

**FURG**

**Dissertação de Mestrado**

**REMOÇÃO DE ÍONS  $\text{Al(III)}$  E  $\text{Fe(III)}$  DE SISTEMA  
MODELO, BINÁRIO E EFLUENTE INDUSTRIAL,  
POR ADSORÇÃO EM FILMES DE QUITOSANA**

**Jorge Luiz Marques Junior**

**PPGQTA**

**Rio Grande, RS - Brasil**

**2017**

# **REMOÇÃO DE ÍONS $\text{Al(III)}$ E $\text{Fe(III)}$ DE SISTEMA MODELO, BINÁRIO E EFLUENTE INDUSTRIAL, POR ADSORÇÃO EM FILMES DE QUITOSANA**

**por**

**JORGE LUIZ MARQUES JUNIOR**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande (RS), como requisito parcial para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA.

Orientador: Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Junior

PPGQTA

Rio Grande, RS - Brasil

2017

Universidade Federal do Rio Grande  
Escola de Química e Alimentos  
Programa de Pós-Graduação em Química  
Tecnológica e Ambiental

A Comissão Examinadora abaixo assinada aprova a Dissertação de Mestrado

**REMOÇÃO DE ÍONS  $\text{Al(III)}$  E  $\text{Fe(III)}$  DE SISTEMA MODELO,  
BINÁRIO E EFLUENTE INDUSTRIAL, POR ADSORÇÃO EM  
FILMES DE QUITOSANA**

Elaborada por  
**JORGE LUIZ MARQUES JUNIOR**

Como requisito parcial para a defesa do título de  
**Mestre em Química**

**COMISSÃO EXAMINADORA**

  
\_\_\_\_\_  
Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Júnior - FURG  
(Presidente-Orientador)  
\_\_\_\_\_  
Luiz Antônio de Almeida Pinto - FURG  
\_\_\_\_\_  
Guilherme Luiz Dotto - UFSM

Rio Grande, 28 de novembro de 2017.

## AGRADECIMENTOS

---

“A causa primária de todas as coisas, inteligência suprema do universo, Deus”. Pelo seu amor;

Ao amigo e mestre Jesus, por sua dedicação incomensurável por nós;

Ao meu anjo da guarda, pela sua compreensão e tolerância perante minha imaturidade;

Aos espíritos familiares encarnados e desencarnados, por compartilharem comigo o devido resgate de nossos corações machucados ao longo dos séculos;

Aos meus inimigos, por me colocarem no meu devido lugar, quando cego da minha própria natureza perante os valores morais;

Aos familiares Pais, irmãos, esposa, filha, sogra, cunhado, tios e tias queridos afetos do meu coração;

A todos os amigos encontrados junto a Doutrina Espírita, em especial ao José de Castro por ser um exemplo de luta, fé, determinação invulgar na busca por consolidação de valores internos e na dedicação pela capacitação coletiva;

Aos amigos Jeison, João, Giovanny, Lúcia, Simone, Aryane, Mayra, Clarice, Eduardo, Sônia, Gabriela e outros tantos companheiros de ideal espírita;

Aos incansáveis trabalhadores espirituais, que tolerando minhas vacilações, proporcionaram sublimes ensinamentos para minha jornada aqui na Terra;

Na Furg ao amigo e ex-professor Evandro Costa pelo seu rigor e maestria que muito agregaram ao pensamento acadêmico;

Aos ex-colegas Rudinei (*in memorium*), Arlindo e Eliane que me acolheram desde a chegada como servidor desta instituição;

Ao meu amigo e orientador Tito, pela sua parceria, mentalidade pró ativa e dinamismo incomum na atual estrutura acadêmica;



Ao amigo e professor Pinto pela sua incansável dedicação a todos os alunos que passaram pelas suas mãos;

Aos colegas de laboratório Tuanny, Andrei, Hosana, Sabrina, Alisson e aos outros;

Ao centro de microscopia da Furg – CEME-Sul, na figura da Carol e do Rudi;

Ao professor Rodolfo e ao doutorando João Batista pelas contribuições analíticas;

## EPIGRAFE

---

***“A ciência legítima é a conquista gradual das forças e operações da Natureza, que se mantinham ocultas à nossa acanhada apreensão. E como somos filhos do Deus Revelador, infinito em grandeza, é de esperar tenhamos sempre à frente ilimitados campos de observação, cujas portas se abrirão ao nosso desejo de conhecimento, à maneira que gradeçam nossos títulos meritórios...”***

*A mente do servidor há de fixar-se nas zonas mais altas do ser, onde aprenderá o valor das concepções sublimes, renovando-se e quintessenciando-se para constituir elemento padrão dos que lhe seguem a trajetória. O homem, para auxiliar o presente, é obrigado a viver no futuro da raça. A vanguarda impõe-lhe a solidade e a incompreensão, por vezes dolorosas; todavia, essa condição representa artigo da Lei que nos estatui adquirir para podermos dar. Ninguém pode ensinar caminhos que não haja percorrido.(...)*

*(...)Reportando-nos ainda ao Cristo, importa-nos reconhecer que o Mestre viveu insulado no “monte divino da consciência”, abrindo caminho aos vales humanos. Claro está que nenhum de nós abriga a pretensão de copiar Jesus: contudo, precisamos inspirar-nos em suas lições. Há milhões de seres humanos, encarnados e desencarnados, de mente fixa na região menos elevada dos impulsos inferiores, absorvidos pelas paixões instintivas, pelas remanescentes do pretérito envilecido, presos aos reflexos condicionados das comoções perturbadoras a que, inermes, se entregaram; outros tantos mantêm-se, jungidos à carne e fora dela, na atividade desordenada, em manifestações afetivas sem rumo, no apego desvairado à forma que passou ou à situação que não mais se justifica; outros, ainda, param na posição beata do misticismo religioso exclusivo, sem realizações pessoais no setor da experiência e do mérito, que os integre no quadro da lúdica elevação.”*

*Calderaro, in “NO MUNDO MAIOR” - Psicografia Francisco Cândido Xavier – Espírito  
André Luiz*

# SUMÁRIO

---

<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>xi</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>xiv</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS .....</b>	<b>xvii</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>xviii</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>xviii</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1 Justificativa.....	3
1.2 Histórico do Laboratório .....	4
<b>2. OBJETIVO.....</b>	<b>6</b>
2.1 Objetivo geral.....	6
2.2 Objetivos específicos.....	6
<b>3. REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>7</b>
3.1 Alumínio.....	7
3.1.1 Toxicologia do alumínio.....	9
3.2 Ferro.....	9
3.2.1 Toxicologia do ferro.....	10
3.3 Adsorção.....	11
3.3.1 Adsorção de íons metálicos por quitosana .....	12
3.3.2 Adsorção competitiva de íons metálicos.....	14
3.4 Quitosana.....	15
3.4.1 Aspectos químicos .....	15
3.4.2 Processo de obtenção da quitina e síntese da quitosana .....	16
3.4.3 Caracterização da quitosana .....	19

3.4.3.1 Massa molecular viscosidade média .....	19
3.4.3.2 Grau de desacetilação .....	20
3.5 Filmes poliméricos de quitosana .....	21
3.5.1 Caracterização de filmes de quitosana.....	21
3.5.2 Espessura.....	22
3.5.3 Propriedades mecânicas .....	22
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>23</b>
4.1 Obtenção da quitina e síntese da quitosana.....	23
4.2 Caracterização da quitosana .....	23
4.2.1 Massa molecular viscosidade média (MM).....	23
4.2.2 Grau de desacetilação .....	24
4.3 Obtenção do filme polimérico de quitosana .....	25
4.3.1 Caracterização do filme de quitosana .....	25
4.3.1.1 Propriedades mecânicas .....	25
4.3.1.2 Espessura dos filmes de quitosana .....	25
4.4 Experimentos de adsorção .....	25
4.4.1 Metodologia de Superfície de Resposta.....	26
4.4.2 Determinação de metais.....	28
4.5 Análises das interações dos filmes com os íons Fe(III) e Al(III) .....	28
4.5.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR) .....	28
4.5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	29
4.5.3 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) .....	29
4.5.4 Análise termogravimétrica (TGA) .....	29
4.5.5. Análise calorimétrica diferencial (DSC) .....	30
4.5.6 Difração de raios X (DRX) .....	30
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>31</b>

5.1 Caracterização da quitosana .....	31
5.1.1 Massa molecular viscosidade média .....	31
5.1.2 Grau de desacetilação .....	31
5.2 Caracterização do filme de quitosana .....	31
5.2.1 Propriedades mecânicas .....	31
5.2.2 Espessura dos filmes.....	31
5.3 Experimentos de adsorção .....	32
5.3.1 Resultados dos delineamentos experimentais fatoriais para a adsorção de Fe(III) e Al(III) em sistemas modelo.....	29
5.3.2 Resultados dos delineamentos experimentais fatoriais para a adsorção de Fe(III) e Al(III) em sistemas binário.....	37
5.3.3 Resultados dos delineamentos experimentais fatoriais para a adsorção de Fe(III) e Al(III) em efluente real.....	41
5.3.4 Resultados do delineamento experimental fatorial para a adsorção de Al(III) em sistema modelo.....	39
5.3.5 Resultados do delineamento experimental fatorial para a adsorção de Al(III) em sistema binário.....	43
5.3.6 Resultados do delineamento experimental fatorial para a adsorção de Al(III) em efluente real.....	47
5.4 Análise das interações dos filmes de quitosana com íons metálicos.....	45
5.4.1 Análise de infravermelho dos filmes de quitosana puro e após a adsorção de Fe (III) e de Al(III).....	45
5.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	46
5.4.3 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) .....	50
5.4.4 Análise termogravimétrica (TGA) .....	51

5.4.5 Análise calorimétrica diferencial (DSC) .....	53
5.4.6 Difração de raios X (DRX) .....	54
<b>6. CONCLUSÃO .....</b>	<b>56</b>
<b>7. TRATAMENTO DOS RESÍDUOS GERADOS .....</b>	<b>58</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>59</b>
<b>APENDICE A .....</b>	<b>66</b>
<b>APENDICE B .....</b>	<b>74</b>
<b>APENDICE C .....</b>	<b>82</b>

## LISTA DE FIGURAS

---

<b>Figura 1</b> - Especiação do alumínio em água pura .....	8
<b>Figura 2</b> - Especiação do ferro em água .....	9
<b>Figura 3</b> - Estrutura química representativa da quitina e quitosana .....	15
<b>Figura 4</b> - Fluxograma das etapas do processo de extração de quitina.....	16
<b>Figura 5</b> - Esquema do mecanismo de hidrólise alcalina da quitina.....	17
<b>Figura 6</b> - Fluxograma representativo de obtenção da quitosana.....	18
<b>Figura 7</b> - Gráfico de Pareto para a capacidade de adsorção no equilíbrio de Fe(III) em sistema modelo.....	32
<b>Figura 8</b> - Gráfico de Pareto para a capacidade de adsorção no equilíbrio de Al(III) em sistema modelo.....	32
<b>Figura 9</b> - Superfície de resposta para a capacidade de adsorção no equilíbrio de Fe(III) sistema modelo.....	33
<b>Figura 10</b> - Superfície de resposta para a capacidade de adsorção no equilíbrio de Al(III) em sistema modelo.....	34
<b>Figura 11</b> - Gráfico de Pareto para a capacidade de adsorção no equilíbrio de Fe(III) em sistema binário.....	37
<b>Figura 12</b> - Gráfico de Pareto para a capacidade de adsorção no equilíbrio de Al(III) em sistema binário.....	37
<b>Figura 13</b> - Superfície de resposta para a capacidade de adsorção no equilíbrio de Fe(III) em sistema binário.....	38
<b>Figura 14</b> - Superfície de resposta para a capacidade de adsorção no equilíbrio de Al(III) em sistema binário.....	39
<b>Figura 15</b> - Gráfico de Pareto para a capacidade de adsorção no equilíbrio de Fe(III) em efluente real.....	41
<b>Figura 16</b> - Gráfico de Pareto para a capacidade de adsorção no equilíbrio de Al(III) em efluente real.....	41

<b>Figura 17</b> - Superfície de resposta para a capacidade de adsorção no equilíbrio de Fe(III) em efluente real.....	42
<b>Figura 18</b> - Superfície de resposta para a capacidade de adsorção no equilíbrio de Al(III) em efluente real.....	43
<b>Figura 19</b> - Espectros de infravermelho dos filmes de quitosana antes e após a adsorção.....	47
<b>Figura 20</b> - Filme de quitosana puro.....	48
<b>Figura 21</b> - Filme de quitosana com íons Fe(III).....	48
<b>Figura 22</b> - Filme de quitosana com Al(III).....	49
<b>Figura 23</b> - Filme de quitosana com sistema binário Fe(III)/Al(III).....	49
<b>Figura 24</b> - Filme de quitosana com efluente real.....	50
<b>Figura 25</b> - EDS do filme de quitosana após a adsorção dos íons Fe(III).....	51
<b>Figura 26</b> - EDS do filme de quitosana após a adsorção dos íons Al(III).....	51
<b>Figura 27</b> - EDS do filme de quitosana após a adsorção do sistema binário Fe(III)/Al(III).....	52
<b>Figura 28</b> - EDS do filme de quitosana após a adsorção dos íons do efluente real...	52
<b>Figura 29</b> - Termogramas dos filmes de quitosana antes e após a adsorção.....	54
<b>Figura 30</b> - Escaneamento Calorimétrico diferencial dos filmes de quitosana antes e após a adsorção.....	55
<b>Figura 31</b> - Difrátogramas dos filmes de quitosana antes e após a adsorção.....	57
<b>Figura A1</b> - Gráfico de Pareto para a remoção percentual de Fe(III) em sistema modelo.....	68
<b>Figura A2:</b> Gráfico de Pareto para a remoção percentual de Al(III) em sistema modelo.....	68
<b>Figura A3:</b> Superfície de resposta para a remoção percentual de Fe(III) sistema modelo.....	71
<b>Figura A4:</b> Superfície de resposta para a remoção percentual de Al(III) em sistema modelo.....	72



<b>Figura B1:</b> Gráfico de Pareto para a remoção percentual de Fe(III) em sistema binário.....	76
<b>Figura B2</b> - Gráfico de Pareto para a remoção percentual de Al(III) em sistema binário.....	76
<b>Figura B3</b> - Superfície de resposta para a remoção percentual de Fe(III) em sistema binário.....	79
<b>Figura B4</b> - Superfície de resposta para a remoção percentual de Al(III) em sistema binário.....	80
<b>Figura C1</b> - Gráfico de Pareto para a remoção percentual de Fe(III) em efluente real.....	84
<b>Figura C2</b> - Gráfico de Pareto para a remoção percentual de Al(III) em efluente real.....	84
<b>Figura C3</b> - Superfície de resposta para a remoção percentual de Fe(III) em efluente real.....	87
<b>Figura C4</b> - Superfície de resposta para a remoção percentual de Al(III) em efluente real.....	88

## LISTA DE TABELAS

---

<b>Tabela 1</b> - Diferentes aplicações de quitosana em processos de adsorção de metais.....	14
<b>Tabela 2</b> - Matriz do delineamento experimental na adsorção dos íons Al(III) e Fe(III) em diferentes sistemas.....	27
<b>Tabela 3</b> - Resultados da adsorção de íons Fe(III) e Al(III) em sistemas modelo de acordo com a matriz do delineamento experimental.....	33
<b>Tabela 4</b> - Resultados da adsorção de íons Fe(III) e Al(III) em sistemas binário de acordo com a matriz do delineamento experimental.....	37
<b>Tabela 5</b> - Resultados da adsorção de íons Fe(III) e Al(III) em efluente real de acordo com a matriz do delineamento experimental.....	41
<b>Tabela A1:</b> Resultados da adsorção de íons Fe(III) e Al(III) em sistemas modelo de acordo com a matriz do delineamento experimental.....	66
<b>Tabela A2:</b> Quadro de ANOVA para a resposta remoção percentual na adsorção de Fe(III) em sistema modelo.....	67
<b>Tabela A3:</b> Quadro de ANOVA para a resposta remoção de Al(III) em sistema modelo.....	67
<b>Tabela A4:</b> Quadro de ANOVA para a resposta capacidade de adsorção no equilíbrio na adsorção de Fe(III) em sistema modelo.....	68
<b>Tabela A5:</b> Quadro de ANOVA para a resposta capacidade de adsorção no equilíbrio de Al(III) em sistema modelo.....	68
<b>Tabela A6:</b> Análise de variância para o modelo estatístico da capacidade de adsorção no equilíbrio de Fe(III) em sistema modelo.....	70
<b>Tabela A7:</b> Análise de variância para o modelo estatístico da resposta remoção percentual de Fe(III) em sistema modelo.....	71
<b>Tabela A8:</b> Análise de variância para o modelo estatístico da capacidade de adsorção no equilíbrio de Al(III) em sistema modelo.....	71
<b>Tabela A9:</b> Análise de variância para o modelo estatístico da resposta	

remoção percentual de Al(III) em sistema modelo.....	71
<b>Tabela B1:</b> Resultados da adsorção de íons Fe(III) e Al(III) em sistemas binário de acordo com a matriz do delineamento experimental.....	74
<b>Tabela B2:</b> Quadro de ANOVA para a resposta remoção percentual de Fe(III) em sistema binário.....	75
<b>Tabela B3:</b> Quadro de ANOVA para a resposta remoção percentual de Al(III) em sistema binário.....	75
<b>Tabela B4 :</b> Quadro de ANOVA para a resposta capacidade de adsorção no equilíbrio de Fe(III) em sistema binário.....	76
<b>Tabela B5:</b> Quadro de ANOVA para a resposta capacidade de adsorção no equilíbrio de Al(III) em sistema binário.....	76
<b>Tabela B6:</b> Análise de variância para o modelo estatístico da capacidade de adsorção no equilíbrio de Fe(III) em sistema binário.....	78
<b>Tabela B7:</b> Análise de variância para o modelo estatístico da capacidade de adsorção no equilíbrio de Al(III) em sistema binário.....	78
<b>Tabela B8:</b> Análise de variância para o modelo estatístico da resposta remoção percentual de Fe (III) em sistema binário.....	79
<b>Tabela B9:</b> Análise de variância para o modelo estatístico da resposta remoção percentual de Al(III) em sistema binário.....	79
<b>Tabela C1:</b> Resultados da adsorção de íons Fe(III) e Al(III) em efluente real de acordo com a matriz do delineamento experimental.....	82
<b>Tabela C2:</b> Quadro de ANOVA para a resposta remoção percentual de Fe(III) em efluente real.....	83
<b>Tabela C3:</b> Quadro de ANOVA para a resposta remoção percentual Al(III) em efluente real.....	83
<b>Tabela C4:</b> Quadro de ANOVA para a resposta capacidade de adsorção no	

equilíbrio de Fe(III) em efluente real.....	84
<b>Tabela C5:</b> Quadro de ANOVA para a resposta capacidade de adsorção no	
equilíbrio de Al(III) em efluente real.....	84
<b>Tabela C6:</b> Análise de variância para o modelo estatístico da resposta	
capacidade de adsorção no equilíbrio de Fe(III) em efluente real.....	86
<b>Tabela C7:</b> Análise de variância para o modelo estatístico da resposta	
capacidade de adsorção no equilíbrio de Al(III) em efluente real.....	86
<b>Tabela C8:</b> Análise de variância para o modelo estatístico da resposta	
remoção percentual de Fe(III) em efluente real.....	87
<b>Tabela C9:</b> Análise de variância para o modelo estatístico da resposta	
remoção percentual de Al(III) em efluente real.....	87

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

---

1. Al(III), Íon alumínio
2.  $C_0$ , concentração inicial ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
3.  $C_f$ , concentração final ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
4. DA, Doença de Alzheimer
5. DSC, Calorimetria exploratória diferencial
6. DRX, Difração de raios X
7. EDS, Espectroscopia por energia dispersiva
8. F, número do teste de Fisher
9. Fe (III), Íon ferro três
10.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Hematita
11.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , magnetita
12. FT-IR, Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
13. GD, grau de desacetilação
14. MM, massa molar (Da)
15.  $\eta$ , viscosidade intrínseca ( $\text{mL.g}^{-1}$ )
16. ONU, Organização das Nações Unidas
17. PPG-ECA, Programa de pós-graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos
18. PPG-QTA, Programa de pós-graduação em Química Tecnológica e Ambiental
19. q, capacidade de adsorção ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
20. R, remoção percentual
21.  $R^2$ , coeficiente de determinação
22. TGA, Análise termogravimétrica
23. WHO, Organização Mundial da Saúde

## RESUMO

---

### **Título: REMOÇÃO DE ÍONS Al(III) E Fe(III) DE SISTEMA MODELO, BINÁRIO E EFLUENTE INDUSTRIAL, POR ADSORÇÃO EM FILMES DE QUITOSANA**

Autor: Jorge Luiz Marques Junior

Orientador: Prof. Dr. Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Junior

Neste estudo foi avaliada a aplicação de filmes de quitosana para a adsorção de íons Al(III) e Fe(III) em sistemas modelo de soluções aquosas e em um efluente industrial proveniente da produção de sulfato de alumínio. A quitosana foi sintetizada, a partir de resíduos de camarão e os filmes foram produzidos através da técnica *Casting* e caracterizados. As interações entre os filmes de quitosana e os íons nos diferentes sistemas foram investigadas utilizando as técnicas: termogravimétrica, calorimetria diferencial, infravermelho com transformada de Fourier, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia eletrônica de varredura e difração de Raios X. A capacidade de adsorção dos íons, assim como a remoção percentual foram estudados em seis delineamentos experimentais fatoriais  $3^2$ , sendo a concentração de filme e o pH os fatores de estudo. Em todos os casos o pH 4,5 foi o mais adequado e a concentração de filme apresentou maior capacidade de remoção a  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ . As análises das interações adsorvente/adsorbato demonstraram através de espectros de FT-IR, que os íons interagiram com os sítios ativos da quitosana. Nas análises de EDS se confirmaram a presença dos íons adsorvidos ao filme após a operação. As imagens de MEV mostraram que a presença dos íons na superfície dos filmes determinaram estruturas morfológicas distintas. As análises térmicas (TGA e DSC) identificaram alterações nos termogramas após a adsorção, quando comparadas aos filmes puros. Nos difratogramas foi possível observar que houveram alterações na cristalinidade do filme após a adsorção dos íons, quando comparados ao filme puro o filme puro. As maiores capacidades de adsorção para os sistemas modelo, binário e efluente real do íons Fe(III) e Al(III), foram:  $140,2 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $132,3 \text{ mg g}^{-1}$  e  $66,3 \text{ mg g}^{-1}$ , e  $665,5 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $621,2 \text{ mg g}^{-1}$  e  $275,7 \text{ mg g}^{-1}$ . Assim se pode concluir que o filme de quitosana é um bom adsorvente para a remoção dos íons Fe(III) e Al(III) de efluente industrial.

**Palavras chave:** Filme de quitosana, adsorção, efluente real, efeito matriz.

# ABSTRACT

---

**Title: REMOVAL OF Al(III) AND Fe(III) IONS FROM MODEL SISTEM, BINARY AND INDUSTRIAL WASTEWATER, BY ADSORCAO IN FILMS OF QUITOSANA**

Author: Jorge Luiz Marques Junior

Advisor: Prof. Dr. Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Junior

This study evaluated the application of chitosan films for the adsorption of Al(III) and Fe(III) ions in aqueous solution systems and in an industrial effluent from the production of aluminum sulphate. Chitosan was synthesized from shrimp residues (*Penaeus brasiliensis*) and the films were produced with the *casting* technique and characterized. The interactions between the chitosan films and the ions in the different systems were investigated using: thermogravimetric analysis, infrared with Fourier transformation, scanning electron microscopy, scanning electron spectroscopy and X-ray diffraction. The adsorption capacity of the ions were studied in six factorial experimental designs  $3^2$ , using film dosage and pH like the factors. In all cases, pH 4.5 was the most adequate and the concentration of the film had the highest removal capacity of 100 mg.L<sup>-1</sup>. Analysis of the adsorbent / adsorbent interactions demonstrated by FT-IR spectra that the ions interacted with the active sites of chitosan. The EDS analysis confirmed the presence of the adsorbed ions in the film after the operation. The SEM images showed that the presence of ions on the surface of the films determined distinct morphological structures due to the matrix effect. Thermal analyzes (TGA and DSC) identified changes in thermograms after adsorption, compared to pure films. In the diffractograms it was possible to observe that there were alterations in the crystallinity of the film after the adsorption of the ions, when compared to the pure film the pure film. The highest adsorption capacities for the Fe (III) and Al (III) ion, model, binary and effluent systems were: 140.2 mg g<sup>-1</sup>, 132.3 mg g<sup>-1</sup> and 66.3 mg g<sup>-1</sup>, and 665.5 mg g<sup>-1</sup>, 621.2 mg g<sup>-1</sup> and 275.7 mg g<sup>-1</sup>. Thus, it can be concluded that the chitosan film is a good adsorbent for the removal of Fe (III) and Al (III) ions from industrial effluent.

**Keywords:** Chitosan film, adsorption, real effluent, matrix effect.

# 1. INTRODUÇÃO

---

No processo de desenvolvimento histórico da sociedade humana, a água é um dos recursos mais importantes para a vida dos seres humanos. Diante disto, a contaminação da água tornou-se uma preocupação internacional nos últimos anos, especialmente contaminantes que entram em sistemas aquáticos como resultado do rápido crescimento da população mundial, da industrialização, da urbanização, das atividades agrícolas, bem como o uso excessivo de produtos químicos (ZHANG; ZENG; CHENG, 2016).

O aumento do nível de metais tóxicos no meio ambiente representa uma ameaça grave para a saúde humana, organismos vivos e sistemas biológicos (ABDI; KAZEMI, 2015). As principais fontes de metais tóxicos são os dejetos industriais de processos como: galvanoplastia, baterias, produção e recuperação de catalisadores, tintas, indústria automotiva e outros procedimentos de extração, produção, tratamento, limpeza ou acabamento de metais (BAYSAL; OZBEK; AKM, 2013). Tendo por ênfase que estes processos são mundialmente e amplamente difundidos e, ressaltando que seus efluentes são ricos em metais tóxicos, conseqüentemente, os mesmos tem repercussão direta na saúde humana. Diversos estudos desde a década de 50 vêm demonstrando esta preocupação (NORDBERG, 2007).

Existem inúmeros estudos que examinaram o potencial de alumínio para induzir efeitos tóxicos em humanos expostos por: inalação, exposição oral ou dérmica. Como muitos outros metais, o alumínio é um neurotóxico amplamente reconhecido e sua ligação com distúrbios neurodegenerativos (ZAWILLA et al., 2014). Muitos efeitos tóxicos neurológicos foram propostos associados ao Al(III). A relação entre Al(III) e a doença de Alzheimer (DA) aparece mais forte do que em outros distúrbios neurológicos, mas isso pode ser porque a prevalência muito maior da DA que outros problemas neurodegenerativos. Contudo, a DA também está associada a outros desequilíbrios metálicos (BONDY, 2016).

O Fe (ferro), como um nutriente essencial, e o DNA, como transportador de informações genéticas que é fisicamente compactado nos cromossomos, são ambos



necessários para a vida normal e bem-estar. Portanto, não é surpreendente que existam interações entre ferro e genoma. Por um lado, o Fe, especialmente quando presente em excesso, pode alterar a estabilidade do genoma através do estresse oxidativo e favorecer as anormalidades do ciclo celular e o desenvolvimento de doenças malignas (TROADEC; LORÉAL, 2017). O genoma também recebe um sinal de resposta do estado de ferro sistêmico, levando à promoção de expressão de genes que regulam o metabolismo do Fe. Por outro lado, as mutações do DNA podem causar doenças genéticas relacionadas com o Fe, como hemocromatose (YUN, 2015). Estudos demonstram que uma ingestão elevada de Fe na dieta aumenta a incidência de tumores mamários induzidos por carcinogênicos em ratos. Nos seres humanos, os aumentos das reservas corporais de Fe têm demonstrado aumentar o risco de vários cânceros induzidos, exemplo câncer da mama (NORDBERG, 2007).

Muitos métodos físicos e químicos, têm sido empregados no tratamento de efluentes com teores de metais, incluindo a precipitação (LEWIS, 2010), eletrodeposição (MISHRA, 2011), troca iônica (PAL, 2014; INOUE, 2010), eletrodialise (KOTER, 2006) e osmose reversa (LI, 2017). O tratamento através da adsorção é uma das alternativas mais promissoras que existem para remoção de metais em solução (GUSMÃO et al., 2012), especialmente quando usados adsorventes naturais provenientes de fontes renováveis, como subprodutos da indústria e da agricultura, materiais argilosos e biomassas.

O uso da quitosana como biossorvente para os metais potencialmente tóxicos oferece uma alternativa aos métodos convencionais, tais como precipitação química, troca iônica, tratamentos eletroquímicos, etc (WANG; CHEN, 2014).

Muitas pesquisas vêm sugerindo que a quitosana pode ser material alternativo para aplicações na biorremediação de metais pesados na água, por apresentar a habilidade de quelar íons devido atração eletrostática dos ânions pelos grupos aminos protonados em solução ácida (GUIBAL, 2004). Mas, quando a quitosana é utilizada na forma de pó são necessárias operações como centrifugação ou filtração para a separação das fases após a adsorção, então o processo de dessorção e reaproveitamento tornam-se mais difícil (DOTTO et al., 2013). Sendo assim, tem-se a demanda de desenvolver novos materiais à base de quitosana que mantenham suas características adsorptivas, porém sendo mais eficiente no processo de separação das

fases após a adsorção bem como possibilite a regeneração do biopolímero adsorvente para que o mesmo possa ser reutilizado. Neste contexto, a utilização de filmes à base de quitosana torna-se uma forma interessante de remoção de contaminantes de soluções aquosas (CADAVAL JR., 2014).

Neste contexto, o presente trabalho tem como foco o estudo de uma alternativa de tratamento de efluentes industriais, tendo em vista o desenvolvimento de novos recursos tecnológicos para o tratamento dos efluentes industriais contaminados por metais potencialmente tóxicos. Sendo assim, visamos desenvolver, avaliar e otimizar a aplicação de quitosana como adsorvente, sendo a mesma sintetizada a partir de resíduos pesqueiros, do processamento de camarão, que é uma matéria prima com baixo custo e boa disponibilidade na indústria pesqueira local, inclusive proporcionando uma integração entre a universidade e a comunidade local, ambos inseridos num ecossistema voltado para o mar.

### **1.1. Justificativa**

Uma das metas da agenda 2030 das Nações Unidas é a divulgação sobre tecnologias de tratamento de águas residuais eficientes, no que se refere à qualidade da água e a sua reutilização (ONU, 2015). Assim, a remoção de íons metálicos de águas residuais e efluentes industriais é de extrema relevância. Um dos íons presentes em efluentes de muitos processos industriais é o alumínio. Este íon está associado a distúrbios metabólicos, neurológicos e estudos o referenciam como precursor da doença de Alzheimer (WHO, 2010). Já o ferro, que embora seja um elemento essencial à nutrição humana, ele aparece associado a estudos epidemiológicos que têm indicado uma alta incidência da doença de Alzheimer vinculada a níveis ambientais elevados de Al(III), Zn(II) e Fe(III), além de uma alta quantidade destes íons no cérebro destes enfermos, tanto no centro como na periferia das placas senis (MANTYH et al., 1993).

O emprego da quitosana sintetizada a partir de resíduos do polo pesqueiro de Rio Grande é uma tecnologia interessante, pois agrega valor a tais rejeitos e, além disso, o tratamento do efluente industrial possibilitara gerar água de reuso para diversas aplicações, como reciclo ao processo, água de resfriamento, ajuste da dosagem do produto acabado, etc. Tendo em vista este contexto, o proposto estudo

utilizará filmes de quitosana a fim de verificar seu potencial como bioadsorvente e suas interações com íons  $\text{Al(III)}$ ,  $\text{Fe(III)}$  e um efluente real de uma indústria de produção de sulfato de alumínio, a partir do beneficiamento da bauxita que tem de uma constituição típica de 40–60%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 12–30%  $\text{H}_2\text{O}$  combinada; 1–15%  $\text{SiO}_2$  livre e combinado; 1–30%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 3–4%  $\text{TiO}_2$ ; 0.05–0.2% outros elementos e óxidos (OLIVEIRA, 2013). O minério ao ser reagido com ácido sulfúrico gera vapores que são lavados gerando um grande volume de efluente contendo íons  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Al(III)}$  e outros compondo a matriz do meio reacional. O silício, o titânio e outros óxidos ficam na escória do reator.

## **1.2 Histórico do Laboratório**

Os estudos realizados no Laboratório de Tecnologia Industrial (LTI) da Escola de Química e Alimentos (EQA) da FURG, sobre a remoção de contaminantes de soluções aquosas vêm sendo realizados há 10 anos. Nas primeiras pesquisas foram sintetizadas quitosanas com diferentes características, a fim de remover corantes alimentícios por adsorção. Foram desenvolvidos estudos da capacidade de adsorção da quitosana com diferentes graus de desacetilação, pH, quantidades de adsorvente e tamanhos de partícula em relação aos corantes em estudo. Em 2008 ocorreu a primeira pesquisa para a remoção de íons metálicos, no caso o  $\text{Fe(III)}$  de soluções aquosas em diferentes condições utilizando quitosana como adsorvente.

Nos anos seguintes, foram estudadas a quitina e a quitosana utilizando a operação de adsorção em batelada, comparando-as a outros adsorventes como o carvão ativado, a terra ativada e a terra diatomácea.

Em paralelo as pesquisas com corantes realizaram-se estudos utilizando para a remoção de  $\text{Cr(VI)}$  e V. Em 2012, foi estudado uso de quitosana em pó, com diferentes graus de desacetilação, para a adsorção em batelada de corantes alimentícios em sistema aquoso binário.

Em 2015 foram realizados estudos no recobrimento de partículas inertes com quitosana para a remoção de íons metálicos e corantes alimentícios em operações de adsorção em leito fixo. Também foram pesquisadas melhores condições de adsorção em batelada de corantes (alimentícios e têxteis) por filmes e esponjas de quitosana com e sem modificação. Já em 2016 aproveitando o paralelo de trabalhos anteriores se

realizaram estudos de filmes de quitosana modificados por íons metálicos a fim de utilizar na remoção de corantes alimentícios.

No ano seguinte filmes de quitosana modificados com íons metálicos Cu(II) e Zn(II) foram sintetizados, caracterizados e testados na remoção de corantes alimentícios.

Além das diversas pesquisas envolvendo processos de adsorção se tem diversificado estudos voltados ao desenvolvimento de novos coagulantes e floculantes para tratamento de águas residuais

Nesta linha de pesquisa, de remoção de contaminantes (corantes e íons) de soluções aquosas utilizando quitosana e derivados, foram desenvolvidas teses de doutorado e dissertações de mestrado nos Programas de Pós-Graduação Química Tecnológica e Ambiental (PPG-QTA) e em Engenharia e Ciência de Alimentos (PPG-ECA), assim como trabalhos de conclusão dos cursos de graduação de Engenharia de Alimentos e Bacharelado em Química. Muitos trabalhos científicos foram publicados em várias revistas internacionais especializadas no tema, assim como em diversos eventos acadêmicos.

## **2. OBJETIVO**

---

### **2.1 Objetivo geral**

Estudar a utilização de filmes do biopolímero quitosana, obtido a partir de resíduos de camarão da indústria pesqueira, a fim de remover os íons Al(III) e Fe(III) de sistemas modelo, binário e efluente industrial.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Sintetizar e caracterizar de quitosana;
- Obter e caracterizar os filmes de quitosana;
- Otimizar os experimentos de adsorção, mediante a metodologia de superfície de resposta, utilizando filmes de quitosana em solução aquosa e em efluente real, para remoção dos íons metálicos Al(III) e Fe(III);
- Estudar as interações metal-quitosana, mediante análises térmicas (DSC, TGA), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e difração de raios X (DRX).

### 3. REVISÃO DA LITERATURA

---

#### 3.1 Alumínio

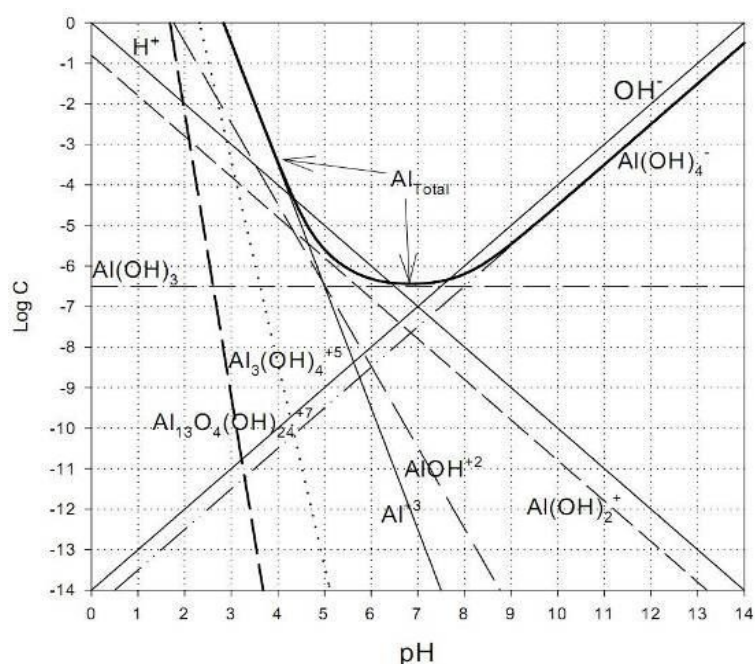
O Al, enquanto íon, é um cátion pequeno e altamente carregado, sendo considerado um íon metálico duro, que se hidrolisa facilmente em solução aquosa. Possui número de coordenação quatro (raio iônico de 0,53 Å) ou seis (raio iônico de 0,68 Å), adotando, respectivamente, a geometria tetraédrica ou octaédrica dependendo dos ligantes aos quais se ligará (BARROS, 2001). A maioria de seus compostos apresenta alto caráter covalente, devido à relação carga/raio do Al(III), que confere ao cátion elevado poder polarizador, o que propicia uma ligação forte e o caracteriza como um exímio ácido de Lewis (ALVES, 2010).

Ressalta-se que este metal, além de sua presença no solo e, conseqüentemente, no sistema aquífero (concentração média de  $1\mu\text{g.L}^{-1}$ ), é ainda usado no tratamento da água, na forma de sais, como sulfato de alumínio, podendo então contaminá-la, se sua eliminação não for realizada de maneira eficiente (ALVES, 2010).

O íon Al(III) sofre forte hidrólise quando em solução aquosa a partir de um pH por volta de 3 (PEARL, 1988). Em medidas de pH baixos como este, a principal espécie mononuclear presente é  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  representando uma rápida solvatação do íon alumínio em água. Esta espécie contendo as moléculas de água em um arranjo octaédrico rapidamente sofre reações de transferência de prótons. Como o alumínio é um metal extremamente hidrolisável, pode formar em soluções, inclusive, complexos de hidróxidos polinucleares e espécies metaestáveis, que podem precipitar e se redissolverem lentamente. Embora sucedam menos comumente, algumas reações vagarosas são capazes de gerar espécies poliméricas e coloidais, as quais são menos estáveis (MARTELL; MOTEKAITIS, 1992).

Em valores de pH maiores, espécies como  $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ,  $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  e  $\text{Al}(\text{OH})_3$  são verificadas, assim como espécies polinucleares. Isto ocorre devido à polarização das ligações O-H, que ocasiona a perda do próton. Se o pH retorna a valores baixos, próximos de 3, ocorre novamente à formação do  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  (ALVES, 2010). A Figura 1 apresenta a especiação do alumínio em função do pH e da concentração.

**Figura 1** - Especiação do alumínio em água



Fonte: Stumm; Morgan (1996)

Quando há a formação de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , por este ser insolúvel, encontra-se biologicamente indisponível, não ocorrendo reações de complexação, nem carreação através de barreiras naturais utilizando esta espécie, porém, ressalta-se que este é anfótero, podendo reagir com ácidos ou bases rapidamente, se dissolvendo sob condições alcalinas formando, predominantemente, a espécie  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ .

A hidrólise do íon  $\text{Al}(\text{III})$  envolve, em resumo, algumas reações pouco estáveis, espécies poliméricas e formação de precipitados transitórios.

### 3.1.1 Toxicologia do alumínio

Apesar de facilmente excretados pelo organismo em condições normais, quando absorvido no meio ácido do estômago ou no duodeno proximal é distribuído, principalmente, nos ossos, no fígado, nos rins e no cérebro. Isso ocorre, em geral, se há um excesso de quantidade do íon e/ou uma função renal deficiente. Sendo o  $\text{Al(III)}$  absorvido e transportado para vários órgãos e músculos, onde pode acumular-se e provocar efeitos nocivos como osteomalácia, anemia hipocrômica microcítica ou doenças neurodegenerativas, como Alzheimer e escleroses, especialmente, a esclerose lateral amiotrófica (FERREIRA et al., 2008).

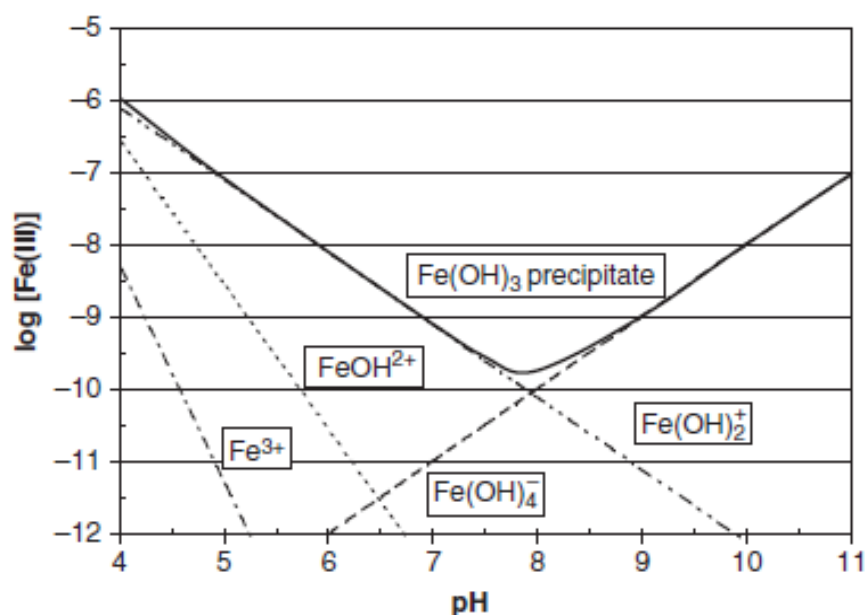
Autópsias realizadas em tecidos cerebrais de pacientes enfermos mostram manchas que denunciam a presença de alumínio em estruturas celulares e subcelulares. Todos os neurônios piramidais de espécimes com idade mais elevada exibem, pelo menos em determinado grau, certo conteúdo de Al. Muitos o exibem apenas nos nucléolos, enquanto outros tantos nos nucléolos como no citoplasma, na forma fibrilar, granular e de grânulos sólidos (WALTON, 2006).

### 3.2 Ferro

O Fe é o quarto elemento mais abundante, ocorre principalmente como óxidos por exemplo de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e como piritas de ferro  $\text{FeS}_2$ . O Fe livre é encontrado nos meteoritos. Desde o homem primitivo usou-se essa fonte mineral para ferramentas e armas. A extração de Fe começou há vários milhares de anos, e ainda é o metal mais importante na vida cotidiana por causa de sua abundância (CHAMBERS; HOLLIDAY, 1975).

O Fe por ser um elemento abundante, frequentemente é encontrado nas águas naturais, superficiais e subterrâneas, apresentando-se nas formas iônica, hidrolisada e precipitada, conforme a Figura 2.



**Figura 2 - Especiação do Fe em água.**

Fonte: Edzwald (2011)

A principal preocupação com níveis elevados de Fe dissolvidos na água é a formação de precipitados de hidróxido de ferro (III) (FOLZKE, 2013).

### 3.2.1 Toxicologia do ferro

Embora o Fe seja um elemento essencial à nutrição humana, estudos demonstram que uma ingestão elevada de ferro na dieta aumenta a incidência de tumores mamários induzidos por carcinogênicos em ratos e, tumores renais induzidos por estrógeno em hamsters sírios. A administração de estrogênio aumentou a acumulação de Fe em hamsters e facilitou a captação de ferro pelas células em cultura. Nos seres humanos, os aumentos das reservas corporais de Fe têm demonstrado aumentar o risco de vários câncros induzidos, exemplo cancro da mama (NORDBERG, 2007).

Outros estudos epidemiológicos têm indicado uma alta incidência da doença de Alzheimer vinculada a níveis ambientais elevados de Al(III), Zn(II) e Fe(III), além de

uma alta quantidade de Al(III), Zn(II), Fe(III) no cérebro destes enfermos, tanto no centro como na periferia das placas senis (MANTYH et al., 1993).

### 3.3 Adsorção

Adsorção é o fenômeno no qual ocorre a adesão espontânea de moléculas presentes em um fluido (adsorbato) a uma superfície sólida (o adsorvente). O grau de adsorção depende das condições termodinâmicas, da superfície do adsorvente e das interações entre adsorvente e adsorbato (LETCHER, 2004). Dependendo da natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada quanto a sua intensidade em dois tipos: adsorção física e adsorção química. No caso de adsorção física, a ligação do adsorbato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca que pode ser atribuída às forças de Van der Waals, que são similares às forças de coesão molecular. Diferentemente, a quimissorção, a qual envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorbato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química. Isso resulta essencialmente numa nova ligação química e, portanto, bem mais forte que no caso da fisissorção (NASCIMENTO et al., 2014).

O pH afeta a adsorção na medida em que determina o grau de distribuição das espécies químicas. A intensidade desse efeito pode ser maior ou menor conforme o adsorvente, uma vez que as cargas da superfície do adsorvente dependem da sua composição e das características da superfície (APPEL et al., 2003).

Quando os contaminantes que se deseja remover do fluido são metais, é de fundamental importância saber que tipos de espécies do metal estão presentes no meio. É importante lembrar que a distribuição da espécie é dependente do pH, e que a variação do pH vai favorecer a formação de uma espécie em relação a outras e esse dado deve ser considerado. Neste estudo os íons alumínio e ferro III são facilmente hidrolisados e as espécies disponíveis a adsorção são diretamente influenciadas pelo pH, conforme visto anteriormente.

No processo de adsorção a distribuição do adsorbato entre as fases do sólido e do líquido é obtida pela variação da concentração inicial do adsorbato,  $C_0$ , mantendo-se o volume de solução,  $V$ , e massa de adsorvente,  $m$  constantes. A concentração

residual do adsorbato em solução é usada para calcular a capacidade de adsorção pelo balanço de massa (CADAVAL JR, 2014) utilizando-se a Equação 1.

$$q = [(C_0 - C_f) / m].V \quad (1)$$

Sendo,  $C_0$  e  $C_f$  as concentrações inicial e final do adsorbato ( $\text{mg L}^{-1}$ ), respectivamente,  $V$  o volume de solução (L) e  $m$  a massa de adsorvente (g). O percentual de remoção (R) pode ser determinado pela Equação 2.

$$R = [C_0 - C_f] / C_0 \cdot 100 \quad (2)$$

### 3.3.1 Adsorção de íons metálicos por quitosana

Dentre diversas técnicas, a adsorção foi reconhecida como um dos métodos mais populares devido à sua simplicidade de operação, rentabilidade, alta eficiência, recuperação fácil, capacidade de regeneração e operação sem lodo (GUSMAO et al., 2012). No entanto, a remoção de íons de metais pesados das águas residuais é sempre uma tarefa desafiadora para os ambientalistas, então alguns pesquisadores tentaram desenvolver adsorventes de bom desempenho para a eliminação de íons de metais pesados. Entre esses adsorventes, o carbono ativado é considerado um dos adsorventes mais eficazes para remoção de íons de metais pesados porque possui uma superfície específica elevada e capacidade de adsorção, mas é relativamente dispendioso e difícil de separar, o que restringe suas aplicações (ZHANG; ZENG; CHENG, 2016).

O uso de quitosana como biossorvente para metais pesados oferece uma alternativa potencial aos adsorventes convencionais. A quitosana tem sido investigada e tem demonstrado ser um adsorvente promissor (SANKARARAMAKRISHNAN; SHARMA; SANGHI, 2007). Diversos tipos de metais podem ser adsorvidos por quitosana. Os metais catiônicos podem ser adsorvidos por quelação, pelos grupamentos amina em soluções neutras. No caso dos ânions, a adsorção ocorre devido a forças eletrostáticas geradas pelos grupamentos amina protonados em solução ácida (GUIBAL, 2004).

Estas interações de íons metálicos com quitosana podem ser usadas para a descontaminação de efluentes, na recuperação de metais preciosos, e também no

desenvolvimento de novos materiais a serem aplicados na área da medicina, agricultura e eletrônica (WAN NGAH; TEONG; HANAFIAH, 2011).

A característica que mais afeta a propriedade de adsorção da quitosana é seu grau de desacetilação. O grau de desacetilação controla a fração de grupamentos amina que estarão disponíveis para interagir com os íons metálicos. Os grupamentos amino na quitosana são muito mais reativos que os grupamentos acetil na quitina. Os pares de elétrons livres do nitrogênio existente nos grupamentos amina são os responsáveis pela adsorção dos metais catiônicos (GUIBAL, 2004), atuando como uma base de Lewis. Além disso, a quitina e a quitosana possuem grupos hidroxilas livres nas suas moléculas também disponíveis para interagir com os metais potencialmente tóxicos. Portanto, o grau de desacetilação e a massa molar são características indicadoras da quantidade de grupos amina na molécula desses polímeros, o que interfere diretamente nas suas capacidades para maior remoção de íons metálicos (BERGER, 2013).

O complexo quitosana-metal tóxico pode ser descrito como dois ou mais grupos amina ligando-se ao mesmo íon metálico, modelo conhecido como modelo de ponte. De acordo com este modelo de ponte, a complexação intra ou intermolecular pode ocorrer entre o íon metálico e o grupo amina de cadeias iguais ou diferentes. Outro experimento sugere que apenas um grupo amina está envolvido na ligação e o íon metálico está ligado ao grupo amina como um pendente, este é o modelo pendente (EMARA et al., 2011).

A tabela 1 mostra algumas aplicações de quitosana e suas modificações em adsorção de íons metálicos.

**Tabela 1** - Diferentes aplicações de quitosana em operação de adsorção de metais

<b>Adsorvente</b>	<b>Adsorbato</b>	<b>Referência</b>
Quitosana-Fe(III)	As(III)	Santos et al. (2011)
Filme de quitosana	Cr(VI)	Cadaval et al. (2013)
Quitosana em pó	Fe(III)	Hennig et al. (2015)
Quitosana em flocos	Cu(II), Ni(II) e Fe(II)	Mende et al. (2016)
Quitosana/ácido tânico	Al(III) e Pb(II)	Badawi et al. (2017)
Filme de quitosana	Cu(II), Hg(I) e Cr(VI)	Vieira et al. (2011)
Quitosana, Quitosana/glutaraldeído	Cu(II), Zn(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II), Hg(II) e Cr(VI)	Wu et al. (2010)

### 3.3.2 Adsorção competitiva de íons metálicos

A retenção de metais é um processo competitivo entre os íons em solução e aqueles adsorvidos. Consequentemente, a composição iônica da solução exerce grande efeito na adsorção desses íons nas partículas do adsorvente (ECHEVERRÍA et al., 1998).

Devido a diversos fatores, incluindo tipo de adsorbato e condições experimentais (ex.: concentração do metal, pH da solução, eletrólito suporte, força iônica etc.) diferentes sequências de afinidade podem surgir, sendo praticamente impossível estabelecer uma sequência universal (MOREIRA, 2004).

Na sequência de afinidade metálica baseada na constante de hidrólise, considera-se que a ligação covalente seria o principal mecanismo de retenção metálica. A adsorção de metais, neste caso, seria dependente na retenção de seus produtos de hidrólise ( $\text{MOH}^+$ ). Esse fenômeno ocorre por meio da formação de um

complexo considerado termodinamicamente mais estável e mais fácil de ser adsorvido do que o metal na forma livre (JAMES; HAELVY, 1972).

O conceito grau de “dureza”, também um parâmetro relacionado às ligações do tipo covalente, deriva da teoria de ácidos e bases fortes e fracos de Pearson. De acordo com essa teoria, ácidos fortes tendem a se associarem com bases fortes e ácidos fracos com bases fracas. Segundo Pearson, metais com elétrons fracamente presos nos orbitais externos (especialmente orbitais-*d*) apresentam alta polarizabilidade e se comportam como ácidos fracos. Este conceito é importante, pois se enquadra ao íon Fe(III) e o Al(III). Embora pesquisas tenham estudado a adsorção competitiva de Cd(II), Cu(I), Zn(II) e Pb(II) (FONTES et al., 2000), para os íons Fe(III) e Al(III) existem poucas pesquisas para elucidar sua adsorção competitiva.

### **3.4 Quitosana**

#### **3.4.1 Aspectos químicos**

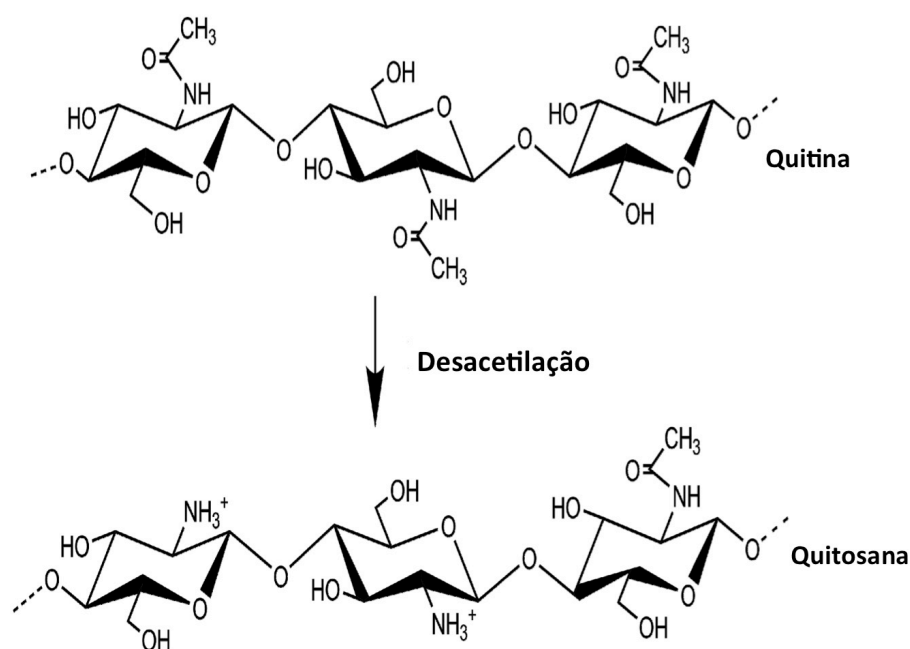
A quitosana ( $\beta$ -(1-4)-2-amino-2-desoxi-D-glicose) é um biopolímero produzido através de uma desacetilação alcalina da quitina ( $\beta$ -(1-4)-2-acetamido-2-deoxi-D-glicose) pela remoção do grupo acetil. A quitina é encontrada nos exoesqueletos de crustáceos e insetos, e é o segundo polissacarídeo mais encontrado na natureza seguido da celulose. A quitosana apresenta propriedades específicas como bioadaptação, possibilidade de formação de membrana, materiais porosos, formação de gel, floculação e complexação com metais (DEVLIEGHERE; VERMEULEN; DEBEVERE, 2004).

O método mais utilizado de conversão da quitina em quitosana é o da desacetilação alcalina, embora processos enzimáticos também possam ser verificados. Embora o primeiro seja uma reação simples, esta não ocorre de forma homogênea e completa ao longo de todas as cadeias (CAMPANA-FILHO et al., 2007), consequentemente, a quitosana apresenta-se parcialmente desacetilada. Este fato não chega a ser um problema, sendo que este biopolímero é considerado quitosana quando apresenta um grau de desacetilação (%GD) superior a 50% (CRAVEIRO, A.A.;

CRAVEIRO, A.C.; QUEIROZ, 1999), sendo encontrada comercialmente entre 70 a 95% (%GD) e com massa molar na faixa de 104-250 kDa.

A quitosana é um promissor adsorvente de metais pesados, possuindo capacidade de formar complexos com íons de transição (JANEGITZ et al., 2007), em virtude da presença de amino grupos existentes em sua estrutura, como mostra a Figura 3.

**Figura 3** - Estrutura química representativa da quitina e quitosana.

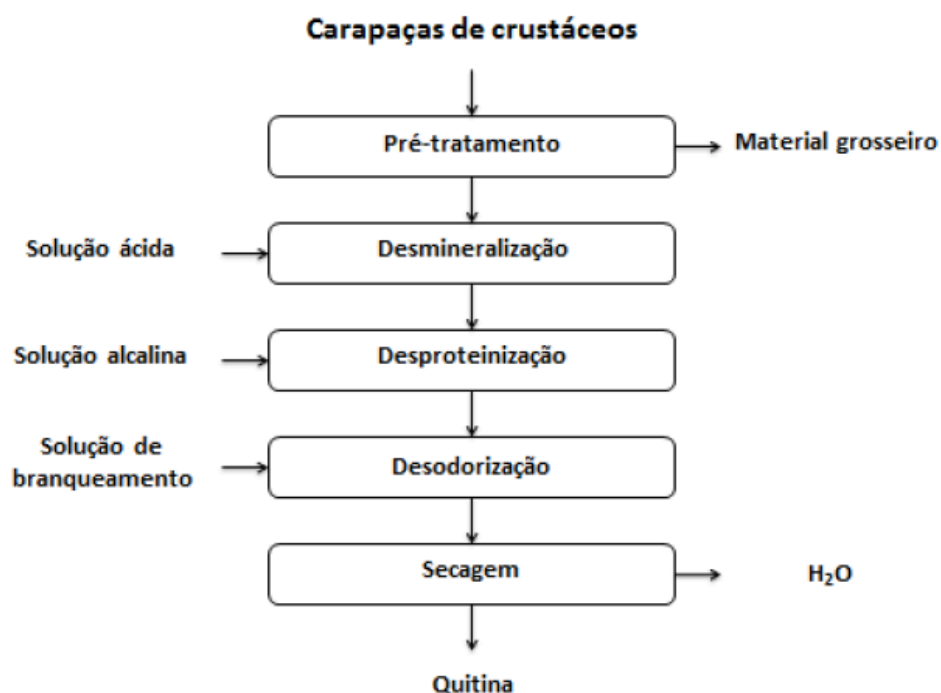


Fonte: adaptado de Nygaard et al., (2015)

### 3.4.2 Processo de obtenção da quitina e síntese da quitosana

Para o processo de isolamento (extração) da quitina de resíduos de crustáceos são necessárias três etapas de tratamentos químicos, denominados de desmineralização, desproteinização e desodorização, que tem como principal objetivo a retirada de carboidratos, proteínas e pigmentos, respectivamente. Ver na Figura 4 o fluxograma do processo de extração da quitina.

**Figura 4** - Fluxograma das etapas do processo de extração de quitina.



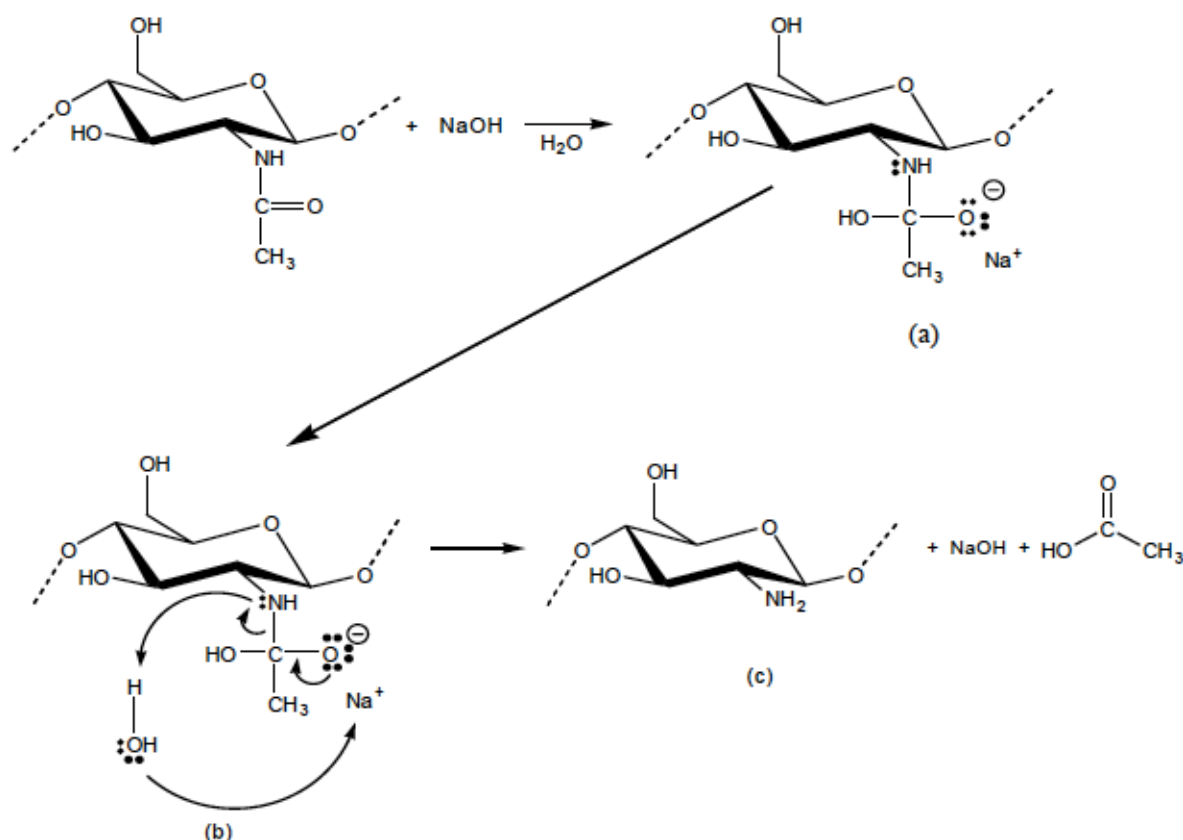
Fonte: Moura (2014)

Quando a quitina passa a ser quitosana, isto é, o grau de desacetilação passa a ser maior que 50%, a mesma torna-se solúvel em meio aquoso ácido. Quanto maior o grau de desacetilação maior a solubilidade em meio aquoso ácido, isto ocorre devido à protonação do grupo amino funcional fazendo com que esses grupos se repelem entre si, por meio da conversão para um polieletrólito em meio ácido (ALBERTO, 2016).

A conversão de quitina em quitosana pode ser feita por meio de uma reação química ou por reações enzimáticas, sendo o primeiro mais amplamente utilizado por ter um menor custo. A reação química da desacetilação alcalina consiste da quebra da ligação N-acetil presentes na quitina deixando a grupo amino reativo livre (MOURA, 2014). A Figura 5 apresenta o mecanismo de hidrólise alcalina da quitina.



**Figura 5** - Esquema do mecanismo de hidrólise alcalina da quitina.

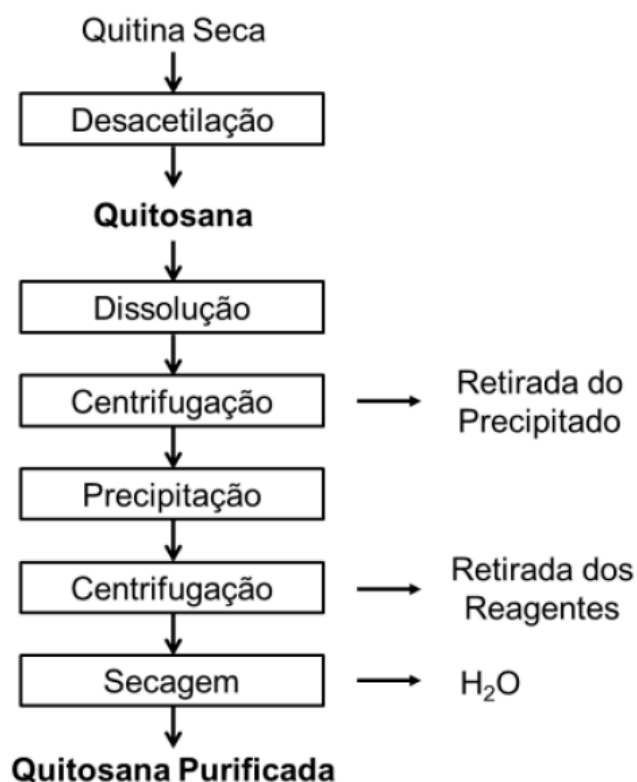


Fonte: Hennig (2009)

Mediante o mecanismo da reação de desacetilação, Figura, se observa a reação da molécula de quitina com  $NaOH$ . Trata-se de uma reação de hidrólise básica, em que a hidroxila que um forte nucleófilo, ataca inicialmente o átomo de carbono carbonílico da amida, como a reação ocorre em meio aquoso, o nitrogênio captura o íon  $H^+$  do meio, quebrando a ligação entre carbono e nitrogênio (b). Assim, forma-se a estrutura da quitosana, hidróxido de sódio e ácido acético (c) (SOLOMONS; FRYHLE, 2006). Durante a reação de desacetilação algumas das ligações N-acetil não são quebradas e não se pode prever as que são rompidas, sendo assim não se sabe quais foram os grupos desacetilados ao longo da cadeia. Porém, fatores da reação como a concentração alcalina, a relação entre quantidade de solução alcalina e quantidade de quitina, o tempo e a temperatura podem ajudar a controlar a velocidade de reação, assim como a distribuição das unidades desacetiladas e a massa molar (MOURA et al.,

2015). A Figura 6 apresenta o Fluxograma com as etapas de produção e purificação da quitosana.

**Figura 6** - Fluxograma representativo de obtenção da quitosana.



Fonte: Weska et al., (2007)

### 3.4.3 Caracterização da quitosana

#### 3.4.3.1. Massa molar média viscosimétrica (MM)

Entre as características mais importantes de um polímero, a massa molar é fundamental. A distribuição de massas molares e a estrutura do polímero condicionam muito de suas propriedades. As técnicas mais estudadas para a determinação da massa molar de um polímero são a viscosimetria, a osmometria, a dispersão de luz, a cromatografia de permeação gel e a espectrometria de massa em matriz com ionização

a laser. A técnica mais comumente utilizada para determinar a massa molar média de um polímero é a viscosimetria por ser um método simples e apresenta um baixo custo de equipamento (RINAUDO, 2006).

### 3.4.3.2. Grau de desacetilação (GD)

Na determinação do grau de desacetilação, as técnicas existentes são a análise elementar, titulação potenciométrica (TOLAIMATE et al., 2000), espectroscopia de ultravioleta (WU; ZIVANOVIC, 2008) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) (PILLAI; PAUL; SHARMA, 2009). O que vai determinar qual é a melhor técnica é o polímero e a sua solubilidade, o método de purificação e da disponibilidade de equipamento. Os métodos mais usuais na atualidade são espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR) e a titulação potenciométrica (REGE; GARMISE; BLOCK, 2003).

No método de titulação potenciométrica, a curva de titulação linear é obtida plotando um gráfico de  $f(x)$  em função do volume corresponde de solução de NaOH. Este volume de solução alcalina ao fim da titulação,  $V_e$ , é calculado extrapolando a curva de titulação linear em função do volume da solução de NaOH adicionado. O grau de desacetilação da amostra é calculado utilizando as Equações 3 e 4 (JIANG; CHEN; ZHONG, 2003).

$$GD (\%) = \frac{\emptyset}{\left[ \frac{(W - 161\emptyset)}{204} + \emptyset \right]} \cdot 100 \quad (3)$$

Sendo,

$$\emptyset = \frac{(M_A \cdot V_A - M_B \cdot V_B)}{1000} \quad (4)$$

Sendo,  $M_A$  a concentração de solução de HCl ( $\text{mol L}^{-1}$ ),  $V_A$  o volume de solução de HCl (mL),  $M_B$  a concentração de solução de NaOH ( $\text{mol L}^{-1}$ ),  $V_e$  o volume de solução de NaOH ao fim da titulação (mL),  $W$  a massa de quitosana (g), o valor 161 é a massa molar da quitosana e 204 a massa molar da quitina em KDa.

### 3.5 Filmes poliméricos de quitosana

Na formação dos filmes de quitosana, ocorre interações intra e intermoleculares que formam uma rede tridimensional semirrígida de ligações cruzadas da cadeia polimérica (THARANATHAN, 2003). Primeiramente se deve ter o biopolímero ou agente formador de filme (macromolécula), para que se obtenha uma matriz com força de coesão e tensão adequada, então um solvente adequado (água, etanol, água/etanol, ácido acético, entre outros), caso necessário um plastificante (glicerol, sorbitol, etc.) e um agente ajustador de pH (soluções alcalinas e ácidas) (DENAUI et al., 2009) são adicionados.

A escolha do método e dos componentes para formar o filme depende da destinação do mesmo. As técnicas para formar filmes biopoliméricos utilizam principalmente uma solução do polímero, solução filmogênica, para formar uma camada finamente distribuída. Entre as técnicas para a produção de filmes estão a *casting*, extrusão, termoformagem, injeção, sopro, entre outras (RHIM; SHELLHAMMER, 2005). A técnica *casting* é a mais comumente utilizada na atualidade, ela consiste na dissolução do biopolímero em solvente para a formação da solução formadora de filme, então esta solução é vertida em um suporte de área conhecida e deixada em repouso para evaporação do solvente (MOURA, 2014).

#### 3.5.1 Caracterização de filmes de quitosana

Para a avaliação das propriedades dos filmes biopoliméricos os métodos empregados são adaptações dos tradicionais aplicados aos materiais sintéticos. As propriedades dos filmes estão relacionadas com as interações entre as moléculas dos componentes que formam a matriz polimérica. Sendo que o uso de filmes para uma determinada aplicação vai depender de propriedades mecânicas, permeabilidade ao vapor de água, propriedades térmicas, ópticas e de superfície (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

### **3.5.2 Espessura**

A fim de conferir uniformidade ao filme, o controle da espessura é de fundamental importância. Esse controle garante adequada repetitividade das medidas das propriedades dos filmes, como mecânicas, barreira a gases e ao vapor de água (SOBRAL et al., 2005).

### **3.5.3 Propriedades Mecânicas**

As propriedades mecânicas dos filmes são consideradas de alta importância, pois elas influenciam diretamente em suas aplicações. A flexibilidade, o alongamento e a tensão de ruptura apropriados são importantes características físicas para que se determine o comportamento do filme em relação às influências mecânicas externas, permitindo identificar se o filme é adequado ou não para a utilização a que se destina (GONTARD, 1994).

As principais propriedades mecânicas dos filmes biopoliméricos são a resistência à tração e o alongamento na ruptura. A resistência à tração é a resistência oferecida pelo material no ponto da ruptura. O alongamento é a relação percentual entre o alongamento do corpo de prova no teste e seu comprimento inicial (VAN DE VELDE e KIEKENS 2002).

Os ensaios das principais propriedades mecânicas dos filmes biopoliméricos são a tensão de ruptura e o alongamento. Essas propriedades são avaliadas com a realização do teste de tração, no qual uma amostra será deformada até que ocorra o rompimento. A tensão de ruptura é a resistência máxima que o filme aguenta até o ponto ruptura. O alongamento por sua vez é o nível de maleabilidade do filme, ou seja, a capacidade do filme se deformar antes de se romper (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

---

### 4.1 Obtenção da quitina e síntese da quitosana

A matéria-prima utilizada para a obtenção da quitina e síntese da quitosana foram os rejeitos (cascas e cabeças) de camarão (*Penaeus brasiliensis*), provenientes da indústria pesqueira da cidade de Rio Grande/RS.

A quitina foi obtida em escala piloto de acordo com o procedimento de Moura et al., (2015). Primeiramente constituiu em um tratamento prévio dos rejeitos, os quais foram lavados com água corrente para a retirada do material mais grosseiro. Posteriormente, seguiram as etapas de desmineralização, realizada para reduzir o teor de cinzas do material, em que se utilizou uma solução de HCl (2,5 %) sob agitação por um período de 2 h, a desproteínização, com a finalidade de reduzir o teor de proteínas, em que uma solução (5 %) de NaOH foi adicionada ao material, por um período de 2 h, com agitação constante e a desodorização, a qual, consistiu em reduzir os pigmentos e o odor característico dos resíduos de camarão, utilizou-se uma solução de NaClO/água (0,36 %), sob agitação por um período de 3 h. Todas as etapas foram finalizadas com lavagens para neutralização do pH. A secagem do material foi feita em um secador de bandejas a 80°C até obter o teor de umidade comercial do material que é de 6 a 8% (em base úmida). No Laboratório de Tecnologia Industrial-EQA-FURG/Rio Grande/RS, a quitina obtida foi convertida em quitosana no grau de desacetilação (GD) de 85%.

### 4.2 Caracterização da quitosana

#### 4.2.1 Massa molar média viscosimétrica (MM)

A massa molar da quitosana foi determinada através do método viscosimétrico (viscosímetro capilar Cannon-Fenske, GMBH - D65719, Schott Gerate, Alemanha). Através da determinação da viscosidade reduzida utilizando a equação de Huggins, após esta foi convertida em massa molar por meio da equação de Mark-Houwink-Sakurada (Equação 5) (ZHANG; NEAU, 2001):

$$[\eta] = K (MM)^{\alpha} \quad (5)$$

Sendo  $\eta$  a viscosidade intrínseca ( $\text{mL g}^{-1}$ ),  $MM$  a massa molar (Da),  $K=1,81 \times 10^{-3} \text{ mL g}^{-1}$  e  $\alpha = 0,93$ .

#### 4.2.2 Grau de desacetilação (GD)

A determinação do grau de desacetilação da quitosana foi realizada pelo método de titulação potenciométrica linear, utilizando-se uma solução de NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como titulante. Esta análise foi feita dissolvendo 0,25 g de quitosana em 20 mL de solução de ácido clorídrico (HCl)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e avolumada até 100 mL com água destilada. O pH das soluções foi ajustado em aproximadamente 2,0 com solução padrão de NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , utilizando um pHmetro (MB10-Marte-Brasil) sob agitação constante à 600 rpm utilizando um agitador magnético (FISATOM 752A, Brasil), sendo considerado este, o ponto inicial da titulação. A titulação foi prosseguida até a solução de quitosana alcançar o pH de aproximadamente 6,0 (faixa de não protonação da quitosana).

Um valor de  $f(x)$  correspondente ao volume de NaOH utilizado foi calculado utilizando a Equação 6.

$$f(x) = \left( \frac{V_0 + V}{N_B} \right) \cdot ([H^+] - [OH^-]) \quad (6)$$

Sendo  $V_0$  o volume de solução de quitosana (mL),  $V$  o volume de NaOH utilizado na titulação (mL),  $N_B$  a concentração do NaOH ( $\text{mol L}^{-1}$ );  $[H^+]$  a concentração de  $H^+$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ); e  $[OH^-]$  a concentração de  $OH^-$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ).

A curva de titulação linear foi obtida plotando um gráfico de  $f(x)$  em função do volume corresponde de NaOH. E o grau de desacetilação foi obtido mediante o emprego das equações 3 e 4.

### **4.3 Obtenção do filme polimérico de quitosana**

Os filmes foram produzidos utilizando a técnica *casting* de acordo com trabalhos anteriores (CADAVAL JR., 2014; DOTTO et al., 2013). Em que foi utilizado 1,6 g de quitosana dissolvida em solução de ácido acético 0,1 mol L<sup>-1</sup>, sob agitação constante de 300 rpm a uma temperatura de 25 ± 1°C durante 24 h. Após, 50 mL da solução formadora de filme foi vertida em placa de petri de área conhecida e, levada a estufa com circulação forçada de ar, a 40°C durante 24 h, para evaporação do solvente. Após, os filmes foram removidos das placas e levados ao dessecador por 48 h antes da caracterização e dos experimentos de adsorção.

#### **4.3.1 Caracterização do filme de quitosana**

##### **4.3.1.1 Propriedades mecânicas**

Os filmes de quitosana foram caracterizados através de ensaios mecânicos de tensão de ruptura e alongamento, sendo determinados utilizando um texturômetro (Stable Micro Systems, TA-XT-2i, Reino Unido) com uma carga de 50N e velocidade de alongação de 2 mm s<sup>-1</sup>.

##### **4.3.1.2 Espessura dos filmes**

Já a espessura dos filmes foi mensurada utilizando um micrômetro digital (Insize, IP54, Brasil) com resolução de 0,0010 mm.

### **4.4 Experimentos de adsorção**

A capacidade de adsorção e a remoção percentual foram investigadas usando sistemas modelo, preparados a partir de alumínio metálico grau analítico e ferro



metálico (marca Vetec) grau analítico mediante ataque ácido e solubilização com água destilada, utilizando vidrarias classe A, devidamente descontaminadas com ácido nítrico 1:1. Os ajustes de pH foram feitos com soluções tampão preparadas no laboratório a partir de soluções aquosas de sais (ácido cítrico/citrato de sódio) grau para análise (p.a.), marca Vetec, em água destilada. Também foi realizado o ensaio de adsorção em efluente real de um lavador de gases de uma indústria de produção de sulfato de alumínio a partir da bauxita, tendo o efluente aquoso predominantemente íons Fe(III) e Al(III) em função das composições típicas das bauxitas (40–60%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 12–30%  $\text{H}_2\text{O}$  combinada; 1–15%  $\text{SiO}_2$  livre e combinado; 1–30%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 3–4%  $\text{TiO}_2$ ; 0.05–0.2% outros elementos e óxidos).

Nos experimentos as amostras foram agitadas, utilizando uma mesa agitadora (Nova ética, 109–1TCM, Brasil) a 100 rpm e 298 °K durante 1 h ( mediante ensaios preliminares é o tempo necessário para garantir o estabelecimento do equilíbrio). Todos os ensaios foram realizados em réplica (n=3).

#### **4.4.1 Metodologia de Superfície de Resposta**

No presente trabalho, a fim de otimizar a adsorção dos íons alumínio e ferro (III) em diferentes sistemas utilizando filme de quitosana como adsorvente, foi empregado um delineamento experimental fatorial completo  $3^2$  (BUTTON, 2005). Os fatores estudados foram a concentração de filme de quitosana (CF), de 100 a 300  $\text{mg L}^{-1}$ , e o pH de adsorção, de 3 a 6. Os volumes de solução foram de 100mL e as concentrações de íons foram 50  $\text{mg L}^{-1}$  e 200  $\text{mg L}^{-1}$  para os íons Fe(III) e Al respectivamente. Estas concentrações foram definidas por serem concentrações semelhantes ao efluente real que apresentou 55  $\text{mg L}^{-1}$  (Fe(III)) e 241  $\text{mg L}^{-1}$  (Al(III)). Os fatores e níveis são apresentados na Tabela 2. As respostas foram a remoção percentual (R (%)) e a capacidade de adsorção no equilíbrio ( $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ )) dos íons estudados.

**Tabela 2** - Matriz do delineamento experimental na adsorção dos íons alumínio e ferro (III) em diferentes sistemas.

Exp (nº)	CF (mg L <sup>-1</sup> )*	pH*
1	-1 (1)	-1 (3)
2	0 (2)	-1 (3)
3	+1 (3)	-1 (3)
4	-1 (1)	0 (4,5)
5	0 (2)	0 (4,5)
6	+1 (3)	0 (4,5)
7	-1 (1)	+1 (6)
8	0 (2)	+1 (6)
9	+1 (3)	+1 (6)

\*valores codificados (valores reais)

A partir de análise de regressão não linear, foi obtido o modelo estatístico, considerando os efeitos e suas interações, para as respostas remoção percentual e capacidade de adsorção, o qual é mostrado na Equação 7.

$$Y = a + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i=1}^n b_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n b_{ij} x_i x_j \quad (7)$$

Sendo Y a resposta predita (%R ou q<sub>e</sub>), a é o coeficiente constante, b<sub>i</sub> são os coeficientes lineares, b<sub>ij</sub> são os coeficientes das interações ij, b<sub>ii</sub> são os coeficientes quadráticos, e x<sub>i</sub> e x<sub>j</sub> são os valores codificados das variáveis.

Os modelos obtidos foram verificados por análise de variância fatores ao nível de significância de 95% (p < 0,05). A proporção de variância explicada foi mensurada

pelo coeficiente de determinação ( $R^2$ ). Os resultados foram tratados estatisticamente utilizando o *software Statistic 7.0* (StatSoft, EUA).

#### **4.4.2 Determinação de metais**

Após os experimentos, foram removidos os filmes amostras utilizando um simples gradeamento e na solução remanescente foram analisados os íons Fe(III) e Al(III). Para a determinação de Al foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica (modelo ContrAA 700, marca Analytik Jena, Alemanha). O equipamento foi operado com tubos de grafite e lâmpada de arco curto de xenônio, a qual permite a emissão de radiação dentro da faixa espectral de 185 e 900 nm. Sendo os experimentos realizados a 394,4 nm. Já para a determinação de Fe foi utilizado um espectrofotômetro UV/VIS (modelo UV-2550, marca Shimadzu), segundo a norma NBR 13934:1997 num comprimento de onda de 510nm, utilizando como complexante a orto-fenantrolina, cubetas de quartzo com capacidade de 4mL e caminho ótico de 1cm.

#### **4.5 Análises das interações dos filmes com os íons Fe(III) e Al(III)**

Após os experimentos de adsorção foram realizados ensaios de caracterização para avaliar as interações dos íons metálicos com o biopolímero. Foram realizadas as seguintes análises:

##### **4.5.1 Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)**

Para identificar os grupamentos funcionais presentes nos filmes de quitosana, foi utilizada análise de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). As amostras foram submetidas à determinação espectroscópica na região do infravermelho ( $450\text{-}4500\text{ cm}^{-1}$ ) (Prestige 21, 210045, Japão) usando a técnica de refletância atenuada total (MUZZARELLI et al., 2004).

#### **4.5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

As morfologias dos filmes foram verificada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um microscópio eletrônico (JEOL, JSM 6060, JAPÃO) (LI; REVOL; MARCHESSAULT, 1997). As amostras foram metalizadas com carbono. Foram utilizadas acelerações de voltagem de 5 e 10 kV e faixa de magnificação variando de 30 a 100.000 vezes.

#### **4.5.3 Espectroscopia eletrônica de varredura (EDS)**

A análise de composição elementar da superfície dos filmes de quitosana antes e após a adsorção foram realizadas através da técnica semi-quantitativa de EDS. A amostra foi metalizada a vácuo, utilizando ouro, e colocada em um microscópio eletrônico acoplado com a análise de EDS (Joel, JSM 5800, Japão). Foi utilizada a aceleração de voltagem de 12,0 kV, com faixa de magnificação variando entre 150 em 10.000 vezes.

#### **4.5.4 análise térmica termogravimétrica (TGA)**

A característica de degradação térmica do filme de quitosana ante e após a adsorção, foi determinada mediante a análise térmica de TGA utilizando um calorímetro (Shimadzu, DSC-60, Japão). Foram utilizadas amostras com massa de 3,0 a 5,0 mg, colocadas em recipientes do tipo panela de alumínio, e como referência foi utilizado um recipiente vazio. As amostras foram analisadas em atmosfera de N<sub>2</sub> com vazão de gás de 50 mL min<sup>-1</sup>, em intervalo de temperatura de 25 °C a 500 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>.

#### **4.5.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)**

As características térmicas dos filmes foram determinadas por análises térmicas de DSC utilizando um calorímetro (Shimadzu, DSC-60, Japão). As amostras dos filmes em massa de 3,0 mg foram alocadas em recipientes tipo panelas de alumínio hermeticamente fechadas, e como referência foi utilizado um recipiente vazio. As amostras são analisadas em atmosfera de N<sub>2</sub> com vazão de gás de 50 mL min<sup>-1</sup>, em intervalo de temperatura de 25 °C a 200 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>.

#### **4.5.6 Difração de raios X (DRX)**

Os difratogramas de raios-X (DRX) das amostras deste trabalho foram registrados a partir de amostras de filme puro e pós adsorção de íons Al(III) e Fe(III) dos sistemas modelo e, posteriormente dos filmes após adsorção em efluente real, todos em temperatura ambiente. Foi utilizado um difratômetro de raios-X (Bruker, D2 Phaser, Alemanha). O ângulo de difração variou de 5° a 75° em intervalos de 0,05 nm (KUMIRSKA et al., 2010).

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

---

### **5.1 Caracterização da quitosana**

Após as etapas de desacetilação da quitina e purificação, a quitosana apresentou as seguintes características.

#### **5.1.1 Massa molar viscosidade media (MM)**

A partir da viscosidade intrínseca a Massa molar media foi de  $150 \pm 6$  kDa. O valor do grau de desacetilação e da massa molar obtido neste trabalho foi semelhante ao obtido no estudo cinético da reação de desacetilação realizado por Moura et al. (2011).

#### **5.1.2 Grau de desacetilação**

Mediante a titulação potenciométrica o grau de desacetilação determinado foi de  $85,0 \pm 0,8$  %, semelhante a resultados encontrados por Moura et al. (2015).

### **5.2 Caracterização do filme polimérico de quitosana**

#### **5.2.1 Propriedades mecânicas**

A partir dos testes mecânicos verificou-se que os filmes apresentaram valores de tensão de ruptura de  $28,2 \pm 1,3$  MPa e alongamento de  $63,0 \pm 1,2\%$ , estes resultados são semelhantes aos encontrados por Dotto et al. (2013).

#### **5.2.2 Espessura dos filmes**

A espessura média do filme de quitosana não mostrou diferença significativa ao nível de 95% ( $p \leq 0,05$ ), apresentando valores médios de  $59,0 \pm 3,5$   $\mu\text{m}$  em todas as amostras, estes resultados são semelhantes aos encontrados por Dotto et al. (2013).

### 5.3 Experimentos de adsorção

Os resultados do delineamento experimental fatorial para a resposta de capacidade de adsorção de Fe(III) e Al(III) sistemas modelos, Fe(III) e Al(III) sistemas binários, Fe(III) e Al(III) no efluente real, são apresentados na sequência respectivamente, onde estão demonstradas as interações lineares e quadráticas entre os fatores em estudo.

A fim de verificar a significância dos fatores de estudo (concentração de filme de quitosana (CF) e pH) sobre as respostas foram realizadas as análises de variâncias, as mesmas estão no Apêndice A . Para visualizar como os parâmetros de reação afetaram as respostas, foi utilizado o gráfico de Pareto onde se pode observar de forma mais clara o efeito dos fatores de estudo nas respostas, pois a linha vertical apresentada nas Figuras representa o nível de 95% de significância ( $p < 0,05$ ).

Através do delineamento experimental fatorial utilizado, foram gerados modelos estatísticos para descrever a adsorção dos íons por filme de quitosana quanto às respostas capacidade de adsorção e remoção percentual no equilíbrio. As Tabelas se encontram no Apêndice A e, apresentam as análises de variância dos modelos gerados, utilizando os efeitos significativos.

Depois mediante o teste F de Fisher se verificou se o modelo gerado para as resposta capacidade de adsorção no equilíbrio foi adequado para prever a resposta considerando que um modelo estatístico é preditivo quando os valores de F calculado ( $F_{calc}$ ) forem maiores que os valores de F tabelado ( $F_{tab}$ ) no mínimo três vezes (KHURI; CORNELL, 1996).

O equacionamento do modelo estatístico apresenta a resposta capacidade de adsorção no equilíbrio em função do pH (forma codificada:  $x$ ) e da concentração de filme (forma codificada:  $y$ ), respectivamente. A partir do equacionamento foram geradas as superfícies de resposta. No Apêndice A se verifica o equacionamento do modelo estatístico para a resposta remoção percentual, assim como a superfície de resposta gerada.

### 5.3.1 Resultados dos delineamentos experimentais fatoriais para a adsorção de Fe(III) e Al(III) em sistemas modelo

A Tabela 3 apresenta os resultados de capacidade de adsorção no equilíbrio ( $q_e$  (mg g<sup>-1</sup>)) para a adsorção de íons Fe(III) e Al(III) em sistemas modelo, segundo o delineamento experimental fatorial 3<sup>2</sup> utilizado.

**Tabela 3:** Resultados da adsorção de íons Fe(III) e Al(III) em sistemas modelo de acordo com a matriz do delineamento experimental.

Exp (nº)	CF (mg L <sup>-1</sup> )*	pH*	Fe(III) - $q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )**	Al(III) - $q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )**
1	-1 (100)	-1 (3)	129,30 ± 0,58	516,60 ± 0,55
2	0 (200)	-1 (3)	73,90 ± 0,37	311,65 ± 0,50
3	+1 (300)	-1 (3)	50,43 ± 0,80	258,57 ± 0,37
4	-1 (100)	0 (4,5)	140,20 ± 0,65	665,50 ± 0,80
5	0 (200)	0 (4,5)	106,25 ± 0,34	409,90 ± 0,49
6	+1 (300)	0 (4,5)	55,07 ± 0,46	304,87 ± 0,60
7	-1 (100)	+1 (6)	124,00 ± 1,01	403,60 ± 0,53
8	0 (200)	+1 (6)	56,50 ± 0,50	227,95 ± 0,28
9	+1 (300)	+1 (6)	44,33 ± 0,32	160,77 ± 0,80

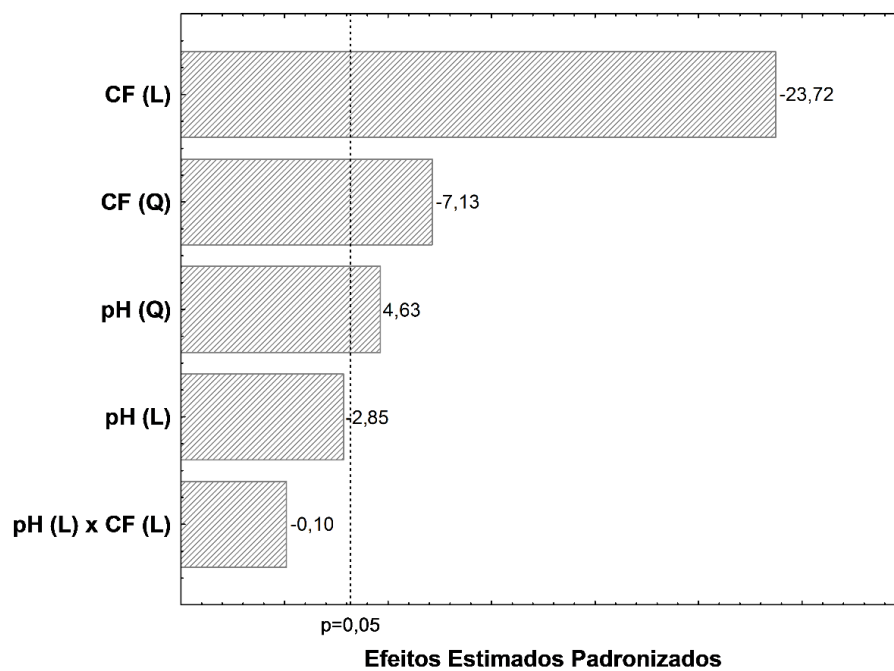
\*valores codificados (valores reais)

\*valor médio ± desvio padrão (n=3)

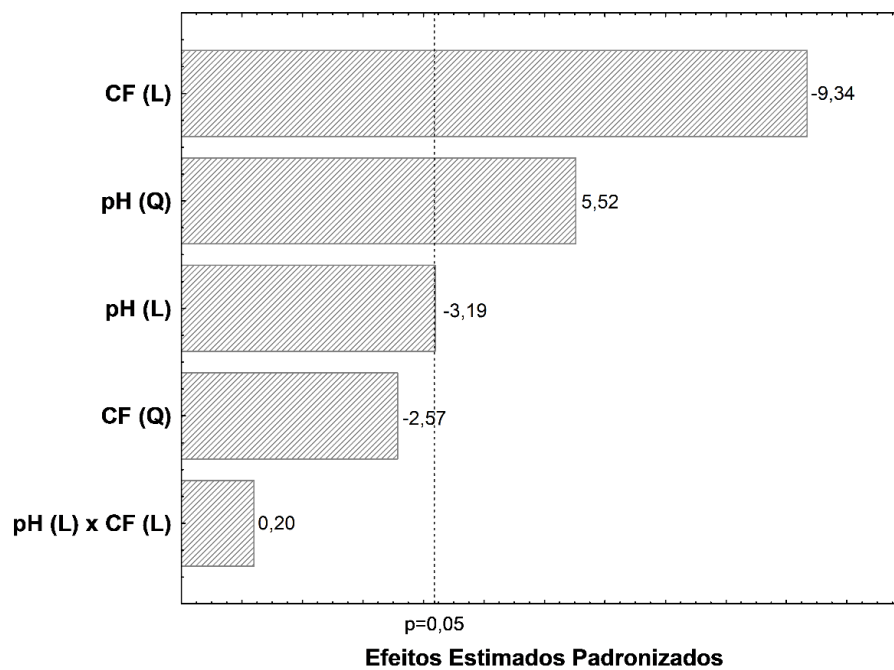
Os gráficos de Pareto para a capacidade de adsorção no equilíbrio de Fe(III) e Al(III) em sistema modelo podem ser observados nas Figura 7 e 8, respectivamente.



**Figura 7** - Gráfico de Pareto para a capacidade de adsorção no equilíbrio de Fe(III) em sistema modelo.



**Figura 8** - Gráfico de Pareto para a capacidade de adsorção no equilíbrio de Al(III) em sistema modelo.



Os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) dos modelos obtidos para a capacidade de adsorção no equilíbrio foi de 0,98 e 0,86, para Fe(III) e Al(III), respectivamente.

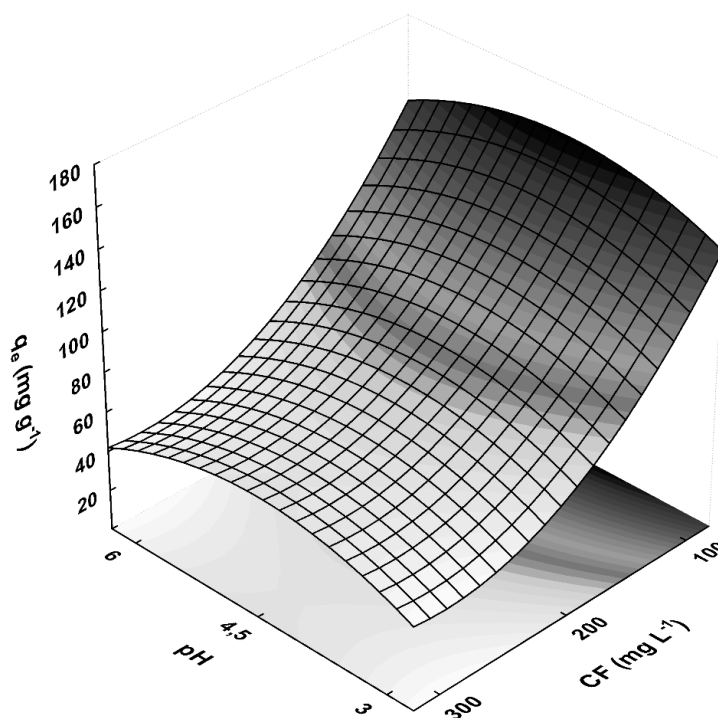
As Equações 7 e 8 apresentam os modelos estatísticos que representam a dependência da capacidade de adsorção no equilíbrio de Fe(III) e Al(III) em sistemas modelo em função do pH (forma codificada:  $x$ ) e da concentração de filme (forma codificada:  $y$ ), respectivamente.

$$q_e = 79,40 - 513,53x^2 - 39,98y + 20,80y^2 \quad (8)$$

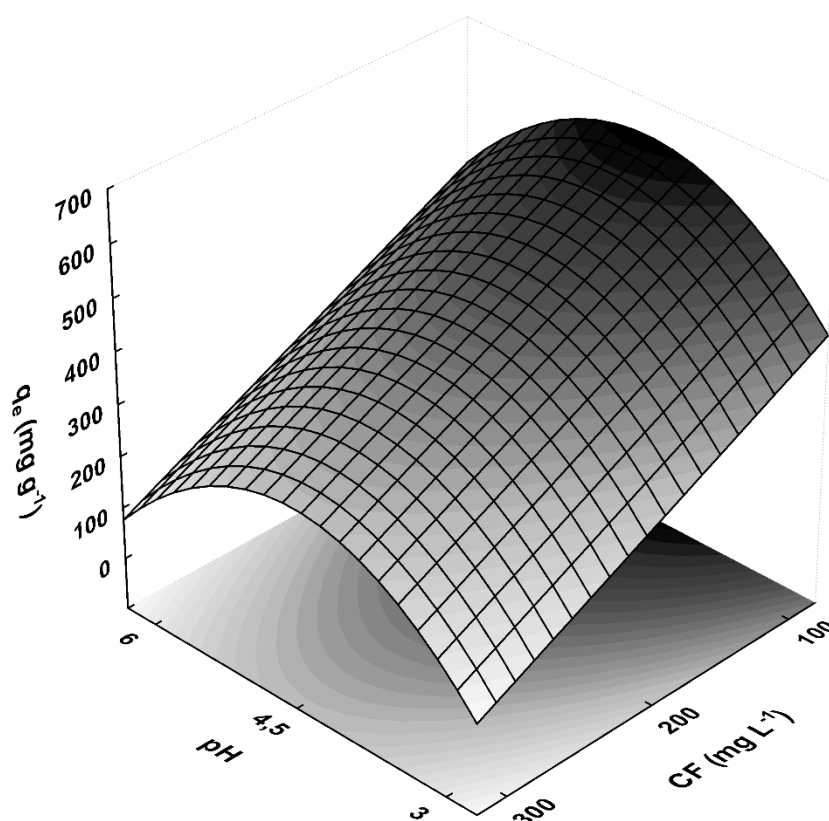
$$q_e = 460,43 - 146,90x^2 - 143,58y \quad (9)$$

A partir dos modelos apresentados pelas Equação 8 e Equação 9, foram geradas as superfícies de resposta para a capacidade de adsorção no equilíbrio de Fe(III) e Al(III) em sistemas modelo apresentadas pelas Figuras 9 e 10.

**Figura 9** - Superfície de resposta para a capacidade de adsorção no equilíbrio de Fe(III) sistema modelo.



**Figura 10** - Superfície de resposta para a capacidade de adsorção no equilíbrio de Al(III) em sistema modelo.



Através da variação dos delineamentos experimentais realizados foi possível observar que a capacidade de adsorção em ambos os experimentos foi inversamente proporcional a concentração de filme e apresentou seus maiores valores em pH 4,5 e concentração de quitosana de  $100 \text{ mg L}^{-1}$ . Sendo as capacidade de adsorção de  $140,20 \text{ mg g}^{-1}$  para o Fe(III) e de  $665,50 \text{ mg g}^{-1}$  para o Al(III)

O valor de pH 4,5 em que ocorreu a adsorção máxima é semelhante a valores encontrados na literatura, sendo de pH 4,0 nos estudos de Al-Muhtaseb et al. (2008) e pH 6 para Badawi et al. (2017) para o íon Al(III). Já para o íon Fe(III) encontramos

valores intermediários de pH de 3 a 6 nos estudos de Hernández et al. (2008) e pH 4 para Hennig et al. (2015).

Sendo os íons Fe(III) e Al(III) hidrolisáveis a partir do pH3, segundo suas especiações (Figuras 1 e 2) e dependendo da faixa de concentração do adsorbato deveremos levar em consideração quando supor qual a espécie e mecanismo estará associado a adsorção, assim como ao resultado.

### 5.3.2 Resultados dos delineamentos experimentais fatoriais para a adsorção de íons Fe(III) e Al(III) em sistemas binário

A Tabela 4 apresenta os resultados de capacidade de adsorção no equilíbrio ( $q_e$  (mg g<sup>-1</sup>)) para a adsorção de íons Fe(III) e Al(III) em sistemas binário, segundo o delineamento experimental fatorial 3<sup>2</sup> utilizado.

**Tabela 4:** Resultados da adsorção de íons Fe(III) e Al(III) em sistemas binário de acordo com a matriz do delineamento experimental.

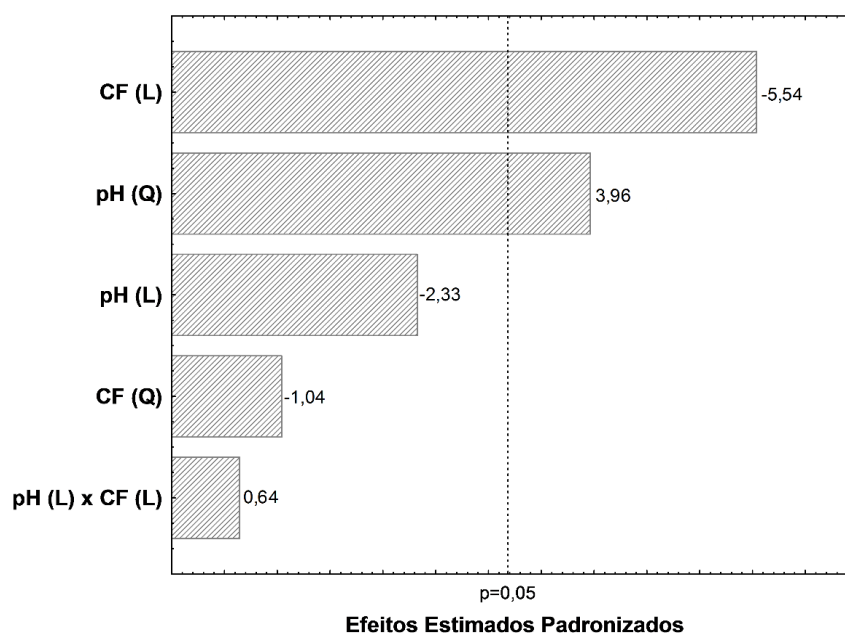
Exp (nº)	CF (mg L <sup>-1</sup> )*	pH*	Fe(III) - $q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )**	Al(III) - $q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )**
1	-1 (100)	-1 (3)	101,00 ± 0,50	418,00 ± 0,75
2	0 (200)	-1 (3)	64,00 ± 0,36	284,80 ± 0,50
3	+1 (300)	-1 (3)	46,60 ± 0,40	208,53 ± 0,44
4	-1 (100)	0 (4,5)	132,30 ± 0,54	621,20 ± 0,93
5	0 (200)	0 (4,5)	88,95 ± 0,48	351,55 ± 0,38
6	+1 (300)	0 (4,5)	55,07 ± 0,42	256,30 ± 0,60
7	-1 (100)	+1 (6)	68,00 ± 0,53	512,30 ± 0,83
8	0 (200)	+1 (6)	38,80 ± 0,40	299,95 ± 0,67
9	+1 (300)	+1 (6)	30,40 ± 0,37	220,30 ± 0,80

\*valores codificados (valores reais)

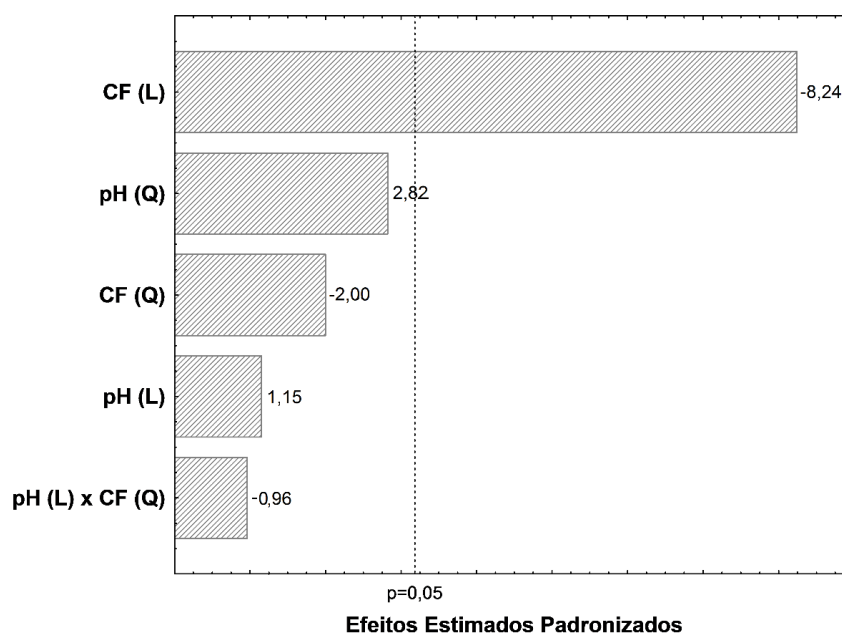
\*valor médio ± desvio padrão (n=3)

Os gráficos de Pareto para a capacidade de adsorção no equilíbrio de Fe(III) e Al(III) em sistema modelo podem ser observados nas Figura 11 e 12, respectivamente.

**Figura 11** - Gráfico de Pareto para a capacidade de adsorção no equilíbrio de Fe(III) em sistema binário.



**Figura 12** - Gráfico de Pareto para a capacidade de adsorção no equilíbrio de Al(III) em sistema binário.



Os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) dos modelos obtidos para a capacidade de adsorção no equilíbrio foi de 0,92 e 0,80 para Fe(III) e Al(III), respectivamente.

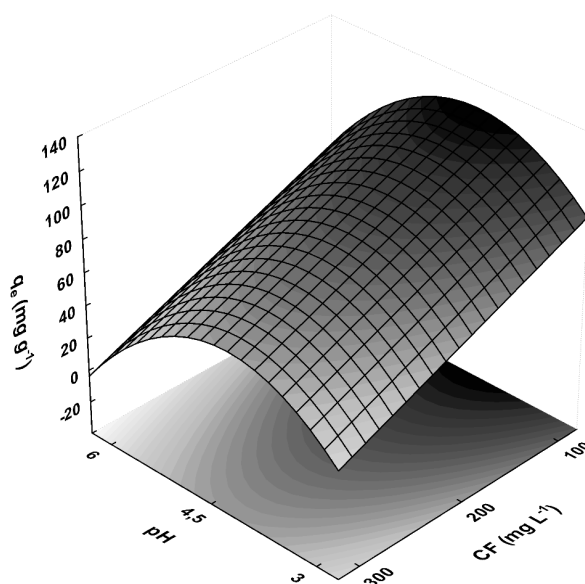
As Equações 9 e 10 apresentam os modelos estatísticos que representam a dependência da capacidade de adsorção no equilíbrio de Fe(III) e Al(III) em sistemas modelo em função do pH (forma codificada: x) e da concentração de filme (forma codificada: y), respectivamente.

$$q_e = 91,28 - 12,40x - 33,15x^2 - 26,95y \quad (10)$$

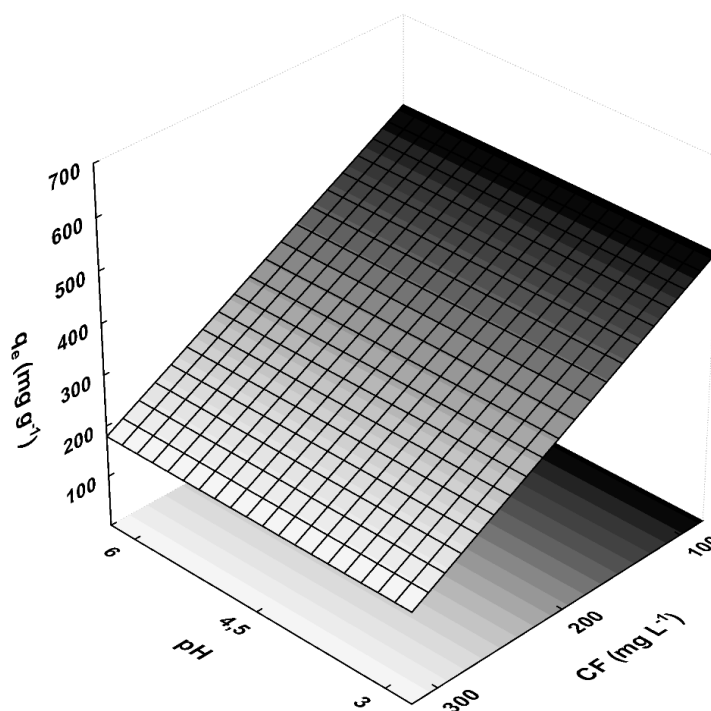
$$q_e = 352,55 - 144,39y \quad (11)$$

A partir dos modelos apresentados pelas Equação 10 e Equação 11, foram geradas as superfícies de resposta para a capacidade de adsorção no equilíbrio de Fe(III) e Al(III) em sistemas modelo apresentadas pelas Figuras 13 e 14.

**Figura 13** - Superfície de resposta para a capacidade de adsorção no equilíbrio de Fe(III) em sistema binário.



**Figura 14** - Superfície de resposta para a capacidade de adsorção no equilíbrio de Al(III) em sistema binário.



Mediante a variação dos delineamentos experimentais realizados foi possível observar que a capacidade de adsorção em ambos os experimentos foi inversamente proporcional a concentração de filme e apresentou seus maiores valores em pH 4,5 e concentração de quitosana de 100 mg L<sup>-1</sup>. Sendo as capacidade de adsorção de 132,30 mg g<sup>-1</sup> para o Fe(III) e de 621,20 mg g<sup>-1</sup> para o Al(III).

Conforme mencionado nos resultados anteriores o valor de pH 4,5 em que ocorreu a adsorção máxima é semelhante a valores encontrados na literatura, tanto para o Fe(III), quanto o Al(III).

Salientando que os íons Fe(III) e Al(III) são hidrolisáveis a partir do pH3, segundo suas especiações (Figuras 1 e 2) e dependendo da faixa de concentração do adsorbato deveremos levar em consideração quando supor qual a espécie e mecanismo estará associado a adsorção, assim como ao resultado final. No caso do

sistema binário em particular podemos ter metal ligado ao metal complexado a quitosana, conforme demonstrado em alguns estudos que propõem que o complexo Fe(III)-quitosana potencializa a adsorção de íons metálicos (GANG, 2010); (ZIMMERMANN, 2010) assim como de ânions (FAGUNDES, 2001). Nestes estudos o íon a ser adsorvido atua como ligante ao Fe(III) complexado na quitosana., o que pode justificar o fato de, em pH 6, a remoção de alumínio no sistema binário ter sido, por volta de 25% maior que no sistema modelo.

### 5.3.3 Resultados dos delineamentos experimentais fatoriais para a adsorção de íons Fe(III) e Al(III) em efluente real

Os valores das capacidades de adsorção no equilíbrio ( $q_e$  (mg g<sup>-1</sup>)) de Fe(III) e Al(III) em efluente real, de acordo com o delineamento experimental utilizado, são apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5:** Resultados da adsorção de íons Fe(III) e Al(III) em efluente real de acordo com a matriz do delineamento experimental.

Exp (nº)	CF (mg L <sup>-1</sup> )*	pH*	Fe(III) - $q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )**	Al(III) - $q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )**
1	-1 (100)	-1 (3)	65,40 ± 0,40	418,00 ± 0,75
2	0 (200)	-1 (3)	39,80 ± 0,25	284,80 ± 0,50
3	+1 (300)	-1 (3)	28,17 ± 0,20	208,53 ± 0,44
4	-1 (100)	0 (4,5)	66,30 ± 0,53	621,20 ± 0,93
5	0 (200)	0 (4,5)	38,00 ± 0,32	351,55 ± 0,38
6	+1 (300)	0 (4,5)	30,13 ± 0,44	256,30 ± 0,60
7	-1 (100)	+1 (6)	59,30 ± 0,64	512,30 ± 0,83
8	0 (200)	+1 (6)	37,95 ± 0,22	299,95 ± 0,67
9	+1 (300)	+1 (6)	26,83 ± 0,67	220,30 ± 0,80

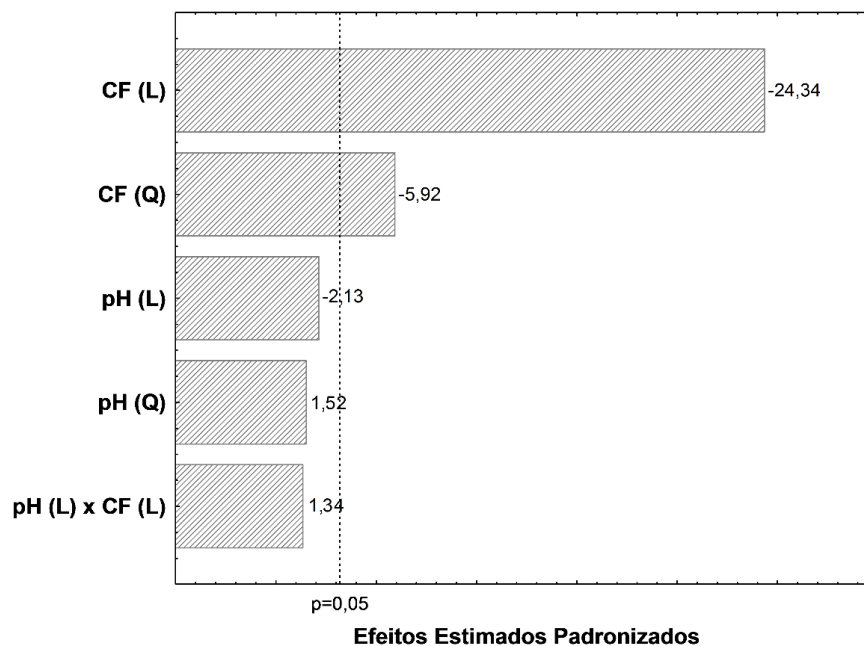
\*valores codificados (valores reais)

\*\*valor médio ± desvio padrão (n=3)

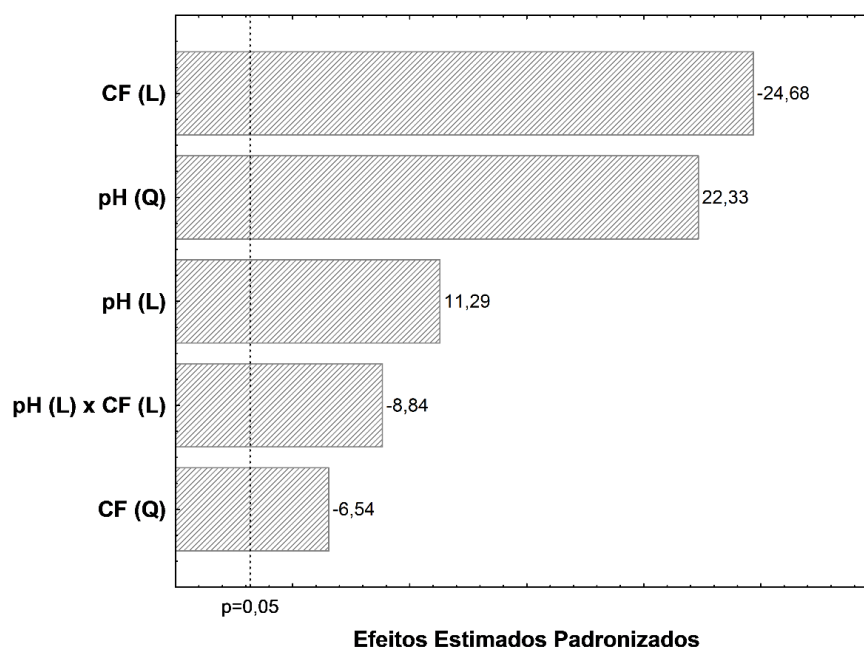


Os gráficos de Pareto para a capacidade de adsorção no equilíbrio de Fe(III) e Al(III) em sistema modelo podem ser observados nas Figura 15 e 16, respectivamente.

**Figura 15** - Gráfico de Pareto para a capacidade de adsorção no equilíbrio de Fe(III) em efluente real.



**Figura 16** - Gráfico de Pareto para a capacidade de adsorção no equilíbrio de Al(III) em efluente real.



Os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) dos modelos obtidos para a capacidade de adsorção no equilíbrio foi de 0,98 e 0,99 para Fe(III) e Al(III), respectivamente.

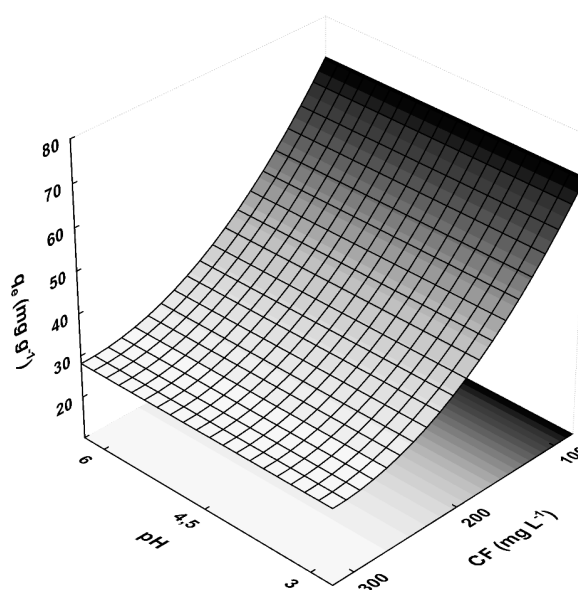
As Equações 11 e 12 apresentam os modelos estatísticos que representam a dependência da capacidade de adsorção no equilíbrio de Fe(III) e Al(III) em sistemas modelo em função do pH (forma codificada: x) e da concentração de filme (forma codificada: y), respectivamente.

$$q_e = 38,58 - 17,64y + 7,44y^2 \quad (12)$$

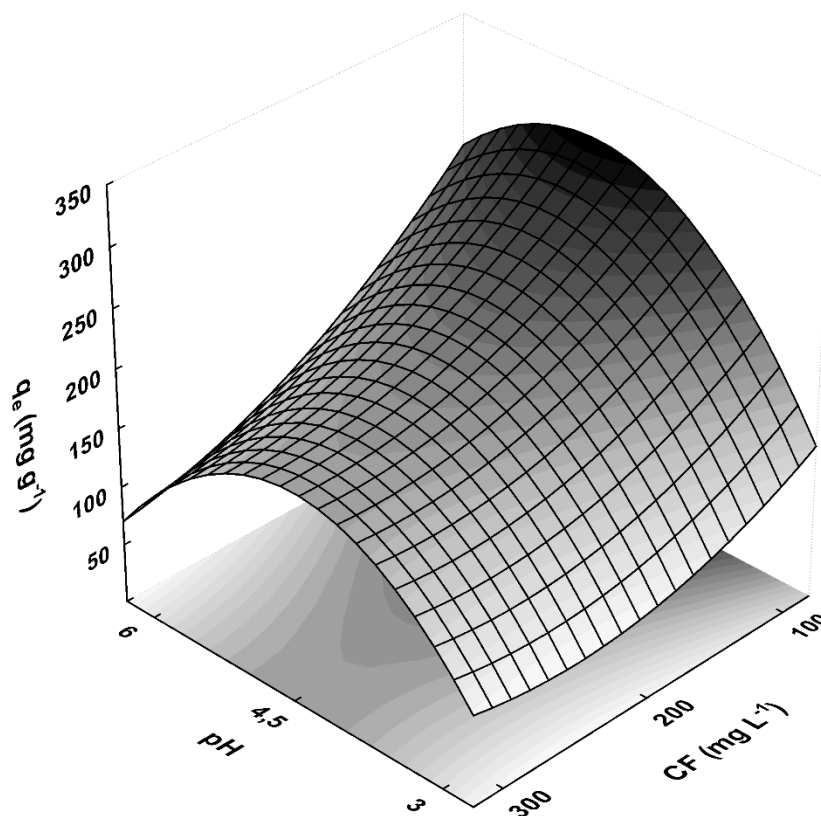
$$q_e = 203,44 + 21,20x - 72,59x^2 - 46,32y + 21,27y^2 - 20,32xy \quad (13)$$

A partir dos modelos apresentados pelas Equação 12 e Equação 13, foram geradas as superfícies de resposta para a capacidade de adsorção no equilíbrio de Fe(III) e Al(III) em sistemas modelo apresentadas pelas Figuras 17 e 18.

**Figura 17** - Superfície de resposta para a capacidade de adsorção no equilíbrio de Fe(III) em efluente real.



**Figura 18** - Superfície de resposta para a capacidade de adsorção no equilíbrio de Al(III) em efluente real.



Através da variação dos delineamentos experimentais realizados foi possível observar que a capacidade de adsorção em todos os experimentos foi inversamente proporcional a concentração de filme e apresentou seus maiores valores em pH 4,5 e concentração de quitosana de 100 mg L<sup>-1</sup>. De uma forma geral se observou que a presença de um outro íon reduziu a capacidade de adsorção. Esta redução foi menos pronunciada quando comparados os resultados do sistema modelo e do sistema binário. Entretanto quando comparadas as capacidades de adsorção do sistema modelo e do efluente real se constatou uma redução nos valores de capacidade bem mais acentuada. Este comportamento pode ser atribuído a competitividade dos íons presentes na matriz, pelos sítios ativos do adsorvente, tendo em vista que além de

Fe(III) e Al(III) o efluente real apresenta diversos outros íons provenientes da lavagem dos gases gerados no beneficiamento da bauxita.

A capacidade de adsorção do Fe(III) em sistema modelo, na condição mais adequada do delineamento foi de  $140,2 \text{ mg g}^{-1}$ , já para os experimentos realizados em sistema binário, na mesma condição foi de  $132,3 \text{ mg g}^{-1}$ . Já para o experimento realizado no efluente real a capacidade de adsorção de Fe(III) foi reduzida para  $66,30 \text{ mg g}^{-1}$  (uma redução de 53% em relação ao sistema modelo). Para o Al o comportamento foi análogo, apresentando uma redução da capacidade de adsorção de  $665,5 \text{ mg g}^{-1}$  para  $621,2 \text{ mg g}^{-1}$  quando comparados os sistemas modelo e binário na condição mais adequada do delineamento. Contudo quando a operação foi realizada utilizando efluente real a capacidade de adsorção foi reduzida para  $275,7 \text{ mg g}^{-1}$  (uma redução de 58% em relação ao sistema modelo) na mesma condição operacional.

## **5.4 Análise das interações dos filmes de quitosana com íons metálicos**

### **5.4.1 Análise de infravermelho dos filmes de quitosana puro e após a adsorção de Fe (III) e de Al(III).**

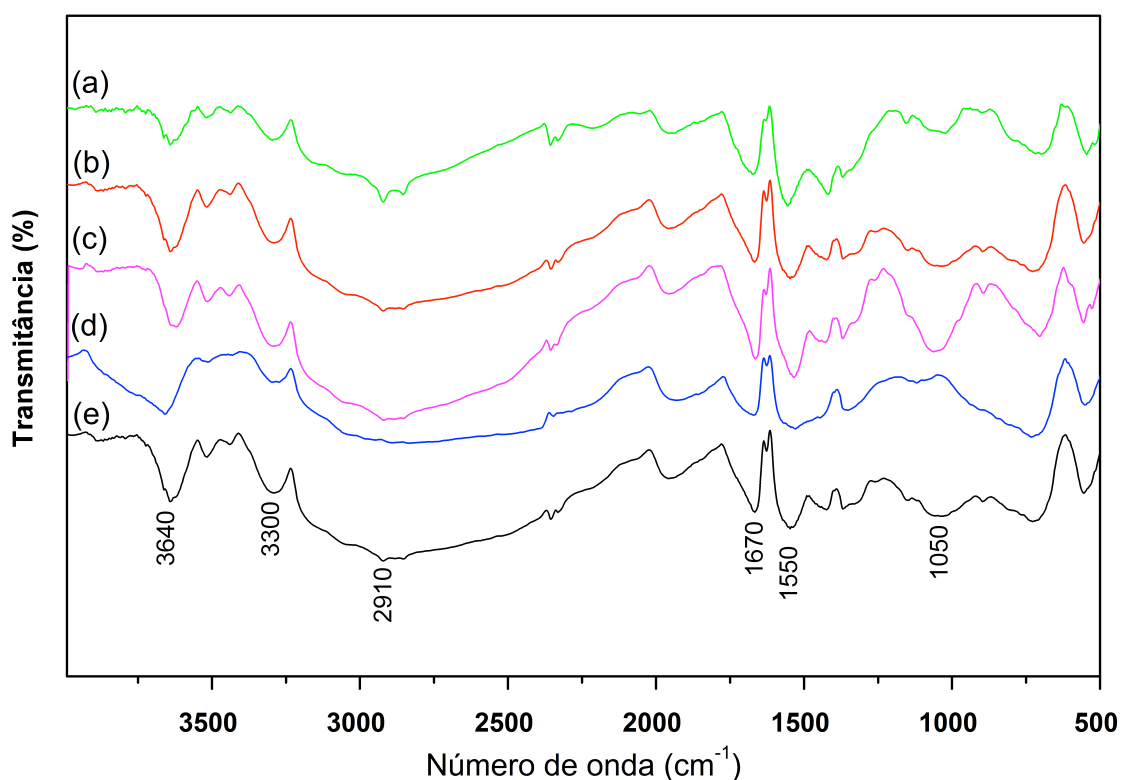
As análises de infravermelho apresentadas na Figura 19 em que: (a) filme de quitosana puro, (b) Filme de quitosana com íons Fe(III) sistema modelo, (c) filme de quitosana com íons Al(III) sistema modelo, (d) filme com íons Fe(III)/Al(III) sistema binário e (e) filme com efluente real, mostraram que todos os filmes de quitosana, mantiveram seus grupamentos funcionais característicos da molécula do biopolímero. Os dados espectrais demonstram que entre  $3640$  e  $3300 \text{ cm}^{-1}$  (de forte intensidade) estão às bandas relativas aos estiramentos das ligações N-H e O-H respectivamente. Na região de  $2900 \text{ cm}^{-1}$  é possível observar estirados relativos ao grupamento C-H.

Na região de  $1670 \text{ cm}^{-1}$  foram identificados os estiramentos axiais referentes a carbonila C=O presentes nos sítios não desacetilados. Já na região de  $1550 \text{ cm}^{-1}$  (de forte intensidade (a) e média intensidade (b)) foram identificados os estiramentos C-N

relativos às ligações existentes na amida. Em  $1360\text{ cm}^{-1}$  foi observado à deformação angular das ligações C-O-H juntamente com a H-C-H (de média intensidade). Já a  $1050\text{ cm}^{-1}$ , os alongamentos C-N estão relacionados aos grupos pertencentes à amina.

Entretanto após a adsorção, em todos os experimentos foram observadas alterações nas bandas relativas a região da amina e hidroxila, que podem ser atribuídas a presença dos íons metálicos adsorvidos ao filme os quais podem ter causado alterações nas características vibracionais dos grupamentos funcionais do biopolímero.

**Figura 19** - Espectros de infravermelho dos filmes de quitosana antes e após a adsorção.



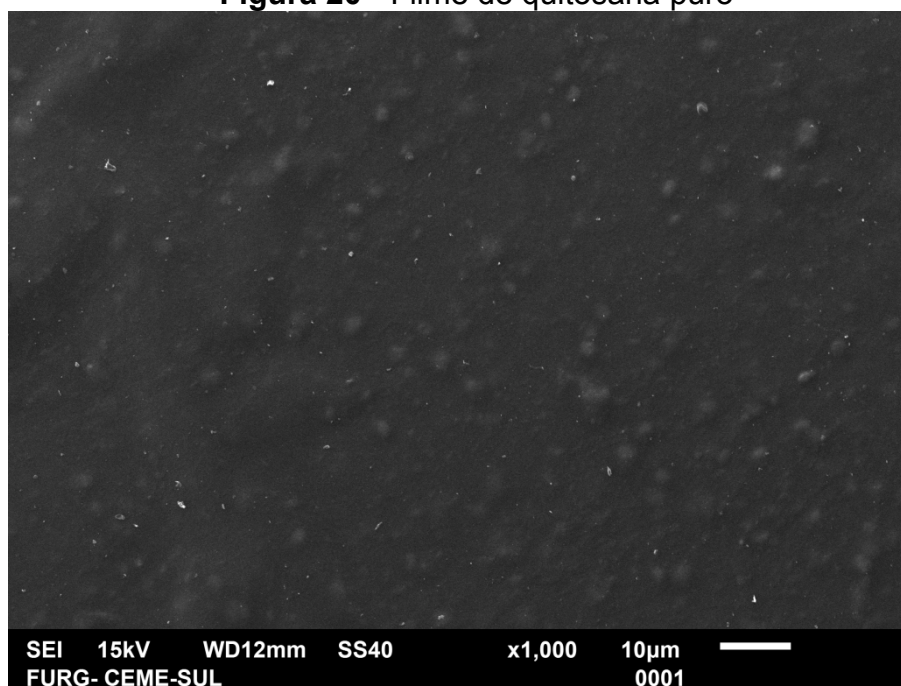
#### 5.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Com o objetivo de identificar as alterações morfológicas do filme de quitosana após a adsorção dos íons de Al(III) e Fe(III), foram realizadas imagens utilizando um microscópio eletrônico de varredura. As imagens dos filmes antes e após a adsorção estão apresentadas nas Figuras 20 a 24.

A Figura 20 apresenta a imagem do filme de quitosana puro onde é possível observar uma superfície lisa e homogênea característica do material. Já na Figura 21 que apresenta a imagem do filme após a adsorção de íons  $\text{Fe(III)}$  é possível identificar que houve um recobrimento da superfície do filme com aglomerados grumosos de ferro a partir dos íons adsorvidos a superfície. Na Figura 22 temos o filme após a adsorção de íons  $\text{Al(III)}$ , em que se observam formações cristalinas sobre a estrutura do filme.

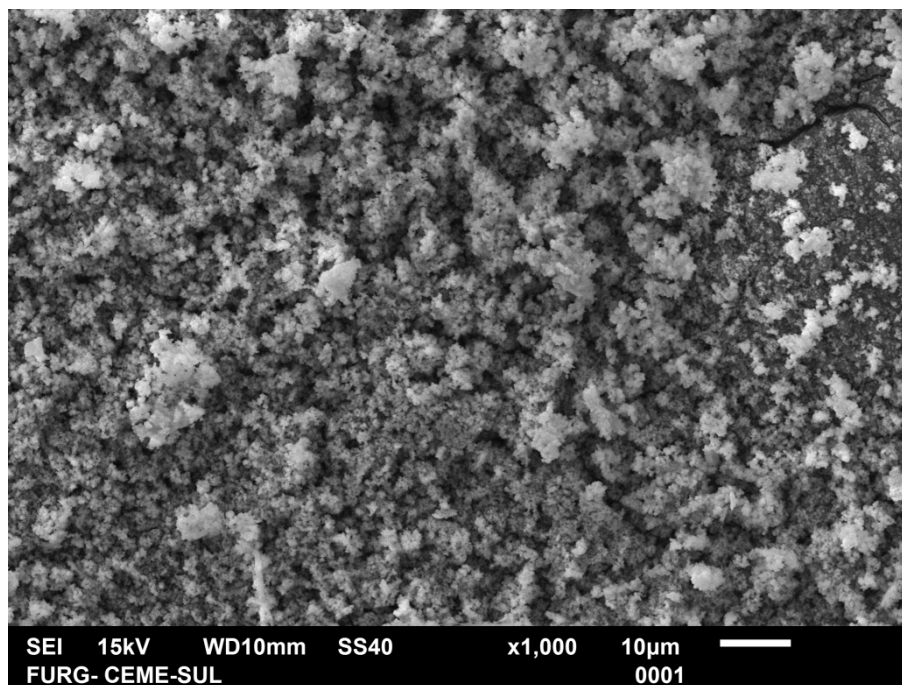
Já na Figura 23 temos a imagem do filme após adsorção do sistema binário  $\text{Fe(III)/Al(III)}$ , onde se observam algumas formações cristalinas a partir dos íons adsorvidos, em presença menos pronunciada que na Figura 21, podemos verificar formações grumosas, mas juntamente aos íons  $\text{Al}$  indicados na análise de EDS (Figura 27). No entanto na Figura 24 se apresenta o filme após a adsorção dos íons presentes no efluente real, embora se possa verificar alterações na superfície do filme, não foi verificada nem formações grumosas, nem cristalinas características dos íons  $\text{Fe(III)}$  e  $\text{Al(III)}$  respectivamente. Este comportamento pode ser justificado pelo efeito da matriz complexa do efluente real, mas ocasionando um aumento da rugosidade na superfície do filme.

**Figura 20** - Filme de quitosana puro

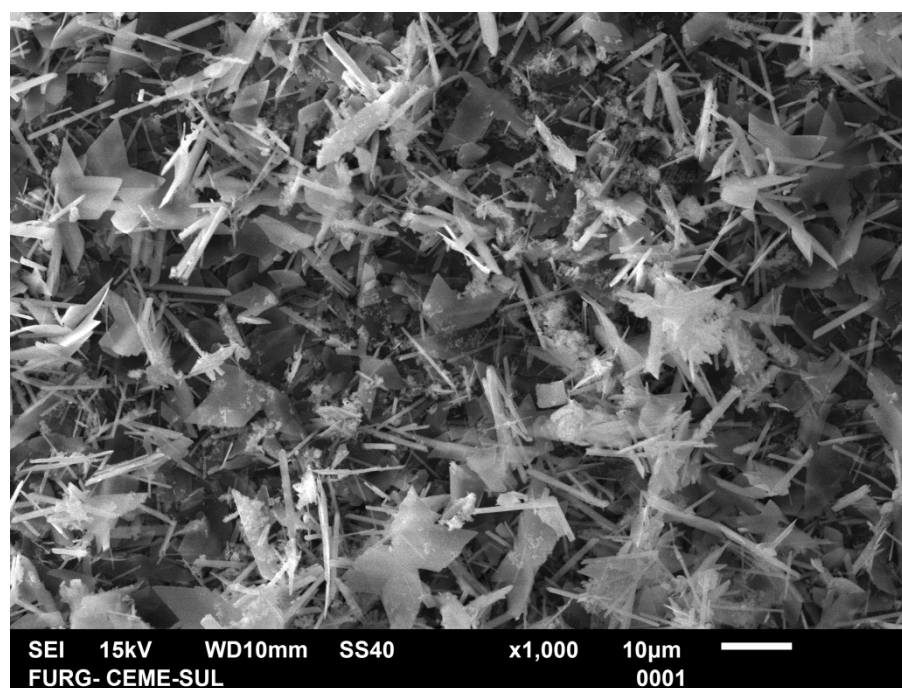




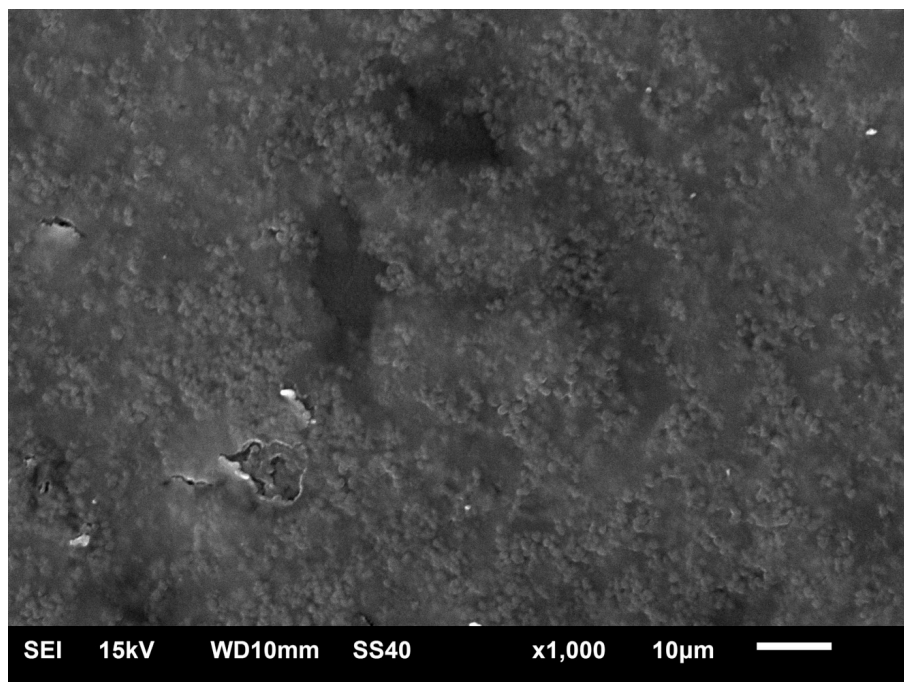
**Figura 21** - Filme de quitosana com íons Fe(III)



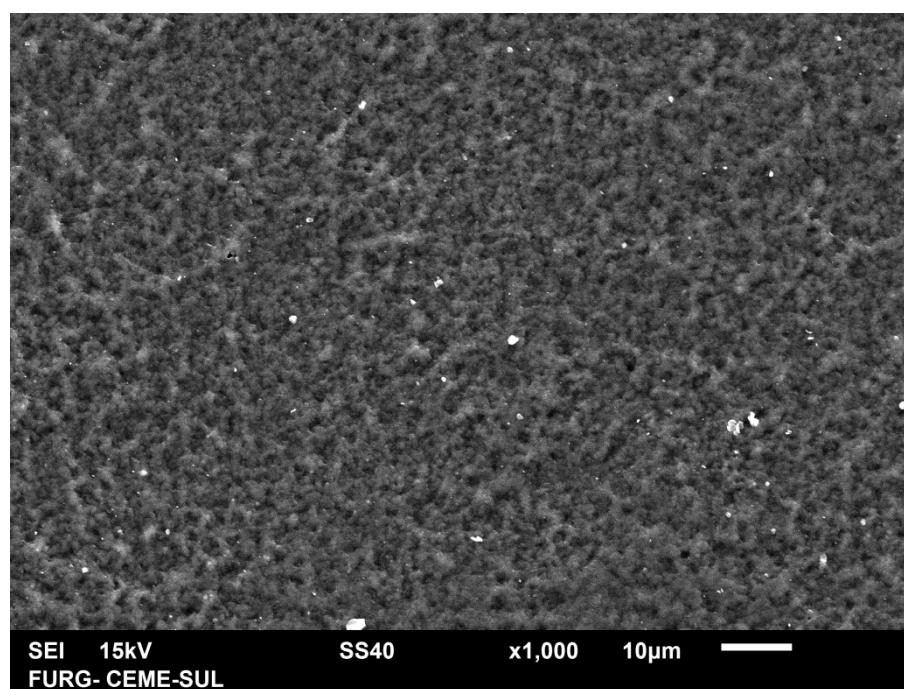
**Figura 22** - Filme de quitosana com Al(III)



**Figura 23** - Filme de quitosana com sistema binário Fe(III) / Al(III)



**Figura 24** - Filme de quitosana com efluente real

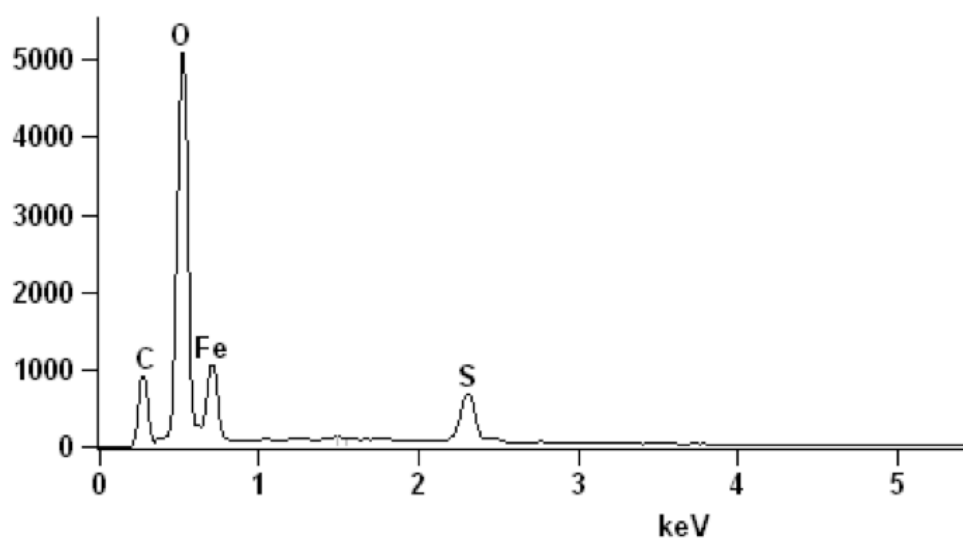




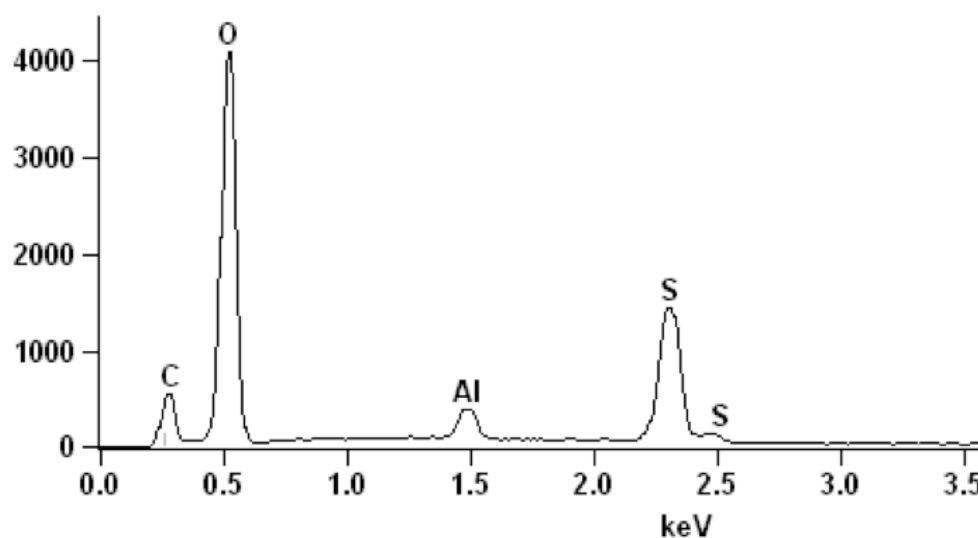
### 5.4.3 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

As análises elementares de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), são representados nas Figuras 25 a 28, se verificaram a presença indicativa dos íons Fe(III) e Al(III), nos sistemas modelo e ambos os íons no efluente real, inclusive outros elementos característicos do filme, do efluente padrão e do íon sulfato, fornecendo mais uma confirmação qualitativa da adsorção dos íons.

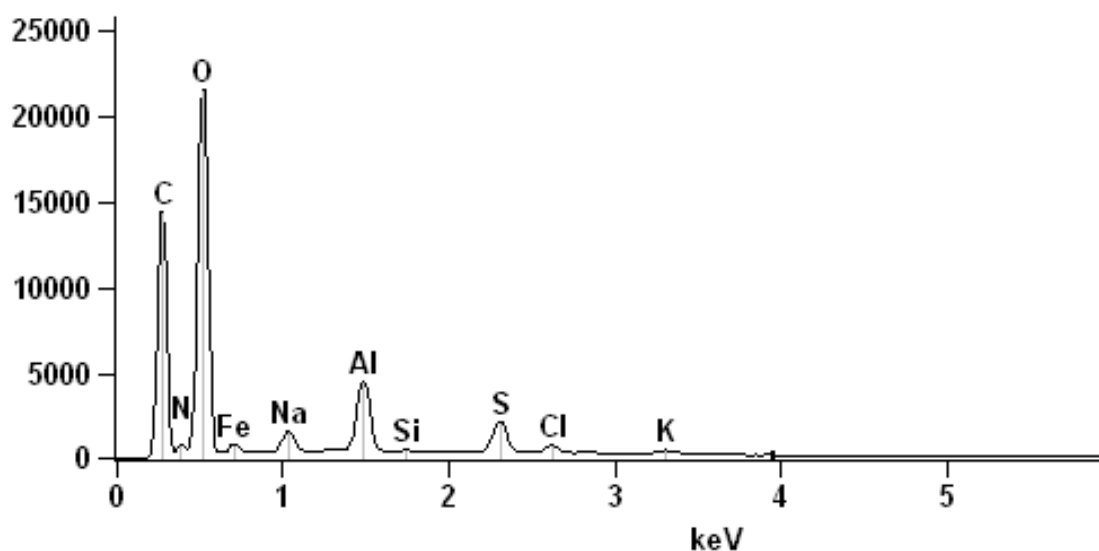
**Figura 25** - EDS do filme de quitosana após a adsorção dos íons Fe(III).



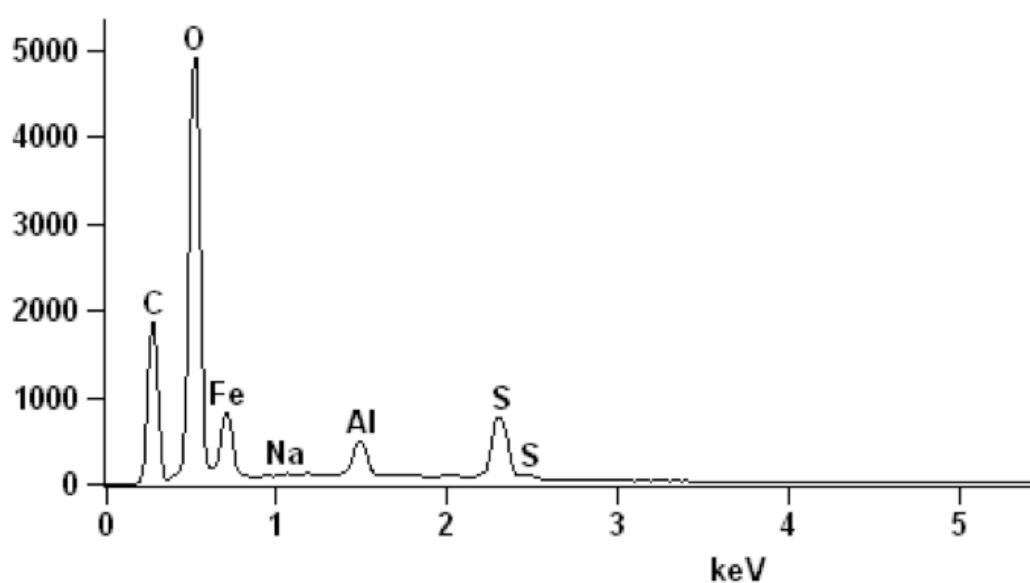
**Figura 26** - EDS do filme de quitosana após a adsorção dos íons Al(III).



**Figura 27** - EDS do filme de quitosana após a adsorção do sistema binário Fe(III)/Al(III).



**Figura 28** - EDS do filme de quitosana após a adsorção dos íons do efluente real.



#### 5.4.4 Análise termogravimétrica (TGA)

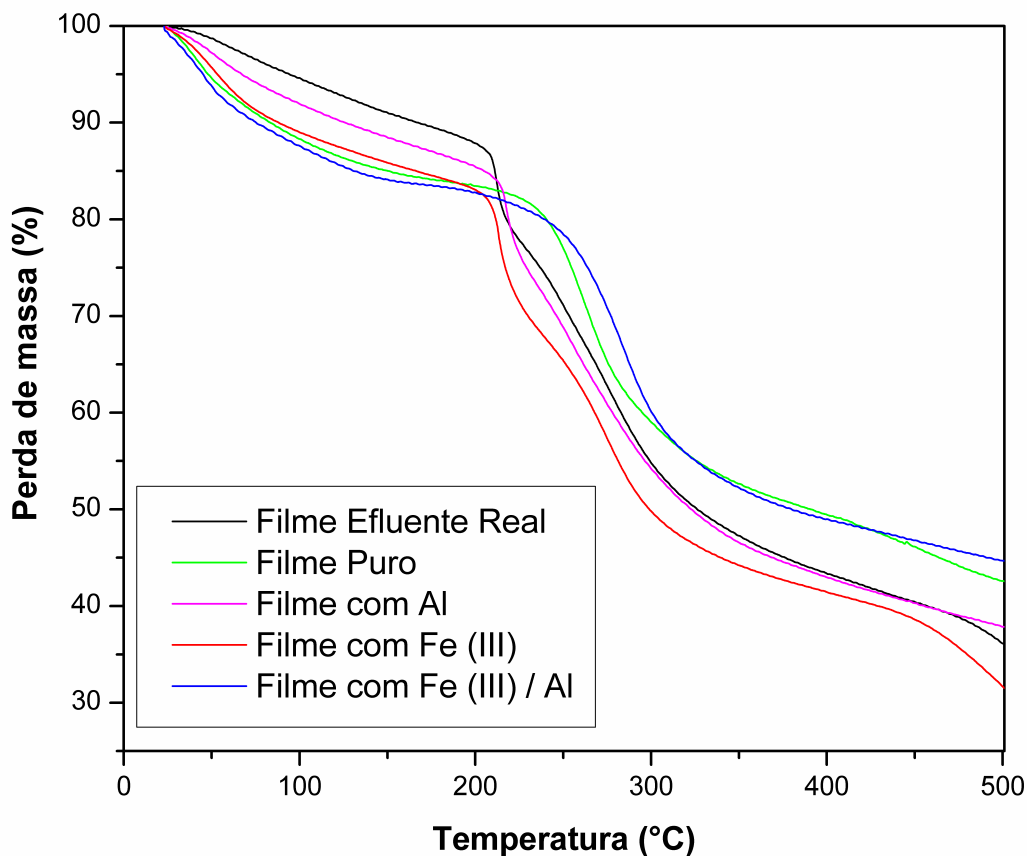
A Figura 29 mostra as curvas das análises termogravimétricas (TG) dos filmes de quitosana antes e após a adsorção dos íons. Em todos os casos, os filmes de

quitosana apresentaram três etapas distintas de perda de massa. A primeira etapa, abaixo de 110°C, pode ser atribuída a evaporação das moléculas de água adsorvidas ao polímero. Posteriormente, ocorreu uma etapa entre 200 e 300°C que pode ser atribuída a oxidação térmica dos grupamentos amina e hidroxila presentes no biopolímero. A última etapa de degradação, ocorrida em temperaturas acima de 300°C, se deve a decomposição do esqueleto da cadeia carbônica restante.

Na etapa referente a evaporação de água foi possível observar que os biopolímeros puro, com íons Fe(III) e sistema binário Fe(III)/Al(III) apresentaram uma maior taxa inicial de perda de água, já quando na presença de íons Al e do efluente real ocorreu uma taxa praticamente constante de evaporação. Este comportamento pode ter atribuído ao fato de que os filmes que apresentaram maior taxa inicial de perda de água também apresentaram uma maior perda de massa durante este processo, estando portanto com uma maior quantidade de água em sua estrutura.

Para a etapa de degradação térmica atribuída a perda dos grupamentos amina e hidroxila, se observa que para o filme puro o intervalo de temperatura em que ocorreu o fenômeno se dá em uma faixa mais estreita, quando comparada com a mesma etapa na presença de íons. Isto pode ter ocorrido devido as interações dos metais adsorvidos com estes sítios ativos do biopolímero, as quais alteraram o perfil de degradação térmica, alargando a faixa de temperatura em que o fenômeno ocorreu.

**Figura 29** - Termogramas dos filmes de quitosana antes e após a adsorção.



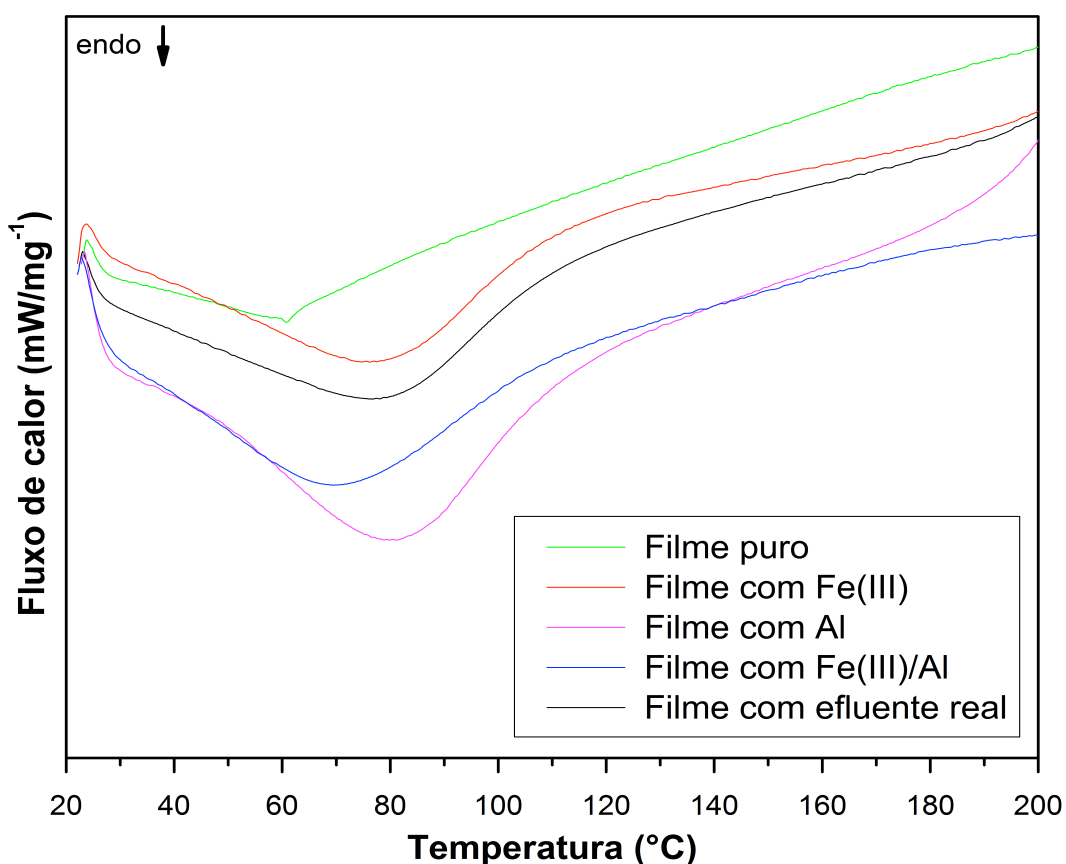
#### 5.4.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A Figura 30 apresenta as curvas de DSC dos filmes nas diferentes condições estudadas. Antes da adsorção é possível observar uma banda endotérmica por volta de 65°C relativa a evaporação de água. Após a adsorção são observadas mudanças em todos os termogramas. Sendo que para os experimentos realizados com íons Fe(III) sistema modelo e efluente real ocorreram bandas endotérmicas com entalpias similares e em torno de 80°C. Já nos experimentos realizados com íons Fe(III) na presença de íons Al(III) e Al(III) no sistema modelo as mesmas bandas endotérmicas se apresentaram mais acentuadas. De uma forma geral o comportamento térmico dos filmes após adsorção pode ser atribuído às moléculas de água interagidas aos metais

adsorvidos, o que leva a uma maior quantidade de energia para a remoção das moléculas de solvente da matriz polimérica.

Entretanto a diferença de intensidade entre as bandas pode ser atribuída a quantidade de íons adsorvidos uma vez que, os resultados dos delineamentos experimentais apresentaram capacidades de adsorção de  $140 \text{ mg g}^{-1}$  para o Fe(III) modelo, de  $275 \text{ mg g}^{-1}$  para o efluente real,  $621,20 \text{ mg g}^{-1}$  para o sistema binário Fe(III)/Al(III) e  $665,50 \text{ mg g}^{-1}$  para o Al(III) sistema modelo.

**Figura 30** - Escaneamento Calorimétrico diferencial dos filmes de quitosana antes e após a adsorção.

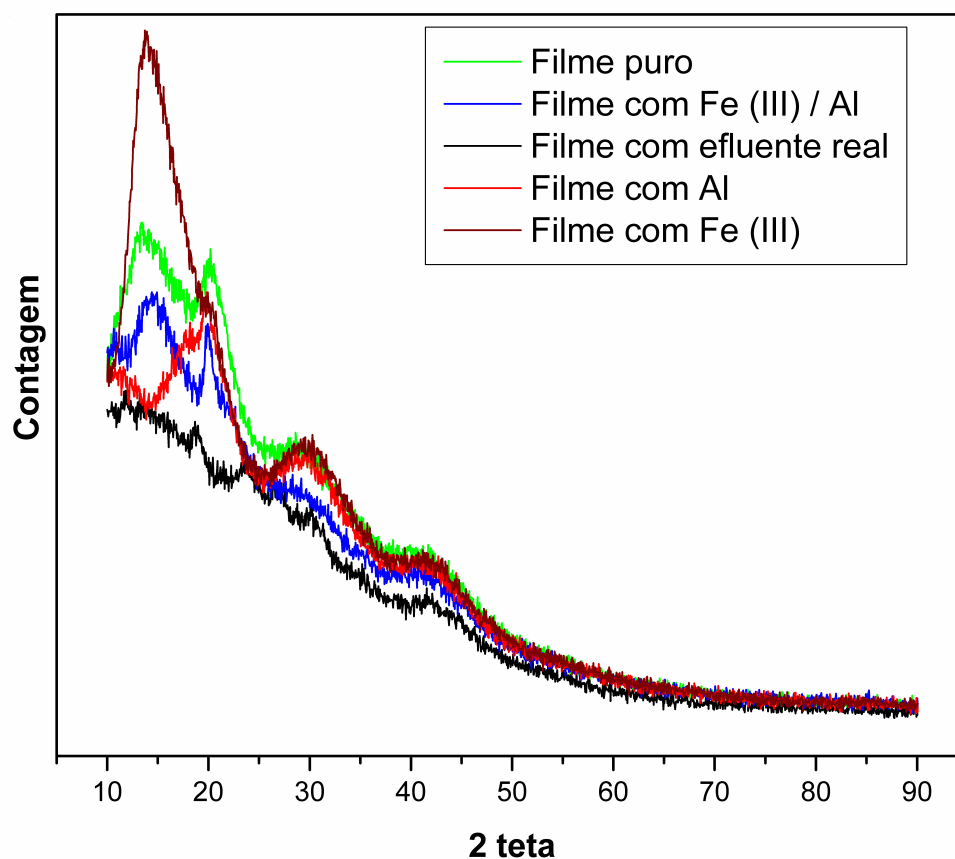


#### 5.4.6 Difração de raios X (DRX)

As análises de difração de raios X estão apresentadas na Figura 31 onde é possível observar que o filme de quitosana puro apresentou perfil característico de um polímero semicristalino.

Após a adsorção de íons  $\text{Fe(III)}$  se observou uma sobreposição das bandas cristalinas do biopolímero devido a presença de precipitados férricos na superfície do filme. Já após a adsorção dos íons  $\text{Al(III)}$  se observa uma alteração na estrutura cristalina do material com supressão da primeira banda cristalina do biopolímero mantendo similar o restante do perfil cristalográfico. Mas, quando da adsorção de íons  $\text{Fe(III)}$  e  $\text{Al(III)}$  utilizando sistema binário, se nota que não foi alterado o perfil cristalográfico do material. Entretanto quando utilizado o efluente real nos ensaios de adsorção, fica evidente a redução da estrutura cristalina na superfície em que ocorreu a adsorção, a qual gerou interferências destrutivas no difratograma.

**Figura 31** - Difratogramas dos filmes de quitosana antes e após a adsorção.



## 6. CONCLUSÕES

---

Este trabalho visou o potencial da utilização de filmes de quitosana para a remoção de íons Fe (III) e Al(III) de efluente real proveniente do beneficiamento da bauxita. O estudo foram realizados se comparando sistemas modelo individuais dos íons, assim como em sistema binário. Todos os experimentos foram realizados mediante delineamento experimental fatorial 32, sendo os fatores estudados pH e concentração de filme. Após realizados as interações adsorvente e adsorbato foram elucidadas mediante técnicas de FT-IR, MEV, EDS, TGA, DSC e DRX.

Através da variação dos delineamentos experimentais realizados foi possível observar que a capacidade de adsorção em todos os experimentos foi inversamente proporcional a concentração de filme e apresentou seus maiores valores em pH 4,5 e concentração de quitosana de 100mg L<sup>-1</sup>. Quando comparadas as capacidades de adsorção do sistema modelo, binário e do efluente real se constatou uma redução nos valores de capacidade, respectivamente. Pode se observar que a presença de um outro íon reduziu a capacidade de adsorção. Este comportamento pode ser atribuído ao efeito de matriz que no efluente real é pronunciado pela complexidade do mesmo.

As capacidades de adsorção do Fe(III) em sistema modelo, binário e efluente real, na condição mais adequada do delineamento foi de 140,2 mg g<sup>-1</sup>, 132,3 mg g<sup>-1</sup> e 66,30 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente. Para o Al(III) o comportamento foi análogo, apresentando valores de capacidade de adsorção de 665,5 mg g<sup>-1</sup>, 621,2 mg g<sup>-1</sup> e 275,7 mg g<sup>-1</sup> respectivamente.

As análises das interações adsorvente/adsorbato demonstraram através de espectros de FT-IR, que os íons interagiram com os sítios ativos da quitosana. Nas análises de EDS se confirmaram a presença dos íons adsorvidos ao filme apos a operação. As imagens de MEV mostraram que a presença dos íons na superfície dos filmes determinaram estruturas morfológicas distintas, devido ao efeito de matriz. As análises térmicas (TGA e DSC) identificaram alterações nos termogramas após a adsorção, quando comparadas aos filmes puros. Nos difratogramas foi possível observar que o filme puro se apresenta semicristalino, e posteriormente a adsorção dos

íons em sistema modelo e em sistema binário, mantiveram as características cristalinas do filme. Entretanto após o tratamento do efluente real, ocorreu uma perda da cristalinidade do biopolímero.

Este estudo demonstrou que o filme de quitosana tem um grande potencial como adsorvente para a remoção de íons  $\text{Fe(III)}$  e  $\text{Al(III)}$  de efluente industrial, mesmo que também tenha ficado evidenciado um efeito de matriz quando aplicado em efluente real. Os filmes apresentaram a vantagem de serem de fácil remoção do meio em que a operação de adsorção se operou, assim como a possibilidade de reutilização do adsorvente.



## **7. TRATAMENTO DOS RESÍDUOS GERADOS**

---

Todos os resíduos de substâncias químicas gerados durante o desenvolvimento do projeto que culminou nesta dissertação, foram gerenciados de acordo com o manual de gerenciamento de resíduos da unidade acadêmica Escola de Química e Alimentos da Universidade Federal do Rio Grande, visando à identificação, estocagem e tratamento adequado. O volume inicial de resíduos gerados foi de aproximadamente quarenta litros (40 L), entre experimentos de adsorção, preparo e descarte de soluções, assim como rejeitos das análises química realizadas. As soluções aquosas que não continham íons de elevado potencial toxicológico foram concentradas através da evaporação natural, utilizando a incidência de energia solar sob as soluções depositadas em bandejas plásticas e, posteriormente recondicionadas minimizando o volume total de resíduos dos iniciais 40 L para aproximadamente 26 L e, encaminhados à estocagem até o tratamento e destinação adequados, conforme foto em anexo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- ABDI, O.; KAZEMI, M. A review study of biosorption of heavy metals and comparison between different biosorbents. ***Journal of Materials and Environmental Science***, v. 6, n. 5, p. 1386–1399, 2015.
- ALBERTO, D. **Elaboração, caracterização e aplicação de filmes modificados de quitosana por íons metálicos na remoção do corante reativo preto 5**. 74p. Dissertação de Mestrado. Programa de pos-graduação em Química tecnologica e Ambiental. Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande/RS, 2016.
- ALVES, T. V. B. A. **Estudo de complexos binários de alumínio(III) com aminoácidos sulfurados e ligantes fosfatados**. 319p. Dissertação de Mestrado. Programa de pós-graduaçãímica da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro/RJ, 2010.
- APPEL, C.; Ma, L. Q.; Rhue, D.; Kennelley, E. Point Of Zero Charge Determination in Soils and Minerals via Traditional Methods and Detection of Electroacoustic Mobility. ***Geoderma***, v. 113, n. 1–2, p. 77-93, 1 abr. 2003.
- BADAWIA, M.A., NEGMB, N.A., ABOU KANAC, M.T.H., HEFNIB, H.H., ABDEL MONEEM, M.M. Adsorption of aluminum and lead from wastewater bychitosan-tannic acid modified biopolymers: Isotherms, kinetics,thermodynamics and process mechanism. International. ***Journal of Biological Macromolecules***. v.99, p.465–476, 2017.
- BARROS, H. L. C. **Química Inorgânica. Uma Introdução**. 1º ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 1992. 518p.
- BAYSAL, A.; OZBEK, N.; AKM, S. Determination of Trace Metals in Waste Water and Their Removal Processes. ***Waste Water - Treatment Technologies and Recent Analytical Developments***. InTech, 2013. p. 145–171.
- BERGER, L. R. R. **Produção e Caracterização de Quitina e Quitosana por Rhizopus arrhizus e Cunninghamella elegans e aplicacao em membranas na remocao de cadmio**. 180p. Tese de Doutorado. Programa de pós-graduação em Ciências Biológicas. Universidade federal de Pernanbuco, Recife,PE, 2013.
- BONDY, S. C. Low levels of aluminum can lead to behavioral and morphological changes associated with Alzheimer's disease and age-related neurodegeneration. ***NeuroToxicology***, v. 52, p. 222–229, 2016.
- CADAVAL JR., T. R. S. **Adsorção de corantes e íons vanádio (V) em solução aquosa utilizando filmes de quitosana**. 132p. Tese de Doutorado. Programa de pos-graduação em Química tecnologica e Ambiental. Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande/RS, 2014.
- CADAVAL Jr., T. R. S.; CAMARA, A. S.;DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption of Cr (VI) by chitosan with different deacetylation degrees. ***Desalination and Water Treatment***, v.51, p.7690–7699, 2013
- CAMPANA-FILHO, S. P.; BRITTO, D.; CURTI, E.; ABREU, F. R.; CARDOZO, M. B.;

- BATTISTI, M. V.; SIM, P. C.; GOY, R. C.; SIGNINI, R.; LAVALL, R. extração, estruturas e propriedades de  $\alpha$ - e  $\beta$ -quitina. **Quim. Nova**, v. 30, n. 3, p. 644–650, 2007.
- CHAMBERS, C.; HOLLIDAY, A. K. **Modern inorganic chemistry : an intermediate text**. 1° ed. London: Butterworths, 1975. 455p.
- CRAVEIRO, A. A.; CRAVEIRO, A. C.; QUEIROZ, D. C. **Quitosa: A fibra do futuro**. 1 ed. Fortaleza, Ceara: PADETEC, 1999. 122p.
- DENAVI, G.; TAPIA-BLÁCIDO, D. R.; ANON, M. C.; SOBRA, P. J. A.; MAURI, A. N.; MENEGALLI, F. C. Effects of drying conditions on some physical properties of soy protein films. **Journal of Food Engineering**, v. 90, n. 3, p. 341–349, 1 fev. 2009.
- DEVLIEGHERE, F.; VERMEULEN, A.; DEBEVERE, J. Chitosan: antimicrobial activity, interactions with food components and applicability as a coating on fruit and vegetables. **Food Microbiology**, v. 21, n. 6, p. 703–714, 2004.
- DOTTO, G. L.; MOURA, J. M.; CADAVAL, T. R. S.; PINTO, L. A. A. Application of chitosan films for the removal of food dyes from aqueous solutions by adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 214, p. 8–16, 2013.
- EDZWALD, J. K. **Water Quality & Treatment : a Handbook on Drinking Water**. 6 ed. American Water Works Association, American Society of Civil Engineers, McGraw-Hill, 2011. 1696p.
- EMARA, A. A. A.; TAWAB, M. A.; EL-GHAMRY, M. A.; ELSABEE, M. Z. Metal uptake by chitosan derivatives and structure studies of the polymer metal complexes. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 1, p. 192–202, 2011.
- FAGUNDES, T., BERNARDI, E.L., RODRIGUES, C.A., Phosphate adsorption on chitosan-FeIII-crosslinking: batch and column studies, **Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies**. v.24, p. 1189–1198, 2001.
- FERREIRA, P. C.; PIAI, K. A.; TAKAYANAGUI, A. M. M.; SEGURA-MUNOZ, S. I. Aluminum as a risk factor for Alzheimer's disease. **Revista Latino-Americana de Enfermagem**, v. 16, n. 1, p. 151–157, 2008.
- FOLZKE, C. T. **Estudo da remoção de alumínio de água para abastecimento utilizando quitosana**. 138p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC, 2013.
- FONTES, M. P. F.; MATOS, A. T.; COSTA, L. M.; NEVES, J. C. L. Competitive adsorption of zinc, cadmium, copper, and lead in three highly-weathered Brazilian soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 31, n. 17–18, p. 2939–2958, 2000.
- GANG, D. D., As(III) removal using an iron-impregnated chitosan sorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 182, p. 156–161, 2010
- GUIBAL, E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: A review. **Separation and Purification Technology**, v. 38, n. 1, p. 43–74, 2004.
- GUSMAO, K.A.G.; GURGEL, L.V.A., MELO, T.M.S., GIL, L. F. Application of

succinylated sugarcane bagasse as adsorbent to remove methylene blue and gentian violet from aqueous solutions – Kinetic and equilibrium studies. *Dyes and Pigments*, v. 92, n. 3, p. 967–974, 1 mar. 2012.

HENNIG, Elisa L. ; MOURA, J. M. ; CADAVAL JUNIOR, T. R. S. ; DOTTO, G. L. ; PINTO, L. A. A. . Removal of Fe(III) and Cr(VI) onto chitosan obtained from shrimp wastes: evaluation of process factors, kinetics and interactions. *Vetor*, v. 25, p.128-146, 2015.

HENNIG, E. L. **Utilização de quitosana obtida de resíduos de camarão para avaliar a capacidade de adsorção de íons  $F^{3+}$** . 73p. Dissertação de Mestrado. Programa de pos-graduação em Química tecnológica e Ambiental. Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande/RS, 2009.

HERNANDEZ, R. B., FRANCO, A. P., YOLA, O. R., LÓPEZ-DELGADO, A., FELCMAN, J., RECIO, M. A. L., MERCE, A. L. R. Coordination study of chitosan and  $Fe^{3+}$ . *Journal of Molecular Structure*. v. 877, p. 89–99, 2008.

JAMES, R. O.; HAELVY, T. X. Adsorption of hydrolysable metal ions at the oxide-water interface : III.A Thermodynamic model of adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 40, n. 1, p. 65–81, 1972.

JANEGITZ, B. C.; LOURENCAO, B. C.; LUPETTI, K. O.; FATIBELLO-FILHO, O. Desenvolvimento de um método empregando quitosana para remoção de íons metálicos de águas residuárias. *Química Nova*, v. 30, n. 4, p. 879–884, ago. 2007.

JIANG, X.; CHEN, L.; ZHONG, W. A new linear potentiometric titration method for the determination of deacetylation degree of chitosan. *Carbohydrate Polymers*, v. 54, n. 4, p. 457–463, 2003.

KHURI, A. I.; CORNELL, J. A. **Response surfaces: designs and analyses**. 2ed. Marcel Dekker, New York, 1996. 405p.

KOTER, S., WARSZAWSKI, A. A new model for characterization of bipolar membrane electrodialysis of brine. *Desalination*. v.198, p. 111-123, 2006

KUMIRSKA, J.; CZERWICKA, M.; KACZYŃSKI, Z.; BYCHOWSKA, A.; BRZOZOWSKI, K.; THÖMING, J.; STEPNOWSKI, P. Application of Spectroscopic Methods for Structural Analysis of Chitin and Chitosan. *Marine Drugs*, v. 8, n. 5, p. 1567–1636, 29 abr. 2010.

INOUE, K., PAUDUAL, H., NAKAGAWA, H. KAWAKITA, H., OHTO, K. Selective adsorption of chromium(VI) from zinc(II) and other metal ions using persimmon waste gel. *Hydrometallurgy*, v.104, pp. 123-128, 2010

LETCHER, T. M. **Chemical thermodynamics for industry**. 1° ed. Royal Society of Chemistry, Letchworth, UK, 2004. 276p.

LEWIS, A. E. Review of metal sulphide precipitation. *Hydrometallurgy*. v.104, p.222–234, 2010.

LI, J.; REVOL, J. F.; MARCHESSAULT, R. H. Effect of degree of deacetylation of chitin on the properties of chitin crystallites. ***Journal of Applied Polymer Science***, v. 65, n. 2, p. 373–380, 1997.

LI, Y., XU, Z., LIU, S., ZHANG, J., YANG X. Molecular simulation of reverse osmosis for heavy metal ions using functionalized nanoporous graphenes. ***Computational Materials Science***. v. 139, p. 65-74, 2017

TROADEC, M. B.; LORÉAL, P. B. O. The interaction of iron and the genome: For better and for worse. ***Mutation Research/Reviews in Mutation Research***, v. 774, p. 25–32, 2017.

MANTYH, P. W.; GHILARDI, J. R.; ROGERS, S.; DEMASTER, E.; ALLEN, C. J.; STIMSON, E. R.; MAGGIO, J. E. Aluminum, iron, and zinc ions promote aggregation of physiological concentrations of beta-amyloid peptide. ***Journal of neurochemistry***, v. 61, n. 3, p. 1171–4, 1993.

MARTELL, A. E.; MOTEKAITIS, R. J. **Determination and use of stability constants**. 2 ed., Wiley, VCH, Weinheim, FRG, 1992. 200p.

MENDE, M., SCHWARZB, D., STEINBACHA, C., BOLDTA, R., SCHAWARZA, S. Simultaneous adsorption of heavy metal ions and anions from aqueous solutions on chitosan—Investigated by spectrophotometry and SEM-EDX analysis. ***Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects***. v. 510, p. 275–282, 2016.

MISHRA, A. K., RAMAPRABHU, S. Removal of metals from aqueous solution and sea water by functionalized graphite nanoplatelets based electrodes. ***Journal of Hazardous Materials***. v. 185, p. 322–328, 2011.

MOREIRA, C. S. **Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos**. 120p. Dissertação de Mestrado. Escola Superior de Agricultura, Universidade de São Paulo. Piracicaba, SP, 2004.

MOURA, J. M.; FARIAS, B. S.; RODRIGUES, D. A. S.; MOURA, C. M.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Preparation of Chitosan with Different Characteristics and Its Application for Biofilms Production. ***Journal of Polymers and the Environment***, v. 23, n. 4, p. 470–477, 2015.

MOURA, J. M. **Avaliação da hidrólise alcalina da quitina e elaboração de filmes de quitosana para aplicação na adsorção do corante têxtil reativo preto 5**. 105p. Dissertação de Mestrado. Programa de pós-graduação em Química tecnológica e Ambiental. Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande/RS, 2014.

MOURA, C. M.; MOURA, J. M.; SOARES, N. M.; PINTO, L. A. A. Evaluation of molar weight and deacetylation degree of chitosan during chitin deacetylation reaction: Used to produce biofilm. ***Chemical Engineering and Processing***, v. 50, p. 351–355, 2011.

MUZZARELLI, C.; STANIC, V.; GOBBI, L.; TOSI, G.; MUZZARELLI, R. A. A. Spray-drying of solutions containing chitosan together with polyuronans and characterisation of the microspheres. ***Carbohydrate Polymers***, v. 57, n. 1, p. 73–82, ago. 2004.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A. DE. Q.; VIDAL, C. B.; MELO, D. DE. Q.; RAULINO, G. S. C. **ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.

NBR 13934. Água - Determinação de Ferro - Método colorimétrico da ortofenantrolina. **ABNT - Catálogo**, 1997. Rio de Janeiro, Brasil: Associação Brasileira de Normas Técnicas.

NORDBERG, G.; FOWLER, B.; NORDBERG, M.; FRIBERG, L. **Handbook on the toxicology of metals**. 3 ed. Elsevier, Academic Press, USA. 2007. 969p.

NYGAARD, J. N.; STRAND, S. P.; VÅRUM, K. M.; DRAGET, K. I.; NORDGÅRD, C. T. Chitosan: Gels and Interfacial Properties. **Polymers**, v. 7, n. 3, p. 552–579, 2015.

OLIVEIRA, F. S.; VARAJÃO, A. F. D. C.; VARAJÃO, C. A. C.; BOULANGÉ, B.; SOARES, C. C. V. Mineralogical, micromorphological and geochemical evolution of the facies from the bauxite deposit of Barro Alto, Central Brazil. **Catena**. v.105, p. 29–39, 2013.

ONU, United Nations, Commission on Sustainable Development, Report on the thirteenth session. 2005, disponível em: <[http://www.un.org/ga/search/view\\_doc.asp?symbol=E/CN.17/2005/12&Lang=E](http://www.un.org/ga/search/view_doc.asp?symbol=E/CN.17/2005/12&Lang=E)>. Acessado em: 20 março 2017.

PAL, P., BANT, F. Comparison of heavy metal ions removal from industrial lean amine solvent using ion exchange resins and sand coated with chitosan. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**. v.18, p. 227-236, 2014

PILLAI, C. K. S.; PAUL, W.; SHARMA, C. P. Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 7, p. 641–678, 2009.

REGE, P. R.; GARMISE, R. J.; BLOCK, L. H. Spray-dried chitinosans. Part I: preparation and characterization. **International journal of pharmaceuticals**, v. 252, n. 1–2, p. 41–51, 18 fev. 2003.

RHIM, J. W.; SHELLHAMMER, T. H. Lipid-based edible films and coatings. In: **Innovations in Food Packaging**. 1 ed. p. 362–383. Academic Press, 2005. 505p.

RINAUDO, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 31, p. 603–632, 2006.

S. YUN, N. D. V. Update on iron metabolism and molecular perspective of common genetic and acquired disorder, hemochromatosis. **Critical Reviews in Oncology/Hematology**, v. 95, n. 1, p. 12–25, 2015.

SANTOS, H. H., DEMARCHI, C. A., RODRIGUES, C. A., GRENECHE, J. M., NEDELKO, N., LAWSKA-WANIEWSKA, A. Adsorption of As(III) on chitosan-Fe-crosslinked complex (Ch-Fe). **Chemosphere**. v.82, p.278–283, 2011.

SANKARARAMAKRISHNAN, N.; SHARMA, A. K.; SANGHI, R. Novel chitosan derivative for the removal of cadmium in the presence of cyanide from electroplating

wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, v. 148, n. 1–2, p. 353–359, 2007.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L. M.; PADULA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R. M. V.; GARCIA, E. E. C. Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação das propriedades. *CETEA/ITAL*, Campinas, 2002.

SOLOMONS, T. W. GRAHAM, 1934 – **Química Orgânica**, 8ª. ed. v. 2:/ T.W. GRAHAM SOLOMONS, CRAIG B. FRYHALE; tradução de Robson Mendes Matos; revisão técnica Délio Soares Raslan – Rio de Janeiro: LTC. 2006. 588p.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic chemistry : chemical equilibria and rates in natural waters**. e ed. Wiley, New York. 1996. 1040p.

THARANATHAN, R. N. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. *Trends in Food Science & Technology*, v. 14, n. 3, p. 71–78, 2003.

TOLAIMATE, A.; DESBRIERES, J.; RHAZI, M.; ALAGUI, A.; VINCENDON, M.; VOTTERO, P. On the influence of deacetylation process on the physicochemical characteristics of chitosan from squid chitin. *Polymer*, v. 41, n. 7, p. 2463–2469, 2000.

VAN DE VELDE, K.; KIEKENS, P. Biopolymer: Overview of several properties and consequences on their applications. *Polymer Testing*, v.21, p. 433-442, 2002.

VIEIRA, R. S., OLIVEIRA, M. L. M., GUIBAL, E., RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E., BEPPUA, M. M. Copper, mercury and chromium adsorption on natural and crosslinked chitosan films: An XPS investigation of mechanism. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. v.374, p.108–114, 2011.

WALTON, J. R. Aluminum in hippocampal neurons from humans with Alzheimer's disease. *NeuroToxicology*, v. 27, n. 3, p. 385–394, 2006.

WAN NGAH, W. S.; TEONG, L. C.; HANAFIAH, M. A. K. M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydrate Polymers*, v. 83, n. 4, p. 1446–1456, 2011.

WANG, J.; CHEN, C. Chitosan-based biosorbents: Modification and application for biosorption of heavy metals and radionuclides. *Bioresource Technology*, v. 160, p. 129–141, 2014.

WESKA, R. F.; MOURA, J. M.; BATISTA, L. M.; RIZZI, J.; PINTO, L. A. A. Optimization of deacetylation in the production of chitosan from shrimp wastes: Use of response surface methodology. *Journal of Food Engineering*, 80, 749–753. 2007.

WHO, W. H. O. Aluminium in Drinking-water. **Guidlines for drinking-water quality**, 2010. disponível em: <[http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/publications/aluminium/en/](http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/aluminium/en/)>. Acessado em: 22 março 2017.

WU, T.; ZIVANOVIC, S. Determination of the degree of acetylation (DA) of chitin and chitosan by an improved first derivative UV method. *Carbohydrate Polymers*, v. 73, n. 2, p. 248–253, 2008.

ZAWILLA, N. H. et al. Occupational exposure to aluminum and its amyloidogenic link with cognitive functions. *Journal of Inorganic Biochemistry*, v. 139, p. 57–64, 2014.

ZHANG, H.; NEAU, S. H. In vitro degradation of chitosan by a commercial enzyme preparation: effect of molecular weight and degree of deacetylation. *Biomaterials*, v.

22, n. 12, p. 1653–8, jun. 2001.

ZHANG, L.; ZENG, Y.; CHENG, Z. Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review. ***Journal of Molecular Liquids***, v. 214, p. 175–191, 2016.

ZIMMERMANN, A. C., MECABÔ, A., FAGUNDES, T., RODRIGUES, C. A. Adsorption of Cr(VI) using Fe-crosslinked chitosan complex (Ch-Fe). ***Journal of Hazardous Materials***. v.179, p.192–196, 2010,



## APÊNDICE A

### A1. Resultados dos delineamentos experimentais fatoriais para a adsorção de Fe(III) e Al(III) em sistemas modelo

A Tabela A1 apresenta os resultados de remoção percentual no equilíbrio (R(%)) para a adsorção de íons Fe(III) e Al(III) em sistemas modelo, segundo o delineamento experimental fatorial  $3^2$  utilizado.

**Tabela A1:** Resultados da adsorção de íons Fe(III) e Al(III) em sistemas modelo de acordo com a matriz do delineamento experimental.

Exp (n°)	CF (mg L <sup>-1</sup> )*	pH*	Fe (III) - R (%)**	Al(III) - R (%)**
1	-1 (100)	-1 (3)	25,86 ± 0,23	25,83 ± 0,21
2	0 (200)	-1 (3)	29,56 ± 0,26	31,17 ± 0,30
3	+1 (300)	-1 (3)	30,26 ± 0,33	38,79 ± 0,26
4	-1 (100)	0 (4,5)	28,04 ± 0,38	33,28 ± 0,28
5	0 (200)	0 (4,5)	42,50 ± 0,35	40,99 ± 0,40
6	+1 (300)	0 (4,5)	33,04 ± 0,20	45,73 ± 0,36
7	-1 (100)	+1 (6)	24,80 ± 0,32	20,18 ± 0,20
8	0 (200)	+1 (6)	22,60 ± 0,21	22,80 ± 0,33
9	+1 (300)	+1 (6)	25,86 ± 0,29	24,12 ± 0,29

\*valores codificados (valores reais)

\*valor médio ± desvio padrão (n=3)

A fim de verificar a significância dos fatores de estudo (concentração de filme de quitosana (CF) e pH) sobre as respostas foi realizada a análise de variância. As Tabelas A2 e A3 apresentam os quadros de ANOVA para a resposta remoção percentual e as Tabelas A4 e A5 para a resposta capacidade de adsorção no equilíbrio dos íons Fe(III) e Al(III), respectivamente.

**Tabela A2:** Quadro de ANOVA para a resposta remoção percentual na adsorção de Fe(III) em sistema modelo.

Fatores	Soma quadrática	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	p-nível
pH (L)	22,74	1	22,74	4,95	0,1125
pH (Q)	55,62	1	55,62	12,11	0,0400
CF (L)	30,28	1	30,28	6,60	0,0826
CF (Q)	0,21	1	0,21	0,05	0,8431
pH x CF	1,69	1	1,69	0,37	0,5869
Erro	13,77	3	4,59		

Pode se verificar para a resposta remoção percentual (Tabela A2) na adsorção de ferro (III) em sistema modelo apenas o efeito quadrático do pH foi significativo ao nível de 95% ( $p < 0,05$ ).

**Tabela A3:** Quadro de ANOVA para a resposta remoção de Al(III) em sistema modelo.

Fatores	Soma quadrática	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	p-nível
pH (L)	137,19	1	137,19	53,00	0,0054
pH (Q)	330,42	1	330,42	127,64	0,0015
CF (L)	143,52	1	143,52	55,44	0,0050
CF (Q)	0,22	1	0,22	0,08	0,7902
pH x CF	20,34	1	20,34	7,86	0,0677
Erro	7,76	3	2,59		

Já em relação à remoção percentual no equilíbrio, a Tabela A3 mostra que todos os fatores tiveram efeitos lineares e quadráticos significativos ( $p < 0,05$ ).

**Tabela A4:** Quadro de ANOVA para a resposta capacidade de adsorção no equilíbrio na adsorção de Fe(III) em sistema modelo.

Fatores	Soma quadrática	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	p-nível
pH (L)	138,24	1	138,24	8,10	0,0652
pH (Q)	366,00	1	366,00	21,47	0,0189
CF (L)	9589,34	1	9589,34	562,50	0,0001
CF (Q)	865,74	1	865,74	50,78	0,0057
pH x CF	0,16	1	0,16	0,01	0,9289
Erro	51,14	3	17,05		

Pode se verificar para a resposta capacidade de adsorção no equilíbrio (Tabela A4), pode ser verificado que foram significativos ao nível de 95% ( $p < 0,05$ ) o efeito quadrático do pH e os efeitos linear e quadrático da concentração de filme de quitosana.

**Tabela A5:** Quadro de ANOVA para a resposta capacidade de adsorção no equilíbrio de Al(III) em sistema modelo.

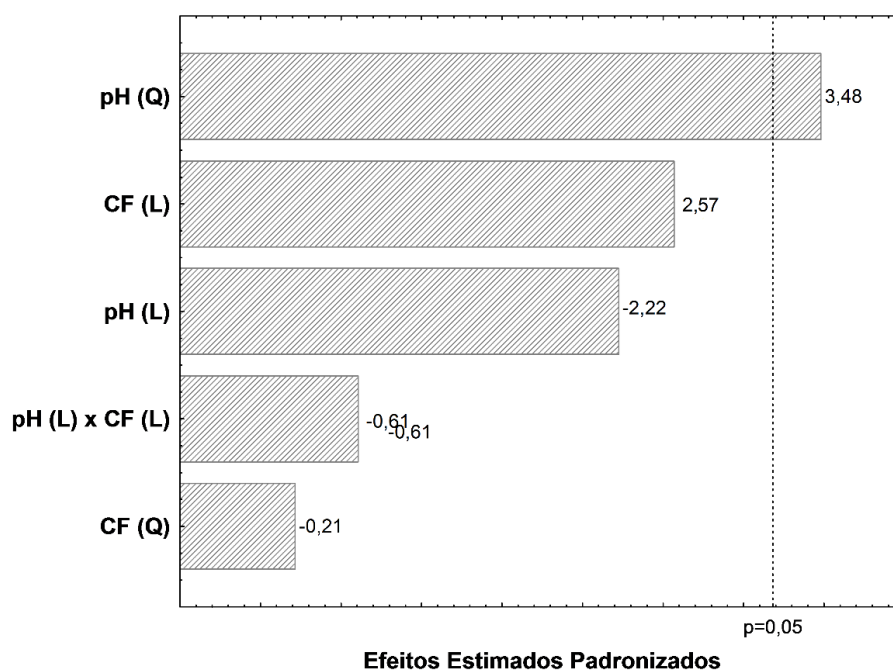
Fatores	Soma quadrática	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	p-nível
pH (L)	14455,00	1	14455,00	10,20	0,0496
pH (Q)	43159,20	1	43159,20	30,46	0,0117
CF (L)	123697,00	1	123697,00	87,29	0,0026
CF (Q)	9379,90	1	9379,90	6,62	0,0823
pH x CF	57,80	1	57,80	0,04	0,8529
Erro	4251,20	3	1417,10		

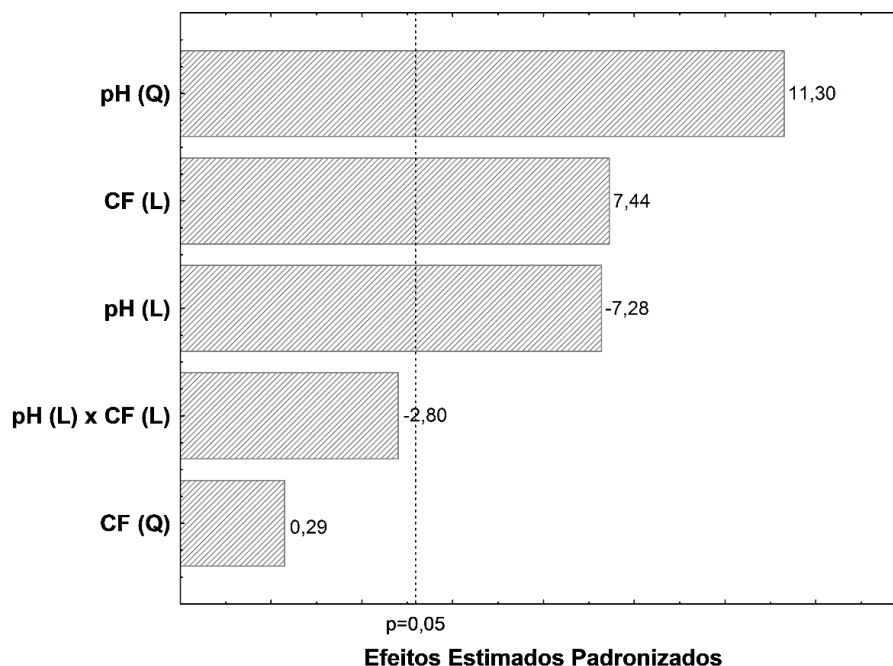
Em relação à capacidade de adsorção de Al(III) em sistema modelo pode ser observado na Tabela A5 que tanto os efeitos linear e quadrático do pH quanto o efeito

linear da concentração de filme de quitosana foram significativos ao nível de 95% ( $p < 0,05$ ).

Os gráficos de Pareto para a remoção percentual e para a capacidade de adsorção no equilíbrio de Fe(III) e Al(III) em sistema binário podem ser observados nas Figuras A1 e A2 respectivamente.

**Figura A1:** Gráfico de Pareto para a remoção percentual de Fe(III) em sistema modelo.



**Figura A2:** Gráfico de Pareto para a remoção percentual de Al(III) em sistema modelo.

Através do delineamento experimental fatorial utilizado, foram gerados modelos estatísticos para descrever a adsorção de Fe (III) e Al(III) em sistema modelo por filme de quitosana quanto às respostas capacidade de adsorção e remoção percentual no equilíbrio. As Tabelas A6, A7, A8 e A9 apresentam as análises de variância dos modelos gerados, realizadas utilizando os efeitos significativos.

**Tabela A6:** Análise de variância para o modelo estatístico da capacidade de adsorção no equilíbrio de Fe(III) em sistema modelo.

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Quadrado médio	$F_{\text{calc}}^*$	$F_{\text{tab}}^*$
Regressão	10821,08	3	3607,03	95,15	5,41
Resíduo	189,54	5	37,908		
Total	1101062	8			

**Tabela A7:** Análise de variância para o modelo estatístico da resposta remoção percentual de Fe(III) em sistema modelo.

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Quadrado médio	$F_{\text{calc}}^*$	$F_{\text{tab}}^*$
Regressão	55,62	1	55,62	5,67	5,60
Resíduo	68,70	7	9,81		
Total	124,31	8			

\*Distribuição  $F$  de Fisher a 5% de probabilidade ( $p < 0,05$ )

**Tabela A8:** Análise de variância para o modelo estatístico da resposta capacidade de adsorção no equilíbrio de Al(III) em sistema modelo.

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Quadrado médio	$F_{\text{calc}}^*$	$F_{\text{tab}}^*$
Regressão	166852,20	2	83426,00	17,78	5,14
Resíduo	28144,00	6	4690,67		
Total	195000,30	8			

\*Distribuição  $F$  de Fisher a 5% de probabilidade ( $p < 0,05$ )

**Tabela A9:** Análise de variância para o modelo estatístico da resposta remoção percentual de Al(III) em sistema modelo.

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Quadrado médio	$F_{\text{calc}}^*$	$F_{\text{tab}}^*$
Regressão	611,12	3	203,71	35,96	5,41
Resíduo	28,32	5	5,66		
<sup>A</sup> Total	639,44	8			

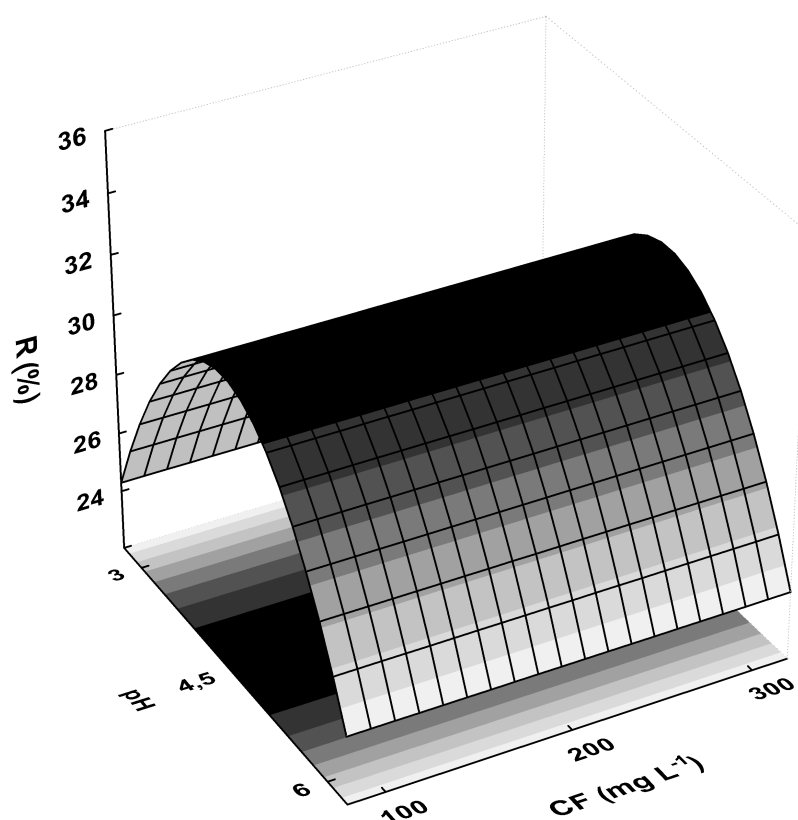
As equações A1 e A2 apresentam os modelos estatísticos que representam a dependência da remoção percentual no equilíbrio de Fe(III) e Al(III) em sistemas modelo em função do pH (forma codificada: x) e da concentração de filme (forma codificada: y), respectivamente.

$$R = 31,89 - 5,27x^2 \quad (A1)$$

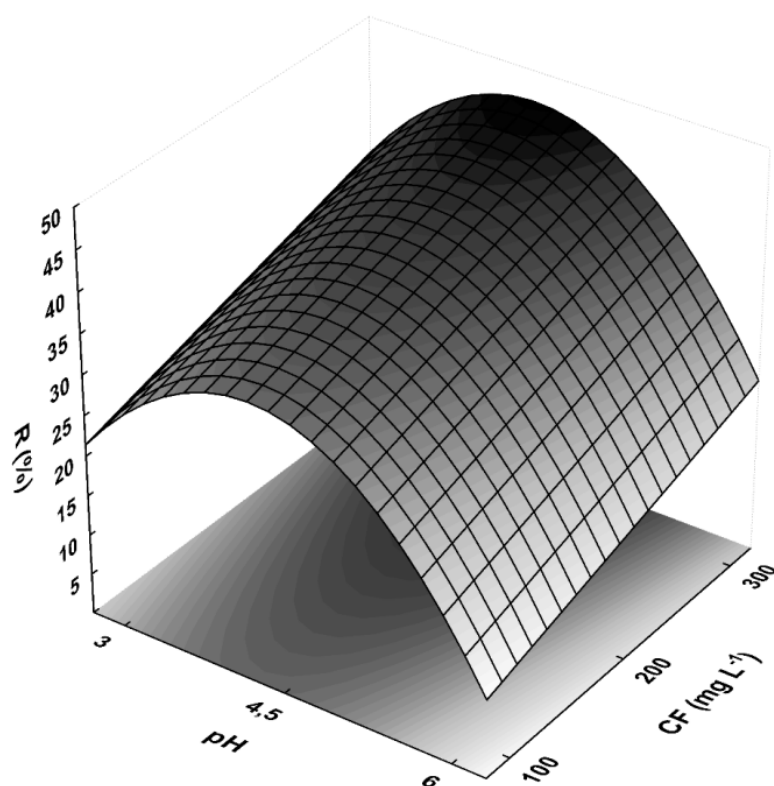
$$R = 40,00 - 4,78x - 12,85x^2 + 4,89y \quad (A2)$$

A partir dos modelos apresentados pelas Equações A1 e A2 foram geradas as superfícies de resposta para a remoção percentual no equilíbrio de Fe(III) e Al(III) em sistemas modelo apresentada pelas Figuras A3 e A4.

**Figura A3:** Superfície de resposta para a remoção percentual de Fe(III) sistema modelo.



**Figura A4:** Superfície de resposta para a remoção percentual de Al(III) em sistema modelo.





## APÊNDICE B

### B1. Resultados dos delineamentos experimentais fatoriais para a adsorção de Fe(III) e Al(III) em sistemas binário

A Tabela B1 apresenta os resultados de remoção percentual no equilíbrio (R(%)) para a adsorção de íons Fe(III) e Al(III) em sistemas binário, segundo o delineamento experimental fatorial  $3^2$  utilizado.

**Tabela B1:** Resultados da adsorção de íons Fe(III) e Al(III) em sistemas binário de acordo com a matriz do delineamento experimental.

Exp (nº)	CF (mg L <sup>-1</sup> )*	pH*	Fe (III) - R (%)**	Al(III) - R (%)**
1	-1 (100)	-1 (3)	20,20 ± 0,32	20,90 ± 0,18
2	0 (200)	-1 (3)	25,60 ± 0,18	28,48 ± 0,24
3	+1 (300)	-1 (3)	27,96 ± 0,23	31,28 ± 0,32
4	-1 (100)	0 (4,5)	28,04 ± 0,24	31,06 ± 0,40
5	0 (200)	0 (4,5)	35,58 ± 0,34	35,16 ± 0,35
6	+1 (300)	0 (4,5)	33,04 ± 0,26	38,45 ± 0,45
7	-1 (100)	+1 (6)	13,60 ± 0,23	25,62 ± 0,21
8	0 (200)	+1 (6)	15,52 ± 0,22	30,00 ± 0,33
9	+1 (300)	+1 (6)	18,24 ± 0,29	33,05 ± 0,36

\*valores codificados (valores reais)

\*valor médio ± desvio padrão (n=3)

A fim de verificar a significância dos fatores de estudo (concentração de filme de quitosana (CF) e pH) sobre as respostas foi realizada a análise de variância. As Tabelas B2 e B3 apresentam os quadros de ANOVA para a resposta remoção percentual e as Tabelas B4 e B5 para a resposta capacidade de adsorção no equilíbrio dos íons Fe(III) e Al(III), respectivamente.

**Tabela B2:** Quadro de ANOVA para a resposta remoção percentual de Fe(III) em sistema binário.

Fatores	Soma quadrática	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	p-nível
pH (L)	116,16	1	116,16	36,04	0,0092
pH (Q)	272,84	1	272,84	84,67	0,0027
CF (L)	92,04	1	92,04	28,56	0,0128
CF (Q)	0,10	1	0,10	0,032	0,8678
pH x CF	2,43	1	2,43	0,755	0,4488
Erro	9,67	3	3,22		

Pode ser observado na Tabela B2 que tanto os efeitos linear e quadrático do pH como o efeito linear da concentração de filme de quitosana foram significativos ao nível de 95% ( $p < 0,05$ ) em relação a resposta.

**Tabela B3:** Quadro de ANOVA para a resposta remoção percentual de Al(III) em sistema binário.

Fatores	Soma quadrática	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	p-nível
pH (L)	10,65	1	10,65	13,75	0,0341
pH (Q)	88,91	1	88,91	114,75	0,0017
CF (L)	105,80	1	105,80	136,54	0,0013
CF (Q)	2,66	1	2,66	3,43	0,1612
pH x CF	2,18	1	2,18	2,81	0,1924
Erro	2,32	3	0,77		

Já na Tabela B3, se verifica que foram significativos o efeito quadrático do pH e o efeito linear da concentração de filme de quitosana, na remoção percentual no equilíbrio de Al(III) em sistema binário.

**Tabela B4 :** Quadro de ANOVA para a resposta capacidade de adsorção no equilíbrio de Fe(III) em sistema binário.

Fatores	Soma quadrática	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	p-nível
pH (L)	922,56	1	922,56	12,65	0,0379
pH (Q)	2197,84	1	2197,84	30,15	0,0119
CF (L)	4357,82	1	4357,82	59,78	0,0045
CF (Q)	332,82	1	332,82	4,56	0,1222
pH x CF	70,56	1	70,56	0,97	0,3978
Erro	218,71	3	72,90		

Pode ser observado na Tabela B4 que tanto os efeitos linear e quadrático do pH como o efeito linear da concentração de filme de quitosana foram significativos ao nível de 95% ( $p < 0,05$ ) em relação a resposta.

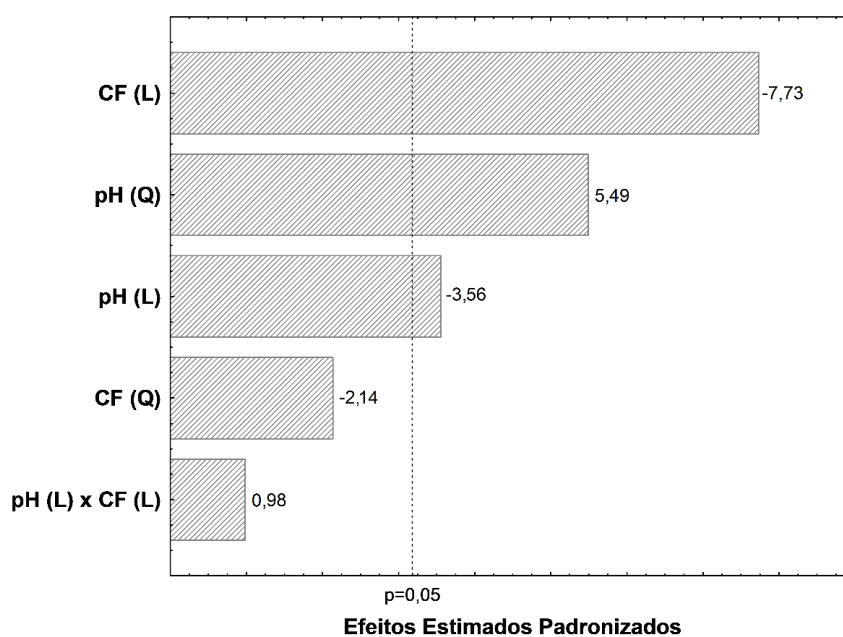
**Tabela B5:** Quadro de ANOVA para a resposta capacidade de adsorção no equilíbrio de Al(III) em sistema binário.

<i>Fatores</i>	<i>Soma quadrática</i>	<i>Graus de liberdade</i>	<i>Quadrado médio</i>	<i>F</i>	<i>p-nível</i>
<i>pH (L)</i>	<i>2448,90</i>	<i>1</i>	<i>2448,90</i>	<i>1,33</i>	<i>0,3324</i>
<i>pH (Q)</i>	<i>14689,90</i>	<i>1</i>	<i>14689,90</i>	<i>7,97</i>	<i>0,0665</i>
<i>CF (L)</i>	<i>125098,50</i>	<i>1</i>	<i>125098,50</i>	<i>67,90</i>	<i>0,0037</i>
<i>CF (Q)</i>	<i>7362,20</i>	<i>1</i>	<i>7362,20</i>	<i>4,00</i>	<i>0,1394</i>
<i>pH x CF</i>	<i>1702,90</i>	<i>1</i>	<i>1702,90</i>	<i>0,92</i>	<i>0,4072</i>
<i>Erro</i>	<i>5526,8</i>	<i>3</i>	<i>1842,30</i>		

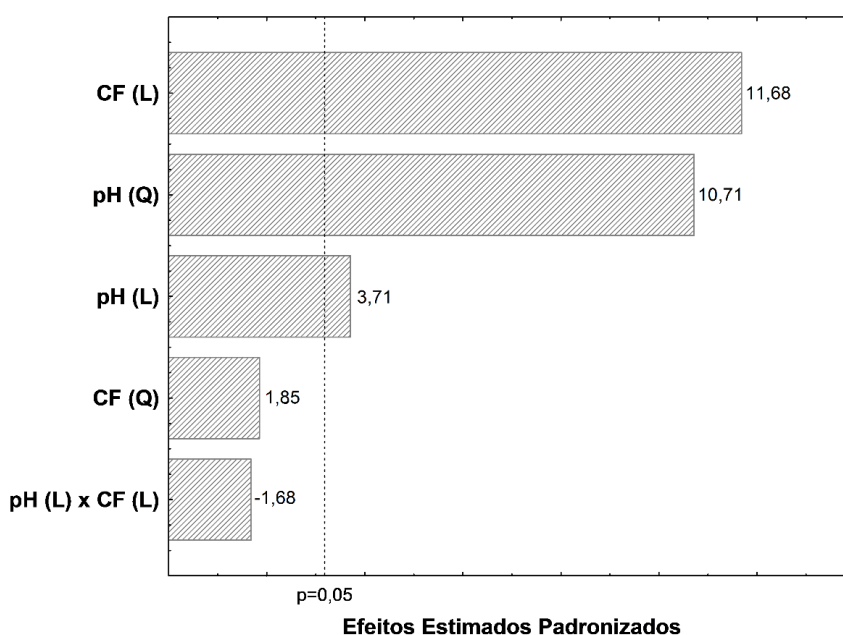
Pode ser observado na Tabela B5 que somente o efeito linear da concentração de filme de quitosana foi significativo na capacidade de adsorção no equilíbrio de Al(III) em sistema binário.

Os gráficos de Pareto para a remoção percentual no equilíbrio de Fe(III) e Al(III) em sistema binário podem ser observados nas Figuras B1 e B2 respectivamente.

**Figura B1:** Gráfico de Pareto para a remoção percentual de Fe(III) em sistema binário.



**Figura B2:** Gráfico de Pareto para a remoção percentual de Al(III) em sistema binário.



Através do delineamento experimental fatorial utilizado, foram gerados modelos estatísticos para descrever a adsorção de Fe (III) e Al(III) em sistema binário por filme de quitosana quanto às respostas capacidade de adsorção e remoção percentual no equilíbrio. As Tabelas B6, B7, B8 e B9 apresentam as análises de variância dos modelos gerados, realizadas utilizando os efeitos significativos.

**Tabela B6:** Análise de variância para o modelo estatístico da capacidade de adsorção no equilíbrio de Fe(III) em sistema binário.

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Quadrado médio	$F_{\text{calc}}^*$	$F_{\text{tab}}^*$
Regressão	7478,22	3	2492,74	20,03	5,41
Resíduo	622,09	5	124,42		
Total	8100,31	8			

\*Distribuição  $F$  de Fisher a 5% de probabilidade ( $p < 0,05$ )

**Tabela B7:** Análise de variância para o modelo estatístico da capacidade de adsorção no equilíbrio de Al(III) em sistema binário.

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Quadrado médio	$F_{\text{calc}}^*$	$F_{\text{tab}}^*$
Regressão	125098,50	1	125098,50	27,60	5,60
Resíduo	31730,80	7	4532,97		
Total	156829,30	8			

\*Distribuição  $F$  de Fisher a 5% de probabilidade ( $p < 0,05$ )

**Tabela B8:** Análise de variância para o modelo estatístico da resposta remoção percentual de Fe (III) em sistema binário.

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Quadrado médio	$F_{\text{calc}}^*$	$F_{\text{tab}}^*$
Regressão	481,04	3	160,35	65,71	5,41
Resíduo	12,21	5	2,44		
Total	493,25	8			

\*Distribuição  $F$  de Fisher a 5% de probabilidade ( $p < 0,05$ )

**Tabela B9:** Análise de variância para o modelo estatístico da resposta remoção percentual de Al(III) em sistema binário.

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Quadrado médio	$F_{\text{calc}}^*$	$F_{\text{tab}}^*$
Regressão	205,36	3	68,45	47,80	5,41
Resíduo	7,16	5	1,43		
Total	212,52	8			

\*Distribuição  $F$  de Fisher a 5% de probabilidade ( $p < 0,05$ )

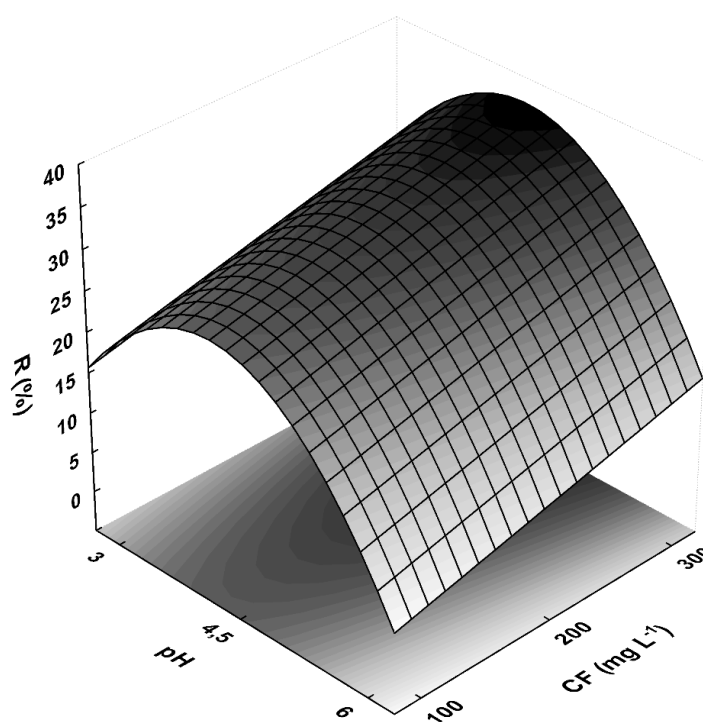
As equações B1 e B2 apresentam os modelos estatísticos que representam a dependência da remoção percentual no equilíbrio de Fe(III) e Al(III) em sistemas binário em função do pH (forma codificada:  $x$ ) e da concentração de filme (forma codificada:  $y$ ), respectivamente.

$$R = 31,87 - 4,40x - 11,68x^2 + 3,92y \quad (\text{B1})$$

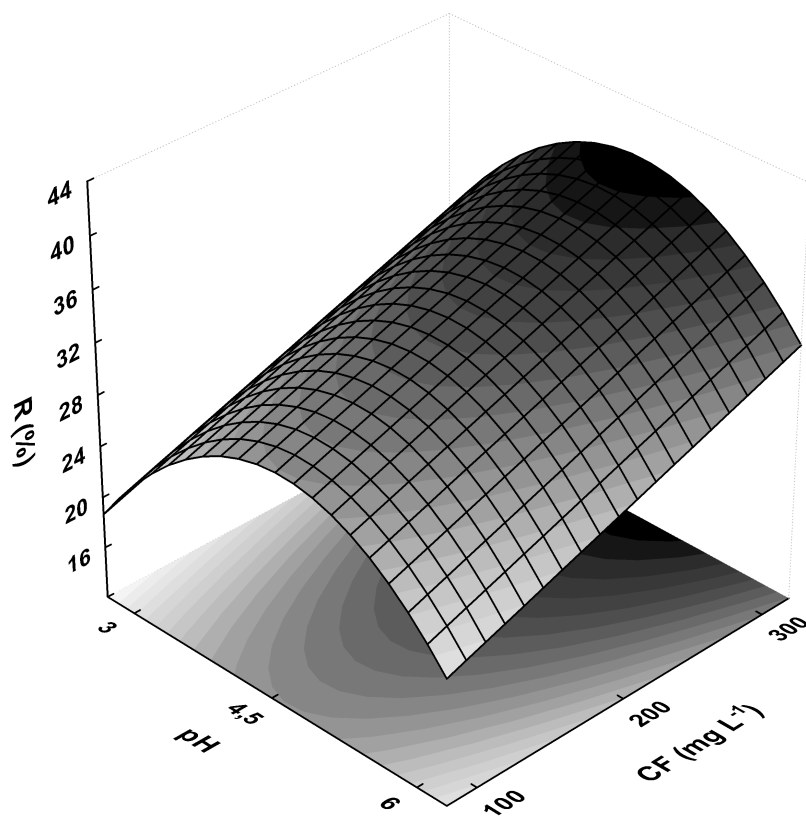
$$R = 16,66 - 5,85x^2 + 3,47y \quad (\text{B2})$$

A partir dos modelos apresentados pelas Equações B1 e B2 foram geradas as superfícies de resposta para a remoção percentual no equilíbrio de Fe(III) e Al(III) em sistemas modelo apresentada pelas Figuras B3 e B4.

**Figura B3:** Superfície de resposta para a remoção percentual de Fe(III) em sistema binário.



**Figura B4:** Superfície de resposta para a remoção percentual de Al(III) em sistema binário.





## APÊNDICE C

### C1. Resultados dos delineamentos experimentais fatoriais para a adsorção de Fe(III) e Al(III) em efluente real

A Tabela C1 apresenta os resultados de remoção percentual no equilíbrio (R(%)) para a adsorção de íons Fe(III) e Al(III) em efluente real, segundo o delineamento experimental fatorial  $3^2$  utilizado.

**Tabela C1:** Resultados da adsorção de íons Fe(III) e Al(III) em efluente real de acordo com a matriz do delineamento experimental.

Exp (nº)	CF (mg L <sup>-1</sup> )*	pH*	Fe (III) - R (%)**	Al(III) - R (%)**
1	-1 (100)	-1 (3)	11,89 ± 0,14	6,45 ± 0,15
2	0 (200)	-1 (3)	14,47 ± 0,23	9,00 ± 0,20
3	+1 (300)	-1 (3)	15,36 ± 0,26	13,39 ± 0,33
4	-1 (100)	0 (4,5)	12,05 ± 0,19	11,44 ± 0,21
5	0 (200)	0 (4,5)	13,82 ± 0,13	16,79 ± 0,34
6	+1 (300)	0 (4,5)	16,44 ± 0,25	21,77 ± 0,40
7	-1 (100)	+1 (6)	10,78 ± 0,20	9,82 ± 0,14
8	0 (200)	+1 (6)	13,80 ± 0,18	12,82 ± 0,22
9	+1 (300)	+1 (6)	14,64 ± 0,27	13,39 ± 0,40

\*valores codificados (valores reais)

\*valor médio ± desvio padrão (n=3)

A fim de verificar a significância dos fatores de estudo (concentração de filme de quitosana (CF) e pH) sobre as respostas foi realizada a análise de variância. As Tabelas C2 e C3 apresentam os quadros de ANOVA para a resposta remoção percentual e as Tabelas C4 e C5 para a resposta capacidade de adsorção no equilíbrio dos íons Fe(III) e Al(III), respectivamente.

**Tabela C2:** Quadro de ANOVA para a resposta remoção percentual de Fe(III) em efluente real.

Fatores	Soma quadrática	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	p-nível
pH (L)	1,05	1	1,05	2,98	0,1829
pH (Q)	0,75	1	0,75	2,12	0,2409
CF (L)	22,85	1	22,85	64,82	0,0040
CF (Q)	0,51	1	0,51	1,44	0,3169
pH x CF	0,03	1	0,03	0,10	0,7689
Erro	1,06	3	0,35		

De acordo com a Tabela C2 pode ser verificado que, para a resposta remoção percentual, apenas o efeito linear da concentração de filme de quitosana foi significativo ao nível de 95% ( $p < 0,05$ ).

**Tabela C3:** Quadro de ANOVA para a resposta remoção percentual Al(III) em efluente real.

Fatores	Soma quadrática	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	p-nível
pH (L)	8,60	1	8,60	2,55	0,2085
pH (Q)	68,54	1	68,54	20,33	0,0204
CF (L)	72,34	1	72,34	21,46	0,0189
CF (Q)	0,05	1	0,05	0,01	0,9114
pH x CF	2,85	1	2,85	0,85	0,4255
Erro	10,11	3	3,37		

Enquanto que para a remoção percentual do íon Al(III), o efeito quadrático do pH e o efeito linear da concentração de filme de quitosana foram significativos ( $p < 0,05$ ).

**Tabela C4:** Quadro de ANOVA para a resposta capacidade de adsorção no equilíbrio de Fe(III) em efluente real.

Fatores	Soma quadrática	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	p-nível
pH (L)	14,36	1	14,36	4,56	0,1224
pH (Q)	7,24	1	7,24	2,30	0,2268
CF (L)	1867,96	1	1867,96	592,66	0,0002
CF (Q)	110,67	1	110,67	35,11	0,0096
pH x CF	5,68	1	5,68	1,80	0,2720
Erro	9,46	3	3,15		

Entretanto, de acordo com a Tabela C4 pode ser verificado que, para a resposta capacidade de adsorção no equilíbrio, ambos os efeitos linear e quadrático da concentração de filme de quitosana foram significativos ( $p < 0,05$ ).

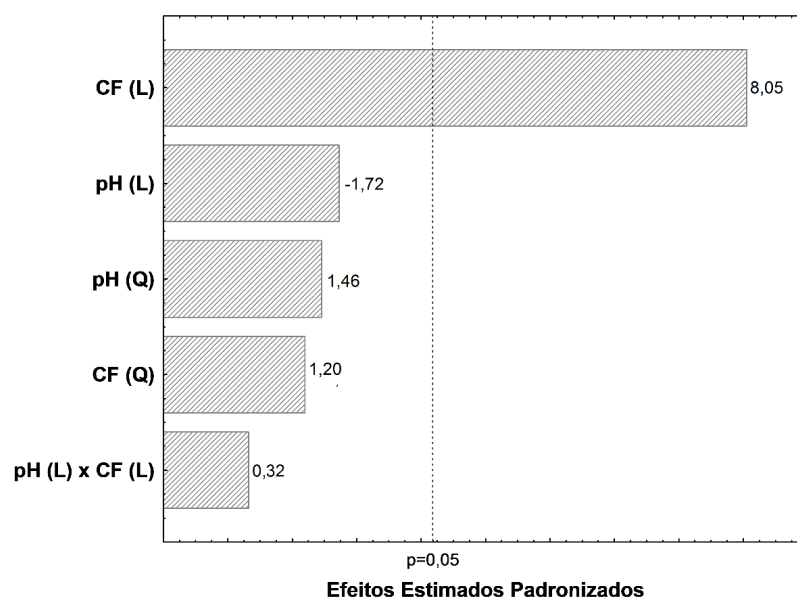
**Tabela C5:** Quadro de ANOVA para a resposta capacidade de adsorção no equilíbrio de Al(III) em efluente real.

Fatores	Soma quadrática	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	p-nível
pH (L)	2695,93	1	2695,93	127,57	0,0015
pH (Q)	10539,10	1	10539,10	498,70	0,0002
CF (L)	12871,40	1	12871,40	609,06	0,0001
CF (Q)	904,54	1	904,54	42,80	0,0072
pH x CF	1651,07	1	1651,07	78,13	0,0030
Erro	63,40	3	21,13		

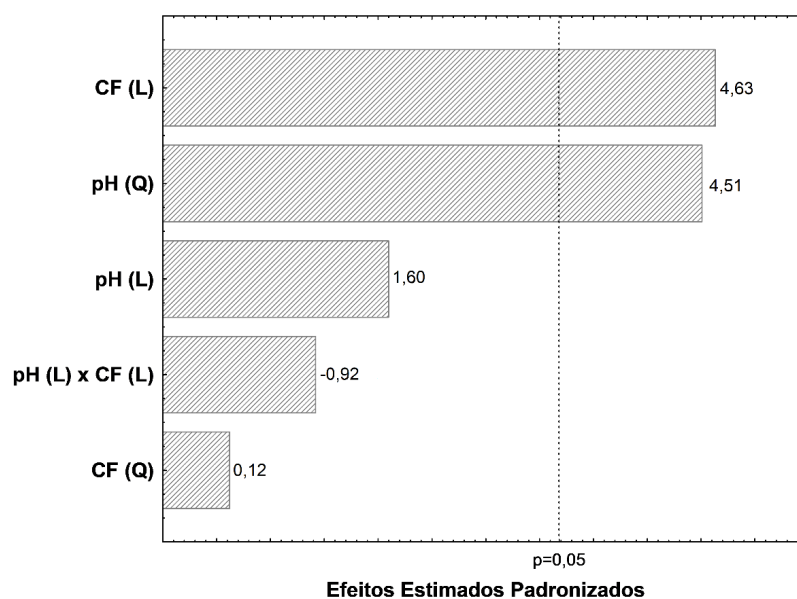
Para a resposta capacidade de adsorção no equilíbrio, pode ser observado na Tabela C5 que os efeitos lineares e quadráticos de ambas as variáveis e também a interação das variáveis foram significativos ( $p < 0,05$ ).

Os gráficos de Pareto para a remoção percentual no equilíbrio de Fe(III) e Al(III) em efluente real podem ser observados nas Figuras C1 e C2 respectivamente.

**Figura C1:** Gráfico de Pareto para a remoção percentual de Fe(III) em efluente real.



**Figura C2:** Gráfico de Pareto para a remoção percentual de Al(III) em efluente real.



Através do delineamento experimental fatorial utilizado, foram gerados modelos estatísticos para descrever a adsorção de Fe (III) e Al(III) em efluente real por filme de quitosana quanto às respostas capacidade de adsorção e remoção percentual no equilíbrio. As Tabelas C6, C7, C8 e C9 apresentam as análises de variância dos modelos gerados, realizadas utilizando os efeitos significativos.

**Tabela C6:** Análise de variância para o modelo estatístico da resposta capacidade de adsorção no equilíbrio de Fe(III) em efluente real.

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Quadrado médio	$F_{calc}^*$	$F_{tab}^*$
Regressão	1978,63	2	989,32	161,56	5,14
Resíduo	36,74	6	6,12		
Total	2015,37	8			

\*Distribuição  $F$  de Fisher a 5% de probabilidade ( $p < 0,05$ )

**Tabela C7:** Análise de variância para o modelo estatístico da resposta capacidade de adsorção no equilíbrio de Al(III) em efluente real.

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Quadrado médio	$F_{calc}^*$	$F_{tab}^*$
Regressão	28662,04	5	5745,09	271,85	9,01
Resíduo	63,40	3	21,13		
Total	28725,44	8			

\*Distribuição  $F$  de Fisher a 5% de probabilidade ( $p < 0,05$ )

**Tabela C8:** Análise de variância para o modelo estatístico da resposta remoção percentual de Fe(III) em efluente real.

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Quadrado médio	$F_{\text{calc}}^*$	$F_{\text{tab}}^*$
Regressão	22,85	1	22,85	47,04	5,60
Resíduo	3,40	7	0,48		
Total	26,25	8			

\*Distribuição  $F$  de Fisher a 5% de probabilidade ( $p < 0,05$ )

**Tabela C9:** Análise de variância para o modelo estatístico da resposta remoção percentual de Al(III) em efluente real.

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Quadrado médio	$F_{\text{calc}}^*$	$F_{\text{tab}}^*$
Regressão	140,88	2	70,44	19,56	5,14
Resíduo	21,61	6	3,60		
Total	162,49	8			

\*Distribuição  $F$  de Fisher a 5% de probabilidade ( $p < 0,05$ )

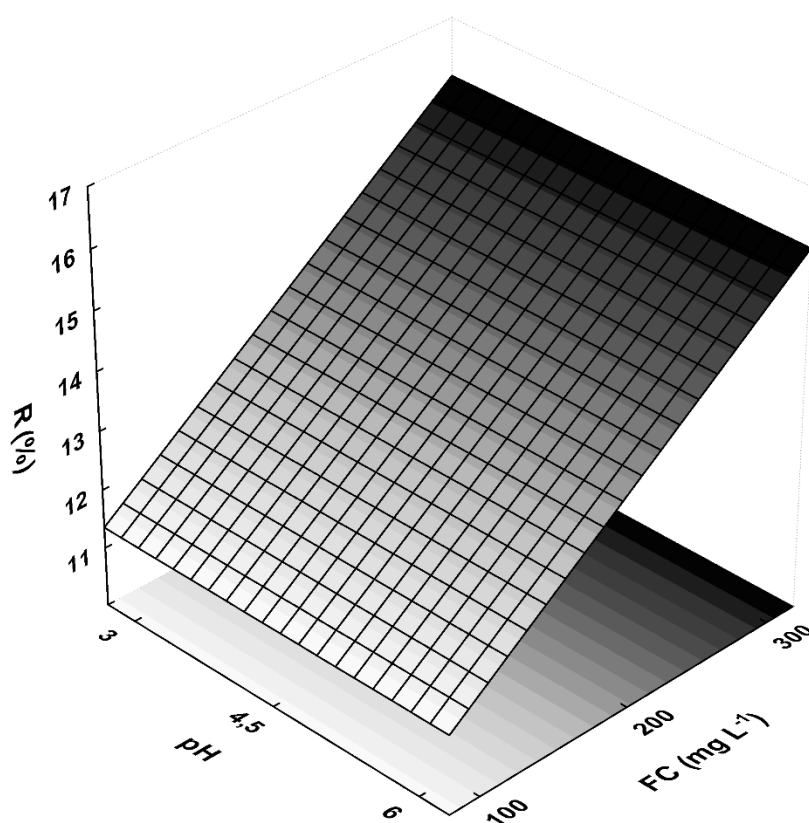
As equações C1 e C2 apresentam os modelos estatísticos que representam a dependência da remoção percentual no equilíbrio de Fe(III) e Al(III) em efluente real em função do pH (forma codificada:  $x$ ) e da concentração de filme (forma codificada:  $y$ ), respectivamente.

$$R = 31,87 - 4,40x - 11,68x^2 + 3,92y \quad (\text{C1})$$

$$R = 16,66 - 5,5x^2 + 3,47y \quad (\text{C2})$$

A partir dos modelos apresentados pelas Equações C1 e C2 foram geradas as superfícies de resposta para a remoção percentual no equilíbrio de Fe(III) e Al(III) em sistemas modelo apresentada pelas Figuras C3 e C4.

**Figura C3:** Superfície de resposta para a remoção percentual de Fe(III) em efluente real.



**Figura C4:** Superfície de resposta para a remoção percentual de Al(III) em efluente real.

