

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
Departamento de Engenharia Química

G
E
Q



**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE
CURSO**

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DE ÍONS COBRE(II) E
NÍQUEL(II) EM QUITOSANA**

Gabryel de Sá Magalhães Vieira

Orientadora: Dra. Eliane Bezerra de Moraes Medeiros
Coorientadora: Me. Dayane Caroline Tenório e Silva

GABRYEL DE SÁ MAGALHÃES VIEIRA

ESTUDO DE ADSORÇÃO ÍONS COBRE (II) E NÍQUEL (II) EM QUITOSANA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Coordenação do Curso de Graduação em
Engenharia Química da Universidade Federal de
Pernambuco, como requisito parcial à obtenção
do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Eliane Bezerra Moraes
de Medeiros

Coorientadora: Me. Dayane Caroline Tenório e
Silva

Recife

2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Vieira, Gabryel de Sá Magalhães.

Estudo da adsorção de íons cobre(II) e níquel(II) em quitosana / Gabryel de Sá Magalhães Vieira. - Recife, 2023.

57 p. : il., tab.

Orientador(a): Eliane Bezerra de Moraes Medeiros

Coorientador(a): Dayane Caroline Tenório e Silva

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Engenharia Química - Bacharelado, 2023.

1. Quitosana. 2. Adsorção. 3. Metais pesados . 4. Modelos cinéticos. 5. Isotermas. I. Medeiros, Eliane Bezerra de Moraes. (Orientação). II. Silva, Dayane Caroline Tenório e . (Coorientação). III. Título.

620 CDD (22.ed.)

GABRYEL DE SÁ MAGALHÃES VIEIRA

ESTUDO DE ADSORÇÃO ÍONS COBRE (II) E NÍQUEL (II) EM QUITOSANA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Coordenação do Curso de Graduação em
Engenharia Química da Universidade Federal de
Pernambuco, como requisito parcial à obtenção
do título de Bacharel em Engenharia Química.

Aprovado em: 05/04/2023

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Eliane Bezerra de Moraes Medeiros (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Me. Dayane Caroline Tenório e Silva (Coorientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho (Examinador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Rafael Araújo Melo (Examinador)
Universidade Federal de Pernambuco

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho de conclusão de curso a Miguel Cabús de Sá Magalhães, que em inglês ficaria feliz em me ver trabalhar com metais pesados.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida e oportunidade de contemplar a Criação e de conceber sua existência.

À minha noiva, Larissa, pelo amor, conforto, companhia e encorajamento desde o início do trabalho e para muito além deste.

Aos meus pais, pelo amor e presença, com os quais compartilhei de alegrias e desafios; e por me viabilizarem à vida e fornecerem as ferramentas para buscar compreendê-la e dela reter o que for bom.

Aos meus familiares, pelo amor e presença, sendo influência e a aldeia necessária para a construção de um indivíduo.

À Barbara Borges pelo apoio que viabilizou a permanência ao longo dos primeiros semestres do programa de bacharelado em engenharia química, o qual jamais esqueerei.

Aos amigos Amanda, Diego, Eric pela colaboração e amizade ao longo de todo o programa do bacharelado em engenharia química sem os quais pouco poderia ser feito. Também à Lucas Ribeiro pelos diversos momentos de mentoria e troca de informações importantes.

Aos amigos do Laboratório de Processos Catalíticos (LPC), dentre eles Paulo, Chesque, Michael, Felipe, Elerson, Nathalia e Nelson, por todo o auxílio, amizade e pelos momentos compartilhados juntos.

Ao professor Nelson Medeiros pela oportunidade de fazer parte do grupo de pesquisa do Laboratório de Processos Catalíticos.

À professora Eliane Medeiros pela orientação no trabalho e viabilização deste através dos seus conhecimentos. À coorientadora Dayane Tenório e Silva por todo o suporte e maneira leve e organizada de trabalhar.

À Universidade Federal de Pernambuco pela oportunidade, pela disponibilidade de equipamentos e por todo o conhecimento apreendido.

RESUMO

A depender da concentração e exposição, metais pesados como Níquel e Cobre podem possuir efeitos adversos à saúde humana e ao meio ambiente. Para evitar o descarte inadequado, os efluentes contendo esses metais devem ser tratados pelo uso de métodos de tratamento físico ou químico, como a adsorção, para remoção ou redução da concentração dos metais no efluente e eventualmente realizar suas reciclagens e/ou reutilizações. O presente trabalho tem o objetivo de estudar a utilização de quitosana, um biopolímero, como adsorvente dos íons metálicos níquel e cobre para removê-los de soluções aquosas. Foi realizada a caracterização da quitosana utilizada, com grau de desacetilação de 63,4% e ponto de carga zero em 5,6. Foi escolhida uma massa adsorvida ótima de 20 g de quitosana por litro de solução para realização dos estudos. Estudou-se também a variação de concentração inicial dos metais. A influência da temperatura foi estudada no processo e indicou um mecanismo de quimissorção para os dois metais. Os estudos cinéticos indicaram que os modelos não-lineares obtiveram primazia com relação aos linearizados, uma vez que os modelos de segunda ordem não lineares descreveram o comportamento para ambos os metais, também sendo possível utilizar o modelo de primeira ordem para o cobre. O cobre atinge o equilíbrio em 90 minutos e o níquel atinge em 150 minutos. Por fim foram testados os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich, sendo o último o que melhor se ajustou em ambos os casos. As capacidades adsorptivas encontradas para o cobre e níquel foram, respectivamente, de 41,9 mg/g e 55,1 mg/g.

Palavras-chave: quitosana; adsorção; metais pesados; modelos cinéticos; isotermas.

ABSTRACT

Depending on the concentration and exposure, heavy metals such as Nickel and Copper can have adverse effects on human health and the environment. To avoid improper disposal, effluents containing these metals must be treated using physical or chemical treatment methods, such as adsorption, to remove or reduce the concentration of metals in the effluent and eventually carry out recycling and/or reuse. This work aims to study the use of chitosan, a biopolymer, as an adsorbent of nickel and copper metal ions to remove them from aqueous solutions. The characterization of the chitosan used was carried out, with a degree of deacetylation of 63.4% and a zero charge point of 5.6. An optimal adsorbent mass of 20 g of chitosan per liter of solution was chosen for the studies. The initial concentration variation of the metals was also studied. The influence of temperature is studied in the process, which indicates a mechanism of chemisorption of the two metals. The kinetic studies indicated that the nonlinear models obtained primacy over the linearized ones, since the nonlinear second-order models well described the behavior for both metals, and it is also possible to use the first-order model for copper. Copper reaches equilibrium in 90 minutes and nickel in 150 minutes. Finally, the Langmuir, Freundlich and Langmuir-Freundlich isotherm models were tested, with the last being the best fit in both cases. The adsorptive capacities found for copper and nickel were, respectively, 41,9 mg/g and 55,1 mg/g.

Keywords: chitosan; adsorption; heavy metals; kinetic models; isotherms.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração para a adsorção em monocamada e multicamada	12
Figura 2 - Esquema dos componentes usados em espectroscopia ótica.	17
Figura 3 - Região linear na lei de Beer-Lambert.....	18
Figura 4 - Espectro da radiação indicando as regiões UV e visível	19
Figura 5 - Varredura do Vermelho Bordeaux indicando $\lambda_{\text{max}}=520 \text{ nm}$	19
Figura 6 - Curvas de calibração do Ni(II) e do Cu(II), respectivamente.....	23
Figura 7 - pHmetro de bancada Mettler Toledo	26
Figura 8 - Sistema utilizado no estudo da influência da temperatura.....	27
Figura 9 - Reator utilizado no estudo cinético.....	28
Figura 10 - Curva da variação de pH vs pH inicial para obtenção do PCz	30
Figura 11 - Curva da variação de pH vs Volume de NaOH em mL adicionado	31
Figura 12 - Relação entre Cu^{2+} inicial e Cu^{2+} final	33
Figura 13 - Relação entre Ni^{2+} inicial e Ni^{2+} final.....	33
Figura 14 - Formação de hidróxido de Níquel na solução	34
Figura 15 - Formação de hidróxido de cobre na solução	34
Figura 16 - Concentração final de Ni^{2+} na solução vs pH	35
Figura 17 - Concentração final de Cu^{2+} vs Temperatura.....	36
Figura 18 - Concentração final de Ni^{2+} vs Temperatura	37
Figura 19 - Concentração final de Cu^{2+} (mg/L) vs tempo(min)	38
Figura 20 - Concentração final de Ni^{2+} (mg/L) vs tempo(min).....	39
Figura 21 - Ajuste do Modelo de pseudo-primeira ordem para o Cu (II)	41
Figura 22 - Ajuste do Modelo de pseudo-segunda ordem para o Cu (II).....	42
Figura 23 - Ajuste do modelo não-linear de primeira ordem para o Cu (II)	42
Figura 24 - Ajuste do modelo não-linear de segunda ordem para o Cu (II).....	43
Figura 25 - Ajuste do Modelo de pseudo-primeira ordem para o Ni(II)	44
Figura 26 - Ajuste do Modelo de pseudo-segunda ordem para o Ni(II).....	45
Figura 27 - Ajuste do modelo não-linear de primeira ordem para o Ni(II)	45
Figura 28 - Ajuste do modelo não-linear de segunda ordem para o Ni(II)	46
Figura 29 - Gráfico q (mg adsorvato/g adsovente) vs Concentração de Cu^{2+} no equilíbrio	48
Figura 30 – Gráfico q (mg adsorvato/g adsovente) vs Concentração de Cu^{2+} no equilíbrio....	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características de Adsorção Física vs Adsorção Química.	11
Tabela 2 - Média das concentrações finais e percentual de remoção de íons cobre (II).	31
Tabela 3 - Média das concentrações finais e percentual de remoção de íons níquel (II).	32
Tabela 4 - Média das concentrações finais e percentual de remoção de íons cobre (II) em função do pH	35
Tabela 5 - Concentrações finais de Cu^{2+} e percentual de remoção do cobre ao longo do tempo	38
Tabela 6 - Concentrações finais de Ni^{2+} e percentual de remoção do cobre ao longo do tempo	40
Tabela 7 - Modelos Cinéticos para o Cu^{2+} e seus respectivos erros calculados	43
Tabela 8 - Modelos Cinéticos para o Cu^{2+} e seus respectivos erros calculados	46
Tabela 9 - Concentrações iniciais e finais de Cu^{2+} para os ensaios de equilíbrio	47
Tabela 10 - Concentrações iniciais e finais de Ni^{2+} para os ensaios de equilíbrio	48
Tabela 11 - Modelos de isoterma para o Cu^{2+} e seus respectivos parâmetros.....	50
Tabela 12 - Modelos de isoterma para o Ni^{2+} e seus respectivos parâmetros	51

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

C_A	Concentração de adsorvato
C_{eq}	Concentração de metal no equilíbrio na fase líquida.
cm	Centímetros
C₀	Concentração inicial de metal na fase líquida
°C	Graus Celsius
DD	Grau de Desacetilação da Quitosana
g	Gramas
K'	Constante de equilíbrio de adsorção do modelo de Langmuir-Freundlich
K_F	Constante de Freundlich
K_L	Constante de Langmuir
K_{LF}	Constante de Langmuir-Freundlich
k	Constante cinética
L	Litros
M	Mol L ⁻¹
mg	Miligramas
µm	Micrometro
min	Minutos
mL	Mililitros
PCz	Ponto de carga zero
pH	Potencial hidrogeniônico
q	Capacidade adsortiva
q_{eq}	Capacidade adsortiva no equilíbrio
q^{sat}	Capacidade adsortiva em saturação
RMSE	Raiz do Erro Quadrático Médio
R²	Coeficiente de Determinação
T	Temperatura
t	Tempo
UV-Vis	Faixa do Ultravioleta-Visível no Espectro Eletromagnético
V	Volume
ΔG	Variação de Energia Livre de Gibbs
ΔH	Variação de Entalpia
ΔS	Variação de Entropia

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	8
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	10
2.1 ADSORÇÃO	10
2.1.1 Visão geral	10
2.1.2 Descrição fenomenológica	11
2.1.2.1 Modelo de Freundlich	12
2.1.2.2 Modelo de Langmuir	12
2.1.2.3 Modelo de Langmuir-Freundlich	13
2.1.3 Métodos de regressão para estimação de parâmetros	13
2.1.3.1 Regressão linear e mínimos quadrados	13
2.1.3.2 Regressão não-linear	15
2.1.4 Caracterização do adsorvente	15
2.1.5 Cinética adsortiva	15
2.1.5.1 Cinética de pseudo-primeira ordem	16
2.1.5.2 Cinética de pseudo-segunda ordem	16
2.1.5.3 Modelos não-lineares	16
2.1.6 Termodinâmica na adsorção	17
2.2 MÉTODOS DE QUÍMICA ANALÍTICA QUANTITATIVA INSTRUMENTAL	17
2.2.1 Lei de Beer-Lambert	18
2.2.2 Espectrofotometria UV-Vis	19
3. MATERIAIS E MÉTODOS	21
3.1 MATERIAIS	21
3.1.1 Insumos	21
3.1.2 Equipamentos	22
3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	22
3.2.1 Preparação das soluções-mãe de Nitrato de Cobre e Nitrato de Níquel	22
3.2.2 Avaliação das concentrações dos íons metálicos	22
3.2.3 Caracterização do Adsorvente	23
3.2.3.1 Ponto de carga zero	23
3.2.3.2 Grau de desacetilação da quitosana	24
3.2.4 Estudo das influências da massa de adsorvente e concentração inicial de adsorvato	24
3.2.4.1 Influência da massa de adsorvente	25
3.2.4.2 Concentração inicial de adsorvato	25
3.2.5 Avaliação da influência do pH da solução no processo	25

3.2.6 Estudo da influência da temperatura	26
3.2.7 Estudo cinético e Modelagem cinética	27
3.2.7.1 Estudo cinético	28
3.2.7.2 Modelagem cinética	29
3.2.8 Estudo do equilíbrio adsorptivo e modelagem das isothermas de adsorção	29
3.2.8.1 Estudo do equilíbrio adsorptivo	29
3.2.8.2 Isothermas de adsorção	29
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA QUITOSANA.....	30
4.1.1 Ponto de Carga Zero.....	30
4.1.2 Grau de desacetilação da quitosana	30
4.2 MASSA DE ADSORVENTE	31
4.3 ESTUDO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE METAL.....	32
4.4 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO pH NO PROCESSO	33
4.5 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA	36
4.5.1 Influência na adsorção do cobre	36
4.5.2 Influência na adsorção do níquel	36
4.6 ESTUDO CINÉTICO	37
4.6.1 Estudo cinético para o Cobre.....	37
4.6.2 Estudo Cinético para o Níquel.....	39
4.6.3 Modelagem Cinética.....	41
4.6.3.1 Modelagem para a adsorção de Cobre	41
4.6.3.2 Modelagem para a adsorção de Níquel	44
4.7 ESTUDO DO EQUILÍBRIO ADSORTIVO.....	47
4.7.1 Resultados obtidos dos ensaios de equilíbrio adsorptivo.....	47
4.7.1.1 Estudo do equilíbrio adsorptivo para o Cobre.....	47
4.7.1.2 Estudo do equilíbrio adsorptivo para o Níquel.....	48
4.7.2 Modelagem das isothermas de adsorção	49
4.7.2.1 Isothermas de adsorção para o cobre.....	50
4.7.2.2 Isothermas de adsorção para o Níquel.....	51
5. CONCLUSÕES	53
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	54
REFERÊNCIAS	55

1. INTRODUÇÃO

Os metais Cobre e Níquel são amplamente utilizados na indústria química, sendo o primeiro utilizado, por exemplo, nas fiações elétricas, encanamento e construção; já o segundo pode ser implementado na produção de catalisadores para serem utilizados, por exemplo, em reações de hidrogenação como na produção de margarina, podendo inclusive deixar traços de níquel no produto (LODYGA-CHRUSCINSKA, SYKULA-ZAJAC e OLEJNK, 2012).

Metais pesados como Níquel e Cobre podem possuir efeitos adversos à saúde humana e ao meio ambiente. A depender da concentração e exposição, estudos apontam que o níquel pode provocar dermatite, dor de cabeça, fibrose pulmonar, doenças cardiovasculares, e até possuir efeitos carcinogênicos (GENCHI et al., 2020). Estudos também concluíram que o contato por inalação de nanopartículas de níquel tem potencial danoso ao sistema reprodutor masculino por destruição mitocondrial (KONG et al., 2021). O Níquel ainda pode se bioacumular em plantas, como as de tomate (CORREIA et al., 2018), podendo impactar na vida animal e humana.

O Cobre, por sua vez, possui importantes papéis para o corpo humano, e o papel do seu desbalanço tem sido estudado como potencial causador de doenças de Alzheimer (ISAEV, STELMASHOO e GENRIKHS, 2020). Ainda, sua bioacumulação pode ser tóxica para plantas e animais (AMEH e SAYES, 2019). Os impactos da mineração de cobre industrial e artesanal na floresta amazônica também foram estudados, demonstrando rejeitos em teor de cobre maior que o aceito pela legislação, especialmente no caso da mineração realizada artesanalmente (COVRE et al., 2022).

O sal Nitrato de Cobre, de acordo com sua ficha de informações de segurança de produtos químicos (FISPQs), pode ser tóxico para organismos aquáticos (Toxicidade nos peixes: peixe LC50: 0,29 mg/ L / 96h), sendo assim importante o tratamento dos resíduos por diluição ou redução por remoção destes metais.

Por serem materiais de utilidade, e sob a égide do conceito dos 5 R's (Repensar, Recusar, Reciclar, Reutilizar e Reduzir), o trabalho de remoção desses metais por adsorção a algum material adsorvente para posterior estudo de reutilização pode ser o mais ecológico e economicamente vantajoso. Atualmente, diversos são os materiais adsorventes utilizados para tratamento por adsorção química ou física de íons metálicos dissolvidos em água. Entre eles, silicatos de alumínio como a Montmorillonita (GUPTA e BHATTACHARYYA, 2012), polímeros orgânicos (CHOWDHURY et al., 2020), nanopartículas (MERCADO et al., 2014) e, atualmente mais utilizado e difundido, o carvão ativado (WONG, et al., 2018).

Para lidar com os potenciais impactos negativos dos efluentes de cobre e níquel é importante tratá-los apropriadamente para se obter um efluente dentro dos parâmetros cabíveis às regulamentações vigentes. O tratamento pode envolver uso de métodos de tratamento físico ou químico, como a adsorção, para remoção ou redução da concentração de cobre e níquel no efluente e eventualmente realizar suas reciclagens e/ou reutilizações.

A quitosana é um biopolímero derivado da quitina e tem adquirido a atenção de pesquisadores no que tange a suas diversas possíveis aplicações em vários campos, incluindo a medicina pela contribuição na cicatrização de feridas (KHAN, et al., 2020), em suplementos dietéticos devido a possíveis propriedades de redução do colesterol (GUAN, et al., 2019) e auxílio em perda de peso e redução da pressão arterial (MORARU, et al., 2020). Além de tais aplicações, tem sido amplamente estudada por seu potencial para remoção de íons metálicos da solução e capacidade de formar complexos metálicos (RASHID, et al., 2018.).

Diante disso, o trabalho tem como objetivo geral estudar a utilização de quitosana como material adsorvente dos íons metálicos níquel e cobre de soluções aquosas advindos de sais como o nitrato de níquel e o nitrato de cobre hexahidratados, que são utilizados em produção de catalisadores em laboratório de pesquisa científica, para redução de suas concentrações na fase aquosa e observação da possibilidade de sua utilização para tratamento de tais efluentes.

Os objetivos específicos são:

- Determinar metodologias de análises por espectrofotometria UVvis e absorção atômica dos íons cobre e níquel;
- Caracterizar o bioadsorvente (quitosana);
- Avaliar parâmetros como a massa de quitosana, a concentração inicial dos íons, o pH da solução e temperatura;
- Determinar as isotermas de adsorção, cinética e parâmetros termodinâmicos de adsorção utilizando os metais em solução;
- Determinar modelagem cinética e termodinâmica do processo de adsorção.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 ADSORÇÃO

2.1.1 Visão geral

Como cita Thomas (1998), a habilidade de alguns sólidos de remover cor de soluções contendo corantes é conhecida por mais de um século. De maneira similar, odores do ar podem ser removidos tornando o ar inodoro pela passagem deste através de um vaso contendo carvão. Castellan (1992) ainda cita que quando se mistura um sólido finamente dividido a um gás a baixa pressão, esta decresce.

Do ponto de vista do estudo de interfases, trazido por Rabóczkay (2016) quando uma superfície sólida se encontra em contato com uma fase gasosa ou vapor, ocorre acúmulo de moléculas de gás na interfase sólido-gás. Tal fenômeno é denominado adsorção. Em todos os casos supracitados, o corante ou o gás (chamados adsorvatos) são adsorvidos sobre a superfície do sólido (denominado agora adsorvente).

Conforme Castellan (1992) a adsorção pode advir de natureza química ou física. A adsorção física ou fisissorção ocorre a partir de interações de van der Waals entre o adsorvato e a superfície do adsorvente. Nesse caso, as moléculas encontram-se fracamente ligadas à superfície e os calores de adsorção são baixos, similares ao calor de vaporização do adsorvato. Quanto à adsorção química ou quimissorção, configura-se quando as moléculas adsorvidas reagem quimicamente com a superfície do adsorvente. Em vários sistemas é possível observar uma transição entre os dois tipos de adsorção a depender da temperatura. A Tabela 1 traz comparações entre aspectos da adsorção física com a adsorção química.

Tabela 1 - Características de Adsorção Física vs Adsorção Química.

Adsorção Física	Adsorção química
Forças de van der Waals	Forças comparáveis a ligações químicas
Calor de adsorção inferior a 10 kcal/mol	Calor de adsorção superior a 20 kcal/mol
A quantidade adsorvida depende mais do adsorvato do que do adsorvente	A quantidade adsorvida depende tanto do adsorvato como do adsorvente
Especificidade baixa	Especificidade elevada
Adsorção apreciável somente abaixo do ponto de ebulição do adsorvato	A adsorção pode ocorrer também a temperaturas elevadas
Energia de ativação baixa	Energia de ativação pode ser alta
Adsorção possível em multicamadas	Adsorção, no máximo, em monocamadas
Dessorção fácil	A dessorção pode ser difícil, ou pode ser acompanhada de transformações químicas

Fonte: Rabóczkay (2016)

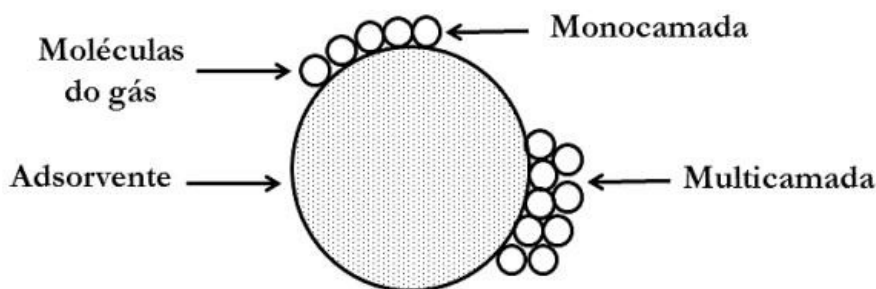
Então, considerando as naturezas e ocorrências do processo de adsorção, pode-se definir: Adsorção é o processo em que moléculas, íons ou partículas acumulam-se ou aderem-se à superfície de um sólido. O fenômeno oposto à adsorção é chamado de dessorção. Ademais, consoante Castellan (1992), a intensidade do efeito depende da temperatura, da natureza e concentração do adsorvato, da natureza e estado de agregação do adsorvente.

2.1.2 Descrição fenomenológica

Rabóczkay (2016) trata que a descrição fenomenológica da adsorção na interfase sólido-gás é feita em termos de equações empíricas em que a quantidade adsorvida está em função da temperatura e pressão. No caso do estudo da adsorção, é conveniente realizar os ensaios a temperaturas constantes para obtenção das isotermas de adsorção.

Diversos são os modelos propostos para descrever o processo de adsorção, cada qual com suas especificidades e considerações. Dentre estas está a consideração de que o processo ocorra em camada única de adsorvente ou em multicamadas conforme a Figura 1.

Figura 1 - Ilustração para a adsorção em monocamada e multicamada



Fonte: Marra Jr, Wiclef D.
Acesso em: 27 de janeiro de 2023.

Neste trabalho, os modelos utilizados serão os de Freundlich, Langmuir e Langmuir-Freundlich.

2.1.2.1 Modelo de Freundlich

De acordo com Castellan (1992), a isoterma de Freundlich foi uma das primeiras equações propostas para estabelecer uma relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução, ilustrada na Equação 1:

$$q_A = kc^{1/n} \quad (1)$$

Onde q_A é a massa adsorvida por unidade de massa do adsorvente, c é a concentração e k e n são constantes que podem ser estimadas a partir de métodos de regressão aplicados à equação. Ainda segundo Castellan (1992), a isoterma de Freundlich falha quando a pressão é muito alta. Em alguns casos, em compostos polares, com competição entre eles e a água pelos sítios a serem ocupados, $1/n$ pode ser maior que 1.

2.1.2.2 Modelo de Langmuir

Consoante Rabóczkay (2016), Langmuir tomou por consideração uma adsorção em monocamada em que a superfície do sólido consiste em um número de sítios ativos (S) sobre os quais pode ocorrer a adsorção. De acordo com Schmal (2012), a isoterma de Langmuir para adsorção simples pode ser representada pela Equação 2.

$$\theta_A = \frac{K_L P_A}{1 + K_L P_A} \quad (2)$$

Onde K_L é a constante de equilíbrio, θ_A é a fração molar de posições ocupadas na superfície do sólido pelo adsorvente. Tendo $\theta_A = q_A/q_A^{sat}$, onde q_A^{sat} é a massa adsorvida por unidade de massa do adsorvente, e utilizando C_A para uma solução em vez do P_A utilizado para um gás pode-se escrever a isoterma de Langmuir como na Equação 3.

$$\frac{q_A}{q_A^{sat}} = \frac{K_L C_A}{1 + K_L C_A} \quad (3)$$

2.1.2.3 Modelo de Langmuir-Freundlich

É um modelo onde há a combinação entre as teorias e equações Langmuir e Freundlich, com maior grau de generalização. A Equação 4 representa o modelo.

$$\frac{q_A}{q_A^{sat}} = \frac{K_{LF} C_A^{n'}}{1 + K_{LF} C_A^{n'}} \quad (4)$$

2.1.3 Métodos de regressão para estimação de parâmetros

2.1.3.1 Regressão linear e mínimos quadrados

Da forma tratada por Montgomery (2017), a regressão linear geral pode ser escrita na forma da Equação 5.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x + \epsilon \quad (5)$$

Em que Y representa cada observação experimental, β_0 é o coeficiente linear e β_1 é o coeficiente angular da regressão.

Ainda de acordo com Montgomery (2017), o cientista alemão Karl Gauss (1777-1885) propôs a estimativa dos parâmetros através da minimização da soma dos quadrados dos desvios.

A referida proposta é conhecida como método dos mínimos quadrados, que busca minimizar a denominada função objetivo, da forma da Equação 6.

$$L = \sum_{i=1}^n \epsilon_i^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - \beta_0 - \beta_1 x_i)^2 \quad (6)$$

Onde o subscrito “i” indica a i-ésima observação.

Os estimadores de mínimos quadrados de β_0 e β_1 , $\widehat{\beta}_0$ e $\widehat{\beta}_1$ têm de satisfazer condições especificadas por Montgomery (2017). Ainda de acordo com o referido autor, as estimativas dos mínimos quadrados dos coeficientes angular e linear no modelo de regressão linear simples são realizadas pelas Equações 7 e 8.

$$\widehat{\beta}_0 = \bar{y} - \widehat{\beta}_1 \bar{x} \quad (7)$$

$$\widehat{\beta}_1 = \frac{\sum_{i=1}^n y_i x_i - \frac{(\sum_{i=1}^n y_i)(\sum_{i=1}^n x_i)}{n}}{\sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^n x_i)^2}{n}} \quad (8)$$

Onde \bar{y} e \bar{x} são as médias aritméticas para os pontos y e x experimentais observados e n o número de pontos experimentais observados.

Métodos de regressão linear são aplicados para estimação de parâmetros como os encontrados na isoterma de Freundlich (CASTELLAN, 1992). Através da regressão linear dos pontos experimentais se encontra uma reta da forma da Equação 7. Os parâmetros desta reta são então comparados ao modelo e os coeficientes estimados. Como exemplo de linearização, a equação do modelo de Freundlich linearizada fica da forma da Equação 9.

$$\log q_A = \frac{1}{n} \log C_A + \log K \quad (9)$$

A partir da linearização da equação da isoterma de Freundlich, têm-se que o coeficiente angular da reta obtida na regressão dos pontos experimentais será o parâmetro $1/n$ e o coeficiente linear será o $\log K$, bastando elevar a base do logaritmo a este coeficiente para obtenção do valor de K.

2.1.3.2 Regressão não-linear

Ribeiro et al. (2021) estudaram a aplicação de método de regressão não-linear para obtenção de coeficiente de transferência de massa numa coluna de borbulhamento. O referido autor comparou os resultados obtidos pela linearização em comparação ao método de regressão não-linear e observou que o segundo obteve ajustes mais verossímeis e eficientes aos pontos experimentais.

A regressão não-linear, assim como a regressão linear, também funciona pela minimização de uma função objetivo, podendo a ela ser aplicado o método dos mínimos quadrados.

Diversos são os softwares e algoritmos disponíveis para realização de ajustes por regressão não-linear. O software Matlab® permite o ajuste pela função `lsqcurvefit` e o software Excel® permite o ajuste através da função `solver`, que dispõe de diversos algoritmos para obtenção de valores mínimos e que podem ser aplicados à minimização da função objetivo.

2.1.4 Caracterização do adsorvente

A caracterização de parâmetros que possam influenciar o comportamento do adsorvente como a massa molecular viscosimétrica se faz importante para maior compreensão do sistema e possibilidade de repetibilidade do experimento.

Como a quitosana é formada a partir da desacetilação da quitina (AL-MANHEL, AL-HILPHY e NIAMAH, 2018), outro parâmetro interessante é o grau de desacetilação da quitosana para sua caracterização, segundo (SOUZA, 2017) quanto maior seu grau de desacetilação, maior a intensidade das características de quitosana.

2.1.5 Cinética adsortiva

O estudo da cinética do processo adsortivo se faz interessante para a compreensão do comportamento do sistema ao longo do tempo. Para esta compreensão, alguns modelos são propostos e podem ser utilizados em testes de ajuste cinético.

2.1.5.1 Cinética de pseudo-primeira ordem

Segundo Silva et al. (2018), o modelo de pseudo-primeira ordem avalia se a cinética de adsorção é prioritariamente controlada por difusão externa, e independe da concentração do adsorvato. Sua forma não linear é expressa pela Equação 10.

$$q(t) = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (10)$$

Onde q_e é a quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio; $q(t)$ é a quantidade adsorvida no tempo t ; t é o tempo e k_1 é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem que pode ser estimada utilizando métodos de estimação de parâmetros lineares ou não lineares.

2.1.5.2 Cinética de pseudo-segunda ordem

Consoante Silva et al. (2018), o modelo de pseudo-segunda é dependente da quantidade da espécie química adsorvida na superfície do adsorvente e a quantidade adsorvida no estado de equilíbrio. O modelo para a cinética de pseudo-segunda ordem pode ser expresso como na Equação 11.

$$q(t) = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (11)$$

Onde k_2 é a constante de velocidade de modelo de pseudo-segunda ordem.

2.1.5.3 Modelos não-lineares

São também propostos modelos não-lineares de primeira e de segunda ordem, conforme as Equações 12 e 13, respectivamente.

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_{eq} - q) \quad (12)$$

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_{eq} - q)^2 \quad (13)$$

2.1.6 Termodinâmica na adsorção

Segundo Schmal (2012), explica-se termodinamicamente o fenômeno de adsorção de um fluido sobre a superfície de um sólido através da energia livre de Gibbs. É um fenômeno espontâneo e, portanto, $\Delta G < 0$. Em contrapartida, a entropia final do sistema também diminui, já que sua desordem é menor quando a molécula está adsorvida.

Quando ocorre a adsorção, a variação de entalpia pode ser representada pela Equação 14.

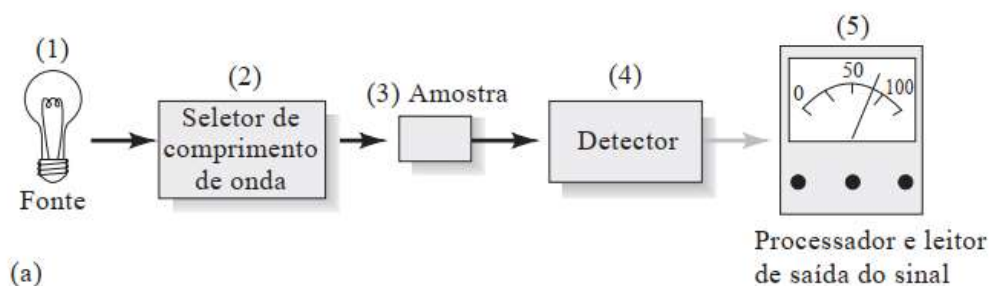
$$\Delta H_{ads} = \Delta G_{ads} + T\Delta S_{ads} \quad (14)$$

Ainda de acordo com Schmal (2012), como $\Delta G < 0$ e $\Delta S < 0$, então a variação de entalpia de adsorção será negativa, configurando um fenômeno exotérmico. Quando há dissociação de moléculas, $\Delta S > 0$. Logo, $\Delta H > 0$ e a energia de dissociação da molécula é maior que a energia de formação de ligações com o adsorvente. Assim, para o aumento de temperatura favorecer a adsorção, esta deve ser do tipo adsorção química.

2.2 MÉTODOS DE QUÍMICA ANALÍTICA QUANTITATIVA INSTRUMENTAL

De acordo com Skoog (2018), os instrumentos utilizados para espectrometria ótica são basicamente constituídos por cinco componentes. Uma fonte luminosa, um seletor de comprimento de onda, a amostra, um detector e um processador/leitor de sinal. O esquema pode ser visto na Figura 2.

Figura 2 - Esquema dos componentes usados em espectroscopia ótica.



Fonte: Skoog, 2018

Ainda consoante Skoog (2018), um espectrômetro é um instrumento espectroscópico que usa um monocromador ou um policromador em conjunção com transdutor para converter

as intensidades radiantes em sinais elétricos e os espectrofotômetros são aqueles que permitem a medida da razão entre as potências de dois feixes.

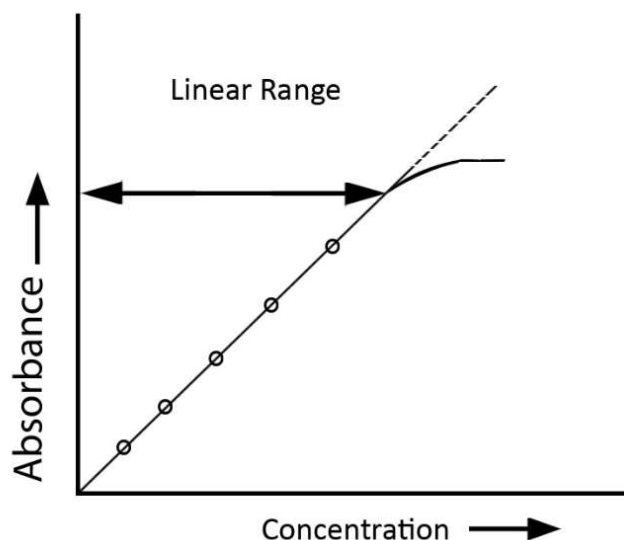
Os métodos óticos de análise instrumental baseiam-se no fato de que moléculas absorvem a luz em comprimentos de onda específicos. Quando um feixe de luz passa através de uma amostra, as moléculas da amostra absorverão certo comprimento de onda da luz. Assim, tem-se a transmitância da solução, ou seja, a fração da radiação incidente transmitida pela solução. O cologaritmo da transmitância é denominado absorbância.

2.2.1 Lei de Beer-Lambert

Conforme Skoog (2018), de acordo com a lei de Beer-Lambert, a absorbância é diretamente proporcional à concentração de uma espécie adsorvente e ao caminho ótico do meio absorvente. A referida lei pode ser aplicada de diferentes maneiras. Uma maneira comum é utilizá-la para obtenção das absorvidades molares a partir de soluções de concentrações conhecidas, e fazer o caminho inverso quando se objetivar a dedução da concentração de um composto numa solução de composição desconhecida.

Para utilização da lei de Beer-Lambert, o feixe de luz incidente na amostra deve ser monocromático, a molécula ou composto absorvente não pode participar de um equilíbrio que dependa da concentração e as soluções analisadas devem estar em baixas concentrações para que esteja dentro da região linear de correlação entre a concentração e absorbância. A Figura 3 ilustra as regiões linear e não-linear da lei de Beer-Lambert.

Figura 3 - Região linear na lei de Beer-Lambert

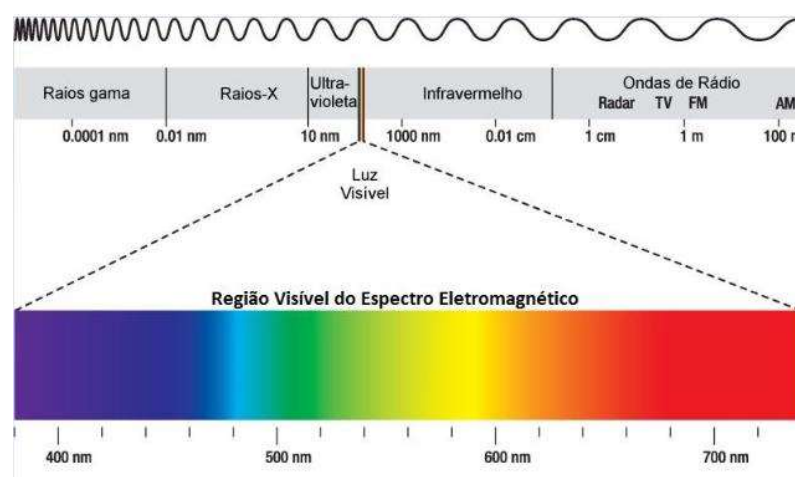


Fonte: Dr. Deepak, 2014
Acesso em: 27 de janeiro de 2023.

2.2.2 Espectrofotometria UV-Vis

Skoog (2018) explica que o espectrômetro UV-Vis é um instrumento analítico utilizado para medir a absorção ou transmissão de luz nas regiões ultravioleta e visíveis do espectro eletromagnético. Pode ser utilizado na determinação de concentração de uma substância em uma amostra como na análise de corantes e poluentes que absorvam luz nas referidas faixas do espectro. As faixas do espectro UV-Vis estão ilustradas na Figura 4.

Figura 4 - Espectro da radiação indicando as regiões UV e visível

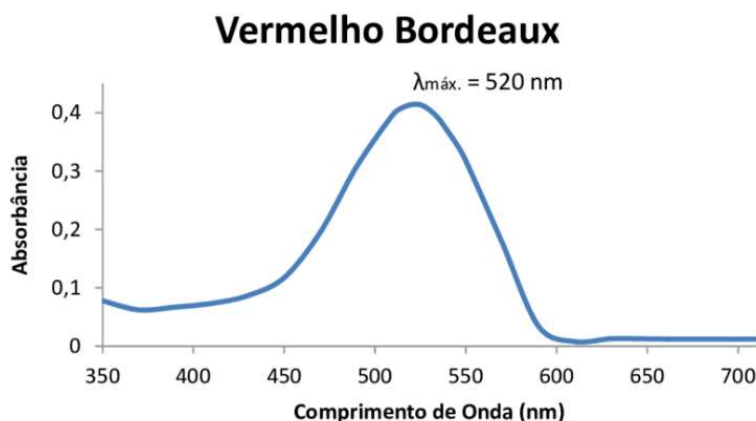


Fonte: Sepúlveda, 2016

Acesso em: 27 de janeiro de 2023.

Skoog (2018) ainda trata que uma varredura inicial deve ser realizada para obtenção do comprimento de onda em que ocorre a maior absorbância para o analito visado. A utilização do maior comprimento de absorção ótica pode evitar desvios à lei de Beer-Lambert. A Figura 5 ilustra uma banda de varredura onde o pico está no comprimento de onda de maior absorbância.

Figura 5 - Varredura do Vermelho Bordeaux indicando $\lambda_{\text{máx.}}=520 \text{ nm}$



Fonte: De Paula e Lima, 2014

Acesso em: 27 de janeiro de 2023.

Para realizar a leitura da porcentagem de transmitância, o dispositivo é configurado para emitir o comprimento de onda determinado e é inicialmente zerado com o compartimento da amostra vazio de forma que o obturador bloqueie o feixe e nenhuma radiação atinja o detector, obtendo assim a leitura de 0% de transmitância. Uma célula contendo o branco (normalmente o solvente) é então inserida no compartimento de medida e o mostrador levado a ler 100% de transmitância.

Segundo Skoog (2018), finalmente a amostra é colocada no compartimento da célula e a porcentagem de transmitância ou absorbância é lida e mostrada no display, seja um mostrador de LED ou um monitor de computador. A partir dos dados obtidos em leituras com diferentes concentrações conhecidas pode-se construir uma curva de calibração e utilizá-la para encontrar a concentração em soluções de matriz similar, mas de composição desconhecida.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O processo de adsorção dos íons metálicos Cu(II) e Ni(II) em solução aquosa pela quitosana foi organizado nas seguintes etapas: Preparação das soluções-mãe de Nitrato de Cobre e Nitrato de Níquel; avaliação das concentrações dos íons metálicos; caracterização do adsorvente; estudo das influências da massa de adsorvente e da concentração inicial de adsorvato; avaliação da influência do pH da solução no processo; estudo da influência da temperatura e energia de ativação; estudo cinético e modelagem; estudo do equilíbrio e modelagem das isotermas.

3.1 MATERIAIS

Os insumos, bem como os equipamentos utilizados estão descritos nos tópicos subsequentes.

3.1.1 Insumos

Os materiais utilizados no estudo foram:

- Adsorvente: Quitosana;
- Solvente: Água destilada;
- Adsorvatos:
 - Íons de Cobre (II) advindos de solução aquosa de Nitrato de Cobre trihidratado (Vetec);
 - Íons de Níquel (II) advindos de solução aquosa de Nitrato de Níquel hexahidratado (Vetec).
- Solução ácida de HCl para ajuste de pH;
- Solução básica de NaOH para ajuste de pH;

3.1.2 Equipamentos

Os equipamentos utilizados foram:

- Balões de vidro volumétricos de volumes variados;
- Espectrofotômetro UV-Vis (Varian Cary 50 Bio);
- Cubeta de Quartzo;
- Erlenmeyers de 250 mL;
- Shaker incubadora (Marconi MA-420);
- Tubos de ensaio;
- Filtro microporoso de abertura 0,6 μm ;
- PHmetro de bancada (Mettler Toledo);
- Pipeta de Pasteur;
- Reator de vidro encamisado 1L;
- Seringa;
- Chiller Lucadema;
- Agitador Fisatom 713D;
- Reator de vidro encamisado 250 mL;

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.2.1 Preparação das soluções-mãe de Nitrato de Cobre e Nitrato de Níquel

Em balões volumétricos de 1L foram preparadas soluções contendo íons Cobre (II) a 3000 mg/L a partir do sal $\text{CuNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Noutros balões volumétricos de 1L foram preparadas as outras soluções-mãe contendo íons Níquel (II) a 3000mg/L a partir do sal $\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. As soluções-mãe foram utilizadas para preparação de soluções de variadas concentrações por método de diluição, não utilizando diferentes soluções- mãe numa mesma etapa do estudo.

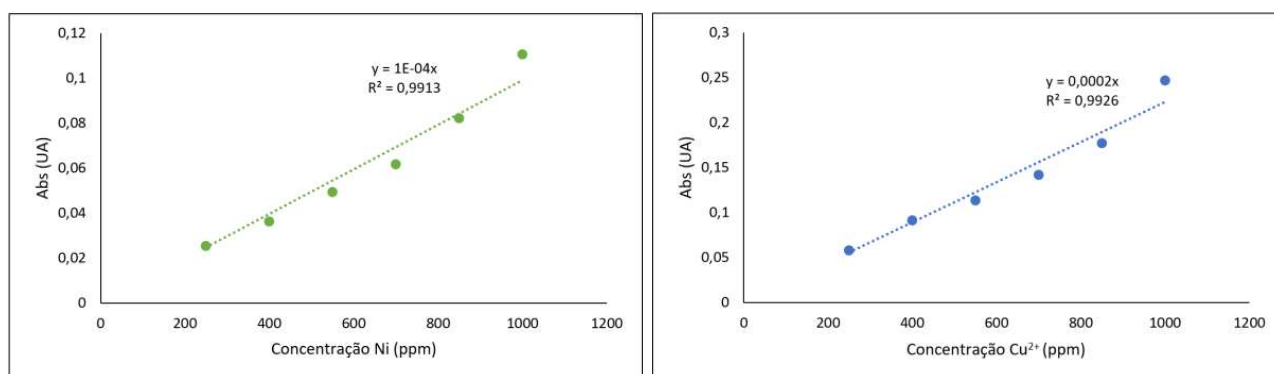
3.2.2 Avaliação das concentrações dos íons metálicos

Devido à formação da cor verde na solução de nitrato de níquel e da cor azul na solução de nitrato de cobre, o método escolhido para avaliação das concentrações dos íons metálicos foi a espectrofotometria UV-Vis.

Inicialmente foi realizada a varredura para obtenção do comprimento de onda de maior absorbância para cada metal. Os valores obtidos foram de 392 nm para o níquel e 303 nm para o cobre. As amostras foram lidas em cubeta de quartzo.

Após a obtenção do comprimento de onda de maior absorbância para cada íon, foram construídas curvas de calibração para cada íon em seu respectivo comprimento de onda. Anteriormente à construção das curvas de calibração, o equipamento foi zerado ao escuro (transmitância zero) e posteriormente calibrado com o branco (solvente água destilada) para o ponto zero. As curvas de calibração então foram construídas a partir de soluções de concentração conhecida preparadas em balões volumétricos a partir das respectivas soluções-mãe. As curvas de calibração para o Cobre e para o Níquel se encontram na Figura 6.

Figura 6 - Curvas de calibração do Ni(II) e do Cu(II), respectivamente.



Fonte: O Autor (2023)

Observa-se que os coeficientes de determinação (R^2) foram maiores que 0,99, indicando uma boa representação da curva linear aos dados. Os pontos que ficaram abaixo da curva, fora da faixa de detecção do equipamento, foram levados à leitura em espectrômetro de absorção atômica no Laboratório de Análises Minerais Solos e Água-LAMSA.

3.2.3 Caracterização do Adsorvente

3.2.3.1 Ponto de carga zero

Silva (2022) realizou o estudo do ponto de carga zero da quitosana utilizada, e os valores encontrados serão utilizados neste trabalho. O ponto de carga zero é o valor de pH em que a adsorção de íons determinantes de potencial é igual. Assim, possuindo o ponto de carga zero, pode-se ter uma percepção do comportamento do adsorvente em diferentes valores de pH.

Diversas são as metodologias para determinação do ponto de carga zero de materiais. (BAKATULA, RICHARD, e NECULITA et al., 2018). Entre elas está a metodologia de adição de sal, onde se preparam uma certa quantia de frascos em diferentes valores de pH. Após a preparação, uma quantidade determinada do material estudado é adicionada aos frascos e levados a agitação por tempo determinado. Ao final, as soluções são filtradas e os novos pHs são lidos. Faz-se então uma curva da variação do pH versus o pH inicial. O ponto onde a curva cruzar as abscissas será o ponto de carga zero do material, ou seja, o pH onde sua superfície estará neutra.

3.2.3.2 Grau de desacetilação da quitosana

Pérez-Álvarez et al. (2018) estudaram técnicas para determinação do grau de desacetilação da quitosana. Uma das técnicas estudadas e aplicada para o presente trabalho foi a titulação potenciométrica. A citada técnica utiliza uma titulação ácido-base com solução padronizada de NaOH 0,1 mol. L⁻¹.

Ao final da titulação, plota-se uma curva pH vs volume, em mL, de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ adicionado. Na curva se encontram dois pontos de equivalência.

Os pontos de equivalência, y e x, encontrados são utilizados na Equação 15 para encontrar o grau de desacetilação, DD, da quitosana.

$$DD = 161 \cdot 10^{-3} \cdot (y - x) \left(\frac{M}{w} \right) \cdot 100 \quad (15)$$

Onde 161 é a massa molar da unidade monomérica da quitosana completamente desacetilada (g/mol), M é a concentração da solução de NaOH e w é a massa da quitosana.

3.2.4 Estudo das influências da massa de adsorvente e concentração inicial de adsorvato

Para o estudo das influências da massa de adsorvente e concentração inicial de adsorvato os sistemas foram preparados em erlenmeyers de 250 mL com 100 mL das soluções contendo o adsorvato e foram colocadas em shaker, à agitação e tempo determinados. Cada ensaio foi realizado em duplicata.

3.2.4.1 Influência da massa de adsorvente

As concentrações de metais iniciais utilizadas nesta etapa foram lidas no espectrofotômetro UV-Vis antes dos ensaios. As concentrações nestas soluções iniciais foram 500 mg/L para o níquel e de aproximadamente 570 mg/L para o cobre. A diferença adveio de erro na diluição na preparação da amostra de cobre para o primeiro ensaio, na duplicata a concentração de 570 mg/L para o cobre foi mantida por não comprometer o objetivo do estudo. Nos erlenmeyers contendo as soluções de metais foram colocadas diferentes massas de quitosana. As massas de quitosana, em gramas, foram: 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; e 5,0.

Após a preparação dos sistemas, os erlenmeyers foram levados ao shaker por 60 minutos à agitação de 22 Hz. Passados os 60 minutos, os erlenmeyers foram retirados e amostras foram coletadas com seringas e passadas a tubos de ensaio com auxílio de filtro microporoso de abertura 0,6 μm para serem lidos no espectrofotômetro UV-Vis.

3.2.4.2 Concentração inicial de adsorvato

Posterior ao estudo anterior, uma massa ótima de adsorvente foi escolhida para ser utilizada nas etapas subsequentes. Após a referida escolha, Erlenmeyers foram preparados contendo o adsorvente com a quantidade escolhida e três diferentes concentrações iniciais de metal. As diferentes concentrações iniciais de metal, foram: 500 mg/L; 1000 mg/L; e 1500 mg/L.

Após a preparação dos sistemas, os erlenmeyers foram levados ao shaker por 60 minutos à agitação de 22 Hz. Passados os 60 minutos, os erlenmeyers foram retirados e amostras foram coletadas com seringas e passadas a tubos de ensaio com auxílio de filtro microporoso de abertura 0,6 μm para serem lidos no espectrofotômetro UV-Vis.

3.2.5 Avaliação da influência do pH da solução no processo

Após as etapas anteriores (variação da massa de adsorvente e da concentração inicial dos íons metálicos), foram escolhidas a massa de quitosana inicial e uma concentração inicial dos íons metálicos para as etapas posteriores.

De posse dos parâmetros supracitados, partiu-se para a preparação dos ensaios para avaliação da influência do pH da solução no processo adsorvativo. As respectivas soluções contendo Cu e Ni tiveram os pH variados com auxílio de pHmetro de bancada calibrado e uma

pipeta de Pasteur para pingar as soluções para ajuste de pH. As soluções para o ajuste de pH eram de HCl 0,01M para redução do pH e NaOH 0,01 M para elevação do pH. O pHmetro de bancada utilizado é ilustrado na Figura 7.

Figura 7 - pHmetro de bancada Mettler Toledo



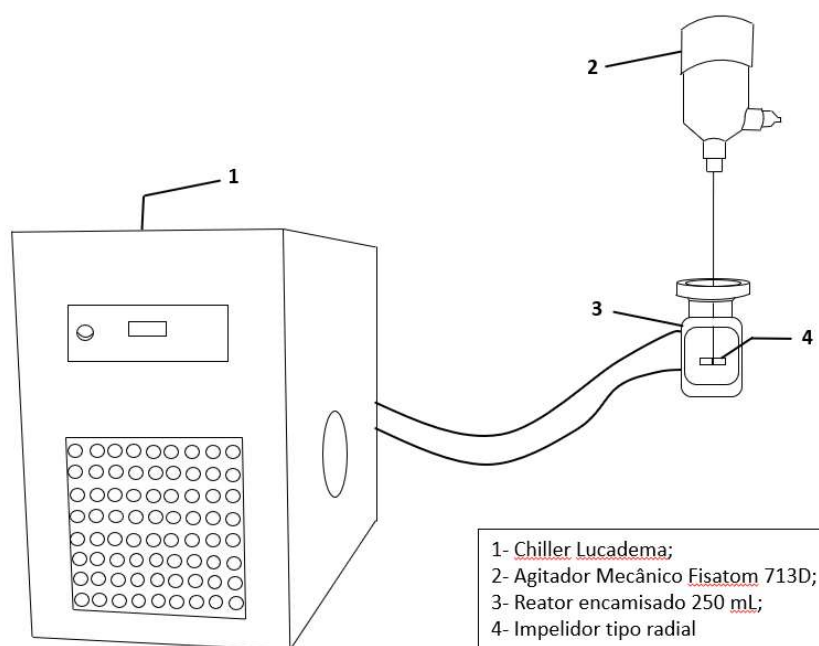
Fonte: O Autor (2023)

Após a preparação das soluções em pHs desejados, os erlenmeyers foram preparados contendo 100 mL das soluções e a massa de quitosana escolhida foi adicionada a cada sistema. Então os erlenmeyers foram levados ao shaker por 60 minutos à agitação de 22 Hz. Passados os 60 minutos, os erlenmeyers foram retirados e amostras foram coletadas com seringas e passadas a tubos de ensaio com auxílio de filtro microporoso de abertura 0,6 μm para serem lidos no espectrofotômetro UV-Vis.

3.2.6 Estudo da influência da temperatura

O estudo da influência da temperatura no processo adsorptivo para cada íon foi realizado em reator de vidro encamisado de 250 mL, contendo a razão massa/volume equivalente aos ensaios realizados no shaker, e a concentração inicial escolhida dos íons metálicos, pelo tempo de 60 minutos. Os ensaios foram realizados variando a temperatura com auxílio de chiller LUCADAMA, que manteve a temperatura constante no valor escolhido para cada ensaio. A agitação foi realizada a 200 rpm com agitador mecânico FISATOM 713D e impelidor radial. O sistema utilizado para o estudo da influência da temperatura está ilustrado na Figura 8.

Figura 8 - Sistema utilizado no estudo da influência da temperatura



Fonte: O Autor (2023)

Ao fim de cada ensaio, amostras foram coletadas com seringas e passadas a tubos de ensaio com auxílio de filtro microporoso de abertura $0,6 \mu\text{m}$ para serem lidos no espectrofotômetro UV-Vis.

3.2.7 Estudo cinético e Modelagem cinética

Para compreensão da variação da concentração do adsorvente em solução com relação ao tempo, foram realizados os procedimentos seguintes.

3.2.7.1 Estudo cinético

O estudo do comportamento do processo adsortivo com o tempo, para cada íon, foi realizado em reator de vidro encamisado de 1L, contendo a razão massa/volume equivalente aos ensaios realizados no shaker, e a concentração inicial escolhida dos íons metálicos. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente. A agitação foi realizada a 200 rpm com agitador mecânico FISATOM 713D e impelidor radial. Alíquotas tinham a primeira coleta após 5 minutos, e depois a cada 10 minutos até os 30 minutos. Após este intervalo as alíquotas foram coletadas a cada 15 minutos. As alíquotas foram filtradas com seringa e microporoso de abertura 0,6 μm e lidas no espectrofotômetro UV-Vis. O sistema foi mantido funcionando até que as leituras de absorbância se encontrassem constantes por um tempo significativo. O reator utilizado no estudo cinético está ilustrado na Figura 9. No caso, vê-se o ensaio cinético para a adsorção do níquel.

Figura 9 - Reator utilizado no estudo cinético



Fonte: O Autor (2023)

3.2.7.2 Modelagem cinética

A modelagem cinética foi realizada com auxílio dos softwares Excel® e Matlab® por utilização de métodos de regressão linear e método não-linear de ajuste por método dos mínimos quadrados.

3.2.8 Estudo do equilíbrio adsorativo e modelagem das isotermas de adsorção

De posse do tempo em que o processo entra em equilíbrio, procedeu-se ao estudo do equilíbrio do sistema para diferentes concentrações.

3.2.8.1 Estudo do equilíbrio adsorativo

O estudo do equilíbrio adsorativo foi realizado novamente utilizando Erlenmeyers de 250 mL. Em cada Erlenmeyer foram colocados 100 mL de solução variando as concentrações iniciais de metal. Antes de serem colocadas nos Erlenmeyers, as soluções iniciais foram levadas para leitura no espectrofotômetro UV-Vis para certificação da concentração inicial em cada Erlenmeyer.

A massa de quitosana foi a ótima escolhida nos primeiros ensaios. O tempo escolhido para o processo foi o tempo que cada sistema íon-adsorvente tomou para atingir o equilíbrio adsorativo.

Após o fim do processo, alíquotas foram coletadas, filtradas com seringa e microporoso de abertura 0,6 μm e lidas no espectrofotômetro UV-Vis. Quando as concentrações estavam acima do limite superior da curva, as amostras foram diluídas para leitura.

3.2.8.2 Isotermas de adsorção

O estudo e obtenção dos parâmetros das isotermas de adsorção foram realizados a partir dos dados experimentais com auxílio do software Microsoft Excel® utilizando métodos de linearização e método não-linear de ajuste por método dos mínimos quadrados com auxílio da ferramenta *solver*.

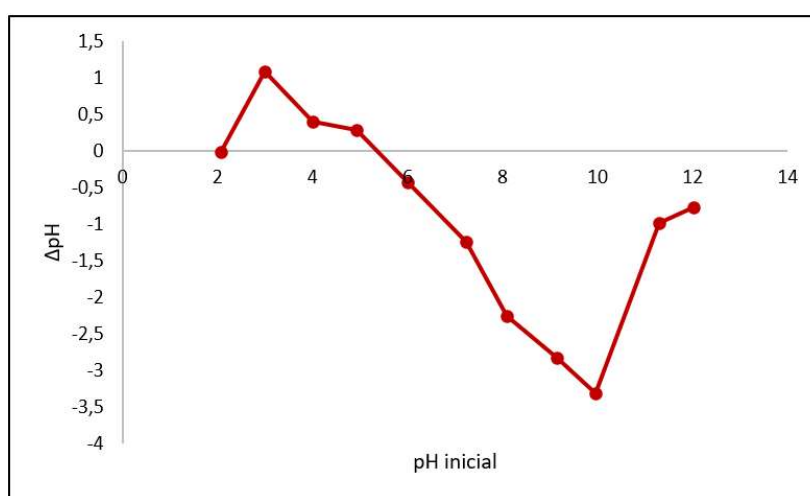
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA QUITOSANA

4.1.1 Ponto de Carga Zero

O ponto de carga zero (PCz) da quitosana pode ser obtido a partir dos dados do gráfico da Figura 10.

Figura 10 - Curva da variação de pH vs pH inicial para obtenção do PCz



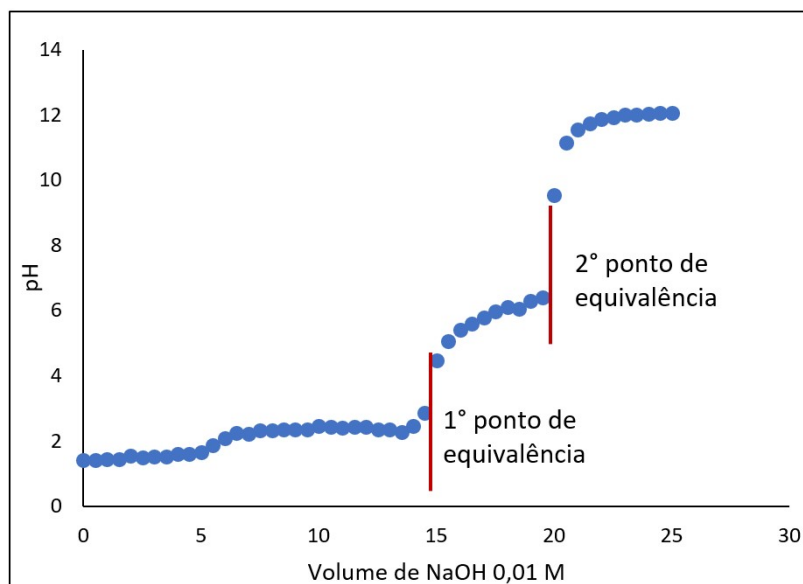
Fonte: O Autor (2023)

Percebe-se que a curva intercepta o eixo das abscissas em um pH em torno de 5,6, um pH mais próximo do ácido. Assim, espera-se que a adsorção de cátions (como Ni(II) e Cu(II)) em pH acima deste valor seja favorecida

4.1.2 Grau de desacetilação da quitosana

De acordo com o método de Pérez-Álvarez et al. (2018), a curva titulométrica foi construída e está ilustrada na Figura 11, destacados os pontos de equivalência.

Figura 11 - Curva da variação de pH vs Volume de NaOH em mL adicionado



Fonte: O Autor (2023)

Dos valores 15 e 20, aplicados na Equação 15, encontrou-se que o grau de desacetilação da quitosana de 63,84%, abaixo dos 82,9 e 87,2 % encontrados pelo autor supracitado.

4.2 MASSA DE ADSORVENTE

O primeiro parâmetro encontrado para o processo adsorativo dos sistemas quitosana- Ni^{2+} e quitosana- Cu^{2+} foi a massa inicial de quitosana. Considerando a concentração inicial de íons cobre sendo 570 mg/L e a de níquel sendo 500 mg/L, as Tabelas 2 e 3 apresentam a média das concentrações finais e percentual de remoção de íons cobre e níquel da solução, respectivamente.

Tabela 2 - Média das concentrações finais e percentual de remoção de íons cobre (II).

Massa de quitosana(g)	Concentração final de Cu^{2+} (mg/L)	Percentual de remoção (%)
0,1	543	5
0,2	507	11,5
0,5	497	13,2
1	440	23,2
2	376	34,2
5	358	37,6

Fonte: O Autor (2023)

Tabela 3 - Média das concentrações finais e percentual de remoção de íons níquel (II).

Massa de quitosana(g)	Concentração final de Ni²⁺(mg/L)	Percentual de remoção (%)
0,1	400	19,9
0,2	384	23,2
0,5	344	31,1
1	318	36,4
2	315	37,0
5	271	45,7

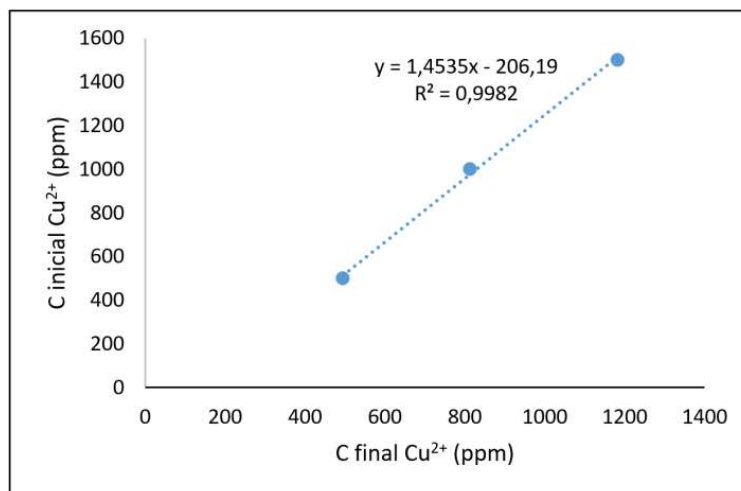
Fonte: O Autor (2023)

Das Tabelas 2 e 3 observa-se que os íons Níquel tiveram maior interação com a quitosana se comparados os percentuais de remoção aos do Cobre. Das referidas tabelas também se observa uma tendência a um resultado similar a partir de 1 g de quitosana no caso do níquel. Por exemplo, ao dobrar a massa de quitosana de 1g para 2g no caso do níquel, ganha-se apenas 0,6% de remoção. E ao aumentar 2,5 vezes a massa de quitosana, se ganha 8,7% de remoção. Como o aumento teve de ser significativo para o último incremento, por questões econômicas, optou-se pela massa de 2 g de quitosana a cada 100 mL de solução. Para o caso do cobre, também não se viu um aumento significativo da remoção ao aumentar a massa de quitosana de 2 g para 5 g. Optou-se, portanto, por seguir o estudo com 2 g de quitosana para cada 100 mL de solução.

4.3 ESTUDO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE METAL

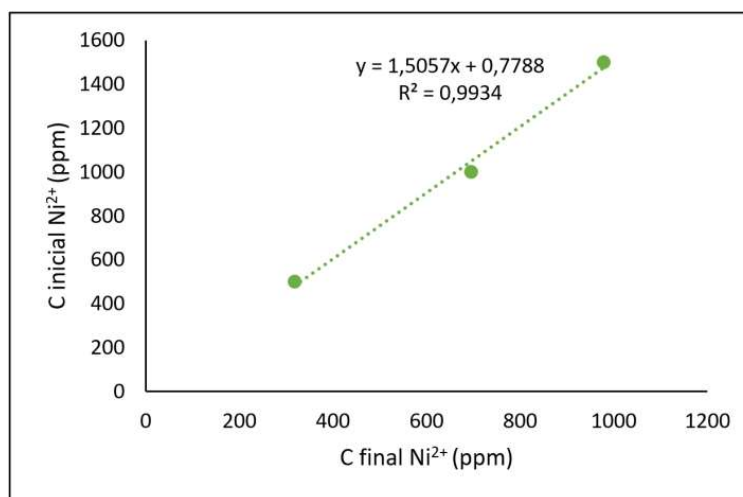
As Figuras 12 e 13 apresentam a relação dos valores obtidos para a concentração final do metal em cada concentração inicial de Cu²⁺ e Ni²⁺, respectivamente.

Figura 12 - Relação entre Cu^{2+} inicial e Cu^{2+} final



Fonte: O Autor (2023)

Figura 13 - Relação entre Ni^{2+} inicial e Ni^{2+} final



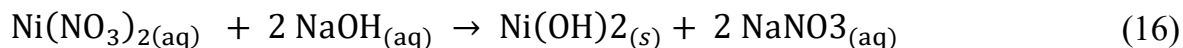
Fonte: O Autor (2023)

Das Figuras 12 e 13 observa-se que, tanto no caso do cobre(II) quanto do níquel(II), o comportamento da concentração final em relação à concentração inicial foi linear, corroborado pelos coeficientes de determinação (R^2) que tiveram valores maiores que 0,99 em ambos os casos.

4.4 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO pH NO PROCESSO

Com base no ponto de carga zero de 5,6 da quitosana, que indica maior presença de íons positivos na sua superfície, visou-se a um estudo em pH's mais alcalinos. O objetivo inicial do estudo seria testar uma gama de valores de pH para cada metal utilizando a concentração inicial de 1500 mg/L do respectivo íon metálico estudado.

Os valores de pH pretendidos seriam de 4,5,6,7, e 8. Ao se proceder aos ajustes de pH no pHmetro de bancada, percebeu-se que a solução de níquel não atingia o pH de 8, ao passo que se formava uma turbidez na solução. A turbidez pode ser explicada pela formação de hidróxido de níquel, conforme a Equação 16.



O hidróxido de níquel é um sólido e fica suspenso na solução, conferindo a turbidez. A turbidez na solução pode ser observada na imagem da Figura 14.

Figura 14 - Formação de hidróxido de Níquel na solução



Fonte: O Autor (2023)

Comportamento similar foi percebido para o caso do cobre como ilustrado na Figura 15.

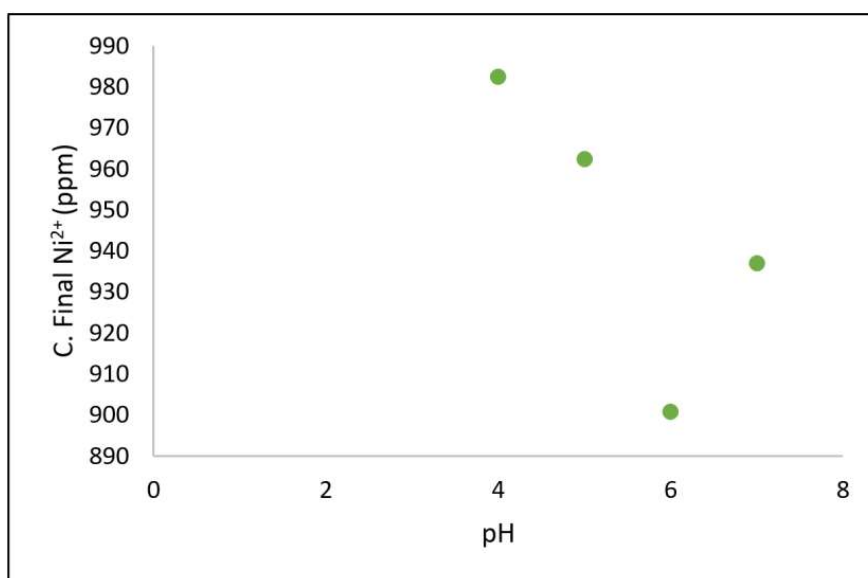
Figura 15 - Formação de hidróxido de cobre na solução



Fonte: O Autor (2023)

No caso do cobre, o ajuste de pH foi impedido quando se tentou aumentar o pH da solução a valores maiores do que 5,5. Assim os valores de pH testados para o níquel foram: 4; 5; 6; e 7. E para o cobre foram testados os valores de pH 4 e 5. As concentrações finais para o caso do níquel estão ilustradas na Figura 16.

Figura 16 - Concentração final de Ni^{2+} na solução vs pH



Fonte: O Autor (2023)

Da Figura 16 percebe-se que a maior remoção de Níquel se deu em pH 6, que era o pH natural aferido da solução anteriormente aos ajustes. Os valores da concentração final de Cu^{2+} se encontra na Tabela 4.

Tabela 4 - Média das concentrações finais e percentual de remoção de íons cobre (II) em função do pH

pH	Concentração final de Cu^{2+} (mg/L)	Percentual de remoção (%)
4	1186	20,9
5	1154	23,0

Fonte: O Autor (2023)

Poucos foram os dados possíveis de obter para o cobre (II). Mas da Tabela 4, embora se perceba uma baixa variação no percentual de remoção, pH natural aferido anteriormente aos ajustes foi o de maior percentual de remoção.

Dado o discutido, é razoável a inferência de que o pH natural da solução obteve uma maior remoção dos íons níquel, podendo ter ocorrido que a formação dos hidróxidos de níquel e cobre tenham interferido no processo adsorativo.

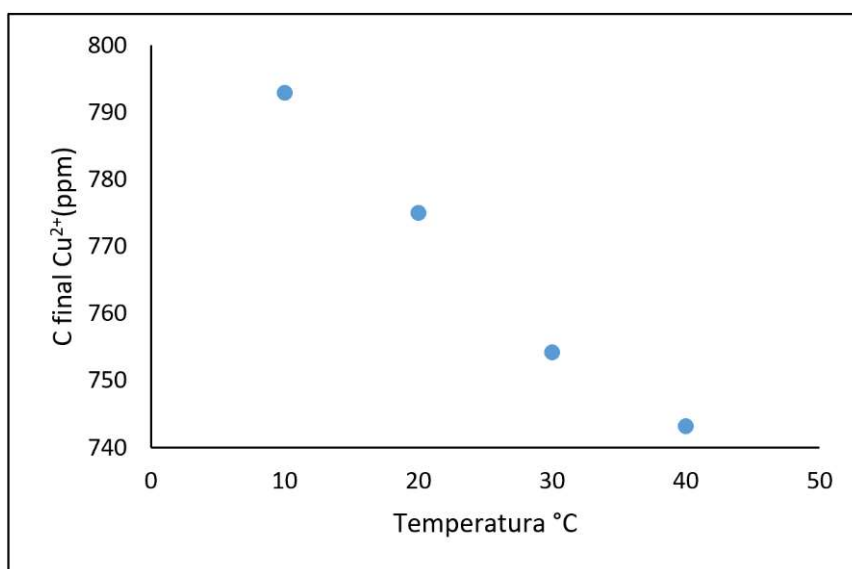
4.5 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

A influência da temperatura foi estudada para as temperaturas de 10 °C, 20 °C, 30 °C e 40 °C.

4.5.1 Influência na adsorção do cobre

Os resultados do estudo da influência da temperatura para o processo de adsorção do cobre pela quitosana encontram-se na Figura 17.

Figura 17 - Concentração final de Cu^{2+} vs Temperatura



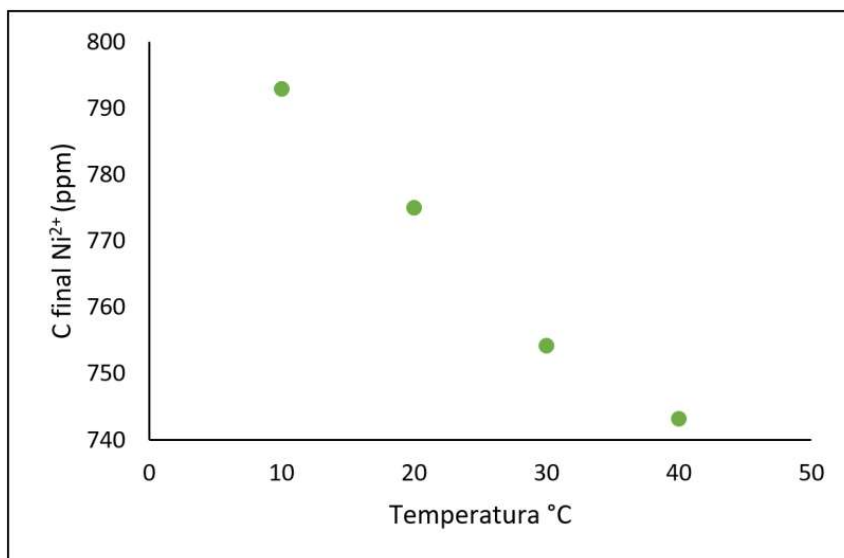
Fonte: O Autor (2023)

Dos resultados na Figura 17 percebe-se que o processo adsorativo é favorecido com o aumento da temperatura, tendo-se uma maior remoção do cobre (II) da solução quanto maior for a temperatura do processo. Este comportamento indica que a adsorção é do tipo química, como também considerado por Ibrahim et al. (2018) e Kameda et al. (2019).

4.5.2 Influência na adsorção do níquel

Os resultados do estudo da influência da temperatura para o processo de adsorção do níquel pela quitosana encontram-se na Figura 18.

Figura 18 - Concentração final de Ni^{2+} vs Temperatura



Fonte: O Autor (2023)

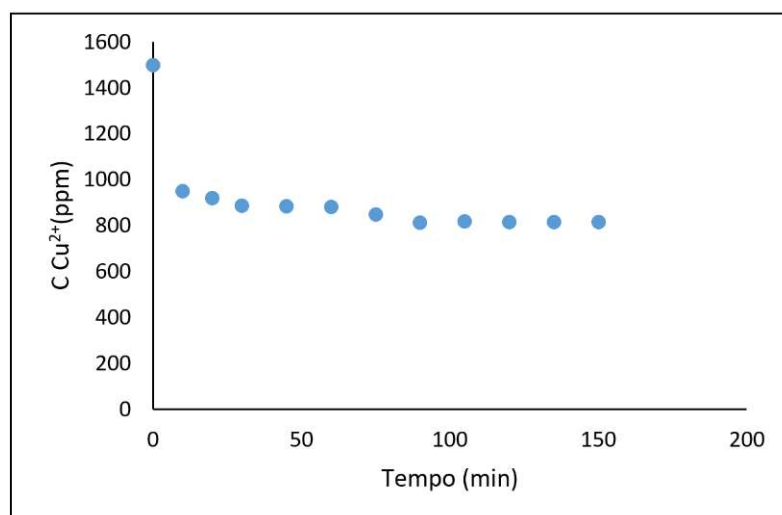
Dos resultados na Figura 18 percebe-se que o processo adsorptivo é favorecido com o aumento da temperatura, tendo-se uma maior remoção do níquel (II) da solução quanto maior for a temperatura do processo. Este comportamento indica que a adsorção é do tipo química.

4.6 ESTUDO CINÉTICO

No estudo cinético foram estudados os comportamentos da concentração de adsorvato ao longo do tempo e posterior modelagem para ajuste dos pontos experimentais aos modelos testados. As constantes cinéticas foram estimadas.

4.6.1 Estudo cinético para o Cobre

Os resultados de concentração final de íons Cu^{2+} na solução ao longo do tempo estão resumidos no gráfico da Figura 19.

Figura 19 - Concentração final de Cu^{2+} (mg/L) vs tempo(min)

Fonte: O Autor (2023)

Percebe-se que há uma rápida adsorção do Cu^{2+} pela quitosana. O atingimento do equilíbrio pode ser mais bem percebido na Tabela 5.

Tabela 5 - Concentrações finais de Cu^{2+} e percentual de remoção do cobre ao longo do tempo

Tempo(min)	Concentração final de Cu^{2+} (mg/L)	Percentual de remoção (%)
0	1500	0
10	950	36,7
20	921	38,6
30	888	40,8
45	884	41,1
60	880	41,3
75	848	43,5
90	814	45,7
105	818	45,5
120	815	45,7
135	816	45,6
150	815	45,7

Fonte: O Autor (2023)

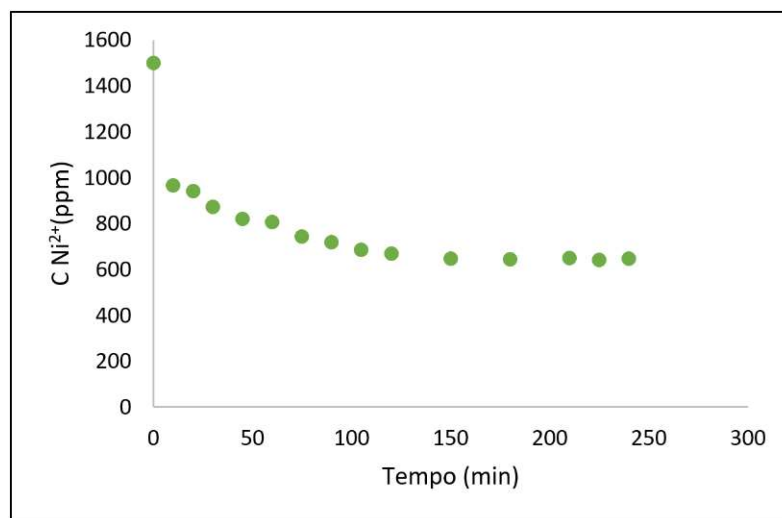
Dos dados na Tabela 5, observa-se que o sistema adsortivo atingiu o equilíbrio no ponto do minuto 90, quando começa a não haver mais variação significativa na leitura da concentração final e percentual de remoção.

Observa-se, também, que o percentual de remoção em 60 minutos, de 41,3%, foi significativamente maior que os 34,3% obtidos nos ensaios utilizando o shaker, indicando que a maior homogeneização e agitação, no sistema do reator com agitação mecânica, influenciaram positivamente na remoção de íons da solução. A máxima remoção de cobre (II) obtida neste sistema foi de 45,7%.

4.6.2 Estudo Cinético para o Níquel

Os resultados de concentração final de íons Ni^{2+} na solução ao longo do tempo estão resumidos no gráfico da Figura 20.

Figura 20 - Concentração final de Ni^{2+} (mg/L) vs tempo(min)



Fonte: O Autor (2023)

Percebe-se que há uma rápida adsorção do Ni^{2+} pela quitosana. O alcance do equilíbrio pode ser mais bem percebido na Tabela 6.

Tabela 6 - Concentrações finais de Ni^{2+} e percentual de remoção do cobre ao longo do tempo

Tempo(min)	Concentração final de Ni^{2+}(mg/L)	Percentual de remoção (%)
0	1500	0
10	967	35,5
20	941	37,3
30	874	41,7
45	820	46,1
60	808	45,3
75	745	50,3
90	718	52,1
105	687	54,2
120	670	55,3
150	647	56,9
180	646	56,9
210	651	57,6
225	643	57,1
240	647	56,9

Fonte: O Autor (2023)

Dos dados na Tabela 6, observa-se que o sistema adsortivo atingiu o equilíbrio no ponto do minuto 150, quando começa a não haver mais variação significativa na leitura da concentração final e percentual de remoção.

Observa-se, também, que o percentual de remoção em 60 minutos, de 45,3%, foi significativamente maior que os 37% obtidos nos ensaios utilizando o shaker, indicando que a maior homogeneização e agitação, no sistema do reator com agitação mecânica, influenciaram positivamente na remoção de íons da solução. A máxima remoção de Ni^{2+} obtida no sistema foi de cerca de 57%.

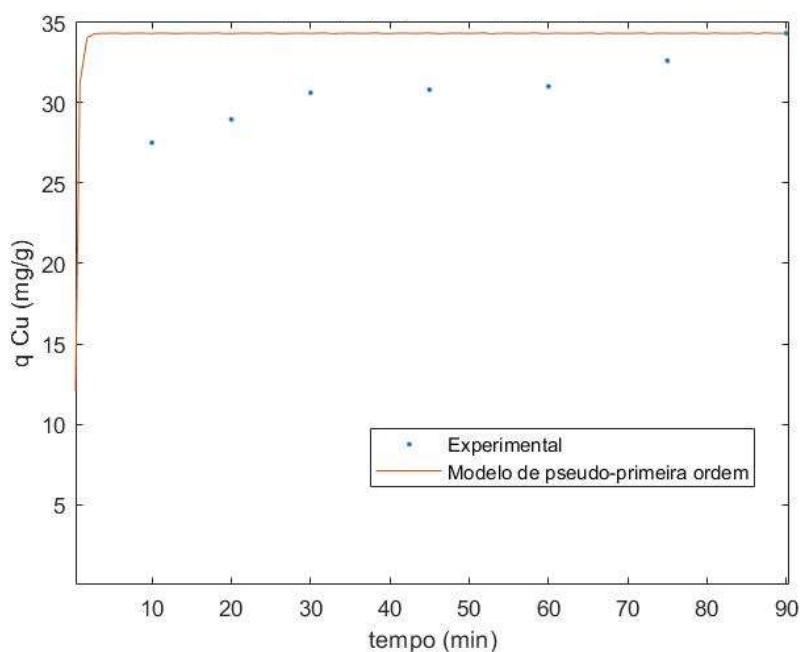
4.6.3 Modelagem Cinética

A modelagem cinética foi realizada para cada respectivo sistema de cada íon. Os modelos propostos para avaliação dos ajustes foram: pseudo-primeira ordem; pseudo-segunda ordem; não-linear de primeira ordem; e não-linear de segunda ordem.

4.6.3.1 Modelagem para a adsorção de Cobre

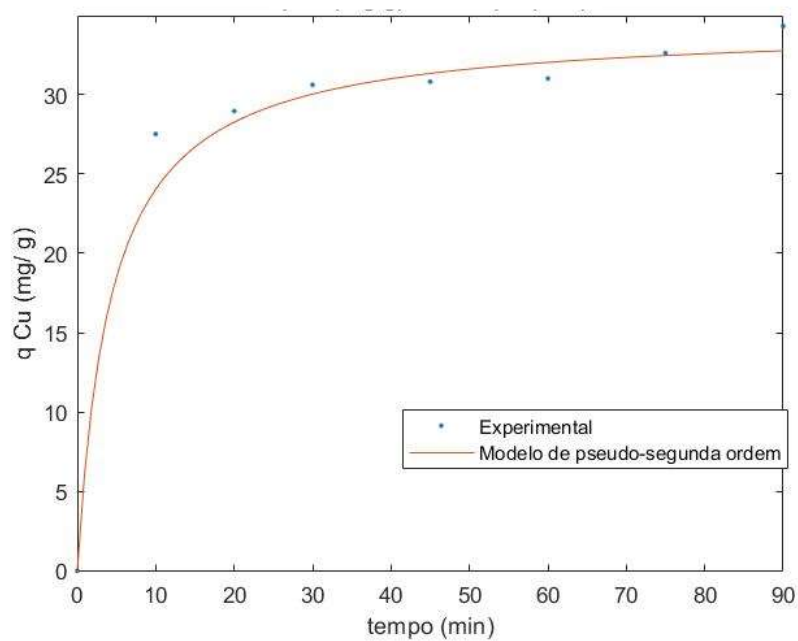
Os ajustes cinéticos do sistema do cobre aos modelos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, não-linear de primeira ordem e não-linear de segunda ordem estão respectivamente ilustrados nas Figuras 21-24.

Figura 21 - Ajuste do Modelo de pseudo-primeira ordem para o Cu (II)



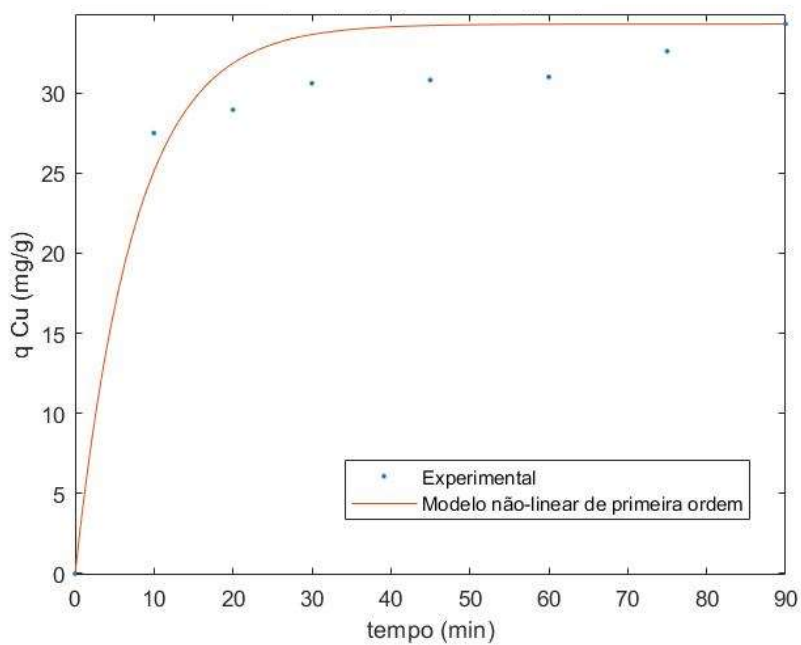
Fonte: O Autor (2023)

Figura 22 - Ajuste do Modelo de pseudo-segunda ordem para o Cu (II)



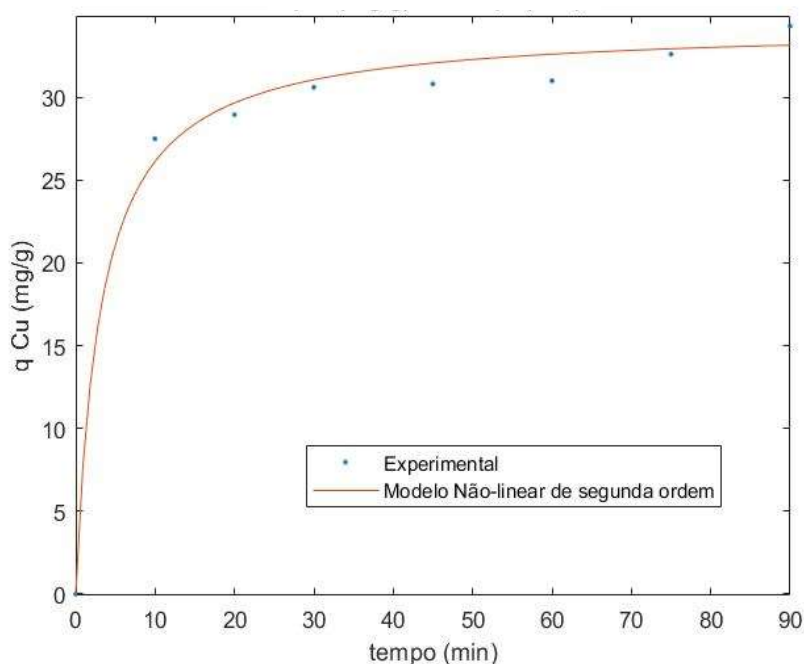
Fonte: O Autor (2023)

Figura 23 - Ajuste do modelo não-linear de primeira ordem para o Cu (II)



Fonte: O Autor (2023)

Figura 24 - Ajuste do modelo não-linear de segunda ordem para o Cu (II)



Fonte: O Autor (2023)

As constantes cinéticas encontradas a partir dos métodos lineares foram de $2,6512 \text{ min}^{-1}$ para o de pseudo-primeira ordem e de $0,00682 \text{ g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ para o de pseudo-segunda ordem. No caso dos modelos não lineares as constantes foram obtidas pelo método de otimização não-linear por mínimos quadrados. A constante cinética estimada pelo método não-linear de primeira ordem foi de $0,132 \text{ min}^{-1}$ e a estimada pelo modelo não-linear de segunda ordem foi de $0,0093 \text{ g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$.

Os erros para cada modelo foram calculados pela raiz do quadrado dos resíduos. Os erros calculados se encontram na Tabela 7.

Tabela 7 - Modelos Cinéticos para o Cu^{2+} e seus respectivos erros calculados

Modelo	RMSE
Pseudo-primeira ordem	11,94
Pseudo-segunda ordem	9,54
Não-linear de primeira ordem	7,62
Não-linear de segunda ordem	8,35

Fonte: O Autor (2023)

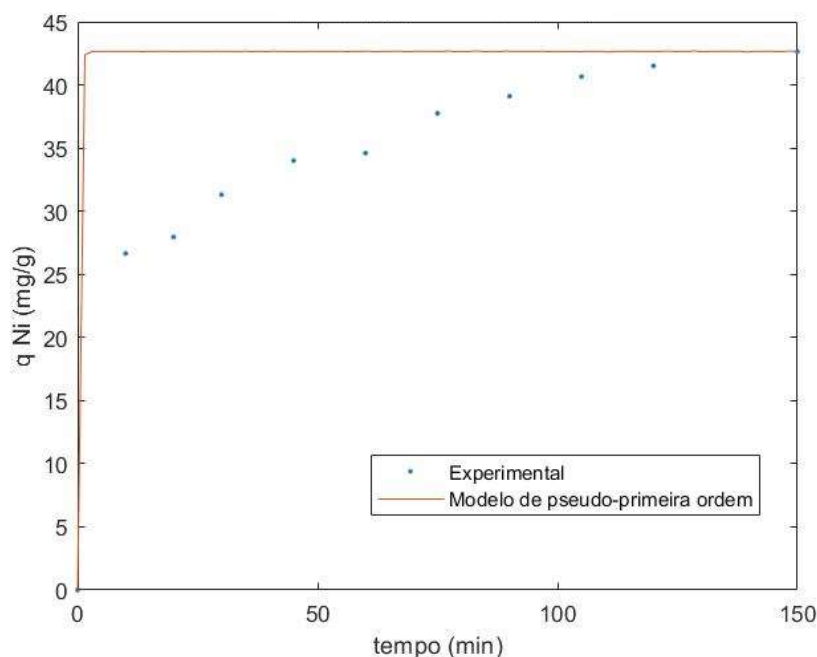
Da Tabela 7, conclui-se que o modelo que melhor se ajustou aos pontos experimentais obtidos foi o modelo não-linear de primeira ordem, embora a menor dispersão observada visualmente indique um melhor ajuste do modelo não-linear de segunda ordem, sendo ambos modelos interessantes. Estudos realizados por Ibrahim et al. (2018) e Kameda et al. (2019)

encontraram um melhor ajuste para o modelo de pseudo-segunda ordem em relação ao de pseudo-primeira ordem, mas não testaram algoritmos de ajuste não-linear. Desta forma, o resultado de melhor ajuste para o modelo de pseudo-segunda ordem para o modelo de pseudo-primeira ordem se faz coerente com resultados encontrados na literatura, sendo interessante uma reavaliação dos resultados para os algoritmos não-lineares.

4.6.3.2 Modelagem para a adsorção de Níquel

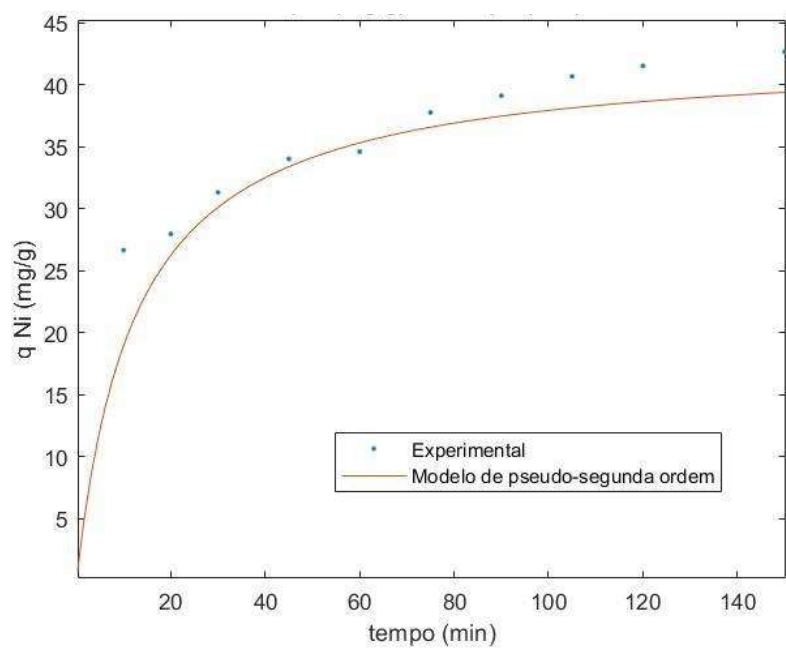
Os ajustes cinéticos para o sistema adsortivo com níquel aos modelos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, não-linear de primeira ordem e não-linear de segunda ordem estão respectivamente ilustrados nas Figuras de 25-28.

Figura 25 - Ajuste do Modelo de pseudo-primeira ordem para o Ni(II)



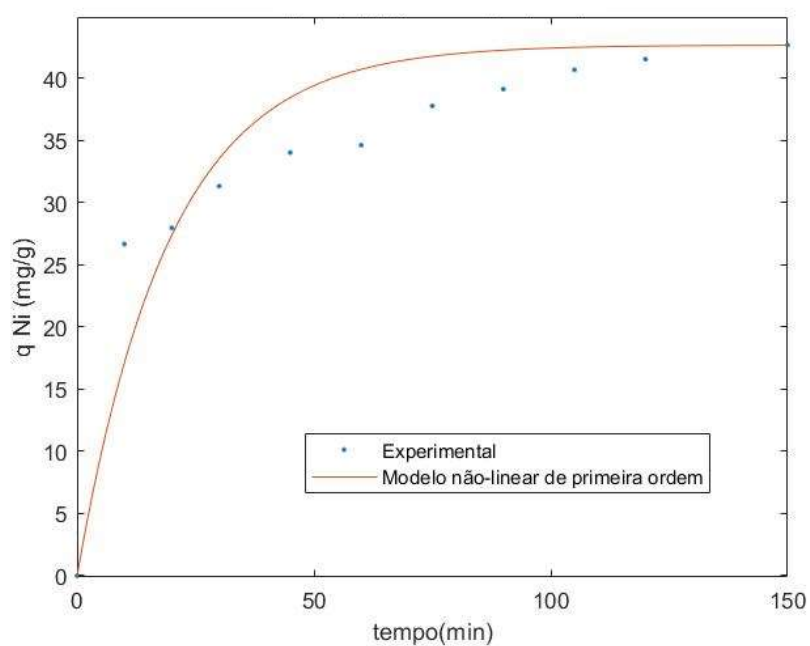
Fonte: O Autor (2023)

Figura 26 - Ajuste do Modelo de pseudo-segunda ordem para o Ni(II)



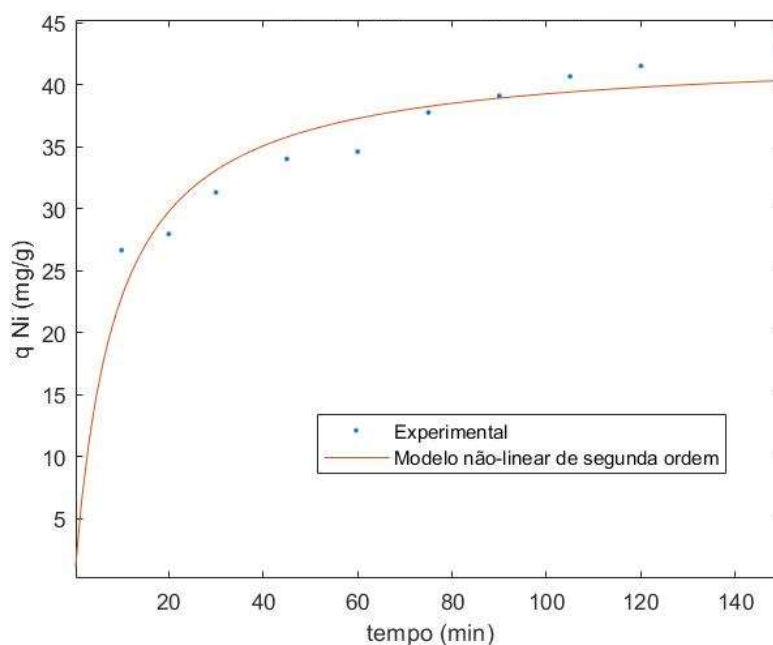
Fonte: O Autor (2023)

Figura 27 - Ajuste do modelo não-linear de primeira ordem para o Ni(II)



Fonte: O Autor (2023)

Figura 28 - Ajuste do modelo não-linear de segunda ordem para o Ni(II)



Fonte: O Autor (2023)

As constantes cinéticas encontradas a partir dos métodos lineares foram de $3,3549 \text{ min}^{-1}$ para o de pseudo-primeira ordem e de $0,0019 \text{ g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ para o de pseudo-segunda ordem. No caso dos modelos não lineares as constantes foram obtidas pelo método de otimização não-linear de mínimos quadrados. A constante cinética estimada pelo método não-linear de primeira ordem foi de $0,0514 \text{ min}^{-1}$ e a estimada pelo modelo não-linear de segunda ordem foi de $0,0027 \text{ g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$.

Os erros para cada modelo foram calculados pela raiz do quadrado dos resíduos. Os erros calculados se encontram na Tabela 8.

Tabela 8 - Modelos Cinéticos para o Ni^{2+} e seus respectivos erros calculados

Modelo	RMSE
Pseudo-primeira ordem	27,98
Pseudo-segunda ordem	9,68
Não-linear de primeira ordem	13,52
Não-linear de segunda ordem	6,43

Fonte: O Autor (2023)

Da Tabela 8, conclui-se que o modelo que melhor se ajustou aos pontos experimentais obtidos foi o modelo não-linear de segunda ordem, sendo o modelo de pseudo-segunda ordem também interessante pelo seu valor próximo. Embora não tenha sido o modelo de melhor ajuste, o melhor resultado encontrado para o modelo de pseudo-segunda ordem em relação ao de

primeira ordem encontra coerência com os resultados obtidos por Ibrahim et al. (2018) e Kameda et al. (2019), que constataram um melhor ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem. Os referidos estudos não citam o uso dos outros modelos além dos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, nem de diferentes algoritmos de ajuste cinético.

Ainda, a primazia dos resultados pelos modelos não-lineares sobre os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem lineares corrobora com os resultados estatísticos encontrados por Ribeiro et al. (2021) em seu estudo comparativo de modelos, inclusive da equação de pseudo-primeira ordem.

4.7 ESTUDO DO EQUILÍBRIO ADSORTIVO

4.7.1 Resultados obtidos dos ensaios de equilíbrio adsorativo

4.7.1.1 Estudo do equilíbrio adsorativo para o Cobre

As concentrações finais obtidas a partir de cada concentração inicial no equilíbrio estão dispostas na Tabela 9.

Tabela 9 - Concentrações iniciais e finais de Cu^{2+} para os ensaios de equilíbrio

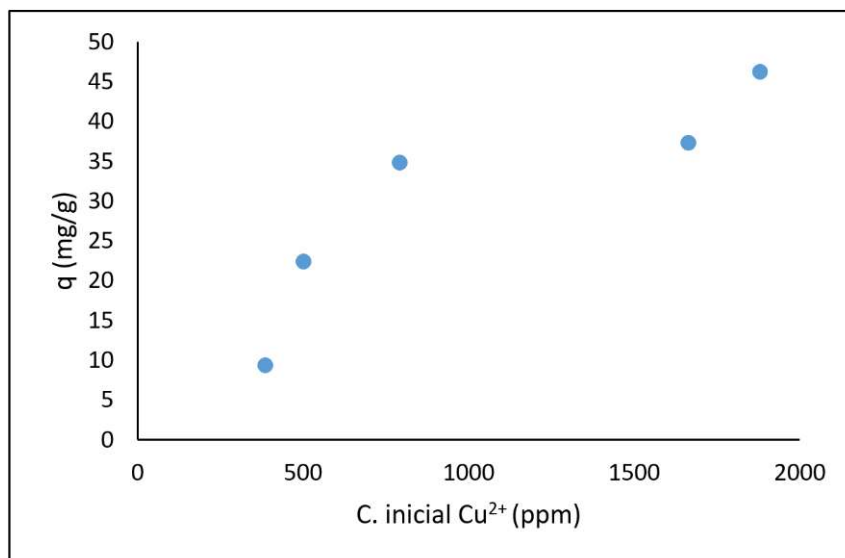
Concentração inicial de Cu^{2+}(mg/L)	Concentração final de Cu^{2+}(mg/L)
572	385
949	502
1488	791
2411	1664
2805	1881

Fonte: O Autor (2023)

A partir dos dados da Tabela 9, nota-se que a quantidade adsorvida pela quitosana utilizada foi capaz de considerável diminuição. Como estão, os efluentes teriam de ser diluídos para o descarte, mas os pontos obtidos podem ser utilizados para estimação da capacidade adsorativa de saturação da quitosana utilizada e adquirir um parâmetro importante para o dimensionamento de um novo sistema para estudos posteriores. O uso de uma quitosana com maior grau de desacetilação também pode resultar em maior remoção de íons da solução.

Os resultados dos ensaios de equilíbrio adsorptivo para os íons cobre (II) estão ilustrados no gráfico da Figura 29, onde q é a massa do metal adsorvida/ massa de adsorvente.

Figura 29 - Gráfico q (mg adsorvato/g adsovente) vs Concentração de Cu^{2+} no equilíbrio



Fonte: O Autor (2023)

Um dos pontos do gráfico da Figura 29 apresentou certo desvio, que pode ser explicado por erro aleatório ou instrumental. Os dados da Figura 29 foram utilizados para os ajustes e modelagem das isotermas de adsorção.

4.7.1.2 Estudo do equilíbrio adsorptivo para o Níquel

As concentrações finais obtidas a partir de cada concentração inicial no equilíbrio estão dispostas na Tabela 10.

Tabela 10 - Concentrações iniciais e finais de Ni^{2+} para os ensaios de equilíbrio

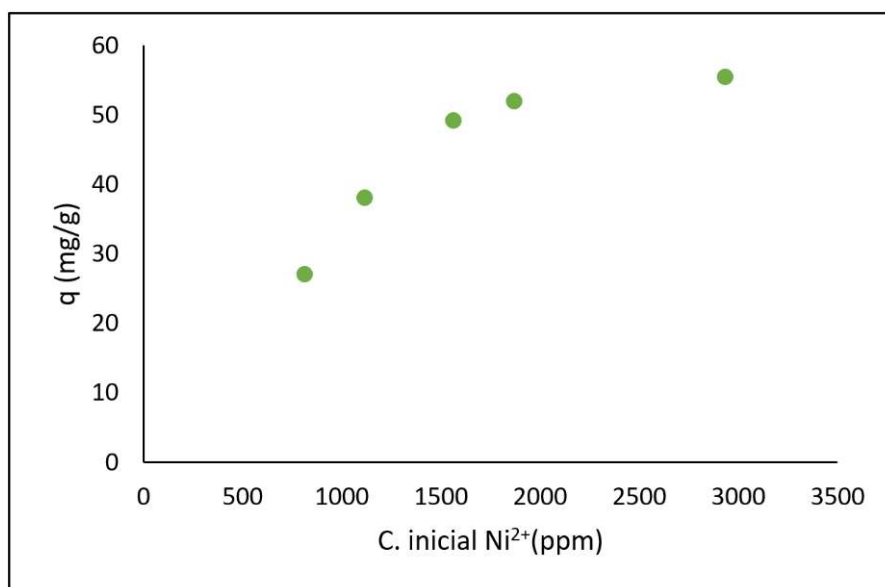
Concentração inicial de Ni^{2+} (mg/L)	Concentração final de Ni^{2+} (mg/L)
831	271
1116	355
1563	580
1868	829
2933	1823

Fonte: O Autor (2023)

A partir dos dados da Tabela 10, os pontos obtidos podem ser utilizados para estimação da capacidade adsortiva de saturação da quitosana utilizada e adquirir um parâmetro importante para o dimensionamento de um novo sistema para estudos posteriores. O uso de uma quitosana com maior grau de desacetilação também pode resultar em maior remoção de íons da solução.

Os resultados dos ensaios de equilíbrio adsorptivo para os íons cobre (II) estão ilustrados no gráfico da Figura 30, onde q é a massa do metal adsorvida/ massa de adsorvente.

Figura 30 – Gráfico q (mg adsorvato/g adsovente) vs Concentração de Cu^{2+} no equilíbrio



Fonte: O Autor (2023)

Os dados da Figura 30 foram utilizados para os ajustes e modelagem das isotermas de adsorção.

4.7.2 Modelagem das isotermas de adsorção

O ajuste e estimação dos parâmetros das isotermas de adsorção foram realizados para os modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich.

Wu, Tseng e Juang (2010) fizeram uma revisão dos valores estimados de capacidades adsorptivas em diferentes estudos utilizando o modelo de Langmuir. Os resultados obtidos a partir do modelo de Langmuir serão comparados com a média dos valores obtidos na revisão realizada pelos referidos autores

4.7.2.1 Isotermas de adsorção para o cobre

Os parâmetros dos ajustes para as isotermas de adsorção do sistema cobre/quitosana se encontram na Tabela 11.

Tabela 11 - Modelos de isoterma para o Cu^{2+} e seus respectivos parâmetros

Modelo de isoterma	Parâmetros	RMSE
Langmuir (Linear)	$K_L = 0,0011$ $q^{\text{sat}} = 65,44$	3,507
Freundlich (Não-linear)	$K_F = 1,8927$ $1/n = 0,4163$	3,574
Freundlich (Linearizado)	$K_F = 1,527$ $1/n = 0,446$	3,610
Langmuir-Freundlich	$K_{LF} = 2,2 \cdot 10^{-11}$ $q^{\text{sat}} = 41,9$ $n' = 3,94$	2,934

Fonte: O Autor (2023)

Dos dados da Tabela 11 percebe-se que o segundo melhor ajuste aos dados experimentais foi a isoterma do modelo de Langmuir. O modelo de Langmuir considera uma adsorção em monocamada, normalmente ajustando-se bem a adsorções químicas. Assim, junto à relação positiva da adsorção com o aumento da temperatura já citada no estudo, mais uma vez é corroborado que a adsorção deste sistema ocorre por quimissorção, constatação esta que exprime concordância com a feita em estudos realizados por Ibrahim et al. (2018) e Kameda et al (2019), que também observaram a adsorção do cobre em quitosana como um fenômeno de quimissorção. A capacidade adsortiva obtida pela isoterma de Langmuir foi de 1,03 mmol de adsorvato/g de adsorvente. Resultado menor que a média, mas dentro da faixa encontrada por Wu et al. (2010), de $1,67 \pm 0,92$ mmol de adsorvato/g de adsorvente, indicando um resultado coerente com a literatura.

Dentre os métodos para a isoterma de Freundlich, ajustado por linearização e por método não-linear, o método de regressão não-linear por mínimos quadrados obteve um resultado muito próximo ao resultado obtido pela regressão linear. O esperado é que o método de regressão não-linear possua relativa vantagem. A proximidade dos resultados, neste caso, pode ser explicada pela menor quantidade de pontos utilizada no ajuste.

O modelo de Langmuir-Freundlich foi capaz de ajustar-se satisfatoriamente aos dados experimentais, como observado pelo seu menor valor de RMSE, sendo o melhor dentre os modelos. No referido modelo, os parâmetros obtidos foram que a constante de equilíbrio adsorptivo foi de $K_{LF} = 2,2 \cdot 10^{-11}$ e a capacidade adsorptiva em saturação foi de $q^{sat} = 41,9$ mg de adsorvato/ g de adsorvente, parâmetro este que pode ser útil no projeto de novos sistemas.

4.7.2.2 Isotermas de adsorção para o Níquel

Os parâmetros dos ajustes para as isotermas de adsorção do sistema níquel/quitosana se encontram na Tabela 12.

Tabela 12 - Modelos de isoterma para o Ni^{2+} e seus respectivos parâmetros

Modelo de isoterma	Parâmetros	RMSE
Langmuir (Linear)	$K_L = 0,00213$ $q^{sat} = 80,2354$	4,703652
Freundlich (Não-linear)	$K_F = 7,1748$ $1/n = 0,28143$	5,111038
Freundlich (Linearizado)	$K_F = 4,7584$ $1/n = 0,3430$	5,494062
Langmuir-Freundlich	$K_{LF} = 1,59 \cdot 10^{-7}$ $q^{sat} = 55,1$ $n' = 2,79$	0,570031

Fonte: O Autor (2023)

Dos dados da Tabela 12 percebe-se que a isoterma de Langmuir foi o segundo melhor ajuste aos dados experimentais. A isoterma de Langmuir ajusta-se bem a processos de quimissorção. Assim, junto à relação positiva da adsorção com o aumento da temperatura já citada no estudo, mais uma vez é corroborado que a adsorção deste sistema ocorre por quimissorção, observação esta que vai ao encontro da realizada em estudos realizados por Ibrahim et al. (2018) e Kameda et al (2019), que também observaram a adsorção do níquel em quitosana como um fenômeno de quimissorção. A capacidade adsorptiva obtida pela isoterma de Langmuir foi de 1,37 mmol de adsorvato/g de adsorvente. Resultado maior que os resultados encontrados para quitosana pura por Wu et al. (2010), de $0,71 \pm 0,47$ mmol de adsorvato/g de adsorvente, indicando uma maior remoção de níquel que a encontrada na literatura para quitosana pura.

Dentre os métodos para a isoterma de Freundlich, ajustado por linearização e por método não-linear, o ajuste se deu melhor utilizando o método não-linear dos mínimos quadrados, sendo este o segundo melhor modelo para o sistema, contendo erro pouco maior, mas próximo ao obtido na isoterma de Langmuir.

O ajuste fino trazido pelo modelo combinado de Langmuir-Freundlich foi eficaz, obtendo um excelente ajuste se comparado aos demais modelos, caracterizado pelo baixo valor de RMSE (0,57 para Langmuir-Freundlich, enquanto o segundo melhor ajuste, Langmuir, obteve 4,7). No referido modelo, os parâmetros obtidos foram que a constante de equilíbrio adsorptivo foi de $K_{LF} = 1,59 \cdot 10^{-7}$ e a capacidade adsorptiva em saturação foi de $q^{sat} = 55,1$ mg de adsorvato/ g de adsorvente, parâmetro este que pode ser útil no projeto de novos sistemas.

5. CONCLUSÕES

Este trabalho teve objetivo de estudar o processo de adsorção, pela quitosana, de íons níquel (II) e cobre (II) em solução aquosa para redução destes em efluentes. A massa de quitosana escolhida de 2g para cada 100 mL de solução foi capaz de reduzir a concentração de íons nas soluções resíduos da fabricação de catalisadores. Houve relação linear entre a concentração inicial de metal e a concentração final deste, nos estudos variando a concentração inicial de adsorvato.

Pelo valor do ponto de carga zero da quitosana, esperava-se um favorecimento da adsorção de cátions em pH acima de 5,6, mas a observação do fenômeno não foi possível devido à precipitação de hidróxidos que interferiram no ajuste de pH em ambos os metais, permitindo apenas inferir uma melhor adsorção no pH natural das soluções.

Ao estudar a influência da temperatura, percebeu-se relação linear positiva entre àquela e a quantidade adsorvida, o que indica um processo de quimissorção para ambos os metais à quitosana. A classificação como quimissorção foi corroborada quando foram feitos os ajustes das isotermas.

No estudo cinético, os modelos não-lineares de primeira e segunda ordem ajustaram bem ao processo para o cobre, com respectivas constantes cinéticas de $0,132 \text{ min}^{-1}$ e $0,0093 \text{ g}/(\text{mg}.\text{min})$. Para o níquel, os modelos de pseudo-segunda ordem linear e de não-linear de segunda ordem ajustaram bem ao sistema para o níquel, sendo o último o de melhor ajuste, com constante cinética estimada de $0,0027 \text{ g}/(\text{mg}.\text{min})$.

No estudo do equilíbrio, os melhores resultados para regressões não-lineares para a isoterma de Freundlich demonstrou a primazia destes em comparação aos modelos de regressão linear quando mais pontos são ajustados. Tanto a adsorção do cobre quanto a do níquel ajustaram-se bem à isoterma de Langmuir, corroborando com a classificação do processo como quimissorção. O melhor ajuste se deu ao modelo combinado de Langmuir-Freundlich. As capacidades adsorptivas em saturação da quitosana para o cobre e para o níquel estimadas pelo modelo de Langmuir-Freundlich foram 41,9 mg de adsorvato/g de adsorvente para o primeiro e 55,1 mg de adsorvato/ g de adsorvente.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se para trabalhos futuros o estudo termodinâmico do processo adsorptivo destes íons para obtenção de parâmetros como a energia de ativação e energia livre de Gibbs obtida pela entalpia e entropia de adsorção; sugere-se ainda um estudo de reutilização pela dessorção dos metais adsorvidos na quitosana para processos catalíticos.

REFERÊNCIAS

- AL-MANHEL, A. J.; AL-HILPHY, A. R. S.; NIAMAH, A. K. Extraction of chitosan, characterisation and its use for water purification. **Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences**, v. 17, n. 2, p. 186-190, 2018.
- AMEH, T.; SAYES, C. M. The potential exposure and hazards of copper nanoparticles: A review. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 71, 2019.
- BAKATULA, E.N.; RICHARD, D.; NECULITA, C.M. et al. Determination of point of zero charge of natural organic materials. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p. 7823-7833, 2018.
- CASTELLAN, Gilbert W. Fundamentos de Fisico-Química. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1992.
- CHOWDHURY, A. R.; MAITI, S.; MONDAL, A.; DAS, A. K. Picolinohydrazide-based covalent organic polymer for metal-free catalysis and removal of heavy metals from wastewater. **J. Phys. Chem. C**, v. 124, n. 14, p. 7835-7843, 2020.
- CORREIA, L.; MARROCOS, P.; MONTALVÁN OLIVARES, D. M.; et al. Bioaccumulation of nickel in tomato plants: risks to human health and agro-environmental impacts. **Environ Monit Assess**, v. 190, p. 317, 2018.
- COVRE, W. P.; RAMOS, S. J.; PEREIRA, W. V. S.; et al. Impact of copper mining wastes in the Amazon: Properties and risks to environment and human health. **Journal of Hazardous Materials**, v. 421, 2022.
- DE PAULA, Vanderlei Inácio; LIMA, Denis Rafael de Souza. Uso de análise de imagens para quantificação de compostos. **Revista Engenho**, v. 9, jun. 2014. Disponível em: <https://www.metodista.br/revistas/revistas-unimep/index.php/re/article/view/437>. Acesso em: 21 mar. 2023.
- DR DEEPAK. Deviations from Beer-Lambert Spectroscopic Absorbance Principle. 2014. Disponível em: <https://lab-training.com/beer-lambert-spectroscopic-absorbance-principle/>. Acesso em: 21 mar. 2023.
- GENCHI, G.; CAROCCI, A.; LAURIA, G.; et al. Nickel: human health and environmental toxicology. **Int. J. Environ. Res. Public Health**, v. 17, n. 6, p. 679, 2020.
- GUAN, G. et al. Biological effects and applications of chitosan and chito-oligosaccharides. **Front. Physiol.**, v. 10, p. 516, 2019.
- GUPTA, S. S.; BHATTACHARYYA, K. G. Adsorption of heavy metals on kaolinite and montmorillonite: a review. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 14, p. 6698-6723, 2012.
- IBRAHIM, A. G. et al. Chitosan-g-maleic acid for effective removal of copper and nickel ions from their solutions. **Biomac**, 2018.
- ISAEV, N. K.; STELMASHOOK, E. V.; GENRIKHS, E. E. Role of zinc and copper ions in the pathogenetic mechanisms of traumatic brain injury and Alzheimer's disease. **Reviews in the Neurosciences**, v. 31, n. 3, p. 233-243, 2020.
- ISMAILA, O. S., OH, W. D., MOHAMED SUAHI, F. B., et al. Chitosan modifications for adhesion of pollutants - A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 408, 2021.
- KAMEDA, T. et al. Adsorption of Cu²⁺ and Ni²⁺ by tripolyphosphate-crosslinked chitosan-modified montmorillonite. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 277, p. 143-148, 2019.
- KHAN, Z. A. et al. Chitosan based hybrid materials used for wound healing applications: a short review. **International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials**, v. 69, n. 7, p. 419-436, 2020.

- KONG, L.; DONG, J.; LU, W.; et al. Exposure effects of inhaled nickel nanoparticles on the male reproductive system via mitochondria damage. **NanoImpact**, v. 23, 2021.
- LODYGA-CHRUSCINSKA, E.; SYKULA-ZAJAC, A.; OLEJNK, D. Determination of nickel in Polish brands of margarines. **Food Addit Contam Part B Surveill.**, v. 5, n. 4, p. 251-254, 2012.
- MARRA JR, Wicief D. SHS0321 - Tratamento da Poluição do Ar. Disponível em: https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/5464079/mod_book/chapter/23383/SHS0321%20-%2017%20-%20Adsor%C3%A7%C3%A3o.pdf?time=1595937478480. Acesso em: 21 mar. 2023.
- MERCADO, D. F. et al. Paramagnetic iron-doped hydroxyapatite nanoparticles with improved metal sorption properties: a bioorganic substrates-mediated synthesis. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 6, n. 6, p. 3937-3946, 2014.
- MONTGOMERY, Douglas C. Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros. 7. ed. São Paulo: LTC, 2017.
- MORARU, C. et al. A meta-analysis on randomised controlled clinical trials evaluating the effect of the dietary supplement chitosan on weight loss, lipid parameters and blood pressure. **Medicina**, v. 54, p. 109, 2018.
- PÉREZ-ÁLVAREZ, Leyre et al. Determining the Deacetylation Degree of Chitosan: Opportunities To Learn Instrumental Techniques. **J. Chem. Educ.**, v. 95, n. 6, p. 1022-1028, 2018.
- RABÓCZKAY, Tibor. Físico-química de Interfaces. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2016.
- RASHID, S.; SHEN, C.; YANG, J.; et al. Preparation and properties of chitosan–metal complex: Some factors influencing the adsorption capacity for dyes in aqueous solution. **Journal of Environmental Sciences**, v. 66, p. 301-309, 2018.
- RIBEIRO, Luccas de Moura et al. REGRESSÃO NÃO-LINEAR PARA ESTIMAÇÃO DO COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM UMA COLUNA DE BORBULHAMENTO. In: I Web Encontro Nacional de Engenharia Química, 2021, Diamantina (MG). Anais [online]. 2021.
- SCHMAL, Martin. Catálise Heterogênea. Rio de Janeiro: Synergia, COPPE/UFRJ, 2012.
- SEPÚLVEDA, Goreti. Espectro Eletromagnético. Maio 2016. Disponível em: <https://knoow.net/cienciasexactas/fisica/espectroeletromagnetico/>. Acesso em: 21 mar. 2023.
- SILVA, Dayane Caroline Tenório e. Síntese e caracterização de compósito à base de polianilina modificado com quitosana e octacetato de sacarose aplicado à adsorção do corante sintético preto de remazol. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2022.
- SILVA, J. E. et al. Estudo de cinética e equilíbrio de adsorção empregando a casca do coco modificada quimicamente para a remoção de Pb(II) de banho sintético. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 5, 2018.
- SKOOG, Douglas A. Fundamentos de Química Analítica. 9. ed. São Paulo: Cengage, 2018.
- SOUZA, Juliana Rodrigues de. Estudo da desacetilação da quitosana e obtenção de suas nanopartículas para aplicação em engenharia de tecidos. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.
- THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, Barry. Adsorption Technology and Design. 1st ed. New York: Marcel Dekker, 2000.
- WONG, S., NGADI, N., INUWA, I. M., HASSAN, O. Recent advances in applications of activated carbon from biowaste for wastewater treatment: A short review. **Journal of Cleaner Production**, v. 175, 2018. p. 361-375.

WU, F.C.; TSENG, R.L.; JUANG, R.S.. A review and experimental verification of using chitosan and its derivatives as adsorbents for selected heavy metals. **Journal of Environmental Management**, v. 91, p. 798-806, 2010.