grupo aldeído com a capacidade de reagir com os grupos amina do quitosano. Para além deste grupo, o salicilaldeído apresenta também um anel aromático e um grupo hidroxilo, que poderão aumentar a capacidade de complexação do polímero final com íons metálicos e, conseqüentemente, promover um maior desempenho na adsorção dos mesmos.⁵⁴

Um problema inerente à síntese do derivado de quitosano é a hidrólise das ligações imina em água. Por esta razão, foi realizada a sua redução, com o intuito de assegurar a estabilidade do polímero e, simultaneamente, restaurar os grupos amina que têm a capacidade de atuar como grupos coordenadores de metais, melhorando assim a sua ação quelante.^{55,56}

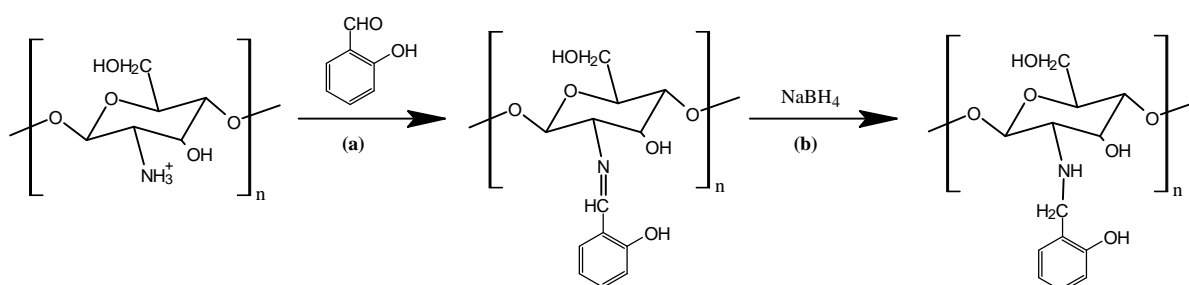
Como esquematizado no Esquema 2.1, os polímeros Qt-SA foram sintetizados seguindo uma estratégia de *one-pot*, significando isto que toda a síntese ocorre no mesmo reator, estando, no entanto, dividida em dois passos. No primeiro passo ocorre a modificação do quitosano com o salicilaldeído, através da formação de uma base de *Schiff*, por reação entre os grupos amina do quitosano e o grupo aldeído do salicilaldeído. Num segundo passo da síntese, as ligações imina formadas são reduzidas com recurso a um agente redutor: o boro-hidreto de sódio (NaBH₄).

Para se alcançar um composto final com o melhor desempenho, foram necessárias pequenas modificações ao nível dos solventes utilizados no processo de síntese. A Tabela 2.1 mostra as condições sintéticas associadas à preparação de cada um dos polímeros finais, bem como a sua designação. Como será descrito na Secção 2.2, estes derivados do quitosano são na sua essência iguais, possuindo, no entanto, diferentes percentagens de modificação (DM) e de redução (DR); estes valores são referentes à extensão do primeiro e segundo passos da reação, respetivamente. Os resultados

preliminares descritos na Secção 3.2.1 desta monografia, permitem concluir que o processo sintético que culmina na formação do polímero Qt-SA-3 será o ideal para maximizar o desempenho na aplicação desejada.

Em geral, a síntese dos derivados inicia-se com a dissolução do quitosano num solvente (a) – Tabela 2.1, com agitação. De seguida, é adicionado, gota a gota, o salicilaldeído diluído em metanol, ocorrendo a formação de um gel amarelado. Esta solução é então deixada em agitação, durante a noite, a 40 °C, obtendo-se um polímero gelatinoso. Em seguida, a mistura é deixada arrefecer até à temperatura ambiente, quebrada com a ajuda de uma espátula, sendo adicionado solvente (b) – Tabela 2.1 e promovido um aquecimento a 70 °C sob agitação, para homogeneizar a solução. O NaBH₄ é adicionado em duas porções, para reduzir a imina formada. As adições são espaçadas por um intervalo de aproximadamente 120 minutos, deixando-se a reação sob agitação a 70 °C entre as duas adições e, por fim, deixa-se a mistura reagir durante uma noite.

No final da reação, é adicionado etanol para assegurar que o polímero precipita completamente e o sólido é lavado com etanol e água destilada até à sua neutralização. O produto final, de coloração amarelo-pálido, é seco a 60 °C, moído com recurso a um almofariz e armazenado num exsiccador até ser utilizado.



Esquema 2.1. Síntese geral dos polímeros Qt-SA partindo do quitosano, seguido de adição do salicilaldeído e redução da base de Schiff criada.

Tabela 2.1. Condições de reação utilizadas para os diferentes derivados poliméricos.

| Derivado | (a) | (b) |
|-----------------|---|---|
| Qt-SA-1 | CH ₃ COOH (2%) | CH ₃ COOH (2%):MeOH (1:1, v/v) |
| Qt-SA-2 | CH ₃ COOH (2%):MeOH (1:1, v/v) | CH ₃ COOH (2%) |
| Qt-SA-3 | CH ₃ COOH (2%):MeOH (1:1, v/v) | MeOH |
| Qt-SA-4 | MeOH | MeOH |

Considerando os resultados apresentados no Capítulo 3, o destaque no desempenho do Qt-SA-3 na adsorção de cobre (II) conduziu à necessidade de aumentar a quantidade de polímero sintetizado. Assim, fez-se um estudo com o intuito de avaliar a possibilidade de aumento da escala da síntese. Neste sentido, duplicaram-se as quantidades dos reagentes e solventes iniciais, tendo-se obtido o mesmo polímero (Qt-SA-3), sem alterações nos graus de modificação e de redução, pelo que a reação passou a ser realizada em maior escala.

2.2. Caracterização dos Derivados do Quitosano

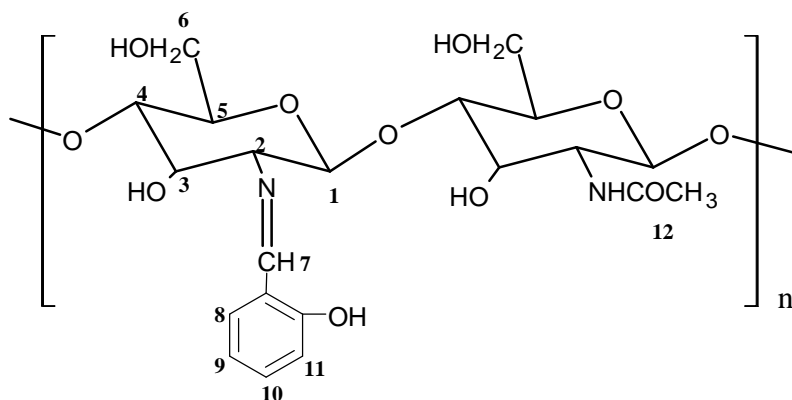
2.2.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear Protónica

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma técnica analítica utilizada para determinar a estrutura molecular e a composição química de uma amostra. Funciona através da análise da interação de núcleos em rotação num campo magnético forte. Na espectroscopia de RMN, um campo magnético externo estacionário faz com que determinados núcleos de uma molécula absorvam seletivamente radiofrequências. A energia absorvida induz uma transição nos spins nucleares, que é observada num espectro de RMN.⁵⁷ Podem ser feitas análises de RMN de núcleos de diferentes elementos, sendo mais comuns as experiências envolvendo os núcleos de hidrogénio (¹H) e de carbono-13 (¹³C). Com isto em mente, foram realizados ensaios de ¹H-RMN para os diferentes polímeros sintetizados com o objetivo de estudar a influência dos solventes no grau de modificação dos polímeros.

Para confirmar o grau de desacetilação do quitosano comercial, foi realizado um espectro de ¹H-RMN do quitosano diretamente retirado da embalagem, em DCl/ D₂O

(1 %, v/v). O grau de desacetilação (DD) do mesmo foi então calculado utilizando a Equação 10, encontrando-se o seu espectro de ^1H -RMN na Figura 2.1, no qual a numeração dos prótons é a mesma que foi indicada no Esquema 2.2.

$$DD = \left(1 - \frac{A_{3 \times H12}}{A_{H2}} \right) \times 100 \quad (10)$$



Esquema 2.2 Esquema dos polímeros Qt-SA com a numeração dos prótons para interpretação da representação esquemática do espectro de ^1H -RMN apresentado na Figura 2.1.

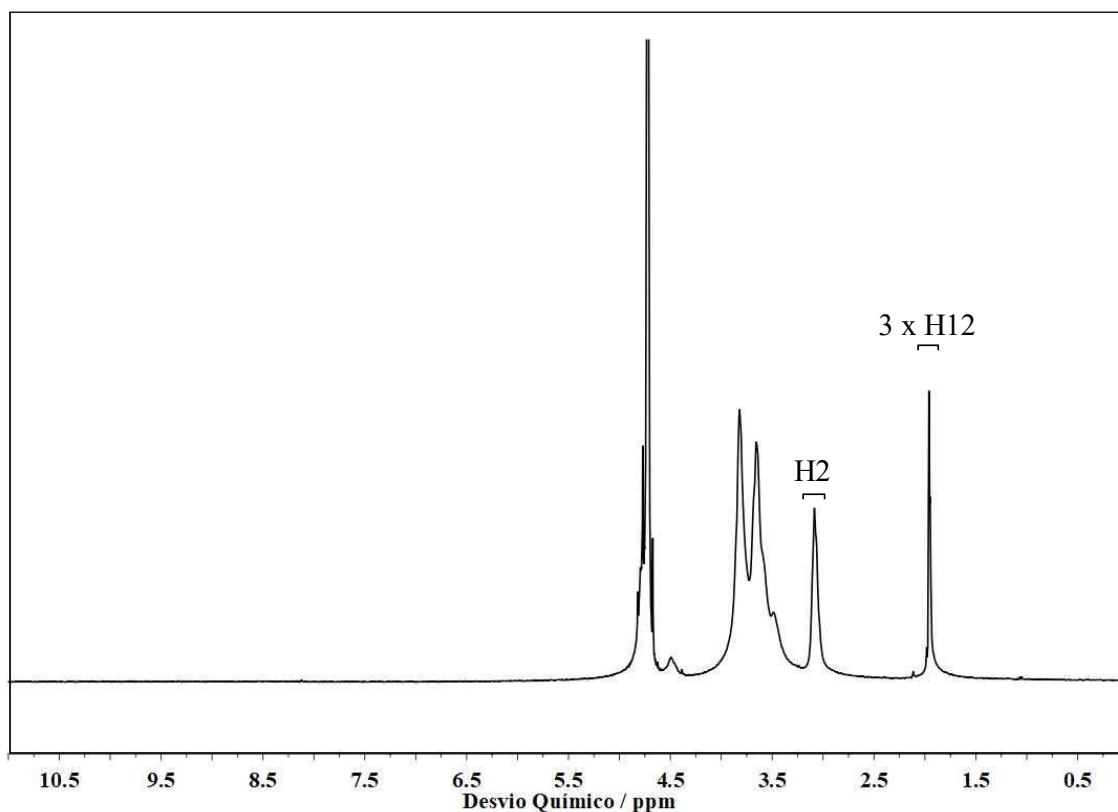


Figura 2.1 Espectro de ^1H -RMN para o quitosano comercial, usando como solvente uma solução de $\text{DCl}/\text{D}_2\text{O}$ (1 %, v/v). Foram utilizados 7,5 mg de quitosano dissolvidos em 1 mL de $\text{DCl}/\text{D}_2\text{O}$ (1 %, v/v).

Aplicando a Equação 10, obteve-se um valor de DD de 78 %, o que indica que o grau de desacetilação do quitosano comercial está de acordo com o indicado pelo fornecedor (ou seja, superior a 75 %).

Segundo a literatura⁵⁸ através da análise dos espectros de ¹H-RMN é possível determinar o grau de modificação (DM) - primeira etapa da síntese - e o grau de redução (DR) - segundo passo da síntese – de acordo com as Equações 11 e 12,

$$DM = \left(\frac{\frac{A_{H8-11}}{4}}{A_{H2}} \right) \times 100 \quad (11)$$

$$DR = \left(1 - \frac{\frac{A_{H7}}{DM}}{\frac{A_{H2}}{100}} \right) \times 100 \quad (12)$$

onde, A_{H8-11} representa a área dos quatro prótons aromáticos do anel de salicilaldeído, A_{H2} é a área do próton em C-2 do anel e A_{H7} é a área do próton na função imina (referente à quantidade residual não reduzida).

Para calcular o valor do DM, considera-se a área dos quatro prótons do anel aromático do salicilaldeído (H8-11 – Esquema 2.2) e a área do próton que se encontra no C-2 do anel do quitosano. No cálculo do DR, tem-se em consideração o valor previamente calculado para o DM e a área do próton da ligação imina, correspondente à quantidade residual de polímero não reduzido (H7 - Esquema 2.2). Os ensaios de ¹H-RMN foram realizados com uma massa de polímero de 7,5 mg em 1 mL de uma solução de DCl/D₂O (1 %, v/v)^{54,59}

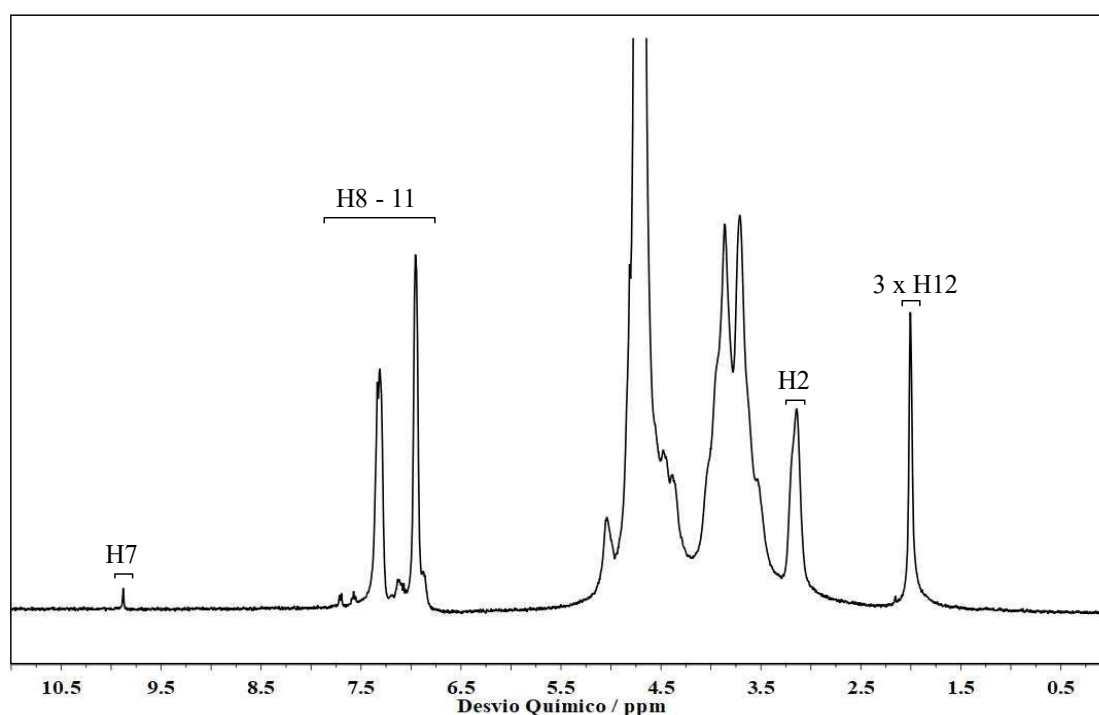


Figura 2.2. Esquema representativo de um espectro de ^1H -RMN para o polímero Qt-SA-3, usando como solvente uma solução de DCl/D₂O (1 %, v/v).

Os valores de DM e DR obtidos para os polímeros Qt-SA-1 a 4 podem ser observados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2. Valores dos graus de modificação (DM) e de redução (DR) para os polímeros sintetizados.

| Derivado | DM (%) | DR (%) |
|----------|--------|--------|
| Qt-SA-1 | 42 | 69 |
| Qt-SA-2 | 43 | 63 |
| Qt-SA-3 | 43 | 98 |
| Qt-SA-4 | 69 | 98 |

Como descrito na tabela anterior, em termos de modificação, obtém-se um polímero com maior percentagem de substituição quando se utiliza como solvente apenas metanol (Qt-SA-4), porém nos ensaios preliminares com Cu(II) (Secção 3.1.1, Capítulo 3), o

aumento da percentagem de modificação para 69 %, conduziu a uma diminuição da capacidade de adsorção de iões cobre (II), como será discutido no capítulo seguinte.

2.2.2. Espectroscopia de Infravermelho

A caracterização dos polímeros sintetizados foi complementada com espectroscopia de infravermelho (FTIR-ATR). Esta técnica, conforme o nome indica, trata-se de uma técnica espectroscópica na região do infravermelho ($4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$) e permite retirar ilações acerca das transições entre modos de vibração fundamentais, devido à interação entre amostras e radiação eletromagnética nesta gama espectral. Com a ajuda desta técnica é possível inferir qualitativamente acerca dos grupos funcionais presentes nas moléculas, uma vez que diferentes grupos funcionais apresentam bandas de absorção características.

A utilização de FTIR-ATR, em conjugação com os ensaios de $^1\text{H-RMN}$, permitiu determinar os grupos funcionais presentes nos diferentes polímeros sintetizados. Os espectros de FTIR-ATR dos diferentes polímeros (Qt-SA-1 a 4) e dos reagentes de partida (quitosano e salicilaldeído) são apresentados na Figura 2.3.

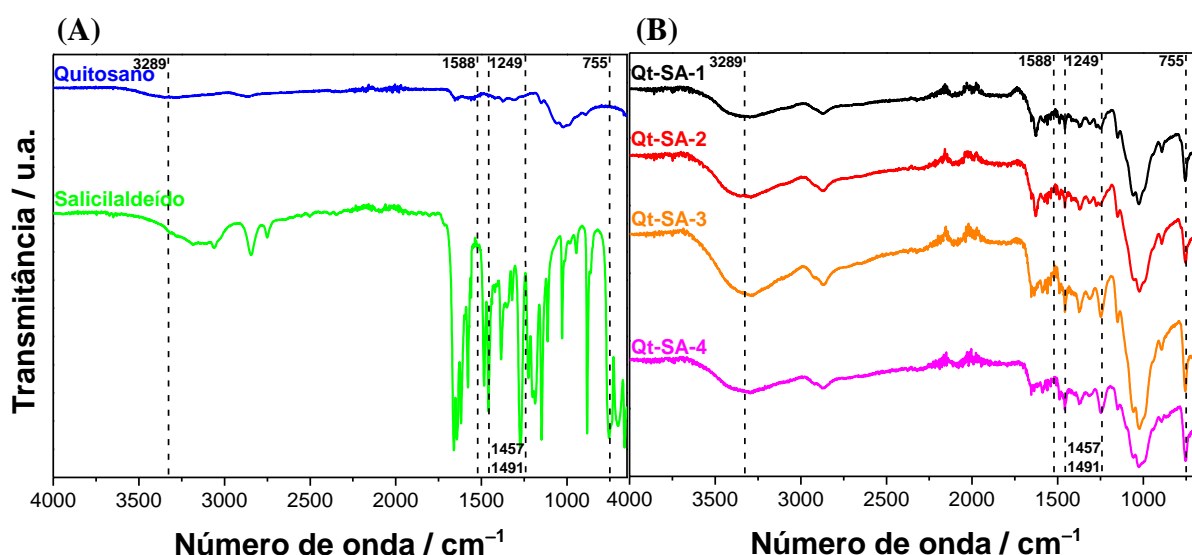


Figura 2.3. Espectros de FTIR-ATR para os (A) principais reagentes utilizados na síntese dos polímeros e (B) para os diferentes polímeros sintetizados.

No espectro de FTIR-ATR dos reagentes utilizados na síntese dos polímeros (Figura 2.3 - (A)), consegue-se observar uma elongação anti-simétrica C-O das ligações β -(1 \rightarrow 4) glicosídicas a 1150 cm^{-1} , bem como outras bandas características dos polissacáridos a 1059 e 1021 cm^{-1} . Além destas bandas, podem ser observadas bandas correspondentes a outros modos vibracionais, nomeadamente i) deformações axiais da ligação C-N de grupos amida (1314 cm^{-1}); ii) a deformações angulares simétricas do grupo CH_3 da função acetilo (1375 cm^{-1}); iii) deformações axiais da ligação C-N dos grupos amina (1420 cm^{-1}); iv) flexão da ligação N-H (1560 cm^{-1}); v) elongação na ligação C=O (amida I, 1655 cm^{-1}) que comprova a desacetilação incompleta da quitina no espectro do quitosano; vi) ao elongação da ligação C-H a 2871 cm^{-1} ; e vii) elongações das ligações O-H e N-H (sobrepostas entre 3289 e 3295 cm^{-1}), que apareceram como uma banda larga devido a ligações de hidrogénio.^{60,61}

A modificação do quitosano com o salicilaldeído, que corresponde ao primeiro passo da síntese dos polímeros Qt-SA-1 a 4 (Figura 2.3 - (B)) pôde ser confirmada pelas bandas a 755 cm^{-1} , 1249 cm^{-1} e entre $1457 - 1491\text{ cm}^{-1}$, que podem ser atribuídas à flexão C-H fora do plano do anel aromático, à elongação fenólica C-O e à elongação C=C dos anéis aromáticos, respetivamente. A análise por FTIR permitiu ainda confirmar que o segundo passo da síntese, o passo da redução, foi bem-sucedido, uma vez que os espectros dos polímeros mostram apenas um pico residual a 1588 cm^{-1} , devido às vibrações de elongação C=N, correspondente a ligações imina restantes.^{60,61}

2.2.3. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica ou termogravimetria (TGA) é uma técnica analítica em que se submete uma amostra em estudo a um programa controlado de temperatura em atmosfera controlada e, com o auxílio de uma balança de alta precisão, é possível detetar e interpretar as variações de massa que ocorrem em função da temperatura.⁶²

O gráfico obtido através desta técnica é uma curva em que é registada a perda de massa em função da temperatura, permitindo tirar informações sobre as modificações ocorridas na composição da amostra, estabilidade térmica e parâmetros cinéticos de possíveis reações que possam ocorrer na amostra.⁶²

Foi com o intuito de estudar a estabilidade térmica dos polímeros sintetizados que se fizeram termogramas dos diferentes polímeros sintetizados e do quitosano, estando estas curvas, bem como como a sua primeira derivada (dTG) apresentadas na Figura 2.4.

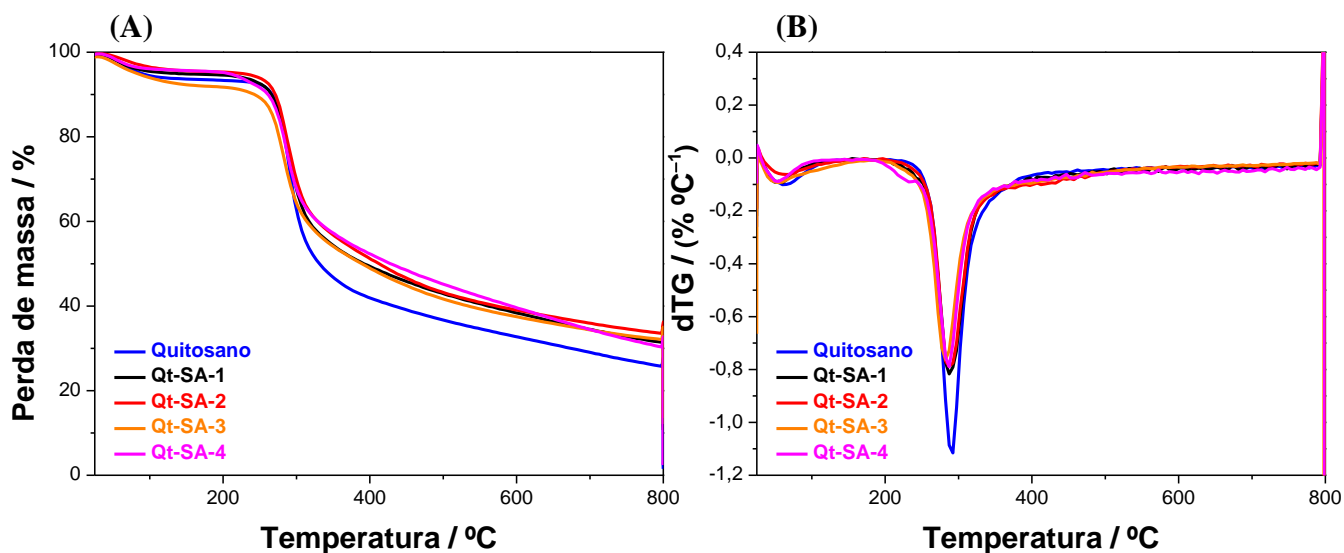


Figura 2.4. Termogramas (A) e respectivos dTGs (B) para o quitosano e os quatro polímeros sintetizados.

Como pode ser observado na Figura 2.4, quer os polímeros preparados, quer o quitosano apresentam duas temperaturas em que ocorre perda de massa significativa. Uma primeira, a 60 °C e 55 °C, para o quitosano comercial e polímeros modificados com salicilaldeído, respetivamente, que corresponde a um processo de dessolvatação, o que mostra a presença de moléculas de solvente nos materiais. A segunda etapa corresponde à perda de massa mais significativa, devido à ocorrência de degradação da cadeia polissacarídea das amostras e, em particular, da ligação amina, que requer a energia de ativação mais baixa. Para esta última perda, obtiveram-se valores de temperatura de degradação de 292 °C (quitosano) e 282 °C (Qt-SA-1 a 4). A ligeira diminuição da estabilidade térmica dos polímeros derivados do quitosano pode ser justificada pela diminuição das interações intermoleculares entre as cadeias de polissacarídeo devido à presença dos anéis aromáticos provenientes da etapa de modificação.

Constatou-se ainda que a percentagem de perda de massa do último evento de degradação é inferior nos polímeros sintetizados e, adicionalmente, foi possível verificar que a etapa de modificação conduziu ao aparecimento de uma pequena perda de massa a

cerca de 400 °C para os derivados de quitosano, sugerindo que ocorreram alterações na fração substituída do biopolímero a temperaturas mais elevadas.

Fazendo uma análise conjunta dos estudos de FTIR-ATR e de ¹H-RMN pode-se comprovar a ocorrência da síntese dos polímeros desejados, sendo também possível observar que, apesar de haver diferenças entre os valores de DM e DR entre os diferentes polímeros, não existem alterações significativas nos espectros de FTIR-ATR e TG dos mesmos. Já no caso do ¹H-RMN as alterações que se observam são de caráter quantitativo e não qualitativo.

Capítulo 3: Ensaios de Adsorção de Metais Pesados e Outros Poluentes

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos nos ensaios de adsorção onde os adsorvatos em teste foram os metais pesados cobre (II), níquel (II), cádmio (II) e chumbo (II), bem como outros poluentes modelo (i.e., corantes), para os quais foram realizadas experiências preliminares. Foi estudado em pormenor o comportamento dos polímeros (quitosano modificado e não modificado) na remoção de Cu(II) de soluções aquosas (Secção 3.1) e a sua seletividade para a adsorção de cobre (II) em detrimento de outros metais na presença de uma água constituída por uma mistura dos quatro iões metálicos referidos (descrito na Secção 3.2). Os ensaios preliminares referentes à remoção de outros poluentes encontram-se descritos na Secção 3.3.

3.1. Ensaios de Adsorção de Cu (II)

Para quantificar a concentração de Cu(II) em solução aquosa e, conseqüentemente, a extensão do fenômeno de adsorção, foi inicialmente realizada uma curva de calibração para o íon Cu(II) (Figura 3.1) e os seus parâmetros estatísticos (declive da reta de ajuste, e limites de detecção e quantificação) encontram-se sumariados na Tabela 3.1. Para o comprimento de onda de absorção de 325 nm, a curva de calibração obtida apresenta um ajuste linear até à concentração máxima de 30,00 mg L⁻¹, apresentando um coeficiente de determinação de 0,9997.

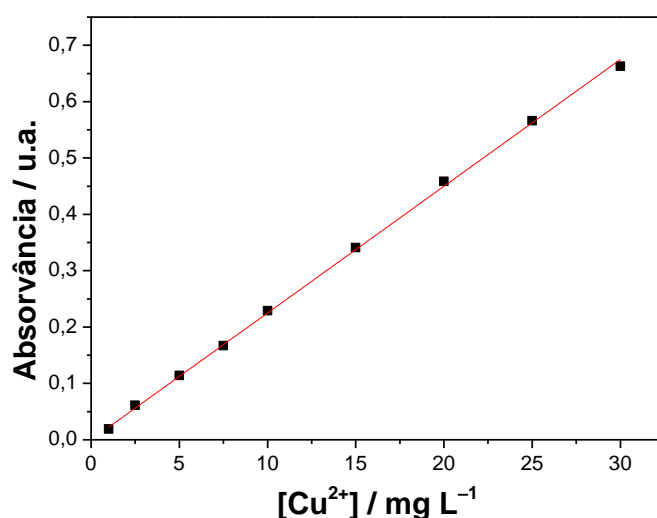


Figura 3.1. Curva de calibração para o íon metálico Cu (II).

Tabela 3.1. Parâmetros estatísticos da curva de calibração para o Cu (II).

| λ / nm | b_1 / L mg ⁻¹ | R^2 | LOD / mg L ⁻¹ | LOQ / mg L ⁻¹ | Gama analítica / mg L ⁻¹ |
|-------------------|-------------------------------|--------|-----------------------------|-----------------------------|--|
| 325 | 0,0225 (0,0001) | 0,9997 | 0,04 | 1,00 | 1,00 – 30,0 |

De seguida estão apresentados os resultados para os ensaios de adsorção de Cu (II) pelos polímeros sintetizados e a discussão dos mesmos.

3.1.1. Ensaios de Preliminares de Adsorção de Cu(II)

Os ensaios preliminares de adsorção de Cu(II) tiveram o intuito de determinar qual a estratégia de síntese (Secção 2.1) que culmina num derivado do quitosano com melhor desempenho para a remoção do ião metálico de amostras aquosas. Estas experiências foram realizadas utilizando uma solução de acetato de cobre com uma concentração inicial de 100 mg L^{-1} a $\text{pH} = 4$ e uma $R_{S/L} = 2,0 \text{ mg mL}^{-1}$. Os resultados encontram-se descritos na Figura 3.2.

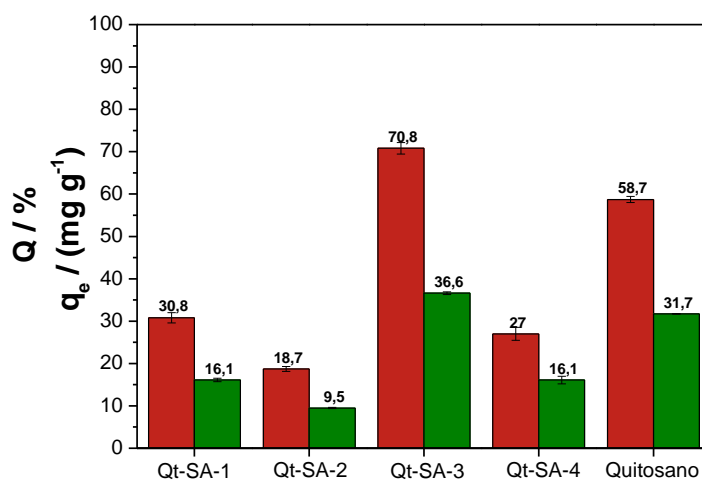


Figura 3.2. Gráfico comparativo das eficiências de remoção (Q – identificado a vermelho) e da capacidade de adsorção (q_e – identificado a verde) de Cu (II) após 24 h de agitação com os diferentes polímeros Qt-SA comparadas com o quitosano não modificado, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

De acordo com a Figura 3.2, o Qt-SA-3 apresentou uma eficiência de remoção de Cu(II) de 71 %, destacando-se dos restantes polímeros sintetizados e até mesmo do quitosano não modificado, com o qual se obteve a segunda maior percentagem de remoção, 59 %. Devido a estes resultados, o Qt-SA-3 foi selecionado para os ensaios de adsorção posteriores.

Aquando da realização dos ensaios preliminares, foi ainda observado que o polímero Qt-SA-4, apesar da sua percentagem de modificação mais elevada e maior número de grupos funcionais na estrutura, apresentou uma menor capacidade de adsorção de Cu(II) que o Qt-SA-3, o que contraria a conceção teórica prévia. A explicação para este acontecimento deve-se ao facto de que quando se coloca o Qt-SA-4 em contacto com

uma solução aquosa, uma porção deste permanece à superfície da água (ao contrário do que sucede com os restantes polímeros), o que irá diminuir o contacto entre os locais de adsorção no polímero e os iões Cu(II) em solução e, conseqüentemente, a quantidade de iões metálicos adsorvidos. Por sua vez, a permanência de uma fração do polímero Qt-SA-4 à superfície pode ser justificada pelo seu maior grau de substituição, que aumentará o teor em grupos aromáticos entre cadeias, diminuindo, como consequência, a compactação das cadeias do quitosano e a densidade geral do polímero.

3.1.2. Otimização das Condições de Adsorção de Cu(II)

Tendo em vista a maximização da extensão do processo de adsorção, foi primeiramente necessário determinar as condições ideais para a remoção de Cu(II) por parte de Qt-SA-3, tendo sido realizado, em paralelo, uma análise comparativa utilizando o quitosano não modificado. Inicialmente foram feitos ensaios para determinar qual o valor de razão sólido-líquido ($R_{S/L}$) ideal em termos de desempenho de sorção. Para tal, partiu-se de uma solução de acetato de cobre (II) de concentração inicial 100 mg L^{-1} a pH 4 e variou-se a $R_{S/L}$ entre 1,0 e 4,0 mg mL^{-1} . Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 3.3.

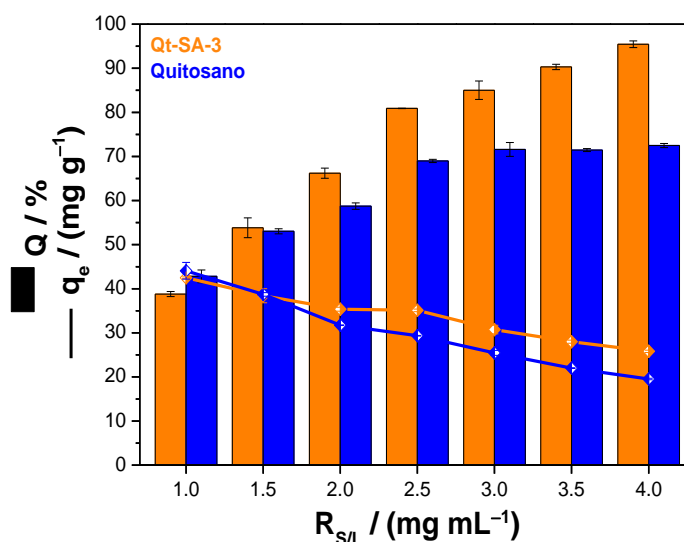


Figura 3.3. Eficiência de sorção (Q , %) e a quantidade de Cu (II) adsorvido por grama de adsorvente (q_e , mg g^{-1}) em função da razão sólido-líquido ($R_{S/L}$, mg mL^{-1}), a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Da análise da Figura 3.3 podemos observar uma tendência crescente na eficiência de adsorção em função da $R_{S/L}$ utilizando o Qt-SA-3, enquanto com o quitosano como adsorvente a percentagem de adsorção se manteve constante para $R_{S/L} > 2,5 \text{ mg mL}^{-1}$. Este efeito pode ser explicado pelo facto do Qt-SA-3 adquirir uma morfologia semelhante a um gel, sofrendo intumescência em água, ao contrário do quitosano, que mantém a sua superfície, porosidade, e dispersividade em água, e, conseqüentemente, a quantidade de iões Cu(II) adsorvidos com o aumento da massa de polímero.⁶³

Para além do perfil anteriormente descrito para as eficiências de adsorção, é também possível observar uma redução na capacidade de adsorção quer do polímero Qt-SA-3 quer do quitosano não modificado com o aumento de $R_{S/L}$ (ou seja, com maior massa de polímero), o que é esperado de acordo com a Equação 1 (apresentada na Secção 1.4, Capítulo 1). Por conseguinte, a partir da relação entre Q e q_e , verificou-se que o valor de $R_{S/L} = 2,5 \text{ mg mL}^{-1}$ seria a escolha mais correta para futuros ensaios de adsorção.

Um outro parâmetro a otimizar é o valor de pH a utilizar para a realização dos ensaios de adsorção. Este fator é importante, uma vez que o ião Cu, por se tratar de um ião metálico, sofre hidrólise, apresentando-se sob a forma de diferentes espécies consoante o pH da solução, como resultado do seu equilíbrio de especiação química. Desta forma, para valores de pH inferiores a 5, o cobre encontra-se principalmente presente na forma de iões Cu(II), solúveis em água e, por sua vez, à medida que o pH da solução aumenta, a solubilidade do cobre em solução aquosa vai diminuindo devido à formação de espécies $\text{Cu}(\text{OH})^+$ a $\text{pH} > 5$ e, principalmente, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ a $\text{pH} > 6,5$, que irá precipitar, por se tratar de um sal pouco solúvel em água. Por esta razão, não se realizaram estudos a $\text{pH} > 6$, uma vez que, nessas condições, o fenómeno de precipitação de hidróxido de cobre iria competir com o processo de adsorção para a remoção do cobre de amostras aquosas.⁶⁴⁻⁶⁶ Assim, na Figura 3.4 encontra-se representada a eficiência de adsorção de Cu(II) pelo Qt-SA-3 e quitosano em função do pH, tendo-se variado o pH inicial das soluções entre 3 e 6. Todas as experiências foram realizadas partindo de uma solução de acetato de cobre (II) com uma concentração inicial de 100 mg L^{-1} e utilizando uma $R_{S/L}$ de $2,5 \text{ mg mL}^{-1}$.

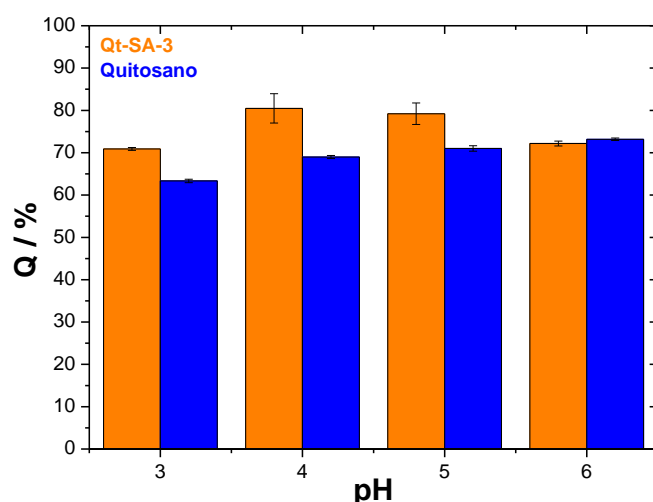


Figura 3.4. Comparação do efeito do pH na adsorção de cobre pelo Qt-SA-3 e quitosano, partindo de uma solução inicial de 100 mg L^{-1} utilizando uma R_{SL} de $2,5 \text{ mg mL}^{-1}$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Pela análise da Figura 3.4, é possível observar que para $\text{pH} = 3 - 5$ se obtiveram eficiências de adsorção mais elevadas utilizando o Qt-SA-3 quando comparadas às registradas com o quitosano puro (70 % vs. 63 % a $\text{pH} = 3$; 80 % vs. 69 % a $\text{pH} = 4$; e 79 % vs. 71 % a $\text{pH} = 5$, para o Qt-SA-3 e o quitosano, respectivamente). Por outro lado, a $\text{pH} = 6$, foram obtidas, eficiências de remoção semelhantes com ambos os polímeros (72 % vs. 73 %, respectivamente).

Uma vez que entre $\text{pH} = 3$ e 6, não se registaram alterações significativas na capacidade de adsorção com o quitosano não modificado e os melhores resultados com o Qt-SA-3 foram obtidos a pH inicial de 4, este último valor de pH mencionado foi escolhido para os estudos posteriores de avaliação do mecanismo de adsorção de cobre.

Partindo das condições anteriormente otimizadas ($R_{SL} = 2,5 \text{ mg mL}^{-1}$ e $\text{pH} = 4$), foram realizados ensaios para estudar o efeito da concentração inicial no desempenho de adsorção dos polímeros. Os resultados obtidos, que relacionam a eficiência de adsorção (Q , %) com a concentração inicial de Cu(II) (C_0) podem ser observados na Figura 3.5.

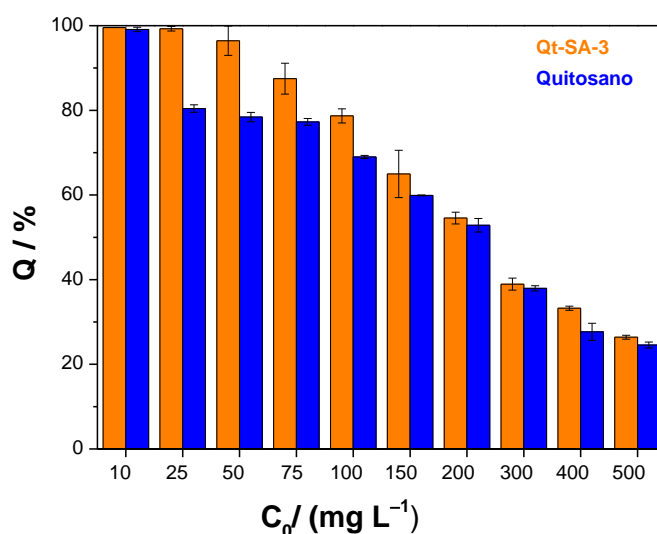


Figura 3.5. Efeito da concentração inicial de Cu (II) na eficiência de adsorção do cobre, a 25 °C, por Qt-SA-3 e quitosano.

Os ensaios de adsorção foram realizados para ambos os polímeros, com concentrações iniciais de Cu(II) que variam entre 10 e 500 mg L⁻¹, tendo-se concluído que o Qt-SA-3 tende a ser mais eficiente na remoção de Cu(II), especialmente em concentrações mais baixas. Além disso, a diminuição da eficiência de remoção à medida que o teor de cobre aumenta está associada à saturação de sítios ativos (i.e., grupos amina e hidroxilo) na superfície de ambos os adsorventes em teste.

Com a informação experimental obtida neste último ensaio, é possível representar as isotérmicas de adsorção de Cu(II) para os dois polímeros (Figura 3.6) e, por sua vez, utilizar diferentes modelos de isotérmicas (como as equações de Langmuir e de Langmuir-Freundlich) a fim de determinar aquele que melhor relaciona as capacidades de adsorção em função da concentração de equilíbrio.

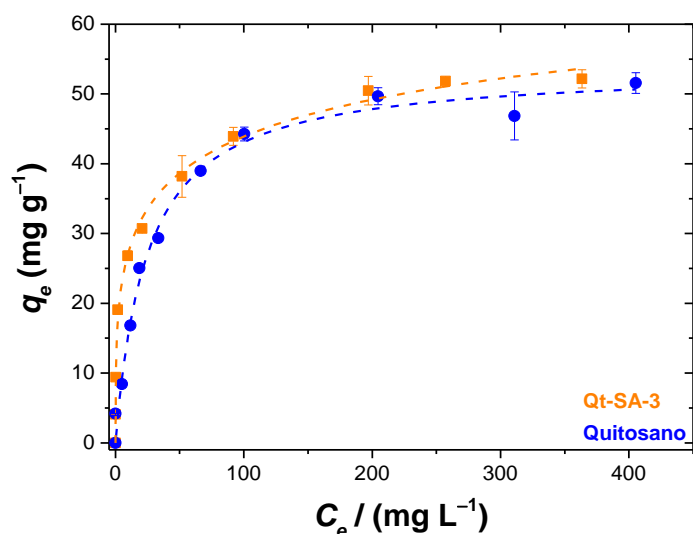


Figura 3.6. Isotérmicas de adsorção de Cu(II), a 25 °C, por parte de Qt-SA-3 e quitosano. As linhas tracejadas representam o ajuste de diferentes modelos aos dados experimentais: equações de Langmuir (quitosano) e de Langmuir-Freundlich (Qt-SA-3).

A partir dos resultados da Figura 3.6 e dos parâmetros de ajuste obtidos para os modelos aplicados (Tabela 3.2), é possível concluir que a isotérmica de Langmuir-Freundlich é aquela que melhor descreve os dados de equilíbrio obtidos usando Qt-SA-3, sugerindo a ocorrência de uma reação de quelação. Por sua vez, a adsorção de Cu(II) pelo quitosano seguiu o modelo de Langmuir, indicando um mecanismo de adsorção de Cu(II) em monocamada, no qual se pressupõe que cada local ativo na superfície do polímero só pode ser ocupado por uma espécie metálica e, como tal, quando todos os grupos reativos apresentam íons Cu(II) ligados é atingido um limite, designado de capacidade máxima de adsorção do material, o que o torna incapaz de adsorver maior quantidade de íons metálicos^{67,68}

Tabela 3.2. Parâmetros de ajuste de diferentes modelos de isotérmicas para adsorção de Cu(II) pelo Qt-SA-3 e quitosano.

| Modelo | Parâmetros | Qt-SA-3 | Quitosano |
|---|--|--------------------|------------------|
| Langmuir $q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$ | $q_m / \text{mg g}^{-1}$ | 50 (3) | 54 (2) |
| | $K_L / \text{L mg}^{-1}$ | 0,12 (0,05) | 0,041 (0,005) |
| | R^2 | 0,9031 | 0,9866 |
| | AIC | 18,3 | 9,6 |
| Langmuir-Freundlich $q_e = \frac{q_m (K_{LF} C_e)^b}{1 + (K_{LF} C_e)^b}$ | $q_m / \text{mg g}^{-1}$ | 89 (14) | 53 (3) |
| | $K_{LF} /$ $(\text{L mg}^{-1})^{1/b}$ | 0,0094 (0,0088) | 0,042 (0,006) |
| | b | 0,39 (0,04) | 1,0 (0,1) |
| | R^2 | 0,9963 | 0,9900 |
| | AIC | 7,1 | 11,7 |

Adicionalmente, da análise da Figura 3.6, podemos verificar a maior tendência do Qt-SA-3 para adsorver iões cobre (II), em comparação com o quitosano e, por este motivo, a capacidade máxima de adsorção de Cu(II) com Qt-SA-3 é superior à observada para o quitosano.

O passo lógico seguinte na análise da adsorção de Cu(II) pelos polímeros foi a realização de estudos de cinética. Para tal, foi utilizada uma solução de acetato de cobre (II) de concentração 100 mg L^{-1} a pH 4 e uma $R_{S/L}$ de $2,5 \text{ mg mL}^{-1}$, e procedeu-se à quantificação do ião metálico sorvido em função do tempo de contacto da solução de Cu(II) com os polímeros. Pela análise das cinéticas de adsorção de Cu(II) (Figura 3.7) é possível concluir acerca de um processo de adsorção bastante rápido nos primeiros minutos, seguido de uma estabilização na capacidade de adsorção após 480 minutos, quando o patamar de equilíbrio se começa a formar.

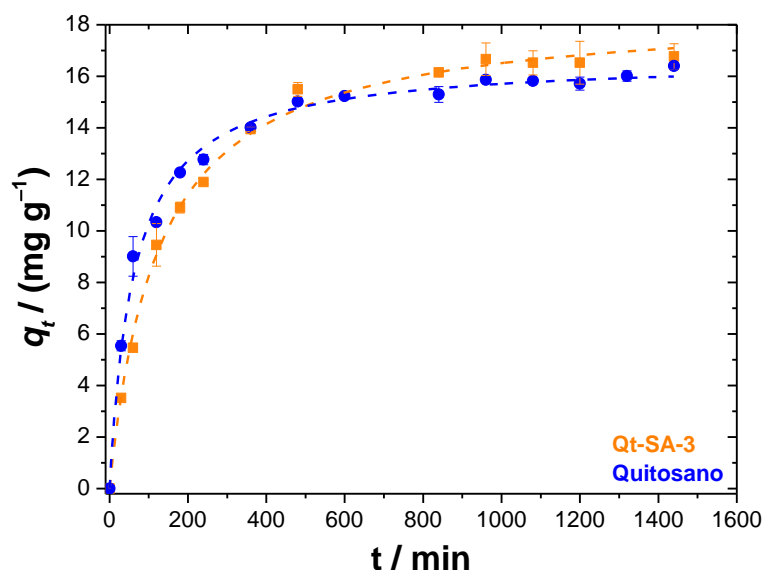


Figura 3.7. Cinética de adsorção de Cu(II), a 25 °C, por Qt-SA-3 e quitosano, a partir de uma solução de Cu(II) de 100 mg L⁻¹, a 25 °C. As linhas tracejadas representam o ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem aos dados experimentais.

O perfil cinético para a adsorção de Cu(II) por parte dos dois polímeros mostrou-se relativamente semelhante, e, mais uma vez, foi observada a maior capacidade do Qt-SA-3 para adsorver Cu(II). No entanto, o Qt-SA-3 apresenta uma cinética de remoção mais lenta que o quitosano nos momentos iniciais.

Para melhor compreender os dados experimentais de cinética, foram aplicados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem. Estes modelos apresentam a vantagem de não serem dependentes das condições iniciais e fronteira, que caracterizam as experiências. Como demonstrado pelos dados apresentados na Tabela 3.3, a melhor representação dos resultados surgiu com o modelo de pseudo-segunda ordem, uma vez que os valores de *AIC* se apresentaram menores em comparação com os obtidos com o outro modelo cinético avaliado. De acordo com a cinética de pseudo-segunda ordem, a quimissorção aparenta ser a etapa determinante do processo de adsorção de Cu(II) nos polímeros, podendo ser explicada pela formação, nos sistemas em estudo, de ligações de coordenação metal-ligante.⁶⁹

Tabela 3.3. Parâmetros de ajuste de diferentes modelos de cinética para adsorção de Cu(II) pelo Qt-SA-3 e quitosano.

| Modelo | Parâmetros | Qt-SA-3 | Quitosano |
|--|---|-------------------|-------------------|
| Pseudo-primeira Ordem $q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$ | $q_e / (\text{mg g}^{-1})$ | 16,4 (0,2) | 15,4 (0,3) |
| | $k_1 / (\text{min}^{-1})$ | 0,0062 (0,0003) | 0,011 (0,001) |
| | R^2 | 0,9927 | 0,9602 |
| | AIC | -4,6 | 2,2 |
| Pseudo-segunda Ordem $q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$ | $q_e / (\text{mg g}^{-1})$ | 18,6 (0,2) | 16,7 (0,2) |
| | $k_2 / (\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1})$ | 0,00043 (0,00003) | 0,00096 (0,00007) |
| | R^2 | 0,9963 | 0,9942 |
| | AIC | -8,6 | -9,9 |

O efeito da adsorção de Cu(II) na morfologia da superfície dos adsorventes foi estudado recorrendo à análise por SEM. Os resultados encontram-se apresentados de seguida, sendo possível observar diferenças nas micrografias dos polímeros antes (Figura 3.8 (A) e (B)) e após (Figura 3.8 (C) e (D)) a adsorção de cobre (II) de uma solução de 100 mg L⁻¹.

Analisando a Figura 3.8, pode observar-se que antes da adsorção de Cu(II), tanto o Qt-SA-3 como o quitosano exibem uma estrutura granular. Consequentemente, após a adsorção de Cu(II) a partir de uma solução de 100 mg L⁻¹ a pH 4, o polímero Qt-SA-3 mostra uma estrutura mais contínua em comparação com quitosano e a morfologia de ambos difere da dos polímeros granulares iniciais, possivelmente devido ao facto dos iões de cobre formarem uma ponte entre as cadeias poliméricas por meio de reações de coordenação, o que está de acordo com a discussão anterior.

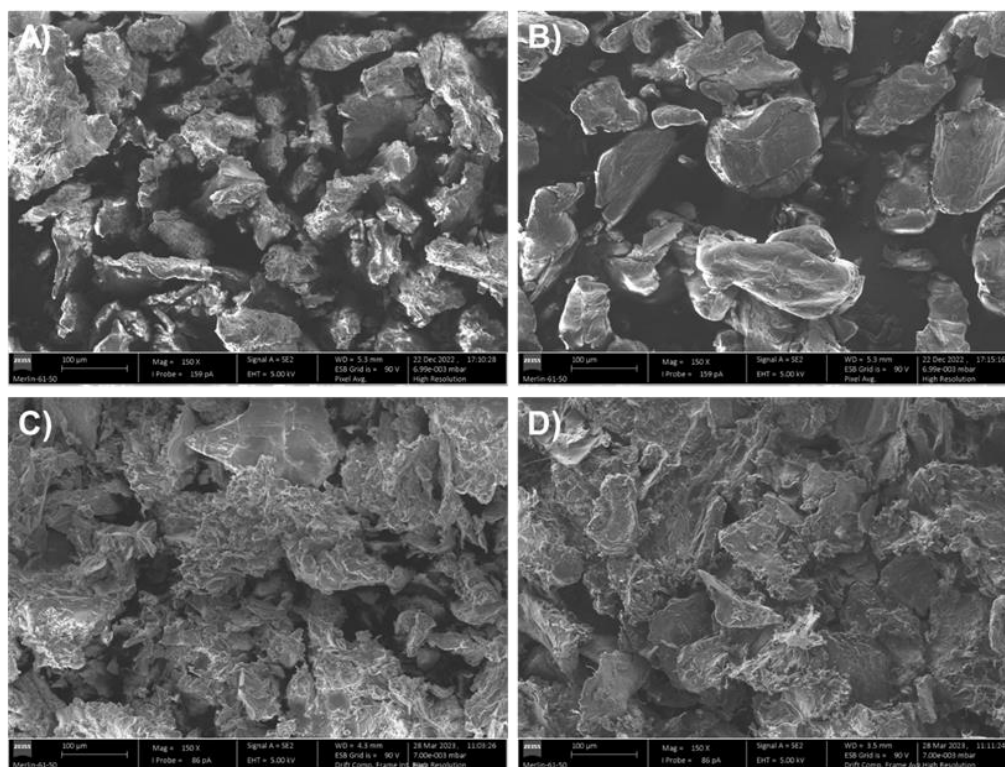


Figura 3.8. Imagens obtidas por SEM de (A) Qt-SA-3, (B) quitosano, (C) Qt-SA-3 após a adsorção de Cu(II) e (D) quitosano após a adsorção de Cu(II). Ampliação 150×.

Foi também realizada uma caracterização química dos polímeros resultantes da adsorção de Cu(II) por EDS. A técnica de EDS consiste em fazer incidir um feixe de elétrons na amostra com energia capaz de promover a ejeção de um elétron de uma camada eletrônica interna, levando à formação de uma lacuna na estrutura eletrônica de um átomo. Consequentemente, esse espaço livre é ocupado por um elétron proveniente de uma camada mais externa, ocorrendo a libertação de energia na forma de raios X, devido a essa transição eletrônica. A partir da quantificação da energia que é libertada pode concluir-se acerca da composição química do material sólido, dado cada elemento possuir uma estrutura atômica única, apresentando consequentemente um conjunto de picos característicos no espectro de emissão de raios X. Por sua vez, a intensidade de cada sinal estará relacionada com o número de átomos de cada elemento químico.⁷⁰

Pela análise do mapeamento de Qt-SA-3 (Figura 3.9) e do quitosano (Figura 3.10) por EDS é possível observar a dispersão homogênea não só dos elementos constituintes dos polímeros (carbono, oxigénio e azoto) mas também do Cu(II) adsorvido por toda a

superfície de ambos os polímeros. A percentagem em peso (Wt %) de cobre de cerca de 3 % observada nos espectros de EDS é mais uma prova da eficácia do processo de adsorção. Por sua vez, os espectros de EDS realizados para os polímeros recuperados após a realização dos ensaios de seletividade com os restantes iões metálicos (descritos na Secção 3.2 deste Capítulo) mostram a maior seletividade para a adsorção de Cu(II), visto que esta foi quase sempre a única espécie metálica observada nos diferentes locais das superfícies do quitosano e do polímero após 24 h de adsorção. Contudo, em algumas regiões foi também possível observar a presença de níquel em quantidades negligenciáveis, o que confirma novamente as tendências verificadas na Figura 3.9 (o teor residual indicado como flúor poderá corresponder a níquel adsorvido). Em nenhuma circunstância foram observados picos correspondentes ao cádmio e ao chumbo.

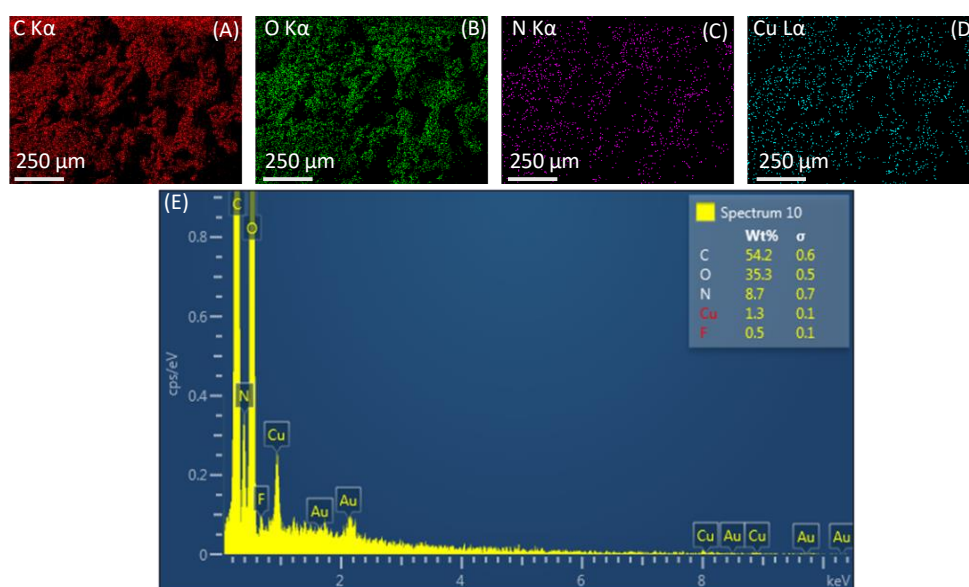


Figura 3.9. Distribuições de Carbono, Oxigénio, Azoto e Cobre (A-D), respetivamente, obtidas a partir do mapeamento do polímero por espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS). (E) Espectro de EDS mostrando os componentes maioritários do Qt-SA-3 mantido em solução aquosa com a mistura dos acetatos dos diferentes metais pesados em estudo.

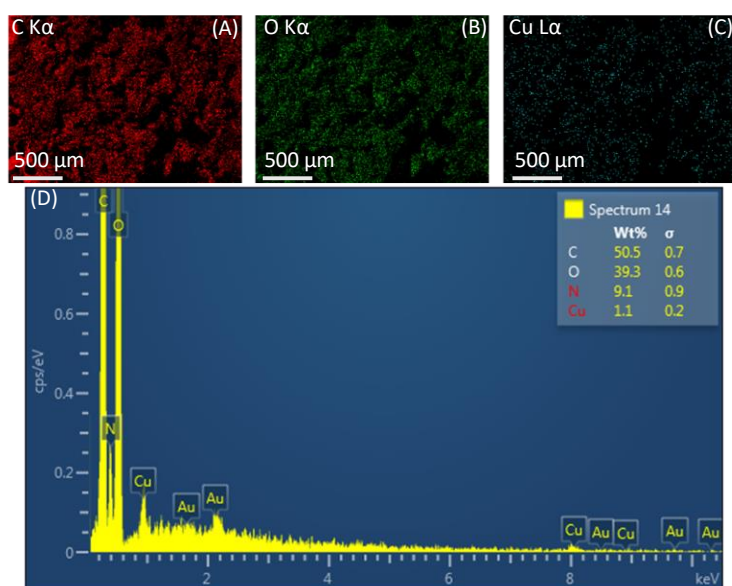


Figura 3.10. Distribuições de Carbono, Oxigênio e Cobre (A-C), respectivamente obtidas a partir do mapeamento do polímero por espectroscopia de Raios X por energia dispersiva (EDS). (D) Espectro de EDS mostrando os componentes maioritários do quitosano mantido em solução aquosa com a mistura dos acetatos dos diferentes metais pesados em estudo.

3.1.3. Efeito do Anião

A presença de diferentes aniões em solução pode ser um parâmetro adicional com interferência na capacidade de adsorção de cobre (II). Este possível efeito é, geralmente, negligenciado na bibliografia e, por essa razão, achamos pertinente estudá-lo. Neste sentido, foram feitos ensaios de adsorção com soluções de Cu(II) preparadas utilizando diferentes sais do ião metálico, nomeadamente sulfato de cobre (II), acetato de cobre (II), nitrato de cobre (II) e perclorato de cobre (II). A Figura 3.11 mostra as eficiências de adsorção de Cu(II) obtidas usando o Qt-SA-3 e o quitosano, partindo de soluções de concentração inicial de Cu(II) de 100 mg L^{-1} a pH 4, mas preparadas com cada um dos quatro sais em análise.

Através da observação da Figura 3.11, é possível constatar que o polímero desenvolvido no âmbito desta dissertação apresenta maior capacidade de adsorção de Cu(II) do que o quitosano não modificado apenas partindo do sal de acetato de cobre (II). Nas restantes situações, a presença dos aniões perclorato, sulfato ou nitrato em solução afeta negativamente a adsorção de Cu(II) por parte de Qt-SA-3. Por sua vez, para o caso do quitosano, a maior eficiência de adsorção de Cu(II) surge quando se utiliza sulfato de cobre como sal de partida, não tendo sido observada uma diferença apreciável nas percentagens de remoção de Cu(II) partindo de perclorato, nitrato ou acetato de cobre (II).

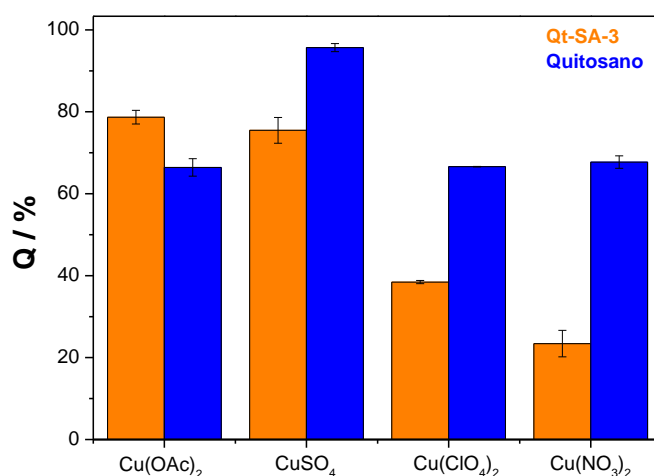


Figura 3.11. Ensaios para análise do efeito dos aniões acetato (OAc), sulfato (SO₄²⁻), perclorato (ClO₄) e nitrato (NO₃²⁻), com uma concentração inicial de 100 mg L⁻¹, pH 4 a 25 °C e incubadas durante 24 h.

A variação nas eficiências de adsorção na presença de diferentes aniões, provenientes da utilização de sais de cobre distintos, levou à realização de testes de adsorção dos aniões utilizados (e.g., acetato, sulfato e nitrato), de modo a avaliar a ocorrência de competição entre os aniões e o Cu(II) pelos locais ativos nos polímeros.

Uma vez que o ião acetato é o contra ião de um ácido fraco, este apresenta algum carácter básico. Assim, foi possível realizar a sua quantificação por meio de uma titulação ácido-base. Para efetuar esta análise foi preparada uma solução de acetato de sódio (NaCH_3COO) com uma concentração teórica inicial de 200 mg L^{-1} , a qual foi colocada em contacto quer com o polímero Qt-SA-3 quer com o quitosano, numa $R_{S/L}$ de $2,5 \text{ mg mL}^{-1}$ durante 24 h. A solução de partida e as soluções pós-adsorção remanescentes foram tituladas com uma solução de HCl 1 M, encontrando-se os resultados da titulação representados na Figura 3.12.

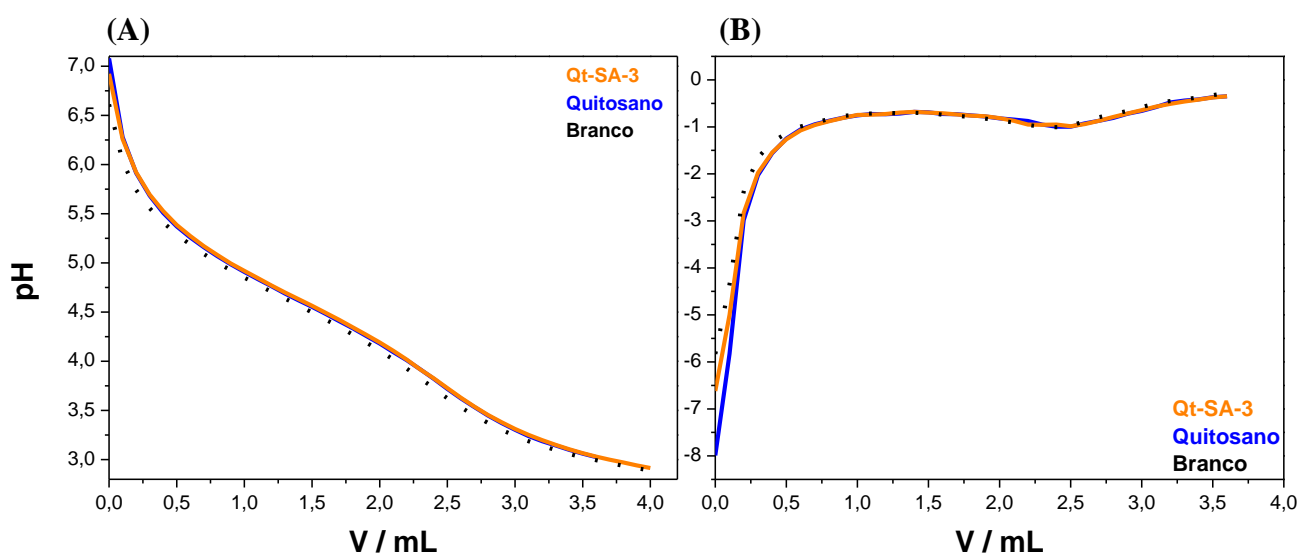


Figura 3.12. Ensaios de quantificação do anião acetato de uma solução de acetato de sódio de 200 mg L^{-1} (branco) e das soluções remanescentes após agitação com Qt-SA-3 (linha laranja) e quitosano (linha azul) durante 24 h, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ por meio de titulações com uma solução de HCl 1 M. **(A)** Gráfico correspondente às titulações ácido-base das soluções; **(B)** gráfico da primeira derivada das curvas de titulação.

Os gráficos apresentados anteriormente mostram que os pontos de equivalência das três titulações ácido-base efetuadas foram atingidos após a adição de um mesmo volume de HCl (2,3 mL), concluindo-se assim que não ocorreu interação entre os polímeros e o anião acetato, uma vez que a quantidade deste ião na solução branco e nas soluções pós-adsorção se apresentou idêntica e experimentalmente igual a 182 mg L^{-1} .

Para avaliar a interação dos materiais com o ião sulfato recorreu-se à técnica de turbidimetria, na qual se utilizou BaCl_2 que, por reação com o anião SO_4^{2-} , dá origem a um precipitado branco (BaSO_4). A turbidez resultante foi medida experimentalmente com recurso a espectroscopia no UV-Vis ao comprimento de onda de 490 nm, mostrando-se

que é diretamente proporcional à quantidade de precipitado formado (Figura 3.13). A equação geral que descreve a reação de precipitação ocorrida pode ser observada de seguida (Equação 13).⁷¹



Assim, procedeu-se à determinação da quantidade de anião SO_4^{2-} adsorvida por medição da turbidez. Para fazer esta medição, foi preparada uma solução de 200 mg L^{-1} de Na_2SO_4 a qual foi incubada com os dois polímeros em análise (Qt-SA-3 e quitosano) numa $R_{S/L}$ de $2,5 \text{ mg mL}^{-1}$, durante 24 h. Passado este tempo, as soluções resultantes e a solução branco de partida foram diluídas para ter uma concentração final de 30 mg L^{-1} , tendo-se adicionado uma quantidade de $300 \mu\text{L}$ de uma solução de $BaCl_2$ de concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, para promover a formação do precipitado branco, antes de se perfazer o volume do balão volumétrico de 5 mL até ao traço de referência.

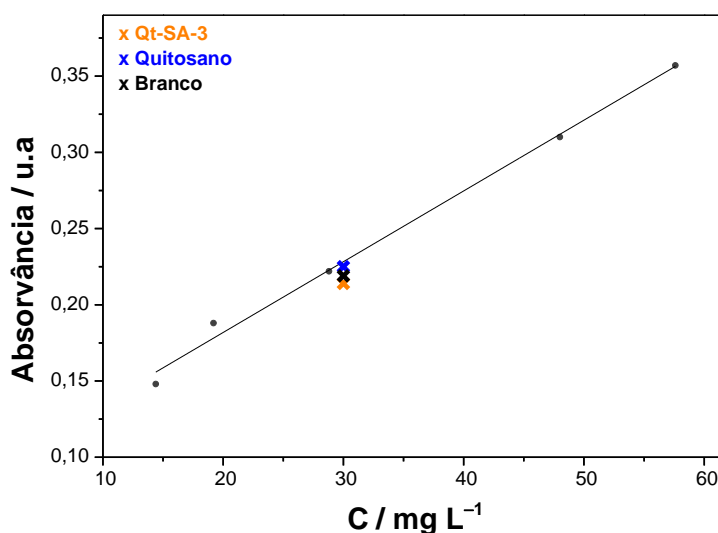


Figura 3.13. Curva de calibração para a determinação da concentração de iões SO_4^{2-} , obtida por leituras de turbidimetria resultante da formação do precipitado de $BaSO_4$ recorrendo a espectroscopia no UV-Vis a 490 nm.

No caso da avaliação da interação entre os materiais e o anião nitrato, tanto o polímero sintetizado Qt-SA-3 como o quitosano foram incubados durante 24 horas e utilizando uma $R_{S/L}$ de $2,5 \text{ mg mL}^{-1}$ numa solução de nitrato de sódio (NaNO_3) de concentração 200 mg L^{-1} , previamente acidificada com uma solução de HCl 1 mol L^{-1} . Decorrido o período de agitação, as soluções foram filtradas e medidas diretamente por espectroscopia no UV-Vis, uma vez que o anião nitrato apresenta uma banda de absorção na região do UV a 205 nm . Os espectros obtidos para as soluções resultantes após o contacto com o Qt-SA-3 e o quitosano e para a solução branco encontram-se representados na Figura 3.14.⁷²

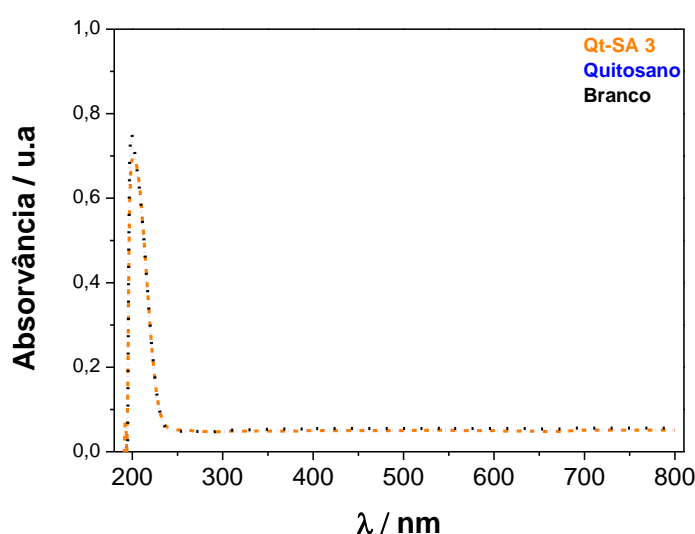


Figura 3.14. Espectros de absorção de uma solução de NaNO_3 a 200 ppm (branco, linha preto) e das soluções resultantes após a agitação da solução de partida (branco) com o Qt-SA-3 (linha laranja) e quitosano (linha azul) numa $R_{S/L}$ de $2,5 \text{ mg mL}^{-1}$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Pela comparação do espectro da solução branco de partida com os espectros de absorção efetuados para as soluções após o contacto com os dois polímeros, verifica-se que não existem alterações espectrais significativas entre $200 - 800 \text{ nm}$, incluindo nos valores de absorvância medidos ao máximo de absorvância a 205 nm (iguais a $0,70$, $0,73$ e $0,75$ para o Qt-SA-3, quitosano e amostra de branco, respetivamente). Deste modo, como a absorvância é diretamente proporcional à concentração do ião nitrato (segundo a Lei de Beer-Lambert), é possível concluir que a concentração de NO_3^- permanece praticamente constante nas três amostras, pelo que nem o polímero nem o quitosano interagem com o ião nitrato.

Em geral, foi observado que o Qt-SA-3 e o quitosano interagem fracamente com os aniões dos diferentes sais metálicos utilizados, pelo que o efeito do anião na adsorção de Cu(II) não se deverá à ocupação dos locais ativos dos polímeros por parte dos aniões. Desta forma, as menores capacidades de adsorção de Cu(II) por parte do polímero Qt-SA-3 partindo de soluções de sulfato de cobre (II), perclorato de cobre e, particularmente, de nitrato de cobre (II) dever-se-ão a outro tipo de influência negativa da presença do anião em solução que não foi possível identificar, e que será alvo de estudo no futuro. Relativamente à quantificação do anião ClO_4^- e à sua interação com os materiais, esta não foi efetuada inequivocamente, embora se tenham realizados diversos testes para a sua determinação.

Na sequência dos resultados apresentados acima, foi efetuado um ensaio mais aprofundado de adsorção de cobre (II) utilizando os restantes sais de cobre. Nas próximas subsecções estão apresentados os resultados para os ensaios de remoção de Cu(II) partindo dos sais sulfato, perclorato e nitrato de cobre (II) e utilizando as condições de reação previamente otimizadas nos ensaios efetuados com acetato de cobre (II) (i.e., $R_{S/L} = 2,5$ e $\text{pH} = 4$).

3.1.3.1 Sulfato de Cobre (II)

À semelhança do efetuado para o acetato de cobre, os estudos envolvendo o sal CuSO_4 foram iniciados determinando as eficiências de remoção de cobre em função da concentração inicial do ião metálico (entre 10 e 500 mg L^{-1}). Os resultados estão apresentados na Figura 3.16.

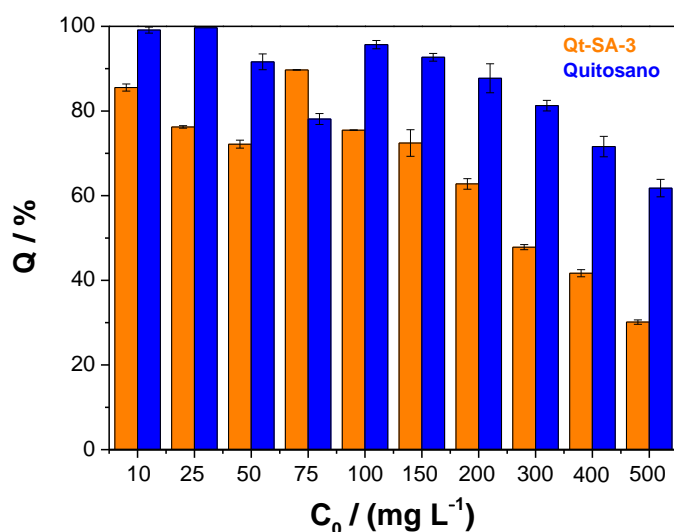


Figura 3.15. Eficiência de remoção de cobre (II) na gama de concentrações de 10 a 500 mg L^{-1} . As soluções foram preparadas partindo de sulfato de cobre (II) e os ensaios de adsorção foram realizados com uma razão sólido-líquido de 2,5, a $\text{pH} = 4$, 25°C e durante um período de agitação de 24h.

Da análise da Figura 3.15, observa-se que, de forma geral, o quitosano remove mais eficientemente o Cu(II) das soluções aquosas de sulfato de cobre a diferentes concentrações iniciais em Cu(II) , com exceção da concentração inicial de 75 mg L^{-1} , para a qual o Qt-SA-3 se destaca por remover 89,7 % do Cu(II) em comparação com os 78,1 % de Cu(II) removido utilizando o quitosano não modificado. Com os resultados experimentais obtidos nestes ensaios de adsorção em função da concentração foi possível avaliar também as isotérmicas de adsorção e proceder à identificação do modelo que melhor se ajusta aos pontos. A representação das isotérmicas de adsorção e do ajuste que melhor descreve cada conjunto de dados encontra-se na Figura 3.16 e os parâmetros estatísticos associado às equações em teste (modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich) estão sumariados na Tabela 3.4.

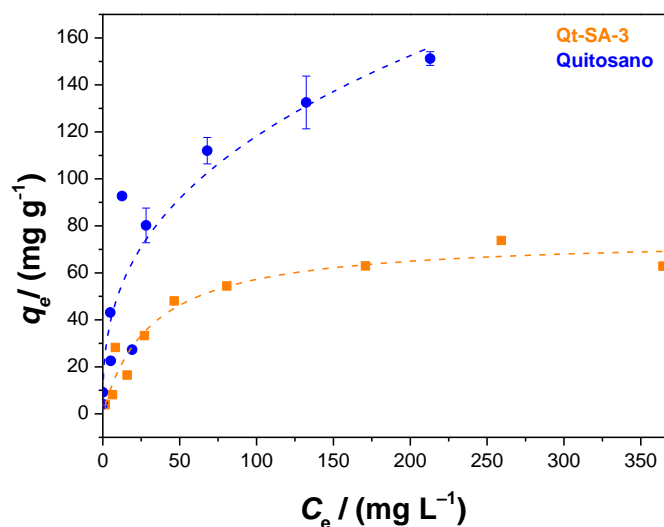


Figura 3.16. Isotérmicas de adsorção de Cu(II) por Qt-SA-3 e quitosano obtidas a 25 °C, partindo de soluções preparadas a partir de sulfato de cobre (II). As linhas tracejadas representam o ajuste de diferentes modelos aos dados experimentais: equações de Freundlich (quitosano) e de Langmuir (Qt-SA-3).

Tabela 3.4. Parâmetros de ajuste de diferentes modelos de isotérmicas para adsorção de Cu(II) pelo Qt-SA-3 e quitosano, partindo de soluções de Cu(II) preparadas usando sulfato de cobre (II).

| Modelo | Parâmetros | Qt-SA-3 | Quitosano |
|---|--|---------------|--------------|
| Langmuir $q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$ | $q_m / \text{mg g}^{-1}$ | 75 (6) | 160 (23) |
| | $K_L / \text{L mg}^{-1}$ | 0,032 (0,008) | 0,04 (0,02) |
| | R^2 | 0,9273 | 0,8327 |
| | AIC | 19,5 | 29,8 |
| Freundlich $q_e = K_F C_e^{1/n_F}$ | $K_F / (\text{mg}^{1-1/n_F} \text{L}^{1/n_F})$ | 11 (3) | 22 (7) |
| | $1/n_F$ | 0,33 (0,06) | 0,37 (0,07) |
| | R^2 | 0,84691 | 0,85634 |
| | AIC | 22,8 | 20,1 |
| Langmuir-Freundlich $q_e = \frac{q_m (K_{LF} C_e)^b}{1 + (K_{LF} C_e)^b}$ | $q_m / \text{mg g}^{-1}$ | 75 (11) | 374 (826) |
| | $K_{LF} / (\text{L mg}^{-1})^{1/b}$ | 0,03 (0,01) | 0,002 (0,02) |
| | b | 1,0 (0,3) | 0,5 (0,4) |
| | R^2 | 0,9169 | 0,8388 |
| | AIC | 21,5 | 31,1 |

Como seria de esperar pela análise do gráfico com as isotérmicas de adsorção (Figura 3.16), observa-se novamente que o quitosano apresenta maior afinidade para a adsorção dos iões de cobre partindo de soluções de sulfato de cobre (II), quando comparado com o polímero em estudo, o que se traduz numa maior capacidade de adsorção de Cu(II) para o quitosano. Por sua vez, pelos valores de *AIC* apresentados na Tabela 3.4, é possível constatar que o modelo que melhor ajusta a isoterma de adsorção do polímero Qt-SA-3 é o modelo de Langmuir, sugerindo que quando iões SO_4^{2-} se encontram presentes em solução, a adsorção está limitada ao número de locais onde o Cu(II) se pode ligar e que o polímero satura após a formação de uma monocamada. No caso do quitosano, a equação que melhor representa o processo de adsorção é o modelo de Freundlich, o que pressupõe a ocorrência de um fenómeno adsortivo em multicamada.^{46,47}

Seguidamente, procedeu-se ao estudo da cinética de adsorção partindo do sal de sulfato de cobre (II) e utilizando condições idênticas às promovidas para os ensaios com acetato de cobre. Assim, foi utilizada uma solução de sulfato de cobre (II) com uma concentração inicial de 50 mg L^{-1} e $\text{pH} = 4$, uma razão sólido-líquido de 2,5 e uma gama de tempos entre 30 e 1440 minutos.

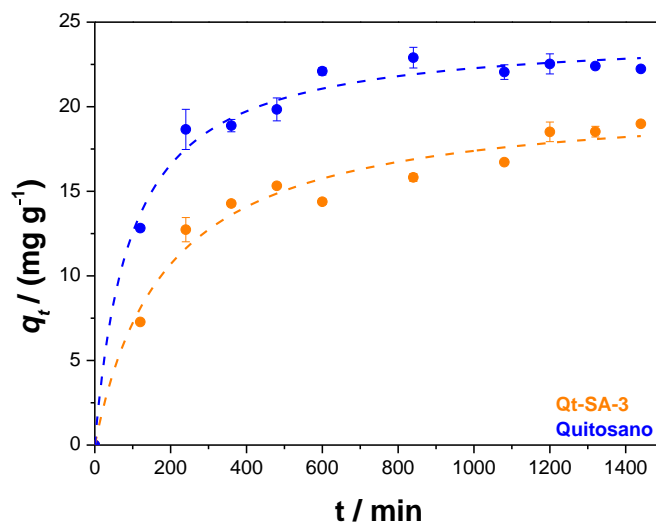


Figura 3.17. Cinética de adsorção de Cu(II), a 25 °C, por Qt-SA-3 e quitosano, a partir de uma solução de Cu(II) de 50 mg L^{-1} , a 25 °C. As linhas tracejadas representam a adaptação do modelo de pseudo-segunda ordem aos dados experimentais.

Tabela 3.5. Parâmetros de ajuste de diferentes modelos de cinética para adsorção de CuSO₄ pelo Qt-SA-3 e quitosano.

| Modelo | Parâmetros | Qt-SA-3 | Quitosano |
|--|--|----------------------|----------------------|
| Pseudo-primeira Ordem $q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$ | $q_e / (\text{mg g}^{-1})$ | 17,7 (0,5) | 22,1 (0,3) |
| | $k_1 / (\text{min}^{-1})$ | 0,0044 (0,0006) | 0,0068 (0,0005) |
| | R^2 | 0,9591 | 0,9860 |
| | AIC | 4,3 | 1,0 |
| Pseudo-segunda Ordem $q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$ | $q_e / (\text{mg g}^{-1})$ | 20,6 (0,8) | 24,4 (0,5) |
| | $k_2 / (\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$ | 0,00026 (0,00005) | 0,00044 (0,00006) |
| | R^2 | 0,9741 | 0,9876 |
| | AIC | 2,2 | 0,4 |

A representação gráfica das cinéticas de adsorção encontra-se na Figura 3.17 e os respectivos parâmetros de ajuste estão apresentados na Tabela 3.5. A partir da análise destes resultados chega-se à conclusão de que, à semelhança do que ocorre com o acetato de cobre (II), a cinética de pseudo-segunda ordem é aquela que melhor descreve os dados obtidos com ambos os polímeros, sugerindo que o passo de quimissorção é a etapa que controla o processo de adsorção.

3.1.3.2 Perclorato de Cobre (II)

Após os estudos com o sal sulfato de cobre (II), procedeu-se à realização de ensaios utilizando o perclorato de cobre (II), seguindo a mesma metodologia utilizada para o acetato e sulfato de cobre (II), com o objetivo de avaliar as eficiências e isotérmicas de remoção de Cu(II) e, seguidamente, as cinéticas de adsorção..

Na Figura 3.18 podem ser observados os resultados das eficiências de remoção de Cu(II) do sal de perclorato de cobre (II). Ao fazer a análise destes resultados é possível concluir que o quitosano, comparativamente ao Qt-SA-3, apresenta melhor capacidade de remoção de cobre (II) independentemente da concentração inicial de Cu(II). Por sua vez, a partir das isotérmicas de adsorção (Figura 3.19) e dos parâmetros de ajuste dos modelos testados (e.g., equação de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich) aos resultados experimentais (Tabela 3.6), é possível concluir que a isotérmica de Freundlich

é a que melhor se ajusta aos dados experimentais para o Qt-SA-3 e o quitosano, comprovando assim que para este sal de cobre a adsorção do metal ocorre em multicamada.

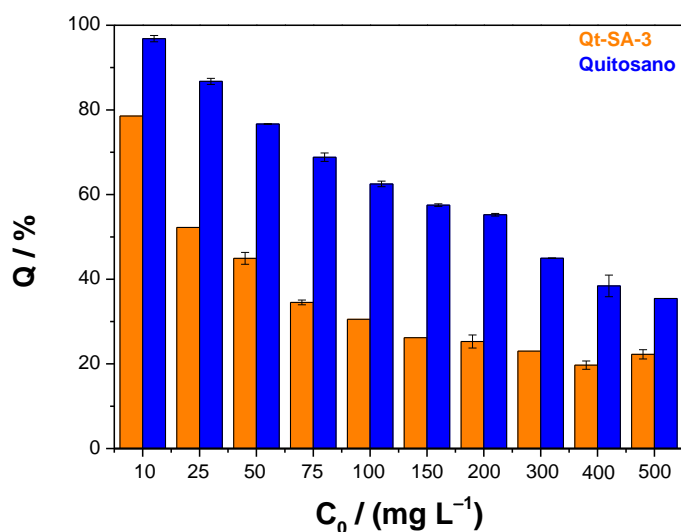


Figura 3.18. Eficiência de remoção de cobre (II) na gama de concentrações de 10 a 500 mg L^{-1} . As soluções foram preparadas partindo de perclorato de cobre (II) e os ensaios de adsorção foram realizados com uma razão sólido-líquido de 2,5, a $\text{pH} = 4$, 25°C e durante um período de agitação de 24h.

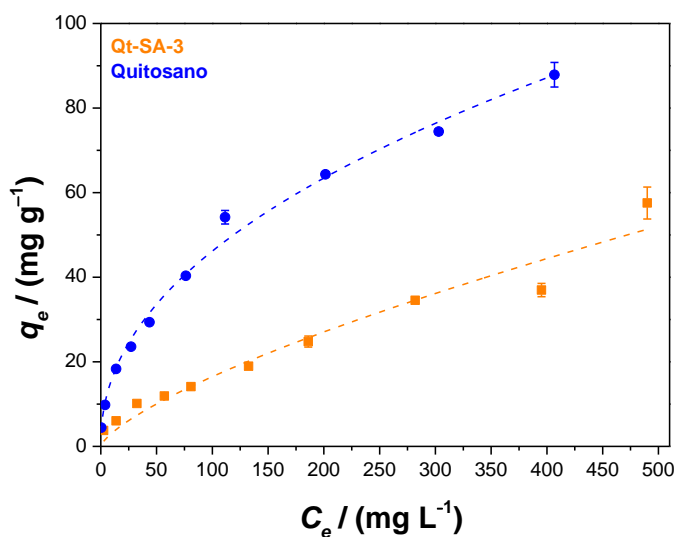


Figura 3.19. Isotérmicas de adsorção de Cu(II) por Qt-SA-3 e quitosano obtidas a 25°C , partindo de soluções preparadas a partir de perclorato de cobre (II). As linhas tracejadas representam o ajuste de diferentes modelos aos dados experimentais: equações de Freundlich (quitosano e Qt-SA-3).

Tabela 3.6. Parâmetros de ajuste de diferentes modelos de isotérmicas para adsorção de perclorato de cobre (II) pelo Qt-SA-3 e quitosano para as soluções de perclorato de cobre (II).

| Modelo | Parâmetros | Qt-SA-3 | Quitosano |
|---|--|-----------------|-----------------|
| Langmuir $q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$ | $q_m / \text{mg g}^{-1}$ | 132 (56) | 104 (7) |
| | $K_L / \text{L mg}^{-1}$ | 0,0013 (0,0008) | 0,009 (0,002) |
| | R^2 | 0,9295 | 0,9747 |
| | AIC | 16,0 | 16,1 |
| | $K_F / (\text{mg}^{1-1/n_F} \text{L}^{1/n_F})$ | 0,6 (0,2) | 5,6 (6) |
| Freundlich $q_e = K_F C_e^{1/n_F}$ | $1/n_F$ | 0,71 (0,08) | 0,46 (0,02) |
| | R^2 | 0,9515 | 0,9927 |
| | AIC | 14,4 | 10,6 |
| | $q_m / \text{mg g}^{-1}$ | - | 356 (317) |
| Langmuir-Freundlich $q_e = \frac{q_m (K_{LF} C_e)^b}{1 + (K_{LF} C_e)^b}$ | $K_{LF} / (\text{L mg}^{-1})^{1/b}$ | - | 0,0003 (0,0007) |
| | b | - | 0,54 (0,08) |
| | R^2 | - | 0,9926 |
| | AIC | - | 12,2 |
| | $q_m / \text{mg g}^{-1}$ | - | 356 (317) |

Na figura seguinte (Figura 3.20) estão representadas as cinéticas de adsorção de Cu(II), tendo o perclorato como contra-íão, e o modelo que melhor descreve o conjunto de dados obtidos com cada um dos polímeros. Por sua vez, os parâmetros associados a cada modelo de ajuste em teste (i.e., cinética de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem) encontram-se descritos na Tabela 3.7. Pela análise dos resultados pode-se concluir que, para ambos os polímeros, a adsorção ocorre segundo o modelo de pseudo-segunda ordem.

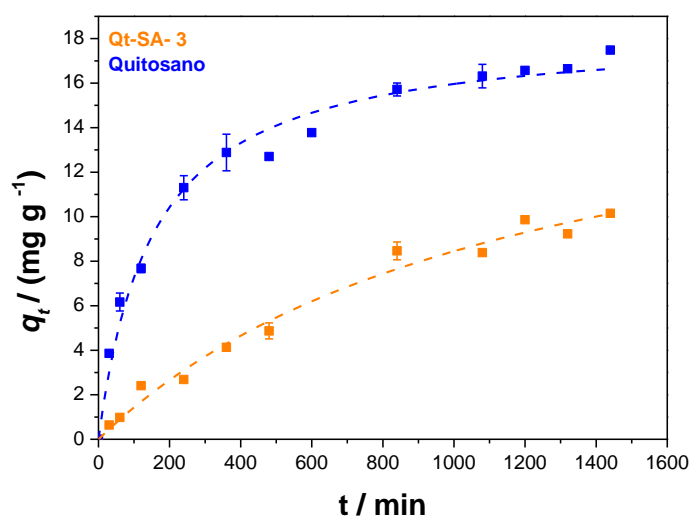


Figura 3.20. Cinética de adsorção de Cu(II), a 25 °C, por Qt-SA-3 e quitosano, a partir de uma solução de Cu(II) de 50 mg L⁻¹, a 25 °C. As linhas tracejadas representam a adaptação do modelo de pseudo-segunda ordem aos dados experimentais

Tabela 3.7. Parâmetros de ajuste de diferentes modelos de cinética para adsorção de Cu(ClO₄)₂ pelo Qt-SA-3 e quitosano.

| Modelo | Parâmetros | Qt-SA-3 | Quitosano |
|--|--|----------------------|----------------------|
| Pseudo-primeira Ordem $q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$ | $q_e / (\text{mg g}^{-1})$ | 12 (1) | 16,1 (0,5) |
| | $k_1 / (\text{min}^{-1})$ | 0,0012 (0,0002) | 0,0050 (0,0007) |
| | R^2 | 0,9845 | 0,9536 |
| | AIC | -4,5 | 5,1 |
| Pseudo-segunda Ordem $q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$ | $q_e / (\text{mg g}^{-1})$ | 19 (2) | 18,4 (0,5) |
| | $k_2 / (\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$ | 0,00005 (0,00002) | 0,00035 (0,00005) |
| | R^2 | 0,9842 | 0,9851 |
| | AIC | -4,6 | -1,3 |

3.1.3.3 Nitrato de Cobre (II)

O último sal estudado para a adsorção de Cu(II) foi o nitrato de cobre (II) e, mais uma vez, começou por se avaliar a eficiência de remoção do metal, numa gama de concentrações de 10 a 500 mg L⁻¹ (Figura 3.21).

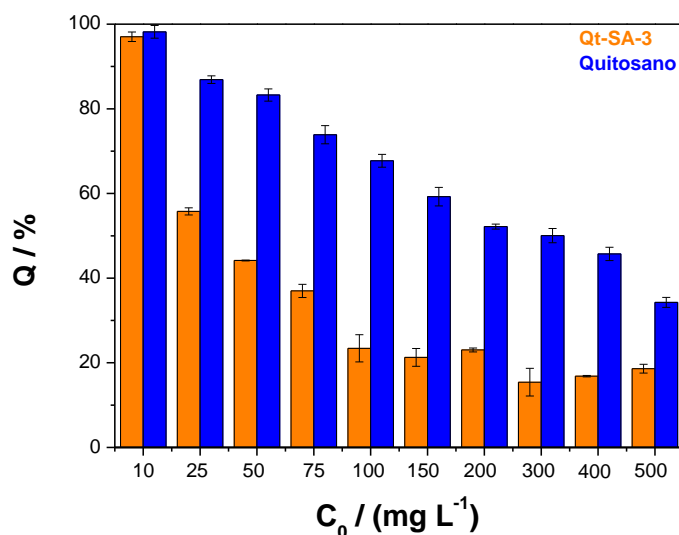


Figura 3.21. Eficiência de remoção de cobre (II) na gama de concentrações de 10 a 500 mg L⁻¹. As soluções foram preparadas partindo de nitrato de cobre (II) e os ensaios de adsorção foram realizados com uma razão sólido-líquido de 2,5, a pH = 4, 25°C e durante um período de agitação de 24h.

Da análise dos resultados representados na Figura 3.21, observa-se novamente que o quitosano remove mais eficientemente o Cu(II) de soluções aquosas preparadas a partir de nitrato de cobre (II) comparativamente ao Qt-SA-3. Em particular, as melhores eficiências de remoção de Cu(II) por parte do quitosano surgem para concentrações mais baixas de Cu(II), uma vez que para $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, a percentagem de cobre removido por ambos os polímeros é elevada e semelhante (97,1 % e 98,2 % para o Qt-SA-3 e o quitosano, respetivamente).

A partir dos dados experimentais de adsorção em função da concentração do ião metálico foi efetuada também a análise do modelo de isotérmica de adsorção que melhor representa os resultados experimentais. Desta forma, a Figura 3.22 apresenta as isotérmicas de adsorção de Cu(II) por parte de cada um dos polímeros, assim como o ajuste do modelo que descreveu mais adequadamente os dados de equilíbrio e, cujos parâmetros estatísticos estão descritos na Tabela 3.8. Foi observado que para o caso do Qt-SA-3, o único modelo que se conseguiu ajustar aos valores obtidos foi a equação de

Freundlich e, por sua vez, utilizando o quitosano como adsorvente, de entre os três modelos avaliados (Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich), o que mostrou um menor erro (um valor de *AIC* mais baixo) foi também o modelo de Freundlich, sugerindo assim que, partindo do sal de nitrato de cobre (II), ambos os polímeros tendem a remover o Cu(II) de soluções aquosas por meio de um mecanismo de adsorção em multicamada.^{46,47}

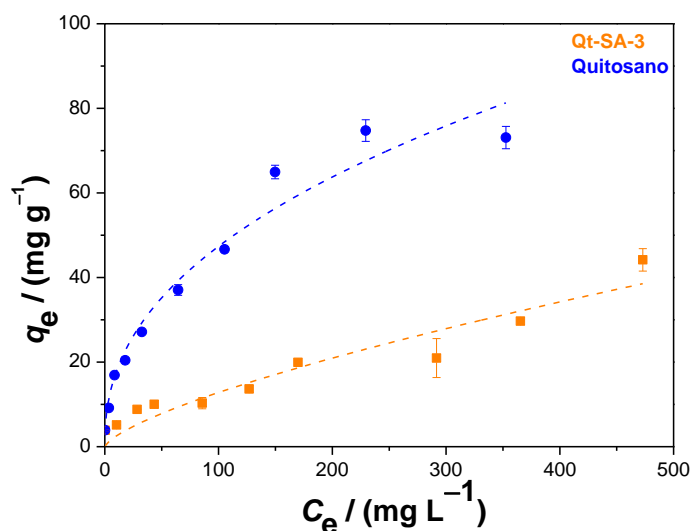


Figura 3.22. Isotérmicas de adsorção para a solução de nitrato de cobre (II), a 25 °C, por Qt-SA-3 e quitosano. As linhas tracejadas representam a adaptação de diferentes modelos aos dados experimentais: equações de Freundlich para ambos os polímeros.

Tabela 3.8. Parâmetros de ajuste de diferentes modelos de isotérmicas para adsorção de Cu (II) pelo Qt-SA-3 e quitosano para as soluções de nitrato de cobre (II).

| Modelo | Parâmetros | Qt-SA-3 | Quitosano |
|---|--|-----------|---------------|
| Langmuir $q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$ | $q_m / \text{mg g}^{-1}$ | - | 92 (8) |
| | $K_L / \text{L mg}^{-1}$ | - | 0,013 (0,003) |
| | R^2 | - | 0,9582 |
| | AIC | - | 17,7 |
| Freundlich $q_e = K_F C_e^{1/n_F}$ | $K_F / (\text{mg}^{1-1/n_F} \text{L}^{1/n_F})$ | 0,5 (0,3) | 7 (1) |
| | $1/n_F$ | 0,7 (0,1) | 0,42 (0,04) |
| | R^2 | 0,8998 | 0,9611 |
| | AIC | 15 | 17,3 |
| Langmuir-Freundlich $q_e = \frac{q_m (K_{LF} C_e)^b}{1 + (K_{LF} C_e)^b}$ | $q_m / \text{mg g}^{-1}$ | - | 139 (66) |
| | $K_{LF} / (\text{L mg}^{-1})^{1/b}$ | - | 0,004 (0,006) |
| | b | - | 0,7 (0,2) |
| | R^2 | - | 0,9663 |
| | AIC | - | 18,1 |

Após as análises das eficiências e isotérmicas de adsorção, foi realizado o estudo cinético relativo à interação dos polímeros em estudo com o Cu(II), partindo de uma solução de Cu(II) de 50 mg L⁻¹ a pH = 4 e preparada utilizando o sal de nitrato de cobre (II). Os resultados obtidos encontram-se na Figura 3.23 e os parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem aos resultados experimentais estão descritos na Tabela 3.9.

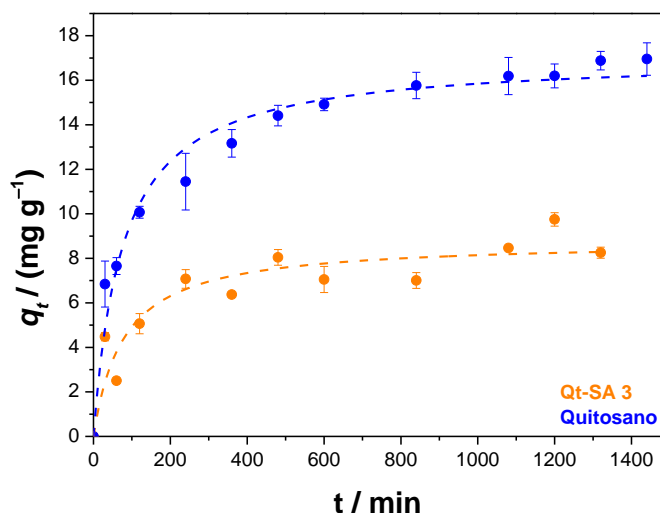


Figura 3.23. Cinética de adsorção de Cu(II), a 25 °C, por Qt-SA-3 e quitosano, a partir de uma solução de Cu(II) de 50 mg L⁻¹, a 25 °C. As linhas tracejadas representam a adaptação do modelo de pseudo-segunda ordem aos dados experimentais

Tabela 3.9. Parâmetros de ajuste de diferentes modelos de cinética para adsorção de Cu(NO₃)₂ pelo Qt-SA-3 e quitosano.

| Modelo | Parâmetros | Qt-SA-3 | Quitosano |
|--|--|-----------------|-----------------|
| Pseudo-primeira Ordem $q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$ | $q_e / (\text{mg g}^{-1})$ | 8,4 (0,5) | 15,5 (0,6) |
| | $k_1 / (\text{min}^{-1})$ | 0,008 (0,002) | 0,009 (0,002) |
| | R^2 | 0,7979 | 0,9083 |
| | AIC | 5,3 | 7,8 |
| Pseudo-segunda Ordem $q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$ | $q_e / (\text{mg g}^{-1})$ | 8,8 (0,6) | 17,0 (0,5) |
| | $k_2 / (\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$ | 0,0015 (0,0006) | 0,0007 (0,0001) |
| | R^2 | 0,8552 | 0,9688 |
| | AIC | 3,6 | 1,7 |

Como observado pelos valores de AIC, o modelo cinético que melhor descreve os resultados obtidos para ambos os polímeros é a equação de pseudo-segunda ordem, mostrando, uma vez mais, que o processo de adsorção é controlado por quimissorção. Por sua vez, utilizando ambos os materiais adsorventes (Qt-SA-3 e quitosano) é possível observar que a partir dos 480 minutos (8 horas) se começa a estabelecer o patamar de equilíbrio.

3.1.3.4 Comparação dos Sais de Cobre

O resumo dos resultados de adsorção descritos nas secções anteriores deste capítulo pode ser observado na Tabela 3.10 para o polímero em estudo e na Tabela 3.11 para o quitosano.

Através de uma análise em paralelo dos resultados experimentais, conclui-se que, para ambos os polímeros, foi observada uma maior capacidade máxima de adsorção de Cu(II) obtida experimentalmente (q_{\max}) aquando da utilização do sal de CuSO_4 . Porém, no que diz respeito à eficiência de remoção, para a concentração apresentada de 100 mg L^{-1} , observa-se que o Qt-SA-3 adsorve mais eficientemente o ião cobre (II) quando são utilizados os sais $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ e CuSO_4 e que partindo destes sais se obtêm valores percentuais de remoção relativamente semelhantes. Por sua vez, usando o quitosano como adsorvente, a maior eficiência de adsorção de Cu(II) foi nitidamente obtida com o sulfato de cobre (II), sendo que, aquando da utilização dos restantes sais, as percentagens de remoção de Cu(II) foram idênticas.

Em relação aos dados cinéticos, foi observada uma maior constante cinética para a remoção de Cu(II) partindo do sal de nitrato de cobre(II) quando se utilizou o Qt-SA-3 e para o sal de acetato de cobre (II) aquando da utilização do quitosano como adsorvente. Como resultado, a maior velocidade de adsorção de Cu(II) com cada um dos polímeros ocorreu nessas duas situações. Por sua vez, para todos os sistemas de adsorção, comprovou-se, ainda, que com o aumento da constante cinética, o tempo necessário para se atingir o equilíbrio cinético (t_{eq}) diminui.

De um modo geral, dos quatro sais de cobre estudados o que se destaca é o sulfato de cobre, por conduzir às maiores capacidades de adsorção do ião metálico. No entanto, os piores resultados cinéticos foram obtidos aquando da utilização do perclorato de cobre (II). Finalmente, como seria expectável para ambos os polímeros, o q_e segue a mesma tendência do q_{\max} .

Tabela 3.10. Tabela comparativa dos valores obtidos experimentalmente para os ensaios de adsorção de cobre partindo de diferentes sais utilizando o Qt-SA-3.

| Qt-SA-3 | | | | | |
|--|---------------------------------------|---------|------------------------------|----------------|---|
| Sal | Isotérmicas | | Cinéticas | | |
| | q_{\max} (mg g^{-1})* | Q (%)** | q_e (mg g^{-1}) | t_{eq} (min) | k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) |
| Cu(OAc)₂ | 52 (1) | 79 (2) | 18,6 (0,2) | 850 | 0,00043 (0,00003) |
| CuSO₄ | 63 (1) | 75 (1) | 20,6 (0,8) | 900 | 0,00026 (0,00005) |
| Cu(ClO₄)₂ | 58 (4) | 31 (1) | 19 (2) | 1440 | 0,00005 (0,00002) |
| Cu(NO₃)₂ | 44 (3) | 23 (3) | 8,8 (0,6) | 500 | 0,0015 (0,0006) |

*Valor obtido experimentalmente para a maior concentração em estudo; **valores obtidos partindo de uma concentração inicial de cobre de 100 mg L⁻¹.

Tabela 3.11. Tabela comparativa dos valores obtidos experimentalmente para os ensaios de adsorção de cobre partindo de diferentes sais utilizando o quitosano.

| Quitosano | | | | | |
|--|---------------------------------------|---------|------------------------------|----------------|---|
| Sal | Isotérmicas | | Cinéticas | | |
| | q_{\max} (mg g^{-1})* | Q (%)** | q_e (mg g^{-1}) | t_{eq} (min) | k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) |
| Cu(OAc)₂ | 50 (2) | 69 (1) | 16,7 (0,2) | 500 | 0,00096 (0,00007) |
| CuSO₄ | 151 (3) | 96 (1) | 24,4 (0,5) | 600 | 0,00044 (0,00006) |
| Cu(ClO₄)₂ | 88 (3) | 63 (1) | 18,4 (0,5) | 950 | 0,00035 (0,00005) |
| Cu(NO₃)₂ | 73 (3) | 68 (2) | 17,0 (0,5) | 600 | 0,0007 (0,0001) |

*Valor obtido experimentalmente para a maior concentração em estudo; **valores obtidos partindo de uma concentração inicial de cobre de 100 mg L⁻¹.

3.2. Ensaios de Adsorção de Outros Metais Pesados

Tal como realizado anteriormente para a quantificação do teor de cobre (II) nas soluções aquosas, tornou-se necessário proceder à realização de curvas de calibração para a determinação da concentração dos restantes metais pesados estudados (níquel (II), cádmio (II) e chumbo (II)), antes de se proceder aos estudos de adsorção. As curvas traçadas para cada um dos iões metálicos referidos e os parâmetros estatísticos obtidos a partir do ajuste linear de acordo com a Lei de Beer-Lambert podem ser observados na Figura 3.24 e Tabela 3.12, respetivamente.

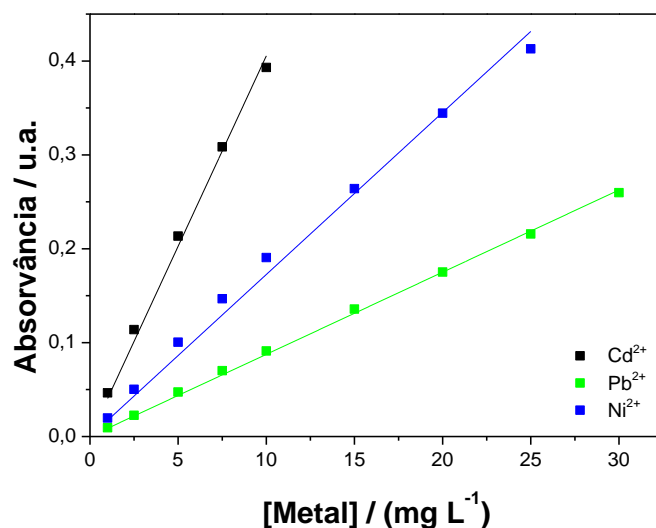


Figura 3.24. Curvas de calibração para o (■) Cd(II), (■) Pb(II) e (■) Ni(II).

Tabela 3.12. Parâmetros estatísticos da curva de calibração para os diferentes metais pesados.

| Ião Metálico | λ / nm | b_1 / L mg ⁻¹ | R^2 | LOD / mg L ⁻¹ | LOQ / mg L ⁻¹ | Gama analítica / mg L ⁻¹ |
|------------------|----------------|----------------------------|--------|--------------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| Cd ²⁺ | 229 | 0,0406 (0,0008) | 0,9981 | 0,76 | 2,3 | 1,00-10,00 |
| Pb ²⁺ | 217 | 0,00875 (0,00007) | 0,9995 | 0,029 | 0,47 | 1,00-30,00 |
| Ni ²⁺ | 232 | 0,0172 (0,0004) | 0,9967 | 1,34 | 4,02 | 1,00-25,00 |

De seguida, apresentam-se os resultados para os ensaios de adsorção dos diferentes metais pesados (Pb, Ni e Cd) no estado de oxidação +2 pelo polímero sintetizado e pelo quitosano, bem como a discussão dos mesmos. Para tal, foi inicialmente simulada uma água residual com uma mistura de todos metais, incluindo o Cu(II). Para manter a quantidade iónica dos testes de adsorção de Cu(II) realizados partindo de uma concentração de 100 mg L^{-1} , converteu-se este valor para molaridade, tendo sido obtido um valor de aproximadamente $0,0016 \text{ M}$ e, seguidamente, dividiu-se este valor de concentração pelos quatro metais. Desta forma, foram preparadas soluções contendo uma mistura dos metais em que cada um se apresentava numa concentração de $0,0004 \text{ M}$ ($0,4 \text{ mM}$) e os ensaios de adsorção foram realizados incubando os polímeros numa porção da solução mistura a pH inicial de 4, por 24 horas, utilizando uma $R_{S/L}$ de 2,5. Estes testes de seletividade foram efetuados utilizando os diferentes sais dos metais, tendo sido preparadas três misturas distintas, partindo, respetivamente, dos nitratos, acetatos ou sulfatos metálicos.

Os resultados dos ensaios anteriormente descritos estão apresentados na Figura 3.25. Na Figura 3.25 - (A), estão representados os resultados dos ensaios de adsorção para o Qt-SA-3 e para o quitosano partindo de uma solução de nitratos metálicos; o painel (B) da Figura 3.25 diz respeito aos estudos de adsorção realizados utilizando uma mistura dos acetatos metálicos; e, por sua vez, para o caso dos sulfatos metálicos (Figura 3.25 - (C) e (D)), prepararam-se duas soluções mistura: uma que não continha sulfato de chumbo (II), uma vez que este sal apresenta uma solubilidade muito baixa, e outra com $\text{Pb}(\text{SO}_4)$ numa concentração de $0,04 \text{ mM}$.

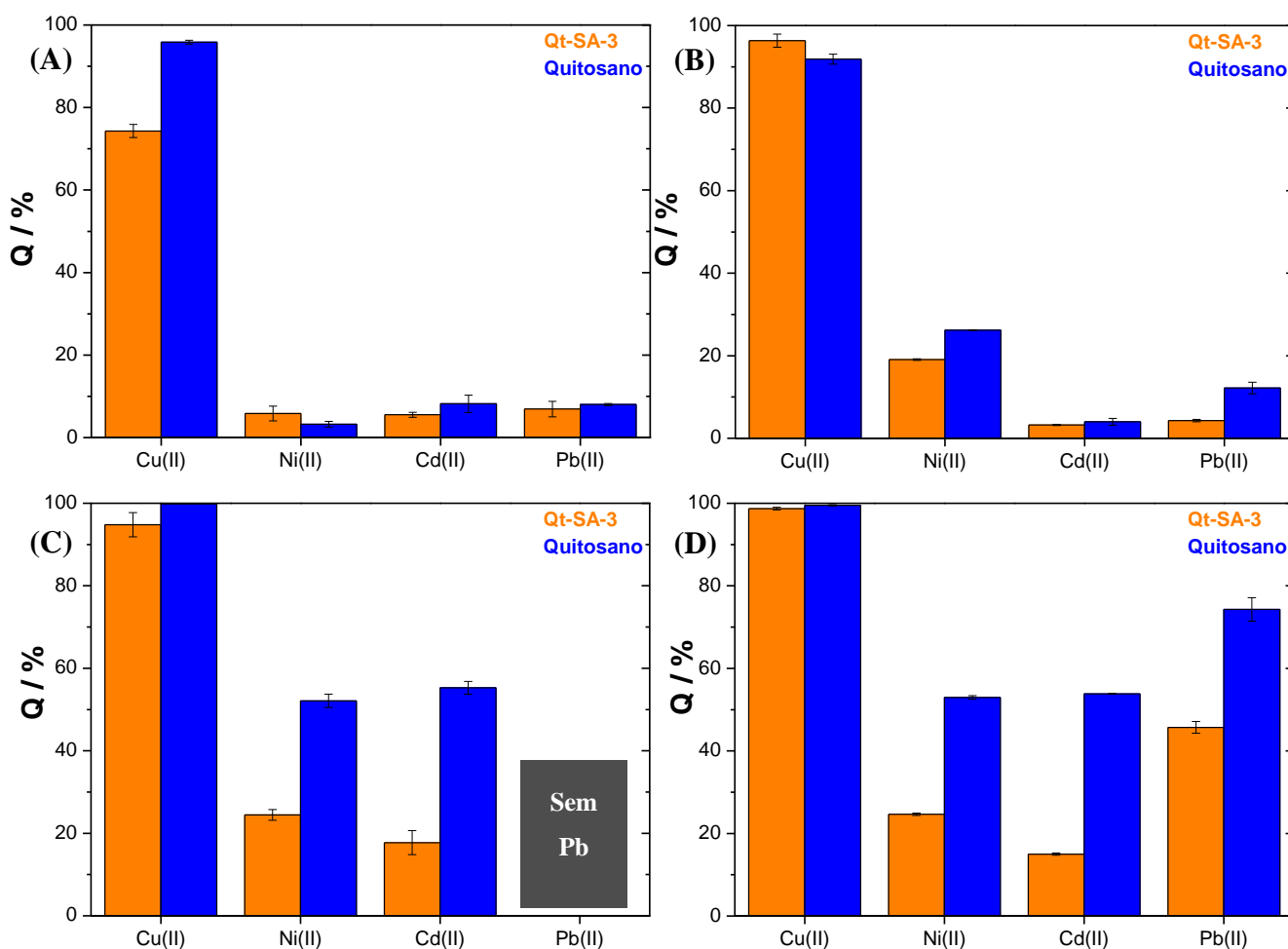


Figura 3.25. Eficiência de remoção de Cu(II), Ni(II), Cd(II) e Pb(II) por parte de Qt-SA-3 e quitosano, a 25 °C, partindo de uma solução mistura a pH = 4 constituída por: **(A)** Cu(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂, Cd(NO₃)₂ e Pb(NO₃)₂, numa concentração de 0,4 mM (cada); **(B)** Cu(OAc)₂, Ni(OAc)₂, Cd(OAc)₂ e Pb(OAc)₂, numa concentração de 0,4 mM (cada); **(C)** CuSO₄, NiSO₄ e CdSO₄ numa concentração de 0,4 mM (cada); **(D)** CuSO₄, NiSO₄, CdSO₄, numa concentração de 0,4 mM (cada) e PbSO₄ a 0,04 mM.

Pela análise da Figura 3.25, é possível concluir que, quer o quitosano funcionalizado, quer o quitosano nativo se mostram mais seletivos para a remoção de cobre comparativamente a qualquer um dos outros metais, independentemente do anião com o qual inicialmente o metal estava complexado na forma sólida. Os resultados obtidos estão de acordo com os citados na literatura, os quais mostram que, de um modo geral, com a exceção de quando se está a trabalhar com os acetatos dos diferentes metais,

o quitosano é mais eficiente para a remoção de Cu(II), seguido de Cd (II) e Ni (II) (apresentando para estes dois últimos resultados semelhantes). No caso dos resultados para os acetatos dos iões metálicos, quer o quitosano quer o Qt-SA-3 são capazes de remover uma maior quantidade de níquel (II) do que de cádmio (II), embora esse teor adsorvido seja significativamente inferior ao observado para a adsorção de Cu(II). Os valores numéricos dos gráficos apresentados na Figura 3.25 podem ser observados na Tabela 3.13.^{6,43}

Tabela 3.13. Eficiências de remoção (Q / %) dos diferentes metais pesados por parte de Qt-SA-3 e quitosano. Os valores são referentes às percentagens apresentadas na Figura 3.25.

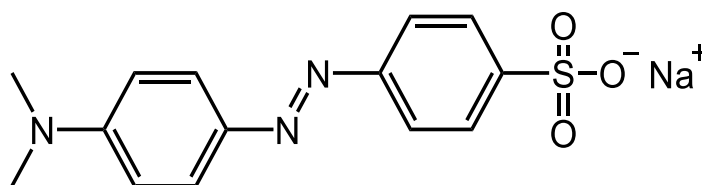
| Gráfico | Polímero | Cu ²⁺ | Ni ²⁺ | Cd ²⁺ | Pb ²⁺ |
|---------|----------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| (A) | Qt-SA-3 | 74,3 % | 5,8 % | 5,5 % | 6,9 % |
| | Qt | 95,8 % | 3,4 % | 8,2 % | 8,0 % |
| (B) | Qt-SA-3 | 96,3 % | 19,1 % | 3,2 % | 4,3 % |
| | Qt | 91,9 % | 26,2 % | 4,0 % | 12,2 % |
| (C) | Qt-SA-3 | 94,8 % | 24,5 % | 17,7 % | - |
| | Qt | 99,8 % | 52,1 % | 55,3 % | - |
| (D) | Qt-SA-3 | 98,7 % | 24,7 % | 15,0 % | 45,7 % |
| | Qt | 99,5 % | 53,0 % | 53,8 % | 74,3 % |

3.3. Ensaios Preliminares de Adsorção de Corantes

Os polímeros Qt-SA-3 e quitosano foram também utilizados como materiais adsorventes para a remoção de corantes presentes em água, com o objetivo de avaliar a sua versatilidade para a eliminação de outro tipo de poluentes, para além de metais pesados e, em particular, do cobre (II). Os corantes apresentam-se como contaminantes de elevada toxicidade, uma vez que, por norma, constituem espécies bastantes estáveis em solução aquosa, de baixa biodegradabilidade e que são frequentemente dispostas no meio ambiente em concentrações perigosas. Em particular, com a rápida evolução e desenvolvimento da indústria dos corantes nas últimas décadas, a preocupação associada à acumulação de corantes em águas é cada vez maior, tornando-se imperativo a remoção deste tipo de compostos do meio ambiente e, em particular de meios aquosos, onde

apresentam elevada solubilidade e nos quais, uma vez descartados, se vão acumulando.⁷³ Neste sentido, foram realizados ensaios de adsorção envolvendo os corantes alaranjado de metilo e azul de metileno.

O alaranjado de metilo (MO) (Esquema 3.1) (com nome IUPAC de 4-[(4-(dimetilamino)fenil]diazenil]benzenosulfonato de sódio e com a fórmula molecular $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$) é um corante azoico aniónico solúvel em água e bastante utilizado como indicador ácido-base. Este composto é um ácido orgânico com um $pK_a = 3,5$ em água a $25\text{ }^\circ\text{C}$ e possui uma zona de viragem entre $pH = 3,0 - 4,4$, pelo que em solução aquosa, apresentará uma coloração rosada a $pH < 3,0$ e amarela intensa/laranja a $pH > 4,4$, sendo por isso útil na titulação de ácidos, por sofrer uma mudança de cor para valores de pK_a característicos de um ácido de força média.⁷³⁻⁷⁵



Esquema 3.1. Estrutura do alaranjado de metilo.

Este composto não possui apenas aplicações em contexto de trabalho laboratorial. O MO é também um agente essencial em diferentes indústrias (têxtil, farmacêutica, indústria papelreira, entre outras), sendo, conseqüentemente, encontrado nos efluentes provenientes de diversas infraestruturas industriais. A acumulação do descarte deste composto em meios aquosos é responsável pela danificação das formas de vida existentes em diferentes aquíferos e noutros ecossistemas. Isto deve-se ao facto do corante ser de natureza aromática e apresentar grupos azo ($-N=N-$), tornando-o num composto carcinogénico e mutagénico, com capacidade de provocar sequelas na fauna e flora, incluindo vómitos e diarreia no ser humano, e até mesmo de conduzir à morte, por exposição extrema.

A elevada solubilidade e estabilidade do alaranjado de metilo em água e, conseqüentemente, a sua baixa biodegradabilidade dificultam a sua remoção de águas

residuais, tornando os métodos de purificação convencionais ineficientes. Desta forma, o alaranjado de metilo tem sido utilizado como um poluente orgânico modelo em processos de adsorção, no sentido de desenvolver metodologias alternativas, mais vantajosas e efetivas, para a sua remediação em águas.^{73,75,76}

Com esta problemática em mente, foram realizados ensaios de adsorção de MO utilizando os polímeros Qt-SA-3 e quitosano como adsorventes. Para efetuar esses estudos, procedeu-se primeiramente à elaboração de uma curva de calibração, de modo a tornar possível a determinação do teor de corante nas diversas soluções aquosas. Uma vez que o MO quando dissolvido em água se encontra na sua forma básica de cor amarela intensa/laranja, este apresenta uma banda de absorção na região do visível com máximo de absorvância na gama dos 460-466 nm, devido à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do grupo azo. Desta forma, a curva de calibração (Figura 3.26) foi realizada a partir da leitura da absorvância ao comprimento de onda de 463 nm e, através da análise dos parâmetros estatísticos na Tabela 3.14, é possível constatar que esta apresenta um ajuste linear até à concentração máxima de $10,00 \text{ mg L}^{-1}$, com um coeficiente de determinação de 0,9998.

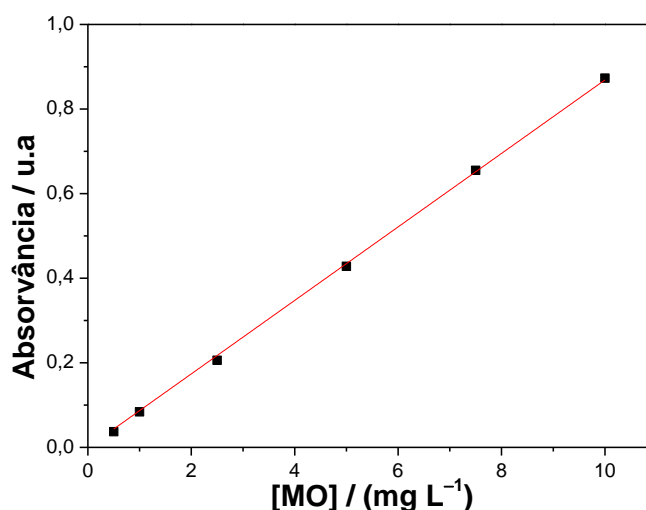


Figura 3.26. Curva de calibração para o alaranjado de metilo em água, obtida por espectroscopia de UV-Vis a 463 nm.

Tabela 3.14. Parâmetros estatísticos da curva de calibração para o MO.

| λ / nm | b_1 / L mg ⁻¹ | R^2 | LOD / mg L ⁻¹ | LOQ / mg L ⁻¹ | Gama analítica / mg L ⁻¹ |
|----------------|----------------------------|--------|--------------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| 463 | 0,08689 (0,0005) | 0,9998 | 0,14 | 0,18 | 0,50 – 10,00 |

Os ensaios preliminares de adsorção de alaranjado de metilo foram realizados nas condições otimizadas para o acetato de cobre (II) (Secção 3.1.2), isto é, utilizando uma $R_{S/L}$ de 2,5 mg mL⁻¹, uma concentração inicial de 50 mg L⁻¹ e promovendo uma agitação por 24 horas a 25 °C. As eficiências e capacidades de adsorção de MO por parte do Qt-SA-3 e quitosano obtidas nas condições referidas encontram-se representadas na Figura 3.27.

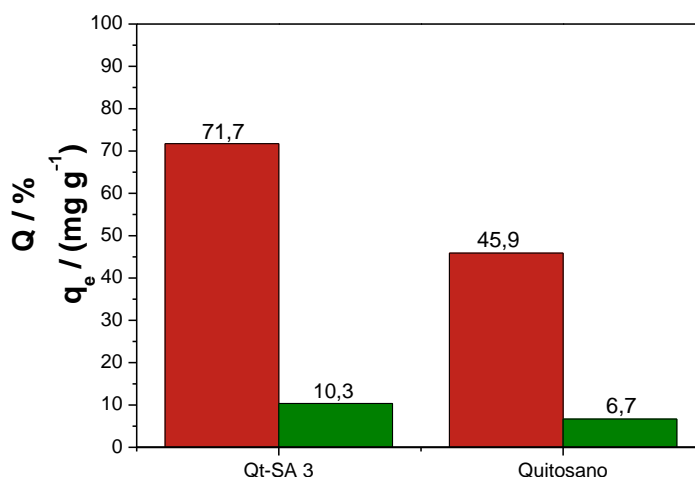
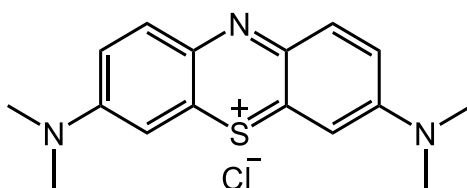


Figura 3.27. Gráfico comparativo das eficiências de remoção (Q – identificado a vermelho) e da capacidade de adsorção (q_e – identificado a verde) de MO após 24 h de agitação, a 25 °C com a comparação entre o polímero (Qt-SA-3) e o quitosano não modificado.

Como é possível observar na Figura 3.27, o polímero Qt-SA-3 ($Q = 71,7\%$ e $q_e = 10,3 \text{ mg g}^{-1}$) apresenta resultados bastante mais promissores para a adsorção de MO de soluções aquosas comparativamente ao quitosano ($Q = 45,9 \%$ e $q_e = 6,7 \text{ mg g}^{-1}$), o que mostra, uma vez mais, o potencial positivo da modificação com o objetivo de obter um material adsorvente mais eficiente.

Para além dos estudos com o alaranjado de metilo, foram também realizados ensaios preliminares utilizando o corante azul de metileno (Esquema 3.2) como adsorvato e os polímeros Qt-SA 3 e quitosano como adsorventes. O azul de metileno (MB) (com nome IUPAC de cloreto de 3,7-bis(dimetilamino)fenotiazín-5-io e fórmula molecular $C_{16}H_{18}N_3SCl$) é um corante orgânico catiónico do tipo tiazina, que foi historicamente isolado pela primeira em 1876 pelo químico Heinrich Caro. Ao longo dos anos, este composto tem tido diversas aplicações, não só na medicina (como um antídoto para a intoxicação de cianeto e no tratamento da malária), mas também na indústria têxtil, onde tem apresentado um especial destaque.^{73,77,78}



Esquema 3.2 Estrutura do azul de metileno.

Porém, à semelhança do MO, o MB apresenta também efeitos indesejados quando presente em aquíferos, tais como a sua capacidade em reduzir a penetração da luz na água e, conseqüentemente, a coloração da mesma. Por sua vez, para o ser humano, a sua toxicidade é também amplamente conhecida e inclui vômitos, problemas na visão e neoplasias.⁷⁹

A dissolução de MB em água confere-lhe uma cor azul intensa, tornando possível a deteção e quantificação deste corante em soluções aquosas que o contenham na sua composição (mesmo em concentrações baixas) por espectroscopia no UV-vis, uma vez que este tende a apresentar uma banda de absorção centrada a 663 nm, possivelmente devido a transições eletrónicas do tipo $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$.^{73,80} Assim, à semelhança do alaranjado de metilo, o azul de metileno é também considerado um corante padrão comumente utilizado em estudos de descontaminação de águas, devido à sua facilidade de síntese e quantificação.

Após a realização da curva de calibração para o azul de metileno (apresentada na Figura 3.28 e cujos parâmetros estatísticos estão representados na Tabela 3.15), foram realizados ensaios preliminares para avaliar a fiabilidade da aplicação do Qt-SA-3 e do

quitosano como adsorventes de azul de metileno presente em soluções aquosas. Estes estudos foram efetuados em condições semelhantes à dos ensaios de adsorção de MO e os resultados obtidos podem ser observados na Figura 3.29.

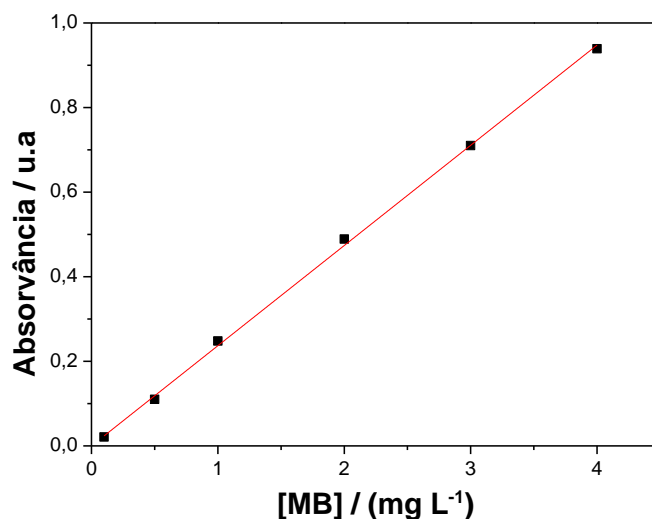


Figura 3.28. Curva de calibração para o azul de metileno em água, obtida por espectroscopia de UV-Vis a 663 nm.

Tabela 3.15. Parâmetros estatísticos da curva de calibração para o MB.

| λ / nm | b_1 / L mg ⁻¹ | R^2 | LOD / mg L ⁻¹ | LOQ / mg L ⁻¹ | Gama analítica / mg L ⁻¹ |
|-------------------|-------------------------------|--------|-----------------------------|-----------------------------|--|
| 663 | 0,237 (0,002) | 0,9996 | 0,0060 | 0,0222 | 0,1 – 4,0 |

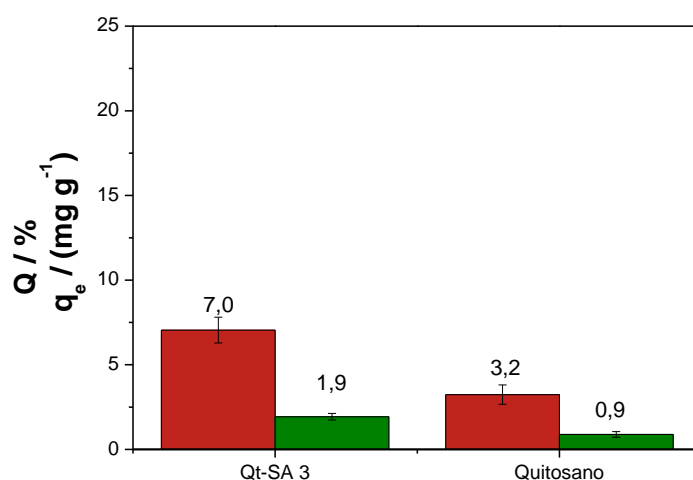


Figura 3.29. Eficiências de remoção (Q – identificado a vermelho) e capacidades de adsorção (q_e – identificado a verde) de MB por parte de Qt-SA-3 e quitosano, após 24 h de agitação, a 25 °C.

Como é possível observar na figura anterior, nem o quitosano nem o polímero têm grande afinidade para com o MB, uma vez que foram obtidos $Q = 7,0 \%$ e $q_e = 1,9 \text{ mg g}^{-1}$ para o Qt-SA-3 e $Q = 3,2 \%$ e $q_e = 0,9 \text{ mg g}^{-1}$ para o quitosano. Estes resultados mostram uma tendência oposta à observada para a remoção de alaranjado de metilo por parte dos materiais, o que pode estar associado à carga positiva dos materiais adsorventes e, conseqüentemente, a interações de natureza repulsiva com o corante MB de natureza catiónica e de natureza atrativa com o MO aniónico.

Capítulo 4: Conclusão

O trabalho realizado ao longo desta dissertação teve como foco o desenvolvimento de derivados do quitosano através de modificação usando salicilaldeído, com o intuito final de remover metais pesados de soluções aquosas por processos de adsorção. Foram sintetizados quatro derivados com diferentes graus de modificação e redução entre 42 % e 69 % e 63 % e 98 %, respetivamente. Por meio de ensaios preliminares de remoção de Cu(II), foi possível concluir que o polímero que mostrou melhores resultados para a utilização como adsorvente foi o Qt-SA-3, com grau de modificação 43 % e percentagem de redução de 98 %.

Todos os ensaios de adsorção posteriores foram realizados utilizando tanto o derivado de quitosano mais promissor (Qt-SA-3) como o quitosano adquirido comercialmente, de modo a avaliar o potencial de ambos para a adsorção de metais pesados de soluções aquosas e a proceder a uma análise comparativa.

Inicialmente, avaliou-se a eficiência dos materiais para a adsorção de cobre (II), partindo de diferentes sais de cobre: sulfato de cobre (II), acetato de cobre (II), nitrato de cobre (II) e perclorato de cobre (II). O Qt-SA-3 destacou-se comparativamente ao quitosano não modificado apenas quando da utilização de acetato de cobre (II) como fonte de íons Cu(II). Por sua vez, para uma concentração inicial em Cu(II) de 100 mg L^{-1} , a adsorção de Cu(II) por parte de Qt-SA-3 mostrou-se mais eficiente quando se utilizou os sais $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ e CuSO_4 (79 % e 75 %, respetivamente) ao invés de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (31 % e 23 %, respetivamente). Já para o quitosano comercial, os melhores resultados de adsorção de Cu(II) surgiram quando da utilização de sulfato de cobre (II), tendo sido obtida uma eficiência de 96% para C_0 (Cu(II)) = 100 mg L^{-1} , que se destacou face aos valores registados nas mesmas condições com os restantes sais (entre 63 – 69%). Adicionalmente, foi ainda constatado que, em geral, as eficiências de remoção de Cu(II) se apresentaram mais elevadas para concentrações iniciais do ião metálico mais baixas, atingindo, para a menor concentração em estudo (C_0 (Cu(II)) = 10 mg L^{-1}), percentagens superiores a 99 % com o quitosano, por outro lado, para o Qt-SA-3 só se observa quando este estava em contacto com soluções dos sais de acetato de cobre(II) e nitrato de cobre (II). Estas observações permitiram concluir acerca do enorme potencial dos materiais adsorventes estudados para a remediação de águas contaminadas com Cu(II) em condições reais.

No que diz respeito à cinética de adsorção, a velocidade da reação de superfície entre o Cu(II) e o Qt-SA-3 foi mais elevada quando se partiu do sal nitrato de cobre (II), enquanto para o quitosano, a adsorção de Cu(II) foi cineticamente mais rápida quando se utilizou o sal $\text{Cu}(\text{OAc})_2$.

A capacidade de adsorção de outros metais pesados por parte dos polímeros foi também estudada, partindo de soluções contendo uma mistura dos quatro metais em estudo (Cu(II), Ni(II), Cd(II) e Pb(II)), tendo sido possível concluir que ambos os polímeros apresentam uma elevada seletividade para a adsorção do ião Cu(II).

Por fim, foram também realizados ensaios preliminares para a adsorção dos corantes alaranjado de metilo e azul de metileno, observado-se um maior potencial do Qt-SA-3 para a adsorção do corante aniónico alaranjado de metilo ($Q = 71,7 \%$) comparativamente ao quitosano nativo ($Q = 45,9 \%$). Por outro lado, para a adsorção de

Capítulo 4: Conclusão

MB catiónico, nem o Qt-SA-3 nem o quitosano apresentaram eficiências de remoção promissoras (7,0 % para o Qt-SA-3 e 3,2 % para o quitosano não modificado).

Capítulo 5: Secção Experimental

Neste capítulo encontram-se descritos os materiais e a instrumentação utilizada para a síntese dos derivados do quitosano, para a caracterização dos compostos e para a realização dos ensaios de adsorção.

5.1. Reagentes

Nesta subsecção encontram-se descritos os reagentes, solventes e outros materiais comercialmente disponíveis utilizados ao longo do trabalho experimental descrito nesta dissertação. Adicionalmente, são também indicados os fornecedores a partir dos quais os diferentes compostos foram obtidos.

Como material de partida para os estudos realizados, foi utilizado quitosano com grau de desacetilação > 75% e baixo peso molecular (50,000 – 190,000 Da) adquirido à *Aldrich*. De acordo com o fornecedor, a massa molecular do polissacarídeo foi estimada com base na medição de valores de viscosidade entre 20 – 300 cP para uma amostra de 1% (em massa) de quitosano em 1% (m/v) de ácido acético a 25 °C.

Para além do quitosano, na síntese dos derivados Qt-SA, utilizou-se também salicilaldeído (99%, *Merck*) e boro-hidreto de sódio (98%, *Fisher Scientific*).

Nos ensaios de adsorção de metais, os sais metálicos utilizados foram: acetato de cobre (II) mono-hidratado ($\geq 98\%$, *J. T. Baker*), nitrato de cobre (II) 2.5aq ($\geq 99\%$, *Chem-lab*), sulfato de cobre (II) penta-hidratado ($> 98.5\%$, *M&B Laboratory Chemicals*), perclorato de cobre (II) hexa-hidratado (98%, *Thermo Scientific*), sulfato de níquel (II) hepta-hidratado (97%, *Merck*), acetato de níquel (II) tetra-hidratado (98%, *Sigma-Aldrich*), nitrato de níquel (II) hexa-hidratado ($> 96\%$, *Riedel-de Haën*), sulfato de chumbo (II) ($\geq 99,8\%$, *BDH Chemicals*), acetato de chumbo (II) tri-hidratado ($\geq 99\%$, *J. T. Baker*), nitrato de chumbo (II) ($\geq 99\%$, *Honeywell*), sulfato de cádmio octa-hidratado ($\geq 99\%$, *Merck*), nitrato de cádmio (II) tetra-hidratado ($> 99\%$, *Riedel-de Haën*) e acetato de cádmio (II) di-hidratado ($\geq 99,8\%$, *Riedel-de Haën*).

Para os ensaios de avaliação da interferência do anião na adsorção dos metais foram utilizados os sais acetato de sódio tri-hidratado (99%, *BDH Chemicals*), sulfato de sódio anidro ($>99,5\%$, *Quimitecnica*) e nitrato de sódio ($> 99\%$, *Aldrich*).

Nos ensaios de adsorção de outros contaminantes foram utilizados os corantes alaranjado de metilo (*Merck*) e azul de metileno (*PanReac AppliChem*).

As soluções padrão *stock* para a preparação das soluções utilizadas na obtenção das curvas de calibração, que permitiram a quantificação dos iões metálicos por F-AAS, foram adquiridas à *PanReac AppliChem* e contêm 1000 mg L⁻¹ de cada ião metálico (Cu(II), Ni(II), Cd(II) ou Pb(II)) em 0,5 M de ácido nítrico.

Os solventes usados foram: etanol (96%, *Lab-chem*), metanol ($\geq 99,8\%$, *Honeywell*), ácido nítrico (65%, *PanReac AppliChem*), ácido acético ($> 99,9\%$, *Sigma-Aldrich*), água deuterada (99,9% D, *Eurisotop*), ácido clorídrico deuterado (99% D, *Eurisotop*), água destilada e água Milli-Q.

5.2. Instrumentação

Espetroscopia de Infravermelho: Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada (FTIR-ATR) foram obtidos à temperatura ambiente, na gama de números de onda entre 4000 e 650 cm^{-1} , utilizando um espectrômetro FTIR da *Agilent Technologies Cary 630* em modo ATR.

Análise Termogravimétrica (TGA): As medidas de TGA foram executadas num dispositivo da *Nietzsch Tarsus TG 209 F3* entre 25 e 800 $^{\circ}\text{C}$, utilizando 2 – 3 mg de amostra num cadinho de alumina (Al_2O_3), uma purga de azoto de fluxo igual a 50 mL min^{-1} , e uma velocidade de varrimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Espetroscopia de Ressonância Magnética Nuclear: Os espectros de ressonância magnética nuclear protónica ($^1\text{H-RMN}$) foram efetuados à temperatura ambiente num espectrômetro *Bruker Avance III*, 400 MHz. Para a preparação das amostras foi utilizado como solvente uma mistura de $\text{DCl/D}_2\text{O}$ (1%), vindo, conseqüentemente, os desvios químicos expressos em ppm e as constantes de acoplamento (J) em Hz. Esta técnica foi usada para a caracterização dos polímeros e para a quantificação dos graus de modificação e de redução dos derivados de quitosano sintetizados.

Espetroscopia de Absorção Atômica de Chama (F-AAS): As leituras das absorvâncias de diferentes soluções dos metais pesados foram efetuadas usando uma lâmpada de cátodo oco de cobre ($\lambda = 325 \text{ nm}$), níquel ($\lambda = 232 \text{ nm}$), cádmio ($\lambda = 229 \text{ nm}$) e chumbo ($\lambda = 217 \text{ nm}$) em chama de ar/acetileno (percurso óptico $\sim 10 \text{ cm}$), num espectrômetro de absorção atômica *Unicam Solaar 939*.

Espetroscopia de Absorção Ultravioleta-Visível: As medições de espectroscopia de absorção ultravioleta-visível (UV-Vis) foram efetuadas num espectrofotômetro da *Shimadzu UV-2600i* na faixa de comprimentos de onda entre os 200 e 800 nm, utilizando uma cuvette de quartzo de percurso óptico 1 cm. Foi utilizada para a avaliação da capacidade de adsorção de aniões nitrato e sulfato, e dos corantes alaranjado de metilo e azul de metileno por parte dos materiais poliméricos utilizados como adsorventes.

Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) e Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (SEM/EDS): As amostras sujeitas a análise por SEM e SEM/EDS foram congeladas em azoto líquido e liofilizadas por 24 horas num dispositivo da *Labconco Freezone 4.5*. Posteriormente, as imagens SEM, para o estudo das morfologias dos materiais, foram obtidas num microscópio eletrónico de varrimento de emissão de campo FE-SEM *Zeiss Merlin Gemini 2*, em vácuo e a 1 ou 2 kV, após as amostras serem cobertas com filme de ouro. As análises de composição química por EDS foram realizadas no FE-SEM, equipado com um espectrómetro de EDS (SEM/EDS).

5.3. Síntese dos Derivados do Quitosano

A síntese iniciou-se com a dissolução de 0,250 mg do quitosano em 25 mL de um solvente (ácido acético (2%) ou metanol ou uma mistura de ambos na proporção de 1:1, conforme descrito na coluna (a) da Tabela 2.1, Capítulo 2, Secção 2.1), demorando, este passo, cerca de 90 minutos. De seguida, foi adicionado 0,125 mL de salicilaldeído diluído em 2 mL de metanol gota a gota, formando-se um gel amarelado. A solução foi então deixada em agitação a 40 °C, *overnight*, obtendo-se uma espécie de gelatina rígida. Decorrido esse tempo e após arrefecimento até à temperatura ambiente, o gel foi quebrado com uma espátula, tendo-se também adicionado 25 mL de um solvente (ácido acético (2%) ou metanol ou uma mistura de ambos na proporção de 1:1, como apresentado na coluna (b) da Tabela 2.1, Capítulo 2, Secção 2.1), sendo a mistura reacional agitada, a 70 °C, para ajudar na sua homogeneização. Seguidamente, para reduzir a imina formada, deixou-se arrefecer a solução e adicionaram-se, em duas porções, 0,900 g de NaBH₄, espaçadas por aproximadamente 120 minutos. A amostra foi novamente deixada em agitação a 70 °C, *overnight*. No final da reação, foi adicionado etanol para assegurar a completa precipitação do polímero e o sólido obtido foi lavado com etanol e água destilada até à sua neutralização. O produto final de coloração amarelo-pálido foi seco numa estufa a 60 °C, moído com recurso a um almofariz e armazenado num exsiccador até ser utilizado nos ensaios de adsorção.

5.4. Ensaios de Adsorção

Os ensaios de adsorção foram efetuados agitando uma massa fixa de polímero, determinada pelos ensaios de razão sólido-líquido ($R_{S/L}$), em 5 mL de uma solução a um determinado pH contendo uma concentração definida do adsorvato em estudo, a 120 rpm e 25 °C, durante 24 horas. Nesta janela temporal, excetuam-se os ensaios de cinética de adsorção, nos quais foram estudados tempos de agitação das amostras entre 30 minutos e 24 horas. Após o tempo de contacto definido, as amostras foram filtradas usando um filtro de acetato de celulose com diâmetro de poro 0,45 μm e, de uma forma geral, as soluções foram diluídas, antes de se realizarem as quantificações, para uma concentração final teórica entre o limite de deteção e o limite de linearidade das respetivas curvas de calibração (i.e. 15 mg L^{-1} para os ensaios com os metais pesados, 10 mg L^{-1} para o alaranjado de metilo, 3 mg L^{-1} para o azul de metileno). Todos os ensaios foram realizados em duplicado e cada amostra foi lida no espectrómetro de F-AAS em triplicado. Para cada condição de adsorção foi sempre utilizada uma solução de controlo na ausência de qualquer polímero adsorvente e a quantificação da extensão de adsorção foi realizada comparando a concentração da solução na presença de polímero (quitosano nativo ou Qt-SA) com a concentração da respetiva solução de controlo. Adicionalmente, procedeu-se também à comparação das capacidades e eficiências de adsorção obtidas para os dois polímeros em estudo nas mesmas condições de reação.

As curvas de calibração realizadas para a quantificação dos metais pesados (representadas no capítulo 3) foram obtidas através da leitura em triplicado por F-AAS de 5 a 8 soluções padrão *stock* previamente preparadas. Para a análise pela técnica de F-AAS, quer os padrões para a curva de calibração quer as amostras preparadas após os ensaios de adsorção foram acidificadas com 5% de uma solução de ácido nítrico de concentração 0,5 M.

Para os ensaios de adsorção com corantes, todas as amostras foram analisadas recorrendo à técnica de espectroscopia de UV-Vis. Foram feitas curvas de calibração entre 0,5 e 10,0 mg L^{-1} , no caso do alaranjado de metilo, e entre 0,1 e 4,0 mg L^{-1} , para o azul de metileno, conforme ilustrado no Capítulo 3. Os ensaios preliminares de adsorção de corantes foram realizados utilizando cada um dos polímeros (quitosano e Qt-SA-3) numa

razão sólido-líquido de 2,5 mg mL⁻¹, partindo de uma concentração de corante 50 mg L⁻¹ e agitando as amostras a 120 rpm e 25 °C, durante 24 horas.

Os resultados foram analisados em termos de eficiência percentual de adsorção, Q (%). Este valor é obtido por comparação das concentrações de adsorvato inicial (C_0) e no equilíbrio (C_e) e pode ser observado na Equação 14.

$$Q = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (14)$$

Perspetivas Futuras

Com a elaboração deste trabalho foi possível desenvolver um novo polímero eficiente para a adsorção de poluentes de águas residuais, tendo-se focado maioritariamente na remoção de metais pesados divalentes, em especial o cobre (II). Porém, conforme referido anteriormente, os metais, infelizmente, não são os únicos materiais poluentes presentes atualmente nas águas residuais. É, neste sentido, que, para trabalhos futuros, se propõe avaliar a abrangência da aplicabilidade do Qt-SA-3 para a remoção de uma série de outros tipos de compostos pertencentes a diferentes famílias de poluentes (corantes, antibióticos, pesticidas) e até mesmo de outros metais, tais como, metais monovalentes (e.g. Li(I) e Na(I)), metais divalentes não pesados (como o Mg(II)), metais trivalentes, (e.g. Fe(III)), metais hexavalentes (Cr(VI)), lantanídeos e actinídeos.

Neste trabalho, o polímero Qt-SA-3 apresentou um enorme potencial em ensaios preliminares para a remoção de corantes, em especial do alaranjado de metilo, pelo que a utilização do Qt-SA-3 para adsorção de poluentes pertencentes a esta classe será de interesse no futuro. Esta perspetiva futura incluirá não só a realização de um estudo

completo com o corante alaranjado de metilo para entender todo o processo de adsorção, mas também a avaliação da capacidade de adsorção de outros corantes por parte de polímero sintetizado, com o intuito de avaliar o seu desempenho mais aprofundadamente.

À semelhança do que foi feito com a simulação da água residual com a mistura de metais, seria também interessante simular uma água contaminada com uma mistura de diferentes poluentes. Relativamente aos ensaios de adsorção, no futuro seria também útil promover a dessorção dos contaminantes, de modo a estudar o potencial de regeneração e reutilização do polímero. Para o Qt-SA-4, que se encontra mais substituído, mas apresenta algumas limitações na adsorção de Cu(II), seria interessante fazer ensaios com algum tipo de surfactante, com o intuito de reduzir a tensão superficial entre o polímero e a solução aquosa.

Do ponto de vista da síntese, e de modo a torná-la mais sustentável, existe ainda uma necessidade de diminuir a quantidade de solvente (i.e. água) utilizado na lavagem do polímero, pelo que será importante realizar ensaios neste sentido.

Referências

1. Shahidi, F., Arachchi, J. K. V. & Jeon, Y. J. Food applications of chitin and chitosans. *Trends Food Sci Technol* **10**, 37–51 (1999).
2. Machałowski, T., Amemiya, C. & Jesionowski, T. Chitin of Araneae origin: structural features and biomimetic applications: a review. *Appl Phys A Mater Sci Process* **126**, 51–53 (2020).
3. Saxena, I. M. & Brown, R. M. Cellulose biosynthesis: Current views and evolving concepts. *Ann Bot* **96**, 9–21 (2005).
4. Stephen, A. M., Phillips, G. O. & Williams, P. A. *Food Polysaccharides and Their Applications: Second Edition*. *Food Polysaccharides and Their Applications: Second Edition* (2016).
5. Riva, R. *et al.* Chitosan and chitosan derivatives in drug delivery and tissue engineering. *Advances in Polymer Science* **244**, 19–44 (2011).

Referências

6. Rinaudo, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science (Oxford)* **31**, 603–632 (2006).
7. Younes, I. & Rinaudo, M. Chitin and chitosan preparation from marine sources. Structure, properties and applications. *Mar Drugs* **13**, 1133–1174 (2015).
8. Shahidi, F. & Synowiecki, J. Isolation and Characterization of Nutrients and Value-Added Products from Snow Crab (*Chionoectes Opilio*) and Shrimp (*Pandalus Borealis*) Processing Discards. *J Agric Food Chem* **39**, 1527–1532 (1991).
9. Younes, I. & Rinaudo, M. Chitin and chitosan preparation from marine sources. Structure, properties and applications. *Mar Drugs* **13**, 1133–1174 (2015).
10. Murcia-Salvador, A. *et al.* Adsorption of Direct Blue 78 using chitosan and cyclodextrins as adsorbents. *Polymers (Basel)* **11**, (2019).
11. Wan Ngah, W. S., Teong, L. C. & Hanafiah, M. A. K. M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydr Polym* **83**, 1446–1456 (2011).
12. Datta, P. K., Basu, P. S. & Datta, T. K. Isolation and characterization of vicia faba lectin affinity purified on chitin column. *Prep Biochem* **14**, 373–387 (1984).
13. Krajewska, B. Application of chitin- and chitosan-based materials for enzyme immobilizations: A review. *Enzyme Microb Technol* **35**, 126–139 (2004).
14. IMERI, A. G. & KNORR, D. Effects of Chitosan on Yield and Compositional Data of Carrot and Apple Juice. *J Food Sci* **53**, 1707–1709 (1988).
15. Soto-Perlata, N. V, Muller, H. & Knoor, D. Effect of chitosan treatment on the clarity and color of apple juice. *J. Food Sci.*, **54**, 495–496 (1999).
16. Cosme, F. & Vilela, A. Chitin and chitosan in the alcoholic and non-alcoholic beverage industry: An overview. *Applied Sciences (Switzerland)* **11**, (2021).
17. Chauhan, S. & Thakur, A. Chitosan-Based Biosensors-A Comprehensive Review. *Mater Today Proc* (2023) doi:10.1016/j.matpr.2023.01.123.

Referências

18. Kato, Y., Onishi, H. & Machida, Y. Application of Chitin and Chitosan Derivatives in the Pharmaceutical Field. *Curr Pharm Biotechnol* **4**, 303–309 (2005).
19. Sashiwa, H., Yamamori, N., Ichinose, Y., Sunamoto, J. & Aiba, S. Michael Reaction of Chitosan with Various Acryl Reagents in. *Biomacromolecules*, **4**, 1250–1254 (2003).
20. Argüelles-monal, W. M., Lizardi-mendoza, J., Fern, D., Id, M. T. R. & Montiel-herrera, M. Chitosan Derivatives: Introducing New Functionalities with a Controlled Molecular Architecture for Innovative Materials Polymers, **10**, 342 (2018).
21. Smeenk, J. G. M. M. Drinking water contaminants. *Environ Sci Technol* **17**, 21–23 (1983).
22. Naidu, R., Arias Espana, V. A., Liu, Y. & Jit, J. Emerging contaminants in the environment: Risk-based analysis for better management. *Chemosphere* **154**, 350–357 (2016).
23. Bayabil, H. K., Teshome, F. T. & Li, Y. C. Emerging Contaminants in Soil and Water. *Front Environ Sci* **10**, 1–8 (2022).
24. Rebhun, M. & Manka, J. Classification of organics in secondary effluents. *Environ Sci Technol* **5**, 606–609 (1971).
25. Inyinbor Adejumoke A., Adebessin Babatunde O., O. A. P. & Adelani-Akande Tabitha A., D. A. O. and O. T. A. Water Pollution: Effects, Prevention, and Climatic Impact. *Water Challenges of an Urbanizing World* (2018) doi:10.5772/intechopen.72018.
26. Ma, X. *et al.* Research on heavy metal pollution sudden emergency processing method in water environment. *Adv Mat Res* **610–613**, 1682–1685 (2013).
27. Das, T. K. & Poater, A. Review on the use of heavy metal deposits from water treatmentwaste towards catalytic chemical syntheses. *Int J Mol Sci* **22**, (2021).
28. Akpor, O. B. Heavy Metal Pollutants in Wastewater Effluents: Sources, Effects and Remediation. *Advances in Bioscience and Bioengineering* **2**, 37 (2014).

Referências

29. Assembleia da República. 6555 110976054 Ambiente. *Diário da República*, 1^a série - N.º 235 - 7 de dezembro de 2017 6555–6576 (2017).
30. Tamjidi, S., Esmaili, H. & Kamyab Moghadas, B. Application of magnetic adsorbents for removal of heavy metals from wastewater: A review study. *Mater Res Express* **6**, (2019).
31. Srivastava, N. K. & Majumder, C. B. Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater. *J Hazard Mater* **151**, 1–8 (2008).
32. Islam, M. M., Karim, M. R., Zheng, X. & Li, X. Heavy metal and metalloid pollution of soil, water and foods in Bangladesh: A critical review. *Int J Environ Res Public Health* **15**, (2018).
33. Grimm, J., Bessarabov, D. & Sanderson, R. Review of electro-assisted methods for water purification. *Desalination* **115**, 285–294 (1998).
34. Cao, D. Q. *et al.* Removal of heavy metal ions by ultrafiltration with recovery of extracellular polymer substances from excess sludge. *J Memb Sci* **606**, 118103 (2020).
35. Al-Enezi, G., Hamoda, M. F. & Fawzi, N. Ion Exchange Extraction of Heavy Metals from Wastewater Sludges. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng* **39**, 455–464 (2004).
36. Qasem, N. A. A., Mohammed, R. H. & Lawal, D. U. Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review. *NPJ Clean Water* **4**, (2021).
37. Taşar, Ş., Kaya, F. & Özer, A. Biosorption of lead(II) ions from aqueous solution by peanut shells: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. *J Environ Chem Eng* **2**, 1018–1026 (2014).
38. Chen, H., Zhao, J., Dai, G., Wu, J. & Yan, H. Adsorption characteristics of Pb(II) from aqueous solution onto a natural biosorbent, fallen *Cinnamomum camphora* leaves. *Desalination* **262**, 174–182 (2010).
39. Weng, C. H. *et al.* Effective removal of copper ions from aqueous solution using base treated black tea waste. *Ecol Eng* **67**, 127–133 (2014).

Referências

40. Alvim Ferraz, M. C. M. & Lourenço, J. C. N. Influence of organic matter content of contaminated soils on the leaching rate of heavy metals. *Environmental Progress* **19**, 53–58 (2000).
41. Villaescusa, I. *et al.* Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes. *Water Res* **38**, 992–1002 (2004).
42. Engel, M., Lezama Pacheco, J. S., Noël, V., Boye, K. & Fendorf, S. Organic compounds alter the preference and rates of heavy metal adsorption on ferrihydrite. *Science of the Total Environment* **750**, 141485 (2021).
43. No, H. K. & Meyers, S. P. Application of chitosan for treatment of wastewaters. *Rev Environ Contam Toxicol* **163**, 1–27 (2000).
44. Rhazi, M. *et al.* Contribution to the study of the complexation of copper by chitosan and oligomers. *Polymer (Guildf)* **43**, 1267–1276 (2001).
45. Russo, V. *et al.* Applications of Metal Organic Frameworks in Wastewater Treatment: A Review on Adsorption and Photodegradation. *Frontiers in Chemical Engineering* **2**, 1–13 (2020).
46. Russo, V., Trifuoggi, M., di Serio, M. & Tesser, R. Fluid-Solid Adsorption in Batch and Continuous Processing: A Review and Insights into Modeling. *Chem Eng Technol* **40**, 799–820 (2017).
47. Vareda, J. P., Valente, A. J. M. & Durães, L. Heavy metals in Iberian soils: Removal by current adsorbents/amendments and prospective for aerogels. *Adv Colloid Interface Sci* **237**, 28–42 (2016).
48. Matias, P. M. C. *et al.* Reduced Chitosan as a Strategy for Removing Copper Ions from Water. *Molecules* **28**, (2023).
49. Umpleby, R. J., Baxter, S. C., Chen, Y., Shah, R. N. & Shimizu, K. D. Characterization of Molecularly Imprinted Polymers with the Langmuir - Freundlich Isotherm. **73**, 4584–4591 (2001).

50. Jeppu, G. P. & Clement, T. P. A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. *J Contam Hydrol* **129–130**, 46–53 (2012).
51. Musah, M. *et al.* Adsorption Kinetics and Isotherm Models: A Review. *Caliphate Journal of Science and Technology* **4**, 20–26 (2022).
52. Ho, Y. S. & McKay, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal* **70**, 115–124 (1998).
53. Filho, C. M. C. *et al.* Synthesis, characterization and sorption studies of aromatic compounds by hydrogels of chitosan blended with β -cyclodextrin- and PVA-functionalized pectin. *RSC Adv* **8**, 14609–14622 (2018).
54. Barbosa, Hellen Franciane Gonçalves; Attjioui, M. *et al.* Synthesis, characterization and biological activities of biopolymeric schiff bases prepared with chitosan and salicylaldehydes and their Pd(II) and Pt(II) complexes. *Molecules* **22**, (2017).
55. Negm, N. A., El Sheikh, R., El-Faragy, A. F., Hefni, H. H. H. & Bekhit, M. Treatment of industrial wastewater containing copper and cobalt ions using modified chitosan. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **21**, 526–534 (2015).
56. Hastuti, B., Masykur, A. & Hadi, S. Modification of chitosan by swelling and crosslinking using epichlorohydrin as heavy metal Cr (VI) adsorbent in batik industry wastes. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng* **107**, (2016).
57. Roberts, J. D. Nuclear magnetic resonance spectroscopy. *J Chem Educ* **37**, 581–584 (1961).
58. Dockal, E. R. Synthesis and characterization of Schiff bases from chitosan and salicylaldehyde derivatives. **60**, 277–282 (2005).
59. Dos Santos, J. E., Dockal, E. R. & Cavalheiro, É. T. G. Synthesis and characterization of Schiff bases from chitosan and salicylaldehyde derivatives. *Carbohydr Polym* **60**, 277–282 (2005).

60. Tatsuya Yasunaga, Nobuhide Tatsumoto, Hiroshi Inoue, and M. M. Kinetic studies of intramolecular hydrogen bonding in methyl and ethyl salicylates and salicylaldehyde by ultrasonic absorption measurement. *J Phys Chem* **73**, 477–482 (1969).
61. Alharthi, S. S. *et al.* Biological activities of chitosan-salicylaldehyde schiff base assisted silver nanoparticles. *J King Saud Univ Sci* **34**, 102177 (2022).
62. Ramohlola, K. E., Iwuoha, E. I., Hato, M. J. & Modibane, K. D. Instrumental Techniques for Characterization of Molybdenum Disulphide Nanostructures. *J Anal Methods Chem* **2020**, (2020).
63. Hastuti, B., Masykur, A. & Hadi, S. Modification of chitosan by swelling and crosslinking using epichlorohydrin as heavy metal Cr (VI) adsorbent in batik industry wastes. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng* **107**, (2016).
64. Wu, Q., Chen, J., Clark, M. & Yu, Y. Adsorption of copper to different biogenic oyster shell structures. *Appl Surf Sci* **311**, 264–272 (2014).
65. Nosrati, A., Addai-Mensah, J. & Skinner, W. Rheological behavior of muscovite clay slurries: Effect of water quality and solution speciation. *Int J Miner Process* **102–103**, 89–98 (2012).
66. Cuppett, J. D., Duncan, S. E. & Dietrich, A. M. Evaluation of copper speciation and water quality factors that affect aqueous copper tasting response. *Chem Senses* **31**, 689–697 (2006).
67. Foo, K. Y. & Hameed, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal* **156**, 2–10 (2010).
68. Kyzas, G. Z., Kostoglou, M. & Lazaridis, N. K. Copper and chromium(VI) removal by chitosan derivatives-Equilibrium and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal* **152**, 440–448 (2009).
69. Vareda, J. P., Valente, A. J. M. & Durães, L. Heavy metals in Iberian soils: Removal by current adsorbents/amendments and prospective for aerogels. *Adv Colloid Interface Sci* **237**, 28–42 (2016).

70. Castillo-Henríquez, L. *et al.* Green synthesis of gold and silver nanoparticles from plant extracts and their possible applications as antimicrobial agents in the agricultural area. *Nanomaterials* **10**, 1–24 (2020).
71. Anechitei, L., Cojocaru, T., Munteanu, I.-G. & Bulgariu, L. Simple Methods for Quantitative Determination of Sulphate Ions From Aqueous Media With Industrial Applications. *Bulletin of the Polytechnic Institute of Jassy* **65**, 27–37 (2019).
72. Scorsafava, M. A., Souza, A. de & Alves, G. L. Método espectrofotométrico na região UV a 205 nm para determinação de íon nitrato em água: validação. *Rev Inst Adolfo Lutz* **76**, 1–10 (2017).
73. Matias, P. M. C., Murtinho, D. & Valente, A. J. M. Triazine-Based Porous Organic Polymers : Synthesis and Application in Dye Adsorption and Catalysis. (2023).
74. Farhan Hanafi, M. & Sapawe, N. A review on the water problem associate with organic pollutants derived from phenol, methyl orange, and remazol brilliant blue dyes. *Mater Today Proc* **31**, A141–A150 (2020).
75. Wu, L. *et al.* Study on the adsorption properties of methyl orange by natural one-dimensional nano-mineral materials with different structures. *Sci Rep* **11**, 1–11 (2021).
76. Ayed, L. *et al.* Response surface methodology for decolorization of azo dye Methyl Orange by bacterial consortium: Produced enzymes and metabolites characterization. *Chemical Engineering Journal* **165**, 200–208 (2010).
77. Wainwright, M. & Crossley, K. B. Methylene Blue - A therapeutic dye for all seasons? *Journal of Chemotherapy* **14**, 431–443 (2002).
78. Prashant, R. G. & Jyothi, S. D. Methylene Blue:Revisited. *J Anaesth Clin Pharmacol* **26**, 517–520 (2010).
79. Mohammadi, A. A. *et al.* Metal-organic framework UiO-66 for adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions. *International Journal of Environmental Science and Technology* **14**, 1959–1968 (2017).

Referências

80. Kostjukova, L. O., Leontieva, S. V. & Kostjukov, V. V. Vibronic absorption spectrum and electronic properties of methylene blue in aqueous solution: TD-DFT study. *J Mol Liq* **336**, 116369 (2021).