

PÂMELA BECALLI VILELA

**ADSORÇÃO E REMOÇÃO DE ÍONS Cd^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} e Al^{3+} A PARTIR DE ÁGUAS E
EFLUENTES INDUSTRIAIS UTILIZANDO HIDROGÉIS**

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

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Tadeu Paulino

Lages, SC

2019

**Ficha catalográfica elaborada pelo programa de geração automática da
Biblioteca Setorial do CAV/UEDESC,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

Vilela, Pâmela Becalli

Adsorção e remoção de íons Cd^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} e Al^{3+} a partir
de águas e efluentes industriais utilizando hidrogéis / Pâmela Becalli
Vilela. -- 2019.
152 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, 2019.

1. Adsorção. 2. Hidrogel. 3. Poli(ácido acrílico). 4. Quitosana. 5.
Metais. I. Paulino, Alexandre Tadeu . II. Universidade do Estado de
Santa Catarina, Centro de Ciências Agroveterinárias, Programa de
Pós-Graduação em Ciências Ambientais. III. Título.

PÂMELA BECALLI VILELA

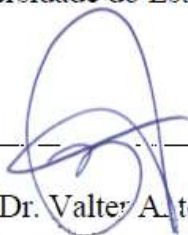
**ADSORÇÃO E REMOÇÃO DE ÍONS Cd^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} e Al^{3+} A PARTIR DE ÁGUAS E
EFLUENTES INDUSTRIAIS UTILIZANDO HIDROGÉIS**

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

Banca examinadora:



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



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



Prof. Dr. Júlio César Rodrigues de Azevedo
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR

Lages, 19 de fevereiro de 2019

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, à minha família por sempre acreditarem no meu sucesso. A minha mãe, Adriana, por seu cuidado e cumplicidade, sendo meu maior exemplo de superação e coragem para seguir em frente. Ao meu pai, Spirro, pelo carinho e confiança. Ao meu irmão, Breno, pela dedicação, incentivo e ajuda imprescindível. Aos meus avós, Dina e Tatão, por acreditarem nos meus sonhos e pelo apoio incondicional. Sem vocês isso tudo dificilmente seria possível.

Ao Dalcionei, por todo carinho, incentivo e compreensão. Por me escutar nos períodos de crise, pelo suporte e apoio irrestrito em todos os momentos.

Ao professor Alexandre Tadeu Paulino por me ensinar a ir além, sempre. Pela orientação, apoio e confiança, fundamentais para a realização deste trabalho.

À Universidade do Estado de Santa Catarina e ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais pela oportunidade. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos.

Aos professores Flávio Simioni, Everton Skoronski e Indianara Barcarolli pelos conhecimentos transmitidos, e pela dedicação ao ensino de qualidade. Ao prof. Gilmar Conte pelo préstimo e suporte no laboratório. Ao prof. Valter Antonio Becegato por todo o auxílio, confiança, incentivo, amizade e carinho cultivados neste período. Minha gratidão!

Aos meus estagiários Amanda e Eduardo pelo auxílio, companheirismo e amizade. A todos os amigos que o mestrado me proporcionou, em especial a Camila e Laís por quem eu carrego um imenso carinho, grande admiração e forte gratidão. A Carol, por todo apoio, bons momentos e conhecimentos partilhados no nosso dia a dia. A Camila Oliveria por ser minha companheira das listas de exercícios, e pela ajuda essencial no momento de desespero.

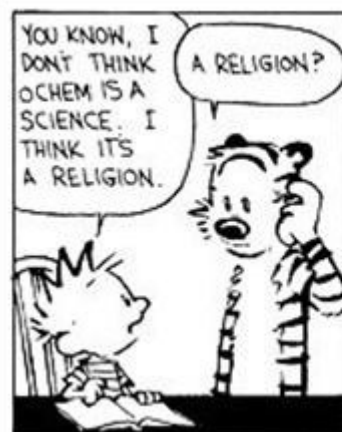
Aos meus Trololós, presentes que a UFV me proporcionou, por estarem sempre comigo, mesmo distantes. Ao meu primo Michel, por me avisar desde o princípio que era cilada, e ao meu primo Adriano, por estar presente nos melhores momentos e por ser meu apoio nos piores. À minha amiga Tata, sempre seguindo junto nessa jornada, e me salvando *since* 1999.

À Bibiana Rubini por acreditar no meu potencial e plantar a sementinha do mestrado no meu caminho. Também pelo exemplo de profissionalismo e determinação que representa.

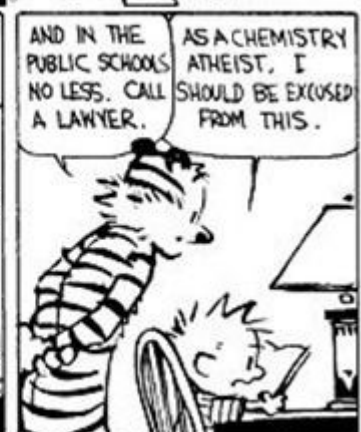
Aos membros da banca examinadora pelo interesse e disponibilidade para avaliar este trabalho.

Ao Jackson, da secretária de pós-graduação, pela paciência e prestatividade.

Por fim, a todos aqueles que contribuíram direta e indiretamente na realização deste trabalho, meu muito obrigada!



YEAH. ALL THESE REACTIONS ARE LIKE MIRACLES. YOU TAKE TWO CHEMICALS AND WHEN YOU ADD THEM, THEY MAGICALLY BECOME ONE *NEW* CHEMICAL! NO ONE CAN SAY HOW IT HAPPENS. YOU EITHER BELIEVE IT OR YOU DON'T.



RESUMO

VILELA, P. B. **Adsorção e remoção de íons Cd^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} e Al^{3+} a partir de águas e efluentes industriais utilizando hidrogéis**. 2019. 152 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Agroveterinárias, Lages, 2019.

Hidrogéis são matrizes poliméricas tridimensionais hidrofílicas que podem ser aplicados na adsorção e remoção de íons metálicos a partir de águas residuais. Hidrogéis à base de poli(ácido acrílico) foram sintetizados por reticulação química de ácido acrílico em presença de N,N'-metilenobisacrilamida e persulfato de amônio. Hidrogéis à base de quitosana/poli(ácido acrílico) foram sintetizados pela reticulação química de quitosana radicalar em presença de ácido acrílico, N,N'-metilenobisacrilamida e persulfato de amônio. Na caracterização dos hidrogéis por MEV foi possível observar uma superfície porosa a qual facilita a difusão de solutos através dos poros e as interações intermoleculares entre cátions metálicos e grupos aniônicos das redes dos hidrogéis. Pelas medidas de FT-IR foram confirmadas as presenças de grupos amida, hidroxila e carboxílico nas redes dos hidrogéis, os quais são úteis na adsorção de metais. O grau de intumescimento dos hidrogéis variaram com o pH da solução aquosa, sendo que a taxa inicial de difusão de água foi de 70 % antes de 480 min de contato. O mecanismo de difusão de água predominante nas redes poliméricas foi não-Fickiano, o qual é caracterizado pela difusão através dos poros e pelo relaxamento macromolecular. A interação dos metais com a rede polimérica foi confirmada por imagens de MEV acoplada a EDX e FTIR. Pelos espectros de EDX foram confirmadas as presenças de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Fe^{3+} adsorvidos na rede polimérica. As alterações nos espectros de FT-IR evidenciaram os prováveis grupos ligantes de metais. A capacidade de adsorção máxima do hidrogel à base de poli(ácido acrílico) foi de 197,91 mg Cd^{2+} por g de hidrogel à 313 K. Nas mesmas condições, as capacidades máxima de adsorção do hidrogel à base de quitosana/poli(ácido acrílico) para Cd^{2+} , Pb^{2+} e Fe^{3+} foram 234,83, 482,83 e 386,59 mg g^{-1} , respectivamente. O mecanismo de adsorção dos metais nas redes dos hidrogéis foi governado pela formação de monocamada e ocorrência de interações em múltiplos sítios. A taxa cinética do processo de adsorção foi dependente do número de sítios de ligação disponíveis. Pelos valores obtidos para ΔG° foi confirmado que o processo de adsorção nos hidrogéis é espontâneo e favorável, e pelo estudo de dessorção pode ser sugerido a formação de ligações químicas reversíveis, característica essencial para a utilização como adsorvente alternativo em escala industrial. Nos estudos de adsorção com multicomponentes, as capacidades de adsorção foram observadas na seguinte ordem: $\text{Fe}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. A adsorção de metais contidos em um efluente real foi eficiente, mesmo esse meio sendo uma matriz heterogênea complexa. Houve maior eficiência na remoção de metais utilizando o hidrogel à base de quitosana/poli(ácido acrílico) devido ao seu maior grau de intumescimento e sua maior quantidade de sítios ativos de adsorção comparado ao hidrogel à base de poli(ácido acrílico).

Palavras chave: *Adsorção. Hidrogel. Poli(ácido acrílico). Quitosana. Metais.*

ABSTRACT

VILELA, P. B. **Adsorption and Removal of Cd^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} and Al^{3+} ions from water and industrial wastewater using hydrogels.** 2019. 152 p. Dissertation (Master's in Environmental Sciences) – State University of Santa Catarina, Agroveterinary Sciences Center, Lages, 2019.

Hydrogels are hydrophilic three-dimensional polymer matrices that can be applied in the adsorption and removal of metal ions from water and industrial wastewater. Polyacrylic acid-based hydrogels were synthesized via chemical polymerization of acrylic acid in presence of N,N'-methylenebisacrylamide and ammonium persulfate. Chitosan/polyacrylic acid-based hydrogels were synthesized via chemical polymerization of chitosan radical in presence of N,N'-methylenebisacrylamide and ammonium persulfate. The hydrogel characterization via SEM analysis revealed porous surfaces which facilitate the diffusion of solutes and intermolecular interactions among metal cations and anionic groups in the hydrogel networks. The FT-IR results confirmed the presence of amide, hydroxyl and carboxylic groups which are useful for the metal adsorption. The degrees of swelling of the hydrogels varied with the solution pH, and the initial diffusion rate was 70 % before 480 min of contact. The predominant diffusion mechanism in the hydrogel networks was non-Fickian which is characterized by diffusion through the pores and macromolecular relaxation. The metal interactions with the polymer networks were confirmed by SEM coupled to EDX. The EDX spectra confirmed the adsorption of Cd^{2+} , Pb^{2+} and Fe^{3+} , whereas the changes in the FT-IR spectra confirmed the active groups in the hydrogel networks. The maximum adsorption capacity of the polyacrylic acid-based hydrogel was 197.91 mg Cd^{2+} per g dried hydrogel at 313 K. The maximum adsorption capacities of the chitosan/polyacrylic acid-based hydrogel in the same experimental conditions for Cd^{2+} , Pb^{2+} and Fe^{3+} were 234.83, 482.83 and 386.59 mg g^{-1} , respectively. The metal adsorption mechanism in the hydrogels was governed by monolayer formation with multi-site interactions occurring concomitantly. The adsorption process kinetic rate was dependent on the number of available active sites. From the ΔG° values was concluded that the adsorption process is spontaneous and favorable. The process desorption suggested the formation of reversible chemical bonds that is essential for the applications of these hydrogels as alternative adsorbents in full-plant scale reactors. The values of the metal adsorption capacities in multi-component systems occurred according to the following order: $\text{Fe}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. It was also observed higher removal percentages for metals using chitosan/polyacrylic acid-based hydrogel due to its higher degree of swelling and available active site concentration compared to the polyacrylic acid-based hydrogel.

Keywords: *Adsorption. Hydrogel. Polyacrylic acid. Chitosan. Metals.*