



UDESC

UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA – UDESC
CENTRO DE CIÊNCIAS AGROVETERINÁRIAS - CAV
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SÍNTESE DE HIDROGÉIS COMPÓSITOS
DE QUITOSANA/MONTMORILONITA
PARA ADSORÇÃO E REMOÇÃO DE
ÍONS Pb^{2+} E Ni^{2+} A PARTIR DE
SOLUÇÕES AQUOSAS**

RICARDO MANCILIO VIEIRA

LAGES/SC, 2018

RICARDO MANCILIO VIEIRA

**SÍNTESE DE HIDROGÉIS COMPÓSITOS DE
QUITOSANA/MONTMORILONITA PARA ADSORÇÃO E REMOÇÃO DE ÍONS
 Pb^{2+} E Ni^{2+} A PARTIR DE SOLUÇÕES AQUOSAS**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Ciências Ambientais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais, da Universidade do Estado de Santa Catarina.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Tadeu Paulino

LAGES/SC

2018

Ficha catalográfica elaborada pelo(a) autor(a), com
auxílio do programa de geração automática da
Biblioteca Setorial do CAV/UDESC

Vieira, Ricardo Mancilio
SÍNTESE DE HIDROGÉIS COMPÓSITOS DE
QUITOSANA/MONTMORILONITA PARA ADSORÇÃO E REMOÇÃO DE
ÍONS Pb^{2+} E Ni^{2+} A PARTIR DE SOLUÇÕES AQUOSAS /
Ricardo Mancilio Vieira. - Lages , 2018.
99 p.

Orientador: Alexandre Tadeu Paulino
Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado de
Santa Catarina, Centro de Ciências
Agroveterinárias, Programa de Pós-Graduação em
Ciências Ambientais, Lages, 2018.

1. Adsorção. 2. Hidrogéis. 3. Quitosana. 4.
Compósito. 5. Montmorilonita. I. Paulino, Alexandre
Tadeu. II. Universidade do Estado de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação. III. Título.


RICARDO MANCILIO VIEIRA

**SÍNTESE DE HIDROGÉIS COMPOSTOS DE QUITOSANA/MONTMORILONITA
PARA ADSORÇÃO E REMOÇÃO DE ÍONS Pb^{2+} E Ni^{2+} A PARTIR DE SOLUÇÕES
AQUOSAS**

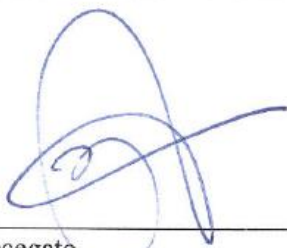
Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Ciências Ambientais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais, da Universidade do Estado de Santa Catarina.


Banca examinadora:

Orientador:


Prof. Dr. Alexandre Tadeu Paulino
Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC

Membros:


Prof. Dr. Valter Antonio Becegato
Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC


Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP

Lages, 19 de fevereiro de 2018

AGRADECIMENTOS

À Deus, por me guiar, me auxiliar e me dar forças em momentos difíceis, e pelos presentes que me deu, como os bons momentos, a família, o aprendizado, as conquistas e os amigos.

Aos meus pais, Estácio (*In memoriam*) e Maria de Fátima (*In memoriam*), por me darem amor incondicional, por lutarem por mim, por todos os momentos e conselhos e pelo bem de nossa família. Serão sempre os meus maiores exemplos, a realização do meu Mestrado é dedicada a eles, que sempre me apoiaram na busca dos meus sonhos.

À minha avó Celita (*In memoriam*), que jamais me deixou em dificuldades e nunca desistiu de cuidar dos que ama.

Ao meu irmão Rodrigo, que sempre foi um grande irmão e amigo, parceiro para todas as horas, que é um espelho para lutar pela vida e pelas conquistas.

À minha namorada Sandy, pelo apoio irrestrito, confiança, amor, cumplicidade. Por ter me dado força nos momentos mais difíceis, que não foram raros neste último ano, sempre me fazendo acreditar em dias melhores, e por melhorar significativamente os meus dias, tornando-os mais felizes.

À Universidade do Estado de Santa Catarina pela oportunidade de cursar o mestrado, um motivo de muito orgulho para mim.

Ao Professor Alexandre Tadeu Paulino, pelos ensinamentos, pela confiança e pela dedicação em ensinar. Por ter sido um excelente orientador, por me mostrar o que é ser um profissional da pesquisa e da educação superior.

À FAPESC pelos recursos e apoio necessários à execução desta pesquisa.

Aos Professores Valter Becegato, Gilmar Conte, Jeane Rosário, Viviane Schein e Indianara Barcarolli, que sempre me auxiliaram em minhas tarefas, me deram conselhos e ensinamentos, foram fundamentais para o andamento do meu projeto de pesquisa.

Ao João Pedro e Pâmela, pela ajuda nas rotinas de laboratório.

À Família Giroto, Leonides, Gilmar, Marx, Lile, Igor e Ana, por todo o carinho, apoio e companheirismo.

A todos os meus bons amigos, que nunca deixaram de me apoiar e estar ao meu lado. Em especial aos que mais ajudaram nos momentos difíceis: Gustavo, Alexandre, Tamires, Samira, Flávia, Lara, Cyntia, Roni, Fernando, Jeverson, William, José, Silvia, Henrique, Yasmin, Antônio, Meyriele e Leandro.

RESUMO

Os hidrogéis a base de quitosana e hidrogéis compósitos têm sido amplamente aplicados nas áreas biológicas, médicas, tecnológicas, farmacêuticas e ambientais por possuírem algumas características peculiares como atoxicidade, capacidade de intumescer em água e/ou fluídos biológicos, consistência elastomérica, biocompatibilidade, biodegradabilidade e abundância na natureza. Então, esses hidrogéis são importantes matrizes poliméricas que podem ser aplicados na adsorção e remoção de metais tóxicos a partir de águas e efluentes industriais com alta eficiência. Hidrogéis a base de quitosana foram sintetizados por copolimerização de quitosana radicalar, N, N'-metilenobisacrilamida e ácido acrílico. Hidrogéis compósitos a base de quitosana foram sintetizados pela adição, durante a síntese, de montmorilonita pura e/ou montmorilonita ativada em meio ácido a fim de avaliar a capacidade de intumescimento dos hidrogéis e a capacidade de adsorção e remoção de íons metálicos a partir de soluções aquosas. Os hidrogéis foram caracterizados por espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e ensaios de intumescimento em diferentes valores de pH. O grau de intumescimento dos hidrogéis compósitos foram maiores do que dos hidrogéis convencionais a base de quitosana devido ao seu caráter mais hidrofílico. O mecanismo de difusão de água em hidrogel constituído de quitosana em pH 4,5 foi Fickiano, predominando apenas processos difusionais. Em outros valores de pH e em outros hidrogéis o mecanismo de difusão de água foi não-Fickiana, caracterizada por difusão através de poros e relaxamento macromolecular da rede polimérica tridimensional. Estudos de adsorção de íons Pb^{2+} e Ni^{2+} a partir de soluções aquosas usando hidrogéis a base de quitosana e hidrogéis compósitos de quitosana/montmorilonita ativada foram realizados em diferentes valores de pH, tempos de contato, concentrações iniciais de metal e massas de hidrogéis. As capacidades de adsorção de íons Pb^{2+} e Ni^{2+} em hidrogéis a base de quitosana foram de 37,69 e 41,58 mg de metal por g de hidrogel seco, respectivamente. Para o hidrogel compósito de quitosana/montmorilonita ativada foram de 33,93 e 38,74 mg de metal por g de hidrogel seco, respectivamente. As condições experimentais para os estudos de adsorção foram: pH = 5,5, concentração inicial de metal de 100,0 mg dm⁻³, tempo de contato para adsorção de Pb^{2+} de 24 h e tempo de contato para adsorção de Ni^{2+} de 96 h. Os mecanismos de adsorção dos metais foram estudados utilizando isotermas lineares e não lineares de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e Sips. Os melhores ajustes foram determinados pelas isotermas lineares e não lineares de Redlich-Peterson, indicando que ocorre simultaneamente a adsorção em monocamada e em múltiplos sítios de adsorção. O melhor ajuste para a adsorção de íons Pb^{2+} e Ni^{2+} utilizando cinéticas de adsorção foi observado para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem não linear para ambos hidrogéis, sugerindo que a quimissorção atua como etapa determinante no mecanismo de adsorção. Desta forma, os materiais estudados possuem potenciais para aplicação na remoção de íons metálicos a partir de águas e efluentes industriais aquosos.

Palavras-chaves: Adsorção, Hidrogel, Montmorilonita, Íons metálicos, Compósitos.

ABSTRACT

Chitosan-based hydrogels and composite hydrogels have been widely applied in biological, medical, technological, pharmaceutical and environmental fields because they have some peculiar properties such as non-toxicity, ability to swelling in water and/or biological fluids, elastomeric consistency, biocompatibility, biodegradability and abundance in the environment. Thus, these hydrogels are important polymer matrices that can be applied in the adsorption and removal of toxic metals from water and industrial effluents with high performance. Chitosan-based hydrogels were synthesized by copolymerization of radical chitosan, N, N'-methylenebisacrylamide and acrylic acid, using ammonium persulfate as the initiator. Composite hydrogels based on chitosan were synthesized by adding during the synthesis pure montmorillonite or acid-activated montmorillonite in order to evaluate the swelling capacity of the hydrogels and the adsorption and removal capacity of metallic ions from aqueous solutions. The hydrogels were characterized by Fourier-Transform Infrared Spectrometry (FTIR) and swelling assays at different pH values. The swelling degrees of the composite hydrogels were higher than those ones determined for the conventional chitosan-based hydrogels due to their more hydrophilic properties. The water diffusion mechanism in the chitosan-based hydrogel at pH 4.5 was Fickian. In this case, water enters in the hydrogel network just for diffusion processes. However, the water diffusion mechanisms for the other hydrogels were non-Fickian in which water diffuses throughout the hydrogel network by diffusion processes and macromolecular relaxation of the hydrophilic three-dimensional polymer network. Adsorption and removal studies of Pb^{2+} and Ni^{2+} ions from aqueous solutions using chitosan-based hydrogels and composites hydrogels containing acid-activated montmorillonite were performed at different pH values, contact times, initial metal concentrations and hydrogel masses. The adsorption capacities of Pb^{2+} and Ni^{2+} ions in the chitosan-based hydrogel were 37.69 and 41.58 mg metal per g dried hydrogel, respectively. These values for the chitosan/acid-activated montmorillonite composite hydrogel were 33.93 and 38.74 mg metal per g dried hydrogel, respectively. The experimental conditions for these adsorption studies were: pH = 5.5, 100.0 mg dm⁻³ initial metal concentration, contact time for the adsorption of Pb^{2+} ions 24 h and Ni^{2+} ions 96 h. The adsorption mechanisms of Pb^{2+} and Ni^{2+} ions in the hydrogels were evaluated using linear and non-linear Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin and Sips isotherm models. The best experimental fits were determined by employing the linear and non-linear Redlich-Peterson isotherm models, indicating the formation of monolayer and multisite adsorptions for Pb^{2+} and Ni^{2+} ions. The best fit using adsorption kinetic models was determined by the non-linear pseudo-second order kinetic model, suggesting that the chemisorption is a limiting-step for the adsorption. Finally, the synthesized hydrogels could be efficiently applied in the adsorption and removal of metal ions from water and aqueous industrial effluents.

Keywords: Adsorption, Hydrogel, Montmorillonite, Metal ions, Composites

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura da MMT apresentando duas camadas de silicato de alumínio com cátions trocáveis nas galerias	30
Figura 2 - Esquema dos métodos de preparação de hidrogéis físicos e químicos.....	32
Figura 3 - Esquema representativo da adsorção	36
Figura 4 – Aparato experimental utilizado na síntese de hidrogéis.....	49
Figura 5 – Espectro de FTIR para montmorilonita pura e montmorilonita após ativação ácida (H-montmorilonita)	51
Figura 6 – Espectro de FTIR dos hidrogéis constituídos de quitosana (hidrogel de QS), hidrogéis compósitos constituídos de quitosana/montmorilonita pura em diferentes quantidades de montmorilonita (QS-50mg MMT, QS-100mg MMT e QS-200mg MMT) e hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT).....	52
Figura 7 – Esquema do possível mecanismo de formação da rede polimérica tridimensional hidrofílica do hidrogel de quitosana	53
Figura 8 – Possível estrutura tridimensional do hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita.....	54
Figura 9a-c – Grau de intumescimento para hidrogel constituído de quitosana (hidrogel de QS), hidrogéis compósitos constituídos de quitosana/montmorilonita pura em diferentes quantidades de montmorilonita (QS-50mg MMT, QS-100mg MMT e QS-200mg MMT) e hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT) em pH 4,5 (a), 6,5 (b) e 8,0 (c)	55
Figura 10 – Hidrogel constituído de quitosana seco (a esquerda) e intumescido (a direita). Condições experimentais: tempo de contato de 24 h; massa de hidrogel de 100,0 mg; pH 5,5 e temperatura ambiente	57
Figura 11a-c – Taxa de difusão de água nos hidrogéis constituídos de quitosana (hidrogel de QS), hidrogéis compósitos constituídos de quitosana/montmorilonita pura em diferentes quantidades de montmorilonita (QS-50mg MMT, QS-100mg MMT e QS-200mg MMT) e hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT) em pH 4,5 (a), 6,5 (b) e 8,0 (c).....	58
Figura 12a-c – Curvas lineares de absorção de água em hidrogéis constituídos de quitosana (hidrogel de QS), hidrogéis compósitos constituídos de quitosana/montmorilonita pura em diferentes quantidades de montmorilonita (QS-50mg MMT, QS-100mg MMT e QS-200mg	

MMT) e hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT) ativada em pH 4,5 (a), 6,5 (b) e 8,0 (c)	59
Figura 13 – Adsorção de íons Pb^{2+} em hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita pura (QS-MMT) (a) e hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada em ácido (QS-H-MMT) (b) imersos em solução com pH 5,5	64
Figura 14 – Procedimento de adsorção de íons Pb^{2+} e Ni^{2+} para hidrogéis compósitos.....	65
Figura 15a-b – Capacidade de adsorção de íons Pb^{2+} em hidrogel constituído de quitosana (hidrogel de QS) (a) e hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT) (b) em diferentes tempos de contato e valores de pH. Condições experimentais: concentração inicial de $100,0\text{ mg dm}^{-3}$; massa de hidrogel de $100,0\text{ mg}$, e temperatura ambiente	66
Figura 16a-b – Capacidade de adsorção de íons Ni^{2+} em hidrogel constituídos de quitosana (hidrogel de QS) (a) e hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT) (b) em diferentes tempos de contato e pH. Condições experimentais: concentração inicial de $100,0\text{ mg dm}^{-3}$; massa do hidrogel de $100,0\text{ mg}$ e temperatura ambiente	67
Figura 17a-b – Capacidades de adsorção de íons Pb^{2+} e Ni^{2+} no hidrogel constituído de quitosana (hidrogel de QS) (a) e hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita (QS-H-MMT) (b) em função das concentrações iniciais de metais em solução aquosa. Condições experimentais: tempo de contato de 24 h ; massa do hidrogel de $100,0\text{ mg}$; pH da solução aquosa de $5,5$ e temperatura ambiente	68
Figura 18a-b – Capacidade de adsorção de íons Pb^{2+} e Ni^{2+} no hidrogel constituído de quitosana (hidrogel de QS) (a) e hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT) (b) em função da massa inicial de hidrogel seco. Condições experimentais: tempo de contato de 24 h ; concentração inicial de $300,0\text{ mg dm}^{-3}$; pH da solução aquosa de $5,5$ e temperatura ambiente	69
Figura 19 – Fotos do hidrogel compósito constituído de quitosana (hidrogel de QS) (a) e do hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT) (b) após estudos de adsorção de íons Pb^{2+} (a esquerda) e íons Ni^{2+} (a direita). Condições experimentais: tempo de contato de 24 h ; massa de hidrogel $300,0\text{ mg}$; pH da solução aquosa de $5,5$; concentração inicial de $300,0\text{ mg dm}^{-3}$ e temperatura ambiente	70

Figura 20a-d – Isoterma linear de Langmuir (a), Freundlich (b), Redlich-Peterson (c), e Temkin (d) para a adsorção de íons Pb^{2+} e Ni^{2+} em hidrogel constituído de quitosana (hidrogel de QS) e hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT)	71
Figura 21a-d – Isotermas não lineares de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e SIPS para adsorção do íon Pb^{2+} (a) e Ni^{2+} (b) em hidrogel constituído de quitosana (hidrogel de QS) e íon Pb^{2+} (c) e Ni^{2+} (d) hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT).....	73
Figura 22a-d – Cinéticas de pseudo-primeira ordem lineares para adsorção de íons Pb^{2+} (a) e Ni^{2+} (b) em hidrogel constituído de quitosana (hidrogel de QS) e para adsorção de Pb^{2+} (c) e Ni^{2+} (d) em hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT)	75
Figura 23a-d – Cinéticas de pseudo-primeira ordem não lineares para adsorção de íons Pb^{2+} (a) e Ni^{2+} (b) em hidrogel constituído de quitosana (hidrogel de QS) e para adsorção de Pb^{2+} (c) e Ni^{2+} (d) em hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT)	76
Figura 24a-d – Cinéticas de pseudo-segunda ordem lineares para adsorção de íons Pb^{2+} (a) e Ni^{2+} (b) em hidrogel constituído de quitosana (hidrogel de QS) e para adsorção de Pb^{2+} (c) e Ni^{2+} (d) em hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT)	77
Figura 25a-d – Cinéticas de pseudo-segunda ordem não lineares para adsorção de íons Pb^{2+} (a) e Ni^{2+} (b) em hidrogel constituído de quitosana (hidrogel de QS) e para adsorção de Pb^{2+} (c) e Ni^{2+} (d) em hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT)	78
Figura 26a-d – Modelo cinético de difusão intrapartícula para adsorção de íons Pb^{2+} (a) e Ni^{2+} (b) em hidrogel constituído de quitosana (hidrogel de QS) e para adsorção de Pb^{2+} (c) e Ni^{2+} (d) em hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT)	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades do chumbo.....	28
Tabela 2 – Propriedades do níquel	29
Tabela 3 – Determinação do expoente difusional (n), constante de difusão (k) e coeficiente de determinação (R^2)	60
Tabela 4 – Parâmetros operacionais utilizados para a determinação de íons Pb^{2+} e Ni^{2+} em soluções aquosas por Espectrometria de Absorção Atômica em Chama	63
Tabela 5 – Parâmetros das isothermas lineares para adsorção de íons Pb^{2+} e Ni^{2+} em hidrogel constituído de quitosana pura (Hidrogel de QS) e hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT)	72
Tabela 6 – Fatores de separação (R_L) para adsorção dos íons Pb^{2+} e Ni^{2+} no hidrogel constituído de quitosana (hidrogel de QS) e hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT).....	73
Tabela 7 – Parâmetros das isothermas não lineares para a adsorção de íons Pb^{2+} e Ni^{2+} em hidrogel constituído de quitosana (hidrogel de QS) e hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT)	74
Tabela 8 – Resultados experimentais dos parâmetros obtidos aplicando o modelo cinético de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, linear e não linear, na adsorção de íons Pb^{2+} e Ni^{2+} em hidrogel constituído de quitosana (hidrogel de QS) e em hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT)	80
Tabela 9 – Resultados experimentais obtidos dos parâmetros para o modelo cinético de difusão intrapartícula na adsorção de íons Pb^{2+} e Ni^{2+} em hidrogel constituído de quitosana (hidrogel de QS) e hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT) em diferentes valores de pH	82

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1/n	Constante de heterogeneidade da superfície
AA	Ácido acético
AAc	Ácido acrílico
A_T	Constante de capacidade de adsorção do adsorvente
b_T	Constante da isoterma de Temkin
C	Constante de resistência à difusão
C_e	Concentração no equilíbrio
C₀	Concentração inicial
C_t	Concentração no tempo t
FT-IR	Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier
GI	Grau de intumescimento
H₂SO₄	Ácido sulfúrico
Hidrogel de QS	Hidrogel constituído de quitosana pura
K	Constante de difusão
k₁	Constante de taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem
k₂	Constante de taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem
K_d	Constante de difusão
K_F	Constante de Freundlich
K_L	Constante de Langmuir
K_{RP}	Constante 1 de Redlich-Peterson
K_s	Constante de SIPS
m	Massa de material adsorvente
MBA	N.N'-metileno bisacrilamida
M_{eq}	Massa de água absorvida após o equilíbrio de intumescimento
m_i(t)	Massa de hidrogel intumescido em um tempo específico
MMT-A	Montmorilonita ativada
MMT-P	Montmorilonita pura
m_s	Massa do hidrogel seco
M_t	Massa de água absorvida em um tempo específico
n	Expoente difusional

NaOH	Hidróxido de sódio
Ni(NO₃)₂	Nitrato de níquel
PA	Persulfato de amônio
Pb(NO₃)₂	Nitrato de chumbo
pH	Potencial Hidrogeniônico
q_e	Capacidade de adsorção de íons metálicos adsorvidos no equilíbrio
q_{max}	Capacidade de adsorção máxima de íons metálicos
QS	Quitosana
QS-100mg MMT	Hidrogel compósito constituído de quitosana com 100,0 mg de montmorilonita pura
QS-200mg MMT	Hidrogel compósito constituído de quitosana com 200,0 mg de montmorilonita pura
QS-50mg MMT	Hidrogel compósito constituído de quitosana com 50,0 mg de montmorilonita pura
QS-H-MMT	Hidrogel compósito constituído de quitosana com 5,0 mg de montmorilonita ativada em ácido
QS-MMT	Hidrogel compósito constituído de quitosana com montmorilonita pura
q_t	Capacidade de adsorção de íons metálicos adsorvidos no momento t
R	Constante universal dos gases ideais
R²	Coeficiente de determinação
R_L	Fator de separação
T	Temperatura absoluta
t	Tempo
V	Volume de solução
α_L	Capacidade de saturação teórica de adsorção em monocamada
α_{RP}	Constante 2 de Redlich-Peterson
α_s	Coeficiente de afinidade de SIPS
β	Constante 3 de Redlich-Peterson
β_s	Coeficiente de heterogeneidade da superfície do adsorvente de SIPS

SUMÁRIO

ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	21
CAPÍTULO 1 - CONTEXTUALIZAÇÃO	23
1.1 INTRODUÇÃO GERAL	23
1.2 OBJETIVOS	25
1.2.1 Objetivo Geral	25
1.2.2 Objetivos específicos.....	25
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
2.1 METAIS TÓXICOS E MEIO AMBIENTE.....	27
2.1.1 Chumbo	28
2.1.2 Níquel.....	28
2.2 ARGILOMINERAIS	29
2.3 QUITOSANA	31
2.4 HIDROGÉIS.....	32
2.5 GRAU DE INTUMESCIMENTO E MECANISMO DE ABSORÇÃO DE ÁGUA EM HIDROGÉIS.....	33
2.5.1 Grau de intumescimento	33
2.5.2 Mecanismo de absorção de água	34
2.6 ADSORÇÃO	35
2.7 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	37
2.7.1 Modelo de isoterma de Langmuir	38
2.7.2 Modelo de isoterma de Freundlich.....	39
2.7.3 Modelo de isoterma de Redlich-Peterson	40
2.7.4 Modelo de isoterma de Temkin	41
2.7.5 Modelo de isoterma de SIPS	42
2.8 MODELOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO DE METAIS	42
2.8.1 Modelo cinético de pseudo-primeira-ordem linear	43
2.8.2 Modelo cinético de pseudo-segunda-ordem linear	44
2.8.3 Modelo cinético de difusão intrapartícula.....	45
CAPÍTULO 3 – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS HIDROGÉIS CONSTITUÍDOS DE QUITOSANA E HIDROGÉIS COMPÓSITOS.....	47
3.1 INTRODUÇÃO.....	47
3.2 MATERIAL E MÉTODOS.....	48

3.2.1 Ativação ácida de montmorilonita.....	48
3.2.2 Síntese de hidrogéis constituídos de quitosana e hidrogéis compósitos	48
3.2.3 Caracterização dos hidrogéis	49
3.2.3.1 <i>Ensaio de intumescimento</i>	49
3.2.3.2 <i>Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	50
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
3.3.1 Espectros de FTIR para montmorilonitas e hidrogéis	50
3.3.2 Grau de intumescimento	54
3.3.3 Mecanismo de difusão de água	57
3.4 CONCLUSÕES	60
CAPÍTULO 4 – APLICAÇÕES DOS HIDROGÉIS NA ADSORÇÃO E REMOÇÃO DE ÍONS Pb²⁺ E Ni²⁺ A PARTIR DE SOLUÇÕES AQUOSAS.....	61
4.1 INTRODUÇÃO	61
4.2 MATERIAL E MÉTODOS	62
4.2.1 Determinação das concentrações de íons Pb²⁺ e Ni²⁺ em solução aquosa	62
4.2.2 Ensaio de adsorção e remoção de íons Pb²⁺ e Ni²⁺ a partir de soluções aquosas... 63	63
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
4.3.1 Adsorção de íons Pb²⁺ e Ni²⁺ em hidrogéis compósitos.....	63
4.3.2 Adsorção e remoção de íons Pb²⁺ e Ni²⁺ a partir de soluções aquosas	65
4.3.2.1 <i>Efeito do tempo de contato e pH.....</i>	65
4.3.2.2 <i>Efeito da concentração inicial de metais e massa de hidrogel.....</i>	68
4.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	70
4.5 MODELOS CINÉTICOS DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM, PSEUDO-SEGUNDA ORDEM E DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA.....	74
4.4 CONCLUSÃO	82
CONSIDERAÇÕES FINAIS	85
REFERÊNCIAS	87

ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Capítulo 1: É descrito uma contextualização da pesquisa, o objetivo geral, os objetivos específicos e uma estrutura da dissertação para orientar os leitores;

Capítulo 2: É descrito uma revisão bibliográfica sobre os metais tóxicos e o meio ambiente, a caracterização dos íons metálicos, os argilomineirais e as vantagens dos seus usos na síntese de hidrogéis convencionais e compósitos. Também está descrito as equações para o mecanismo de absorção de água em hidrogéis, as isothermas de adsorção de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e SIPS e as cinéticas de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula;

Capítulo 3: Nesse capítulo está descrito a síntese de hidrogéis convencionais constituídos de quitosana, hidrogéis compósitos constituídos de quitosana/montmorilonita pura e hidrogéis compósitos constituídos de quitosana/montmorilonita ativada, além das discussões sobre as possíveis aplicações de acordo com a capacidade de intumescimento em diferentes pH do meio. Ainda, são descritos os mecanismos de difusão de água de acordo com a lei de Fick adaptada para redes poliméricas tridimensionais de hidrogéis e análises por FTIR;

Capítulo 4: São descritos a adsorção e remoção de íons Pb^{2+} e Ni^{2+} presentes em soluções aquosas variando o tempo de contato, pH inicial, concentração inicial e a massa de material adsorvente. Foram aplicadas nesses estudos de adsorção os modelos de isothermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e SIPS, além das cinéticas de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.

CAPÍTULO 1 - CONTEXTUALIZAÇÃO

1.1 INTRODUÇÃO GERAL

O crescimento industrial e doméstico não sustentável está intrinsicamente ligado ao aumento da emissão de poluentes, o que consiste em um dos mais sérios problemas mundiais da atualidade. Infelizmente, tal condição tende a se agravar gradualmente uma vez que o descarte dos poluentes no meio ambiente ocorre, em sua grande parte, *in natura* (DVORÁK et al., 2013). Além disso, a pequena fração de poluentes submetida a processos de tratamento nem sempre é corretamente eliminada devido à ineficiência da maioria dos métodos convencionais utilizados (FREIRE et al., 2012). Os resíduos e subprodutos contaminados por metais são comumente gerados por mineradoras, fundições, usinas de energia movidas a carvão, metalúrgicas, indústrias têxteis e indústrias de produção de baterias (AHMARUZZAMAN, 2011; ALLOWAY, 2013). Sendo assim, a disposição de águas residuárias provenientes de diferentes atividades industriais podem conter metais tóxicos, compostos orgânicos, macronutrientes, micronutrientes, micropoluentes orgânicos e microrganismos (YUAN et al., 2011). Os danos causados ao meio ambiente e à saúde pública pelo descarte inapropriado dessas águas residuárias são fatores que justificam os estudos de adsorção e remoção dessas espécies a partir de águas e efluentes (LUO et al., 2015; WANG et al., 2016).

Como os íons metálicos não são, na maioria, biodegradáveis, torna-se necessário a utilização de novas tecnologias no tratamento de águas e efluentes industriais que sejam capazes de remover essas espécies com alta eficiência (MEENA et al., 2008). Os principais processos de tratamento de águas e efluentes que contém metais tóxicos incluem precipitação, oxidação, redução, filtração por membrana, osmose, troca iônica e adsorção (SUMATHI et al., 2005). Além disso, outras tecnologias podem ser empregadas como o tratamento biológico, os processos de extração, o tratamento com carvão ativado, o arraste por ar, a osmose reversa, entre outros (LOPES et al., 2011). A maioria dos processos de tratamentos de águas e efluentes industriais convencionais utilizados para a remoção de metais são adequados para utilização em grande escala, porém, possuem altos custos de aplicação (ECCLES, 1999). Cada um desses processos tem vantagens e desvantagens, sendo que, o método de adsorção é um dos mais atrativos e efetivos tanto para a remoção de metais

tóxicos quanto para a remoção de compostos orgânicos devido ao baixo custo e facilidade de operação (TANG et al., 2009; TRAN et al., 2015; XI e CHEN, 2014).

O controle da poluição ambiental é regido por legislações ambientais que estabelecem instrumentos reguladores e limitantes ao descarte de efluentes, afim de que o impacto ambiental seja minimizado (SILVO et al., 2008). Como a legislação ambiental e os padrões de qualidade de saúde tornam-se cada vez mais restritivos, surgem demandas para a definição de estratégias para o desenvolvimento de tecnologias limpas, melhorias dos processos existentes e desenvolvimento de sistemas industriais fechados de purificação e reciclagem de água (LYU et al., 2016). No entanto, a maior dificuldade na adequação de indústrias às novas demandas está relacionada com os altos custos das técnicas de remoção de compostos indesejáveis a partir dos efluentes gerados em seus processos. Estes altos custos estão geralmente associados às altas concentrações de metais tóxicos e compostos orgânicos presentes no resíduo final (KUMAR, 2006).

Atualmente, existe grande preocupação de caráter ecológico e de saúde pública em relação à contaminação de solos e águas por metais ou outros poluentes orgânicos devido à toxicidade ao meio ambiente, abundância e persistência (YUAN et al., 2011). A exposição humana aos metais e poluentes orgânicos aumentou drasticamente como resultado do aumento no uso e aplicação dessas espécies pelas indústrias e na agricultura (BRADL, 2005). A proteção ambiental, que antes era vista pelos empresários como ângulo defensivo, estimulando apenas o cumprimento da legislação, começa a ser considerada uma necessidade nas empresas. Outro fator interessante observado nas empresas é a necessidade de reduzir desperdícios de matérias-primas e contribuir para o bem estar da sociedade, assegurando uma boa imagem junto aos órgãos de controle da poluição ambiental do planeta (HECHT, 2007). Diante disso, existe a necessidade de práticas de proteção e remediação ambiental visando à diminuição do risco de exposição do homem e meio ambiente aos contaminantes. Além disso, há uma necessidade do desenvolvimento de pesquisas, as quais propõem métodos e tecnologias de baixo custo para o tratamento de águas e efluentes industriais contaminados por metais tóxicos e compostos orgânicos. Desta forma, a proposta do presente estudo é a utilização de novos adsorventes na purificação de águas e efluentes contaminadas por íons Pb^{2+} e Ni^{2+} , com o objetivo de reutilização da água proveniente de processos industriais e residências domésticas.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Síntese de hidrogéis convencionais constituídos de quitosana e hidrogéis compósitos de quitosana/montmorilonita para aplicação na adsorção e remoção de íons Pb^{2+} e Ni^{2+} a partir de soluções aquosas.

1.2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar hidrogéis convencionais constituídos de quitosana;
- Caracterização dos hidrogéis por testes de intumescimento e Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR);
- Aplicação dos hidrogéis constituídos de quitosana na adsorção e remoção de íons Pb^{2+} e Ni^{2+} a partir de soluções aquosas;
- Sintetizar hidrogéis compósitos de quitosana/montmorilonita;
- Caracterização dos hidrogéis compósitos por testes de intumescimento e FTIR;
- Aplicação dos hidrogéis compósitos na adsorção e remoção de íons Pb^{2+} e Ni^{2+} a partir de soluções aquosas;
- Estudar os fenômenos de adsorção por isothermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e SIPS.
- Avaliar as cinéticas de adsorção usando modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 METAIS TÓXICOS E MEIO AMBIENTE

A contaminação dos recursos hídricos por metais tóxicos é preocupante devido ao acelerado desenvolvimento industrial, e consequentemente, aos descartes inapropriados de efluentes em corpos d'águas (SONG et al., 2010). Esses efluentes podem alterar a biota onde são descartados e prejudicar espécies animais ou vegetais que dependem dela para subsistência. Além disso, o descarte inapropriado de resíduos contaminados em águas, rios e solos modifica as suas propriedades físico-químicas (ARTAXO et al., 2000). A poluição das águas causada por metais tóxicos é extremamente prejudicial à saúde humana, de forma que estes podem se bioacumular ao longo da cadeia alimentar causando câncer, dano ao sistema nervoso central, problemas pulmonares, danos ao cérebro e eventualmente conduzindo à morte (XIONG et al., 2011). Os metais tóxicos responsáveis por danos a saúde são elementos traços presentes na litosfera em concentrações menores do que 0,10 %. São designados metais tóxicos aqueles elementos que apresentam peso específico maior que 6 g cm⁻³, que possuem número atômico maior que 20 e não apresentam nenhuma função metabólica nos organismos vivos. Alguns dos metais mais tóxicos são mercúrio (Hg), chumbo (Pb), cádmio (Cd), níquel (Ni) e cobalto (Co) (COSTA et al., 2006). A toxicidade e alto valor econômico de alguns metais empregados em processos industriais requerem técnicas de tratamento que removam o metal das águas residuárias, como também, proporcione a recuperação e valorização da matéria prima (JINTAKOSOL e NITAYAPHAT, 2016).

Existem diversos estudos relacionados às técnicas de remoção de íons metálicos a partir de águas e efluentes incluindo precipitação química (BHATLURI et al., 2015; WANG et al., 2004), adsorção (MONIER e ABDEL-LATIF, 2012; PAULINO et al., 2011), membranas de filtração (JUANG e SHIAU, 2000), troca iônica (SMARA et al., 2007), fotocatalise (HABILA et al., 2016) e métodos eletroquímicos (PARK et al., 2015). Algumas destas técnicas são inviáveis devido ao alto custo de aplicação. Desta forma, as técnicas de adsorção que utilizam adsorventes de baixo custo são alternativas extremamente viáveis uma vez que os adsorventes podem ser de origem mineral, orgânica ou biológica, subprodutos industriais, resíduos da agricultura, biomassa e materiais poliméricos (KURNIAWAN et al., 2005).

2.1.1 Chumbo

O chumbo é um metal altamente maleável, dúctil, mau condutor de eletricidade e muito resistente a corrosão. É altamente empregado em diversas áreas industriais devido ao seu baixo ponto de fusão, durabilidade e facilidade de trabalho (ADRIANO, 1986). As propriedades do chumbo podem ser observadas na Tabela 1 (RUBEM, 1970).

Tabela 1 – Propriedades do chumbo.

Número atômico: 82	Ponto de ebulição: 1.749 °C
Massa atômica: 207,2g mol ⁻¹	Número de valência: 2, 2
Isótopos naturais: 204, 206, 207, 208	Raio iônico: (Pb ²⁺) 1,19 Å
Densidade: 11340 kg m ³	Elétrons de valência: 6s ² 6p ²
Ponto de fusão: 327,4°C	Forma cristalina: Cúbica de faces centradas
Eletronegatividade: 2,33	

Fonte: Rubem (1970).

O chumbo é relativamente abundante na crosta terrestre devido ao intemperismo. Sua concentração média no solo varia entre 10,0 a 20,0 mg kg⁻¹ (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001; SCHVARTSMAN, 1985). No ambiente, o chumbo está geralmente associado a algum agente complexante. A maior concentração de chumbo em águas encontra-se nas formas de Pb(OH)₂, Pb(OH)₃⁻, Pb₂(OH)₃⁺ e Pb₄(OH)₄⁴⁺. Porém, o chumbo é encontrado em sedimentos nas formas de PbS e Pb(CO₃)₂. Estas últimas espécies tendem a se adsorver à argila, matéria orgânica e/ou óxidos amorfos de manganês e ferro (HILL, 2005).

A exposição dos seres humanos às altas concentrações de chumbo presentes no meio ambiente pode causar efeitos adversos sobre o sistema nervoso central e reprodução (HAEFLIGER et al., 2009). A contaminação por chumbo pode também causar danos aos rins, ossos e pulmão (GODT et al., 2006; MASHHADIZADEH e KARAMI, 2011). Os adultos absorvem entre 5,0 a 15,0 % do chumbo ingerido, retendo no máximo 5,0 %. Por outro lado, existem estudos que comprovam que a absorção e retenção de chumbo no organismo das crianças é superior ao verificado nos adultos, podendo atingir valores de até 41,5 % (KLAASSEN, 1991).

2.1.2 Níquel

O níquel é um dos metais industriais mais importantes devido à sua versatilidade, comumente utilizado na produção de ligas metálicas uma vez que apresenta resistência à

corrosão e altas temperaturas (CRUNDWELL et al., 2011). Segundo a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), as principais fontes antropológicas de níquel são a queima de combustíveis fósseis, processos de mineração, fundição, fusão, modelagem de ligas e indústrias de eletrodeposição (CETESB, 2001). Essas aplicações levam a emissões suplementares de níquel com taxas de emissão estimadas entre 1,4 a 1,8 mais elevado do que o natural (IARC, 2012). Níquel é moderadamente tóxico e sabe-se que a sua inalação pode induzir problemas graves no sistema respiratório e câncer (SILVA et al., 2009). Outros sintomas tóxicos em seres humanos são anemia, insônia, dor de cabeça, fraqueza muscular, tonturas, alucinações, irritações e danos renais (IARC, 2012).

Dos compostos que contém níquel, a carbonila de níquel é o mais tóxico e facilmente absorvido pela pele humana. Esse composto é cancerígeno e possui um nível máximo de tolerância da ordem de 1,0 ppb. Doses da ordem de 0,10 ppm do metal causam problemas no fígado e coração. Por outro lado, doses maiores causam mal-estar, náuseas e desorientação (OELME, 1979). As propriedades do níquel podem ser observadas na Tabela 2 (RUBEM, 1970).

Tabela 2 – Propriedades do níquel.

Número atômico: 28 Massa atômica: 58,71 g mol ⁻¹ Isótopos naturais: 58, 60, 61, 62, 64 Densidade: 8,902 g cm ³ (25°C) Ponto de fusão: 1453 °C Eletronegatividade: 1,8	Ponto de ebulição: 2732°C Número de valência: 2, 3 Raio iônico: (Ni ²⁺) 0,69 Å Elétrons de valência: 3d ⁸ 4s ² Forma cristalina: Cúbica de faces centradas
--	--

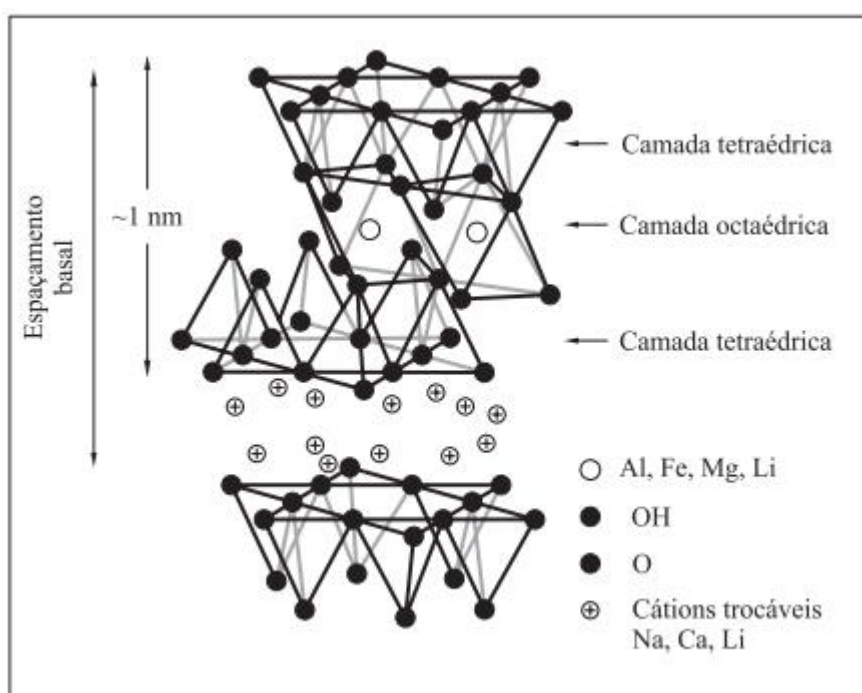
Fonte: Rubem (1970).

2.2 ARGILOMINERAIS

As argilas são minerais provenientes da decomposição de rochas feldspáticas cujo processo ocorre muito lentamente. Estes minerais são encontrados de forma abundante na superfície da terra e são constituídos por sólidos finamente divididos, dentre eles, os argilominerais (SOUZA SANTOS, 1989). A montmorilonita (MMT) é um argilomineral com estequiometria 2:1, possuindo elevada área superficial a qual pode variar de 200,0 a 800,0 m² g⁻¹. A montmorilonita possui também capacidade de troca catiônica variando entre 80,0 a 150,0 meq 100,0 g⁻¹, sendo expressa em unidade de miliequivalentes por 100,0 g (meq 100,0g⁻¹) (HASHEMIFARD et al., 2011). Isso facilita a troca iônica com o meio disperso (DUBOIS, 2000). Na Figura 1 está apresentada uma estrutura para MMT que é constituída por camadas estruturais de duas folhas tetraédricas de sílica e uma folha central octaédrica

de alumina (PAIVA et al. 2006). Essas estruturas estão ligadas por átomos de oxigênio comuns presentes em ambas as folhas. As espessuras das folhas podem chegar a 1,0 nanômetro de altura e dimensões laterais que podem variar de 300,0 Å a vários micrometros (HASHEMIFARD et al., 2011).

Figura 1 - Estrutura da MMT apresentando duas camadas de silicato de alumínio com cátions trocáveis nas galerias.



Fonte: Hashemifard et al. (2011).

O empilhamento dessas camadas é sustentado por forças polares relativamente fracas e forças de van der Waals. Entre essas placas existem lacunas denominadas galerias ou camadas intermediárias as quais contêm cátions trocáveis como Na^+ , Ca^{2+} , Li^+ fixos eletrostaticamente. Esses cátions têm a função de compensar cargas negativas geradas por substituições isomórficas que ocorrem no reticulado, como por exemplo, Al^{3+} por Mg^{2+} ou Fe^{2+} , ou Mg^{2+} por Li^+ . Aproximadamente 80 % dos cátions trocáveis na MMT estão presentes nas galerias e 20 % se encontram nas superfícies laterais (PAIVA et al., 2008). Desta forma, uma das justificativas pelo interesse da MMT para aplicação na área de nanocompósitos poliméricos deve-se à sua capacidade de intumescimento das lamelas ao ponto de serem completamente separadas. Além disso, pode-se citar a sua capacidade de permitir a troca do tipo catiônica, sendo possível transformar argila, originalmente hidrofílica em organofílica. Nessa última forma, a MMT apresenta maior compatibilidade com cada tipo de polímero e processo para obtenção dos nanocompósitos poliméricos

(DUBOIS,2000). Entretanto, o tipo mais desejável de adsorvente para metais tóxicos é aquele que envolve alta afinidade do metal com os sítios ativos da argila em condições ambientais naturais, tanto quanto à facilidade de remoção do metal da sua estrutura para que o adsorvente possa ser recuperado e reutilizado.

Recentemente, a utilização de materiais compósitos poliméricos biocondutores como adsorvente ganhou uma atenção considerável devido ao seu excelente desempenho de adsorção, baixo custo, ampla disponibilidade e à presença de vários grupos funcionais. Além disso, estes materiais têm sido demonstrados como adsorventes eficazes na remoção de corantes, metais tóxicos e íons fluoreto a partir de soluções aquosas (KARTHIK e MEENAKSHI, 2015).

2.3 QUITOSANA

Encontrada no exoesqueleto de crustáceos, cutículas de insetos e paredes celulares de fungos e leveduras, a quitina é o aminopolissacarídeo mais abundante na natureza (CORAZZARI et al., 2015). Sua estrutura é composta por unidades de β -(1-4)-N-acetil-D-glucosamina, semelhante à celulose. Porém, na quitina, os grupos hidroxila na posição C-2 são substituídos por grupos acetamida. A presença desses grupos é altamente vantajosa, pois promove características de adsorção de diferentes espécies e conduz a reações de modificação (CRINI e BADOT, 2008). Através da desacetilação da quitina (β -(1-4)-N-acetil-D-glucosamina) obtém-se a quitosana. O grau de desacetilação é uma característica importante que rotula o polímero como quitínico ou quitosânico. Portanto, à medida que aumenta o grau de desacetilação aumenta a solubilidade da quitosana em meio aquoso, aumentando também as cargas positivas as quais favorecem as reações com polímeros aniônicos e superfícies negativamente carregadas (TORRES et al., 2009). A produção de quitosana a partir de quitina permite a utilização de um subproduto da indústria pesqueira ou fiação, reduzindo o impacto ambiental e as despesas com a descarte desses materiais (DIAS et al., 2013; PAULINO et al., 2006).

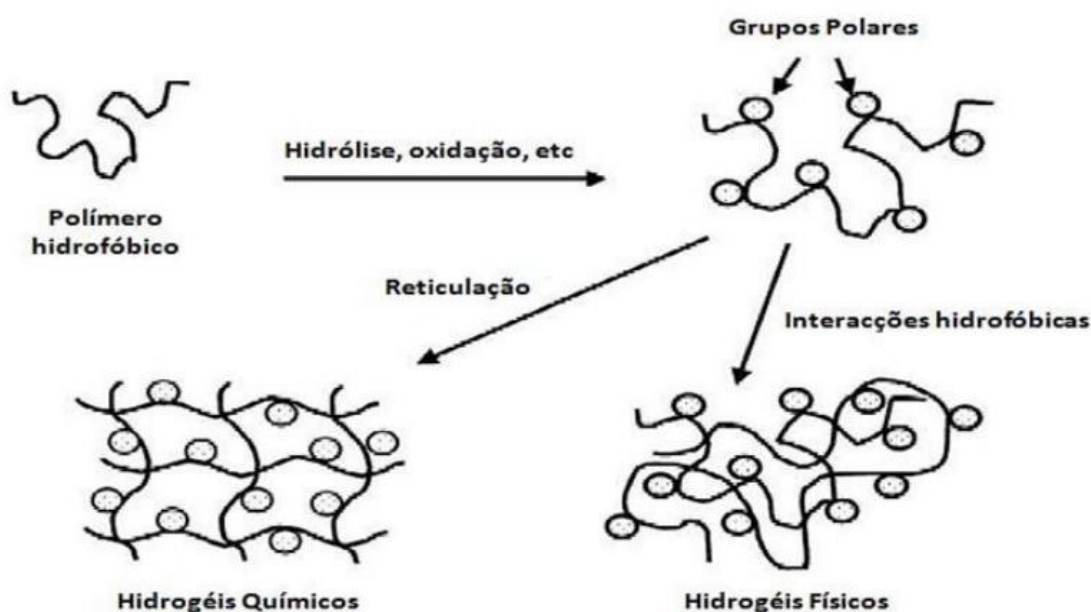
A quitosana é insolúvel em água, soluções alcalinas e solventes orgânicos devido às ligações de hidrogênio que podem ocorrer entre suas unidades repetitivas (VAKILI et al., 2014). Entretanto, é solúvel em soluções ácidas nas quais os grupos aminos encontram-se na forma protonada – NH_3^+ (CORAZZARI et al., 2015). Essas propriedades, aliadas à presença

de vários grupos funcionais disponíveis, conferem à quitosana elevada afinidade para a remoção de contaminantes como metais tóxicos e corantes industriais (VAKILI et al, 2014).

2.4 HIDROGÉIS

Os hidrogéis são redes poliméricas tridimensionais hidrofílicas com a capacidade de absorver grandes quantidades de águas ou fluídos biológicos quando comparados aos adsorventes convencionais (FRANKLIN e GUHANATHAN, 2015; SHIN et al., 2013). Existem outras formas de classificar um hidrogel como é o caso do método de agrupamento, formação e manutenção da sua estrutura polimérica, produzindo géis reversíveis ou físicos e permanentes ou químicos. Os primeiros são formados por estruturas que se mantêm como resultado de interações em nível intra ou intermolecular, como ligações iônicas, ligações de hidrogênio, entre outras. Os géis químicos, por sua vez, são formados por estruturas químicas resultantes de ligações covalentes. Estes últimos podem ser produtos de reticulação de polímeros solúveis em água com outros materiais ou da conversão de polímeros hidrofóbicos em hidrofílicos através de reações de reticulação de forma a originar uma rede polimérica (RATNER et al, 2004). Na Figura 2 é apresentado um esquema das diferentes formas de preparação de hidrogéis físicos e químicos (HOFFMAN, 2012).

Figura 2 - Esquema dos métodos de preparação de hidrogéis físicos e químicos.



Fonte: Hoffman (2012).

A rede polimérica é uma estrutura básica de um hidrogel, que é covalentemente reticulada. Os compostos das redes poliméricas de hidrogéis podem ser sintéticos ou

naturais, desde que absorvam e mantenham grandes quantidades de água (PEPPAS e KLIER, 1991). Esta pode ser formada por um ou mais monômeros, homopolímeros ou copolímeros, assim chamados respectivamente. Sendo que, pelo menos um dos copolímeros deve ser hidrofílico (PEPPAS et al., 2000). Usualmente, utilizam-se polímeros com grupos laterais tais como hidroxila, amina, amida, éter, carboxila e sulfonato (GUPTA et al., 2002). A capacidade de absorção de água e fluídos biológicos por hidrogéis depende do tipo da cadeia principal do polímero, da composição do monômero e da extensão da reticulação (MUNDARGI et al., 2007; ZHANG et al., 2005). Desta forma, hidrogéis são comumente considerados biomateriais devido às propriedades tais como biocompatibilidade, biodegradabilidade, baixa ou nenhuma toxicidade, grau de intumescimento controlável e ajustável por fatores externos devido a sua sensibilidade à temperatura, ao pH, qualidade e/ou tipo de solvente, dentre outros (PAULINO et al., 2006; VENKATESAN et al., 2015).

Como uma forma de desenvolvimento rápido de novos materiais, muitos artigos científicos foram publicados desde 1870 com foco na preparação, caracterização e aplicações de hidrogéis (HOFFMAN, 2002). Nos últimos anos, a aplicação de hidrogéis poliméricos como adsorventes para remoção efetiva de íons metálicos tóxicos tem sido extensivamente considerada devido às suas propriedades como facilidade de incorporação de vários grupos quelantes na rede polimérica, alta capacidade de adsorção, grande área superficial e por possuir estabilidade química (PENG et al., 2012).

2.5 GRAU DE INTUMESCIMENTO E MECANISMO DE ABSORÇÃO DE ÁGUA EM HIDROGÉIS

2.5.1 Grau de intumescimento

Quando um hidrogel é imerso em água pura ou solução aquosa ocorre o processo de difusão envolvendo a migração dinâmica de moléculas de água e/ou solutos para dentro dos poros da rede tridimensional hidrofílica. O mecanismo de intumescimento envolve processos de difusão e expansão da rede polimérica do hidrogel, resultando no aumento das distâncias entre grupos aniônicos devido às repulsões eletrostáticas ou diminuição das distâncias caso esses grupos estejam protonados (BHATTARAI et al., 2010; CAYKARA et al., 2006). A quantidade de água absorvida em um hidrogel está relacionada diretamente com hidrofiliabilidade da cadeia e do grau de reticulação da rede polimérica (MOLINA et al., 2012).

O grau de intumescimento alto de certos hidrogéis em água é justificado pela presença de grupos hidrofílicos em sua estrutura, os quais possuem altas capacidades de reter moléculas de água quando ocorrem ligações de hidrogênio entre moléculas de água e grupos hidrofílicos na rede tridimensional. Assim, o intumescimento é favorecido pelas repulsões eletrostáticas entre os grupos iônico-hidrofílicos e, também, pela diferença de pressão osmótica entre o interior e o exterior do hidrogel (POURJAVADI et al., 2004). Outro fator considerável no intumescimento é a sensibilidade dos hidrogéis em relação ao pH do meio. Pois, hidrogéis que apresentam intumescimento dependente do pH são formados por polímeros que apresentam cadeias laterais que contêm grupamentos ácidos ou alcalinos capazes de se ionizar conforme a mudança de pH do meio. Hidrogéis com grupos ácidos como os grupos carboxílicos são ionizados quando o pH do meio está acima do pK_a do grupo ionizável. Por outro lado, hidrogéis catiônicos e que possuem grupos laterais aminas predominantes na rede polimérica são ionizados quando o pH do meio está abaixo do pK_b do grupo amina em questão (YUI et al., 2005). Portanto, a sensibilidade de um hidrogel em relação ao pH depende do tipo e quantidade do monômero utilizado na síntese.

A equação para o cálculo do grau de intumescimento (GI) é calculado usando a equação 1

$$GI = \frac{(m_i(t) - m_s)}{m_s} \quad (1)$$

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

2.5.2 Mecanismo de absorção de água

Os mecanismos de absorção de água nos hidrogéis foram estudados utilizando a equação de Fick modificada para redes poliméricas tridimensionais hidrofílico-hidrofóbicas de hidrogéis (RITGER e PEPPAS, 1987). O mecanismo de difusão de água pode ser definido pelo coeficiente de difusão de água adimensional (n) mostrado na equação 2.

$$\frac{M_t}{M_{eq}} = Kt^n \quad (2)$$

na qual, M_t e M_{eq} são as massas de água absorvida em um tempo específico e a massa de água absorvida após o equilíbrio de intumescimento ser atingido. K (adimensional) é proporcional à difusividade de água para o interior da matriz polimérica o qual depende do tipo do hidrogel e do meio de intumescimento.

O coeficiente de difusão de água pode ser calculado pela forma linear da equação 2 como mostrado na equação 3, plotando $\log(M_t/M_{eq})$ em função do tempo.

$$\log\left(\frac{M_t}{M_{eq}}\right) = \log K + n \log(t) \quad (3)$$

De acordo com Ritger e Peppas (1987), os valores de n são comumente caracterizados considerando difusão Fickiana, não Fickiana e Super Caso II (difusão anômala). Para valores de $n < 0,45$, o transporte de água é caracterizado por difusão Fickiana. Neste caso, moléculas de água se difundem pela rede polimérica simplesmente por processos difusionais. Para valores de n , $0,45 \leq n \leq 0,89$, a difusão de água é caracterizada por difusão não Fickiana. Nesse caso, o mecanismo de difusão pode ser caracterizado por dois processos que ocorrem simultaneamente, i) difusão através dos poros e ii) relaxamento macromolecular da estrutura polimérica do hidrogel. Quando o fenômeno de relaxamento macromolecular está envolvido, há uma relação com a flexibilidade das cadeias na rede polimérica. Finalmente, para valores de $n > 0,89$, o mecanismo de difusão é exclusivamente governado por relaxamento macromolecular denominado de Super Caso II. O mecanismo de difusão de água para dentro e para fora de redes poliméricas tridimensionais pode ser estudado usando o modelo de Fick modificado desde que a absorção máxima seja 70 % (HALLINAM et al., 2010). Acima disso, não há linearidade na curva plotada por $\log(M_t/M_{eq})$ em função do tempo t utilizando a equação 3.

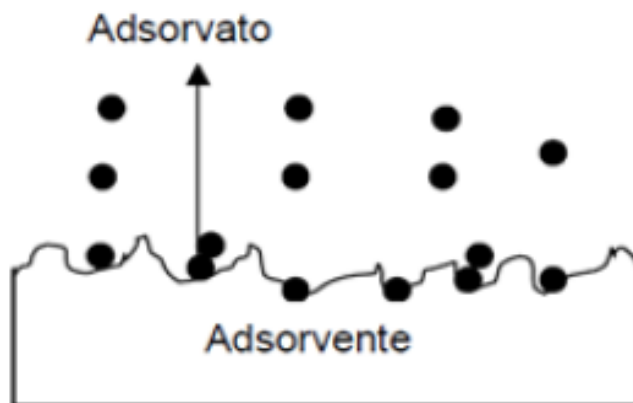
2.6 ADSORÇÃO

Adsorção é um fenômeno de transferência de massa do tipo sólido-fluido na qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, permitindo separá-las dos demais componentes dessas soluções (GOMIDE, 1987). Quando uma solução que contém um soluto que pode ser adsorvido entra em contato com um sólido que possui uma estrutura altamente

porosa ou com uma estrutura do tipo gel, as forças intermoleculares de atração (de natureza física ou química) fazem com que algumas moléculas de soluto se depositem na estrutura deste sólido (KYZAS et al., 2014). O processo ocorre por meio de interações do soluto com os átomos da superfície do sólido por quimiossorção, quando fortes interações adsorvato-adsorvente ocorrem através da formação de ligações covalentes, ou por adsorção física, caracterizada por fracas interações adsorvato-adsorvente, em que atuam forças de Van der Waals (GUPTA e BHATTACHARYYA, 2011). A adsorção física ocorre quando forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. As moléculas do fluido aderem à superfície do adsorvente sólido e fica estabelecido um equilíbrio entre o fluido adsorvido e a fase fluida restante (RUTHVEN, 1997).

O processo de adsorção pode ser representado pelo esquema observado na Figura 3, em que as moléculas de adsorvato (substância a ser adsorvida) são transferidas para a superfície do adsorvente (BUTT et al., 2006).

Figura 3 - Esquema representativo da adsorção.



Fonte: Butt et al. (2006).

Os fatores que influenciam o processo de adsorção são os seguintes: a área de superfície do adsorvente, a natureza e concentração inicial de adsorvato, o pH da solução, a temperatura, substâncias interferentes e a natureza e massa do adsorvente (GRASSI et al., 2012).

A capacidade de adsorção de íons metálicos adsorvidos no momento t (q_t , mg g^{-1}) e no equilíbrio (q_e , mg g^{-1}) podem ser calculadas por meio das equações 4 e 5, respectivamente

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)}{m} \times V \quad (4)$$

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{m} \times V \quad (5)$$

Sendo C_o , C_t e C_e as concentrações inicial, no tempo t , e no equilíbrio do íon metálico (mg dm^{-3}), respectivamente, m a massa de adsorvente (g), V o volume da solução de metal (dm^{-3}), e q_e e q_t representam a capacidade de adsorção do material (mg g^{-1}) no estado de equilíbrio e no momento t (min), respectivamente (LIU et al., 2011).

2.7 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A isoterma de adsorção é uma expressão matemática que descreve a relação de equilíbrio entre a retenção ou mobilidade de uma substância entre a interface de um sólido e o meio aquoso, a uma temperatura constante. Isto é, quando a taxa de adsorção de soluto sobre a superfície do adsorvente é a mesma que a taxa de sua desorção a partir da superfície do adsorvente (OKIEL et al., 2011). Através das isotermas de adsorção são possíveis definir os mecanismos de adsorção de diferentes solutos em matrizes sólidas de forma quantitativa. É possível definir pelos estudos das isotermas como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto e se a purificação requerida para a solução pode ser alcançada. Esses estudos dão uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá e fornece informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação de águas e efluentes (PORPINO, 2009).

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

2.7.1 Modelo de isoterma de Langmuir

A partir do modelo de isoterma de Langmuir pode ser definido que ocorre uma adsorção máxima correspondente a formação de uma monocamada saturada de íons ou moléculas na superfície do adsorvente (MALIK, 2004). A isoterma de Langmuir apresenta os seguintes pressupostos:

- Existe um número definido de sítios ativos na superfície do adsorvente;
- Os sítios ativos têm energia química equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras em sítios vizinhos;
- A adsorção ocorre formando uma monocamada na superfície do adsorvente;
- Cada sítio ativo no adsorvente pode adsorver apenas um íon ou molécula.

Na equação 6 estão representados os parâmetros do modelo de isoterma de Langmuir (LANGMUIR, 1916)

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

na qual, q_e é a quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente (mg g^{-1}), q_{\max} é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}) no equilíbrio, K_L é constante de Langmuir relacionada a taxa de adsorção ($\text{dm}^{-3} \text{mg}^{-1}$), C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg dm^{-3}), respectivamente.

A equação 6 é frequentemente rearranjada para outras formas lineares para determinar os valores de K_L e q_{\max} (ITODO et al, 2010), como mostrado na equação 7.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{K_L q_{\max} C_e} \quad (7)$$

Portanto, tomando como base a equação 7, a construção do gráfico $1/q$ versus $1/C_e$ irá produzir uma linha com inclinação $1/(K_L q_{\max})$ e intercepção $1/q_{\max}$. Conhecendo os valores da inclinação e a intercepção, calcula-se facilmente os valores para os dois parâmetros K_L e q_{\max} . Sendo que, $\alpha_L = K_L q_{\max}$ representa a capacidade de saturação teórica para a adsorção em monocamada.

O grau de desenvolvimento de um processo de adsorção é avaliado pelo modelo de Langmuir considerando o fator de separação (R_L), o qual é calculado utilizando-se os valores de q_{\max} e K_L conforme a equação 8.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (8)$$

Na maioria dos processos, a adsorção é favorável quando o adsorvato é mais facilmente adsorvido na fase sólida do que na fase líquida. Para adsorção favorável, o fator de separação é um valor que varia entre zero e 1,0. Quando $R_L > 1,0$, a adsorção não é favorável e o soluto é adsorvido preferencialmente na fase líquida. Quando $R_L = 1,0$, a adsorção segue o modelo da isoterma na sua forma linear (ERDOGAN et al., 2005).

2.7.2 Modelo de isoterma de Freundlich

A partir do modelo de isoterma de Freundlich pode ser definido que a adsorção não é ideal e ocorre sob superfícies heterogêneas. Nesse caso, assume-se também que a adsorção ocorre pela formação de multicamadas, admitindo-se uma distribuição logarítmica de sítios ativos que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorvato (OKIEL et al., 2011; CIOLA, 1981).

A equação que representa o modelo de isoterma de Freundlich está apresentada na equação 9.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (9)$$

A equação 9 acima pode ser expressa na forma linearizada, tomando o logaritmo de cada lado, conforme equação 10

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (10)$$

na qual, K_F é definido como a constante relacionada a capacidade de adsorção do adsorvente, $1/n$ é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície e reflete a intensidade de

adsorção segundo Freundlich. Assim, para a determinação dos parâmetros K_F e $1/n$ a partir de regressão linear, um gráfico de $\log q$ versus $\log C_e$ fornecerá uma inclinação de $1/n$ e um intercepto $\log K_F$, sendo que $B_F = 1/n$.

Geralmente, uma adsorção favorável tende a ter um valor de n entre 1,0 e 10,0. Quanto maior o valor de n (menor valor de $1/n$), mais forte a interação entre o adsorvato e o adsorvente. Por outro lado, quando o valor $1/n$ for igual a 1,0, a adsorção é linear, ou seja, as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção. Quando o valor de $1/n$ for maior do que a unidade, o adsorvente tem maior afinidade pelo solvente, sugerindo que há uma forte atração intermolecular entre os dois (DELLE-SITE, 2001).

2.7.3 Modelo de isoterma de Redlich-Peterson

Redlich e Peterson (1959) propuseram uma equação empírica denominada de equação de três parâmetros, os quais são característicos das isotermas de Langmuir e Freundlich. O modelo de isoterma de Redlich-Peterson é usado para representar o equilíbrio de adsorção em uma ampla faixa de concentrações e, devido a essa versatilidade, pode ser aplicada em sistemas homogêneos e heterogêneos (PICCIN et al., 2009). Sendo que parte do pressuposto de que ocorre simultaneamente a adsorção em monocamada e em múltiplos sítios de adsorção, apresentando características dos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich (REDLICH e PETERSON, 1959). Apesar de manter o comportamento inicial tendendo a Langmuir, não se limita a formação de monocamada (SHAHBEIG et al., 2013).

A equação do modelo de isoterma de Redlich-Peterson está representada na equação

11

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \alpha_{RP} C_e^\beta} \quad (11)$$

na qual K_{RP} , α_{RP} e β são as constantes de Redlich-Peterson.

A equação empírica de Redlich-Peterson reúne características dos modelos de Langmuir e de Freundlich, aproximando-se do primeiro em baixas concentrações, quando β tende a 1, e assumindo a forma do segundo em sistemas sob concentrações elevadas, quando β tende a zero (FOO e HAMEED, 2010).

A equação 11 pode ser expressa em sua forma linearizada (REDLICH e PETERSON, 1959):

$$\ln \frac{C_e}{q_e} = \beta \ln C_e - \ln K_{RP} \quad (12)$$

Em que o plot de $\ln(C_e/q_e)$ versus $\ln C_e$ possibilita a determinação das constantes de Redlich-Peterson, onde β é inclinação da curva e K_{RP} o intercepto (WU et al, 2010).

2.7.4 Modelo de isoterma de Temkin

O modelo de isoterma de Temkin relaciona o calor de adsorção com as interações entre o adsorvato e o adsorvente. Esta isoterma assume que o calor de adsorção de todas as moléculas que recobrem o adsorvente diminui linearmente em função do recobrimento, devido a interações adsorvato-adsorvato e, a adsorção é caracterizada por uma distribuição uniforme de energias de ligação (HAMDAOUI e NAFFRECHOUX, 2007). Desconsiderando concentrações extremamente baixas ou extremamente elevadas, o modelo assume que o calor de adsorção das moléculas na camada tende a decrescer de forma linear – e não logarítmica – com o aumento da cobertura do adsorvente (AHARONI e UNGARISH, 1977; TEMKIN e PYZHEV, 1940).

A equação que representa o modelo de isoterma de Temkin é dada pela equação 13

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T C_e \quad (13)$$

A equação 13 pode ser expressa na forma linearizada, tornando se na equação 14

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad (14)$$

na qual, A_T é definido como a constante de capacidade de adsorção do adsorvente, b_T é a constante da isoterma de Temkin, R é a constante universal dos gases ideais e T a temperatura absoluta (MONIER et al., 2010). Assim, para a determinação dos parâmetros

A_T e b_T , a partir de regressão linear, um gráfico de q_e versus $\ln C_e$ fornecerá uma inclinação de B e um intercepto $B \ln A_T$, sendo que $B=RT/b_T$.

2.7.5 Modelo de isoterma de SIPS

O modelo de isoterma de SIPS é apresentado na equação 15

$$q_e = \frac{K_s C_e^{\beta_s}}{1 + \alpha_s C_e^{\beta_s}} \quad (15)$$

na qual, K_s é a constante de SIPS, α_s é o coeficiente de afinidade, β_s o coeficiente de heterogeneidade da superfície do adsorvente e C_e a concentração de metal no equilíbrio.

Em baixas concentrações de adsorvato, o modelo de Temkin assume o modelo de Freundlich, enquanto que em altas concentrações ele assume o modelo de Langmuir (SIPS, 1948).

A equação 15 pode ser expressa na forma linearizada, tornando-se a equação 16 (FOO e HAMEED, 2010).

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_s} \left(\frac{1}{C_e} \right)^{1/n} + \frac{1}{q_{\max}} \quad (16)$$

Onde K_s (1/mg) e Q_{\max} (mg/g) são as constantes de equilíbrio de Sips e a capacidade máxima de adsorção, são obtidas da inclinação e intercepto do plot $1/q_e$ versus $(1/C_e)^{1/n}$. Esta equação é caracterizada pelo fator adimensional de heterogeneidade n , que pode também ser utilizado para descrever os sistemas de heterogeneidade quando o valor de n está entre 0 e 1,0. Quando $n = 1$, o modelo de Sips é reduzido ao modelo de Langmuir, indicando homogeneidade no processo de adsorção (ALLEN et al., 2004).

2.8 MODELOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO DE METAIS

Os estudos cinéticos possibilitam a obtenção de informações sobre o comportamento adsorvato-adsorvente e a eficiência do processo de adsorção. Há diversos modelos cinéticos que são empregados para os estudos do mecanismo de adsorção. Entre eles destacam-se os modelos lineares e não lineares de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem, além

do modelo de difusão intrapartícula. Cinéticas de adsorção são normalmente controladas por diferentes mecanismos, geralmente difusionais. Considerando que o adsorvato seja transportado da solução aquosa para a fase sólida por difusão intrapartícula, as equações de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem não podem ser utilizadas para identificar o mecanismo de difusão. Para isso, recorre-se à teoria de difusão intrapartícula, derivada da Lei de Fick, a qual assume que a difusão do filme líquido que cerca o adsorvente é desprezível e a difusão intrapartícula é a única taxa que controla as etapas do processo de adsorção (HO e MCKAY, 1999).

2.8.1 Modelo cinético de pseudo-primeira-ordem linear

A equação de Lagergren (1898, apud HO e MCKAY, 2000) foi uma das primeiras equações cinéticas utilizadas para estudar a adsorção de líquidos em sólidos, considerando a capacidade de adsorção do sólido. Tal equação pode ser observada abaixo

$$\frac{dx}{dt} = k(q_e - q_t) \quad (17)$$

na qual, q_e e q_t são as capacidades de adsorção em equilíbrio e em um tempo t , respectivamente, k_1 é a constante relacionada a taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem.

A equação 17 foi integrada com as condições de contorno de $t=0$ a $t=t$ e $x=0$ a $x=x$, gerando a equação 18

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = kt \quad (18)$$

Logo, a equação 18 representa a forma não linear da equação de Lagergren

$$q_t = q_e(1 - e^{-kt}) \quad (19)$$

A equação 17 pode ser expressa na sua forma linear e representada pela equação 20

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k}{2.303} t \quad (20)$$

na qual, k é a constante relacionada a taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem; t é o tempo de adsorção; q_e é a capacidade de adsorção em equilíbrio e q_t é a capacidade de adsorção em um tempo t . A constante de velocidade k pode ser calculada por meio do coeficiente angular obtido da representação gráfica de $\log(q_e - q_t)$ em função de t .

De acordo com Lin e Wang (2009) as equações cinéticas não lineares apresentam a vantagem de não necessitar o conhecimento do valor de q_e experimental antes do ajuste dos dados. Desta forma, o método não linear pode ser adotado inicialmente, para a obtenção dos parâmetros de adsorção.

2.8.2 Modelo cinético de pseudo-segunda-ordem linear

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem pode ser expresso de acordo com a equação 21.

$$\frac{dx}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad (21)$$

na qual, k_2 é a constante de velocidade na adsorção de pseudo-segunda ordem.

Integrando a equação 21 obtém-se a equação 22:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + kt \quad (22)$$

Da equação 22, k_2 pode ser obtido da curva da representação gráfica de $1/(q_e - q_t)$ versus t . A interceptação dessa relação linear é $1/q_e$, e pode ser expressa na sua forma não linear pela equação 23

$$q_t = \frac{kq_e^2 t}{1 + kq_e t} \quad (23)$$

As constantes q_e e k_2 podem ser obtidas por meio do gráfico de q_t em função de t .

2.8.3 Modelo cinético de difusão intrapartícula

O mecanismo de adsorção do sistema adsorvente/adsorvato pode envolver várias etapas, como o transporte das moléculas de adsorvato até a superfície do adsorvente e a difusão das moléculas de adsorvato da superfície do adsorvente para o interior dos macro, meso e microporos (BHATNAGAR et al., 2010). De acordo com Weber e Morris (WEBER; MORRIS, 1963), se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo. Assim, o coeficiente de difusão intrapartícula (K_d) pode ser definido pela equação 24.

$$q_t = K_d t^{0,5} + C \quad (24)$$

na qual, q_t é a capacidade de adsorção em um tempo t ; K_d é o coeficiente de difusão intrapartícula e C é uma constante relacionada com a resistência à difusão. O valor de K_d pode ser obtido da inclinação e o valor de C da intersecção da curva do gráfico q_t versus $t^{0,5}$.

Os valores de C dão uma ideia da espessura da camada limite, isto é, quanto maior for o valor de C maior será o efeito da camada limite.

CAPÍTULO 3 – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS HIDROGÉIS CONSTITUÍDOS DE QUITOSANA E HIDROGÉIS COMPÓSITOS

3.1 INTRODUÇÃO

A definição mais utilizada para hidrogéis é que são redes poliméricas tridimensionais reticuladas, capazes de absorver grandes quantidades de água sem se dissolverem. Além disso, hidrogéis podem ser sintetizados com monômeros de origem natural ou sintético (MOLINA et al., 2012). As estruturas poliméricas tridimensionais dos hidrogéis, geralmente não cristalinas, apresentam ligações covalentes fortes e forças coesivas fracas na forma de ligações secundárias. Estas redes são responsáveis pelo intumescimento da matriz sem sofrer dissolução, resultando em estabilidade nas soluções aquosas (NETTI et al., 1993). As propriedades da rede reticulada, estrutura tridimensional e dos poros possibilitam maior absorção e retenção de água e/ou solutos biológicos (AHMAD, 2015; OLIVEIRA et al., 2012). Essas propriedades são importantes, pois em certas áreas o processo de intumescimento lento/rápido proporciona processos de liberação diferentes (WICHTERLE e LÍM, 1960). Atualmente, a efetividade da reticulação em hidrogéis tem sido realizada por nano argilas, devido ao grande interesse na investigação científica e aplicação industrial, uma vez que inserida na matriz polimérica, o compósito resultante apresenta excelentes propriedades mecânicas, alta capacidade de absorção de água e biocompatibilidade (KUMAR et al., 2009). Além do potencial destas interações influenciarem na dinâmica molecular do polímero, resultam em alterações no comportamento térmico e mecânico do material final (ABDURRAHMANOGLU et al., 2008; SALAHUDDIN et al., 2010).

Minerais de argila são relativamente estáveis, devido às camadas de silicatos de alumínio, ferro e magnésio, com rede de camadas e diferentes estruturas de misturas de camadas (RAY e OKAMOTO, 2003). Devido às estruturas, elas diferenciam-se de outros silicatos pelas suas altas dispersões, hidrofilicidade, capacidade de sorção, troca iônica, apresentando assim, alto potencial acrescentado aos materiais, a montmorilonita como também outros minerais com altas quantidades de bentonita são preferíveis (NEHDI, 2014).

Desta forma, hidrogéis constituídos de quitosana e hidrogéis compósitos constituídos de quitosana/montmorilonita pura e ativada em meio ácido foram sintetizados e caracterizados por espectrometria de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e ensaios de intumescimento. Os ensaios de intumescimento foram realizados em diferentes tempos de contato e pH. Foi realizada a investigação do mecanismo de difusão de água

predominante nos hidrogéis. Sendo que, a investigação do mecanismo de difusão de água para o interior do polímero é fundamental para a determinação da potencial aplicação destes materiais em diferentes áreas de estudo.

3.2 MATERIAL E MÉTODOS

3.2.1 Ativação ácida de montmorilonita

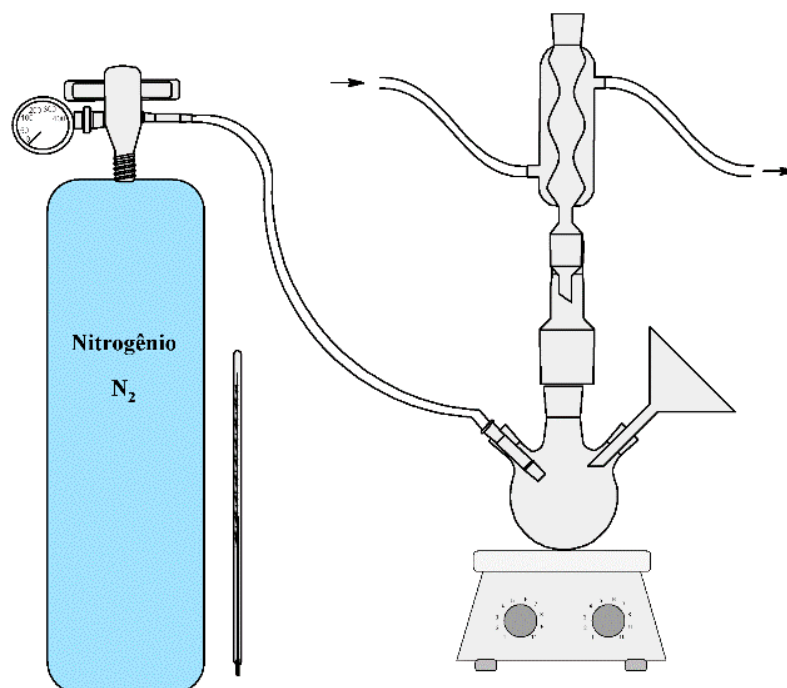
A montmorilonita foi ativada em meio ácido utilizando o seguinte procedimento experimental: 20,0 g de montmorilonita (Aldrich) foram adicionadas em um frasco de vidro de 200,0 mL contendo um volume específico de H_2SO_4 (Merck) $0,25 \text{ mols dm}^{-3}$, mantendo em refluxo por 3 h. A argila resultante foi centrifugada e lavada várias vezes com água Milli-Q® para a remoção do SO_4^{2-} livre. Subsequentemente a argila separada foi seca à $110,0 \pm 1,0$ °C em uma estufa com circulação de ar até massa constante. Todas as amostras de montmorilonita foram calcinadas à $500,0 \pm 1,0$ °C por 10 h antes da aplicação como material adsorvente e para a síntese dos hidrogéis compósitos.

3.2.2 Síntese de hidrogéis constituídos de quitosana e hidrogéis compósitos

As sínteses de hidrogéis constituídos de quitosana e hidrogéis compósitos constituídos de quitosana/montmorilonita foram realizadas utilizando um balão de três bocas de 250,0 mL, equipado com funil de vidro, condensador e conexão para nitrogênio/argônio gasoso como mostrado na Figura 4. Para a síntese do hidrogel constituído de quitosana foram adicionados 30,0 mL de uma solução de quitosana 1% (QS, Sigma-Aldrich), previamente preparada em ácido acético 2% (AA, Sigma-Aldrich), dentro do balão. A solução foi aquecida a $70,0 \pm 1,0$ °C e agitada constantemente por 30 min., mantendo fluxo de nitrogênio gasoso a fim de gerar uma atmosfera inerte. Em seguida, foram adicionados 0,5215 mmol de persulfato de amônio (PA, Sigma-Aldrich), mantendo em agitação constante por mais 10 min. Subsequentemente, 15,0 mL de água Milli-Q®, 3,40 mL de ácido acrílico (AAc, Merck) e 0,150 g de N,N'-metilenobisacrilamida (MBA, Sigma-Aldrich) foram adicionados e a reação de reticulação mantida por 3 h a $70,0 \pm 1,0$ °C. Para a síntese do hidrogel compósito de quitosana/montmorilonita foram adicionadas quantidades conhecidas da argila nessa última etapa do processo. O hidrogel constituído de quitosana ou hidrogel compósito resultante foi transferido para um béquer de 250,0 mL contendo uma solução de hidróxido

de sódio $2,0 \text{ mol dm}^{-3}$ (NaOH, Dinâmica) por 15,0 min. a fim de ocorrer a neutralização do adsorvente. Finalmente, o hidrogel foi seco usando uma estufa com circulação de ar durante 72 h.

Figura 4 – Aparato experimental utilizado na síntese de hidrogéis.



Fonte: elaborada pelo autor (2017).

3.2.3 Caracterização dos hidrogéis

Os hidrogéis foram caracterizados por espectrometria de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e ensaios de intumescimento.

3.2.3.1 Ensaios de intumescimento

O grau de intumescimento (GI) foi determinado gravimetricamente em diferentes tempos de contato e valores de pH das soluções aquosas. Amostras de hidrogéis com 100,0 mg foram imersas em 100,0 ml de água Milli-Q® ou soluções tampão com pH 4,5 e pH 6,5, mantendo em tempos de contato de 1, 5, 10, 20, 40, 60, 120, 240, 480, 960, 1440, 2880, 4320, 5760 e 7200 min. Os graus de intumescimento foram calculados utilizando a equação 1 apresentada no capítulo 2.

3.2.3.2 Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

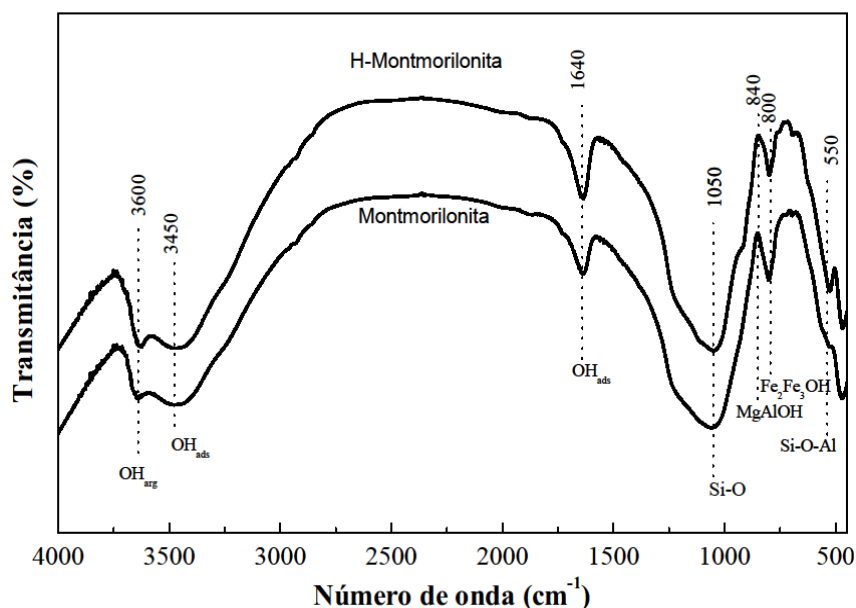
As amostras para análises por FTIR (Bomem Easy MB-100, Nicholson) foram preparadas produzindo pastilhas com KBr na concentração de 1 % (m/m). Para cada espectro foram obtidas 20 corridas com resolução de $4,0\text{ cm}^{-1}$.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Espectros de FTIR para montmorilonitas e hidrogéis

Na Figura 5 são mostrados os espectros de FTIR da montmorilonita pura e montmorilonita após ativação ácida (H-montmorilonita). Observa-se no espectro de absorção uma forte redução na intensidade das bandas de absorção em 3600 cm^{-1} e 3450 cm^{-1} , as quais são referentes aos estiramentos das ligações de hidrogênio interlamelares OH-H devido à deformação axial da hidroxila. Esses estiramentos são provenientes das ligações de hidrogênios nos octaedros e nas moléculas de água de hidratação adsorvidas na superfície da montmorilonita, respectivamente (NOGUEIRA et al., 2009; TIRELI et al., 2015). A banda de absorção em 1640 cm^{-1} é referente a vibração de grupos –OH provenientes de moléculas de água absorvidas. A banda de adsorção em 1050 cm^{-1} é referente ao estiramento de grupos Si-O. O estiramento das bandas de absorção de grupos OH-MgAlOH são observados próximo à 840 cm^{-1} e dos grupos OH-Fe₂Fe₃OH em aproximadamente 800 cm^{-1} . Por fim, a banda de absorção em 550 cm^{-1} é referente ao grupo Si-O-Al com silício ligado ao sítio tetraédrico e alumínio ligado ao sítio octaédrico da montmorilonita (SPOSITO, 1983; TYAGI et al., 2006). No espectro de montmorilonita após ativação ácida foi possível observar redução das intensidades das bandas de absorção em 840 e 800 cm^{-1} devido à modificação na estrutura da argila. Assim, a montmorilonita ativada pode ser utilizada para síntese de compósitos sem que haja interferência na aplicação do material em estudos de adsorção de metais como o Pb²⁺.

Figura 5 – Espectro de FTIR para montmorilonita pura e montmorilonita após ativação ácida (H-montmorilonita).

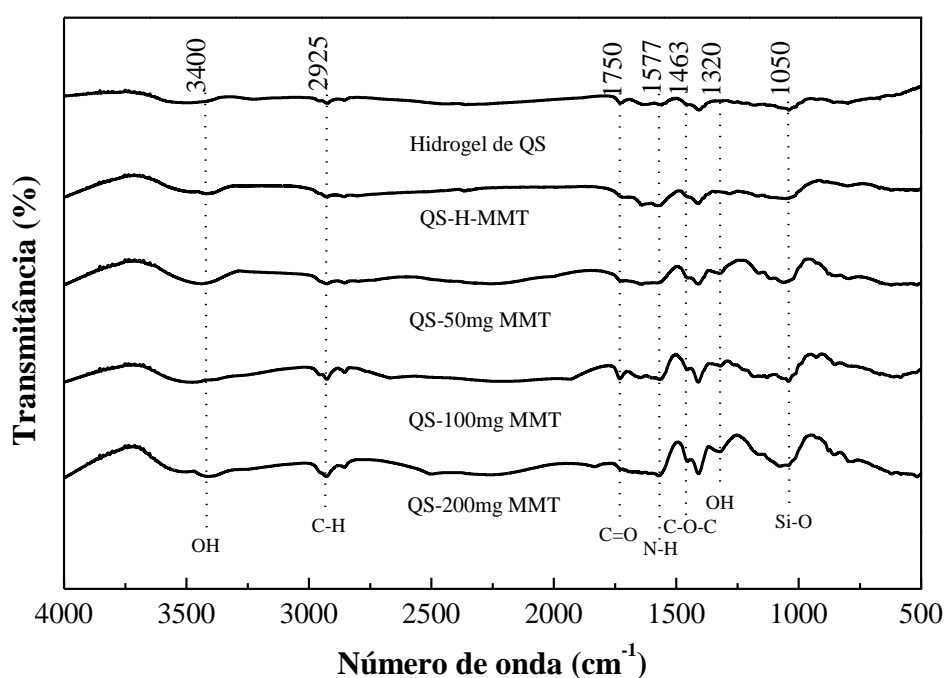


Fonte: elaborada pelo autor (2017).

Na Figura 6 são observados os espectros de FTIR dos hidrogéis constituídos de quitosana (hidrogel de QS), hidrogéis compósitos de quitosana/montmorilonita pura em diferentes quantidades de montmorilonita (50,0 mg, 100,0 mg e 200,0 mg) e hidrogel compósito de quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT, 5mg MMT acidamente ativada). A banda de absorção próxima à 3400 cm^{-1} corresponde ao estiramento dos grupos hidroxilas ($-\text{OH}$) devido a presença de quitosana e ácido acrílico na rede polimérica tridimensional hidrofílica do hidrogel. Ligações de hidrogênio entre grupos hidroxilas de polissacarídeos, grupos amida/amina de N',N' -metilenobisacrilamida e montmorilonita podem alterar a posição dessa banda, comprovando a síntese do hidrogel constituído de quitosana e hidrogel compósito (HU et al., 2011). As vibrações dos compostos alifáticos que contém grupos C-H são registradas em bandas entre 2920 e 2850 cm^{-1} (VALDERRUTEN et al., 2014). Entre 1750 a 1730 cm^{-1} ocorrem estiramentos das ligações do grupo carbonila ($\text{C}=\text{O}$) proveniente do ácido carboxílico (DEVINE e HIGGINBOTHAM, 2005). A banda de absorção que aparece em 1577 cm^{-1} é característica da deformação/estiramento de grupos aminos ($\text{N}-\text{H}$). A banda de absorção em 1463 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento do grupo ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) (XUE et al., 2013). Sendo que, em 1320 cm^{-1} pode também ocorrer estiramento do grupo $-\text{OH}$. A banda de absorção em 1050 cm^{-1} é referente ao estiramento do grupo $\text{Si}-\text{O}$. O aparecimento dessa banda indica que a montmorilonita foi eficientemente incorporada

dentro da matriz polimérica do hidrogel constituído de quitosana, formando o hidrogel compósito.

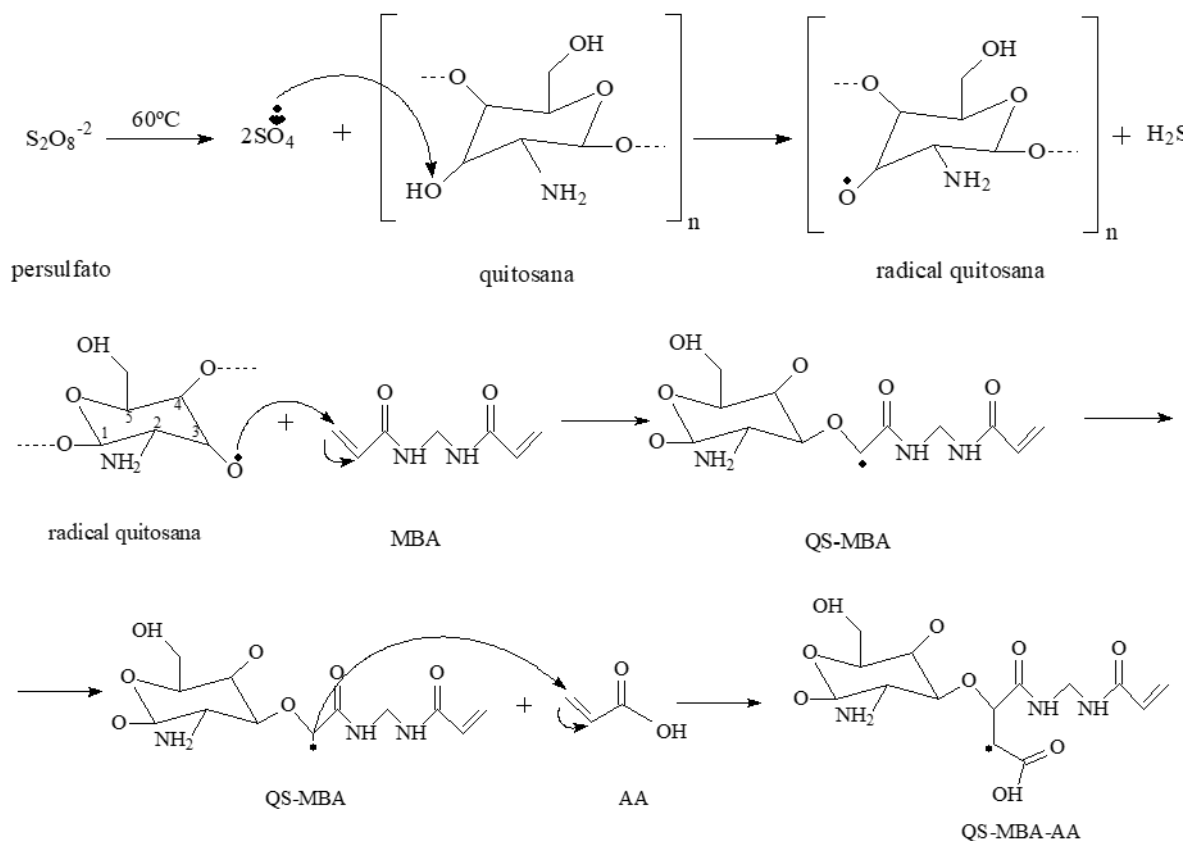
Figura 6 – Espectro de FTIR dos hidrogéis constituídos de quitosana (hidrogel de QS), hidrogéis compósitos constituídos de quitosana/montmorilonita pura em diferentes quantidades de montmorilonita (QS-50mg MMT, QS-100mg MMT e QS-200mg MMT) e hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT).



Fonte: elaborada pelo autor (2017).

Na Figura 7 está apresentado o possível mecanismo de formação do hidrogel constituído de quitosana. A reticulação inicia-se com radical quitosana (QS), formado após a reação de persulfato com quitosana molecular em atmosfera inerte, atacando o carbono da dupla ligação entre carbonos ou do ácido acrílico ou da N',N'-metilenobisacrilamida. O radical livre formado na segunda estrutura ataca outras ligações duplas entre carbonos dando sequência a síntese até a formação da rede polimérica tridimensional. Mecanicamente, os hidrogéis constituídos de quitosana foram mais quebradiços do que os hidrogéis compósitos. Esse resultado está relacionado à presença de montmorilonita na estrutura polimérica do hidrogel compósito que aumenta a resistência mecânica do material final (resultados não mostrados).

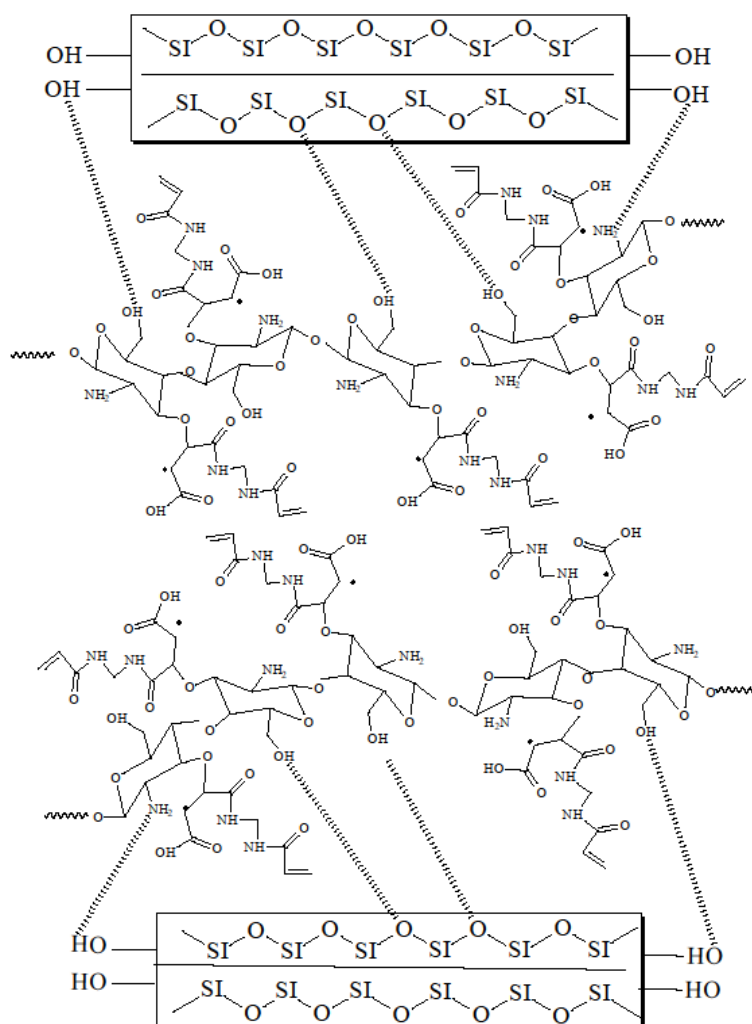
Figura 7 – Esquema do possível mecanismo de formação da rede polimérica tridimensional hidrofílica do hidrogel de quitosana.



Fonte: elaborada pelo autor (2017).

Na Figura 8 está apresentada uma possível estrutura tridimensional do hidrogel compósito, em que os grupos poliméricos interagem na região interlamelar da montmorilonita por ligações de ligação. É importante salientar que essas interações não interferem na habilidade da troca catiônica dos sítios ativos presentes na superfície da argila. Devido à intercalação entre grupos poliméricos e as camadas da argila, é possível ocorrer o aumento de espaçamento basal. Assim, os grupos poliméricos podem ficar retidos por ligações de hidrogênio entre oxigênio, grupos silicato e grupos $-NH$ e $-OH$ (ROSIK et al., 2003).

Figura 8 – Possível estrutura tridimensional do hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita.



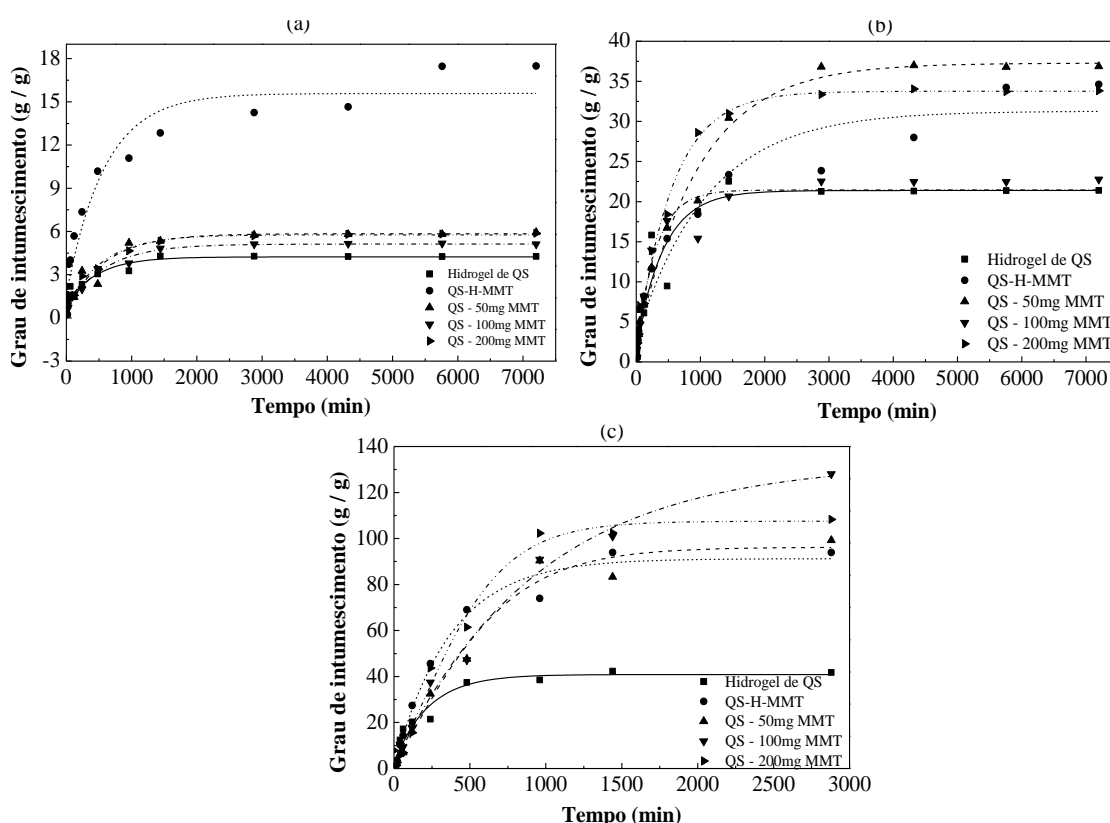
Fonte: elaborada pelo autor (2017).

3.3.2 Grau de intumescimento

Neste trabalho, foi utilizado o ácido acrílico em grande quantidade na síntese dos hidrogéis o qual é um monômero aniônico. Então, os hidrogéis sintetizados apresentaram comportamento similar aos hidrogéis estudados por Gupta, et al (2002), com maior grau de intumescimento em soluções alcalinas e menores em soluções ácidas. Nas Figuras 9a-c são apresentados os graus de intumescimento de hidrogel constituído de quitosana (hidrogel de QS), hidrogéis compósitos constituídos de quitosana/montmorilonita pura em diferentes quantidades de montmorilonita (QS-50mg MMT, QS-100mg MMT e QS-200mg MMT) e hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT) em função do tempo de contato para valores de pH 4,5 (a), 6,5 (b) e 8,0 (c), em temperatura

ambiente. Pode-se observar que o hidrogel constituído de quitosana atingiu o equilíbrio após 24 h de contato (1440 min) e os demais atingiram o equilíbrio em aproximadamente 48 h de contato (2880min) durante estudos em aquosa solução com pH 4,5.

Figura 9a-c – Grau de intumescimento para hidrogel constituído de quitosana (hidrogel de QS), hidrogéis compósitos constituídos de quitosana/montmorilonita pura em diferentes quantidades de montmorilonita (QS-50mg MMT, QS-100mg MMT e QS-200mg MMT) e hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT) em pH 4,5 (a), 6,5 (b) e 8,0 (c).



Fonte: elaborada pelo autor (2017).

O aumento das quantidades de montmorilonita nos hidrogéis compósitos aumentou o grau de intumescimento quando comparado com o hidrogel constituído de quitosana. Porém, a melhor quantidade de argila pura para todos os hidrogéis compósitos foi de 50,0 mg uma vez que quantidade maiores podem aumentar os pontos de reticulação na rede polimérica do hidrogel devido as ligações de hidrogênio, e diminuir as repulsões eletrostáticas entre os grupo glucurônicos.

As curvas de q_e versus t apresentam dois comportamentos distintos característicos: i) no início o processo de intumescimento ocorre rapidamente até 16 h (960 min) de imersão, atingindo 90 % do valor de equilíbrio. Após 16 h, o intumescimento passou a ser mais lento

até atingir o tempo absorção máximo no equilíbrio devido a saturação da maioria dos sítios ativos na rede polimérica dos hidrogéis.

O grau de intumescimento para o hidrogel constituído de quitosana (QS), após 24 h de contato, foi 4,2525 g de água por g de hidrogel seco em pH 4,5. O grau de intumescimento para o hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT), foi 14,7676 g de água por g de hidrogel seco em pH 4,5. O grau de intumescimento para o hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita pura (QS-50mg MMT) foi de aproximadamente 5,8151 g de água por g de hidrogel compósito seco em pH 4,5. O grau de intumescimento para o hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita pura (QS-100mg MMT) foi de aproximadamente 5,1251 g de água por g de hidrogel compósito seco em pH 4,5.

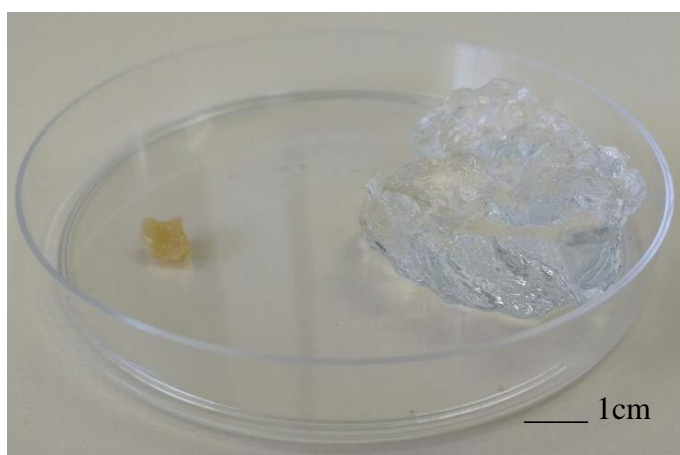
O grau de intumescimento para o hidrogel constituído de quitosana em pH 6,5 foi 21,2698 g de água por g de hidrogel seco. O grau de intumescimento para o hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT), foi 25,9783 g de água por g de hidrogel seco em pH 6,5. O grau de intumescimento do hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita (QS-50mg MMT) foi de aproximadamente 33,8720 em pH 6,5, após 24 h de contato. O grau de intumescimento do hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita (QS-100mg MMT) foi de aproximadamente 21,2649 em pH 6,5, após 24 h de contato.

O aumento significativo da capacidade de absorção de água pelos hidrogéis em pH 6,5 deve-se a menor quantidade de grupos glucurônicos desprotonados a medida que o pH da solução aumenta, conforme confirmado nos ensaios de intumescimento em pH 8,0. O grau de intumescimento para o hidrogel constituído de quitosana em pH 8,0 foi 41,0344 g de água por g de hidrogel seco após 24 h de contato. O grau de intumescimento para o hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT), foi 80,0103 g de água por g de hidrogel seco em pH 8,0. O grau de intumescimento para o hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita pura (QS-50mg MMT) em pH 8,0 foi 108,7547 g de água por g de hidrogel compósito seco. Porém, o maior grau de intumescimento em pH 8,0 foi observado para o hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita pura (QS-100mg MMT) com valor de 127,5344g de água por g de hidrogel compósito seco. Nesse caso, a alta quantidade de argila não está formando tantos pontos de reticulação a ponto de interferir no intumescimento.

Além disso, a maior parte dos grupos glucurônicos permanece desprotonados nesse pH, gerando grande repulsão eletrostática e maior intumescimento. Ainda, à alta

hidrofilicidade dos hidrogéis em pH 8,0 tem sido extremamente favorável e assim, esses hidrogéis poderiam ser promissores na agricultura, liberação controlada de água e/ou pesticidas, e adsorção e remoção de poluentes a partir de águas e efluentes industriais. De acordo com Wang e Xie (2009), os cátions presentes na argila aumentam a hidrofilicidade do compósito e a diferença na pressão osmótica entre o polímero e a solução externa, fazendo com que o compósito possua alto grau intumescimento conforme observado experimentalmente em pH 8,0 e Figura 10.

Figura 10 – Hidrogel constituído de quitosana seco (a esquerda) e intumescido (a direita). Condições experimentais: tempo de contato de 24 h; massa de hidrogel de 100,0 mg; pH 5,5 e temperatura ambiente.



Fonte: elaborada pelo autor (2017).

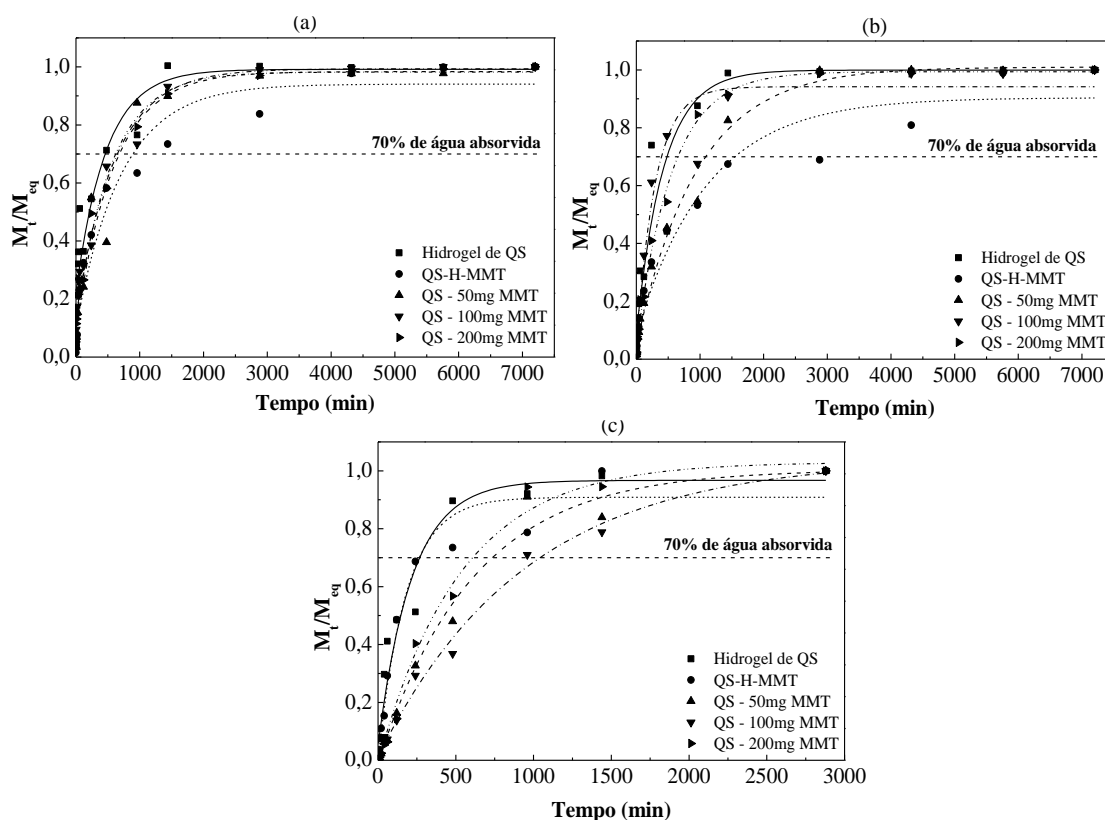
3.3.3 Mecanismo de difusão de água

Para a investigação do mecanismo de difusão de água predominante nos hidrogéis foi aplicada a modelagem proposta por Ritger e Peppas (1987). Para isso, foi realizada a representação gráfica das taxas de difusão de água em diferentes valores pH do meio como pode ser observada nas Figuras 11a-c. Nas Figuras 12a-c são apresentadas as curvas de $\log (M_t/M_{eq})$ versus $\log t$ para os hidrogéis constituídos de quitosana (hidrogel de QS), hidrogéis compósitos constituídos de quitosana/montmorilonita pura em diferentes quantidades de montmorilonita (QS-50mg MMT, QS-100mg MMT e QS-200mg MMT) e hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT) em pH 4,5 (a), 6,5 (b) e 8,0 (c).

Na Tabela 3 são apresentados os valores de n e k dos hidrogéis em diferentes valores de pH do meio. Pode-se observar que o parâmetro n foi diretamente proporcional ao grau de

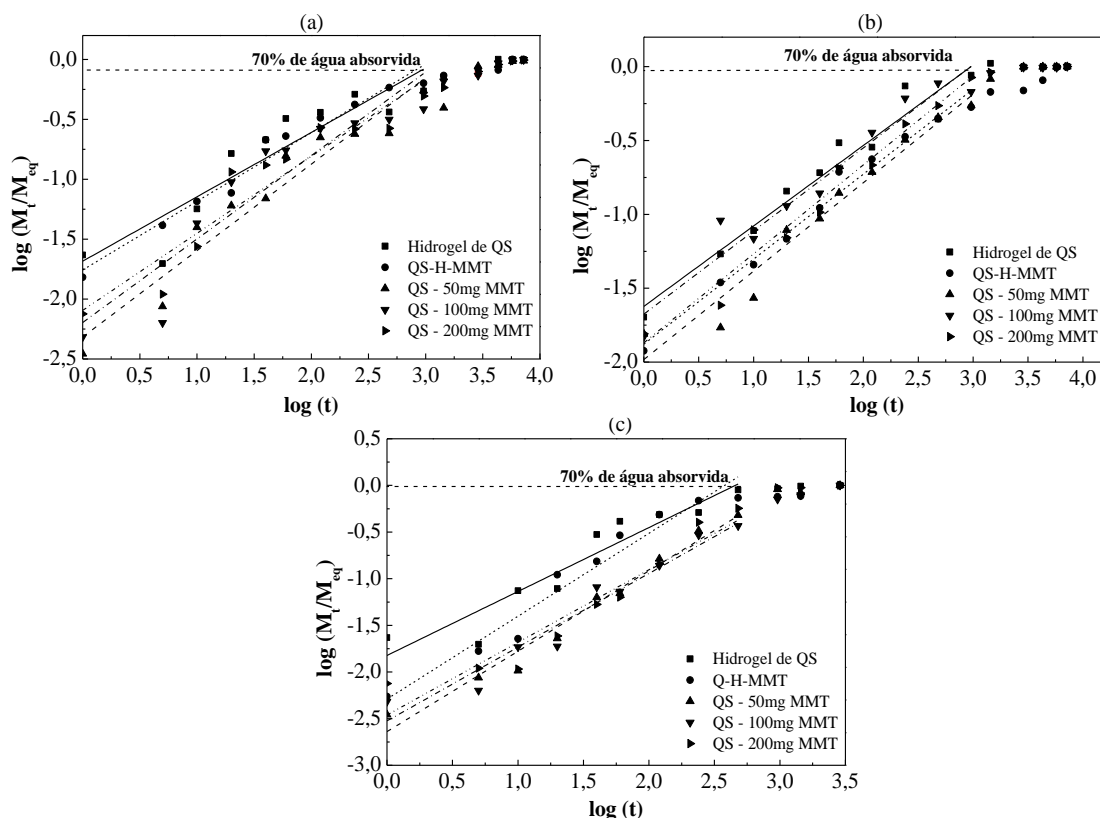
intumescimento dos hidrogéis. Conclui-se que um mecanismo de difusão de água Fickiano ocorre no hidrogel constituído de quitosana em pH 4,5. Esse tipo de transporte indica que as moléculas de água se difundem para a rede polimérica tridimensional simplesmente por processos difusionais. Para as demais variações de pH, tanto os hidrogéis constituídos de quitosana como os hidrogéis compósitos constituídos de quitosana/montmorilonita tiveram valores variando entre 0,45 e 0,89. Isso indica que o mecanismo de difusão de água foi não-Fickiano. Nesse caso, o mecanismo de difusão é caracterizado por dois processos ocorrendo simultaneamente: i) difusão através de poros e ii) relaxamento macromolecular da estrutura polimérica tridimensional do hidrogel. Quando o fenômeno de relaxamento macromolecular está envolvido, há uma direta relação com a flexibilidade das cadeias na rede polimérica.

Figura 11a-c – Taxa de difusão de água nos hidrogéis constituídos de quitosana (hidrogel de QS), hidrogéis compósitos constituídos de quitosana/montmorilonita pura em diferentes quantidades de montmorilonita (QS-50mg MMT, QS-100mg MMT e QS-200mg MMT) e hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT) em pH 4,5 (a), 6,5 (b) e 8,0 (c).



Fonte: elaborada pelo autor (2017).

Figura 12a-c – Curvas lineares de absorção de água em hidrogéis constituídos de quitosana (hidrogel de QS), hidrogéis compósitos constituídos de quitosana/montmorilonita pura em diferentes quantidades de montmorilonita (QS-50mg MMT, QS-100mg MMT e QS-200mg MMT) e hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT) ativada em pH 4,5 (a), 6,5 (b) e 8,0 (c).



Fonte: elaborada pelo autor (2017).

O comportamento do expoente difusional está de acordo com a quantidade de argila no hidrogel compósito e corroboram com os resultados de hidrogéis compósitos contendo magnetita (PAULINO et al., 2011). Os valores das constantes de difusão (K) foram maiores para o hidrogel constituído de quitosana, sendo que a constante de difusão (K) é um valor que representa a facilidade com que cada soluto, em particular, se difunde em um solvente determinado. Essa constante varia dependendo das condições de síntese dos hidrogéis e das soluções de intumescimento. Nos três valores de pH, o hidrogel constituído de quitosana apresentou intumescimento mais rápido devido ao valor de k ser maior do que os valores para os hidrogéis compósitos.

Tabela 3 – Determinação do expoente difusional (n), constante de difusão (K) e coeficiente de determinação (R^2).

	pH 4,5			pH 6,5			pH 8,0		
	n	K (min^{-1})	R^2	n	K (min^{-1})	R^2	n	K (min^{-1})	R^2
Hidrogel de QS	0,3900	0,0794	0,9194	0,6088	0,0207	0,9779	0,6110	0,0223	0,9592
QS-H-MMT	0,5731	0,0175	0,9648	0,5754	0,0132	0,9817	0,7915	0,0049	0,9726
QS-50mg MMT	0,7217	0,0048	0,9249	0,5987	0,0104	0,9505	0,8624	0,0023	0,9709
QS-100mg MMT	0,6968	0,0063	0,8390	0,5626	0,0215	0,9382	0,7905	0,0029	0,9432
QS-200mg MMT	0,6429	0,0081	0,8875	0,6022	0,0135	0,9664	0,7787	0,0035	0,9083

Fonte: elaborada pelo autor (2017).

3.4 CONCLUSÕES

O hidrogel constituído de quitosana, os hidrogéis compósitos constituídos de quitosana/montmorilonita foram eficientemente sintetizados pela reticulação de quitosana radicalar, ácido acrílico e N,N'-metilenobisacrilamida. Além disso, tanto a montmorilonita pura quanto a montmorilonita acidamente ativada foram efetivamente incorporadas na rede polimérica tridimensional hidrofílica dos hidrogéis. Os graus de intumescimento dos hidrogéis compósitos foram significativamente afetados pela quantidade de montmorilonita usada na síntese devido a hidrofiliabilidade da rede polimérica final. Os graus de intumescimento para o hidrogel constituído de quitosana e o hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada foram 4,2525, 21,4526, 41,3377 e 14,7676, 25,9783, 80,0103g de água por g de hidrogel seco em pH 4,5, 6,5 e 8,0, respectivamente, após 24 de contato. Os graus de intumescimento dos hidrogéis compósitos foram maiores com a utilização de 50,0 mg de montmorilonita durante a síntese, com exceção do intumescimento em pH 8,0 onde a alta hidrofiliabilidade da rede polimérica levou a maiores intumescimento com hidrogel compósito contendo 100,0 mg de argila. O mecanismo de difusão de água em hidrogel constituído de quitosana foi Fickiano para estudos em pH 4,5. Porém, tanto para hidrogel constituído de quitosana quanto para os hidrogéis compósitos, o mecanismo de absorção de água foi não-Fickiano. A alta hidrofiliabilidade dos hidrogéis em pH 6,5 e 8,0 permite uma rápida absorção de água, tornando os materiais adsorventes promissores para adsorção e remoção de metais tóxicos e/ou compostos orgânicos a partir de águas e efluentes industriais. Além disso, adsorventes com essas propriedades podem ser promissores na agricultura para a liberação controlada de água e/ou nutrientes agrícolas em solo.

CAPÍTULO 4 – APLICAÇÕES DOS HIDROGÉIS NA ADSORÇÃO E REMOÇÃO DE ÍONS Pb^{2+} E Ni^{2+} A PARTIR DE SOLUÇÕES AQUOSAS

4.1 INTRODUÇÃO

O aumento no uso de metais tóxicos nos sistemas de produção industrial resulta em aumento no fluxo de substâncias metálicas em águas e efluentes industriais, preocupando ambientalistas e industriários devido às suas propriedades recalcitrantes e bioacumulativas no meio ambiente (NUHOGLU et al., 2002). Chumbo é um dos metais mais tóxicos para o ambiente e ser humano, podendo acumular-se no organismo através da ingestão de alimentos ou água contaminada. A contaminação por chumbo pode causar sérios danos ao sistema nervoso central, rim, fígado, sistema reprodutivo, processos celulares básicos e cérebro humano ou animal (SCHWARZENBACH et al., 2006). Níquel é extremamente tóxico e carcinogênico para os seres humanos e meio ambiente mesmo em nível traço devido à persistência, baixa biodegradabilidade e bioacumulação em tecidos vivos (DU et al., 2014). Devido à toxicidade e alto valor econômico de alguns metais que são empregados em processos industriais, técnicas efetivas de tratamento de águas e efluentes industriais são necessárias para remover metais a partir de águas residuárias a fim de recuperar e valorar a matéria prima inicial (JINTAKOSOL e NITAYAPHAT, 2016).

Existem várias técnicas de remoção de íons metálicos a partir de águas e efluentes industriais incluindo precipitação química (BHATLURI et al., 2015; QIFENG et al., 2016; WANG et al., 2004), adsorção (MONIER e ABDEL-LATIF, 2012; PAULINO et al., 2011), membranas de filtração (JUANG e SHIAU, 2000), troca iônica (SMARA et al., 2007), fotocatalise (HABILA et al., 2016) e métodos eletroquímicos (PARK et al., 2015). Algumas destas técnicas são inviáveis devido ao alto custo operacional. Assim, as técnicas de adsorção são alternativas viáveis devido à facilidade de operação e baixo custo operacional, uma vez que podem ser desenvolvidos utilizando materiais adsorventes de origem mineral, orgânica ou biológica, subprodutos industriais, resíduos da agricultura, biomassa e materiais poliméricos biodegradáveis (KURNIAWAN et al., 2005).

A aplicação de hidrogéis como adsorventes de íons metálicos a partir de águas e efluentes industriais é uma alternativa viável devido à facilidade de incorporação de vários grupos quelantes na rede polimérica, alta capacidade de absorção de água e adsorção de solutos, grande área superficial e estabilidade química (PENG et al., 2012). A utilização de

hidrogéis compósitos é também atrativa devido ao seu excelente desempenho na adsorção, baixo custo, ampla disponibilidade e à presença de vários grupos funcionais como nos argilominerais (MOSTAFA et al., 2016; RAVAL et al., 2016).

Argilas possuem alta capacidade de adsorção de íons metálicos. Por exemplo, montmorilonita, caulinita e vermiculita têm sido aplicadas para remoção de metais tóxicos a partir de diferentes soluções aquosas (BHATTACHARYYA e GUPTA, 2008). Como as argilas minerais estão em abundância na natureza, elas agem como removedores naturais de poluentes catiônicos e aniônicos por troca iônica e/ou adsorção. As altas capacidades de adsorção estão relacionadas também a elevada área superficial, grande capacidade de troca iônica, e estabilidade química e mecânica (BABEL e KURNIAWAN, 2003). Porém, algumas argilas como a montmorilonita precisam de tratamento ácido para melhorar a eficiência de adsorção em meios mais alcalinos (JACKSON e SHERMAN, 1953). Nesse tratamentos, cátions trocáveis como íons H^+ e Al^{3+} , ou outros cátions, são substituídos nos sítios tetraédricos e octaédricos, deixando os grupos SiO_4 intactos. Nesse processo, ocorre aumento da área superficial e da acidez da argila (BERGAYA et al, 2006). Assim, ela pode ser usada em estudos de adsorção sem aumentar o pH da solução aquosa, evitando a precipitação de íons metálicos como hidróxidos.

Então, os processos de adsorção e remoção de íons Pb^{2+} e Ni^{2+} a partir de soluções aquosas foram realizados em hidrogéis constituídos de quitosana e hidrogéis compósitos constituídos de quitosana/montmorilonita ativada em meio ácido. Nos processos de adsorção foi estudada a capacidade de adsorção em diferentes tempos de contatos, pH, concentração inicial de metal e massa de hidrogel. Os mecanismos de adsorção foram determinados por isotermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e SIPS. Cinéticas de adsorção foram estudadas por modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.

4.2 MATERIAL E MÉTODOS

4.2.1 Determinação das concentrações de íons Pb^{2+} e Ni^{2+} em solução aquosa

As determinações analíticas de íons Pb^{2+} e Ni^{2+} nas soluções aquosas foram realizadas com a utilização de Espectrômetro de Absorção Atômica em Chama (EAAC - Analytik Jena AG, Jena, Germany, contraAA 700. Na Tabela 4 são visualizados os parâmetros operacionais do equipamento para determinação de cada analito.

Tabela 4 – Parâmetros operacionais utilizados para a determinação de íons Pb^{2+} e Ni^{2+} em soluções aquosas por Espectrometria de Absorção Atômica em Chama.

Íon metálico	Pb^{2+}	Ni^{2+}
Corrente da lâmpada	4,0 mA	5,0 mA
Combustível	Acetileno	Acetileno
Oxidante	Ar	Ar
Comprimento de onda	362,5 nm	261,4 nm
Faixa de concentração	100-8000 mg dm^{-3}	5-800 mg dm^{-3}

Fonte: elaborada pelo autor (2017).

4.2.2 Ensaios de adsorção e remoção de íons Pb^{2+} e Ni^{2+} a partir de soluções aquosas

Os ensaios de adsorção foram realizados utilizando 50,0 mL de soluções aquosas padrão na concentração de 100,0 mg dm^{-3} , preparadas utilizando nitrato de chumbo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Peças de hidrogel constituído de quitosana (Hidrogel de QS) e hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT) foram imersas nas soluções dos metais. O pH de cada solução foi ajustado com soluções de NaOH 0,10 mol dm^{-3} para meio alcalino e HCl 0,10 mol dm^{-3} para meio ácido, em temperatura ambiente. Os ensaios de adsorção foram realizados em diferentes tempos de contato, valores de pH das soluções, concentrações iniciais dos metais e massas de hidrogéis. Após o hidrogel ser imerso em solução aquosa contendo o íon metálico de interesse e o tempo de contato pré-estabelecido ter decorrido, a solução aquosa remanescente foi separada em frasco âmbar para posterior determinação analítica de concentração de íons por espectrometria de absorção atômica.

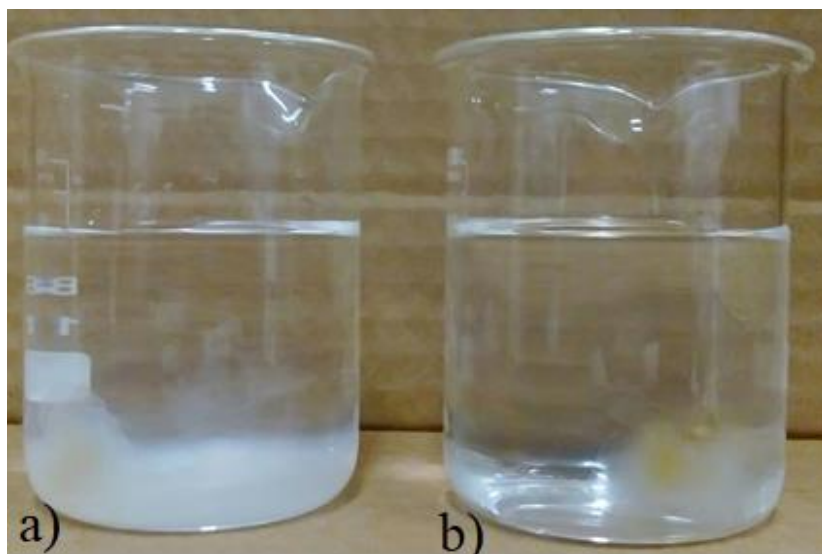
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Adsorção de íons Pb^{2+} e Ni^{2+} em hidrogéis compósitos

Na Figura 13 estão apresentados experimentos de adsorção de íons Pb^{2+} em hidrogéis compósitos constituídos de quitosana/montmorilonita pura (QS-MMT) (a) e quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT) imersos em solução com pH inicial de 5,5. Observou-se que após um curto período de tempo ocorreu precipitação de íons Pb^{2+} nos ensaios com hidrogéis compósitos contendo QS-MMT devido ao aumento de pH da solução para 8,0. Esse aumento de pH ocorreu, provavelmente, pela liberação de íons OH^- provenientes da estrutura da montmorilonita pura, fato observado por Guo et al., (2008). Após o contato do hidrogel compósito contendo argila com a solução aquosa houve um

aumento de pH do meio de 7,0 para 9,0. Com o aumento do pH, há maior concentração de complexos nos quais as moléculas de água são substituídas por outros ligantes inorgânicos, como OH^- . Estas estruturas, por serem maiores ou menos solúveis, dificultam o processo de troca iônica, favorecendo a precipitação dos íons metálicos (JIMENEZ et al., 2004). Portanto, o uso de QS-MMT para adsorção de íons metálicos pode ser inviável em certos valores de pH. Desta forma, foi realizada a ativação ácida da montmorilonita, síntese do hidrogel compósito contendo montmorilonita ativada e aplicação na remoção dos íons metálicos. Observou-se que a adsorção de íons Pb^{2+} utilizando QS-H-MMT não alterou o pH do meio e, conseqüentemente, não houve precipitação do metal como hidróxido.

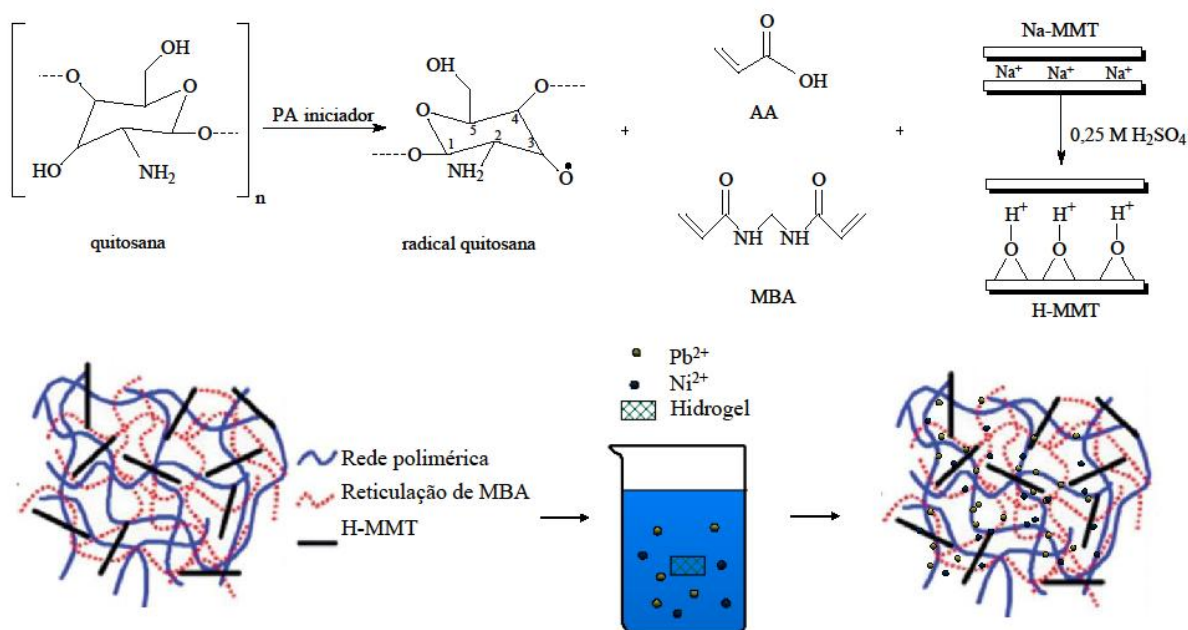
Figura 13 – Adsorção de íons Pb^{2+} em hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita pura (QS-MMT) (a) e hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada em ácido (QS-H-MMT) (b) imersos em solução com pH 5,5.



Fonte: elaborada pelo autor (2017).

Na Figura 14 pode ser visualizado um esquema do procedimento completo de síntese do hidrogel até os ensaios de adsorção de íons Pb^{2+} e Ni^{2+} com as possíveis interações entre a rede polimérica dos hidrogéis e as lamelas da montmorilonita em hidrogéis compósitos.

Figura 14 – Procedimento de adsorção de íons Pb^{2+} e Ni^{2+} para hidrogéis compósitos.



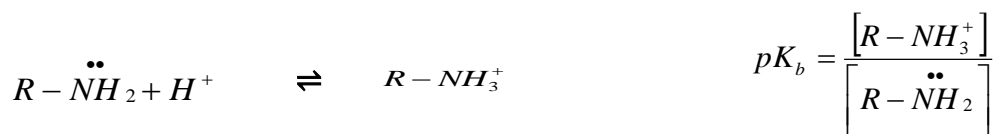
Fonte: elaborada pelo autor (2017).

4.3.2 Adsorção e remoção de íons Pb^{2+} e Ni^{2+} a partir de soluções aquosas

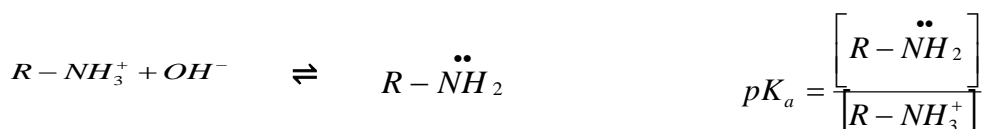
4.3.2.1 Efeito do tempo de contato e pH

Nas Figuras 15a-b são observadas as capacidades de adsorção de íons Pb^{2+} em hidrogel constituído de quitosana (hidrogel de QS) (a) e hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT) em diferentes tempos de contato e pH. A diminuição da capacidade de adsorção com a diminuição do pH está relacionada com a protonação dos grupos aniônicos da estrutura tridimensional hidrofílica dos hidrogéis conforme descrito nos esquemas 1 e 2. Com isso, há menor disponibilidade eletrônica para a geração de interações físico-químicas entre adsorvente e adsorvato (CHANG, 2010).

Esquema 1 – Reação em meio ácido

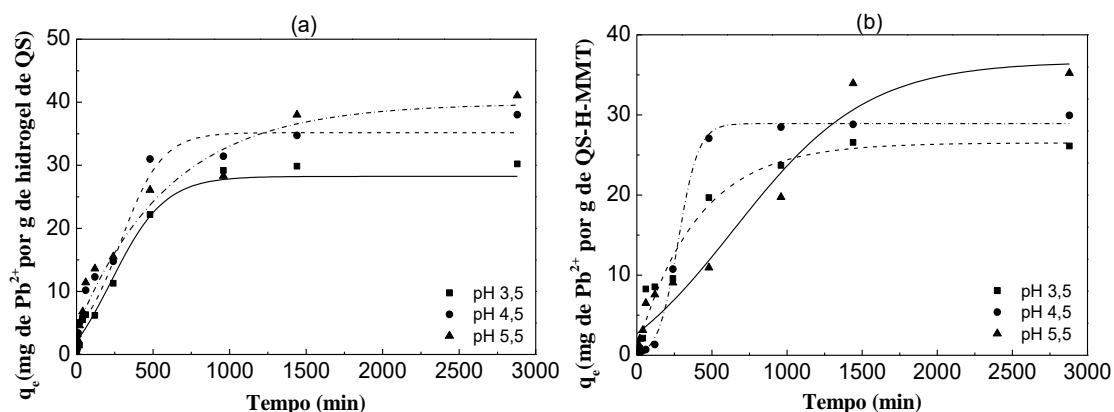


Esquema 2 – Reação em meio alcalino



As capacidades de adsorção de íons Pb^{2+} no hidrogel constituído de quitosana em pH 3,5, 4,5 e 5,5 foram 27,99, 35,25 e 37,69 mg de Pb^{2+} por g de hidrogel seco, respectivamente, após 24 h de contato. As capacidades de adsorção de íons Pb^{2+} no hidrogel compósito constituídos de quitosana/montmorilonita ativada em pH 3,5, 4,5 e 5,5 foram 26,57, 28,82 e 33,93 mg de Pb^{2+} por g de hidrogel compósito, respectivamente, após 24 h de contato.

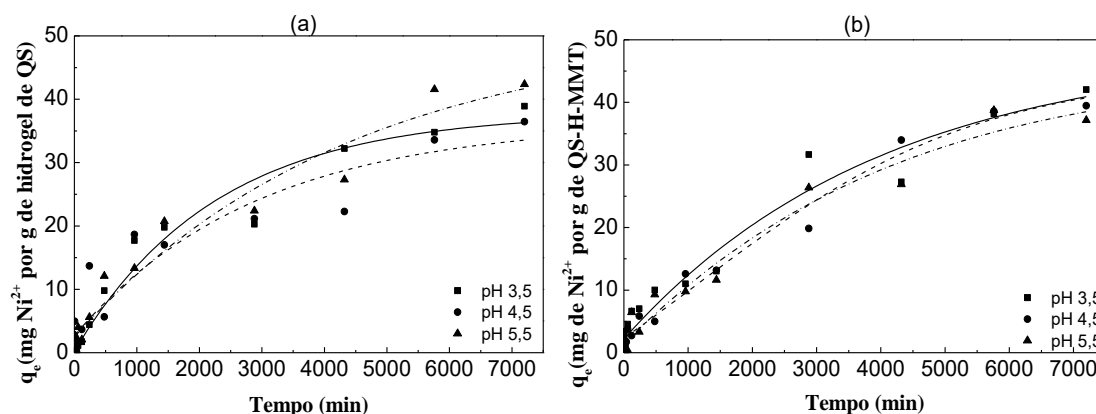
Figura 15a-b – Capacidade de adsorção de íons Pb^{2+} em hidrogel constituído de quitosana (hidrogel de QS) (a) e hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT) (b) em diferentes tempos de contato e valores de pH. Condições experimentais: concentração inicial de $100,0 \text{ mg dm}^{-3}$; massa de hidrogel de $100,0 \text{ mg}$, e temperatura ambiente.



Fonte: elaborada pelo autor (2017).

Nas Figuras 16a-b são observadas as capacidades de adsorção de íons Ni^{2+} em hidrogel constituído de quitosana (a) e hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada (b) em diferentes tempos de contato e pH. As capacidades de adsorção no hidrogel constituído de quitosana em pH 3,5, 4,5 e 5,5 foram 34,77, 33,59 e 41,58 mg de Ni^{2+} por g de hidrogel seco, respectivamente.

Figura 16a-b – Capacidade de adsorção de íons Ni^{2+} em hidrogel constituídos de quitosana (hidrogel de QS) (a) e hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT) (b) em diferentes tempos de contato e pH. Condições experimentais: concentração inicial de $100,0 \text{ mg dm}^{-3}$; massa do hidrogel de $100,0 \text{ mg}$ e temperatura ambiente.



Fonte: elaborada pelo autor (2017).

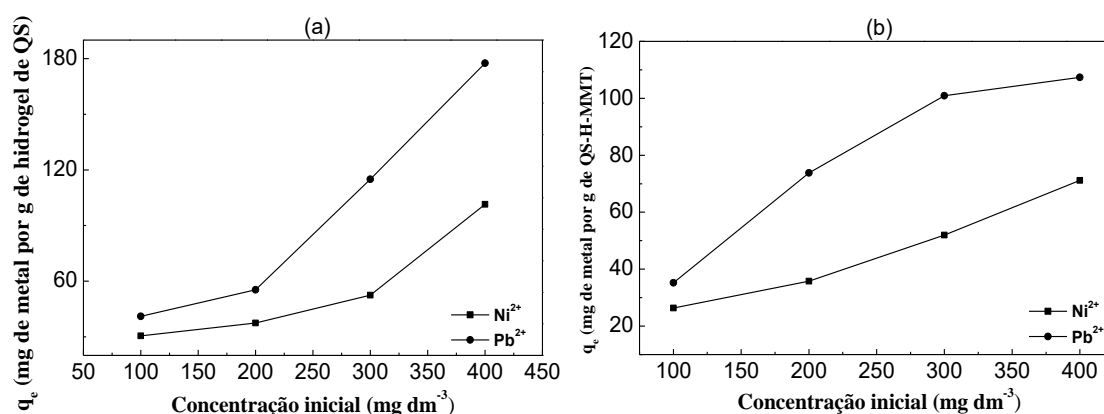
As capacidades de adsorção de íons Ni^{2+} no hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT) em pH 3,5, 4,5 e 5,5 foram 38,16, 38,58 e 38,74 mg de Ni^{2+} por g de hidrogel compósito seco, respectivamente. Os íons Pb^{2+} e Ni^{2+} precipitam como hidróxido em diferentes valores pH distintas. Por exemplo, Ni^{2+} precipita como hidróxido em valores de pH maior que 8,0 e o Pb^{2+} precipita em valores de pH maior que 6,0 (KARIMI, 2017). Todos os estudos de adsorção foram realizados em soluções com pH ácido. Todavia, as maiores capacidades de adsorção foram obtidas em valores de pH variando entre 5,0 e 5,5. Quanto menor for o valor de pH, maior a quantidade de íons H^+ em solução e mais protonada estará a rede polimérica tridimensional do hidrogel. Assim, menor será a capacidade de adsorção. Além disso, os prótons presentes em solução aquosa competem com os íons metálicos pelos sítios ativos na rede do hidrogel (EL BATOUTI e ABOUZEID, 2016; PAULINO et al., 2006).

Nos estudos a seguir, o tempo máximo de equilíbrio de 24 h foi estabelecido para os ensaios de variação de concentração de metal em solução aquosa e massa de adsorvente, para uma melhor investigação das capacidades adsorptivas destes materiais.

4.3.3.2 Efeito da concentração inicial de metais e massa de hidrogel

Na figura 17 pode ser vista a capacidade de adsorção de íons Pb^{2+} e Ni^{2+} no hidrogel constituído de quitosana (hidrogel de QS) em diferentes concentrações iniciais. Foi observado um aumento na capacidade de adsorção entre 40,46 a 177,86 mg de Pb^{2+} e 30,29 a 100,71 mg de Ni^{2+} por g de hidrogel constituído de quitosana com o aumento da concentração inicial de 100 a 400 mg dm^{-3} .

Figura 17a-b – Capacidades de adsorção de íons Pb^{2+} e Ni^{2+} no hidrogel constituído de quitosana (hidrogel de QS) (a) e hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita (QS-H-MMT) (b) em função das concentrações iniciais de metais em solução aquosa. Condições experimentais: tempo de contato de 24 h; massa do hidrogel de 100,0 mg; pH da solução aquosa de 5,5 e temperatura ambiente.



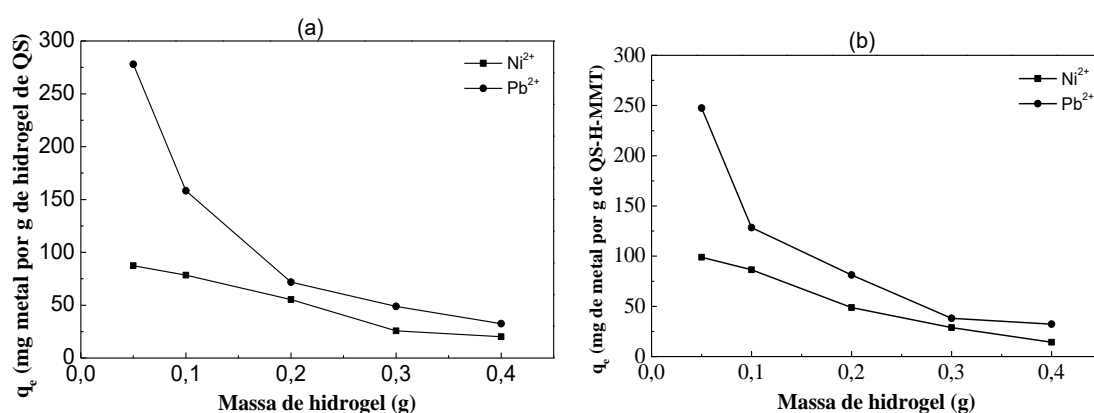
Fonte: elaborada pelo autor (2017).

Observou-se um aumento na capacidade de adsorção entre 35,11 a 107,86 mg de Pb^{2+} e 26,30 a 71,12 mg de Ni^{2+} por g de hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT) para concentrações iniciais variando entre 100,0 a 400,0 mg dm^{-3} . Este aumento é devido ao maior gradiente de concentração que atua como uma força motriz para superar as resistências à transferência de massa de íons metálicos entre a fase aquosa e a fase sólida (BARKA et al., 2013).

A capacidade de adsorção de íons Pb^{2+} e Ni^{2+} no hidrogel constituído de quitosana e hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada estão apresentados nas Figuras 18a-b. Observa-se uma diminuição na capacidade de adsorção com aumento na massa de hidrogel devido a uma diminuição na área de superfície específica efetiva disponível para íons metálicos, resultante da sobreposição ou agregação nos sítios de adsorção, o que aumenta o comprimento do caminho de difusão para íons metálicos (LI et

al., 2011). Esta agregação torna-se cada vez mais significativa à medida que a massa do adsorvente aumenta. As capacidades de adsorção variaram de 277,94 a 32,51 mg de Pb^{2+} e 87,66 a 20,06 mg de Ni^{2+} por g de hidrogel seco, variando as massas iniciais entre 50,0 a 400,0 mg.

Figura 18a-b – Capacidade de adsorção de íons Pb^{2+} e Ni^{2+} no hidrogel constituído de quitosana (hidrogel de QS) (a) e hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT) (b) em função da massa inicial de hidrogel seco. Condições experimentais: tempo de contato de 24 h; concentração inicial de $300,0 \text{ mg dm}^{-3}$; pH da solução aquosa de 5,5 e temperatura ambiente.



Fonte: elaborada pelo autor (2017).

As capacidades de adsorção no hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada variaram de 248,52 a 33,16 mg de Pb^{2+} e 98,62 a 14,15 mg de Ni^{2+} por g de hidrogel compósito seco, variando as massas iniciais entre 50,0 a 400,0 mg. A diminuição da capacidade de adsorção de íons metálicos com o aumento de massa de adsorvente pode ser explicada pela possível saturação do material adsorvente após certo tempo de contato e também pela eletronegatividade dos metais. Por exemplo, a capacidade de adsorção de íons Ni^{2+} pode ter sido menor devido a menor eletronegatividade quando comparado com íons Pb^{2+} , mesmo que o raio iônico do Ni^{2+} seja menor. A característica de eletronegatividade maior do íon Pb^{2+} aumenta as forças de atrações entre os íons metálicos e os sítios do adsorvente (LEZCANO et al., 2010).

Na Figura 19 estão apresentados fotos do hidrogel constituído de quitosana (hidrogel de QS) (a) e hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT) (b) após adsorção de íons Pb^{2+} (hidrogel a esquerda) e íons Ni^{2+} (hidrogel a direita) por 24 h. Observa-se o grande potencial de intumescimento e a adsorção de íons Ni^{2+} pela coloração verde nos hidrogéis a direita. Complexos de níquel-amina ou níquel-hidroxila

podem possuir coloração característica do íon metálico em solução aquosa, por isso, o hidrogel ficou esverdeado. Por outro lado, complexos de chumbo-amina ou chumbo-hidroxila são complexos incolores (COTTON e WILKINSON, 1980).

Figura 19 – Fotos do hidrogel compósito constituído de quitosana (hidrogel de QS) (a) e do hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT) (b) após estudos de adsorção de íons Pb^{2+} (a esquerda) e íons Ni^{2+} (a direita). Condições experimentais: tempo de contato de 24 h; massa de hidrogel 300,0 mg; pH da solução aquosa de 5,5; concentração inicial de $300,0 \text{ mg dm}^{-3}$ e temperatura ambiente.

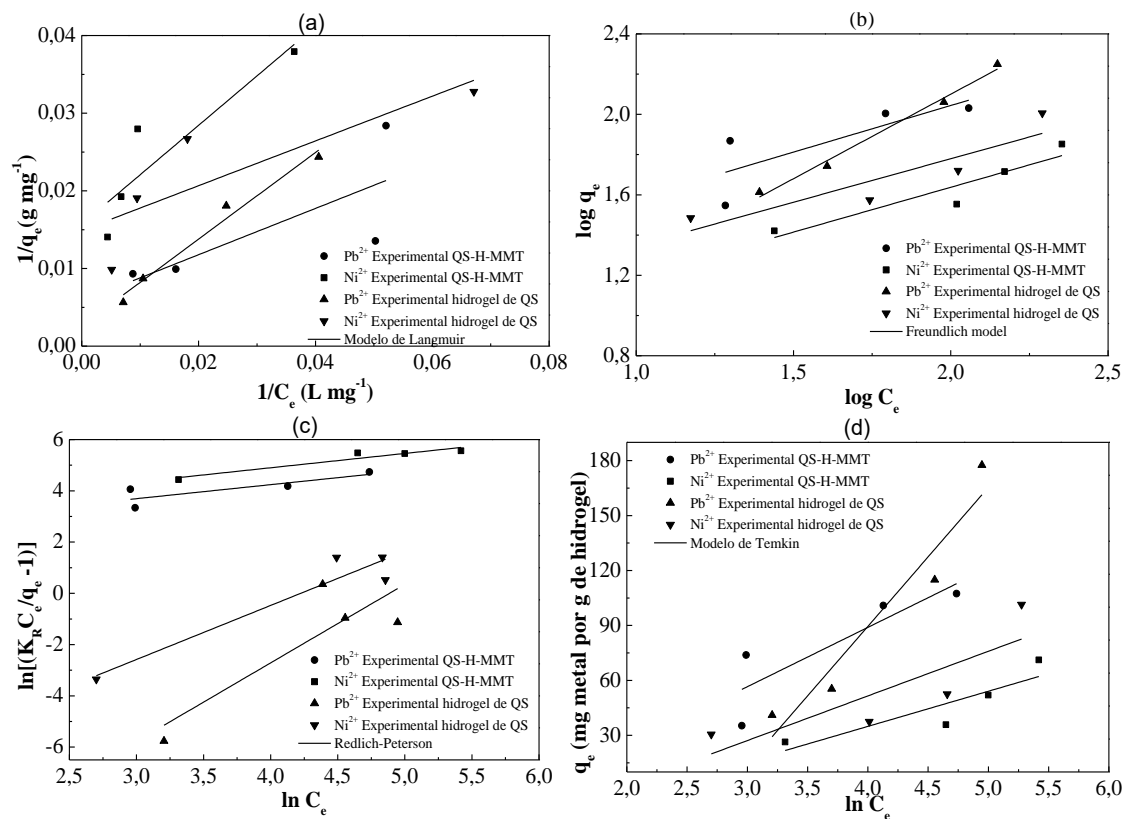


Fonte: elaborada pelo autor (2017).

4.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Nas Figuras 20a-d estão representadas as isotermas lineares de Langmuir (a), Freundlich (b), Redlich-Peterson (c), e Temkin (d) para a adsorção de íons Pb^{2+} e Ni^{2+} em hidrogel constituído de quitosana (hidrogel de QS) e hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT).

Figura 20a-d – Isoterma linear de Langmuir (a), Freundlich (b), Redlich-Peterson (c), e Temkin (d) para a adsorção de íons Pb^{2+} e Ni^{2+} em hidrogel constituído de quitosana (hidrogel de QS) e hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT).



Fonte: elaborada pelo autor (2017).

Pela Tabela 5 pode ser observado os resultados para os parâmetros das isotermas lineares de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, e Temkin. Observa-se uma diferença nos coeficientes de determinação entre as isotermas para cada hidrogel. Para a isoterma linear de Langmuir houve um melhor ajuste na adsorção de íons Pb^{2+} e Ni^{2+} em hidrogel compósito de quitosana/montmorilonita ativada, indicando formação de monocamada com números definidos de sítios de adsorção disponíveis. Porém, a adsorção de íons Pb^{2+} e Ni^{2+} em hidrogel constituído de quitosana ajustou-se melhor ao modelo linear de Freundlich devido aos maiores coeficientes de determinação (R^2). Nesse caso, o processo de adsorção confirmou uma superfície sólida heterogênea do hidrogel contendo sítios de adsorção com energias de adsorção diferentes. O modelo de Freundlich representou uma falta de saturação do adsorvente, explicando a falta de ajuste com o uso do modelo de Langmuir. Considerando o modelo de Langmuir, foram observados valores de K_L maiores para a adsorção de íons Ni^{2+} , embora o valor de q_{\max} tenha sido menor em relação a adsorção de íons Pb^{2+} .

O ajuste dos dados experimentais usando o modelo de isoterma de Temkin não foi eficiente, confirmando dados experimentais de outros adsorventes (FEBRIANTO et al., 2009).

No ajuste de dados utilizando o modelo linear de Redlich-Peterson, foram observados coeficientes de determinação (R^2) maiores que os encontrados nos ajustes de Langmuir, Freundlich e Temkin, indicando que ocorre simultaneamente adsorção em monocamada e em múltiplos sítios (REDLICH e PETERSON, 1959).

Tabela 5 – Parâmetros das isotermas lineares para adsorção de íons Pb^{2+} e Ni^{2+} em hidrogel constituído de quitosana pura (Hidrogel de QS) e hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT).

Isoterma linear de Langmuir					
Adsorvente	Metal	R^2	$\alpha_L (L g^{-1})$	$K_L (L mg^{-1})$	$q_{max} (mg g^{-1})$
QS-H-MMT	Ni^{2+}	0,7286	1,570	$2,467 \times 10^{-2}$	63,65
	Pb^{2+}	0,3503	3,356	$1,953 \times 10^{-2}$	171,8
Hidrogel de QS	Ni^{2+}	0,9698	0,160	$2,395 \times 10^{-3}$	67,11
	Pb^{2+}	0,5415	10,160	$2,672 \times 10^{-2}$	380,2
Isoterma linear de Freundlich					
Adsorvente	Metal	R^2	b_F	$K_F (mg g^{-1})$	n
QS-H-MMT	Ni^{2+}	0,7328	0,432	8,209	2,312
	Pb^{2+}	0,9860	0,840	2,628	1,190
Hidrogel de QS	Ni^{2+}	0,8167	0,445	5,573	2,243
	Pb^{2+}	0,4507	0,463	13,10	2,158
Isoterma linear de Redlich-Peterson					
Adsorvente	Metal	R^2	$K_{RP} (L g^{-1})$	$\alpha_{RP} (L mg^{-1})^g$	β
QS-H-MMT	Ni^{2+}	0,9173	82,22	4,003	1,643
	Pb^{2+}	0,6967	108,12	1,501	1,276
Hidrogel de QS	Ni^{2+}	0,9102	2,120	4,223	0,431
	Pb^{2+}	0,7370	1,670	4,524	0,240
Isoterma linear de Temkin					
Adsorvente	Metal	R^2	$A_T (L mg^{-1})$	b_T	B
QS-H-MMT	Ni^{2+}	0,6866	0,114	129,0	19,20
	Pb^{2+}	0,6305	0,285	76,47	32,39
Hidrogel de QS	Ni^{2+}	0,5589	0,545	32,63	75,90
	Pb^{2+}	0,8958	$1,533 \times 10^{-4}$	101,6	24,38

Fonte: elaborada pelo autor (2017).

Para todos os estudos de adsorção, os valores do fator de separação (R_L) calculados pela isoterma de Langmuir e representados na Tabela 6 foram dentro do intervalo $0 < R_L < 1,0$, indicando uma adsorção preferencial do adsorvato na fase sólida do adsorvente. Ainda, observou-se uma tendência de ocorrência de adsorção favorável com o aumento nas concentrações iniciais dos íons metálicos em soluções aquosas.

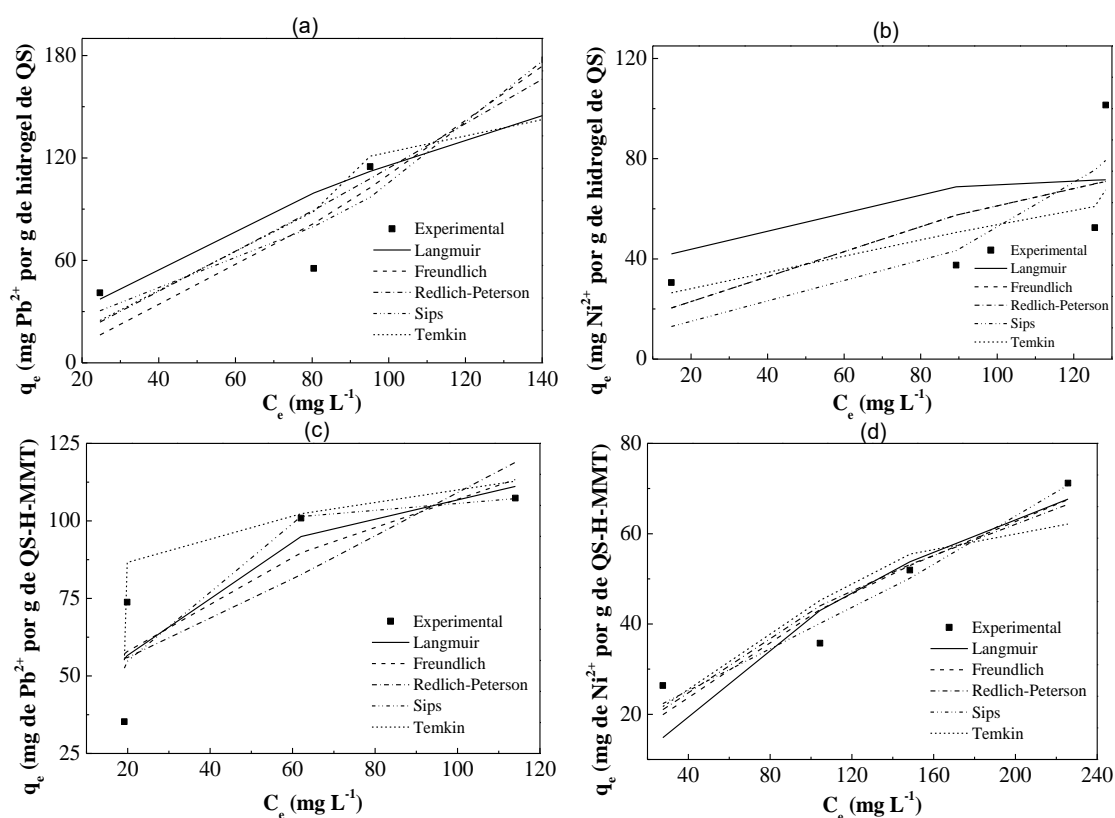
Tabela 6 – Fatores de separação (R_L) para adsorção dos íons Pb^{2+} e Ni^{2+} no hidrogel constituído de quitosana (hidrogel de QS) e hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT).

Concentração inicial ($mg\ dm^{-3}$) de íons Pb^{2+} e Ni^{2+}	Fator de separação (R_L)				Metal
	100	200	300	400	
QS-H-MMT	0,288	0,288	0,119	0,092	Ni^{2+}
	0,339	0,339	0,146	0,113	Pb^{2+}
Hidrogel de QS	0,272	0,272	0,111	0,086	Ni^{2+}
	0,807	0,807	0,582	0,511	Pb^{2+}

Fonte: elaborada pelo autor (2017).

Nas Figuras 21a-d estão apresentadas as isotermas não lineares de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e SIPS para adsorção do íon Pb^{2+} (a) e Ni^{2+} (b) em hidrogel constituído de quitosana (hidrogel de QS) e íon Pb^{2+} (c) e Ni^{2+} (d) hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT).

Figura 21a-d – Isotermas não lineares de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e SIPS para adsorção do íon Pb^{2+} (a) e Ni^{2+} (b) em hidrogel constituído de quitosana (hidrogel de QS) e íon Pb^{2+} (c) e Ni^{2+} (d) hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT).



Fonte: elaborada pelo autor (2017).

A Tabela 7, demonstra os parâmetros obtidos após a aplicação dos modelos de isotermas não lineares de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Sips e Temkin para os

resultados experimentais obtidos. O modelo de Redlich-Peterson ($R^2=0,9779$, $R^2=0,9993$, $R^2=0,9933$ e $R^2=0,9991$) foi o que melhor se adequou aos dados experimentais devido ao valor de R^2 mais próximo de um, em relação aos demais modelos de isothermas avaliados, considerando assim, a adsorção em monocamada e em múltiplos sítios de adsorção.

Tabela 7 – Parâmetros das isothermas não lineares para a adsorção de íons Pb^{2+} e Ni^{2+} em hidrogel constituído de quitosana (hidrogel de QS) e hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT).

Isoterma não linear de Langmuir					
Adsorvente	Metal	R^2	$\alpha_L (L g^{-1})$	$K_L (L mg^{-1})$	$Q_{max} (mg g^{-1})$
QS-H-MMT	Ni^{2+}	0,9652	0,606	$4,53 \times 10^{-3}$	133,8
	Pb^{2+}	0,9369	4,784	$3,43 \times 10^{-2}$	139,6
Hidrogel de QS	Ni^{2+}	0,9366	6,026	$7,64 \times 10^{-2}$	78,87
	Pb^{2+}	0,9842	1,679	$4,45 \times 10^{-3}$	376,8
Isoterma não linear de Freundlich					
Adsorvente	Metal	R^2	b_F	$K_F (mg g^{-1})$	N
QS-H-MMT	Ni^{2+}	0,9836	0,579	2,917	1,725
	Pb^{2+}	0,9833	0,385	18,29	2,597
Hidrogel de QS	Ni^{2+}	0,9933	0,578	4,283	1,730
	Pb^{2+}	0,9914	1,363	0,206	0,733
Isoterma não linear de Redlich-Peterson					
Adsorvente	Metal	R^2	$K_{RP} (L g^{-1})$	$\alpha_{RP} (L mg^{-1})^g$	B
QS-H-MMT	Ni^{2+}	0,9779	5,974	1,324	0,494
	Pb^{2+}	0,9993	0,042	-1,030	-0,012
Hidrogel de QS	Ni^{2+}	0,9933	4451,2	1040,2	0,422
	Pb^{2+}	0,9991	1723,3	2588,6	-0,117
Isoterma não linear de Sips					
Adsorvente	Metal	R^2	α_s	$K_s (L mg^{-1})$	β_s
QS-H-MMT	Ni^{2+}	0,9982	-0,697	3,002	0,056
	Pb^{2+}	0,8389	$1,21 \times 10^{-3}$	0,133	2,246
Hidrogel de QS	Ni^{2+}	0,9933	-0,834	1,011	$3,43 \times 10^{-2}$
	Pb^{2+}	0,9560	-0,133	5,369	0,367
Isoterma não linear de Temkin					
Adsorvente	Metal	R^2	$A_T (L mg^{-1})$	b_T	B
QS-H-MMT	Ni^{2+}	0,6866	0,113	16,350	151,316
	Pb^{2+}	0,6305	0,285	9,691	255,646
Hidrogel de QS	Ni^{2+}	0,0640	0,268	16,435	147,481
	Pb^{2+}	0,4951	0,058	4,634	534,582

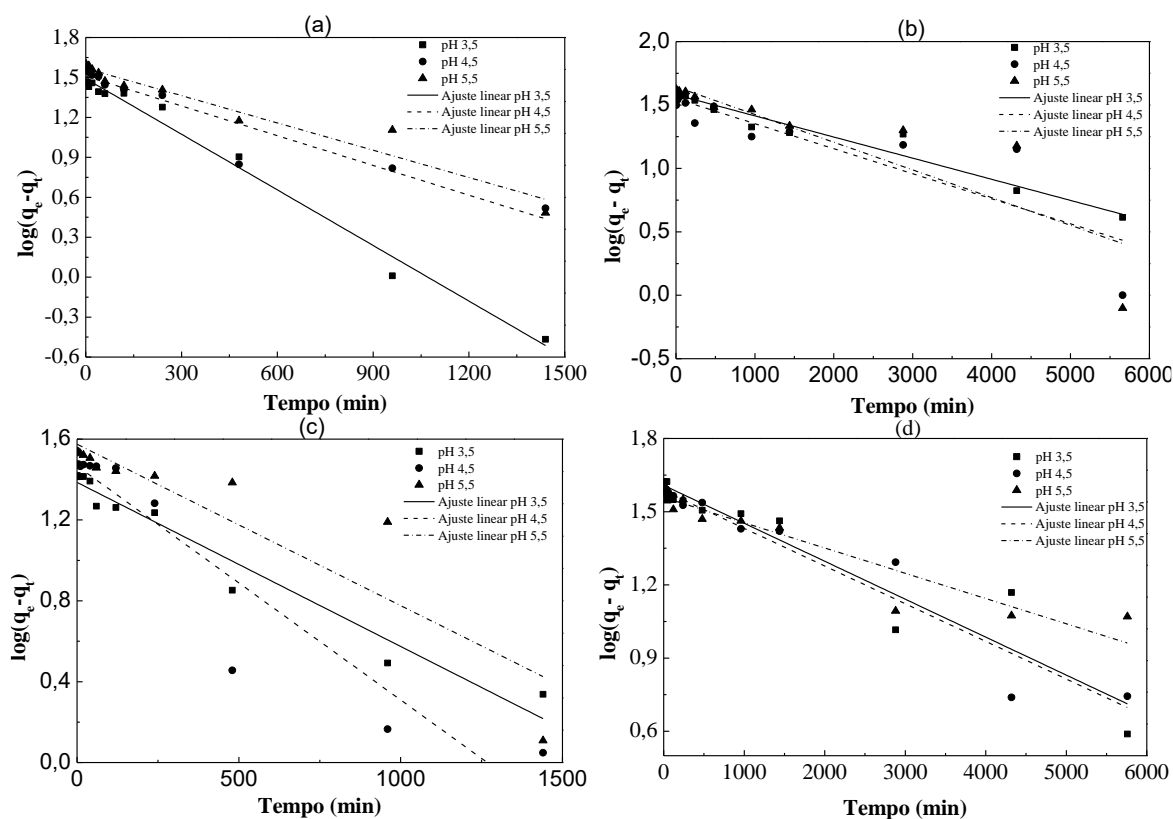
Fonte: elaborada pelo autor (2017).

4.5 MODELOS CINÉTICOS DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM, PSEUDO-SEGUNDA ORDEM E DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA

Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (LAGERGREEN, 1898), pseudo-segunda ordem (HO, 1999) e difusão intrapartícula (WEBER; MORRIS, 1963) foram utilizados para adsorção de íons Pb^{2+} e Ni^{2+} em hidrogel constituído de quitosana (hidrogel de QS) e hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-

MMT). Pelas Figuras 22a-d são observados os resultados do modelo cinético linear de pseudo-primeira ordem para a adsorção de íons Pb^{2+} (a) e Ni^{2+} (b) em hidrogel constituído de quitosana (hidrogel de QS) e para adsorção de íons Pb^{2+} (c) e Ni^{2+} (d) em hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT) e diferentes valores de pH.

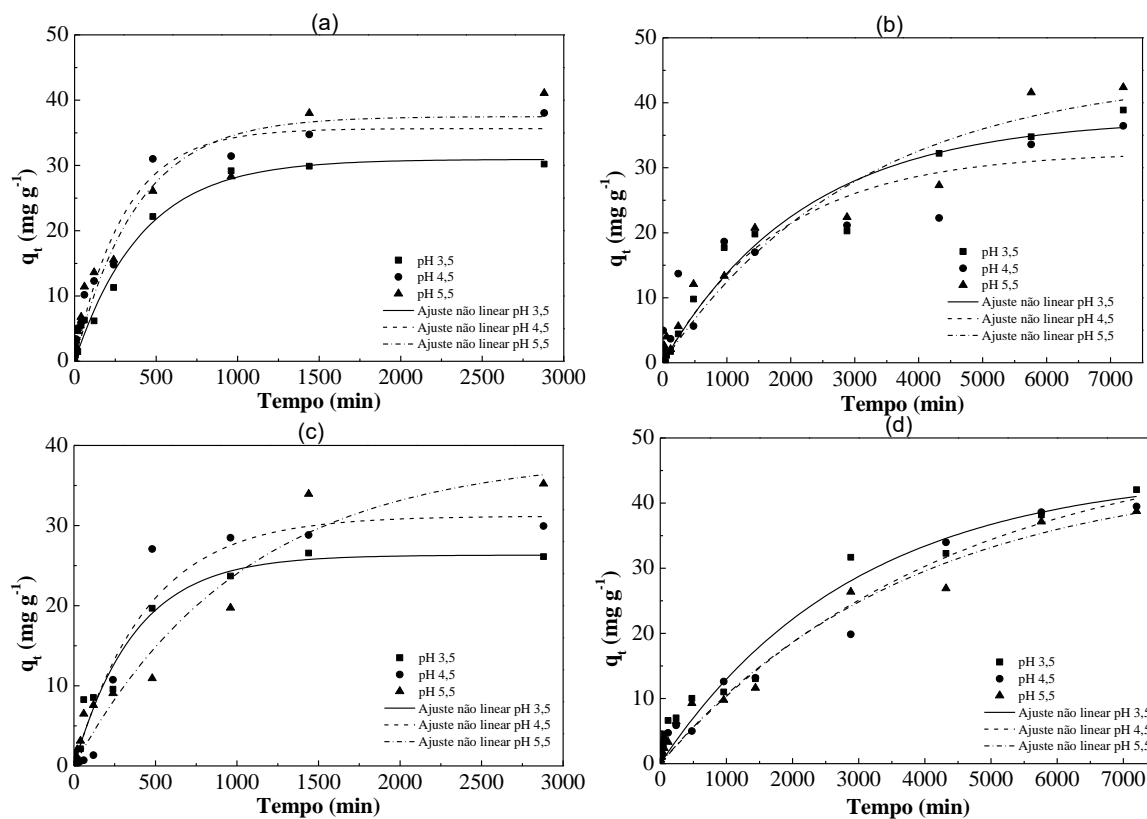
Figura 22a-d – Cinéticas de pseudo-primeira ordem lineares para adsorção de íons Pb^{2+} (a) e Ni^{2+} (b) em hidrogel constituído de quitosana (hidrogel de QS) e para adsorção de Pb^{2+} (c) e Ni^{2+} (d) em hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT).



Fonte: elaborada pelo autor (2017).

Pelas Figuras 23a-d são observados os resultados do modelo cinético não linear de pseudo-primeira ordem para a adsorção de íons Pb^{2+} (a) e Ni^{2+} (b) em hidrogel constituído de quitosana (hidrogel de QS) e para adsorção de íons Pb^{2+} (c) e Ni^{2+} (d) em hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT) e diferentes valores de pH.

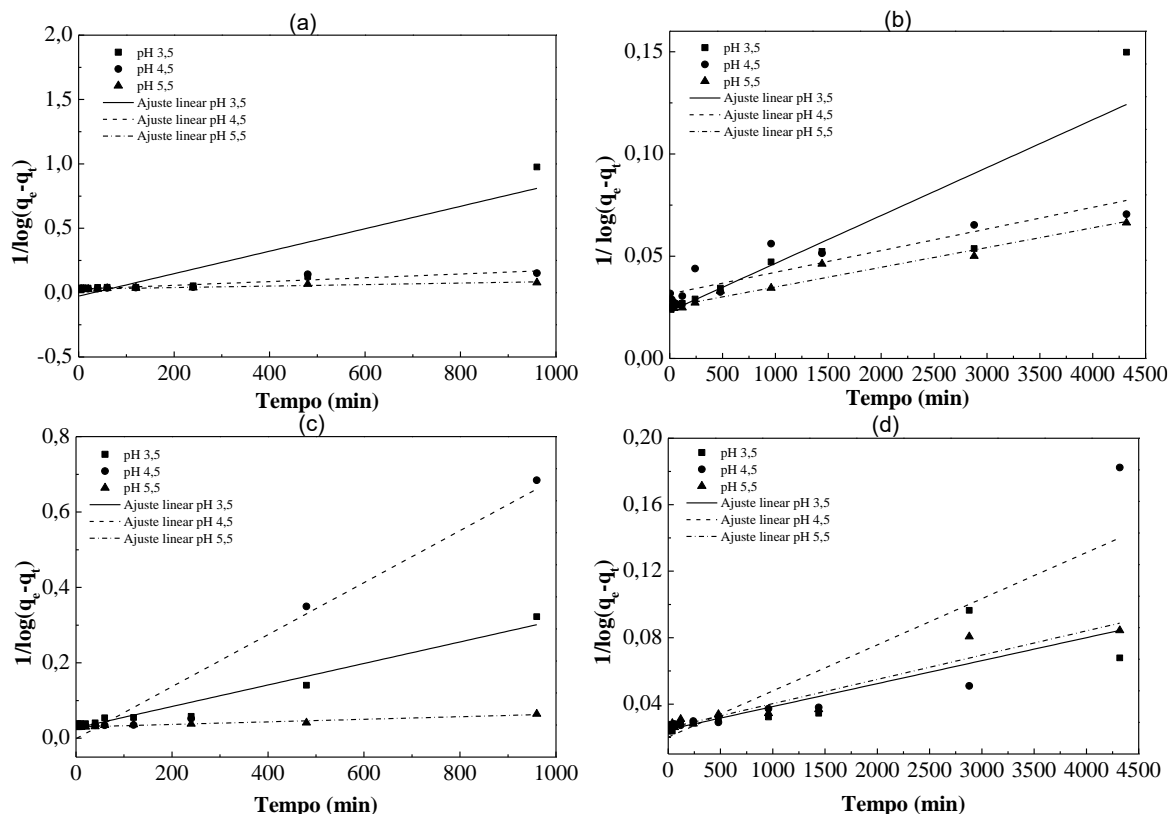
Figura 23a-d – Cinéticas de pseudo-primeira ordem não lineares para adsorção de íons Pb^{2+} (a) e Ni^{2+} (b) em hidrogel constituído de quitosana (hidrogel de QS) e para adsorção de Pb^{2+} (c) e Ni^{2+} (d) em hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT).



Fonte: elaborada pelo autor (2017).

Pelas Figuras 24a-d são observados os resultados do modelo cinético linear de pseudo-segunda ordem para a adsorção de íons Pb^{2+} (a) e Ni^{2+} (b) em hidrogel constituído de quitosana e para adsorção de íons Pb^{2+} (c) e Ni^{2+} (d) em hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada e diferentes valores de pH.

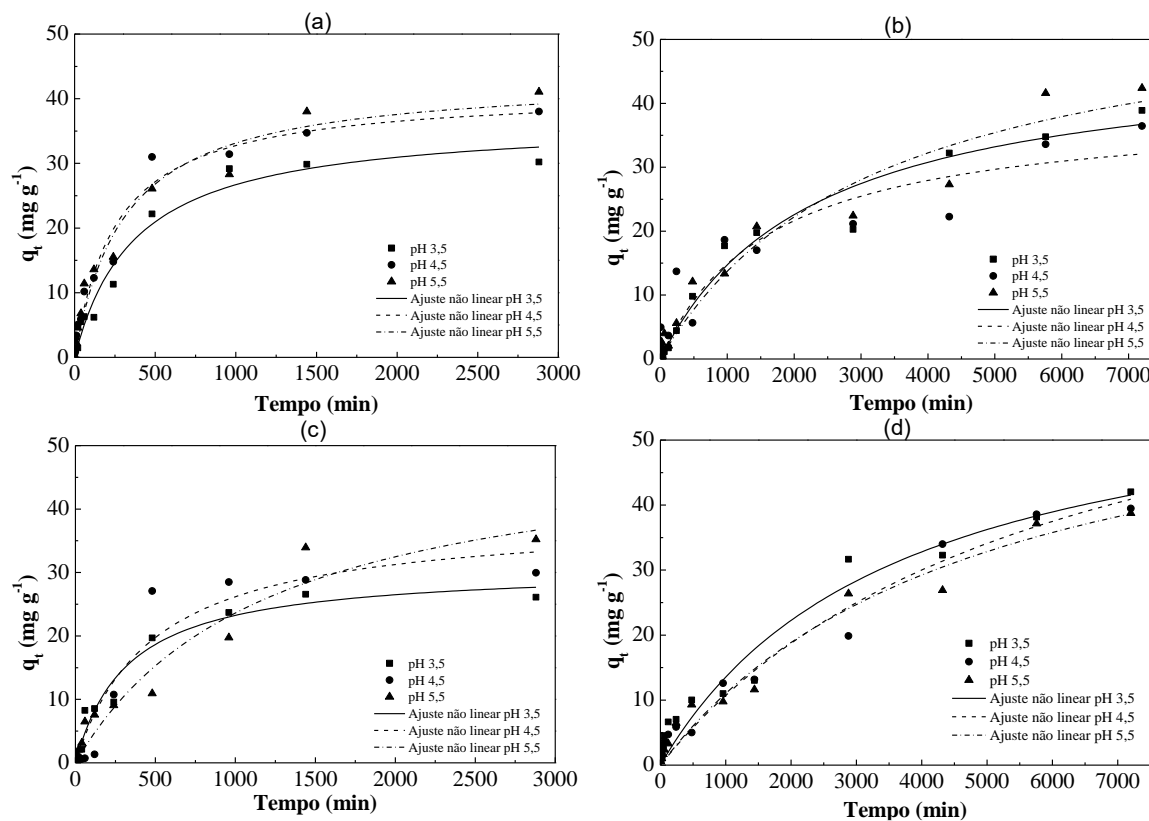
Figura 24a-d – Cinéticas de pseudo-segunda ordem lineares para adsorção de íons Pb^{2+} (a) e Ni^{2+} (b) em hidrogel constituído de quitosana (hidrogel de QS) e para adsorção de Pb^{2+} (c) e Ni^{2+} (d) em hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT).



Fonte: elaborada pelo autor (2017).

Pelas Figuras 25a-d são observados os resultados do modelo cinético não linear de pseudo-segunda ordem para a adsorção de íons Pb^{2+} (a) e Ni^{2+} (b) em hidrogel constituído de quitosana e para adsorção de íons Pb^{2+} (c) e Ni^{2+} (d) em hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada e diferentes valores de pH.

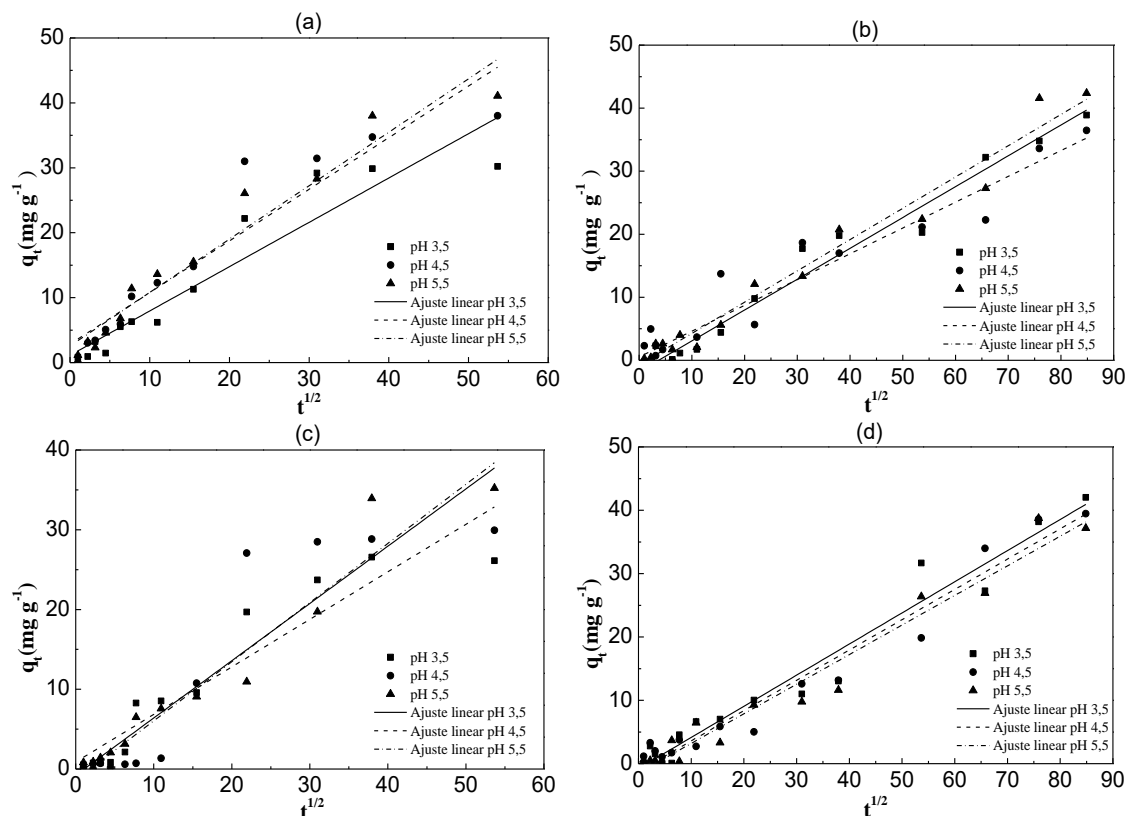
Figura 25a-d – Cinéticas de pseudo-segunda ordem não lineares para adsorção de íons Pb^{2+} (a) e Ni^{2+} (b) em hidrogel constituído de quitosana (hidrogel de QS) e para adsorção de Pb^{2+} (c) e Ni^{2+} (d) em hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT).



Fonte: elaborada pelo autor (2017).

Nas Figuras 26a-d são observados os resultados do modelo cinético de difusão intrapartícula para a adsorção de íons Pb^{2+} (a) e Ni^{2+} (b) em hidrogel constituído de quitosana e para adsorção de íons Pb^{2+} (c) e Ni^{2+} (d) em hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada e diferentes valores de pH.

Figura 26a-d – Modelo cinético de difusão intrapartícula para adsorção de íons Pb^{2+} (a) e Ni^{2+} (b) em hidrogel constituído de quitosana (hidrogel de QS) e para adsorção de Pb^{2+} (c) e Ni^{2+} (d) em hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT).



Fonte: elaborada pelo autor (2017).

Pela Tabela 8 são observados os resultados experimentais dos parâmetros obtidos aplicando o modelo cinético de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, linear e não linear, na adsorção de íons Pb^{2+} e Ni^{2+} em hidrogel constituído de quitosana e em hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada. Apesar dos valores dos coeficientes de determinação (R^2) serem próximos a 0,9077, o modelo de pseudo-primeira ordem linear apresentou valores de capacidade de adsorção teórica (q_e -teor) próximos aos valores de capacidade de adsorção obtidos experimentalmente (q_e -exp). O modelo de pseudo-primeira ordem não linear apresentou valores de coeficientes de determinação (R^2) próximos a 0,9596. Nesse caso, os valores de capacidade de adsorção teórica (q_e -teor) foram próximos aos valores de capacidade de adsorção obtidos experimentalmente (q_e -exp), principalmente, para os hidrogéis usados na adsorção de íons Pb^{2+} . O modelo de pseudo-segunda ordem linear apresentou valores de coeficientes de determinação (R^2) próximos a 0,8922. Nesse caso, os valores de capacidade de adsorção teórica (q_e -teor) foram maiores que os valores de capacidade de adsorção obtidos experimentalmente (q_e -exp). E por fim,

pelo modelo de pseudo-segunda ordem não linear foi observado valores de coeficientes de determinação (R^2) próximos a 0,9640. Para esse modelo, os valores de capacidade de adsorção teórica (q_e -teor) foram maiores que os valores experimentais (q_e -exp). De acordo com os valores dos coeficientes de determinação, a adsorção de íons Pb^{2+} e Ni^{2+} ajustou-se melhor aos dados de cinética de pseudo-segunda ordem não linear para ambos hidrogéis. Nesse caso, a etapa limitante do processo é adsorção química com ocorrência de forças intermoleculares. Esse tipo de interação ocorre pelo compartilhamento de elétrons devido às ligações covalentes existentes entre o adsorvente e o adsorvato (HO e MCKAY, 1999).

Tabela 8 – Resultados experimentais dos parâmetros obtidos aplicando o modelo cinético de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, linear e não linear, na adsorção de íons Pb^{2+} e Ni^{2+} em hidrogel constituído de quitosana (hidrogel de QS) e em hidrogel compósito constituído quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT).

Modelo cinético de pseudo-primeira ordem linear						
Adsorvente	Metal	pH	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	qe-exp (mg g ⁻¹)	qe-teor (mg g ⁻¹)
QS-H-MMT	Ni ²⁺	3,5	3,581 x 10 ⁻⁴	0,9057	38,16	40,55
		4,5	3,555 x 10 ⁻⁴	0,9388	38,59	38,54
		5,5	2,384 x 10 ⁻⁴	0,8997	38,74	36,17
	Pb ²⁺	3,5	1,869 x 10 ⁻³	0,9549	26,57	24,32
		4,5	2,671 x 10 ⁻³	0,8886	28,82	29,33
		5,5	1,838 x 10 ⁻³	0,8102	33,94	37,58
Hidrogel de QS	Ni ²⁺	3,5	3,831 x 10 ⁻³	0,9594	34,78	38,08
		4,5	4,536 x 10 ⁻⁴	0,7624	33,59	35,49
		5,5	5,022 x 10 ⁻⁴	0,7628	41,59	43,95
	Pb ²⁺	3,5	3,201 x 10 ⁻³	0,9868	29,86	30,97
		4,5	1,714 x 10 ⁻³	0,9097	34,73	32,33
		5,5	1,573 x 10 ⁻³	0,9410	38,02	37,02
Modelo cinético de pseudo-primeira ordem não linear						
Adsorvente	Metal	pH	k ₁ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	qe-exp (mg g ⁻¹)	qe-teor (mg g ⁻¹)
QS-H-MMT	Ni ²⁺	3,5	3,407 x 10 ⁻⁴	0,9589	38,16	44,89
		4,5	2,314 x 10 ⁻⁴	0,9702	38,59	50,16
		5,5	2,671 x 10 ⁻⁴	0,9712	38,74	45,03
	Pb ²⁺	3,5	2,682 x 10 ⁻³	0,9715	26,57	26,32
		4,5	2,239 x 10 ⁻³	0,9433	28,82	31,18
		5,5	9,655 x 10 ⁻⁴	0,9421	33,94	38,75
Hidrogel de QS	Ni ²⁺	3,5	4,549 x 10 ⁻⁴	0,9624	34,78	37,61
		4,5	5,417 x 10 ⁻⁴	0,8656	33,59	32,41
		5,5	3,356 x 10 ⁻⁴	0,9415	41,58	44,74
	Pb ²⁺	3,5	2,431 x 10 ⁻³	0,9795	29,86	30,97
		4,5	3,313 x 10 ⁻³	0,9598	34,73	32,33
		5,5	2,633 x 10 ⁻³	0,9335	38,02	37,02
Modelo cinético de pseudo-segunda ordem linear						
Adsorvente	Metal	pH	k ₂ (min ⁻¹)	R ²	qe-exp (mg g ⁻¹)	qe-teor (mg g ⁻¹)
QS-H-MMT	Ni ²⁺	3,5	1,383 x 10 ⁻⁵	0,7188	38,16	40,52
		4,5	2,776 x 10 ⁻⁵	0,7467	38,59	49,63
		5,5	1,459 x 10 ⁻⁵	0,9267	38,74	38,93
	Pb ²⁺	3,5	2,854 x 10 ⁻⁴	0,9554	26,57	36,95

Hidrogel de QS	Ni ²⁺	4,5	6,897 x 10 ⁻⁴	0,9493	28,82	34,77
		5,5	3,413 x 10 ⁻⁵	0,9517	33,94	33,56
		3,5	2,341 x 10 ⁻⁵	0,8385	34,78	43,31
		4,5	1,058 x 10 ⁻⁵	0,8183	33,59	31,70
	Pb ²⁺	5,5	9,649 x 10 ⁻⁶	0,9596	41,58	39,56
		3,5	8,721 x 10 ⁻⁴	0,8124	29,86	36,95
		4,5	1,468 x 10 ⁻⁴	0,8577	34,73	36,67
		5,5	5,849 x 10 ⁻⁵	0,9331	38,02	36,36
Modelo cinético de pseudo-segunda ordem não linear						
Adsorvente	Metal	pH	k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	qe-exp (mg g ⁻¹)	qe-teor (mg g ⁻¹)
QS-H-MMT	Ni ²⁺	3,5	4,468 x 10 ⁻⁶	0,9603	38,16	62,27
		4,5	2,231 x 10 ⁻⁶	0,9706	38,59	74,89
		5,5	3,164 x 10 ⁻⁶	0,9728	38,74	64,84
	Pb ²⁺	3,5	9,976 x 10 ⁻⁵	0,9695	26,57	30,80
		4,5	5,346 x 10 ⁻⁵	0,9214	28,82	38,79
Hidrogel de QS	Ni ²⁺	5,5	1,610 x 10 ⁻⁵	0,9404	33,94	51,92
		3,5	9,060 x 10 ⁻⁶	0,9707	34,78	48,34
		4,5	1,541 x 10 ⁻⁵	0,8857	33,59	39,42
	Pb ²⁺	5,5	5,229 x 10 ⁻⁶	0,9501	41,59	58,55
		3,5	7,194 x 10 ⁻⁵	0,9696	29,86	36,79
		4,5	9,388 x 10 ⁻⁵	0,9672	34,73	41,21
		5,5	7,472 x 10 ⁻⁵	0,9608	38,02	43,37

Fonte: Ho e Mckay (1999).

Na Tabela 9 estão apresentados os resultados da aplicação do modelo de difusão intrapartícula na adsorção de íons Pb²⁺ e Ni²⁺ em hidrogel constituído de quitosana e hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada. Foi observado multilinearidade com base nos dados experimentais, indicando que a resistência dos íons metálicos à transferência de massa no interior do sólido adsorvente não foi a etapa limitante do processo. No entanto, foi observado também um aumento na constante de difusão (K₁) conforme aumentou o pH do meio, sendo que os maiores valores de K₁ foram encontrados para adsorção em hidrogel constituído de quitosana.

Tabela 9 – Resultados experimentais obtidos dos parâmetros para o modelo cinético de difusão intrapartícula na adsorção de íons Pb^{2+} e Ni^{2+} em hidrogel constituído de quitosana (hidrogel de QS) e hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada (QS-H-MMT) em diferentes valores de pH.

Modelo Difusão Intrapartícula				
Adsorvente	Metal	pH	K_1 ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1/2}$)	R^2
QS-H-MMT	Ni^{2+}	3,5	0,491	0,9581
		4,5	0,478	0,9599
		5,5	0,467	0,9613
	Pb^{2+}	3,5	0,718	0,9422
		4,5	0,596	0,8767
		5,5	0,741	0,8210
Hidrogel de QS	Ni^{2+}	3,5	0,489	0,9733
		4,5	0,409	0,9111
		5,5	0,496	0,9696
	Pb^{2+}	3,5	0,683	0,8844
		4,5	0,795	0,8890
		5,5	0,823	0,9451

Fonte: elaborada pelo autor (2017).

4.4 CONCLUSÃO

O uso de hidrogel compósito contendo montmorilonita pura (QS-MMT) na adsorção de íons metálicos pode ser inviável em certos valores de pH devido a alcalinidade da argila. Então, a ativação ácida da montmorilonita pode ser uma alternativa viável na aplicação de hidrogéis compósitos constituído de quitosana/montmorilonita (QS-H-MMT) na remoção dos íons metálicos a partir de soluções aquosas. As capacidades de adsorção de íons Pb^{2+} no hidrogel constituído de quitosana pura (hidrogel de QS) em pH 3,5, 4,5 e 5,5 foram 27,99, 35,25 e 37,69 mg de Pb^{2+} por g de hidrogel seco, respectivamente, após 24 h de contato. As capacidades de adsorção de Ni^{2+} no hidrogel constituído de quitosana em pH 3,5, 4,5 e 5,5 foram 34,77, 33,59 e 41,58 mg de Ni^{2+} por g de hidrogel seco, respectivamente. Além disso, as capacidades de adsorção de íons Pb^{2+} no hidrogel compósito constituídos de quitosana/montmorilonita ativada em pH 3,5, 4,5 e 5,5 foram 26,57, 28,82 e 33,93 mg de Pb^{2+} por g de hidrogel compósito, respectivamente, após 24 h de contato, enquanto que as capacidades de adsorção de íons Ni^{2+} no hidrogel compósito constituído de quitosana/montmorilonita ativada em pH 3,5, 4,5 e 5,5 foram 38,16, 38,58 e 38,74 mg de Ni^{2+} por g de hidrogel compósito seco, respectivamente. As capacidades de adsorção foram também significativamente influenciadas pelas concentrações iniciais dos íons metálicos em solução aquosa. De acordo com o estudo de adsorção, foi observado que os hidrogéis geraram uma adsorção favorável dos metais em todos os experimentos realizados, destacando uma maior capacidade de adsorção de Ni^{2+} íons. Pelos resultados das isotermas

pode-se concluir que o melhor ajuste foi o de Redlich-Peterson tanto em seu modelo linear quanto não linear, indicando que ocorre simultaneamente a adsorção em monocamada e em múltiplos sítios de adsorção, apresentando características dos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich. De acordo com os valores dos coeficientes de determinação, a adsorção de íons Pb^{2+} e Ni^{2+} ajustou-se melhor aos dados de cinética de pseudo-segunda ordem não linear para ambos hidrogéis, sugerindo que a quimissorção atua como etapa determinante no mecanismo de adsorção. Desta forma, os materiais estudados possuem potenciais para aplicação na remoção de íons metálicos a partir de águas e efluentes industriais aquosos.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os hidrogéis sintetizados com a incorporação de montmorilonita apresentaram um intumescimento mais acentuado dentre os outros hidrogéis devido ao caráter hidrofílico do material. Estes hidrogéis apresentaram sensibilidade ao pH do meio na cinética de intumescimento, aumentando assim a variedade de potenciais aplicações em diversas áreas.

As capacidades máximas de absorção do QS hidrogel e QS-H-MMT hidrogel para os íons Pb^{2+} e Ni^{2+} podem ser atingidas ajustando o pH, tempo de contato, concentração inicial da solução metálica e massa de hidrogel. Os resultados de equilíbrio de adsorção comprovaram bom ajuste à isoterma de Redlich-Peterson. Pode ser considerada uma influência da eletronegatividade dos elementos que seguem a ordem $\text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ na capacidade de adsorção. A capacidade de adsorção de íons Ni^{2+} pode ter sido menor devido a menor eletronegatividade quando comparado com íons Pb^{2+} . Os estudos cinéticos mostraram que os dados experimentais da adsorção de Pb^{2+} e Ni^{2+} nos hidrogéis sintetizados são descritos pelo modelo de pseudo-segunda ordem, sugerindo que o processo de interação entre o adsorvente e adsorvato ocorre por quimissorção.

Com estes estudos, pode-se observar a importância de usar materiais alternativos que podem ser encontrados no ambiente natural, para a produção de materiais adsorventes. Desse modo pode-se obter adsorventes de baixo custo, e com boa capacidade e potencial na remoção íons metálicos presentes em águas residuárias.

Como sugestões para trabalhos futuros, para um entendimento e aplicação dos hidrogéis constituídos de quitosana pura e hidrogéis constituídos de quitosana compósitos de montmorilonita acidamente ativada, a realização de estudos de comportamento e de competitividade de diferentes metais tóxicos na mesma solução e aplicação em efluentes industriais.

REFERÊNCIAS

- ABDURRAHMANOGLU, S.; CAN, V.; OKAY, O. Equilibrium swelling behavior and elastic properties of polymer-clay nanocomposite hydrogels. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 109, n. 6, p. 3714-3724, 2008.
- ADRIANO, D. C. **Trace elements in terrestrial environments**. New York: Springer-Verlang, p. 533, 1986.
- AHARONI, C.; UNGARISH, M. Kinetics of activated chemisorption. Part 2. Theoretical models. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1**, v. 73, p. 456-464, 1977.
- AHMAD, E. M. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. **Journal of Advanced Research**, v. 6, p. 105-121, 2015.
- AHMARUZZAMAN, M. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 166, p. 36-59, 2011.
- ALLEN, S. J.; MCKAY, G. PORTER, J. F. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 208, n. 2, p. 322-333, 2004.
- ALLOWAY, B.J. Introduction. In: Alloway, B.J. (Org.), **Environmental Pollution**. Heavy Metals in Soils. Netherlands: Springer, 2013. p. 3-9.
- ARTAXO, P. CAMPOS, R. C.; FERNANDES, E. T.; MARTINS, J. V.; XIAO, Z.; LINDQVIST, O.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, M. T.; MAENHAUT, W. Large scale mercury and trace element measurements in the Amazon basin. **Atmospheric Environment**, v. 34, n. 24, p. 4085-4096, 2000.
- BABEL, S.; KURNIAWAN, T., A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 97, n. 1-3, p. 219-243, 2003.
- BARKA, N.; ABDENNOURI, M.; MAKHFOUK, M. E.; QOURZAL, S. Biosorption characteristics of cadmium and lead onto eco-friendly dried cactus cladodes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.1, n. 3, p. 144-149, 2013.
- BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science**. Developments in Clay Science, v.1, 2006.
- BHATLURI, K. K.; MANNA, M. S.; GHOSHAL, A. K.; SAHA, P. Supported liquid membrane based removal of lead(II) and cadmium(II) from mixed feed: Conversion to solid waste by precipitation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 299, p. 504-512, 2015.
- BHATNAGAR, A.; MINOCHA, A. K.; SILLANPAA, M. Adsorptive removal of cobalt from aqueous solution by utilizing lemon peel as biosorbent. **Journal Biochemical Engineering**, Amsterdam, v. 48, n. 2, p. 181-186, 2010.

BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 140, n. 2, p. 114-131, 2008.

BHATTARAI, N; GUNN, J; ZHANG, M. Chitosan-based hydrogel from controlled, localized drug delivery. **Advanced Drug Release Reviews**, v. 62, p. 83-99, 2010.

BISSEN, M.; FRIMMEL, F. H. Arsenic—a review. Part I: occurrence, toxicity, speciation, and mobility. **Acta Hydrochimica et Hydrobiologica**, v. 31, p.9–18, 2003.

BRADL H, (Ed.). **Heavy Metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation**. Amsterdam: Elsevier, 2005. 439 p.

BUNDSCHUH, J.; LITTER, M.I.; BHATTACHARYA, P.; HOINKIS, J. The global arsenic crisis-a short introduction. In: KABAY, N., BUNDSCHUH, J., HENDRY, B., BRYJAK, M., YOSHIZUKA, K., BHATTACHARYA, P., ANAÇ, S. (Org.). **The Global Arsenic Problem: Challenges for Safe Water Production**. London, UK: CRC Press, 2010.

BUSCA, G.; BERARDINELLI, S.; RESINI, C.; ARRIGHI, L. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: a short review of recent developments. **Journal Hazard Mater**, v. 160, p. 265–288, 2008.

BUTT, H. J.; GRAF, K.; KAPPL, M. **Physics and chemistry of interfaces**. 3^aed. Weinheim: Wiley-VCH, p. 355, 2006.

CAYKARA, T.; KIPER, S.; DEMIREL, G. Thermosensitive poly(Nisopropylacrylamide-co-acrylamide) hydrogels: Synthesis, swelling and interaction with ionic surfactants. **European Polymer Journal**, v.42, n.2, p. 348–355, 2006.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relatório de estabelecimento de valores de referência de qualidade e valores de intervenção para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo**. São Paulo, 245 p., 2001.

CHANG, R. **Físico-Química para as ciências químicas e biológicas**. McGraw-Hill Interamericana do Brasil, São Paulo, 3^aed, v.2, p. 618, 2010.

CHAUDHURI, D.; MAJUMDER, A.; MISRA, A.K.; BANDYOPADHYAY, K. Cadmium removal by Lemna minor and Spirodela polyrhiza. **International Journal of Phytoremediation**, v. 16, p. 1119-1132, 2014.

CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. Edusp - Editora Moderna. São Paulo, 1981.

CORAZZARI, I.; NISTICÒ, R.; TURCI, F.; FAGA, M.G.; FRANZOSO, F.; TABASSO, S.; MAGNACCA, G. Advanced physico-chemical characterization of chitosan by means of TGA coupled on-line with FTIR and GCMS: Thermal degradation and water adsorption capacity. **Polymer Degradation and Stability**, v. 112, p. 1- 9, 2015.

COSTA, C. N.; MEURER, E. J.; BISSANI, C. A.; SELBACH, P. A. Contaminantes e poluentes do solo e do ambiente. In: Fundamentos de Química do Solo, 3^a edição, Egon José Meurer, editor. Porto Alegre: Evangraf, p. 285, 2006.

COTTON, F.A.; WILKINSON, G. Advanced inorganic chemistry: 4. ed. New York: John Wiley and sons New York, 1980, p. 661-667,

CRINI, G.; BADOT, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science**, v. 33, n. 4, p. 399-447, 2008.

CRUNDWELL, F. K.; MOATS, M. S.; RAMACHANDRAN, V. **Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals**, Amsterdam: Elsevier, 2011, 610 p.

DELLE-SITE, A. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 30, n. 1, p. 187 - 439, 2001.

DEVINE, D. M.; HIGGINBOTHAM, C. L. Synthesis and N-vinylpyrrolidinone (NVP) based hydrogels. **European Polymer Journal**, v.41, n. 6, p. 1272-1279, 2005.

DIAS, K. B.; SILVA, D. P.; FERREIRA, L. A.; FIDELIS, R. R.; COSTA, J. L.; SILVA, A. L. L.; SCHEIDT, G. N. Chitin and chitosan: Characteristics, uses and production current perspectives. **Journal of Biotechnology and Biodiversity**, v.4, n. 3, p. 184-191, 2013.

DU, X.; ZHANG, H.; HAO, X.; GUAN, G.; ABUDULA, A. Facile preparation of ion-imprinted composite film for selective electrochemical removal of nickel(II) ions. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, p. 9543-9549, 2014.

DUBOIS, P.; ALEXANDRE, M. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials – Review. **Materials Science and Engineering**, v. 28, p. 1-63, 2000.

DUKER, A.A.; CARRANZA, E.J.M.; HALE, M. As geochemistry and health. **Environment International**, v. 31, p. 631-641. 2005.

DVORÁK, L.; SVOJITKA, J.; WANNER, J.; WINTGENS, T. Nitrification performance in a membrane bioreactor treating industrial wastewater. **Water Research**, v. 47, p. 4412–4421, 2013.

ECCLES, H. Treatment of metal-contaminated wastes: why select a biological process?. **Trends in Biotechnology**, v. 17, p. 462-465, 1999.

EL BATOUTI, M.; ABOUZEID, F. M. Pb (II) adsorption from aqueous solution using modified sodium montmorillonite clay: equilibrium and kinetic study. **Revue Roumaine de Chimie**, v. 61, n.1, p. 5-13, 2016.

EL-NAAS, M. H.; AL-ZUHAIR S.; ALHAIJA M. A. Removal of phenol from petroleum refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v.162, p. 997–1005, 2010.

ERDOGAN, S. Y.; ONAL, Y.; AKMIR-BASAR, C.; BILMEZ-ERDEMOGLU, S.; SARICI-OZDEMIR, Ç.; KOSEOGU, E.; IÇDUYGU, G. Optimization of nickel

adsorption from aqueous solution by using activated carbon prepared from waste apricot by chemical activation. **Applied Surface Science**, v.252, p. 1324-1331, 2005.

FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A. N.; SUNARSO, J.; JU, Y. H.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 616-645, 2009.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 2-10, 2010.

FRANKLIN, D. S.; GUHANATHAN, S. Swelling and salt responsive studies of biocomposite hydrogels via solventless green approach. **Research and Review in Polymer**, v. 6, p. 005–010, 2015.

FREIRE, R. S. F.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v. 23, n. 4, 2012.

GIBB, H. et al. Utility of recent studies to assess the National Research Council 2001 estimates of cancer risk from ingested arsenic. **Environmental Health Perspectives**, v. 119, p. 284–290, 2011.

GODT, J. et al. The toxicity of cadmium and resulting hazards for human health. **Journal of Occupational Medicine and Toxicology**, v. 1, p. 1-6, 2006.

GOMIDE, R. Operações unitárias: operações de transferência de massa. 1ª ed. São Paulo: Dag Gráfica e Editora Ltda., 1988 v. 4, p. 311 – 315.

GRASSI, M.; KAYKIOGLU, G.; BELGIORNO, V.; LOFRANO, G. (2012). Removal of emerging contaminants from water and wastewater by adsorption process. In: LOFRANO, G. (Org.), **Emerging Compounds Removal from Wastewater**. Springer, Netherlands, 2012. p. 15-37.

GUO, X.; ZENG, L. E. L.; LI, X.; PARK, H. S. Ammonium and potassium removal for anaerobically digested wastewater using natural clinoptilolite followed by membrane pretreatment. **Journal Hazardous Materials**, v. 151, n. 1, p. 125–133, 2008.

GUPTA, P.; VERMANI, K.; GARG, S. Hydrogels: from controlled release to pH-responsive drug delivery. **Drug Discovery Today**, n.10, p.569-579, 2002.

GUPTA, S. S.; BHATTACHARYYA, K.G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 162, p. 39-58, 2011.

HABILA, M. A.; ALOTHMAN, Z. A.; EL-TONI, A. M.; LABÍS, J. P.; SOYAK, M. Synthesis and application of Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ for photocatalytic decomposition of organic matrix simultaneously with magnetic solid phase extraction of heavy metals prior to ICP-MS analysis. **Talanta**, v. 154, p. 539-547, 2016.

HAEFLIGER, P. et al. Mass lead intoxication from informal used lead-acid battery recycling in Darkar, Senegal. **Environmental Health Perspective**, v. 117, p. 1535-1540, 2009.

HAITAO, L.; MANCAI, X.; ZUOQIN, G.; BINGLIN, H. Isotherm analysis of phenol adsorption on polymeric adsorbents from non aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 271, p. 47-53, 2004.

HALLINAN, D. T.; DE ANGELIS, M.G.; BASCHETTI, M.G.; SARTI, G.C.; ELABD, Y.A. Non-fickian diffusion of water in nafion. **Macromolecules**, v. 43, p. 4667–4678, 2010.

HAMDAOUI, O.; NAFFRECHOUX, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, p. 381-394, 2007.

HASHEMIFARD, S. A.; ISMAIL, A. F.; MATSUURA, T. Effects of montmorillonite nano-clay fillers on PEI mixed matrix membrane for CO₂ removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, p. 316-325, 2011.

HECHT, A. D. The Next Level of Environmental Protection: Business Strategies and Government Policies Converging on Sustainability. **Sustainable Development Law & Policy**, v. 8, p. 19-25, 2007.

HILL, M. K. **Understanding Environmental Pollution**. 3^{ed}. New York, EUA, Cambridge University Press, p. 585, 2010.

HILL, S. J. Environmental Speciation of Lead. *In*: CORNELIS, R.; CREWS, H.; HEUMANN, K. (Org.). **Handbook of Elemental Speciation II – Species in the Environment, Food, Medicine and Occupational Health**. Chichester, Inglaterra: Wiley, 2005, p. 239-245.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 25, p. 171-193, 1999.

HOFFMAN, A. S. Hydrogels for Biomedical Applications. **Advance Drug Delivery Reviews**, v. 64, p. 18-23, 2012.

HOFFMAN, A. S. Hydrogels for biomedical applications. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 54, n. 1, p. 3-12, 2002.

HU, X. J.; WANG, J. S.; LIU, Y. G., LI, X.; ZENG, G. M.; BAO, Z. L., ZENG, X. X.; CHEN, A. W.; LONG, F. Adsorption of chromium (VI) by ethylenediamine-modified cross-linked magnetic chitosan resin: Isotherms, kinetics and thermodynamics. **Journal Hazard Materials** n. 185, p. 306–314, 2011.

IARC - International Agency for Research on Cancer. Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. **A Review of Human Carcinogens**: Arsenic, Metals, Fibres, and dusts. Lyon: IARC, 2012.

ITODO, A. U.; ITODO, H. U.; GAFAR, M. K. Estimation of specific surface area using Langmuir isotherm method. **Journal of Applied Sciences and Environmental Management**, v. 14, n. 4, p. 141-145, 2010.

JACKSON, M. L.; SHERMAN, G. D. Chemical weathering of minerals in soils. **Advances in Agronomy**, v. 5, p. 219- 318, 1953.

JARUP, L.; BERGLUND, M.; ELINDER, C. G.; NORDBERG, G.; VAHTER, M. Health effects of cadmium exposure— a review of the literature and a risk estimate. **Scandinavian Journal of Work, Environment & Health**, v. 24, p. 1–51, 1998.

JIMENEZ, R. S.; DAL BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 734-738, 2004.

JINTAKOSOL, T.; NITAYAPHAT, W. Adsorption of Silver (I) From Aqueous Solution Using Chitosan/Montmorillonite Composite Beads. **Materials Research**, v.19, n.5, p.1114-1121, 2016.

JUANG, R.S.; SHIAU, R.C. Metal removal from aqueous solutions using chitosan-enhanced membrane filtration. **Journal of Membrane Science**, v. 165, p. 159-167, 2000.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soil and plants**. 3 rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2001. 403 p.

KARIMI, H. Effect of pH and Initial pb(II) Concentration on The Lead Removal Efficiency from Industrial Wastewater Using Ca(OH)₂. **International Journal of Water and Wastewater Treatment**, v.3, n. 3, p. 1-4, 2017.

KARTHIK, R.; MEENAKSHI, S. Removal of Pb(II) and Cd(II) ions from aqueous solution using polyaniline grafted chitosan. **Chemical Engineering Journal**, v. 263, p. 168 – 177, 2015.

KLAASSEN, C. D. Metais Pesados e seus Antagonistas. In: GILMAN, A. Goodman et al. **As bases farmacológicas da terapêutica**. 8.Ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1991. p. 1061- 1065.

KUMAR, A. M.; TOMER, N. S.; SINGH, R. P. Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization-Trends and future perspectives. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p. 479-515, 2009.

KUMAR, P. S.; RAMALINGAM, S.; SENTHAMARAI, C.; NIRANJANAA, M.; VIJAYALAKSHMI, P.; SIVANESAN, S. Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. **Desalination**, v. 261, p.52-60, 2010.

KUMAR, U. Agricultural products and by-products as a low-cost adsorbent for heavy metal removal from water and wastewater: a review. **Scientific Research and Essay**, v. 1, p. 033-037, 2006.

KURNIAWAN, T.A.; CHAN, G.Y.S.; LO, W.H.; BABEL, S. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. **Science of The Total Environment**, v. 366, p. 409-426, 2005.

KYZAS, G.Z.; LAZARIDIS, N.K.; KOSTOGLU, M. Adsorption/desorption of a dye by a chitosan derivative: Experiments and phenomenological modeling. **Chemical Engineering Journal**, v. 248, p. 327-336, 2014.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. K. **Sven. Vetenskapsakad. Handl.**, v. 24, n. 4, p. 1-39, 1898, *apud* HO, Y.S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. **Water Research**, v. 34, n. 3, p.735-742, 2000.

LANGMUIR, I. The dissociation of hydrogen into atoms. III. The mechanism of the reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 38, n. 6, p. 1145-1156, 1916.

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

LEZCANO, J. M.; GONZALEZ, F.; BALLESTER, A.; BLAZQUEZ, M. L.; MUNOZ, J. A.; GARCIA-BALBOA, C. Biosorption of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) Using Different Residual Biomass. **Chemistry and Ecology**, v. 26, p. 1-17, 2010.

LI, Y.; XIA, B.; ZHAO, Q.; LIU, F.; ZHANG, P.; DU, Q.; WANG, D.; LI, D.; WANG, Z.; XIA, Y. Removal of copper ions from aqueous solution by calcium alginate immobilized kaolin. **Journal of Environmental Sciences**, v. 23, n. 3, p. 404-411, 2011.

LIN, J; WANG, L. Comparison between linear and non-linear forms of pseudo-first-order and pseudo-second-order adsorption kinetic models for the removal of methylene blue by activated carbon. **Frontiers of Environmental Science & Engineering in China**, v. 3, n. 3, p. 320-324, 2009.

LIU, R.; ZHANG, B.; MEI, D.; ZHANG, H.; LIU, J. Adsorption of methyl violet from aqueous solution by halloysite nanotubes. **Desalination**, v. 268, p. 111-116, 2011.

LOPES, P. R.; MONTAGNOLLI, R. N.; BIDOIA, E.D. Analytical methods in photoelectrochemical treatment of phenol. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 9, 2011.

LUO, X.S.; XUE, Y.; WANG, Y.L.; CANG, L.; XU, B.; DING, J. Source identification and apportionment of metals in urban soil profiles. **Chemosphere**, v. 127, p. 152-157, 2015.

LYU, S.; CHEN, W.; ZHANG, W.; FAN, Y.; JIAO, W. Wastewater reclamation and reuse in China: Opportunities and challenges. **Journal of Environmental Sciences**, v. 39, p. 86-96, 2016.

MALIK, P. K. Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 113, p. 81-88, 2004.

MASHHADIZADEH, M. H.; KARAMI, Z. Solid phase extraction of trace amounts of Ag, Cd, Cu, and Zn in environmental samples using magnetic nanoparticles coated by 3-(trimethoxysilyl)-1-propanthiol and modified with 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole and their determination by ICP-OES. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, p. 1023–1029, 2011.

MEENA, A. K.; KADIRVELU, K.; MISHRA, G. K.; RAJAGOPAL, C.; NAGAR, P. N. Adsorptive removal of heavy metals from aqueous solution by treated sawdust (*Acacia arabica*). **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, p. 604–611, 2008.

MOLINA, M. A.; RIVAROLA, C. R.; BARBERO, C. A. Study on partition and release of molecules in superabsorbent thermosensitive nanocomposites. **Polymer**, v.53, n.2, p. 445–453, 2012.

MONIER, M.; ABDEL-LATIF, D. A. Preparation of cross-linked magnetic chitosan-phenylthiourea resin for sorption of Hg(II), Cd(II) and Zn(II) ions from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 209–210, p. 240–249, 2012.

MONIER, M.; AYAD, D. M.; WEY, Y.; SARHAN, A. A. Adsorption of Cu(II), Co(II) and Ni(II) ions by modified magnetic chitosan chelating resin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, p. 962-970, 2010.

MOSTAFA, M.S.; BAKR, A.S.A. ; EL NAGGAR, A.M.A.; SULTAN, E.S.A. Water decontamination via the removal of Pb (II) using a new generation of highly energetic surface nano-material: $\text{Co}^{+2}\text{Mo}^{+6}$ LDH. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 461, p. 261-272, 2016.

MUNDARGI, R.C.; PATIL, S.A.; AMINABHAVI, T.M. Evaluation of acrylamide grafted-xanthan gum copolymer matrix tablets for oral controlled delivery of antihypertensive drugs. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, p. 130-141, 2007.

NASSEM, R.; TAHIR, S. S. Removal of Pb(II) from aqueous solution by using bentonite as an adsorbent. **Water Research**, v. 35, p. 3982-3986, 2001.

NEHDI, M. L. Clay in cement-based materials: Critical overview of state-of-the-art. **Construction and Building Materials**, v. 51, p. 372-382, 2014.

NETTI, P. A.; SHELTON, J. C.; REVELL, P. A.; PIRIE, C.; SMITH, S.; AMBROSIO, L.; NICOLAIS, L.; BONFIELD, W. Hydrogels as an interface between bone and an implant. **Biomaterials**, v. 14, p. 1098-1104, 1993.

NOGUEIRA, F. G. E.; LOPES, J. H.; SILVA, A. C.; GONÇALVES, M.; ANASTÁCIO, A. S.; SAPAG, K.; OLIVEIRA, L. C. A. Reactive adsorption of methylene blue on montmorillonite via ESI-MS study. **Applied Clay Science**, v. 43, n. 2, p. 190–195, 2009.

NORDBERG, G. F. Historical perspectives on cadmium toxicology. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 238, p. 192–200, 2009.

NRIAGU, J. O.; AZCUE, J. M. In: NRIAGU, J. O. (Org.). **Arsenic in the environment**. Part I: cycling and characterization. New York: John Wiley and Sons, 1990. p. 1–15.

NUHOGLU, Y.; MALKOC, E.; GURSES, A.; CANPOLAT, N. The removal of Cu (II) from aqueous solutions by *Ulothrix zonata*. **Bioresource Technology**, v. 85, p. 331–333, 2002.

OELME, F. W. **Toxity of heavy metals in the environmental**. New York, M. Dekker Inc., p. 970, 1979.

OKIEL, K.; EL-SAYED, M.; EL-KADY, M. Y. Treatment of oil-water emulsions by adsorption onto activated carbon, bentonite and deposited carbon. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 20, p. 9-15, 2011.

OLIVEIRA, M. J. A.; PARRA, D. F.; AMATO, V.S.; LUGÃO, A.B. Hydrogel membranes of PVAL/ clay by gamma radiation. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 84, p. 111-114, 2012.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; Díaz, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v. 54, p. 213-226, 2008.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; GUIMARÃES, T.R. Propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 2, p. 136-140, 2006.

PARK, K. Superporous hydrogels for pharmaceutical & other applications. **Drug Delivery Technology**, v. 38, p.40–44, 2002.

PARK, S. M.; SHIN, S. Y.; YANG, J. S.; JI, S. W.; BAEK, K. Selective recovery of dissolved metals from mine drainage using electrochemical reactions. **Electrochimica Acta**, v. 181, p. 248–254, 2015.

PAULINO, A. T.; BELFIORE, L. A.; KUBOTA, L. T.; MUNIZ, E. C.; ALMEIDA, V. C.; TAMBOURGI, E. B. Effect of magnetite on the adsorption behavior of Pb(II), Cd(II), and Cu(II) in chitosan-based hydrogels. **Desalination**, v. 275, p. 187-196, 2011.

PAULINO, A. T.; BELFIORE, L. A.; KUBOTA, L. T.; MUNIZ, E. C.; TAMBOURGI, E. B. Efficiency of hydrogels based on natural polysaccharides in the removal of Cd²⁺ ions from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, p.68-76, 2011.

PAULINO, A. T.; GUILHERME, M. R.; ALMEIDA, E. A. M. S.; PEREIRA, A. G. B.; MUNIZ, E. C.; TAMBOURGI, E. B. One-pot synthesis of a chitosan-based hydrogel as a potential device for magnetic biomaterial. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 321, n. 17, p. 2636–2642, 2009.

PAULINO, A. T.; MINASSE, F. A. S.; GUILHERME, M. R.; REIS, A. V.; MUNIZ, E. C.; NOZAKI, J. Novel adsorbent based on silkworm chrysalides for removal of heavy metals from wastewaters. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 301, p. 479-487, 2006.

PENG, X. W.; ZHONG, L. X.; REN, J. L.; SUN, R. C. Highly effective adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by macroporous xylan-rich hemicelluloses-based hydrogel. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 15, p. 3909–3916, 2012.

PEPPAS, N. A.; Klier, J. Controlled Release by Using Poly (Methacrylic AcidG-Ethylene Glycol) Hydrogels. **Journal of Controlled Release**, v. 16, p. 203-214, 1991.

PEPPAS, N.A.; BURES, P; LEOBANDUNG, W.; ICHIKAWA, H. Hydrogels in pharmaceutical formulations. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 50, p. 27-46, 2000.

PICCIN, J. S.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. O.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption of FD&C Red No. 40 by chitosan: Isotherms analysis. **Journal of Food Engineering**, v. 95, p.16-20, 2009.

PORPINO, K. K. P. **Biossorção de Ferro (II) por casca de caranguejo *Ucides cordatus***. 93 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. 2009.

POURJAVADI, A; MAHDAVINI, G. R.; HOSSEINZADEH, H; ZOHURIAAN, M. J.; Modified chitosan 4. Superabsorbent hydrogels from poly(acrylic acid-co-acrylamide) grafted chitosan with salt- and pH-responsiveness properties. **European Polymer Journal**, v. 40, p. 1399-1407, 2004.

QIFENG, W.; XIULIAN, R.; JINGJING, G.; YONGXING, C. Recovery and separation of sulfuric acid and iron from dilute acidic sulfate effluent and waste sulfuric acid by solvent extraction and stripping. **Journal of Hazardous Materials**, v. 304, p. 1-9, 2016.

RATNER, B. D.; HOFFMAN, A. S.; SCHOEN, F. J.; LEMONS, J. E. **Biomaterials Science: An introduction to Materials in Medicine**, Elsevier Academic Press, ed. 2, p. 851, 2004.

RAVAL, N.P.; SHAH, P.U.; SHAH, N.K. Adsorptive removal of nickel(II) ions from aqueous environment: a review. **Journal of Environmental Management**, v. 179, p. 1-20, 2016.

RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v. 28, n. 11, p. 1539-1641, 2003.

REDLICH, O.; PETERSON, D.L. A useful adsorption isotherm. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 63, p. 1024-1027, 1959.

RITGER, P. L.; PEPPAS, N. A. A simple equation for description of solute release II. Fickian and anomalous release from swellable devices. **Journal of Controlled Release**, Amsterdam, v. 5, p.37-42, 1987.

ROSIK, J. M.; JANIK, I.; KADLUBOWSKI, S.; KOZICKI, M.; KUJAWA, P.; STASICA, P.; ULANSKI, P. Nono-micro- and macroscopic hydrogels synthesized by radiation technique. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 208, p. 325-230, 2003.

RUBEM, S. **Manual de elementos químicos**. São Paulo: Ed. da USP, p. 114, 1970

RUTHVEN, M. D. **Encyclopedia of Separation Technology**, v. 1, p.94-126, 1997.

SALAHUDDIN, N.; ABO-EL-ENEIN, S. A.; SELIM, A.; SALAH EL-DIEN, O. Synthesis and characterization of polyurethane/organo-montmorillonite nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 47, p. 242-248, 2010.

SATARUG, S.; GARRETT, S. H; SENS, M. A.; SENS, D. A. Cadmium, Environmental Exposure, and Health Outcomes. **Environmental Health Perspectives**, v. 118, n. 2, p. 182-190, 2010.

SCHVARTSMAN, S. **Intoxicações Agudas**. 3ª.Ed. São Paulo: Sarvier, 1985 p.241-248.

SCHWARZENBACH, R.P.; ESCHER, B.I.; FENNER, K.; HOFSTETTER, T.B.; JOHNSON, C.A.; VON GUNTEN, U.; WEHRLI, B. The challenge of micropollutants in aquatic systems. **Science**, v. 313, p. 1072-1077, 2006.

SHAHBEIG, H.; BAGHERI, N.; GHORBANIAN, S. A.; HALLAJISANI, A.; SARA POORKARIMI, S. A new adsorption isotherm model of aqueous solutions on granular activated carbon. **World Journal of Modelling and Simulation**, v. 9, n. 4, p. 243–254, 2013.

SHIN, B. M.; JI-HEUNG, K.; CHUNG, D. J. Synthesis of pH-responsive and adhesive super- absorbent hydrogel through bulk polymerization. **Macromolecular Research**, v. 21, p. 582-587, 2013.

SILVA, E. L.; ROLDAN P. S; GINÉ M. F. Simultaneous preconcentration of copper, zinc, cadmium, and nickel in water samples by cloud point extraction using 4-(2- pyridylazo)-resorcinol and their determination by inductively coupled plasma optic emission spectrometry. **Journal of Hazardous Materials**, v.171, p. 1133-1138, 2009.

SILVO, K.; JOUTTIJARVI, T.; MELANEN, M. Implications of regulation based on the IPPC directive e a review on the Finnish pulp and paper industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 17, p. 713-723, 2009.

SIPS, R. On the Structure of a Catalyst Surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, n. 5, p. 490-495, 1948.

SMARA, A.; DELIMI, R.; CHAINET, E.; SANDEAUX, J. Removal of heavy metals from diluted mixtures by a hybrid ion-exchange/electrodialysis process. **Separation and Purification Technology**, v. 57, p. 103-110, 2007.

SONG, Y.; JI, J.; MAO, C.; YANG, Z.; YUAN, X.; AYOKO, G. A.; FROS, R. L. (2010): Heavy metal contamination in suspended soils of Changjiang River – environmental implications. **Geoderma**, n. 159, p. 286–295, 2010.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e tecnologia de argilas**. São Paulo, Ed. Edgar Blucher, v. 1, 1989.

SPERLING, L.H. **Introduction to Physical Polymers Science**. 3 ed. John Wiley & Sons, Inc. Publication, p. 671, 2001.

SPOSITO, G. Infrared Spectroscopic Study of Adsorbed Water on Reduced-Charge Na/Li-Montmorillonites, **Clays and Clay Minerals**, v. 31, n. 1, pp. 9-16, 1983.

SUMATHI, I. K. M. S.; MAHIMAIRAJA, S.; NAIDU, R. Use of Low-cost Biological Wastes and Vermiculite for Removal of Chromium from Tannery Effluent, **Bioresource Technology**, v. 96, p. 309-316, 2005.

TANG, Q.; SUN, X.; LI, Q.; WU, J. H.; LIN, J. M. Synthesis of polyacrylate/polyethylene glycol interpenetrating network hydrogel and its sorption of heavy-metal ions, **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 10, p. 1-7, 2009.

TEMKIN, M. I.; PYZHEV, V. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst. **Acta Physicochim**, p. 327–356, v. 12, 1940.

TIRELI, A. A.; GUIMARÃES, I. R.; TERRA, J. C. S.; SILVA, R. R.; GUERREIRO, M. C. Fenton-like processes and adsorption using iron oxide-pillared clay with magnetic properties for organic compound mitigation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 2, p. 870-881, 2015.

TORRES, A. A. F. N.; SOUZA, J.M.O.; AMORIM, A.F.V.; LIMA, M.L.M.; ARAÚJO, R.S. Microesferas de quitosana para utilização como sistemas de liberação controlada de fitoterápicos. **IV CONNEPI - Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte e Nordeste de Educação Tecnológica**. Belém-PA, 2009.

TRAN, V.S.; NGO, H.H.; GUO, W.S.; ZHANG, J.; LIANG, S.; TON-THAT, C.; ZHANG, X.B. Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water. **Bioresource Technology**, v. 182, p. 353–363, 2015.

TYAGI, B.; CHUDASAMA, C. D.; JASRA, R. V. Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy. **Spectrochim Acta A**, v. 6, p. 273–278, 2006.

VAKILI, M.; RAFATULLAH, M.; SALAMATINIA, B.; ABDULLAH, A.Z.; IBRAHIM, M.H.; TAN, K.B.; GHOLAMI, Z.; AND AMOUZGAR, P. Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 113, p. 115-130, 2014.

VALDERRUTEN, N. E.; VALVERDE, J. D.; ZULUAGA, F.; RUIZ-DURÁNTEZ, E. Synthesis and characterization of chitosan hydrogels cross-linked with dicarboxylic acids. **Reactive & Functional Polymers**, n. 84, p. 21-28, 2014.

VENKATESAN, J.; BABOUR, L.; SUKUMARAN, A.; PANCHANATHAN, M.; ABDULAZIZ, A. K.; SEE-KWON, K. Seaweed polysaccharides and their potential biomedical applications. **Starch/Starke**, v. 66, p. 1–10, 2015.

VIMONSES, V.; LEI, S.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of congo red adsorption by clay materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 148, p. 354-364, 2009.

WANG, A., XIE, Y. Study on superabsorbent composites XIX: Synthesis, characterization and performance of chitosan-g-poly(acrylic acid)/vermiculite superabsorbent composites. **Journal of Polymer Research**, v. 16, p. 143-150, 2009.

WANG, F.; LU, X.; LI, X. Selective removals of heavy metals (Pb^{2+} , Cu^{2+} , and Cd^{2+}) from wastewater by gelation with alginate for effective metal recovery. **Journal of Hazardous Materials**, v. 308, p. 75-83, 2016.

WANG, L.K.; VACCARI, D.A.; LI, Y.; SHAMMAS, N.K. Chemical precipitation. In: WANG, L.K., HUNG, Y.T., SHAMMAS, N.K. (Org.) **Physicochemical Treatment Processes**, vol. 3. Humana Press, New Jersey, 2004, p. 141–198.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of Sanitary Engineering Division ASCE**. v.89, n. 2, p. 31-60, 1963.

WICHTERLE, O.; LÍM, D. Hydrophilic Gels for Biological Use. **Nature**, n. 185, p. 117-118, 1960.

WU, F. C; LIU, B. L.; WU, K. T.; TSENG, R. L. A new linear form analysis of Redlich-Peterson isotherm equation for the adsorptions of dyes. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 1, p. 21–27, 2010.

XI, Z.; CHEN, B. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solution by raw and modified plant residue materials as biosorbents. **Journal of Environmental Sciences**, v. 26, p. 737–748, 2014.

XIONG, L.; CHEN, C.; CHEN, Q.; NI, J. Adsorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solutions using titanate nanotubes prepared via hydrothermal method, **Journal of Hazardous Materials**, v. 189, p. 741–748, 2011.

XUE, X.; WANG, J.; MEI, L.; WANG, Z.; QI, K.; YANG, B. Recognition and enrichment specificity of Fe_3O_4 magnetic nanoparticles surface modified by chitosan and *Staphylococcus aureus* enterotoxins A antiserum. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, n. 103, p. 107–113, 2013.

YENER, J.; KOPAC, T.; DOGU, G.; DOGU, T. Adsorption of basic yellow 28 from aqueous solutions with clinoptilolite and amberlite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.294, p. 255-264, 2006.

YUAN, G.L.; LIU, C.; CHEN, L.; YANG, Z. Inputting history of heavy metals into the inland lake recorded in sediment profiles: Poyang Lake in China. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, p. 336–345, 2011.

YUI, N.; MRSNY, R. J.; PARK, K. **Reflexive polymers and hydrogels: Understanding and designing fast responsive polymeric systems**. CRC Press LCC, USA, p. 475, 2005.

ZHANG, L.M; WANG, G.H.; LU, H.W.; YANG, C.; YAN, L. A new class of starch based hydrogels incorporating acrylamide and vinyl pyrrolidone: effects of reaction variables on water sorption behavior. **Journal of Bioactive and Compatible Polymers**, v. 20, n. 5, p. 491 – 501, 2005.