

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO

RICKY DE LA MARTINI PEREIRA DA PENHA

**NANOCOMPOSITOS DE QUITOSANA E CARVÃO ATIVADO (BLACK PEARLS
2000): PREPARAÇÃO E DEFINIÇÃO DA CAPACIDADE E DO PERFIL
ADSORVENTES**

SÃO LUÍS, MA

2019

RICKY DE LA MARTINI PEREIRA DA PENHA

NANOCOMPOSITOS DE QUITOSANA E CARVÃO ATIVADO (BLACK PEARLS 2000): PREPARAÇÃO E DEFINIÇÃO DA CAPACIDADE E DO PERFIL ADSORVENTES

Monografia apresentada à coordenação de Química Bacharelado da Universidade Federal do Maranhão – UFMA, como requisito para obtenção do grau de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra

SÃO LUÍS, MA

2019

Penha, Ricky de La Martini Pereira da.

Nanocompósitos de quitosana e carvão ativado black pearls 2000 : preparação e definição da capacidade e do perfil adsorventes / Ricky de La Martini Pereira da Penha. - 2019.

38 f.

Orientador(a): Cícero Wellington Brito Bezerra.

Monografia (Graduação) - Curso de Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2019.

1. Adsorção. 2. Híbridos. 3. Materiais. I. Bezerra, Cícero Wellington Brito. II. Título.

RICKY DE LA MARTINI PEREIRA DA PENHA

NANOCOMPOSITOS DE QUITOSANA E CARVÃO ATIVADO (BLACK PEARLS 2000): PREPARAÇÃO E DEFINIÇÃO DA CAPACIDADE E DO PERFIL ADSORVENTES

Monografia apresentada à coordenação de Química Bacharelado da Universidade Federal do Maranhão – UFMA, como requisito para obtenção do grau de Bacharel em Química.

Aprovada em: _____ de _____ de _____.

Banca Examinadora

Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra

Prof. Dr. Francisco Jean Botelho Rabelo

Prof. Dr. Hildo Antônio dos Santos Silva

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais Cícero de La Martini da Penha e Maria Dilma Santos Pereira da Penha por todo carinho e apoio em todos os momentos da minha vida. Agradeço também aos meus irmãos Cícero de La Martini da Penha Júnior e Stephanye de La Martini Pereira da Penha por me aguentarem todo esse tempo, sempre me dando apoio. Também um agradecimento especial aos meus tios, tias, padrinhos e primos que me ajudaram todos esses anos.

Agradeço ao meu orientador prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra por ter me permitido, ao longo desses 2 anos e meio, me aprimorar tanto na área pessoal, quanto na pesquisa, onde pude desenvolver minhas aptidões e encontrar aquilo que fato gosto de fazer: a pesquisa.

Agradeço aos meus amigos da UFMA, Bianca Araújo dos Santos, Emília Araújo da Silva, Mateus Veras Pereira, Pedro Henrique Sousa Lopes e em especial a Gustavo Carvalho Diniz por todas as risadas, choros, gritos, raivas, conversas no Santa Clara, coffee breaks, confraternizações, entre outras muitas situações que passamos juntos.

Agradeço aos amigos e professores do LIM: Suringo, Rayan, Lucas, Tyron, Leticia, Artur, Mauricio, Mauro, Prof^a. Sirlane, Prof^a. Jaciene pela companhia e pelos ensinamentos no laboratório, em especial a Liane Miranda Carvalho por me aguentar todo esse tempo e sempre contribuindo para o meu aprendizado.

Agradeço à UFMA por me permitir nesses anos, diversos tipos de experiências e condições para meu aprendizado.

Um agradecimento à coordenação de química por todos as vezes em que fui bem atendido. Em especial ao secretário do curso, Igor, por ajudar a resolver meus problemas.

Um agradecimento especial aos professores do DEQUI-UFMA e DETE-UFMA, por me acompanhar esses anos, contribuindo de diversas maneiras para minha formação.

Agradeço à Central Analítica da UFMA pelas análises de infravermelho e pela água destilada.

Agradeço ao CNPQ pela bolsa concebida para a realização desse projeto.

RESUMO

A tecnologia de adsorção se destaca como um processo altamente eficiente para tratamento de efluentes e recuperação de áreas impactadas. Fundamenta-se na capacidade que alguns materiais adsorventes apresentam de concentrar espécies em sua superfície e poros. Portanto, são de declarado interesse trabalhos que desenvolvam novos materiais e os caracterizem quanto a sua capacidade de adsorção. Neste sentido, o presente trabalho sintetizou e caracterizou, na forma de pérolas, híbridos de nano partículas de carbono (Black Pearls 2000) e quitosana. O carbon black foi submetido a diferentes níveis de oxidação com HNO₃ e a quitosana foi empregada em diferentes graus de desacetilação (74.0 % e 94.5 %). Os novos materiais foram caracterizados por FTIR. Adsorvatos de diferentes naturezas (cargas e polaridade) foram utilizados: azul de metileno (AM, corante orgânico catiônico), petróleo e íons Cu²⁺. Foram simulados micro emulsões de petróleo em água, soluções de corante (azul de metileno) e de metais (cobre) para testar a capacidade de adsorção do híbrido (também foram feitos testes em branco), onde se obteve uma remoção de 0.4 mg de corante, 0.6 mg de cobre e 0.4 mg de petróleo nas emulsões pelo híbrido H3 (híbrido entre o carvão ativado oxidado e a quitosana 1) que foi considerado o melhor resultado em comparação aos 4 híbridos sintetizados. Em seguida, o híbrido foi caracterizado de acordo com o modelo para cinética de adsorção e para isoterma de adsorção, onde obteve-se uma melhor resposta ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem e em relação a isoterma obteve-se uma isoterma de classe S4 e houve uma melhor resposta ao modelo de Temkin. No fim observou-se que os híbridos têm sua capacidade de adsorção reduzida quanto maior for o grau de desacetilação da quitosana utilizada na síntese (embora a síntese dos híbridos seja facilitada com quitosanas com maior grau de desacetilação), e há um aumento na capacidade de adsorção dos híbridos quanto mais oxidado (mais ácido) for o carvão ativado utilizado.

Palavras-chave: Adsorção, híbridos, materiais.

ABSTRACT

Adsorption technology stands out as a highly efficient process for treating effluents and recovery of impacted areas. It is based on the ability that some adsorbent materials have to concentrate species on their surface and pores. Therefore, works that develop new materials and characterize them as their adsorption capacity are declared. In this sense, the present work synthesized and characterized, in the form of pearls, hybrids of carbon nano particles (Black Pearls 2000) and chitosan. Carbon black was submitted to different oxidation levels with HNO₃ and chitosan was used in different degrees of deacetylation (74.0 % and 94.5 %). The new materials were characterized by FTIR. Adsorbates of different natures (charges and polarity) were used: methylene blue (cationic organic dye), petroleum and Cu²⁺ ions. Micro-emulsions of petroleum in water, dye solutions (methylene blue) and metals (copper) were simulated to test the adsorption capacity of the hybrid (blank tests were also performed), where a removal of 0.4 mg of dye, 0.6 mg of copper and 0.4 mg of petroleum emulsions was obtained by hybrid H3 (hybrid between oxidized activated carbon and chitosan 1) which was considered the best result compared to the 4 synthesized hybrids. Then, the hybrid was characterized according to the model for adsorption kinetics and adsorption isotherm, where a better response to the pseudo-second order kinetic model was obtained and in relation to the isotherm a class S4 isotherm was obtained. and there was a better response to Temkin's model. In the end it was observed that hybrids have their adsorption capacity reduced the higher the degree of deacetylation of chitosan used in synthesis (although the synthesis of hybrids is facilitated with chitosans with a higher degree of deacetylation), and there is an increase in adsorption capacity of hybrids the more oxidized (the more acid) is the activated carbon used.

Keywords: Adsorption, hybrids, materials.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM	Azul de Metileno
CA	Carvão ativado (black pearls 2000)
CAO	Carvão ativado oxidado
GD	Grau de desacetilação
H1	Híbrido 1 (híbrido entre a quitosana 1 e o carvão ativado)
H2	Híbrido 2 (híbrido entre a quitosana 2 e o carvão ativado)
H3	Híbrido 3 (híbrido entre a quitosana 1 e o carvão ativado oxidado)
H4	Híbrido 4 (híbrido entre a quitosana 2 e o carvão ativado oxidado)
QT1	Quitosana 1 (74.0 %) – Aldrich
QT2	Quitosana 2 (95.4 %)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação da estrutura do polímero de quitosana com a quitina	10
Figura 2: Esquema de reação para obtenção da quitosana.	12
Figura 3: Resumo do método empregado	19
Figura 4.1: Gráfico da titulação condutimétrica da QT1	21
Figura 4.2: Gráfico da titulação condutimétrica da QT2	21
Figura 5: Espectros de infravermelho das quitosanas obtidas	22
Figura 6: Espectro de infravermelho dos carvões estudados	23
Figura 7.1: pH _{Hpcz} do CA	24
Figura 7.2: pH _{Hpcz} do CAO	25
Figura 8: Espectro de infravermelho dos híbridos H1, H2, H3 e H4.	26
Figura 9: Gráfico dos testes de remoção em corante, cobre e emulsão de petróleo	27
Figura 10: Cinética de adsorção do híbrido H3 em corante azul de metileno	28
Figura 10a: Tratamento de pseudo-primeira ordem da cinética do híbrido H3 em corante azul de metileno	28
Figura 10b: Tratamento de pseudo-segunda ordem da cinética do híbrido H3 em corante azul de metileno	29
Figura 11: Isoterma de adsorção para o híbrido H3	30
Figura 11a: Tratamentos da isoterma para o híbrido H3	30
Figura 11b: Tratamentos da isoterma para o híbrido H3	31
Figura 11c: Tratamentos da isoterma para o híbrido H3	31
Figura 11d: Tratamentos da isoterma para o híbrido H3	32

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Equações para os modelos de isothermas estudados	18
Tabela 2: Atribuição de bandas do espectro de infravermelho das quitosanas e dos carvões ativados.	23
Tabela 3: Resultados da titulação de Boehm para os carvões estudados.	24
Tabela 4: constantes cinéticas para o híbrido H3 em azul de metileno	29
Tabela 5: valores das constantes para os modelos de isoterma estudados	32

SUMÁRIO

	pág
1 INTRODUÇÃO	10
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
3 OBJETIVO	14
4 PARTE EXPERIMENTAL	15
4.1 Materiais	15
4.2 Procedimento	15
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	19
6 CONCLUSÃO	33
REFERÊNCIAS	34

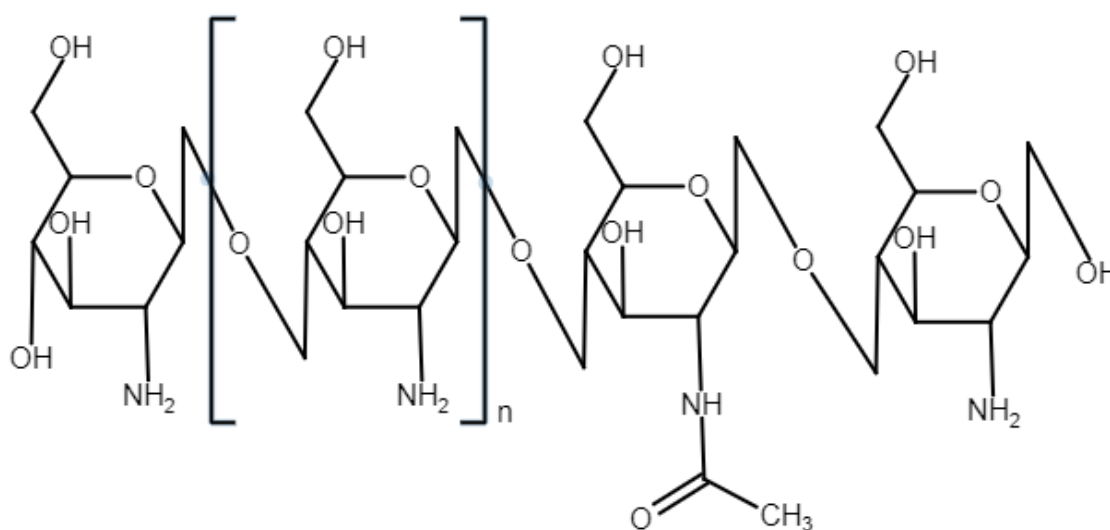
1 INTRODUÇÃO

Ultimamente têm crescido as preocupações com relação ao meio ambiente em termos de ação antrópica, e com algumas previsões apocalípticas para o futuro dos recursos hídricos e do clima terrestres^{1,2}. Os poluentes em excesso alteram a dinâmica dos meios, suas propriedades físico-químicas, prejudicando o equilíbrio do ambiente e afetando todo um ciclo biótico. Devido a essas preocupações, a demanda por pesquisas com a finalidade de descontaminar ou recuperar ambientes impactados, bem como tratar de efluentes antes do descarte, tem sido cada vez maior. Com isso houve um aumento na procura de novos materiais que possam ser capazes de remover contaminantes do meio.^{3,4}

Diversos adsorventes existem, naturais e sintéticos, reconhecidamente eficientes para uma dada classe de contaminantes. A exemplo, citamos o carvão ativado e a quitosana.² Entretanto, muitos fatores justificam a busca por novos materiais, quais sejam: o aumento da eficiência, a especificidade, o baixo custo, a ampliação da faixa de uso (escalas de pH, temperatura, por exemplo) ou a reutilização do adsorvente. Claramente não basta a capacidade de remoção, mas igualmente a viabilidade técnica do material.

A quitosana, biopolímero derivado da quitina, é reconhecido removedor de metais e corantes têxteis. Entretanto, apresenta a limitação de solubilidade em meio ácido, notadamente a pH abaixo de 5.

Figura 1: Representação da estrutura do polímero de quitosana com a quitina.



Fonte: Próprio Autor, baseado em MAIA¹³.

O carvão, em virtude da sua grande área superficial, bem como a existência de grupamentos oxigenados, é um material muito conhecido e utilizado (inclusive na forma de medicamento) por remover uma série de substâncias. Além da baixa especificidade, apresenta limitação quanto ao custo.^{3,4,5}

A obtenção de híbridos, compósitos e blendas funda-se na produção de novos materiais cujas propriedades agreguem vantagens individuais dos materiais de partida. Com isso, a pesquisa na área de modificação de materiais, visando ampliar as condições de emprego e ou melhorar as capacidades de adsorção, tem-se mostrado útil e prática. Partindo-se do pressuposto que o material resultante apresente propriedades híbridas entre os precursores, busca-se obter materiais que possam ser aplicados em diversas situações. No caso dos híbridos quitosana carbon black, buscou-se ampliar a potencialidade de adsorção da quitosana para pH ácidos, bem como ampliar sua capacidade de adsorção pela presença de nano partículas de carbono.

Estudos envolvendo modificação da quitosana, por exemplo, permanecem atuais.⁷ Entretanto, nenhum trabalho, até o presente momento, foi encontrado abordando a interação da quitosana com nanopartículas de carbono, especificamente o carbon black Pearl 2000.

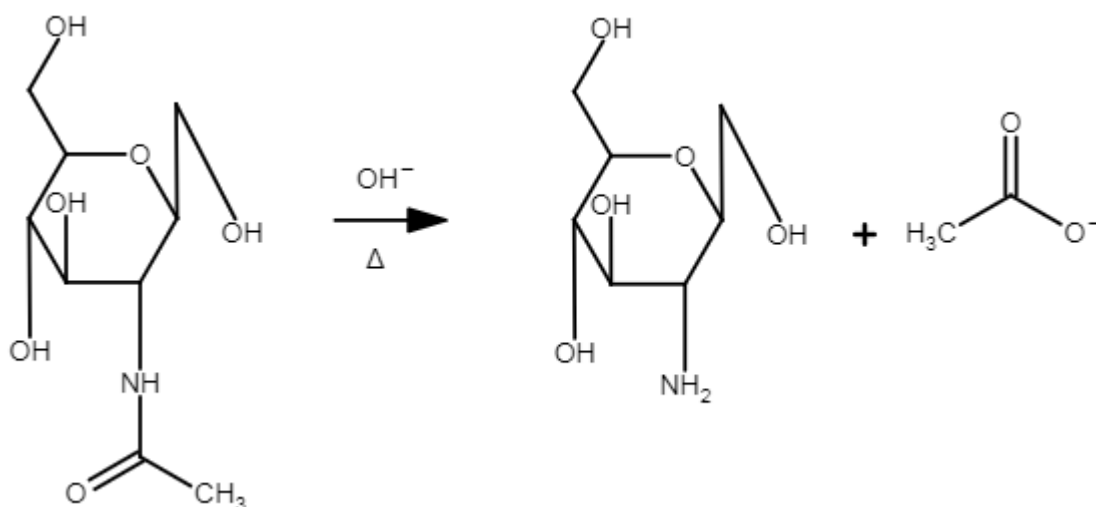
Devido a importância do tema, pela sua urgência e potencial de aplicação, é que este trabalho foi realizado. Os materiais preparados a partir do suporte de carbono previamente oxidado, e da quitosana em diferentes graus de desacetilação, foram aplicados a adsorvatos de diferentes classes, visando avaliar melhor sua potencialidade na remoção de espécies de interesse ambiental.⁷⁻¹¹

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Quitosana

A quitosana é um biopolímero derivado da quitina, obtido através da desacetilação da quitina com uma solução concentrada de hidróxido à quente. Essa reação também pode ocorrer de forma enzimática.¹³

Figura 2: Esquema de reação para obtenção da quitosana.



Fonte: Próprio Autor, baseado em MAIA¹³.

Por conta do grupo amino presente na quitosana, ela se torna mais atrativa pois há uma ampliação das suas propriedades funcionais em comparação à quitina, além de facilitar uma modificação nessa estrutura.¹⁶

2.2 Carvão ativado

O carvão é um material conhecido por diversos povos desde a antiguidade. O conhecimento acerca de seus efeitos na remoção de venenos é mais recente, datado do século XIX, que depois seria confirmado pelos processos adsorptivos pela alta porosidade do carvão. É muito utilizado na purificação de águas.¹⁷

O carvão pode ter suas propriedades adsorptivas aumentadas pela ativação do mesmo. A ativação pode ocorrer de forma química ou térmica, e tem como resultado um carvão com uma porosidade ainda mais elevada e com baixa especificidade na adsorção de gases, líquidos e impurezas.¹⁷

2.3 Nanocompósitos

Compósitos são materiais resultantes da união de dois materiais precursores com o objetivo de melhorar suas propriedades.

Nanocompósitos são materiais que em pelo menos um desses precursores tem dimensão nanométrica. Podem receber classificação de acordo com os materiais que os originaram, podendo ser poliméricos (quando um dos materiais é um polímero), metálicos (quando um dos constituintes é um metal) e cerâmicos (quando um dos materiais é uma cerâmica).^{18,19}

3 OBJETIVO

3.1 Objetivo geral

Preparar híbridos entre quitosana e carbon black (Black Pearls 2000), caracterizando os materiais obtidos tanto do ponto de vista da composição, quanto como adsorventes (perfil e capacidades adsorventes).

3.2 Objetivos específicos

Preparar quitosanas a partir de carapaças de camarão em diferentes graus de desacetilação;

Desenvolver rotas de síntese para obtenção dos compósitos quitosana/black pearls;

Caracterizar os materiais obtidos por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), e pH no ponto de carga zero (pH_{pcz});

Realizar ensaios de adsorção (tempo de contato, cinéticos, isotermas) para espécies catiônicas, aniônicas e neutras: íons de metais (Cobre (II)), corantes têxteis e emulsão de petróleo em água.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiais e reagentes

Todos os reagentes empregados nas sínteses e no preparo de soluções foram de grau analítico (Aldrich, Merck). Além da quitosana comercial (Aldrich), foram preparadas quitosanas obtidas a partir de carapaça de camarões (resíduo de restaurantes) e em diferentes graus de desacetilação. O carbon Black (Black Pearls 2000) (BET 1485 m²g⁻¹) foi obtido da empresa CABOT. A água empregada foi do tipo destilada.

4.2 Caracterizações

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos em um aparelho da marca Shimadzu, de modelo IR-Prestige-21 utilizando pastilha de KBr, na região entre 4000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹.

As análises de condutância foram feitas em um aparelho da marca Analyser 650.

Todas as análises de pH foram feitas em um aparelho da marca Químis, com eletrodo de vidro da marca Kavis e com correção de temperatura.

Todas as análises na região do ultravioleta e visível foram feitas com um equipamento da marca Kasuaki, modelo IL-592, na faixa de 380 a 800 nm, com cubeta de quartzo.

4.3 Preparação da quitosana

As quitosanas foram preparadas de acordo com o método descrito por Maia¹³, com pequenas modificações. Preparou-se uma quitosana proveniente da quitosana comercial (ALDRICH, GD 74.0 %). 5g da quitosana comercial (QT1) foram colocadas em suspensão em 100mL de solução de NaOH a 50% (m/v), sob condição de refluxo (100°C, 8 h). Após este tempo, resfriando-se o sistema, a quitosana (QT2) foi filtrada e lavada com água destilada até pH neutro. Em seguida, foi lavada com etanol e seco na estufa a 50°C, por 12 h.

Por questões de rendimento, apenas as quitosanas 1 e 2 foram empregadas neste trabalho.

4.4 Titulação condutimétrica

Aproximadamente 50mg das quitosanas foram solubilizadas em 50mL de solução padronizada de HCl $0,1\text{mol L}^{-1}$ sob agitação constante, por 24h. Em seguida foram tituladas com solução recém padronizada de NaOH $0,1\text{mol L}^{-1}$.¹³

4.5 Preparo do carvão ativado oxidado

Para o preparo do carvão ativado oxidado foi utilizado o método descrito por Guimarães⁹: aproximadamente 20g do carvão ativado black pearls 2000 foram tratados com 100mL solução de HNO₃ $1,0\text{mol L}^{-1}$, em condição de ebulição, por 1h. Em seguida foi lavado com água destilada até pH 5. Depois foi seco em estufa a 50°C, por 24h.

4.6 pH no ponto de carga zero (pH_{pcz})

O teste de pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}) foi realizado em erlenmeyers de 125mL, contendo 0,1000 g das amostras de carvão ativado e 25mL de solução de KCl ($0,1\text{mol L}^{-1}$) nos pH's compreendidos na faixa de 1 a 12. Após 24 h para que o equilíbrio de protonação seja alcançado, sob condições de agitação e temperatura constantes, as soluções foram filtradas e o pH final foi medido.⁹

4.7 Titulação de Boehm

O método de Boehm foi utilizado para identificar e quantificar os grupos ácidos presentes na superfície do carvão. Este método baseia-se na neutralização seletiva de determinados grupos funcionais. O NaOH reage com os grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos, enquanto que o Na₂CO₃ neutraliza os grupos lactônicos e carboxílicos, e o NaHCO₃ os grupos carboxílicos presentes.

Neste trabalho, seguiu-se o procedimento descrito por Barbosa⁶. Em resumo: 150mg das amostras de carvão foram suspensas em 25mL de solução de NaOH ($0,1\text{mol L}^{-1}$), Na₂CO ($0,05\text{mol L}^{-1}$) e NaHCO₃ ($0,05\text{mol L}^{-1}$). Os recipientes foram hermeticamente fechados e colocados sob agitação por 24 h, a 25°C. Em seguida, as soluções foram filtradas e o excesso de base das alíquotas foram tituladas com HCl recém padronizado ($0,1\text{mol L}^{-1}$). Para efeito comparativo, também foi feito um teste em branco (as bases, após 24h, sem contato com o carbon black, tituladas com o ácido clorídrico).

4.8 Síntese dos híbridos

Foi utilizado uma adaptação do método apresentado em Dias et al ¹⁴. e por Karaer & Kaia¹¹. Foi preparado uma dispersão de carvão em solução de ácido acético 5% (v/v), com a adição de 200 mg do carvão em 75mL da solução. Para se obter uma dispersão homogênea, a dispersão foi colocada em um banho ultrassom por 10 min. Após isso, foi adicionado sob agitação 2,0 g de quitosana (para obter uma solução a 4% m/V), e o sistema foi deixado em agitação por 24 h.

As esferas foram obtidas pela adição gota a gota do sistema em solução de NaOH 10% m/v.. As gotas foram obtidas com o auxílio de uma seringa de 25mL. Após a precipitação, as esferas foram mantidas na solução de hidróxido por 24h para a formação de uma camada mais firme. Depois as esferas foram lavadas com água destilada até pH neutro e foram secas na estufa a 50°C. Após pesagem, as esferas foram armazenadas em dessecador.

4.9 Preparo das emulsões (O/A)

As emulsões do tipo óleo-água (O/A) foram preparadas de acordo com Santos¹⁵.

Cerca de 50µL de petróleo foram emulsionados em 30mL de uma solução de etanol a 41% v/v com o auxílio do banho ultrassom.

4.10 Ensaio de adsorção em emulsão petróleo-água

Cerca de 12mg do híbrido foram colocados em agitação (90rpm) com 20mL da emulsão. O teste foi feito também em branco (apenas o híbrido e a solução de etanol). Foi realizado em duplicata.

Para calcular a quantidade de petróleo removido foram feitas análises no turbidímetro.¹⁵

4.11 Ensaio de adsorção em solução do corante azul de metileno (AM)

Cerca de 12 mg do híbrido foram postos em agitação (110 rpm) com 20mL de solução de AM, na concentração de 100ppm. O teste foi feito também em branco. Os ensaios foram realizados em duplicata.

Para calcular a quantidade de corante removido, foram feitas análises de absorbância a 665nm no espectrômetro na região do UV-Vis.⁸

4.12 Ensaio de adsorção em solução de cobre (II)

Cerca de 12 mg do híbrido foram colocados sob agitação (110 rpm) com 20mL de solução de Cu(II), na concentração de 1000ppm. O teste foi feito também em branco. Foi realizado em duplicata.¹⁰

Para calcular a quantidade de corante removido, foram feitas análises de absorvância a 792nm no espectrômetro na região do UV-Vis.

4.13 Cinética de adsorção

Para a cinética de adsorção, cerca de 11 mg do híbrido foram postos em agitação (25°C, 105 rpm) com 20mL de solução de corante a 100ppm. Foram lidas as absorvâncias a 665nm no espectrômetro UV-Vis com tempo variando de 20 minutos a 48h.³

4.14 Isoterma de adsorção

Para as isotermas de adsorção, cerca de 10 mg do híbrido foram suspensos em 20mL da solução de corante, com concentração variando de 5 a 200ppm, nas condições de 25°C e 105rpm. O tempo de agitação foi determinado no experimento anterior.¹⁴

Os resultados experimentais foram analisados quanto à adequação aos modelos teóricos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Elovich, cujas fórmulas estão descritas na tabela.

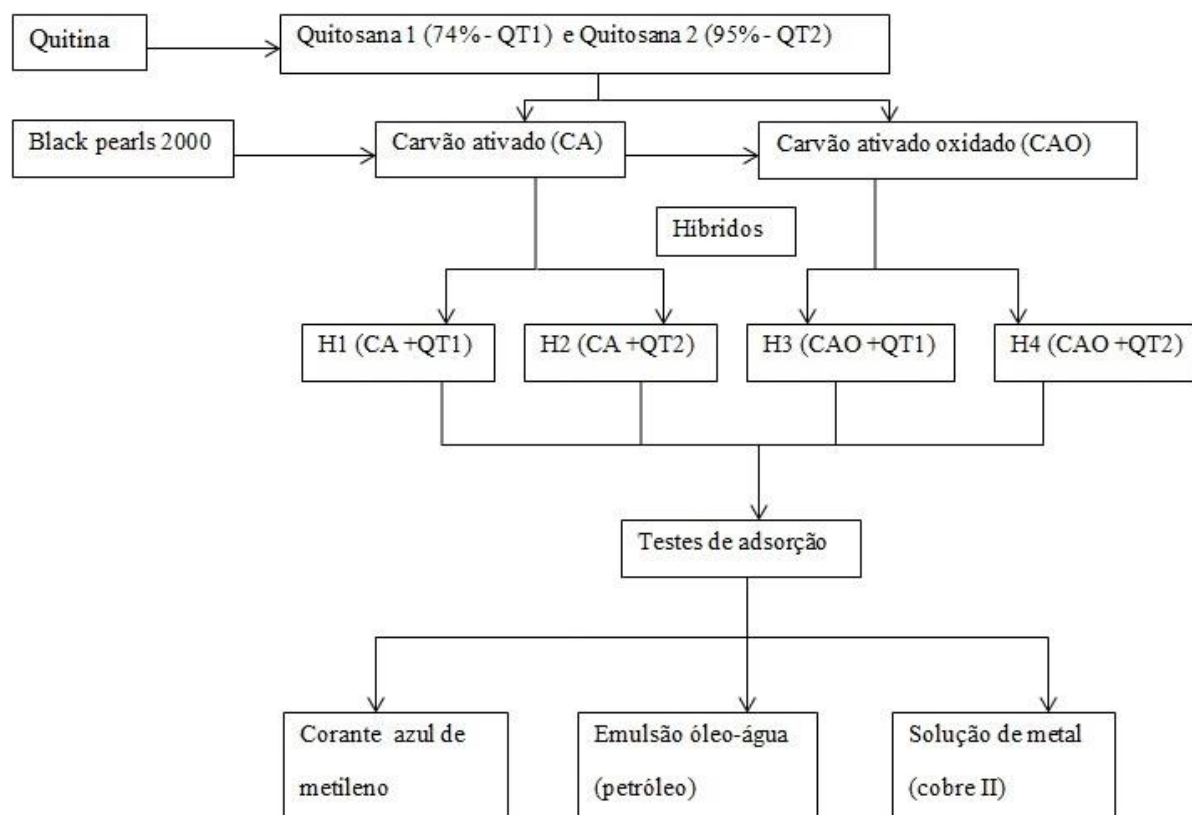
Tabela 1: Equações para os modelos de isotermas estudados.

Modelo de isoterma	Equação	Equação linear	
Langmuir	$q_e = \frac{q_m + K C_e}{1 + K C_e}$	Eq. 1 $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K} + \frac{C_e}{q_m}$	Eq. 1.1
Freundlich	$q_e = K_f C_e^{1/n}$	Eq. 2 $\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$	Eq. 2.1
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b} K_f C_e$	Eq. 3 $q_e = \frac{RT}{b} \ln K_f + \frac{RT}{B} \ln C_e$	Eq. 3.1
Elovich	$\frac{q_e}{q_m} = K_e C_e e^{-\frac{q_e}{q_m}}$	Eq. 4 $\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln(K_e q_m) - \frac{q_e}{q_m}$	Eq. 4.1

Fonte: Nascimento et al.³

A seguir um resumo do método empregado:

Figura 3: Resumo do método empregado:



Fonte: próprio autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da quitosana e do carbon black

O grau médio de desacetilação da quitosana é definido como sendo a porcentagem de grupos amino presentes na quitosana em relação à quantidade de grupamentos amida.¹³

Para se determinar o grau médio de desacetilação de quitosanas, diferentes métodos podem ser empregados¹³. Neste trabalho optou-se pela titulação condutimétrica (Eq. 5), em que:

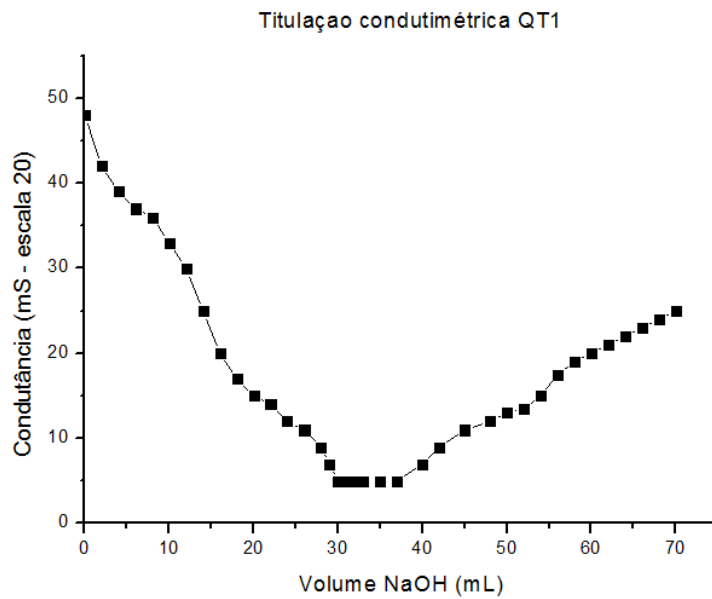
$$\%GD = \frac{161 * [base] * (V_2 - V_1)}{m} * 100 \quad \text{Eq.5}$$

%GD é o grau médio de desacetilação; 161 é a massa molar do monômero D-glicosamina; [base] é a concentração da base em mol L⁻¹; (V₂ - V₁) é a diferença do volume (em mL) necessário para a neutralização dos grupos aminos da quitosana (V₂) e do ácido clorídrico (V₁), e m é a massa de quitosana em mg.¹³

A quitosana comercial (QT1) apresentou um grau de desacetilação de, aproximadamente, 75%, em concordância com a faixa indicada pelo fabricante (Sigma-Aldrich, ver ficha de especificação do produto no endereço: https://www.sigmaaldrich.com/Graphics/COFAInfo/SigmaSAPQM/SPEC/44/448877/448877-BULK_____ALDRICH_.pdf).

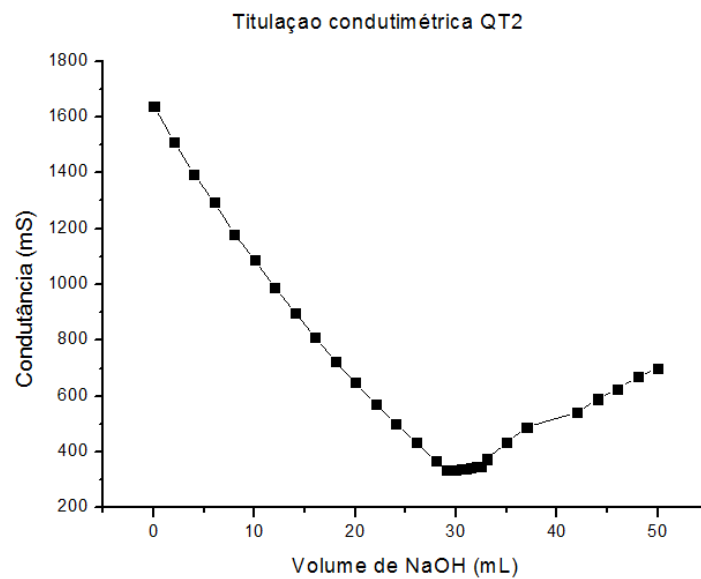
A QT2, preparada a partir da QT1, apresentou um grau de desacetilação de 95,4%. Para esta última amostra, um dos gráficos de titulação está apresentado na Fig. 4.1 e 4.2. A primeira curva registra a neutralização do ácido empregado para dissolução da quitosana. O decréscimo da condutividade da solução justifica-se pela retirada dos prótons da solução (formação de água) e o acréscimo de íons Na⁺, os quais conduzem menos. Após a neutralização deste ácido, há a formação de uma segunda curva, em um formato de quase um platô. Trata-se da neutralização dos grupos aminos protonados da quitosana. Em seguida, após a neutralização da quitosana protonada, a condutividade da solução aumenta devido ao excesso do NaOH adicionado. É a diferença entre os volumes dos dois pontos de equivalência que define o valor da base requerido para neutralizar os grupos amino.

Figura 4.1: Gráfico da titulação condutimétrica da QT1



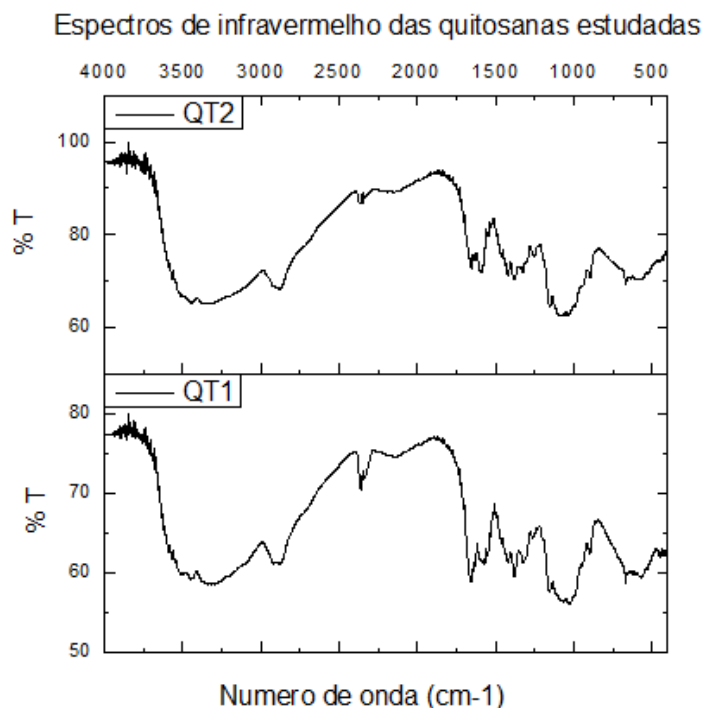
Fonte: Próprio autor

Figura 4.2: Gráfico da titulação condutimétrica da QT2



Fonte: Próprio autor

Figura 5: Espectros de infravermelho das quitosanas obtidas

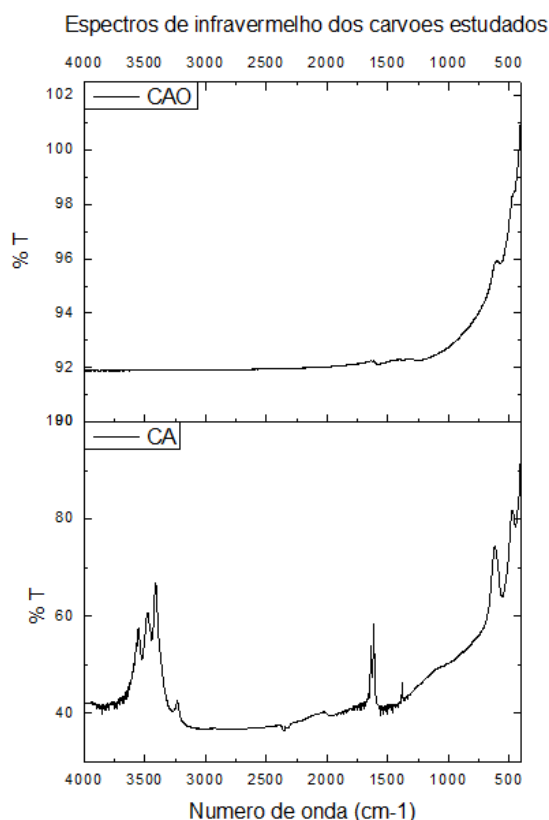


Fonte: Próprio autor

O espectro de infravermelho (Fig.5) das quitosanas obtidas mostra que há uma diminuição na transmitância na região de 3300cm^{-1} (região de estiramento de ligação amida primária), além disso há um aumento na transmitância na região de $1600\text{-}1500\text{cm}^{-1}$ (região de estiramento e deformação de aminas primárias) indicando que há um aumento no grau de desacetilação da quitosana.¹³

Para o carvão (Fig. 6) há uma diminuição na transmitância na região de 3400cm^{-1} (região de estiramento da ligação O-H), na região de 1700cm^{-1} há um aumento na transmitância o que indica a diminuição de grupos lactonas no carvão (na tabela 2), a titulação de Boehm mostra uma diminuição de grupos lactonas enquanto mostra um aumento na quantidade de grupos –OH ácidos). Para o carvão ativado, a titulação de Boehm foi utilizada para quantificar os grupos ácidos em cada um dos carvões. Os resultados estão apresentados na Tab. 2.

Figura 6: espectro de infravermelho dos carvões estudados



Fonte: Próprio autor

Para o carvão (Fig. 6) há uma diminuição na transmitância na região de 3400cm^{-1} (região de estiramento da ligação O-H), na região de 1700cm^{-1} há um aumento na transmitância o que indica a diminuição de grupos lactonas no carvão (na tabela 3), a titulação de Boehm mostra uma diminuição de grupos lactonas enquanto mostra um aumento na quantidade de grupos -OH ácidos).

Tabela 2: Atribuição de bandas do espectro de infravermelho das quitosanas e dos carvões ativados.

Modo vibracional	Quitosanas	Carvões ativados
v(-OH)		3400cm^{-1}
v(R-NH ₂)	1600cm^{-1}	-
v(R-NH-COR)	3300cm^{-1}	-

Fonte: Próprio autor.

Para o carvão ativado, a titulação de Boehm foi utilizada para quantificar os grupos ácidos em cada um dos carvões. Os resultados estão apresentados na Tab. 3:

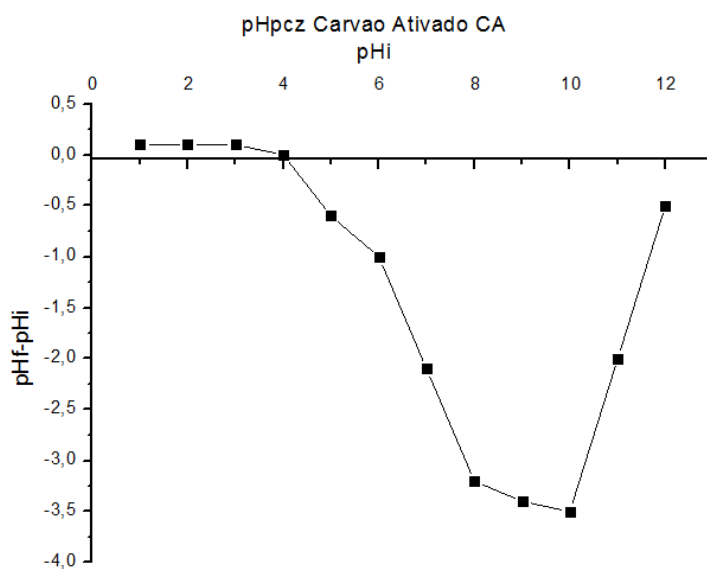
Tabela 3: Resultados da titulação de Boehm para os carvões estudados.

	Carvão ativado	Carvão ativado oxidado
Carboxílicos	0,740mmol/g	0,987mmol/g
Lactonas	0,493mmol/g	0,124mmol/g
Fenólicos	0,246mmol/g	0,247mmol/g

Fonte: Próprio autor

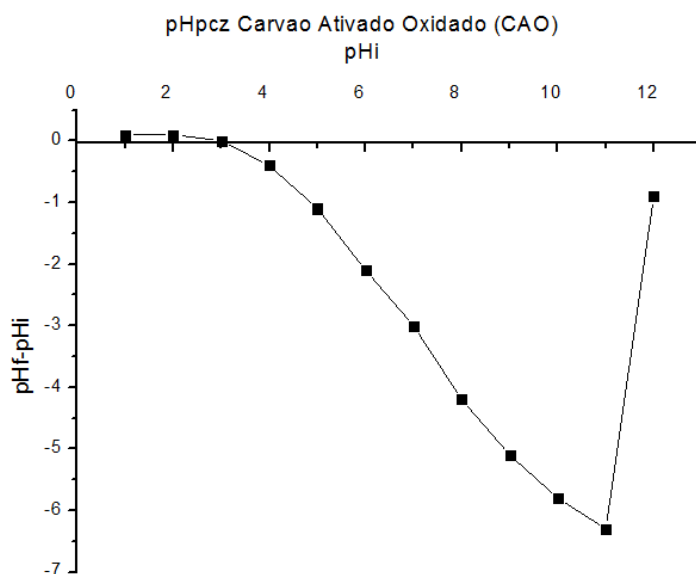
Isso mostra que houve um aumento na acidez do carvão, em função da quantidade de grupos carboxílicos, uma vez que os grupos carboxílicos são os ácidos mais fortes presentes no carvão.

Figura 7.1: pH_{pzc} do CA



Fonte: Próprio autor

Figura 7.2: pH_{pcz} do CAO



Fonte: Próprio autor

Pelo pH_{pcz} (Fig. 7.1 e 7.2) é possível verificar a região de pH onde ocorre o equilíbrio de cargas na superfície do carvão e também as regiões, as quais, há uma diminuição ou aumento de pH no meio devido a liberação ou captura de prótons.

Pelo gráfico é possível verificar, no carvão ativado (CA), que próximo ao pH=4 ocorre a região de equilíbrio de cargas na superfície do carvão, além disso fora dessa região o carvão libera prótons no meio, ou seja, diminui o pH enquanto a superfície do carvão fica carregada negativamente.

No caso do carvão ativado oxidado (CAO), a região de equilíbrio de cargas ocorre em pH=3 e em toda a faixa de pH testada (1-12) o carvão libera prótons no meio e fica carregado negativamente.

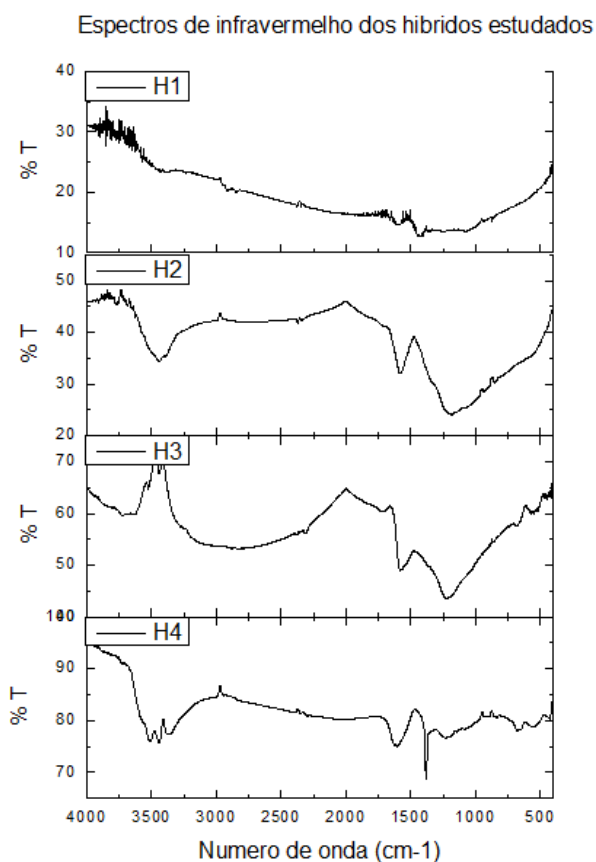
5.2 Caracterização dos híbridos

Inicialmente foi pesado a massa das esferas após a neutralização do pH (esfera úmida) e depois foi pesado as esferas após a secagem delas (esfera seca). A massa médias das esferas úmidas foi de 29,5mg e das esferas secas foi de 1,4mg. Levando em consideração a massa de quitosana (2,1g) e de carvão (0,2g), a quantidade de carvão nos híbridos é de 0,122mg (8,7%).

Para a caracterização dos híbridos foi utilizado a espectroscopia na região do infravermelho (Fig. 8). Pelo infravermelho é possível verificar uma diminuição gradual na transmitância na região de 3300cm⁻¹(região de amidas primárias), quando sai do H1 ao H4, indicando que há uma interação entre o carvão e a quitosana que aumenta à medida que o carvão

está mais oxidado e a quitosana mais desacetilada. Em particular, entre o H2 e o H3, mostra que a oxidação do carvão é mais importante nessa interação do que o grau de desacetilação da quitosana. E também na região de 1700 e 1300 (C=O para ácidos carboxílicos), há uma diminuição na transmitância na região de 1300, no sentido inverso da quantidade de grupos amida. Porém, no caso da H2 e H3 há uma inversão, que mostra que o H3 ainda há muitos grupos carboxílicos livres.

Figura 8: Espectro de infravermelho dos híbridos H1, H2, H3 e H4.



Fonte: Próprio autor.

5.3 Teste de adsorção em emulsão de petróleo, solução de corante e cobre

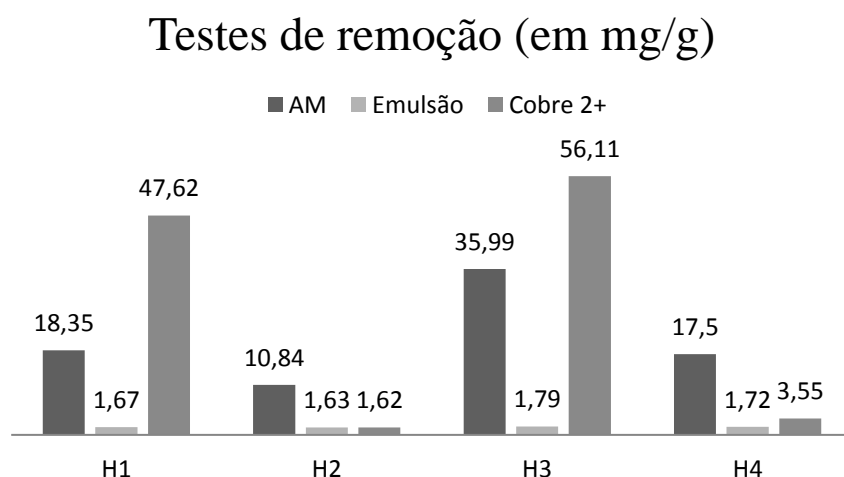
A Fig. 9 mostra o teste de remoção para os contaminantes: cobre, corante e petróleo. É possível verificar que o híbrido H3 foi o que melhor removeu os contaminantes nos três casos, seguido do H1, H4 e por último o H2, (exceto para cobre onde a ordem foi H3, H1, H2 e H4).

Essa ordem de remoção pode ser explicada pela interação entre o carvão ativado e a quitosana, onde se credita a uma interação entre os grupos carboxílicos (-COOH) do carvão e os grupos aminos (-NH₂) da quitosana. Com isso o aumento da quantidade de grupos

carboxílicos do carvão, de modo geral, aumenta a capacidade adsorvente do híbrido (H1 e H3, H2 e H4), enquanto que o aumento dos grupos amino da quitosana (aumento do grau de desacetilação) diminui a capacidade adsorvente (H1 e H2, H3 e H4).

Além disso é possível verificar uma remoção muito baixa de cobre (menos de 1%). Na literatura é reportado remoção de até 90% para carvão e quitosana separadamente. Aqui a remoção baixa é atribuída à interação entre o carvão e a quitosana ocorrer nos sítios ativos onde ocorreria a adsorção do metal.

Figura 9: Gráfico dos testes de remoção em corante, cobre e emulsão de petróleo.



Fonte: Próprio Autor

Por conta desses resultados, foi escolhido realizar o experimento de cinética e de isoterma de adsorção com o híbrido H3 para remoção do corante azul de metileno, que foi o teste que houve a maior remoção relativa (cerca de 21%).

Além disso, há uma variação muito baixa de pH com a utilização do híbrido, no caso do teste de adsorção do corante azul de metileno, a variação entre o pH inicial e final foi de 0,6.

5.4 Cinética de adsorção

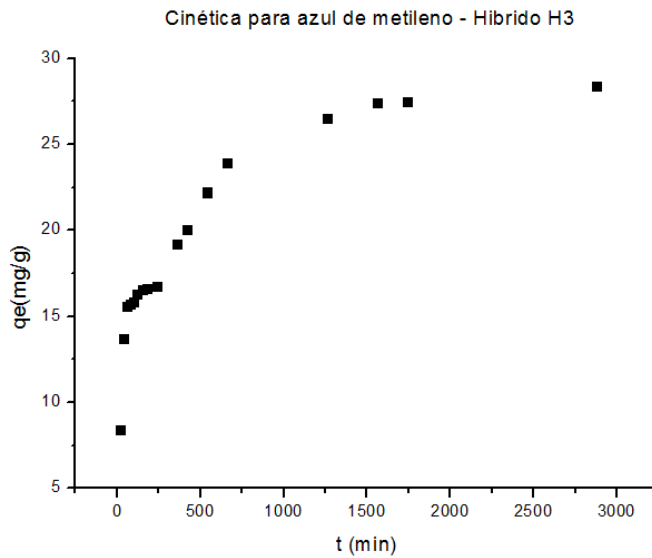
A cinética de adsorção mostra que é necessário cerca de 27h para o sistema de adsorção entrar em equilíbrio, ou seja, é um processo lento. Na fig. 10 é possível verificar que no começo o sistema é relativamente lento, entrando em uma região onde o aumento da remoção do corante é praticamente nula, e depois o sistema volta a subir em uma velocidade maior até atingir o equilíbrio.

A equação que descreve a cinética é $y=3.8977\ln(x)-2,297$, com $R=0,9778$.

Os tratamentos para pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, mostram que o sistema responde bem ao tratamento de pseudo-segunda ordem, como pode ser verificado a partir da Figura 10.a e 10.b e da Tabela 4.

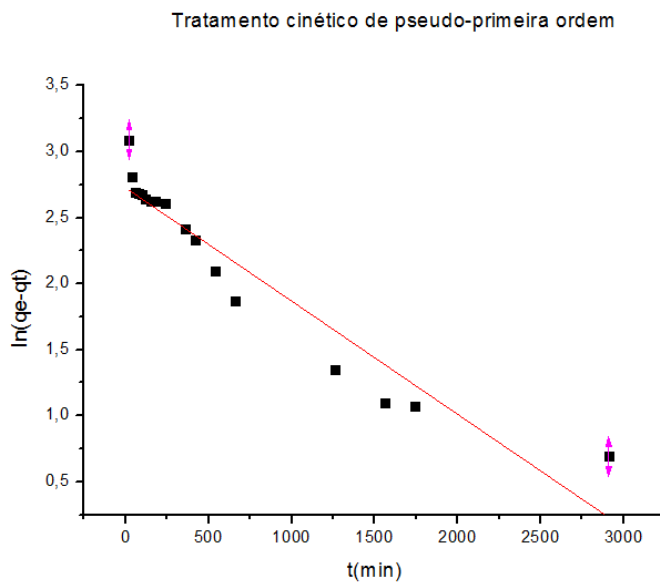
A cinética mostra também que o processo adsorptivo ocorre em duas camadas, em função do platô na região entre 25-40ppm.

Figura 10: cinética de adsorção do híbrido H3 em corante azul de metileno



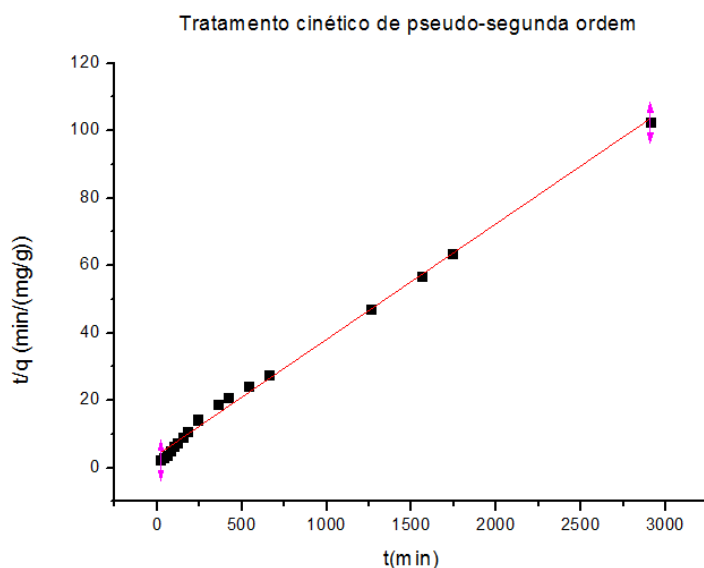
Fonte: Próprio autor

Figura 10.a: Tratamento cinético de pseudo-primeira ordem do híbrido H3



Fonte: Próprio autor

Figura 10.b: Tratamento cinético de pseudo-segunda ordem do híbrido H3



Fonte: Próprio autor

Tabela 4: Constantes cinéticas para o híbrido H3 em azul de metileno

	k (min ⁻¹)	q _e (mg/g)	R ²
Pseudo-primeira ordem	0,0009	15,8632	0,9257
Pseudo-segunda ordem	0,0003	29,1545	0,9982

Fonte: Próprio autor

5.5 Isoterma de adsorção

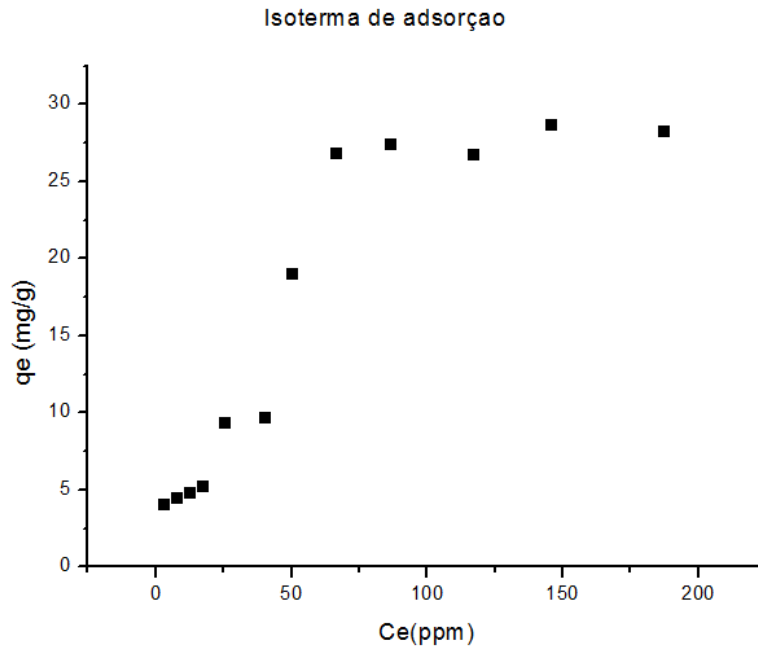
Para a isoterma de adsorção foi utilizado o tempo de equilíbrio obtido no experimento cinético, que foi de 27h.

O gráfico da isoterma (Fig. 11) mostra que ela é da classe S e do subgrupo 4. Mostrando que no começo é um processo pouco favorável. Para concentrações acima de 45ppm é um processo relativamente favorável com grande aumento na capacidade de adsorção, mas a saturação ocorre quando a concentração ultrapassa os 60ppm. Assim, verifica-se que o híbrido tem baixo potencial de adsorção, pois leva um tempo alto para se atingir o equilíbrio e no fim tem um quociente baixo.

Os tratamentos da isoterma (fig. 11.a, 11.b, 11.c, 11.d e tab 5) mostram que ela se comporta melhor quando utilizada o tratamento de Temkin, a qual apresentou um R²=0,96315. Por meio deste modelo pode-se calcular o calor de adsorção para o processo com a utilização da constante b, que nesse caso foi de 1898,75 J/mol (1,9kJ/mol).

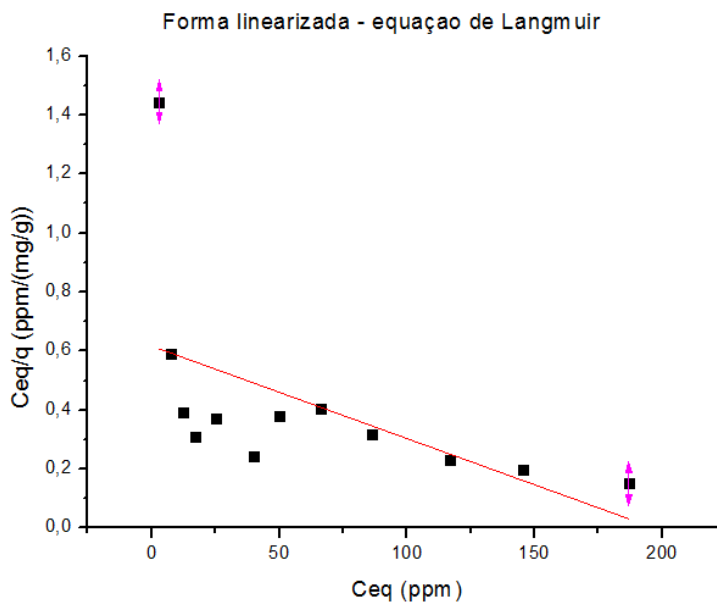
Já o modelo de Freundlich, é possível verificar por meio da constante n se a adsorção é favorável.

Figura 11: Isoterma de adsorção para o híbrido H3



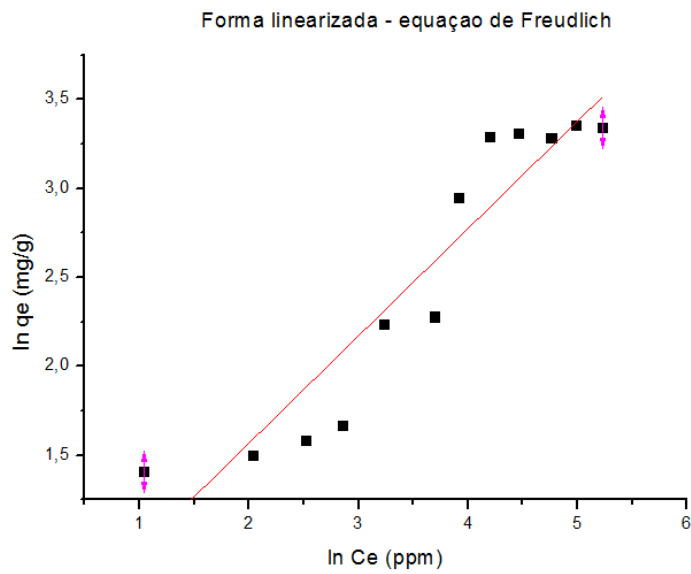
Fonte: Próprio autor

Figura 11.a: Tratamento de Langmuir da isoterma para o híbrido H3



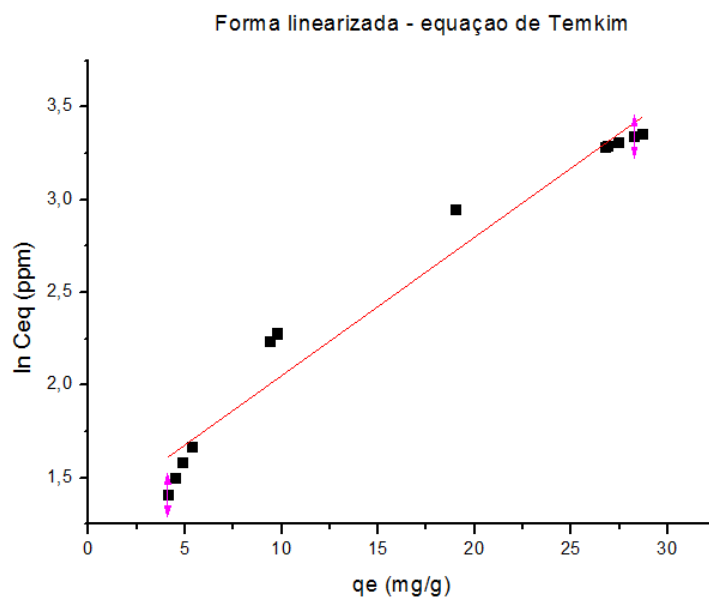
Fonte: Próprio autor

Figura 11.b: Tratamento de Freudlich da isoterma para o híbrido H3



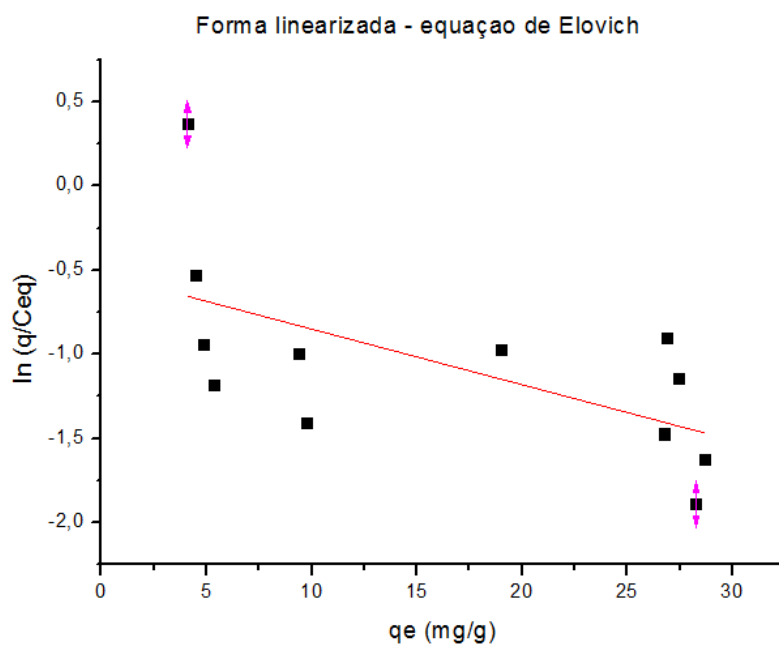
Fonte: Próprio autor

Figura 11.c: Tratamento de Temkim da isoterma para o híbrido H3



Fonte: Próprio autor

Figura 11.d: Tratamento de Elovich da isoterma para o híbrido H3



Fonte: Próprio autor

Tabela 5: Valores das constantes para os modelos de isoterma estudados

	k	b	n	R ²
Langmuir	0,0050267 (mg/L)	-	-	0,22592
Freudlich	1,4397 ((mg/g)(L/mg)) ^{1/n}	-	1,6599	0,87295
Temkin	1,0588 (L/mg)	1898,75 (J/mol)	-	0,96315
Elovich	18,004	-	-	0,31526

Fonte: Próprio autor

6 CONCLUSÃO

Conclui-se que existe uma interação efetiva entre o carvão ativado e a quitosana que torna possível a síntese de híbridos.

Pela titulação de Bohem foi possível caracterizar os carvões e calcular a acidez de cada uma das amostras, mostrando, assim, o aumento da acidez em função da oxidação do carvão. Já o pH_{pcz} , mostrou onde ocorre o ponto de neutralidade de cargas na superfície do carvão, verificando assim que o aumento da oxidação do carvão diminui o pH em que ocorre a neutralidade de cargas superficiais.

O aumento do grau de desacetilação da quitosana nos híbridos contribui para a diminuição da capacidade adsortiva dos híbridos, já o efeito da oxidação do carvão contribui para aumentar a capacidade adsortiva dos híbridos.

O híbrido H3 responde melhor ao modelo de cinética de pseudo-segunda ordem, classe S4 e é melhor ajustado pelo modelo de Temkin para as isotermas, onde foi possível calcular o calor de adsorção.

REFERÊNCIAS

- 1- UNIVERSIDADE DE UTAH. Past CLIMATE CHANGE: A WARNING FOR THE FUTURE? DISRUPTIONS RIPPLED OUT FROM CLIMATE CHANGE IN SOUTH AMERICA. ScienceDaily, (2019)
<www.sciencedaily.com/releases/2019/06/190617164652.htm>. Acesso em: 05/07/2019
- 2- DIAMOND, J. O COLAPSO: COMO AS SOCIEDADES ESCOLHEM O FRACASSO OU O SUCESSO. Rio de Janeiro, Record, 2005.
- 3- NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/10267/1/2014_liv_rfdnascimento.pdf>. Acesso em: 06 ago. 2019.
- 4- BEZERRA, Cicero Wellington Brito. ECOMATERIAIS DE ALTA PERFORMANCE: SÍNTESE E APLICAÇÃO EM TRATAMENTO DE EFLUENTES E REMEDIAÇÃO AMBIENTAL (Projeto Fapema). São Luis, 2017.
- 5- BUEKENS, A.; ZYAYKINA, N. N. Adsorbents and Adsorption Processes for Pollution Control. In: Pollution control technologies – Vol. II. Nath, B.; Cholakov, G. S. (Ed.). Oxford, 2009.
- 6- BARBOSA, C. S.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SANTOS, H. A. S. Remoção de compostos fenólicos de soluções aquosas utilizando carvão ativado Preparado a partir do aguapé (*Eichhornia crassipes*): estudo cinético e de equilíbrio Termodinâmico. Química Nova, 37, 2014, 447-453.
- 7- SANTOS, C. C.; RODOLPHO MOUTA, R.; JUNIOR, M. C.; SANTANA, S. A. A.; SILVA, H. A. S.; BEZERRA, C. W. B. Chitosan-edible oil based materials as upgraded adsorbents for textile dyes. Carbohydrate Polymers, 180, 2018, 182-191.
- 8- ALFREDO, Ana Priscila C. et al. Adsorption of Methylene Blue in Potato Peel Using Batch and Fixed-bed Column Systems. Revista Virtual de Química, [s.l.], v. 7, n. 6, p.1909-1920, 2015. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20150112>. Disponível em: <<http://rvq.s bq.org.br/imagebank/pdf/v7n6a02.pdf>>. Acesso em: 12 jul. 2019.
- 9- GUIMARÃES, Ivanete da Silva. OXIDAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS DE ENDOCARPO DE COCO DA BAÍA COM SOLUÇÕES DE HNO₃ E UMA INVESTIGAÇÃO SOBRE O MÉTODO DE BOEHM. 2006. 63 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006. Disponível em:

- <https://security.ufpb.br/ppgq/contents/documentos/teses-e-dissertacoes/dissertacoes/2006/Dissertacao_Ivanete_S_Guimaraes.pdf/@@download/file/Dissertacao_Ivanete_S_Guimaraes.pdf>. Acesso em: 24 maio 2019.
- 10- GUINESI, Luciana Simionatto; ESTEVES, Amanda Alves; CAVALHEIRO, Éder Tadeu Gomes. Adsorção de íons cobre(II) pela quitosana usando coluna em sistema sob fluxo hidrodinâmico. *Química Nova*, [s.l.], v. 30, n. 4, p.809-814, ago. 2007. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422007000400010>.
- 11- KARAER, Hatice; KAYA, İsmet. Synthesis, characterization of magnetic chitosan/active charcoal composite and using at the adsorption of methylene blue and reactive blue4. *Microporous And Mesoporous Materials*, [s.l.], v. 232, p.26-38, set. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.06.006>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1387181116302013?via%3Dihub>>. Acesso em: 30 maio 2019.
- 12- CARMO, M.; SANTOS, A. R.; POCO, J. G. R.; LINARDI, M. Physical and electrochemical evaluation of commercial carbon black as electrocatalysts supports for DMFC applications. *Journal of Power Sources*, 173 (2007) 860–866.
- 13- MAIA, L. F. Blendas á base de quitosana e poliacrilamida revestidas com zno como catalisadores para a fotodegradação do azul de metileno. 2017. 55 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luis, 2017.
- 14- S. DIAS, Francisco & Queiroz, Danilo & Nascimento, Ronaldo & Bastos Lima, Mario. Um sistema simples para preparação de microesferas de quitosana. *Química Nova*, 31, 2008. DOI: 10.1590/S0100-40422008000100028.
- 15- SANTOS, Tyron Silva Martins dos. Produtos a base de quitosana combinados com EPS para biorremediação de ambientes contaminados por petróleo. 2019. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luis. No prelo.
- 16- SANTOS, M. C.; CIRILO, A. T. de O.; NUNES, M. L.. Determinação do grau de desacetilação de quitosana obtida de camarão “Saburica” (*Macrobrachium jelskii*, Miers, 1877). *Scientia Plena*, v. 7, n. 9, p.1-3, set. 2011. Disponível em: <<https://scientiaplena.org.br/sp/article/view/352/172>>. Acesso em: 16 nov. 2019.
- 17- FREITAS, Leizer Cordeiro da Silva; BUENO, Silvia Messias. CARVÃO ATIVO: BREVE HISTÓRICO E ESTUDO DE SUA EFICIÊNCIA NA RETENÇÃO DE FÁRMACOS. *Revista Científica Unilago*, São José do Rio Preto, v. 1, n. 1, p.1-11, jan. 2014. Anual. Disponível em: <<http://www.unilago.edu.br/revista/edicaoatual/Sumario/2014/>>. Acesso em: 16 nov. 2019.

18- LONA, Liliane Maria Ferrareso; BOTAN, Rodrigo; MORAES, Samara Boaventura de. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIESTIRENO/HIDROXISSAL LAMELAR. Química Nova, São Paulo, v. 37, n. 1, p.18-21, jan. 2014. Disponível em: <http://quimicanova.sbq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=256>. Acesso em: 26 nov. 2019.

19- VENTURA, Ana Mafalda F.m.. Os Compósitos e a sua aplicação na Reabilitação de Estruturas metálicas. Ciência & Tecnologia dos Materiais, Lisboa, v. 21, n. 3, jul. 2009. Disponível em: <http://www.scielo.mec.pt/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0870-83122009000200003>. Acesso em: 26 nov. 2019.