

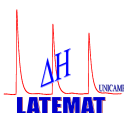


UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS



INSTITUTO DE QUÍMICA



LABORATÓRIO DE TERMOQUÍMICA DE MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO

**QUITOSANA MODIFICADA QUIMICAMENTE
ATRAVÉS DE CLORETOS ORGÂNICOS E O USO
COMO FONTE EM REMOÇÃO CATIONICA**

Aluna: Elaine Cristina Nogueira Lopes de Lima

Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Campinas - SP

abril / 2010

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP**

L628q	Lima, Elaine Cristina Nogueira Lopes de Quitosana modificada quimicamente através de cloretos orgânicos e o uso como fonte em remoção catiônica / Elaine Cristina Nogueira Lopes de Lima. -- Campinas, SP: [s.n], 2010. Orientador: Claudio Airoidi. Tese - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. 1. Quitosana. 2. Sorção. 3. Metal. 4. Calorimetria. I. Airoidi, Claudio. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.
-------	---

Título em inglês: Chitosan chemically modified with organic chlorides and the use as source in cationic removal

Palavras-chaves em inglês: Chitosan, Sorption, Metal, Calorimetry

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Claudio Airoidi (orientador), Denise Freitas Siqueira Petri (IQ-USP-SP), Edson Cavalcanti da Silva Fiho (UFPI-PI), Isabel Cristina Sales Fontes Jardim (IQ-UNICAMP), Ítalo Odone Mazali (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 14/04/2010

A minha mãe, Elma
e ao
meu esposo, Cleverton.

São muitas, Senhor, Deus meu, as maravilhas que tens operado e também os teus desígnios para conosco; ninguém há que se possa igualar contigo. Eu quisera anunciá-los e deles falar, mas são mais do que se pode contar.

Salmos 40:5

AGRADECIMENTOS

- A todos que fazem parte do Instituto de Química e mais precisamente aos técnicos e aos integrantes da Coordenadoria de Pós-Graduação em Química (CPG), pela dedicação no trabalho que desempenham.
- Ao CNPq pela bolsa concedida.
- À Neusa e D. Alice pelo excelente desempenho em suas funções.
- A Prof. Dr. Claudio Airoidi, pela orientação e dedicação. Espero que eu tenha correspondido às expectativas.
- À Margarete pela amizade e pelas orações.
- Aos meus queridos colegas do Laboratório de Termoquímica de Materiais, Ramon, Vaeudo, Syed, Adnan, Hérica, Maurício, Fernando, Adriana, Ricardo, Thaís, Tiago, Cléo, Hildo, Sirlane, Karina, Júlio, Camila, Lucas, Gabriel, Flávio, Lelis, Edson e Andrea, pelas contribuições, companheirismo e principalmente pelos momentos de descontração, que me proporcionaram muita alegria.
- À Alane, Elias, Glaucia, Luiz, Marcelo, Marcos, Alessandra, Vanessa (Canadá) e Patrícia pela amizade e por proporcionarem boas recordações de nossa cidade tão querida.
- À Kaline por sua grande contribuição a minha tese, por sua imensa e desprendida amizade e por todos os momentos em que compartilhamos dela.
- À Edjane, que mesmo distante sempre esteve presente em todo esse período. Agradeço de todo coração por sua sincera e imensa amizade.
- À Érica e André e a Gilberto e Bel pelo carinho e amizade.
- Ao Rev. Edward pelo carinho, amizade, apoio e orações.
- A todos os meus irmãos e amigos da Igreja Presbiteriana Jerusalém, da Missão Louvor Liberta e aos Gideões Internacionais do Brasil do Campo de Aracaju, que me apoiaram sempre com muito carinho. Obrigada pelas infinitas orações.

- À minha mãe Elma, meu pai Clemilton, minhas irmãs Elisandra e Everlânia, meu irmão Rafael, aos meus queridos cunhados Rev. Augusto César, Alex Sandro, Kézia e Felícia e aos meus sogros Valdelice e José Barros pelas orações, amor, cuidado e carinho prestados, que mesmo distantes se faziam tão presentes em todos os momentos.
- Ao meu querido esposo Cleverton, por estar comigo em todos os momentos, pelo amor, carinho, incentivo, companheirismo, dedicação e por me consolar nos momentos mais difíceis me dando sempre forças para continuar, por segurar minha mão e caminhar junto comigo. Sua presença ao meu lado foi, é e sempre será muito importante em minha vida, por isso agradeço a você por tudo que és para mim.
- E finalmente, ao meu querido Deus, sem o qual nada disso teria significado ou importância. A Ti que com seu imensurável amor e sua imensa misericórdia me deu paz, mesmo nos momentos mais turbulentos, permitindo que eu chegasse até aqui.
- Os agradecimentos podem ser extensos, mas nunca serão suficientes para expressar toda a minha gratidão a todos aqueles que contribuíram para a realização deste trabalho. A todos vocês, meu infinito agradecimento.

CURRÍCULO

1. Formação Acadêmica

- Graduação – Química - Licenciatura Plena (1999 – 2002)
Universidade Federal de Sergipe – UFS.
- Mestrado em Química (2004 – 2006)
Universidade Federal de Sergipe – UFS.
- Doutorado em Química (2006 – 2010)
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP.

2. Produção científica

2.1. Iniciação científica

- “*Síntese e Caracterização de Membranas de Quitosanas – Estudos de Extrações de Corantes e Metais Pesados em Solventes Aquosos e Não Aquosos*” – CNPq/PIBIC/UFS – sob coordenação do Profº. Dr. Antonio Reinaldo Cestari (DQI-UFS), no período de agosto de 2000 a julho de 2001.
- “*Remoção de Moléculas Orgânicas e Inorgânicas de Meios Aquosos e Não Aquosos por Materiais Poliméricos Funcionalizados*” – CNPq/PIBIC/UFS – sob coordenação do Profº. Dr. Antonio Reinaldo Cestari (DQI-UFS), no período de agosto de 2001 a julho de 2002.
- “*Obtenção de Dados de Remoção de Moléculas Poluentes por Materiais Naturais e Sintéticos*” – CNPq/PIBIC/UFS – sob coordenação do Profº. Dr. Antonio Reinaldo Cestari (DQI-UFS), no período de agosto de 2002 a julho de 2003.

2.2. Resumo dos trabalhos científicos apresentados em congressos

1. **E. C. N. Lopes**, E. F. S. Vieira, A. R. Cestari, *Uso de calorimetria isotérmica na avaliação cinética da interação de Pirimetamina com quitosana quimicamente modificada*; 29ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, Águas de Lindóia-SP, v. 29, QM145, 2006.
2. **E. C. N. Lopes**, C. Airoidi, *Estudo da Adsorção de cobre em quitosana e quitosana modificada quimicamente com cloreto cianúrico e etilenodiamina*; IV SIMPÓSIO IBEROAMERICANO DE QUITINA, Natal-RN, 06 – 09 de maio de 2007.

3. M. O. Machado, **E. C. N. Lopes**, K. S. Sousa; C. Airoidi, *Quitosanas reticuladas com epicloridrina e glutaraldeído: Caracterização e adsorção*; IV SIMPÓSIO IBEROAMERICANO DE QUITINA, **Natal-RN**, 06 – 09 de maio de 2007.
4. **E. C. N. Lopes**, C. Airoidi, *Síntese e Caracterização de Quitosana modificada com Cloreto Cianúrico e Etilenodiamina*; 30ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, **Águas de Lindóia-SP**, v. 30, QM156, 2007.
5. **E. C. N. L. Lima**, C. Airoidi, *Chemical Modified Chitosans: Synthesis, Characterization and Copper Adsorption*; 8th CONFERENCE ON SOLIDE STATE CHEMISTRY, **Bratislava-Slovakia**, 6 – 11 de julho de 2008.
6. **E. C. N. L. Lima**, C. Airoidi, *Quitosana Modificada com Cloreto Cianúrico, Etilenodiamina e Dietilenotriamina: Síntese, Caracterização e Termodinâmica da Interação Cobre/Biopolímero*; 32ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, **Fortaleza-CE**, v. 32, QM012, 2009.
7. **E. C. N. L. Lima**, C. Airoidi, *Chitosan Chemically Modified with Isophthaloyl Dichloride Followed by Dithylenetriamine: Synthesis, Characterization and Thermodynamic Data of Lead/Biopolymer Interactions*; 10ª INTERNATIONAL CONFERENCE ON FRONTIERS OF POLYMERS AND ADVANCED MATERIALS, **Santiago-Chile**, 28 de setembro a 02 de outubro de 2009.
8. **E. C. N. L. Lima**, C. Airoidi, *Estudo Termodinâmico da Interação de Íons Cobre em Quitosana Modificada Quimicamente com Dicloreto de Isoftaloíla, Etilenodiamina e Dietilenotriamina*; 33ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, **Águas de Lindóia-SP**, v. 33, QM187, 2010.
9. **E. C. N. L. Lima**, C. Airoidi, *Quitosana Modificada Quimicamente com Cloreto Cianúrico, Etilenodiamina e Dietilenotriamina: Dados Termodinâmicos da Interação Pb^{2+} /Biopolímero*; 33ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, **Águas de Lindóia-SP**, v. 33, QM066, 2010.

2.3. Artigos publicados

1. **E. C. N. Lopes**, F. S. C. dos Anjos, E. F. S. Vieira, A. R. Cestari, An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes. *Journal of Colloidal and Interface Science*, **203**, p. 542-547, 2003.
2. **E. C. N. Lopes**, A. A. Pinto, F. S. C. dos Anjos, E. F. S. Vieira, A. R. Cestari, Obtenção de Novos Parâmetros Cinéticos da Interação de Hg(II) com Membranas de Quitosana. *Cadernos UFS – Química – Química & Tecnologia*, vol. V – Fascículo **2**, p. 15-29, 2003.

3. F. S. C. dos Anjos, **E. C. N. Lopes**, A. A. Pinto, E. F. S. Vieira, A. R. Cestari, Extração de Corante Aniônico pelo Biopolímero Quitosana – Obtenção de Novos Dados de Adsorção. *Cadernos UFS – Química – Química & Tecnologia*, vol. V – Fascículo 2, p. 85-94, 2003.
4. **E. C. N. Lopes**, R. G. SILVA, E. F. S. Vieira, A. R. Cestari, Kinetics and Equilibrium Parameters of Hg(II) Adsorption on Sílica Dithizone. *Journal of Colloidal and Interface Science*, **272**, p. 271-276, 2004.
5. **E. C. N. Lopes**, A. A. Pinto, E. F. S. Vieira, A. R. Cestari, Multistep Adsorption of Anionic Dyes on Sílica/Chitosan Hybrid: 1. Comparative Kinetic Data from Liquid- and Solid-Phase Models. *Journal of Colloidal and Interface Science*, **292**, p. 363-372, 2005.
6. E. F. S. Vieira, A. R. Cestari, **E. C. N. Lopes**, L. S. Barreto, G. S. Lázaro, L. E. Almeida, Determination of kinetic parameters from isothermal calorimetry for interaction processes of pyrimethamine with chitosan derivatives. *Reactive and Functional Polymers*, **67**, p. 820-827, 2007.
7. **E. C. N. Lopes**, K. S. Sousa, C. Airoidi, Chitosan-Cyanuric Chloride Intermediary as a source to incorporate molecules – Thermodynamic Data of Copper/Biopolymer Interactions. *Thermochimica Acta*, **483**, p. 21-28, 2009.
8. M. O. Machado, **E. C. N. Lopes**, K. S. Sousa, C. Airoidi, The Effectiveness of the Protected Amino Group on Crosslinked Chitosans for Copper Removal and Thermodynamic of Interaction at the Solid/liquid Interface, *Carbohydrate Polymers*, **77**, p. 760-766, 2009.

3. Outros:

3.1. Cursos científicos

1. *Escuela de Materiales Nanoestructurados – Caracterización Mediante el Empleo de Luz Sincrotrón*. No período de 19 a 23 de novembro de 2007. La Plata, Buenos Aires – Argentina.
2. *Calorimetry Summer School*. No período de 29 de junho a 04 de julho de 2008. CNPETP, Lyon – France.
3. Curso de Espectroscopia Vibracional “Prof. Oswaldo Sala”. No período de 20 a 22 de julho de 2009. Universidade de São Paulo – USP, São Paulo – SP.
4. *Workshop “Materiais para Sensores Químicos e Processos Ambientais”*. Em 06 de agosto de 2009. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas – SP.

5. *Workshop International on Nanomaterials and Functional Materials*. No período de 09 a 11 de agosto de 2009. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas – SP.

3.2. Premiações acadêmicas

- “Prêmio Jovem Pesquisador”, na Área de Ciências Exatas e Tecnologia, com o trabalho: *Dados Cinéticos da Adsorção de Hg(II) em Sílica Gel Funcionalizada com Ditizona*, sob a orientação do Prof. Dr. Antonio Reinaldo Cestari – IV Congresso de Iniciação Científica, 2002.

3.3. Programa de estágio docente

- PED C – *Química Orgânica Experimental II* – 2º semestre de 2007- Instituto de Química – UNICAMP.
- PED C – *Laboratório de Síntese Orgânica e Inorgânica* – 2º semestre de 2008 – Instituto de Química – UNICAMP.
- PED B – *Química Geral Experimental* – 2º semestre de 2009 – Instituto de Química – UNICAMP.

3.4. Experiência profissional na área

- Professora Substituta, em nível de Professor Auxiliar nível 01, para a Matéria de Ensino: Química Geral e Orgânica, lotada no Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal de Sergipe, no período de 06 de dezembro de 2004 a 28 de fevereiro de 2006.
- Professora Contratada para a Disciplina Química Orgânica III, no Projeto de Qualificação Docente (PQD) – Licenciatura Plena no Interior, da Fundação de Apoio à Pesquisa e Extensão de Sergipe – FAPESSE, no período intensivo de 06 de janeiro de 2005 a 12 de fevereiro de 2005.
- Professora Contratada para a Disciplina Química Orgânica Experimental II, no Projeto de Qualificação Docente (PQD) – Licenciatura Plena no Interior, da Fundação de Apoio à Pesquisa e Extensão de Sergipe – FAPESSE, no período de 04 de março de 2005 a 18 de junho de 2005.

RESUMO

Título: QUITOSANA MODIFICADA QUIMICAMENTE ATRAVÉS DE CLORETOS ORGÂNICOS E O USO COMO FONTE EM REMOÇÃO CATIONICA

Aluno: Elaine Cristina Nogueira Lopes de Lima

Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Palavras chaves: Quitosana; Sorção; Metais; Calorimetria.

O biopolímero quitosana foi submetido a uma série de reações com a finalidade de explorar a reatividade do grupo amino livre da cadeia polimérica, através de reações com cloretos orgânicos e compostos aminados. Foram utilizados nas modificações químicas o dicloreto de isoftaloíla e o cloreto cianúrico, com posterior reação com etilenodiamina e dietilenotriamina. Os novos biopolímeros foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de carbono 13, difratometria de raios X, análises térmicas e microscopia eletrônica de varredura. Essas superfícies foram aplicadas na remoção de metais de soluções aquosas, sendo que a sorção dos cátions metálicos, em quitosana não modificada apresentou a ordem: $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$, com os valores de N^s , capacidade máxima de sorção: $2,09 \pm 0,05$, $1,39 \pm 0,03$, $1,33 \pm 0,02$, $1,05 \pm 0,02$, $1,04 \pm 0,02$ e $0,76 \pm 0,02$ mmol g⁻¹, respectivamente. A mesma ordem foi seguida para as quitosanas quimicamente modificadas, sendo que essas, de um modo geral, apresentaram valores de N^s superiores ao da quitosana não modificada. Os resultados obtidos a partir da técnica de titulação calorimétrica mostraram que a sorção dos metais na quitosana e em seus derivados trata-se de um processo exotérmico com valores de ΔH variando entre -1,95 a -61,89 kJ mol⁻¹. Em geral, os biopolímeros modificados quimicamente apresentaram valores entálpicos maiores que o da quitosana não modificada, corroborando com os resultados obtidos nos estudos de sorção. A espontaneidade do processo de sorção foi comprovada através dos valores negativos de ΔG , em torno de -20 kJ mol⁻¹. Os valores entrópicos negativos sugerem o ordenamento

do sistema a partir do processo de complexação do metal com os centros básicos das cadeias pendentes dos polímeros. Os resultados obtidos através dos estudos de sorção e calorimétricos sugerem que as quitosanas modificadas quimicamente apresentam maior capacidade de sorção em solução aquosa, quando comparados com a não modificada. Portanto, estes materiais podem ser empregados com êxito na remoção de cátions metálicos de efluentes industriais, atuando como agentes na diminuição dos efeitos tóxicos causados por metais pesados e também na renovação do ecossistema.

ABSTRACT

Title: CHITOSAN CHEMICALLY MODIFIED WITH ORGANIC CHLORIDES AND THE USE AS SOURCE IN CATIONIC REMOVAL

Author: Elaine Cristina Nogueira Lopes de Lima

Advisor: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Keywords: Chitosan, Sorption, Metal, Calorimetry

The biopolymer chitosan was submitted to a series of reactions, with the purpose to explore the free amino group reactivity polymeric chain, through reactions involving organic chlorides and primary amines compounds. Isophthaloyl dichloride and cyanuric chloride were used in the modifications, following by reactions with ethylenediamine or diethylenetriamine. The new biopolymers were characterized by elemental analysis, infrared spectroscopy, carbon 13 nuclear magnetic resonance, X-ray diffractometry, thermal analysis and scanning electronic microscope. These surfaces were applied as a metal remover from aqueous solution. The pristine chitosan presents the following sorption order for metallic cations on surface: $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$, with maximum values of sorption capacity being N^s : 2.09 ± 0.05 , 1.39 ± 0.03 , 1.33 ± 0.02 , 1.05 ± 0.02 , 1.04 ± 0.02 and $0.76 \pm 0.02 \text{ mmol g}^{-1}$, respectively. The same order was found to the chemically modified chitosans, but in this case they had presented higher N^s values in comparison to the non modified chitosan. The calorimetric results showed that the metals sorption on chitosan and its derivatives is an exothermic process with ΔH values varying between -1.95 to $-61.89 \text{ kJ mol}^{-1}$. In general, the chemical modified chitosan presented higher enthalpic values than chitosan, which behavior follows the sorption process. The spontaneity of the sorption process was proven through the negative ΔG values, about -20 kJ mol^{-1} . The negative entropic values suggest a system ordering from the metal complexation with the available basic center in the pendant chair bonded in polymer. The sorption and calorimetric results suggest that chemically modified chitosan present higher sorption

capacity from aqueous solution, when compared with chitosan. Therefore, these materials can be successfully used in metal removal of industrial effluents, decreasing toxic effects caused by heavy metals, with the purpose to renew an ecosystem.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xxiii
LISTA DE TABELAS	xxv
LISTA DE FIGURAS	xxvii
1- INTRODUÇÃO	01
1.1- O Biopolímero Quitosana: <i>Aspectos gerais</i>	04
1.2- Os Biopolímeros Quitina e Quitosana: <i>Uma breve história</i>	08
1.3- Fontes de quitina e quitosana	10
1.4- Obtenção de quitina e quitosana	13
1.5- Propriedades Físico-Químicas da quitosana	15
- <i>Grau de Desacetilação (GD)</i>	16
- <i>Solubilidade</i>	19
- <i>Massa Molar</i>	20
1.6- Reatividade e Modificação Química do Biopolímero Quitosana	21
1.7- Aplicações do Biopolímero Quitosana	26
- <i>Sorção de Íons Metálicos</i>	29
1.8- Metais: <i>Aspectos Tóxicos</i>	30
1.9- Sorção e Estudo Calorimétrico: <i>Definições e aspectos gerais</i>	34
1.10-Calorimetria: <i>Titulação Calorimétrica</i>	39
2- OBJETIVOS	41
3- METODOLOGIA	43
3.1- Solventes e Reagentes	43
3.2- Sínteses	43

3.2.1 - <i>Modificação de quitosana (Q) com cloreto cianúrico (C)</i>	43
3.2.1.1 - <i>Reação com aminas</i>	44
3.2.2 - <i>Modificação de quitosana com dicloreto de isoftaloíla (I)</i>	46
3.2.2.1- <i>Reação com aminas</i>	46
3.3- <i>Caracterização dos materiais</i>	48
<i>Técnicas Instrumentais</i>	48
3.4- <i>Estudos de sorção em batelada</i>	50
3.4.1 - <i>Estudo de pH</i>	50
3.4.2 - <i>Isotermas de Tempo</i>	51
3.4.3 - <i>Isotermas de Concentração</i>	52
3.5- <i>Titulação Calorimétrica</i>	53
4- RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1- <i>Caracterização da quitosana pura e quimicamente modificada</i>	57
4.1.1 - <i>Análise Elementar</i>	57
4.1.2 - <i>Espectroscopia na Região do Infravermelho</i>	59
4.1.3 - <i>Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13</i>	62
4.1.4 - <i>Difração de Raios X</i>	64
4.1.5 - <i>Termogravimetria e DSC</i>	68
4.1.1 - <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	76
4.2- <i>Estudos de Sorção</i>	78
4.2.1- <i>Determinação do pH</i>	78
4.2.2- <i>Isotermas de Tempo</i>	80
4.2.3- <i>Isotermas de Concentração</i>	81
4.3- <i>Titulação Calorimétrica</i>	87
5- CONSIDERAÇÕES FINAIS	95

6- REFERÊNCIAS	97
APÊNDICE A. Isotermas de Sorção	105
APÊNDICE B. Isotermas Calorimétricas	113

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

GD: Grau médio de desacetilação

A_{1655} : Absorbância em 1655 cm^{-1}

A_{3400} : Absorbância em 3400 cm^{-1}

N_a : número de mols inicial dos íons na solução titulante

N_s : número de mols final dos íons em equilíbrio na solução sobrenadante

N^s : Capacidade máxima de sorção de cátions sorvidos por grama de material

C_s : Concentração de cátions remanescentes

N_f : número de mols de cátion fixados ao biopolímero

b: Parâmetro associado com o equilíbrio termodinâmico das reações

RMN ^{13}C : Ressonância magnética nuclear de carbono 13

CP: Polarização cruzada

MAS: Rotação do ângulo mágico

ICP-OES: Espectroscopia de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente

ΣQ_{tit} : Somatório dos efeitos térmicos de titulação

ΣQ_{dil} : Somatório dos efeitos térmicos de diluição

ΣQ_{res} : Somatório do efeito térmico integral resultante

ΣQ_{hid} : Somatório do efeito térmico de hidratação do material

$\Delta_{mono}H$: Variação da entalpia de na formação de uma monocamada

$\Delta_{int}H$: Variação de entalpia de interação

ΔH : Variação de entalpia

ΔG : Variação de energia de Gibbs

ΔS : Variação de entropia

K: Constante de equilíbrio

X: Fração em mol

T: Temperatura em Kelvin

R: Constante dos gases ideais

GS: Grau de substituição

$\% I_{CR}$: Índice de cristalinidade

I_C : Intensidade difratada relativa à região cristalina

I_A : Intensidade difratada relativa à região amorfa

T_{max} : Temperatura máxima de decomposição

Q: Quitosana não modificada

QC: Quitosana modificada com cloreto cianúrico

QCE: Quitosana modificada com cloreto cianúrico e etilenodiamina

QCD: Quitosana modificada com cloreto cianúrico e dietilenotriamina

QI: Quitosana modificada com dicloreto de isoftaloíla

QIE: Quitosana modificada com dicloreto de isoftaloíla e etilenodiamina

QID: Quitosana modificada com dicloreto de isoftaloíla e dietilenotriamina

DSC: Calorimetria exploratória diferencial

TG: Termogravimetria

DTG: Termogravimetria Derivada

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Vantagens e desvantagens entre diferentes materiais sorventes.....	03
Tabela 2: Propriedades intrínsecas da quitosana.....	05
Tabela 3: Fontes naturais de quitina e quitosana.....	12
Tabela 4: Algumas aplicações do biopolímero quitosana em diversas áreas.....	28
Tabela 5: Porcentagens de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e cloro (Cl) para quitosana e seus derivados, relação C/N, quantidades de mols de nitrogênio e cloro e grau de substituição (GS) nos grupos amino da quitosana.....	58
Tabela 6: Valores das intensidades relativas às regiões cristalinas (I_C) e amorfas (I_A) e do índice de cristalinidade ($\%I_{CR}$) da quitosana e de seus derivados.....	67
Tabela 7: Dados de intervalos de temperatura (ΔT), perda de massa (P_m) e temperaturas máximas (T_{max}) de decomposição dos biopolímeros Q, QC, QCE, QCD, QI, QIE e QID.....	71
Tabela 8: Parâmetros do processo de sorção dos nitratos de metais divalentes em quitosana não modificada e seus derivados, à temperatura de $298 \pm 1K$	85

Tabela 9: Valores termodinâmicos para a interação dos metais estudados em quitosana não modificada e seus derivados a $298,15 \pm 0,20$ K.....	92
---	-----------

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática da quitina ($\text{NHCOCH}_3 > \text{NH}_2$) ou quitosana ($\text{NH}_2 > \text{NHCOCH}_3$).....	06
Figura 2: Estruturas da Celulose, Quitina e Quitosana.....	08
Figura 3: O ciclo da quitina.....	11
Figura 4: Fluxograma simplificado da obtenção da quitina e quitosana.....	14
Figura 5: Esquema representativo da reação de desacetilação alcalina da quitina para obtenção do produto desacetilado, quitosana.....	16
Figura 6: <i>N</i> -acetilação seletiva de grupos amino.....	23
Figura 7: Hidroxipropilação seletiva da quitosana.....	23
Figura 8: Formação de base de Schiff da quitosana e um aldeído.....	24
Figura 9: <i>N</i> -Carboximetilação da quitosana por alquilação redutiva.....	24
Figura 10: <i>N</i> -Ftaloilação da quitosana em DMF e DMF/H ₂ O.....	25
Figura 11: Representação esquemática da formação de complexos entre o biopolímero quitosana e o íon Cu (II).....	30

Figura 12: Reação de cloreto cianúrico com quitosana, seguido da imobilização de etilenodiamina ou dietilenotriamina.....	45
Figura 13: Reação de dicloreto de isoftaloíla com quitosana, seguido da imobilização de etilenodiamina ou dietilenotriamina.....	47
Figura 14: Resumo das reações de modificação da quitosana com cloretos orgânicos e aminas.....	48
Figura 15: Incubadora Shaker MA 420, utilizada nos experimentos de sorção.....	51
Figura 16: (1) torre de agitação e vaso calorimétrico, (2) vaso calorimétrico acoplado à torre e (3) calorímetro LKB 2277 utilizado para as titulações calorimétricas.....	54
Figura 17: Espectros na região do infravermelho da quitosana pura Q e das formas quimicamente modificadas QC, QCE e QCD.....	60
Figura 18: Espectros na região do infravermelho da quitosana pura Q e das formas quimicamente modificadas QI, QIE e QID.....	61
Figura 19: Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C de Q, QC, QCE e QCD.....	63
Figura 20: Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C de Q, QI, QIE e QID.....	63
Figura 21: Difratoograma de raios X de Q, QC, QCE e QCD.....	65

Figura 22: Difratoograma de raios X de Q, QI, QIE e QID.....	66
Figura 23: Curvas TG para os biopolímeros Q, QC, QCE e QCD.....	69
Figura 24: Curvas DTG para os biopolímeros Q, QC, QCE e QCD.....	70
Figura 25: Curvas TG para os biopolímeros Q, QI, QIE e QID.....	72
Figura 26: Curvas DTG para os biopolímeros Q, QI, QIE e QID.....	73
Figura 27: Curvas DSC para a quitosana não modificada (Q)	74
Figura 28: Curvas DSC para os biopolímeros Q, QC, QCE e QCD.....	75
Figura 29: Curvas DSC para os biopolímeros Q, QI, QIE e QID.....	75
Figura 30: Microscopia eletrônica de Varredura Q (a), QC (b), QCE (c) e QCD (d)	76
Figura 31: Microscopia eletrônica de Varredura Q (a), QI (b), QIE (c) e QID (d).	77
Figura 32: Estudo do pH na adsorção de cobre em Q (■), QC (▲), QCE(●), QCD (◆), QI (◀), QIE (▼), e QID (◆).....	79
Figura 33: Isotermas de tempo da sorção de Cu^{2+} em Q (■), QCE (●), QCD (▲), QIE (▼) e QID (◆) a 298 ± 1 K.....	81

Figura 34: Isotermas de sorção de Pb^{2+} em Q (■), QC (●), QCE (▲) e QCD (▼) a 298 ± 1 K.....	82
Figura 35: Linearização das isotermas de sorção de Pb^{2+} em Q (■), QC (●), QCE (▲) e QCD (▼) a 298 ± 1 K.....	83
Figura 36: Isotermas de adsorção de Pb^{2+} em Q (■), QI (●), QIE (▲) e QID (▼) e suas formas linearizadas a 298 ± 1 K.....	83
Figura 37: Linearização das isotermas de sorção de Pb^{2+} em Q (■), QI (●), QIE (▲) e QID (▼) a 298 ± 1 K.....	84
Figura 38: Curva potência-tempo referente à titulação calorimétrica de 0,0204 g de QCE com solução $0,050 \text{ mol dm}^{-3}$ de Cu^{2+} a $298,15 \pm 0,20$ K.....	87
Figura 39: Curva de titulação calorimétrica da interação de Cu^{2+} com o derivado QCE, onde são apresentados os efeitos térmicos integrais de titulação Q_{tit} (■), diluição Q_{dil} (●) e resultante Q_{res} (▲).....	89
Figura 40: Efeito térmico resultante das isotermas de sorção de Ni^{2+} em Q (■), QC (●), QCE (▲) e QCD (▼) a $298,15 \pm 0,20$ K.....	90
Figura 41: Efeito térmico resultante das isotermas de sorção de Ni^{2+} em Q (■), QI (●), QIE (▲) e QID (▼) a $298,15 \pm 0,20$ K.....	90
Figura 42: Isoterma da titulação calorimétrica de Cu^{2+} em QCE e sua forma linearizada a $298,15 \pm 0,20$ K.....	91

Figura A1: Isotermas de sorção de Cu^{2+} em Q (■), QC (●), QCE (▲) e QCD (▼) a 298 ± 1 K.....	107
Figura A2: Linearização das isotermas de sorção de Cu^{2+} em Q (■), QC (●), QCE (▲) e QCD (▼) a 298 ± 1 K.....	107
Figura A3: Isotermas de sorção de Cu^{2+} em Q (■), QI (●), QIE (▲) e QID (▼) a 298 ± 1 K.....	108
Figura A4: Linearização das isotermas de sorção de Cu^{2+} em Q (■), QI (●), QIE (▲) e QID (▼) a 298 ± 1 K.....	108
Figura A5: Isotermas de sorção de Ni^{2+} em Q (■), QC (●), QCE (▲) e QCD (▼) a 298 ± 1 K.....	109
Figura A6: Linearização das isotermas de sorção de Ni^{2+} em Q (■), QC (●), QCE (▲) e QCD (▼) a 298 ± 1 K.....	109
Figura A7: Isotermas de sorção de Ni^{2+} em Q (■), QI (●), QIE (▲) e QID (▼) a 298 ± 1 K.....	110
Figura A8: Linearização das isotermas de sorção de Ni^{2+} em Q (■), QI (●), QIE (▲) e QID (▼) a 298 ± 1 K.....	110
Figura A9: Isotermas de sorção de Zn^{2+} em Q (■), QC (●), QCE (▲) e QCD (▼) a 298 ± 1 K.....	111

Figura A10: Linearização das isotermas de sorção de Zn^{2+} em Q (■), QC (●), QCE (▲) e QCD (▼) a 298 ± 1 K.....	111
Figura A11: Isotermas de sorção de Zn^{2+} em Q (■), QI (●), QIE (▲) e QID (▼) a 298 ± 1 K.....	112
Figura A12: Linearização das isotermas de sorção de Zn^{2+} em Q (■), QI (●), QIE (▲) e QID (▼) a 298 ± 1 K.....	112
Figura B1: Efeito térmico resultante das isotermas de sorção de Cu^{2+} em Q (■), QC (●), QCE (▲) e QCD (▼) a $298,15 \pm 0,20$ K.....	115
Figura B2: Efeito térmico resultante das isotermas de sorção de Cu^{2+} em Q (■), QI (●), QIE (▲) e QID (▼) a $298,15 \pm 0,20$ K.....	115
Figura B3: Efeito térmico resultante das isotermas de sorção de Pb^{2+} em Q (■), QC (●), QCE (▲) e QCD (▼) a $298,15 \pm 0,20$ K.....	116
Figura B4: Efeito térmico resultante das isotermas de sorção de Pb^{2+} em Q (■), QI (●), QIE (▲) e QID (▼) a $298,15 \pm 0,20$ K.....	116
Figura B5: Efeito térmico resultante das isotermas calorimétricas de Cd^{2+} em Q (■), QC (●), QCE (▲) e QCD (▼) a $298,15 \pm 0,20$ K.....	117
Figura B6: Efeito térmico resultante das isotermas calorimétricas de Cd^{2+} em Q (■), QI (●), QIE (▲) e QID (▼) a $298,15 \pm 0,20$ K.....	117

Figura B7: Efeito térmico resultante das isotermas calorimétricas de Co^{2+} em Q (■), QC (●), QCE (▲) e QCD (▼) a $298,15 \pm 0,20$ K.....	118
Figura B8: Efeito térmico resultante das isotermas calorimétricas de Co^{2+} em Q (■), QI (●), QIE (▲) e QID (▼) a $298,15 \pm 0,20$ K.....	118
Figura B9: Efeito térmico resultante das isotermas calorimétricas de Zn^{2+} em Q (■), QC (●), QCE (▲) e QCD (▼) a $298,15 \pm 0,20$ K.....	119
Figura B10: Efeito térmico resultante das isotermas calorimétricas de Zn^{2+} em Q (■), QI (●), QIE (▲) e QID (▼) a $298,15 \pm 0,20$ K.....	119

1- INTRODUÇÃO

A água é uma das necessidades básicas exigidas para a subsistência e continuidade da vida. Por isso, é importante que a mesma seja de boa qualidade e que esteja disponível para o consumo humano e para diversas atividades. Entretanto, isto está tornando-se cada vez mais difícil, em virtude da alta taxa de poluição causada por atividades industriais têxteis, couro, papéis, plásticos, agrícolas, domésticas etc [1,2]. Estas atividades geram efluentes que contêm poluentes inorgânicos e orgânicos, sendo os mais comuns os fenóis [3], as tinturas [4], os detergentes [5], os inseticidas [6] e os metais pesados [7]. Estes poluentes são, em geral, tóxicos e causam efeitos adversos na vida humana e animal se presentes acima de determinados níveis de concentração. Dentre os poluentes citados, os metais pesados constituem uma das principais causas da poluição ambiental e são diariamente descartados em efluentes de diversas indústrias.

A fim de evitar a poluição de rios e mares é essencial tratar os efluentes através da remoção desses poluentes antes de serem descartados nos mesmos. Para tanto, vários métodos tais como, a coagulação/floculação [8], sorção [9], diálise [10], osmose [11], separação por membrana [12], degradação fotocatalítica e métodos biológicos [13] são empregados para a remoção de poluentes tóxicos de água e efluentes, sendo que o processo de sorção é considerado o mais apropriado para remover tanto poluentes inorgânicos quanto orgânicos. Neste sentido, muitas pesquisas são desenvolvidas no intuito de buscar sorventes apropriados e eficientes no processo de sorção dos poluentes acima citados e mais especificamente de metais pesados.

Apesar de o carbono ativado ser considerado um sorvente universal para o tratamento de efluentes na remoção de vários poluentes em água, seu uso é às vezes restrito devido a seu custo elevado. Tem-se buscado então, para a descontaminação da água, sorventes eficazes na remoção de poluentes e viáveis economicamente. Devido a

essa procura, uma grande variedade de sorventes não-convencionais é examinada quanto a sua habilidade na remoção de metais pesados em efluentes.

Desta maneira, há um crescente interesse na utilização de polímeros de origem natural, pois, além de apresentarem vantagens na sua composição, os mesmos são amplamente encontrados na natureza podendo-se destacar como exemplo, os polímeros biodegradáveis que são obtidos a partir de fontes naturais sejam elas de origem animal ou vegetal, tais como: colágeno, celulose, quitina, quitosana, amido [14,15], entre outros.

Entre os polissacarídeos mais utilizados em estudos de remoção de metais pesados de efluentes industriais, destacam-se os polissacarídeos naturais: celulose, quitina e quitosana. A tabela 1 apresenta um resumo das vantagens e desvantagens do uso da quitosana bem como da quitina como material sorvente, comparando-as com outros materiais sorventes [16].

A quitina, quitosana e seus derivados são extensivamente investigados como sorventes para a remoção de íons metálicos de água e efluentes. A quitosana possui um elevado potencial na sorção de metais pesados, este potencial pode ser atribuído à (1) elevada hidrofiliabilidade devido ao grande número de grupos hidroxila nas unidades glicosídicas, (2) presença de grande número de grupos funcionais, (3) elevada reatividade química destes grupos, (4) flexibilidade estrutural do polímero e (5) facilidade de ser modificada quimicamente, introduzindo novos grupos funcionais na sua cadeia polimérica [17].

As modificações estruturais da quitina e da quitosana favorecem a utilização destes polissacarídeos em vários campos da ciência. A lista de aplicações da quitosana é ainda mais extensa quando são incluídos os vários derivados deste biopolímero, obtidos por meio de reações químicas através das quais são inseridos diferentes grupos funcionais as suas moléculas, conferindo diferentes propriedades e aplicações [18].

Tabela 1: Vantagens e desvantagens entre diferentes materiais sorventes [16].

Sorvente	Vantagens	Desvantagens
Carvão ativado	- É o sorvente mais eficiente; - Alta área superficial; - Sorvente bastante poroso; - Alta capacidade e alta taxa de sorção; - Alta capacidade para sorver uma grande quantidade de poluentes; - Rápida cinética de sorção; - Alta eficiência no tratamento de efluentes.	- Material caro; - O aumento da qualidade reflete no aumento do preço; - A eficiência é dependente do tipo de carvão utilizado; - Requer agentes complexantes para melhorar a eficiência na remoção; - Não seletivo; - Problemas com substâncias hidrofílicas; - Alto custo de reativação; - A reativação leva a perdas de material.
Resina de troca iônica	- Estrutura porosa; - Possui boa área superficial; - Sorvente eficiente; - Excelente seletividade para compostos aromáticos; - A regeneração não implica na perda de material.	- Material caro; - Derivado do petróleo; - Sensível a partículas; - A eficiência é dependente do tipo de resina utilizada; - Não efetivo para todos os corantes; - Dependente do pH; - Requer modificação.
Quitina e Quitosana	- Polímeros naturais de baixo custo; - Não causam danos ao meio ambiente; - Notável capacidade em ligar-se a metais e corantes; - Alta seletividade e eficiência em descontaminar soluções concentradas ou diluídas. - Alta eficiência no tratamento de efluentes; - Sorventes versáteis; - Fácil regeneração.	- Sorvente não poroso; - A capacidade de sorção depende da origem do polissacarídeo e do grau de <i>N</i>-acetilação; - Dependentes do pH; - Requer modificações químicas para aumentar sua eficiência; - Baixa afinidade para corantes básicos.

O fato da quitosana ser o principal derivado do biopolímero natural quitina, polissacarídeo mais abundante na natureza depois da celulose, tem tornado o estudo de suas propriedades e aplicações ainda mais atrativas na pesquisa e indústria, pois, além de ser um material de baixo custo, apresenta-se também em abundância.

O efeito do impacto da utilização da quitosana e seus derivados na pesquisa e na indústria é a imensa variedade de artigos encontrados na literatura científica, que tratam da aplicação desse biopolímero em diversas áreas, além de vários livros que elucidam as suas propriedades, além de inúmeros importantes artigos de revisão. Toda essa ênfase sugere que a quitosana é largamente utilizada devido, a sua eficiência nas inúmeras aplicações a que se destina.

1.1- O Biopolímero Quitosana: Aspectos gerais

Atualmente, a quitosana tem recebido grande atenção em diversas áreas da ciência, com vasta aplicação em medicina, produtos farmacêuticos, agricultura, biotecnologia, indústria de cosméticos, produtos alimentícios e, como sorvente na remoção de corantes e espécies metálicas de efluentes industriais [19]. A principal razão para este crescente interesse é devido as suas propriedades intrínsecas. Este biopolímero apresenta ainda, importantes propriedades biológicas tais como: baixa toxicidade, não causa alergia, pode ser empregada como anticoagulante, possui propriedades antibacterianas, antifúngicas e ação cicatrizante no campo da cirurgia [19,20], essas e outras propriedades são resumidas na tabela 2.

Tabela 2: Propriedades intrínsecas da quitosana [19].

Propriedades Físicas e Químicas	• Aminopolissacarídeo linear com alto conteúdo de nitrogênio. • Estrutura D-glucosamina; baixa cristalinidade; hidrofilicidade. • Capacidade para formar ligações de hidrogênio intermoleculares; alta viscosidade. • Base fraca; o grupo amino desprotonado atua como um poderoso nucleófilo (pK_a 6,3). • Insolúvel em água e solventes orgânicos; solúvel em soluções aquosas ácidas diluídas. • Grupos reativos para modificação química e ligações cruzadas (<i>crosslinking</i>). • Formação de sais com ácidos orgânicos e inorgânicos. • Propriedades quelantes e complexantes. • Condutividade iônica.
Polieletrólitos (pH ácidos)	• Biopolímero catiônico com alta densidade de carga. • Agente flocculante; interage com moléculas carregadas negativamente. • Propriedades de sorção; filtração e separação. • Habilidade em formar filmes; adesividade. • Materiais para isolamento de biomoléculas.
Propriedades Biológicas	• Biocompatibilidade - Não tóxica; - Biodegradável; - Sorvível. • Bioatividade - Atividade antimicrobiana (fungos, bactérias, vírus); - Antiácido; antiúlcera e propriedades antitumorais; - Anticoagulante sanguíneo. • Bioadesividade

A quitosana é um copolímero $\beta(1-4)$ -2-amino-2-desoxi-D-glicose e $\beta(1-4)$ -2-acetamida-2-desoxi-D-glicose [21], normalmente obtida pela desacetilação alcalina da quitina, podendo ser comercializada em pó ou flocos [21,22]. A quitina é o

polissacarídeo mais abundante na natureza, depois da celulose, sendo o principal componente de exoesqueletos de crustáceos, insetos e parede celular de fungos [23]. A quitosana atrai atenção particular como eficaz bioissorvente devido ao seu baixo custo comparado ao carbono ativado e a seus elevados índices de grupos funcionais amino e hidroxila, que mostram o seu elevado potencial na sorção de vários poluentes aquáticos [18,19,24,25]. A representação esquemática das estruturas da quitina e quitosana é apresentada na figura 1.

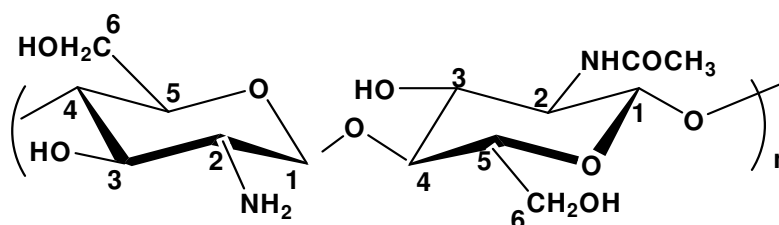


Figura 1: Representação esquemática da quitina ($\text{NHCOCH}_3 > \text{NH}_2$) ou quitosana ($\text{NH}_2 > \text{NHCOCH}_3$).

Os principais parâmetros que influenciam as características da quitosana são: sua massa molar e seu grau de desacetilação, o qual representa a proporção de unidades desacetiladas, que corresponde ao percentual de grupos amino livres [20].

Apesar de a quitosana oferecer excelentes resultados na sorção de metais de transição, essa capacidade é dependente do grau de desacetilação, da natureza do íon metálico e do pH da solução [26,27]. A excelente característica da quitosana como sorvente deve-se principalmente à presença em sua estrutura de grupos amino dispostos na cadeia polimérica que possibilitam a realização de uma série de reações, devido ao par de elétrons livres existentes no átomo de nitrogênio [28], conferindo a ela uma natureza altamente hidrofílica e um grande número de sítios ativos de sorção, sendo o

seu poder quelante para diversos cátions metálicos da ordem de cinco a seis vezes maior que o da quitina [24].

A capacidade de sorção da quitosana varia de acordo com a “cristalinidade” de sua estrutura química, afinidade por água, grau de desacetilação e quantidade de grupos amino. Várias pesquisas comprovam que a complexação é facilitada com o aumento do grau de desacetilação da quitosana [28,29].

A quelação pode depender do estado físico da quitosana em forma de pó, gel, membranas ou esferas, mas, o principal parâmetro no processo de complexação tem sido o grau de desacetilação [29], o qual pode ser obtido por diversos métodos analíticos, que incluem espectroscopia na região do infravermelho [30,31], ressonância magnética nuclear de próton [31], titulação condutimétrica [32], dentre outros.

A quitosana é aplicada, por exemplo, na remoção de metais pesados para tratamento de água e corantes através de quelação [33], como matriz polimérica na separação seletiva de proteínas [34], na imobilização de enzimas e transporte de espécies iônicas [35].

A habilidade da quitosana em ser modificada quimicamente a torna ainda mais atraente do ponto de vista da aplicação [36]. A modificação química pode ser justificada por pelo menos dois objetivos: (a) prevenir a dissolução do polímero quando o experimento é realizado em soluções ácidas ou (b) para aumentar a seletividade ou a reatividade frente a uma aplicação específica [36].

A modificação química da superfície polimérica através da introdução de novos grupos funcionais ligados diretamente ao grupo amino ou hidroxila do carbono-6 favorece a formação de diferentes novos biopolímeros [37].

Várias pesquisas demonstram a eficácia da quitosana e também de seus derivados na remoção de cátions como cádmio [38], cobre [28,39-41], zinco [42] e níquel [43]. Em termos práticos, os grupos aminados funcionam como bases de Lewis para a formação de complexos com a quitosana. Dessa maneira, pode-se eliminar total ou parcialmente muitos metais e corantes de soluções aquosas e não-aquosas, contribuindo para aumentar a qualidade da água e de solventes não-aquosos.

1.2- Os Biopolímeros Quitina e Quitosana: Uma breve história

A quitina é um polissacarídeo linear formado por unidades de 2-acetamido-e-2-desoxi-D-glicopiranosose, unidas por ligação do tipo $\beta(1-4)$ [21]. É estruturalmente semelhante à celulose, no entanto possui grupamento acetamido ($-\text{NHCOCH}_3$) na posição C-2, ao invés de grupamento hidroxila ($-\text{OH}$), como pode ser observado na figura 2.

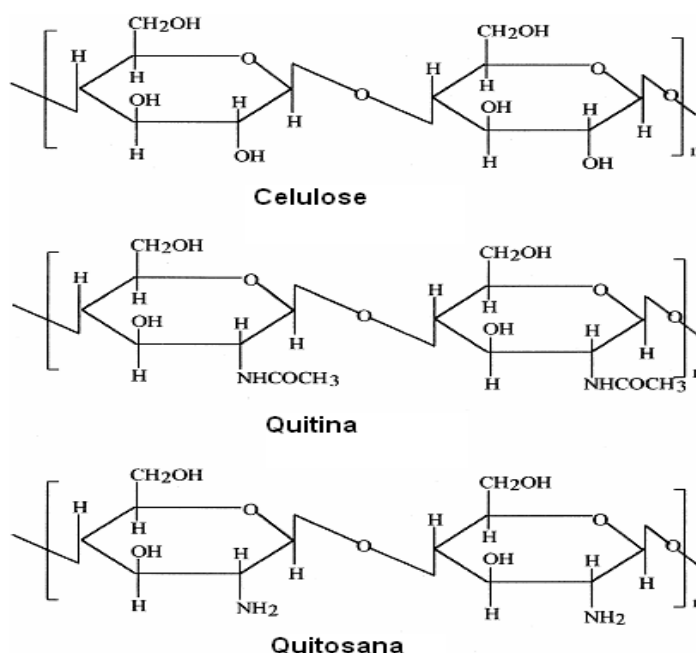


Figura 2: Estruturas da Celulose, Quitina e Quitosana.

A quitina foi descoberta em 1811, pelo professor francês Henri Braconnot, quando estudava as substâncias derivadas do fungo *Agaricus volvaceus*. Ele concluiu que a nova substância encontrada era completamente diferente daquela contida na madeira, denominando-a de fungina [44]. Posteriormente em 1823, Odier em um artigo

sobre insetos, relatou que havia encontrado a mesma substância que forma a estrutura das plantas, chamando-a de quitina, que vem do grego (khitón: “túnica”, “carapaça”), quando isolou uma substância insolúvel contida nas carapaças de insetos. Ao analisá-la, não detectou nitrogênio em sua estrutura, e por isso, concluiu que a quitina seria melhor relacionada com os vegetais e afirmou que se tratava da mesma substância anteriormente encontrada nas plantas [45].

Anos depois, Odier observou a presença de quitina em carapaças de caranguejos e sugeriu que ela seria o material básico na formação de exoesqueletos de todos os insetos e possivelmente dos aracnídeos. Somente em 1843, Payen descobriu que a quitina continha nitrogênio em sua estrutura. Odier e Children relataram em suas pesquisas que isolaram a quitina a partir de múltiplas extrações com soluções concentradas de hidróxido de potássio [44]. A partir destes resultados, Roberts deduziu que os pesquisadores devem ter obtido na realidade quitosana ao invés de quitina. No entanto, a quitosana foi descrita pela primeira vez pelo professor C. Rouget em 1859, quando este pesquisador colocou em ebulição uma solução concentrada de hidróxido de potássio com quitina obtendo um novo produto solúvel em ácidos orgânicos, ao qual chamou de “quitina modificada”. Em 1894, Hoppe-Seyler observou que quando a quitina era colocada em refluxo a 453 K com hidróxido de potássio concentrado, obtinha-se um produto bastante solúvel em ácido acético e ácido clorídrico, este produto altamente solúvel foi denominado quitosana. Este nome foi proposto pelo fato de que esta substância possuía quantidade de nitrogênio igual à quitina original [45].

Ao final do século XIX houve muita discussão com relação à diferença entre celulose, quitina e quitosana, devido as suas similaridades estruturais. Essa discussão perdurou até o início do século XX quando pesquisadores demonstraram, utilizando resultados obtidos a partir de difratogramas de raios X e espectros na região do infravermelho da quitina, que se tratavam de substâncias diferentes [44].

Apesar de a quitina ter sido isolada trinta anos antes do isolamento da celulose, a falta de conhecimento básico sobre suas propriedades, incluindo a reatividade química, limitou severamente suas aplicações industriais até o início dos anos 1970. A partir de

então, o interesse progressivo na química da quitina resultou no desenvolvimento de muitos estudos que visavam aumentar o conhecimento sobre as relações estruturas/propriedades deste biopolímero e de seus derivados [45].

Atualmente, os usos industriais e em larga escala de quitina ainda são muito menos importantes que os de celulose, mas alguns importantes segmentos do mercado já são ocupados por derivados de quitina. Nos últimos 40 anos foram realizados muitos estudos que demonstraram haver uma estreita relação de dependência entre as características estruturais e morfológicas de quitina, quitosana e seus derivados, suas propriedades e aplicações potenciais. De fato, o interesse comercial nas aplicações de quitosana e derivados aumentou vertiginosamente nas últimas três décadas, o que pode ser constatado pelo depósito de patentes no Japão, Europa, China, Coreia e, principalmente, nos EUA [45]. De acordo com o “United States Patent and Trademark Office”, foram registradas 8751 patentes relacionadas à quitosana no período 1976 a 2009 apenas nesse país [46].

1.3- Fontes de quitina e quitosana

A quitina é encontrada em maior abundância, na natureza do que a quitosana, e tem como principais fontes naturais, as carapaças de crustáceos como caranguejo, camarão e lagosta, sendo também encontrada em insetos, moluscos e na parede celular de fungos.

Dependendo de sua fonte de obtenção, a quitina apresenta-se em três formas estruturais α -, β - e γ -, diferenciadas apenas, quanto ao arranjo de suas cadeias nas regiões cristalinas. Destas, as formas α - e β -quitina, são as mais conhecidas, sendo a primeira a mais comum e por isso também a mais estudada. A estrutura da γ -quitina é

muito pouco conhecida devido à rara ocorrência e formação natural. A α -quitina é a mais abundante e a mais estável, sendo encontrada em fungos, carapaças de camarões, caranguejos, lagostas e nas cutículas de insetos. A β -quitina é encontrada associada com proteínas em algumas espécies de algas marinhas e protozoários. Já a γ -quitina por outro lado, é encontrada em moluscos marinhos como, nas lulas e em fungos como os cogumelos [45].

A quitina e a quitosana são biologicamente sintetizadas em um total de aproximadamente 1 bilhão de toneladas anualmente, sendo biodegradadas sem acúmulo excessivo na natureza, através do “ciclo da quitina” [47], como ilustrado na figura 3.

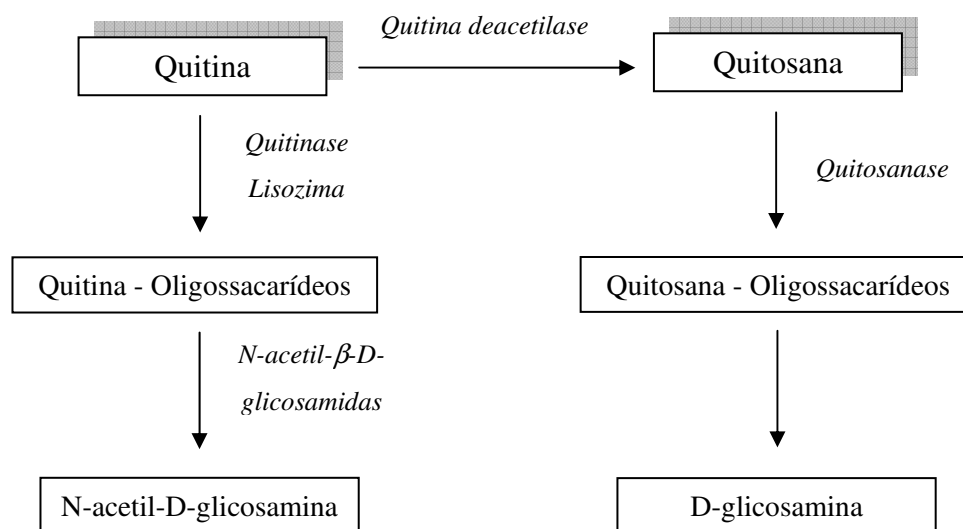


Figura 3: O ciclo da quitina.

As enzimas hidrolíticas envolvidas nesse processo que são lisozima, quitinase, quitina desacetilase e quitosanase, estão largamente distribuídas nos tecidos e fluidos corporais dos animais e plantas, e também no solo. A estimativa mundial para

produção industrial de quitina a partir de carapaças de crustáceos é de 50.000 toneladas anualmente. A disponibilidade mundial de quitina é estimada em mais de 39.000 toneladas anualmente, a partir de carapaças de crustáceos. Somente a produção de crustáceos nos Estados Unidos de cerca de 150.000 ton de camarão, 25.000 ton de lagosta e 85.000 ton de caranguejo, é capaz de fornecer matéria-prima para produção de aproximadamente 15.000 ton de quitina todo ano. A tabela 3 mostra as principais fontes naturais de quitina e quitosana existentes [45,47,48].

Tabela 3: Fontes naturais de quitina e quitosana.

Animais Marinhos	Insetos	Microorganismos
Anelídeo	Escorpião	Alga verde
Molusco	Aranha	Levedura
Celenterado	Formiga	Fungo
Lagosta	Besouro	Esporo
Camarão	Gafanhoto	Alga Marron
Caranguejo	Barata	
Krill	Borboleta	

O Japão, os EUA e a China são os maiores produtores mundiais de quitina, mas o polímero também é produzido, ainda que em menor escala, na Índia, Noruega, Canadá, Itália, Polônia, Chile e Brasil, entre outros [44].

A quitina constitui 1,4 % em peso nos insetos e 15-20 % em peso nas carapaças de crustáceos. Os gládios de lulas, moluscos que também são processados industrialmente, contêm 35-40 % de β -quitina, constituindo-se em uma fonte potencialmente importante para a produção industrial de quitina em futuro próximo [49]. A quitina apresenta grande variedade de usos, principalmente na indústria têxtil, alimentícia e de cosméticos, porém, seu maior emprego encontra-se na produção de quitosana, que se presta a inúmeras aplicações.

1.4- Obtenção de quitina e quitosana

A principal fonte de quitina são as carapaças de crustáceos marinhos como camarão, caranguejo e lagosta, advindas de rejeitos da indústria pesqueira. Esses rejeitos de crustáceos, além da quitina, contêm proporções variadas de proteínas, sais de cálcio e pigmentos [48,50-52]. De um modo geral, o processo envolve quatro etapas básicas: desmineralização, desproteínização, despigmentação e desacetilação. A figura 4 resume os processos de obtenção da quitina e quitosana [18,48,50,53,54].

Para a obtenção de quitina bruta, primeiramente a carapaça do crustáceo é moída, seguida da desmineralização em meio ácido, sendo o HCl o mais utilizado em diferentes concentrações, à temperatura ambiente. A etapa de desmineralização tem por objetivo extrair o carbonato de cálcio da matéria-prima, seguido de lavagens até pH neutro. Após esta etapa, segue-se a desproteínização em meio alcalino, geralmente utiliza-se uma solução de hidróxido de sódio. A etapa de desproteínização tem a função de reduzir o teor de nitrogênio protéico. Em seguida é feita a lavagem deste material até pH neutro. Finalmente, a quitina passa pela etapa de remoção dos pigmentos ou despigmentação podendo ser feita por tratamento com etanol ou acetona, ou mesmo, pelo processo de branqueamento com KMnO_4 , NaOCl ou H_2O_2 [45]. O objetivo dessa operação é reduzir o odor proveniente do material e a retirada de pigmentos. Faz-se então a lavagem com água para retirar o excesso de reagente, até pH neutro. Após a despigmentação é necessária a secagem do produto obtido, ou seja, da quitina úmida.

O processo de produção de quitosana é realizado a partir da desacetilação da quitina, a qual reage com solução de NaOH. Ao término do tempo de reação é realizada uma lavagem com água corrente, retirando o excesso de reagente, o que se verifica por meio da medição do pH. Depois da desacetilação da quitina obtém-se a quitosana e esta então deve passar por um processo de purificação.

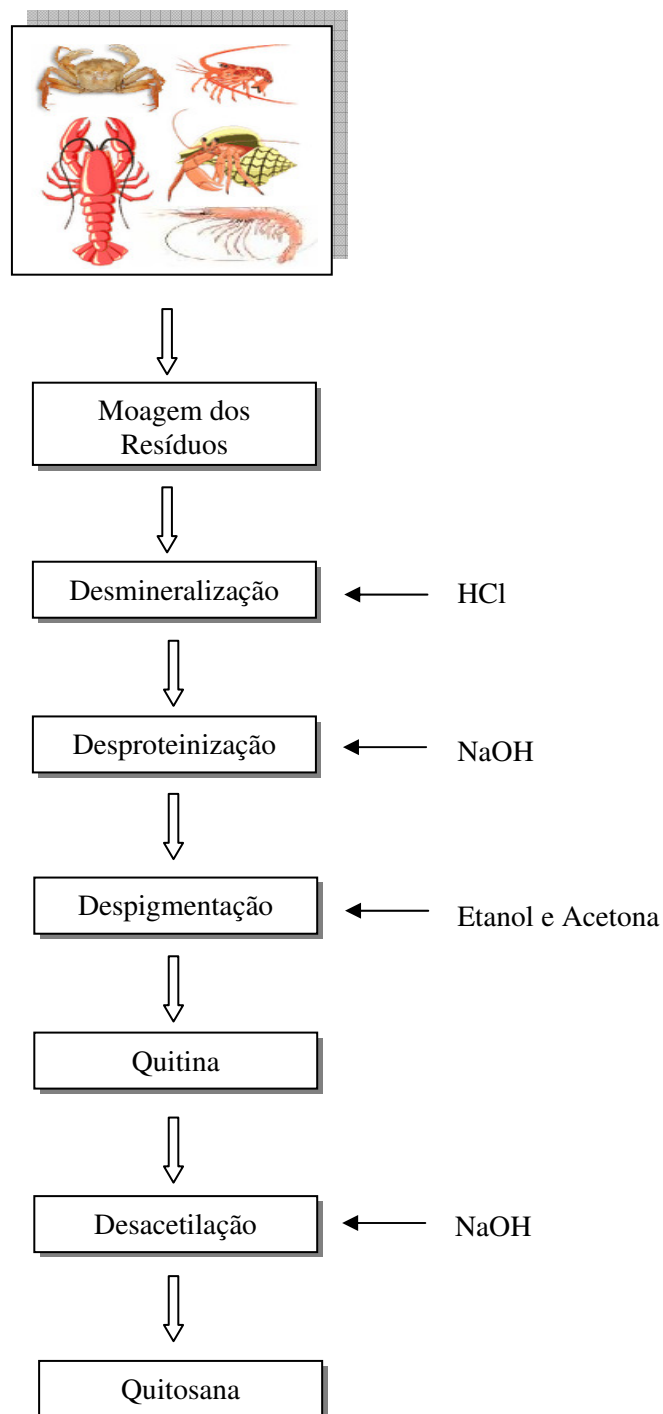


Figura 4: Fluxograma simplificado da obtenção da quitina e quitosana.

As etapas de desmineralização e desacetilação são normalmente consideradas as mais importantes na obtenção da quitina e da quitosana. A elas devem ser dadas as condições e cuidados adequados para a manutenção da qualidade do produto final.

Devido às diferenças físicas e químicas entre as diversas espécies de crustáceos, que dão origem aos resíduos, estas operações são ajustadas conforme a proveniência da matéria-prima, pois tanto as altas concentrações e temperatura das soluções, como também longos períodos de tratamento, podem acarretar danos tanto à quitina como à quitosana [28].

1.5- Propriedades Físico-Químicas da quitosana

A diferença entre quitina e quitosana encontra-se no grau de desacetilação. Geralmente, a completa desacetilação alcalina da quitina não é realizada, pois são necessárias muitas reações consecutivas, que também favorecem a sua progressiva despolimerização [45], sendo assim, o termo quitosana abrange o conjunto de copolímeros que contém ao menos 50-60 % de unidades 2-amino-2-desoxi-D-glicopirranose.

Geralmente, consegue-se grau de desacetilação de 70 a 95 %, dependendo do método utilizado. A quitosana comercial é principalmente produzida por desacetilação da quitina obtida de carapaças de crustáceos. A qualidade e as propriedades da quitosana, como pureza, viscosidade, desacetilação, massa molar e estrutura polimórfica, pode variar grandemente com a origem da quitina e com o processo de obtenção, que podem influenciar nas características do produto final. A capacidade de sorção da quitosana para íons metálicos, por exemplo, depende do processo de hidrólise. Como se sabe, uma quitosana obtida por um processo de hidrólise homogênea apresenta uma maior capacidade de sorção que quando obtida através da

hidrólise heterogênea, tendo o mesmo teor de desacetilação [55]. Como também já foi mencionado, o grau de desacetilação é uma das mais importantes características da quitosana, o qual determina a quantidade de grupos amino livres no polissacarídeo. Este fator tem influência significativa sobre as demais propriedades, como a massa molar, a viscosidade e a solubilidade [56].

- *Grau de Desacetilação (GD)*

As propriedades da quitina, bem como da quitosana, dependem exclusivamente da extensão do grau de desacetilação, o qual é um dos mais importantes fatores para diferenciar estes dois biopolímeros.

A reação de desacetilação da quitina está esquematizada na figura 5. No processo de desacetilação, o grupo acetamido contido na estrutura da quitina é substituído por grupos amino primários, obtendo-se então a quitosana, contendo um grau de desacetilação superior, que em princípio, deve ser de 60 % [18].

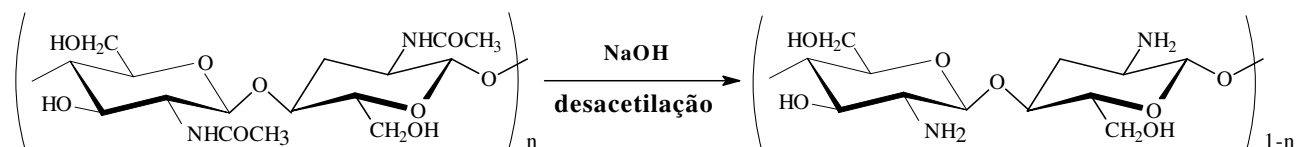


Figura 5: Esquema representativo da reação de desacetilação alcalina da quitina para obtenção do produto desacetilado quitosana.

Diversos métodos são relatados para se determinar o grau de desacetilação da quitina, tanto do ponto de vista qualitativo quanto quantitativo. Dentre eles, pode-se citar: análise elementar (C, N, H), titulação potenciométrica ou condutimétrica dos grupos amino livres, sorção de corantes, espectroscopia na região do infravermelho, espectrometria ultravioleta-visível, espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton e de carbono, calorimetria de varredura diferencial (DSC) e ainda degradação enzimática e pirólise [48,56-58].

A escolha da técnica apropriada é importante e depende de alguns fatores, deve ser simples, rápida, efetiva, tolerar a presença de impurezas e necessitar de pequena quantidade de amostra [59]. A titulação condutométrica é uma técnica analítica muito utilizada na quantificação de grupos funcionais ácidos com excelente precisão e é recomendada para a caracterização de amostras com baixo conteúdo de grupos acetil, devido à solubilidade do polímero. Para alto conteúdo de grupos acetil, a técnica mais indicada é o RMN no estado sólido [60]. Uma das técnicas mais discutidas na literatura é a espectroscopia na região do infravermelho devido a sua simplicidade, mas para a quantificação dos grupos acetil e/ou amino é necessária a calibração com uma técnica absoluta, ou seja, que não necessite calibração [31]. Entretanto, a técnica de infravermelho é muito utilizada por fornecer informações importantes sobre mudanças estruturais, como no caso de modificações químicas. A determinação do grau médio de desacetilação por espectroscopia na região do infravermelho baseia-se na relação entre os valores das absorvâncias (A) em 1655 cm^{-1} , atribuído ao grupo carbonila e em 3450 cm^{-1} da hidroxila. A primeira banda varia conforme o grau médio de desacetilação da quitina, diminuindo de intensidade da quitina para a quitosana e a segunda banda está presente tanto no espectro da quitina quanto no da quitosana e, portanto, não sofre variação. O grau médio de desacetilação (GD) pode ser obtido através da equação 1:

$$GD = 97,67 - [26,486(A_{1655} / A_{3450})] \quad \text{Equação 1}$$

O valor 97,67 é o grau máximo de desacetilação, que foi obtido pelo método empírico proposto, e 26,486 é a constante obtida pela razão entre as absorbâncias relacionadas para o máximo grau de desacetilação [61].

A titulação potenciométrica é uma das técnicas mais utilizadas para se determinar quantitativamente o grau de desacetilação da quitosana. Este método consiste na protonação em meio ácido dos grupamentos amino presentes na cadeia polimérica, os quais são posteriormente neutralizados com uma base, via titulação potenciométrica [56]. O grau de desacetilação é calculado através da equação 2, apresentada a seguir.

$$GD = \frac{161M(V_2 - V_1)}{m_a} 100\% \quad \text{Equação 2}$$

Nessa equação, o valor 161 é a massa da unidade monomérica da quitosana, m_a é a massa da amostra de quitosana em gramas; M é a concentração da base usada na titulação, geralmente NaOH; V_1 e V_2 são os volumes em cm^3 de base adicionado para neutralizar o excesso de ácido em solução e os grupos amino protonados, respectivamente.

Não há limites bem definidos em termos dos conteúdos de unidades 2-acetamido-2-desoxi-D-glicopirranose e 2-amino-2-desoxi-D-glicopirranose para a distinção de quitina e quitosana, mas, em função de suas composições distintas os polímeros exibem propriedades bem diferentes. A proporção relativa dessas unidades nas cadeias macromoleculares de quitosana tem efeito marcante na sua solubilidade. Do ponto de vista prático é a solubilidade que permite a distinção mais simples e rápida, pois as quitosanas são solúveis em soluções aquosas diluídas de vários ácidos, sendo as soluções de ácido acético e clorídrico as mais comumente empregadas. Porém, a quitina não é solúvel nesses meios, sendo dissolvida apenas em poucos sistemas de solventes [45,62].

- Solubilidade

Devido a sua baixa solubilidade, a quitina acaba tendo aplicações limitadas. Assim, a quitina apresenta afinidade limitada por solventes devido às fortes ligações de hidrogênio que a mesma possui [63]. Esta é solúvel apenas em alguns solventes tais como hexafluoracetona e hexafluoro-2-propanol, e em misturas, tais como a N,N-dimetilacetamida, entre outros. No entanto, a extensão desta solubilidade é dependente do tipo de quitosana obtida, α , β e γ [18,48,53]. Uma forma de contornar este problema consiste na sua desacetilação, através da qual se obtém o seu principal derivado, a quitosana. Em princípio, a hidrólise dos grupamentos acetamidos da quitina pode ser alcançada tanto em meio ácido como em meio alcalino, mas a primeira condição não é empregada devido à susceptibilidade das ligações glicosídicas e também a hidrólise ácida [64].

A quitosana é insolúvel em água, em bases orgânicas e inorgânicas e em solventes orgânicos, sendo também insolúvel em álcali e em ácidos minerais, exceto sob certas condições. O ácido sulfúrico (H_2SO_4) não dissolve quitosana porque forma sulfato de quitosana que é um sólido cristalino [65]. No entanto, é solúvel em soluções aquosas diluídas de ácidos orgânicos como: ácido acético, fórmico e cítrico. Os ácidos inorgânicos como, por exemplo, ácido nítrico, clorídrico, bromídrico, iodídrico e perclórico podem dissolver quitosana em certos valores de pH após prolongada agitação, sob aquecimento, formando em todos os casos soluções viscosas [62,66]. Esta solubilidade está relacionada principalmente com a quantidade de grupamentos amino protonados ($-\text{NH}_3^+$) na cadeia polimérica da quitosana [67]. Quanto maior for a quantidade destes grupamentos protonados, maior será a repulsão eletrostática entre as cadeias, facilitando desse modo, o rompimento das ligações de hidrogênio intermoleculares e, conseqüentemente, aumentando a sua solvatação em água. O grau de protonação pode ser determinado pela variação da concentração de quitosana.

Assim, para uma dada concentração de ácido, o grau de protonação depende do pK_a do ácido utilizado para solubilizar a quitosana [62].

- Massa Molar

A determinação da massa molar média (M_v) de um polímero, também é um fator importante que serve para a sua caracterização. A distribuição da massa molar da quitosana é influenciada por fatores tais como o tempo, a temperatura, a concentração dos reagentes e as condições atmosféricas da reação de desacetilação [68]. Diversos métodos são encontrados na literatura para este tipo de análise, dentre eles pode-se citar, a cromatografia de permeação em gel, o espalhamento de luz e a viscosimetria, sendo este último, o mais simples, rápido e provavelmente o mais utilizado para a quitosana [53,68].

A determinação da massa molar (M_v) da quitosana por viscosimetria é feita utilizando-se a relação entre a viscosidade intrínseca (η) da solução polimérica e a massa molar, através do modelo de Mark-Houwink [48,54], representado pela equação 3. A viscosidade intrínseca por sua vez é determinada pela extrapolação dos dados obtidos de viscosidade inerente e reduzida à diluição infinita.

$$[\eta] = KM_v^\alpha \quad \text{Equação 3}$$

Os parâmetros K e α são constantes para um determinado sistema de polímero/solvente/temperatura. Geralmente, $0,5 \leq \alpha \leq 0,8$ é encontrado para conformações de cadeias flexíveis, enquanto que $0,8 \leq \alpha \leq 1,0$ para macromoléculas rígidas. Normalmente, o valor de K diminui com o aumento de α [48,69].

1.6- Reatividade e Modificação Química do Biopolímero Quitosana

Os biopolímeros quitina e quitosana apresentam duas hidroxilas (-OH) reativas, sendo uma primária na posição C-6 e a outra, secundária na posição C-3, como mostra a numeração do anel na figura 1, sendo que a reatividade destes grupamentos OH ligados aos carbonos do anel, obedecem à ordem C-6 > C-3. Estes biopolímeros se diferenciam quanto aos grupamentos pendentes na posição C-2. No caso da quitina, o grupo acetamido (-NHCOCH₃) ali se apresenta, enquanto que na quitosana essa posição é ocupada pelo grupo amino (-NH₂). Os grupamentos amino na quitosana apresentam grandes vantagens em relação aos grupamentos acetamidos na quitina, uma vez que, os mesmos se comportam como um polieletrólito catiônico em meio ácido, tornando-a mais solúvel e consequentemente, fazendo com que esta seja mais reativa [28,62,70,71]. Ambos os grupamentos hidroxilas e amino possuem pares de elétrons livres, que podem ser compartilhados, podendo inclusive atuar como base em reações ácido-base e também como um nucleófilo em diversos tipos de reações de substituição como, por exemplo, em alquilação e em acilação [62]. No entanto, o grupamento amino da quitosana é sempre mais reativo que os grupamentos hidroxila [72].

Uma das características mais interessantes da quitosana é sua versatilidade para modificações químicas. A presença de grupos amino propicia inúmeras modificações químicas na superfície do polímero [73]. Dessa forma, as rotas de sínteses na quitina e na quitosana são baseadas na reatividade dos grupos substituintes nos carbonos C-2, C-3 e C-6, pois há reagentes que podem se ligar preferencialmente em uma das posições, o que muitas vezes não é desejado, pois inviabiliza o ataque regioseletivo em reações de modificação e/ou de funcionalização nessas posições [72]. Nesses casos, podem-se proteger os grupamentos amino e/ou hidroxila através de reações com grupos protetores, dependendo do interesse sintético do novo material a ser obtido. Diversos grupos protetores têm sido usados nas sínteses de derivados de quitosana, tanto para proteção dos grupamentos amino como para a hidroxila primária. Os mais relatados na

literatura como grupos protetores são: anidrido ftálico, benzaldeído, clorotrifetilmetano e o cloreto de *p*-toluenossulfonila [74,75]. Assim, a modificação química da quitosana pode ser feita através dos grupamentos reativos amino e/ou hidroxila primária pendentes, com um agente modificador mono ou bifuncional adequado, podendo ser do tipo: anidridos orgânicos, compostos heterocíclicos, isotiocianatos, aldeídos e epóxidos, com o objetivo de obter dessa forma, novos materiais com propriedades superiores à matriz precursora [53].

A introdução de grupos funcionais seletivos na matriz polimérica da quitosana aumenta a interação desta com uma variedade de íons metálicos, melhorando a seletividade, a especificidade e aumentando, portanto, a capacidade de sorção. A partir da imobilização de novos grupos funcionais na cadeia polimérica da quitosana pode-se obter uma variedade de derivados para atingir as finalidades desejadas. Nessa operação, podem ser feitas várias reações de modificação, dentre as quais se destacam as reações de acilação, alquilação, formação de base de Schiff, carboximetilação, N-ftaloilação, sililação, tosilação etc [37]. Algumas destas reações serão discutidas a seguir.

Em geral, a acilação da quitosana com anidridos carboxílicos [37] ocorre, preferencialmente, nos grupos amino livre, conforme ilustra a figura 6, sendo que a reação com os grupos hidroxila é mais lenta. A acilação intensiva de grupos amino e hidroxila pode prover produtos solúveis em solventes orgânicos como o clorofórmio [44]. A acilação da quitosana é investigada com vários tipos de agentes acililantes, mas as reações não são regiosseletivas por causa das condições heterogêneas da reação. As acilações com os anídridos ácidos na mistura do ácido acético e metanol aquosos, condição em que a quitosana é solúvel em ácido acético aquoso e a adição de uma quantidade similar de metanol ainda mantém a quitosana em solução, favorece quase que seletivamente o grupo amino, mas a *O*-acilação ocorre igualmente a baixas extensões. Sob estas circunstâncias, os produtos acilados precipitam ou formam géis por causa da redução da solubilidade.

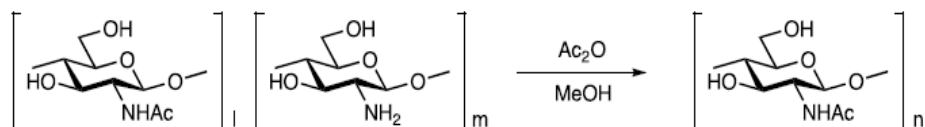


Figura 6: *N*-acetilação seletiva de grupos amino.

A reação de alquilação, em condições alcalinas ocorre no grupo hidroxila, mas em condições neutras ou ácidas, o produto se forma pela alquilação da amina [44,76]. A alquilação da quitosana com óxido de propileno, por exemplo, é controlado pelo pH da solução. A reação de substituição ocorre preferencialmente nos grupos aminados ou nos grupos hidroxila sob condições neutras ou alcalinas [37], respectivamente, como pode ser observado na figura 7.

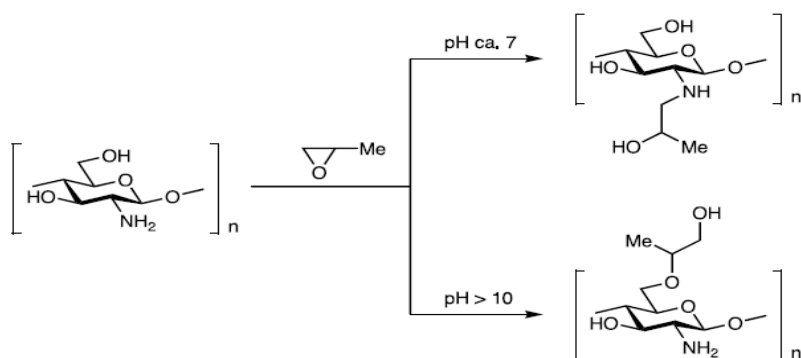


Figura 7: Hidroxipropilação seletiva da quitosana.

A condensação do grupo amino livre da quitosana com aldeídos ou cetonas favorece a formação de bases de Schiff e a reação procede em uma mistura dos solventes, ácido acético e metanol, como mostra a figura 8. Embora a reação seja homogênea no estágio inicial, a formação de gel é observada frequentemente por causa

da baixa solubilidade das bases de Schiff resultantes. A ligação C=N da imina é razoavelmente estável sob condições neutras e básicas, mas hidrolisa em soluções ácidas. A formação de bases de Schiff pode ser usada para a proteção do grupo amino da quitosana em modificações químicas dos grupos hidroxila restantes [37]. O glutaraldeído é um aldeído bifuncional bastante utilizado na formação de base de Schiff em quitosana.

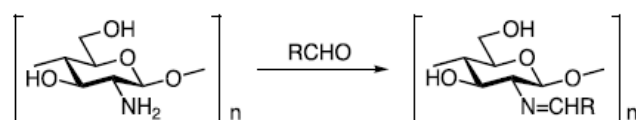


Figura 8: Formação de base de Schiff da quitosana e um aldeído.

A *N*-carboximetilação da quitosana é efetuada com a formação de uma base de Schiff com ácido glioxílico e redução com cianoboridreto de sódio, como visto na figura 9. Este método, baseado na alquilação redutiva, conduz à carboximetilação regioseletiva do grupo amino. Similarmente, diversos outros derivados de quitosana *N*-carboxilados são preparados a partir de ácidos carboxílicos tendo um grupo aldeído ou cetona [37]. Os derivados carboxilados resultantes podem ser aplicados como ingredientes cosméticos, biomateriais e agentes fungicidas.

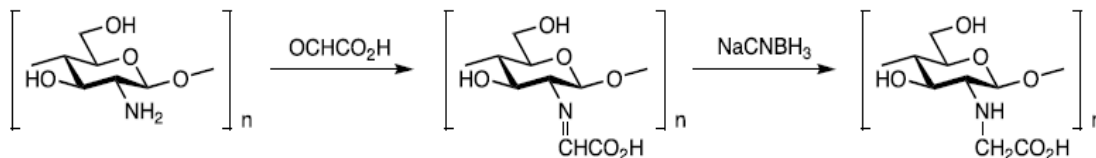


Figura 9: N-Carboximetilação da quitosana por alquilação redutiva.

Uma forma de proteger os grupos amino livres da quitosana é fazê-los reagir com anidrido ftálico. Além de ser um grupo protetor, a incorporação do grupo ftaloil favorece a solubilidade do biopolímero em solventes orgânicos, tais como a piridina, dimetilsulfóxido (DMSO) e N, N-dimetilformamida (DMF), por impedir a formação de ligações intermoleculares de hidrogênio. Na reação de ftaloilação, geralmente, se forma primeiro um gel a partir de uma solução de quitosana e um solvente orgânico. A reação do gel com anidridos ftálico, trimelítico ou piromelítico forma o derivado *N*-acilado que, com posterior desidratação, produz o derivado imida, como apresentado na figura 10. Somente o derivado ftaloil é solúvel em dimetilsulfóxido (DMSO), o que o faz um intermediário interessante para modificações subsequentes [37,44].

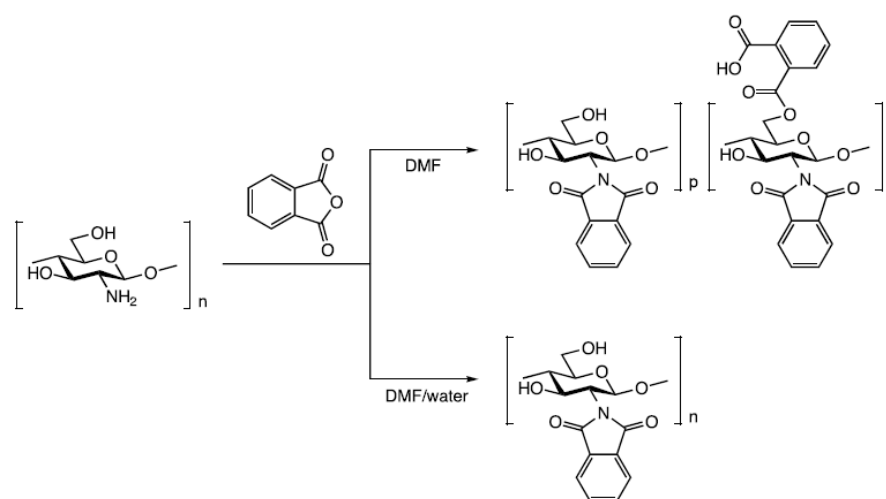


Figura 10: *N*-ftaloilação da quitosana em DMF e DMF/H₂O.

A habilidade da quitosana em ser modificada quimicamente a torna ainda mais atraente do ponto de vista da aplicação [36]. A presença de um elevado percentual de grupos amino reativos distribuídos na matriz polimérica da quitosana, possibilita inúmeras modificações químicas. Muitas modificações têm sido realizadas na quitosana com propósito de melhorar suas propriedades, como tamanho de poros,

resistência mecânica, estabilidade química, hidrofiliabilidade e biocompatibilidade, assim como, aumentar a sua seletividade e capacidade de sorção de vários íons metálicos [77].

1.7- Aplicações do Biopolímero Quitosana

Embora muitas aplicações para o uso da quitina já tenham sido sugeridas, estudos com a quitosana, seu principal derivado, tem despertado maior atenção. Isso decorre do fato da quitosana ser mais solúvel que a quitina, ampliando as possibilidades de aplicação na indústria farmacêutica, cosmética, alimentícia, dentre outras [78]. Sendo assim, tem-se intensificado o interesse quanto ao estudo das propriedades e aplicações do biopolímero quitosana e de seus derivados, em diversas áreas do conhecimento. A principal razão para este crescente interesse é devido as suas propriedades físicas e químicas. O biopolímero quitosana pode ser facilmente modificado quimicamente para melhorar a sorção e a estabilidade em meio ácido e fisicamente para melhorar propriedades que possibilitem o seu uso em aplicações específicas. Este biopolímero apresenta ainda, importantes propriedades biológicas tais como: baixa toxicidade, não causa alergia, pode ser empregado como anticoagulante, possui propriedades antibacterianas, antifúngicas e ação cicatrizante no campo da cirurgia, o que o torna ainda mais eficiente do ponto de vista de sua aplicação na área médica e farmacêutica.

Por ser biocompatível, biodegradável e abundante na natureza, a quitosana tem sido foco de muitos estudos apresentados em importantes artigos de revisão, os quais detalham inúmeras aplicações deste biopolímero em diversos campos da ciência [19,48,76]. A alta hidrofiliabilidade da quitosana, devido ao grande número de grupos hidroxila e de grupos amino presentes na cadeia polimérica, permite sua utilização

como biomaterial na forma de micropartículas, gel e membrana em diversas aplicações, como veículo de liberação de fármacos, bandagens, géis injetáveis, membranas periodontais etc. Além disso, como dito anteriormente, o biopolímero quitosana pode ser modificado fisicamente, sendo uma das vantagens mais interessantes, a sua grande versatilidade em ser preparado em diferentes formas, tais como pós, flocos, microesferas, nanopartículas, membranas, esponjas, colméias, fibras e fibras ocas dependendo da aplicação específica em que será utilizada [79,80]. Algumas das aplicações mais significativas do biopolímero quitosana e de seus derivados [19,48] são apresentadas na tabela 4

No campo da química, a quitosana é empregada tanto na remoção de metais pesados e corantes para tratamento de água e efluentes industriais, através de quelação [33,70], quanto como matriz polimérica na separação seletiva de proteínas [34], na imobilização de enzimas e transporte de espécies iônicas [35], na construção de sensores e biossensores, como suporte cromatográfico [48], dentre outras.

Na área farmacêutica, a sua biocompatibilidade foi comprovada em implantes como biomaterial nos tecidos vivos [81]. O seu uso nestas aplicações tem se dado tanto com quitosana não modificada quanto com quitosana modificada quimicamente. No entanto, o que se tem percebido é que na maioria dos casos, a modificação da cadeia polimérica da quitosana, tem ampliado as possibilidades de sua utilização em diversas aplicações.

Tabela 4: Algumas aplicações do biopolímero quitosana em diversas áreas [19,48].

ÁREA	APLICAÇÃO
Biomédica	Biomembranas artificiais Sutura cirúrgica
Farmacêutica	Agente cicatrizante Aditivo de medicamentos Liberação controlada de drogas Controle de colesterol Produtos dermatológicos
Oftalmológica	Lente de contato
Cosmética	Umectante Fungicida Bactericida Spray para cabelo, loções, cremes para mãos e corpo, xampu, hidratantes
Indústria de Alimentos	Aditivos alimentares Nutrição animal Embalagem biodegradável para alimentos Preservação de alimentos de deterioração antimicrobiana Clarificação e desacidificação de sucos de frutas Agente emulsificante
Agricultura	Proteção de plantas Fertilizantes Liberação controlada de agroquímicos Defensivo agrícola
Biotecnologia	Imobilização de enzimas e de células Separação de proteínas Cromatografia Agente antimicrobiano
Tratamento de Efluentes	Remoção de íons metálicos Remoção de corantes Floculante e Coagulante
Outras	Indústria têxtil – propriedades antibactericidas Indústria de Papel – proteção da superfície Odontologia – implantes dentários Fotografia – papel e filmes

- Sorção de Íons Metálicos

Uma das maiores aplicações da quitosana e de seus derivados está baseada na sua habilidade de ligar-se a íons de metais pesados e tóxicos. Além de abundante e de baixo custo, em relação aos polímeros sintéticos, a quitosana possui capacidade para formar complexos com íons de metais de transição devido à presença de grupos amina em sua estrutura, sendo o seu poder quelante para diversos cátions metálicos da ordem de cinco a seis vezes maior que o da quitina [24].

Existem muitos exemplos da aplicação de quitosana e seus derivados como sorvente de diversos íons metálicos como Cu(II) [40,77], Cd(II) [82], Zn(II) [83], Fe (II) e Fe(III) [51], Pb (II) [84], Ni(II) [82], Hg(II) [27], Cr(IV) [26], Mo(IV) [85], Au(III) [86], V(V) [87], Pt(IV) [87], As(V) [87], Se(V) [85], Ag(I) [21], U(II) [88], dentre outros.

Em muitos casos o grupo amina da quitosana é essencial para estabelecer uma proporção definida $[\text{NH}_2]/[\text{Cu}^{2+}]$. Por outro lado, pode ser esperada também, a presença de uma segunda interação do cobre com o grupo hidroxila do carbono 3. Pesquisadores têm proposto também a estrutura para o complexo quitosana-Cu (II) em que o cátion liga-se a três oxigênios e a um ligante nitrogênio em uma geometria que deve estar mais próxima ao quadrado-planar do que a tetraédrica, como pode ser observado na figura 11, na qual o Cu (II) pode se coordenar a apenas uma unidade monomérica ou a dois monômeros distintos do biopolímero quitosana para formar complexos estáveis [28,89].

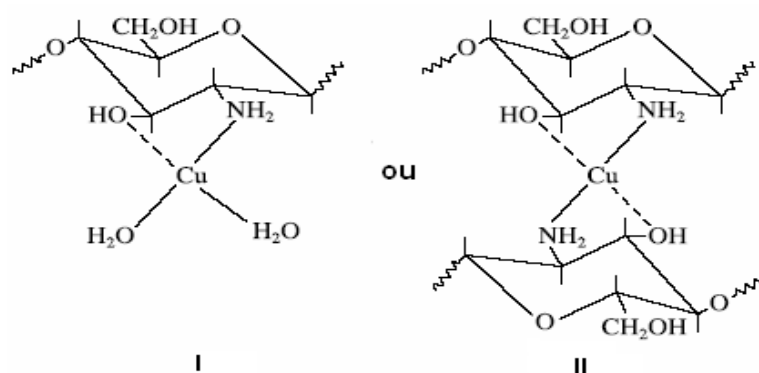


Figura 11: Representação esquemática da formação de complexos entre o biopolímero quitosana e o íon Cu (II).

Outro estudo, avaliando o comportamento de cátions divalentes, focou a termodinâmica da interação entre quitosana e os cátions Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} através de isotermas de sorção e estudo calorimétrico. Os resultados obtidos mostraram que tanto os valores de entalpia exotérmica quanto a energia de Gibbs negativa e a entropia positiva estão de acordo com a condição termodinâmica favorável para a interação entre os grupos amina da quitosana e os cátions estudados. O cobre foi o metal mais sorvido na quitosana, seguido por cobalto, níquel e zinco [61].

1.8- Metais: Aspectos Tóxicos

A poluição industrial ocorre em todos os meios da biosfera, na água doce, nos oceanos, na atmosfera e no solo, afetando diretamente o homem, que pode se contaminar através da água, ar e alimentos [90]. Entre os poluentes mais prejudiciais

ao ecossistema estão os metais. Estes elementos existem naturalmente no ambiente e são necessários em concentrações mínimas na manutenção da saúde dos seres vivos, sendo denominados oligoelementos ou micronutrientes. Alguns metais essenciais aos organismos são o ferro, cobre, zinco, cobalto, manganês, molibdênio, vanádio, selênio, níquel e estanho, os quais participam do metabolismo e formação de muitas proteínas, enzimas, vitaminas e pigmentos respiratórios, como o ferro da hemoglobina humana. No entanto, quando ocorre o aumento destas concentrações, normalmente acima de dez vezes, efeitos deletérios começam a surgir [91]. A crescente quantidade de indústrias atualmente em operação, especialmente nos grandes pólos industriais do mundo, tem causado o acúmulo de grandes concentrações de metais nos corpos hídricos como rios, represas e nos mares costeiros. Isto ocorre devido ao fato de grande parte das indústrias não tratar adequadamente seus efluentes antes de lançá-los no ambiente.

Os metais quando lançados na água agregam-se a outros elementos, formando diversos tipos de moléculas, as quais apresentam diferentes efeitos nos organismos vivos devido a variações no grau de absorção pelos mesmos [92]. Apesar da toxicidade de cada metal variar de acordo com a espécie, existe uma classificação da toxicidade relativa dos metais mais comuns no meio ambiente, em ordem decrescente de periculosidade: Hg, Ag, Cu, Zn, Ni, Pb, Cd, As, Cr, Sn, Fe, Mn, Al, Be e Li [93]. Alguns metais pesados são essenciais como oligoelementos para a vida animal e vegetal, entretanto, em altas concentrações podem ser nocivos à saúde, tornando-se tóxicos ou danosos.

O cobre ocorre geralmente nas águas, naturalmente, em concentrações inferiores a 20 mg dm^{-3} . Em pequenas quantidades é até benéfico ao organismo humano, catalisando a assimilação do ferro e seu aproveitamento na síntese da hemoglobina do sangue, facilitando a cura de anemias. Quando em concentrações elevadas, é prejudicial à saúde e confere sabor às águas. Segundo pesquisas efetuadas, é necessária uma concentração de 20 mg dm^{-3} de cobre ou um teor total de 100 mg dm^{-3} por dia na água para produzirem intoxicações humanas com lesões no fígado. No entanto, concentrações de apenas 5 mg dm^{-3} tornam a água absolutamente impalatável, devido

ao gosto produzido. Para os peixes, muito mais que para o homem, as doses elevadas de cobre são extremamente nocivas. O cobre assim como o ferro participa de um número muito grande de processos biológicos. Este elemento quando ingerido, se associa à albumina para se depositar sobre os tecidos do fígado, cérebro, córnea e rins, ocasionando a doença de Wilson, uma enfermidade resultante de alterações do metabolismo do cobre [94].

Apesar de se encontrar níquel em vegetais e legumes, na forma da única enzima contendo níquel, a urease, e de existir em pequenas quantidades no organismo, suas funções biológica e toxicológica são desconhecidas. O níquel é ainda, bastante utilizado na prática de galvanoplastia e estudos recentes demonstram que é carcinogênico [95]. Não existem muitas referências bibliográficas quanto à toxicidade do níquel, todavia, quando complexado, formando o cianeto de níquel, é tóxico mesmo em baixos valores de pH. Como exemplo, concentrações de $1,0 \text{ mg dm}^{-3}$ desse complexo tornam-se tóxicas aos organismos de água doce.

O zinco é bastante utilizado em galvanoplastia na forma metálica e também como sais, tais como cloreto, sulfato e cianeto. A presença de zinco é comum nas águas naturais. O zinco é um elemento essencial para o crescimento, porém, em concentrações acima de $5,0 \text{ mg dm}^{-3}$, confere sabor à água e uma certa opalescência a águas alcalinas. Os efeitos tóxicos do zinco sobre os peixes são muito conhecidos, assim como sobre as algas. A ação desse íon metálico sobre o sistema respiratório dos peixes é semelhante à do níquel. É preciso ressaltar que o zinco em quantidades adequadas é um elemento essencial e benéfico para o metabolismo humano, sendo que a atividade da insulina e diversos compostos enzimáticos dependem da sua presença [96]. A deficiência do zinco nos animais pode conduzir ao atraso no crescimento. Os padrões para águas reservadas ao abastecimento público indicam $5,0 \text{ mg dm}^{-3}$ como o valor máximo permissível. A toxicidade pelo metal está associada a diarreias e a distúrbios gastrintestinais e os níveis atmosféricos têm aumentado, principalmente nas regiões industriais.

O chumbo é padrão de potabilidade, sendo fixado o valor máximo permissível de $0,01 \text{ mg dm}^{-3}$ pela Portaria 1.469 do Ministério da Saúde, mesmo valor adotado nos Estados Unidos. É também padrão de emissão de esgotos e de classificação das águas naturais. Para as classes mais exigentes os valores estabelecidos são tão restritivos quanto os próprios padrões de potabilidade, prevendo-se que o tratamento convencional de água não remove metais pesados consideravelmente. Aos peixes, as doses fatais, em geral, variam de $0,1$ a $0,4 \text{ mg dm}^{-3}$, embora, em condições experimentais, alguns resistam até 10 mg dm^{-3} . A ação sobre os peixes é semelhante à do níquel e do zinco. O chumbo é um elemento considerado fisiologicamente não essencial, com poder de bioacumulação, e pode provocar reações com outros elementos (sinergismo). Quando ingerido em altas concentrações é capaz de provocar lesões no sistema neuromuscular e problemas na circulação, no cérebro e no tubo digestivo, apresentando sintomas como anorexia, náuseas, paralisia, distúrbios visuais, anemia e convulsões. Os sais de chumbo são extremamente tóxicos ao ser humano, tanto em exposições rápidas ou lentas. Compostos de chumbo, como chumbo tetraetila, colocados na atmosfera pelos veículos e pelas indústrias, podem ser levados para longe e depositados pela chuva. Os principais usos do chumbo estão relacionados às indústrias extrativa, petrolífera, de baterias, tintas e corantes, cerâmica, cabos, tubulações e munições [97].

O cádmio se apresenta nas águas naturais devido às descargas de efluentes industriais, principalmente das galvanoplastias. Apresenta efeito agudo, sendo que uma única dose de $9,0 \text{ mg}$ pode levar à morte [98]. No corpo, o metabolismo ocorre pela absorção gastrointestinal, penetrando na circulação sanguínea e concentrando-se no plasma, alcançando os glóbulos vermelhos, depois segue para os rins, fígado, pâncreas, e glândulas salivares (tireóide) [99]. Tem-se atribuído ao cádmio a causa de vários processos patológicos no homem, como tumores nos testículos, disfunção renal, hipertensão, arteriosclerose, aumento da inibição, doenças crônicas de envelhecimento e câncer. Apresenta bioacumulação nos tecidos do corpo, podendo apresentar intoxicação crônica, conhecida como cadmiose. O padrão de potabilidade é fixado pela

Portaria 1.469 do Ministério da Saúde em $0,005 \text{ mg dm}^{-3}$. O cádmio ocorre na forma inorgânica, pois seus compostos orgânicos são instáveis; além dos malefícios já mencionados, é um irritante gastrointestinal, causando intoxicação aguda ou crônica sob a forma de sais solúveis. A ação do cádmio sobre a fisiologia dos peixes é semelhante às do níquel, zinco e chumbo [99,100].

O cobalto é um elemento químico que além de ser essencial, presente na vitamina B12, tem sua utilização principal na indústria metalúrgica para produção de aços com características especiais de dureza e resistência. Na forma de óxidos é utilizado como catalisador na indústria química e de óleos. Na forma de sais, uma das utilizações é na indústria de cerâmica, como pigmento. O cobalto assim como todos os micronutrientes essenciais, apresenta duas zonas de exposição incompatíveis com a vida: tanto a deficiência como o excesso podem levar à doença ou à morte. Durante as décadas de 60 e 70, a utilização industrial e o consumo de cobalto e seus compostos aumentou à taxa de 2-5% ao ano. É um metal branco-acinzentado com propriedades magnéticas similares ao ferro e ao níquel. Os principais estados de oxidação são +2 e +3, mas, na maioria dos compostos de cobalto disponíveis, seu estado de valência é +2. Os efeitos tóxicos observados nas exposições a diferentes compostos de cobalto são mais pronunciados nos pulmões, na forma de asma brônquica e fibrose [101].

1.9- Sorção e Estudo Calorimétrico: Definições e aspectos gerais

Sorção é um processo em que as moléculas em fase gasosa ou em solução se ligam a uma superfície sólida ou líquida. O processo de sorção pode ser definido como a concentração de uma espécie na interface de duas fases imiscíveis [102]. As moléculas que se ligam à superfície são chamadas de sorbato enquanto que o material que dá suporte ao sorbato é chamado de sorvente. O processo em que as moléculas do

sorbato ficam presas no sorvente é chamado de sorção. A remoção das moléculas da superfície é chamada de dessorção.

O primeiro desafio para os estudos no campo da sorção é selecionar o tipo de sorvente mais promissor, principalmente em termos de eficiência e baixo custo. O segundo desafio é identificar os mecanismos de sorção, em particular, as interações que ocorrem na interface sólido/líquido.

Dois mecanismos são claramente estabelecidos para a interpretação de sorção de metais em quitosana e derivados, a saber, interações eletrostáticas em meio ácido (troca-iônica) e quelação (coordenação). A sorção de íons metálicos ocorre através de mecanismos únicos ou mistos incluindo a coordenação nos grupos amino ou em combinação com os grupos hidroxilas, e troca-iônica com grupos amino protonados. A natureza da reação depende de uma série de parâmetros relacionados ao sorvente (carga iônica), à solução (pH) e à química do íon metálico (carga iônica, habilidade de ser hidrolizado e de formar espécies polinucleares) [24].

Na sorção a interação relacionada às ligações envolvidas entre o sorbato e o sorvente caracteriza o tipo de processo ocorrido. Uma molécula ou átomo em contato com uma superfície pode combinar-se através da formação de uma ligação química, que é denominado de sorção química ou quimissorção. Alternativamente, pode ocorrer o que é chamado de sorção física ou fisissorção, condição na qual a molécula sorvente pode combinar-se com a superfície em um processo físico, não ocorrendo a formação e nem o rompimento de ligações químicas, simulando uma simples condensação, através de interações intermoleculares como as de van der Waals [103].

Muitos modelos termodinâmicos e cinéticos são utilizados na literatura, todos tentando descrever quantitativamente o comportamento destes sistemas durante o processo de sorção. Cada modelo termodinâmico de sorção tem suas limitações e é descrito de acordo com certas condições iniciais baseadas em dados experimentais específicos e suposições teóricas [104].

A sorção na interface sólido/líquido pode ser vista sob dois aspectos físicos que envolvem tanto sorção em monocamada como em multicamadas. Na primeira, a sorção

é essencialmente confinada a uma monocamada próxima à superfície, sendo que as interações sólido/solvente, no entanto, não são suficientemente fortes para que permitam a formação de uma segunda camada [105,106]. Na segunda, uma camada multimolecular é formada na região interfacial, onde existe um menor potencial interativo com a superfície. Entretanto, em se tratando de dados experimentais, o modelo de monocamada é melhor desenvolvido e mais aplicável, no qual se toma como base os modelos usados na sorção de gases, introduzindo-se parâmetros específicos do sistema em solução, aproximando-o de um sistema ideal, que seja concordante com os dados experimentais [107].

Num equilíbrio, o processo de sorção na interface sólido/líquido, pode ser quantitativamente interpretado através do número de mols sorvidos, N_f , na superfície do material, o qual pode ser calculado por meio da equação 4.

$$N_f = (N_a - N_s) / m \quad \text{Equação 4}$$

sendo N_f o número de mols do sorbato sorvido por grama da matriz polimérica utilizada; N_a o número de mols inicial dos íons metálicos em estudo na solução titulante; N_s o número de mols final dos íons em equilíbrio no sobrenadante e m a massa, em grama, do biopolímero utilizado [77,108].

Um modelo aplicável a este sistema de sorção é o modelo de Langmuir [109], que admite as seguintes suposições: a superfície do sorvente possui sítios energéticos idênticos e energeticamente equivalentes. O sorvente é estruturalmente homogêneo, pois cada molécula do sorbato ocupa um único sítio, conseqüentemente, prevê a formação de uma monocamada de cobertura de sorbato na superfície do sorvente. O sorvente tem uma capacidade finita para o sorbato e no equilíbrio, o ponto de saturação é alcançado quando nenhuma futura sorção possa ocorrer [85]. A equação 5 é a forma original do modelo de Langmuir [109], que fornece os valores da capacidade máxima de sorção, N^s , obtido após a construção de uma isoterma, a partir da concentração do

sobrenadante, C_s , e do número de mols fixos, N_f , sendo b uma constante que engloba a constante de equilíbrio do processo sólido-líquido.

$$N_f = \frac{N^s b C_s}{1 + b C_s} \quad \text{Equação 5}$$

A partir da equação 5 pode-se, por artifícios matemáticos, deduzir a equação 6, que representa o comportamento da isoterma de sorção, quando ocorre a formação da monocamada, preconizada por Langmuir.

$$\frac{C_s}{N_f} = \frac{1}{N^s b} + \frac{C_s}{N^s} \quad \text{Equação 6}$$

A equação 6 é a forma linearizada da equação de Langmuir e os parâmetros ajustáveis, capacidade máxima de sorção, N^s , e constante de equilíbrio, b , podem ser obtidos graficamente, quando se constrói o gráfico C_s/N_f versus C_s , sendo que $1/N^s b$ é o coeficiente linear e $1/N^s$ é o coeficiente angular da isoterma.

A partir da equação linearizada de Langmuir podem-se relacionar os parâmetros obtidos por isoterma com os parâmetros termoquímicos obtidos através da titulação calorimétrica. Para tanto, dividem-se os membros da equação 6 por $\Delta_{int}H$, que é a variação de entalpia de interação, e considera-se que a fração em mol seja representada por $X=N_f/N^s$ e a concentração do sobrenadante seja $C_s = N^s / V$, obtendo-se então, a equação 7:

$$\frac{N^s/V}{N_f \Delta_{int} H} = \frac{1}{N^s b \Delta_{int} H} + \frac{N^s/V}{N^s \Delta_{int} H} \quad \text{Equação 7}$$

Rearranjando, tem-se a equação 8:

$$\frac{N^s}{N_f V \Delta_{\text{int}} H} = \frac{N^s}{N^s V \Delta_{\text{int}} H} + \frac{1}{N^s b \Delta_{\text{int}} H} \quad \text{Equação 8}$$

Entretanto, como a fração em mol $X=N_f/N^s$ pode ser reescrita sob a forma $X=N_f/N^s V$, portanto, através da equação anterior obtém-se a equação 9:

$$\frac{X}{V \Delta_{\text{int}} H} = \frac{X}{\Delta_{\text{int}} H} + \frac{1}{N^s b \Delta_{\text{int}} H} \quad \text{Equação 9}$$

Como o termo $V\Delta_{\text{int}}H$ corresponde a ΔH , denominado entalpia do processo reacional, tem-se que a equação modificada de Langmuir para a determinação da entalpia resultante é dada pela equação 10:

$$\frac{X}{\Delta H} = \frac{X}{\Delta_{\text{int}} H} + \frac{1}{N^s b \Delta_{\text{int}} H} \quad \text{Equação 10}$$

Esta é a forma linearizada da Equação Modificada de Langmuir para estudos calorimétricos [110].

1.10- **Calorimetria:** *Titulação Calorimétrica*

Investigações termodinâmicas do processo de interação metal/biopolímero em solução aquosa, ainda são bastante escassas e pouco citadas devido à complexidade dos sistemas. Entretanto, as técnicas calorimétricas têm contribuído muito para o entendimento do fenômeno de sorção na interface sólido/líquido [61,89,111]. Estudos calorimétricos têm contribuído significativamente para o entendimento dos mecanismos que regulam e controlam processos químicos e biológicos e é, portanto, de interesse potencial para todos os tipos de análises. Avanços no desenvolvimento de instrumentação calorimétrica altamente sensível facilitam as determinações de variações de energia (via efeitos de calor) de reações que envolvem nanomol de reagentes, o que permite o uso em aplicação de técnicas calorimétricas, no estudo de sistemas químicos complexos devido à detecção de pequenas quantidades de energia. Essa nova geração de calorímetros torna possível a obtenção de parâmetros termodinâmicos e cinéticos envolvidos nesses sistemas [112].

Estudos calorimétricos são extremamente versáteis e sua possibilidade de aplicação é extremamente ampla [62]. Sistemas complexos como, estudos de sistemas em estado sólido na oxidação do ácido ascórbico [32], reações em solução, cultura de células [84], estudo de estabilidade de compostos farmacêuticos [29], interações em sistemas sólido/vapor e sólido/líquido [70], interações de polímeros, lipídios, ácidos nucleicos e proteínas e interações de fármacos [29], são alguns dos exemplos de sistemas estudados com êxito por calorimetria isotérmica.

A titulação calorimétrica isotérmica é uma das mais poderosas ferramentas utilizadas no estudo de processos químicos, que utiliza como fundamento a medida direta do fluxo de calor envolvido em uma reação. Considerando que qualquer processo reacional envolve sempre quebra e formação de interações intermoleculares, e que associado a estes fenômenos existe um fluxo de calor, logo esta técnica atua como detector universal de reações químicas [113].

Apesar da abrangência desta técnica, seu uso para a obtenção de parâmetros termodinâmicos de reações que ocorrem na interface sólido/líquido ainda é bastante restrito, principalmente no Brasil e representa um desafio, particularmente quando o entendimento dos fenômenos que ocorrem no estado sólido é ainda muito modesto. Na verdade, as reações que ocorrem nas interfaces envolvem processos físicos e químicos simultâneos [31,114].

Neste sentido, um foco de destaque deste trabalho é o estudo calorimétrico das interações que ocorrem no fenômeno de sorção, na interface sólido/líquido, de íons metálicos nos derivados de quitosana, obtidos através de reações com cloretos orgânicos e aminas primárias.

Dessa forma, o polissacarídeo quitosana é explorado visando à modificação química da sua superfície em várias etapas, para que seja possível através do composto clorado, efetivar as reações para incluir aminas na superfície molecular, que possam ter funções químicas eficientes para a remoção de metais em solução aquosa, simulando os efluentes industriais, visando uma futura aplicação dos vários materiais sintetizados.

2 - OBJETIVOS

- Modificar a quitosana com cloreto cianúrico e dicloreto de isoftaloila como intermediários, para que um dos grupos livres dê continuidade de reação com as aminas etilenodiamina e dietilenotriamina;
- Caracterizar os sólidos obtidos por análise elementar, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de carbono 13, difratometria de raios X, análises térmicas e microscopia eletrônica de varredura;
- Explorar as propriedades quelantes dos derivados obtidos a fim de determinar a capacidade de sorção de cátions metálicos a partir de soluções aquosas através do método da batelada e comparar com o biopolímero original;
- Determinar as grandezas termodinâmicas (ΔH , ΔG , K e ΔS) das interações cátion-centro básico das moléculas imobilizadas através da técnica de titulação calorimétrica.

3 - METODOLOGIA

3.1 – Solventes e Reagentes

O pó de quitosana, extraída de carapaças de caranguejos, foi obtido da empresa Primex Ingredients A. S. (Islândia), com grau de desacetilação de 78 %, determinado neste trabalho, por espectroscopia na região do infravermelho [61]. Os demais reagentes e solventes utilizados nas sínteses dos derivados da quitosana, como cloreto cianúrico (Acrós Organics), dicloreto de isoftaloíla (Aldrich), etilenodiamina (Vetec), dietilenotriamina (Aldrich), tolueno (Synth) e álcool etílico (Synth) são todos de grau analítico, assim como os reagentes utilizados nos estudos de pH e sorção (Sigma-Aldrich) como biftalato de potássio, cloreto de potássio, hidróxido de sódio, fosfato de sódio dibásico, ácido clorídrico (Synth), nitratos (Vetec) de cobre, zinco, chumbo, cobalto, níquel e cádmio.

3.2 – Sínteses

3.2.1 - *Modificação de quitosana (Q) com cloreto cianúrico (C)*

Cerca de 20,0 g de quitosana em pó foram transferidas para um balão de três bocas contendo 200 cm³ de tolueno seco, sob agitação magnética. Foram adicionados

ao meio reacional 27,60 g (0,150 mol) de cloreto cianúrico. A mistura permaneceu sob refluxo em atmosfera de nitrogênio durante 24 h. O sólido obtido desta reação (QC) foi filtrado em funil de placa porosa e lavado com álcool etílico. Em seguida, o produto foi seco em linha de vácuo por 12 h, à temperatura ambiente.

3.2.1.1 - *Reação com aminas*

Nessa etapa, 10,0 g de QC foram suspensas em 100 cm³ de tolueno seco e a esta suspensão foram adicionados 10,0 cm³ (0,150 mol) de etilenodiamina ou 17,0 cm³ (0,150 mol) de dietilenotriamina e mantido sob refluxo em atmosfera de nitrogênio por 24 h. Os sólidos obtidos (QCE e QCD) foram filtrados em funil de placa porosa e lavados com álcool etílico, sendo secos posteriormente em linha de vácuo por 12 h, à temperatura ambiente.

O cloreto cianúrico (C) é um heterocíclico aromático pertencente à classe de substâncias denominadas triazinas [115]. O cloreto cianúrico possui um halogênio altamente reativo, o que favorece a sua ampla utilização como agente intermediário em várias sínteses orgânicas, podendo reagir com superfícies carbônicas e com uma variedade de substâncias, incluindo compostos contendo grupos amino e hidroxila [116]. Pesquisas revelam que o cloreto cianúrico e seus derivados têm sido utilizados em diversas áreas como a indústria farmacêutica, na síntese de muitas drogas potenciais e na indústria têxtil [115,117].

Uma proposta das reações de modificação da quitosana com cloreto cianúrico seguida da reação com aminas são esquematizadas na figura 12.

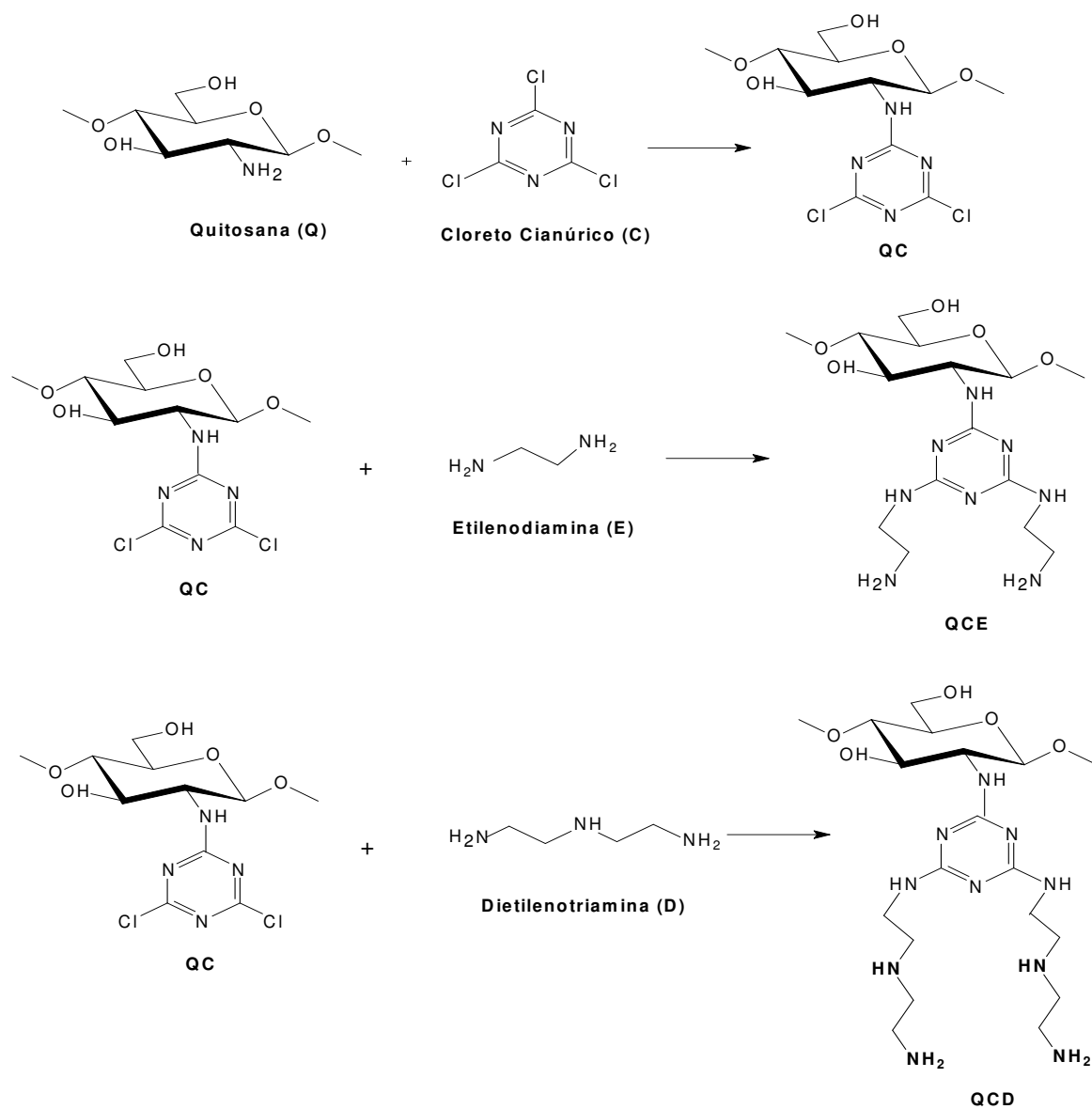


Figura 12: Reação de cloreto cianúrico com quitosana, seguido da imobilização de etilenodiamina ou dietilenotriamina.

3.2.2 - *Modificação de quitosana com dicloreto de isoftaloíla (I)*

Cerca de 20 g de quitosana em pó foram transferidas para um balão de três bocas contendo 200 cm³ de tolueno seco, sob agitação magnética. Foram adicionados ao meio reacional 30,40 g (0,150 mol) de dicloreto de isoftaloíla. A mistura permaneceu sob refluxo em atmosfera de nitrogênio durante 48 h. O sólido obtido desta reação (QI) foi filtrado em funil de placa porosa e lavado com álcool etílico e foi seco em linha de vácuo por 12 h, à temperatura ambiente.

3.2.2.1 - *Reação com aminas*

Nessa etapa, 10,0 g de QI foram suspensas em 100 cm³ de tolueno seco e a esta suspensão foram adicionados 10,0 cm³ (0,150 mol) de etilenodiamina ou 17,0 cm³ (0,150 mol) de dietilenotriamina e mantido sob refluxo em atmosfera de nitrogênio por 48 h. Os sólidos obtidos (QIE e QID) foram filtrados em funil de placa porosa e lavado com álcool etílico, sendo secos posteriormente em linha de vácuo por 12 h, à temperatura ambiente.

O dicloreto de isoftaloíla (I) é um cloreto ácido bifuncional utilizado geralmente na produção de uma variedade de polímeros e fibras, a fim de obterem materiais com alta estabilidade térmica, resistência à chama, resistência química e flexibilidade [118,119].

As reações de modificação da quitosana com dicloreto de isoftaloíla seguida da reação com aminas são esquematizadas na figura 13.

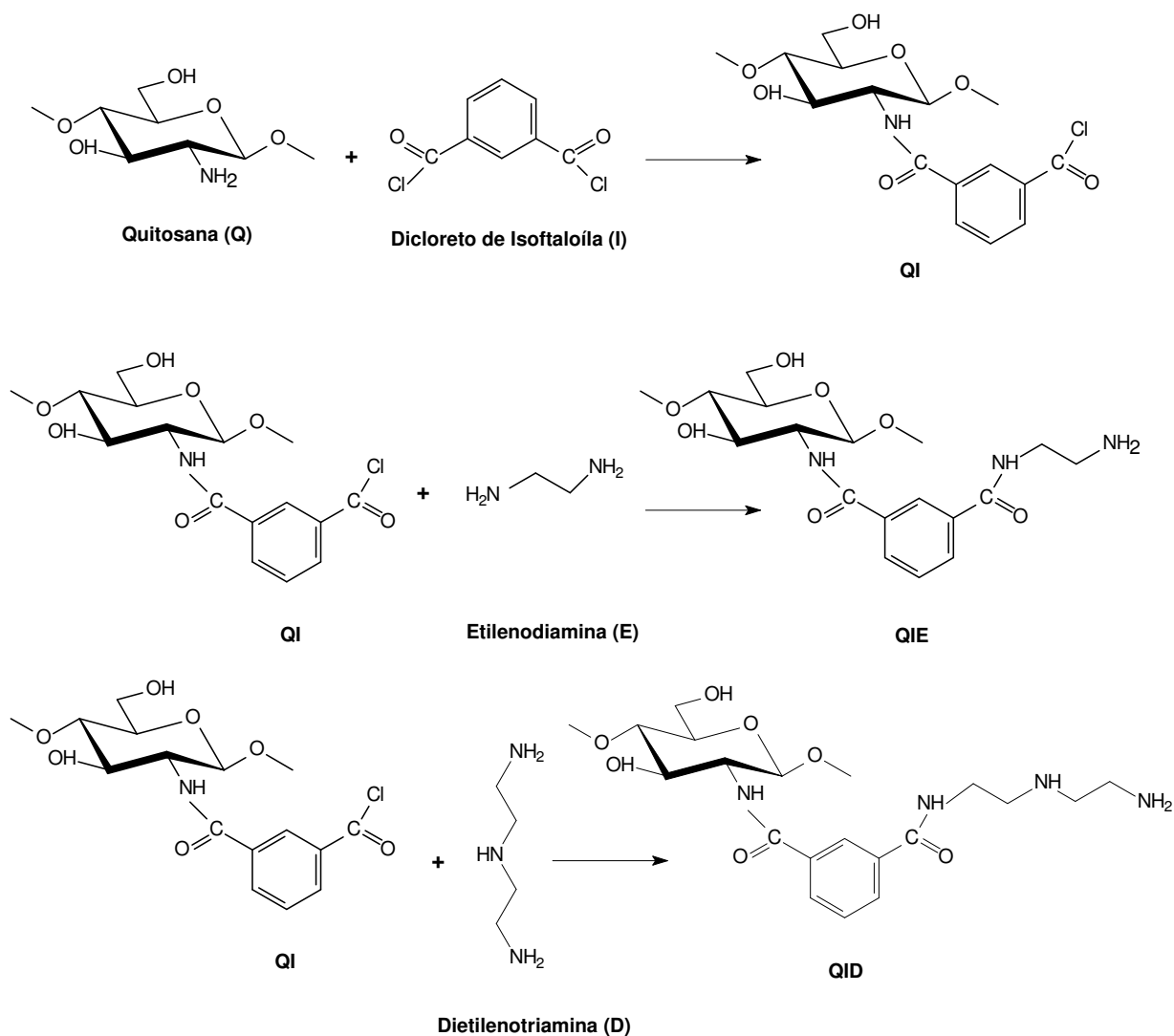


Figura 13: Reação de dicloreto de isoftaloíla com quitosana, seguido da imobilização de etilenodiamina ou dietilenotriamina.

Um resumo geral das reações de modificação da quitosana com os cloretos orgânicos e posterior reação com as aminas é apresentado na figura 14. No esquema são apresentadas ainda, as siglas dos respectivos produtos obtidos após cada etapa de modificação.

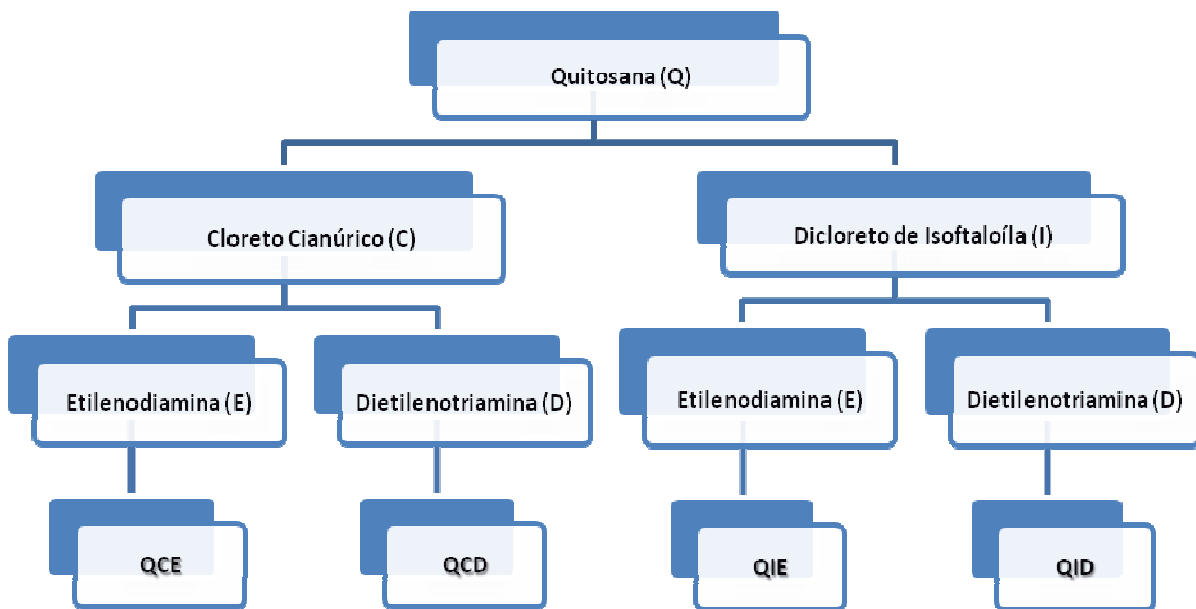


Figura 14: Resumo das reações de modificação da quitosana com cloretos orgânicos e aminas.

3.3 – Caracterização dos materiais

Técnicas Instrumentais

As análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizadas em um instrumento de Perkin Elmer modelo PE 2400. A análise elementar de cloro foi realizada pela Central Analítica da Universidade de São Paulo em um instrumento de Perkin Elmer modelo PE 2400.

Os espectros de ressonância magnética de ^{13}C foram obtidos no espectrômetro AC400/P Bruker com ângulo mágico, operando em CP/MAS em 75,47 MHz, com tempo de relaxação de 5 s e tempo de contato de 1 ms.

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos usando pastilhas de KBr com 1 % de amostra, tendo resolução de 4 cm^{-1} , com 32 acumulações, em um espectrômetro Bomem-Hartmann & Braun modelo MB, com transformada de Fourier.

As curvas termogravimétricas foram obtidas através do aparelho DuPont, modelo 9900, com vazão de aquecimento de $0,17\text{ K s}^{-1}$, em atmosfera de argônio, da temperatura ambiente a 1273 K.

As curvas calorimétricas de DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura) foram registradas no aparelho DSC 910 DuPont. As condições experimentais foram as seguintes: (a) vazão de argônio ($1,33\text{ cm}^3\text{ s}^{-1}$), (b) rampa de aquecimento de $0,17\text{ K s}^{-1}$ e (c) faixa de aquecimento de 298 a 573 K.

Os difratogramas de raios X foram obtidos com fonte de $\text{Cu-K}\alpha$ (0,154 nm), no intervalo de $2\theta = 3\text{--}50^\circ$, num difratômetro Shimadzu modelo XRD 7000.

A microscopia eletrônica foi realizada por detecção de elétrons secundários no microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM 6360LV operando a 20 kV. As amostras foram presas no porta-amostra com fita de carbono e metalizadas com uma fina camada de ouro.

A espectroscopia de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP) foi utilizada para a determinação do conteúdo metálico presente nos sobrenadantes das amostras dos ensaios de sorção, com o aparelho de ICP-OES da Perkin-Elmer 3000 DV.

As medidas calorimétricas foram obtidas em um microcalorímetro isotérmico de condução de calor, modelo LKB 2277, TAM (Thermal Activity Monitor), utilizando a técnica de titulação calorimétrica, cujas medidas foram realizadas a $298,15 \pm 0,20\text{ K}$.

3.4 – Estudos de sorção em batelada

Estudos de batelada usam o fato de que o fenômeno de sorção na interface sólido/líquido leva a mudança na concentração da solução. Isotermas de sorção são construídas a partir da medida da concentração do sorbato antes e depois da sorção, a uma temperatura fixa. Por isto, em geral, os dados de sorção, incluindo estudos de pH, cinéticos e de equilíbrio são realizados usando procedimento padrão, consistindo de um volume fixo de solução do sorbato com uma quantidade conhecida de sorvente em condições controladas de tempo de contato, taxa de agitação, temperatura e pH. Em tempos pré-determinados, a concentração residual do sorbato é determinada por técnicas diversas, dependendo do tipo de sorbato. A concentração do sorbato na solução pode ser estimada quantitativamente usando equações de regressão linear. A capacidade de sorção é então calculada e é geralmente expressa em mmol de metal por grama do sorvente. Em geral, os experimentos são conduzidos em triplicata ou duplicata sob condições idênticas e resultados reprodutíveis [61,106].

3.4.1 – Estudo de pH

Foram preparadas soluções aquosas de nitrato de cobre de concentração $7,0 \times 10^{-4}$ mol dm⁻³ na faixa de pH de 3 a 6 para estudar o comportamento da sorção de cobre na quitosana não modificada e seus derivados. Em frascos individuais de polietileno foram adicionados 50,0 cm³ das soluções aquosas de nitrato de cobre, os quais foram colocados em banho termostatizado a 298 ± 1 K. A cada frasco foram adicionados aproximadamente 50 mg de quitosana pura ou modificada, que foram agitados em um agitador orbital termostatizado por um período de 4 h. Posteriormente, foram retiradas

alíquotas das soluções sobrenadantes para analisar o teor metálico por espectroscopia de emissão atômica de plasma induzido (ICP-OES). Na figura 15 pode ser observada a incubadora utilizada para a realização dos experimentos de sorção.



Figura 15: Incubadora Shaker MA 420, utilizada nos experimentos de sorção.

3.4.2 – Isotermas de Tempo

Com o objetivo de verificar o tempo de contato necessário para que ocorra o equilíbrio na interface sólido/solução, foi realizada uma série de experimentos tendo massa constante dos materiais em estudo em função do tempo. Em frascos individuais de polietileno foram adicionados $25,0 \text{ cm}^3$ de uma solução de nitrato de cobre de

concentração $7,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, seguida da adição de 20 mg de quitosana não modificada e de seus derivados, separadamente, e levados a um agitador orbital termostatizado a $298 \pm 1 \text{ K}$. A cada período de 30 min, um frasco era retirado do agitador e analisado o teor metálico da solução sobrenadante por espectroscopia de emissão atômica de plasma induzido (ICP – OES). Este processo foi realizado até que o conteúdo metálico da solução permanecesse constante. O mesmo procedimento foi realizado para as soluções de nitrato de níquel, zinco, cobalto, chumbo e cádmio.

3.4.3 – *Isotermas de Concentração*

Para avaliar a sorção de íons metálicos em quitosana e seus derivados, foi utilizado o método de batelada. Neste sentido, foram adicionados em frascos individuais de polietileno, $25,0 \text{ cm}^3$ de solução aquosa dos íons metálicos (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+}), separadamente, em diferentes concentrações na faixa de $7,0 \times 10^{-4}$ a $7,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, obtidas a partir de uma solução estoque dos nitratos de cobre, níquel, zinco, cobalto, chumbo e cádmio $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$. A estes frascos foram adicionados cerca de 20 mg dos sorventes, os quais foram agitados por 4 h, determinado por isotermas de tempo, em um agitador mecânico termostatizado à temperatura de $298 \pm 1 \text{ K}$. A concentração dos cátions metálicos em equilíbrio com a fase sólida foi determinada pela análise da solução sobrenadante por espectroscopia de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).

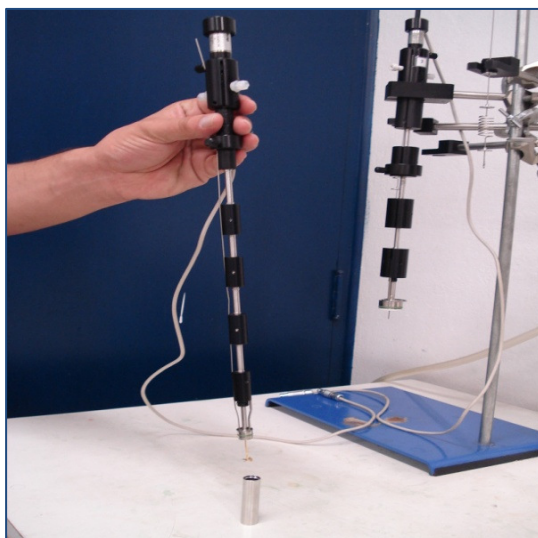
O número de mols de íon metálico sorvidos na matriz, N_f , foi calculado aplicando a equação 4, cujos dados foram empregados para se obterem as isotermas dos processos analisados [108].

Os dados experimentais foram ajustados ao modelo de sorção de Langmuir na sua forma linearizada (equação 6), a qual representa o comportamento da isoterma de

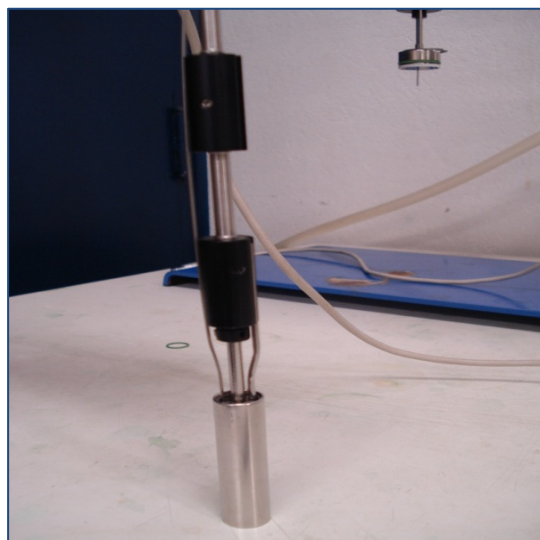
sorção na formação da monocamada [109]. A partir dos coeficientes angular ($1/N_s$) e linear ($1/N_sb$) do gráfico C_s/N_f versus C_s , obtêm-se os valores da capacidade máxima de sorção e da constante de equilíbrio na formação de uma monocamada para o processo sólido-líquido.

3.5 – Titulação Calorimétrica

O efeito térmico envolvendo as interações entre o cátion e o centro básico na interface sólido/líquido foi obtido por titulação calorimétrica no aparelho LKB 2277. Para cada medida, uma amostra de aproximadamente 20 mg de quitosana ou quitosana modificada foi suspensa em 2,0 cm³ de água, sob agitação a $298,15 \pm 0,20$ K. Uma solução de nitrato de cobre 0,050 mol dm⁻³, nitrato de níquel 0,10 mol dm⁻³, nitrato de chumbo 0,10 mol dm⁻³, nitrato de cádmio 0,10 mol dm⁻³ ou nitrato de cobalto 0,10 mol dm⁻³ foi adicionada, ao vaso calorimétrico através de uma seringa, em alíquotas sucessivas de 10×10^{-6} dm³, conectada a uma cânula de ouro, acoplada à torre de agitação. O calorímetro LKB 2277 e parte da instrumentação utilizada nos experimentos de titulação calorimétrica são apresentados na figura 16.



(1)



(2)



(3)

Figura 16: (1) torre de agitação e vaso calorimétrico, (2) vaso calorimétrico acoplado à torre e (3) calorímetro LKB 2277 utilizado para as titulações calorimétricas.

Cada efeito térmico resultante da adição da solução é medido e expresso num gráfico potência versus tempo, obtendo-se os efeitos térmicos total da titulação (Q_{tit}). Sob as mesmas condições experimentais, foi obtido o efeito térmico de diluição (Q_{dil})

do cátion na solução, na ausência de sorvente e o efeito térmico de hidratação (Q_{hid}) do sorvente, que no sistema em estudo é considerado nulo [120]. Finalmente, o efeito térmico resultante (Q_{res}) da interação do cátion com os materiais estudados foi obtido através da equação 11:

$$\sum Q_{res} = \sum Q_{tit} - \sum Q_{dil} - \sum Q_{hid} \quad \text{Equação 11}$$

A variação de entalpia associada à interação cátion/matriz pode ser determinada ajustando-se os dados da isoterma de sorção à equação modificada de Langmuir para calcular a entalpia integral envolvida na formação de uma monocamada por unidade de massa de sorvente, $\Delta_{mono}H$ [120].

$$\frac{\sum X}{\sum \Delta_{int} H} = \frac{1}{(K - 1)\Delta_{mono} H} + \frac{\sum X}{\Delta_{mono} H} \quad \text{Equação 12}$$

sendo $\sum X$ a soma da fração molar do íon metálico em solução depois da sorção e X a fração molar do íon metálico na solução, no equilíbrio do processo, após cada adição do titulante; $\Delta_{int}H$ (J/mol), a entalpia integral de sorção por grama de sorvente, obtida dividindo-se o efeito térmico resultante da sorção pelo número de mols do sorbato e K é a constante de proporcionalidade, que também inclui a constante de equilíbrio. A partir dos valores dos coeficientes angular e linear obtido da curva $\sum X / \sum \Delta_{int} H$ versus $\sum X$ é possível calcular o valor de $\Delta_{mono}H$. A entalpia de sorção ΔH pode ser calculada através da equação 13.

$$\Delta H = \frac{\Delta_{mono} H}{N^s}$$

Equação 13

A partir do valor de K , a energia livre de Gibbs pode ser calculada pela equação 14,

$$\Delta G = -RT \ln b$$

Equação 14

e assim, a entropia pode ser calculada através da equação 15.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Equação 15

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- Caracterização da quitosana pura e quimicamente modificada

4.1.1 – *Análise Elementar*

A análise elementar é uma técnica clássica que permite a determinação quantitativa de elementos de um composto. Geralmente é aplicada como um critério para se comparar, no caso os diferentes tipos de polímeros, principalmente no que tange ao conteúdo do número de sítios ativos totais existentes. Para tanto, foi realizada a análise elementar de carbono, nitrogênio, hidrogênio da quitosana não modificada e de seus derivados, cujos resultados são listados na tabela 5. Os valores de cada elemento são também expressos em termos de número de mols considerando 1,0 g do composto (mmol g^{-1}) e em termos da razão molar entre carbono e nitrogênio (C/N). Para os derivados QC, QCE, QCD, QI, QIE e QID, além da análise elementar de carbono e nitrogênio e hidrogênio, foi realizada também a análise elementar de cloro.

Os resultados apresentados demonstram que a introdução das aminas, etilenodiamina e dietilenotriamina, aos derivados de quitosana QC e QI, conduziu no aumento da quantidade de nitrogênio observado nos materiais QCE, QCD, QIE e QID, assim como, na diminuição da relação C/N nos mesmos materiais, quando comparados com a quitosana não modificada. Sugere-se, portanto, que o aumento dos sítios básicos de nitrogênio, nestes materiais, possa possibilitar o aumento na sorção de metais. Constata-se ainda que, os derivados de quitosana com posterior reação com dietilenotriamina não apresentaram diferença significativa em relação à quantidade de

nitrogênio ancorada na matriz polimérica destes, quando comparados com os derivados de quitosana com etilenodiamina, uma vez que os derivados aminados apresentaram valores muito próximos, em torno de 7,0 mmol g⁻¹.

Tabela 5: Porcentagens de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e cloro (Cl) para quitosana e seus derivados, relação C/N, quantidades de mols de nitrogênio e cloro e grau de substituição (GS) nos grupos amino da quitosana.

Amostra	C (%)	H (%)	N (%)	Cl (%)	C/N	N (mmol g ⁻¹)	Cl (mmol g ⁻¹)	GS
Q	40,43	7,06	7,69	-	5,29	5,47	-	-
QC	40,27	6,83	7,81	0,96	5,16	5,50	0,27	-
QCE	41,40	7,69	9,98	0,71	4,12	7,07	0,20	0,34
QCD	39,75	6,84	9,89	0,72	4,02	7,06	0,20	0,39
QI	39,86	6,83	7,27	2,04	5,48	5,19	0,58	-
QIE	40,07	6,61	9,29	1,44	4,31	6,64	0,41	0,33
QID	40,21	6,94	9,66	1,41	4,16	6,90	0,40	0,29

A relação C/N de todos os biopolímeros leva em consideração toda a cadeia polimérica da quitosana e não apenas o monômero, o que explica o fato dos derivados da quitosana com cloreto cianúrico não apresentarem relação C/N inferior aos demais derivados, como era esperado se fosse levado em conta apenas os monômeros dos biopolímeros.

Ainda na tabela 5 são apresentados os valores de GS, grau de substituição, correspondente ao teor de grupos -NH₂ da quitosana, que potencialmente pode agir como ligante que foram calculados a partir da equação 16, com base em modelo proposto anteriormente [121].

$$GS = \frac{(aC/N)_m - (C/N)_0}{n} \quad \text{Equação 16}$$

sendo $(C/N)_m$ a razão C/N da quitosana modificada, $(C/N)_0$ a razão C/N da quitosana não modificada, a e n os números de átomos de nitrogênio e carbono introduzidos após à modificação química, respectivamente. De acordo com os valores obtidos, o grau de substituição (GS) nos materiais modificados com etilenodiamina e dietilenotriamina apresentou a seguinte ordem $QCD > QCE > QIE > QID$. As reações de modificação da quitosana, propostas neste trabalho, ocorrem apenas na superfície do biopolímero, o que justifica o baixo grau de substituição obtido pelos derivados de quitosana. Apesar dos derivados de quitosana terem quantidade de nitrogênio quase que equivalentes, o derivado com cloreto cianúrico e posterior reação com dietilenotriamina exibiu grau de substituição superior aos demais derivados. Essa ordem se reflete nos estudos de sorção realizados.

4.1.2 – Espectroscopia na Região do Infravermelho

Devido à facilidade de acesso, a espectroscopia de absorção na região do infravermelho é uma das técnicas mais empregadas para a caracterização do biopolímero quitosana e seus derivados e tem por finalidade identificar as principais bandas vibracionais dos grupos funcionais ligados, além de ser também, uma das técnicas mais utilizadas para determinação do grau de desacetilação [31]. Os conjuntos de espectros da quitosana e de seus derivados QC, QCE, QCD, QI, QIE e QID, estão ilustrados nas figuras 17 e 18.

No espectro de absorção no infravermelho da quitosana geralmente são observadas duas bandas em torno de 2900 cm^{-1} . Estas bandas são frequentemente

utilizadas como referência para analisar os biopolímeros quitina e quitosana e são atribuídas aos estiramentos C–H, simétricos e assimétricos [122]. Nos espectros de absorção da quitosana não modificada (Q) e de seus derivados, estas bandas são observadas em torno de 2914 cm^{-1} .

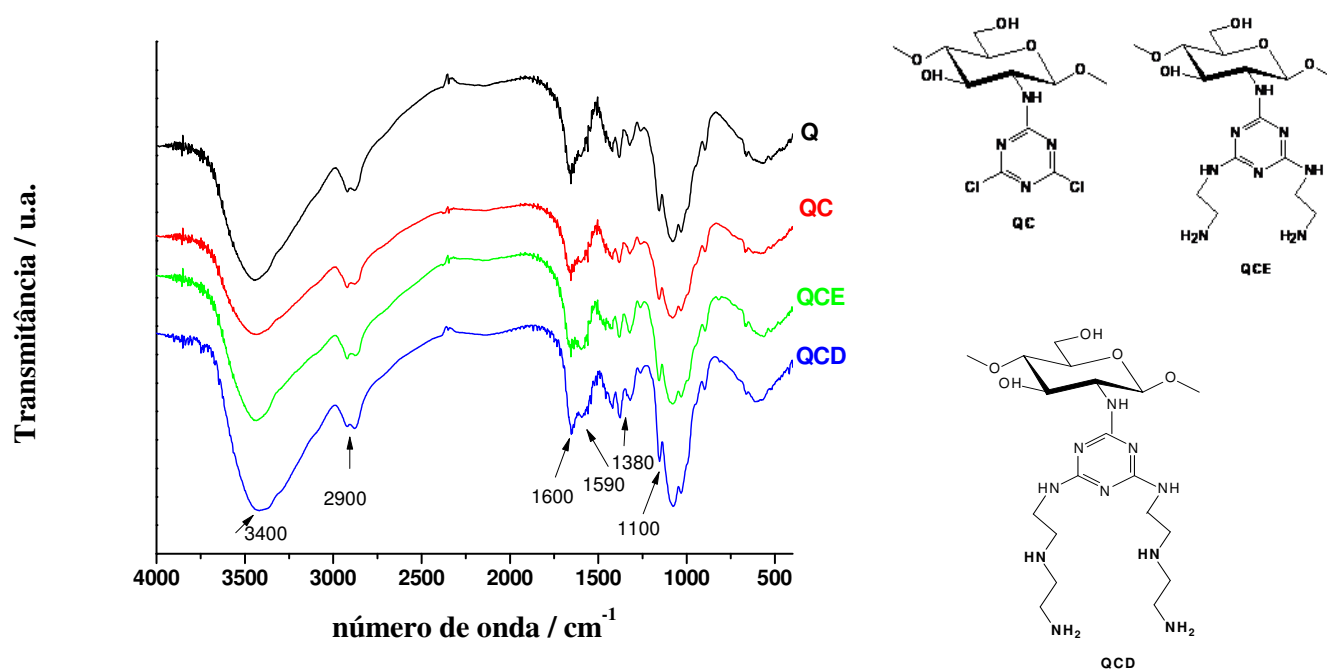


Figura 17: Espectros de absorção na região do infravermelho da quitosana pura Q e das formas quimicamente modificadas QC, QCE e QCD.

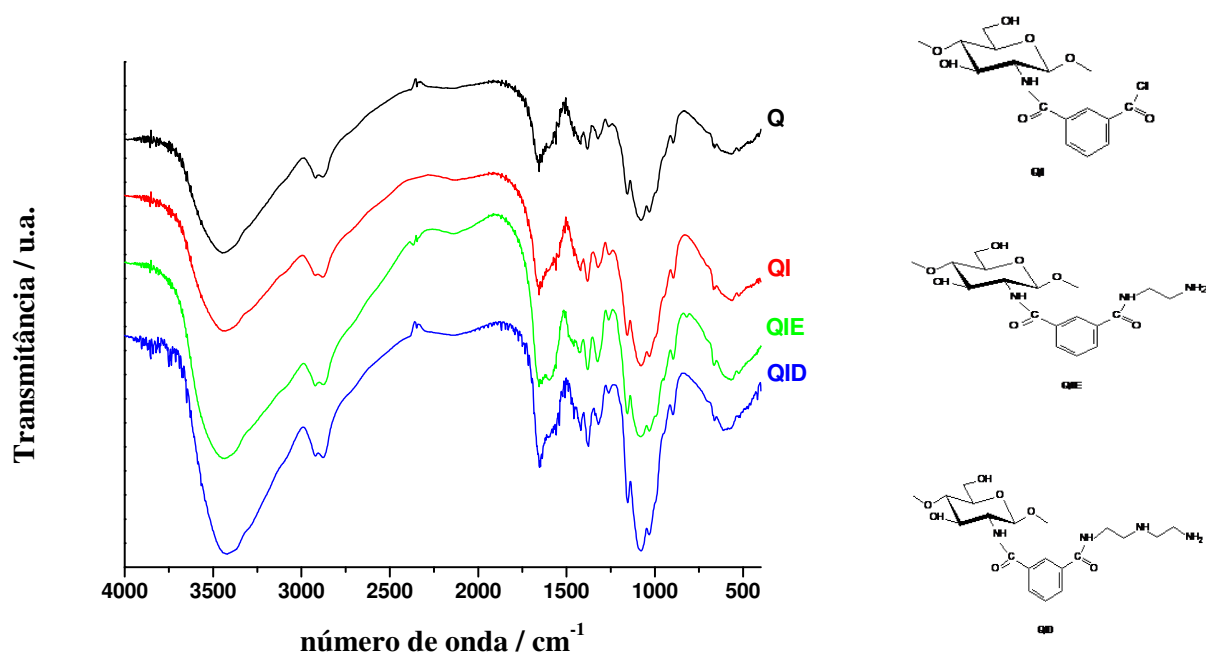


Figura 18: Espectros de absorção na região do infravermelho da quitosana pura Q e das formas quimicamente modificadas QI, QIE e QID.

A banda intensa e larga na região de 3400 cm⁻¹ é atribuída às vibrações de estiramento dos grupos O–H das hidroxilas da estrutura e envolve também os grupos N–H das unidades acetiladas do copolímero. As bandas entre 1600 a 1670 cm⁻¹ correspondem ao estiramento C=O da amida I, pois a quitosana não está totalmente desacetilada [122]. A banda em torno de 1590 cm⁻¹ em todos os espectros é atribuída à deformação do grupo NH₂.

As bandas entre 1200 e 1100 cm⁻¹ que também são encontradas nos espectros da celulose e quitina [31], são características desses biopolímeros e foram também observadas nos espectros ilustrados nas figuras 17 e 18. Outras absorções características do polissacarídeo são a banda intensa em 1051 cm⁻¹, atribuída ao estiramento C–O–C do anel glicopiranosídeo, a absorção em 1161 cm⁻¹, associada à

ligação beta glicosídica entre os carbonos 1 e 4, e em 1420 e 1380 cm^{-1} , atribuídas às deformações de CH_2 e CH_3 , respectivamente, como pode ser observado nas Figuras 17 e 18.

Os espectros dos biopolímeros QC, QCE, QCD, QI, QIE e QID apresentam pouca diferença com relação ao espectro da Q, exceto pelo deslocamento e alargamento da banda em torno de 1590 cm^{-1} correspondente à deformação N-H, característica da quitosana, indicando o envolvimento dos grupos amina nas reações de modificação. Para as quitosanas modificadas com posterior reação com a amina, QCE, QCD, QIE e QID as absorções características de vibração de NH_2 livre ocorrem entre 3500 – 3000 cm^{-1} , no entanto, trata-se da mesma região da vibração OH.

4.1.3 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono

13

Os espectros de ressonância magnética nuclear de carbono 13 no estado sólido para a quitosana não modificada e para as quitosanas modificadas com cloreto cianúrico e etilenodiamina ou dietilenotriamina e com dicloreto de isoftaloíla e etilenodiamina ou dietilenotriamina são apresentados nas figuras 19 e 20, respectivamente.

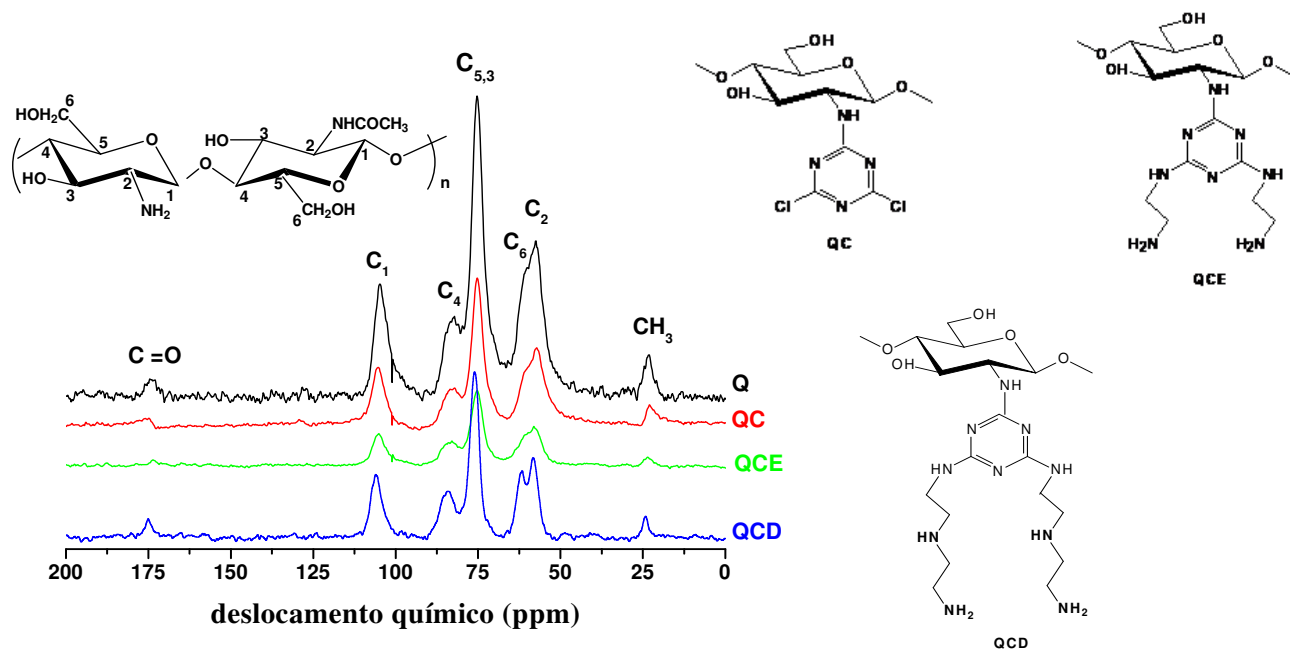


Figura 19: Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13 no estado sólido de Q, QC, QCE e QCD.

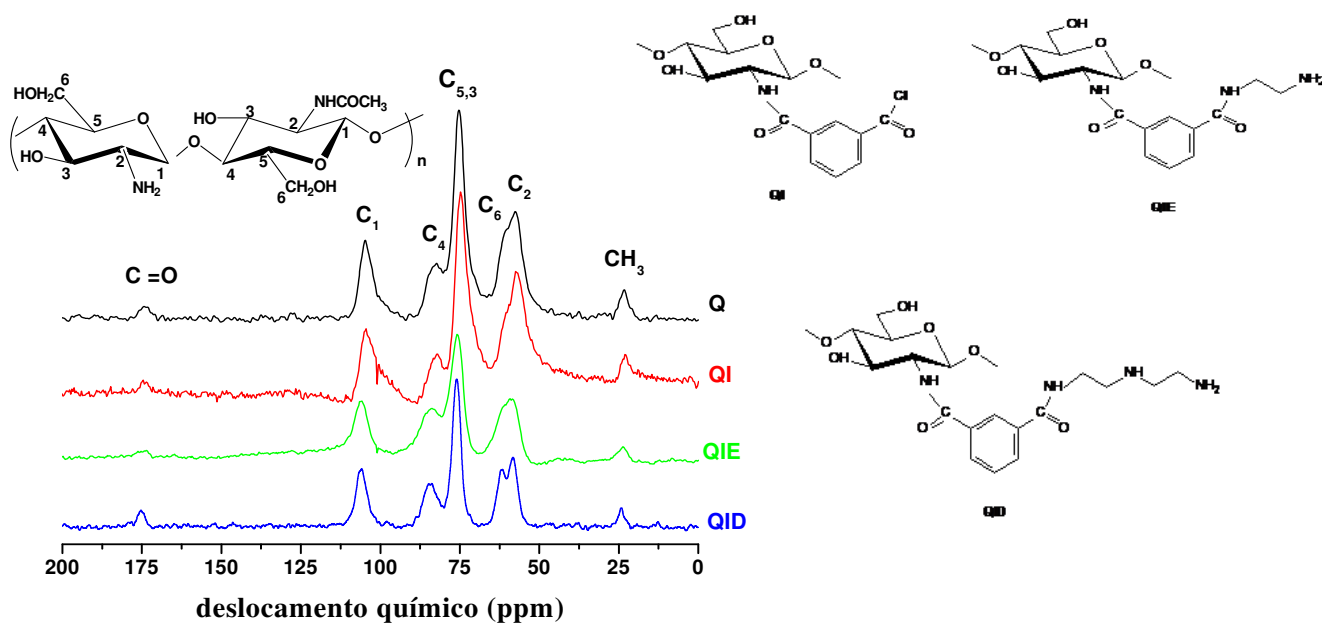


Figura 20: Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13 no estado sólido de Q, QI, QIE e QID.

A quitosana e seus derivados apresentam os deslocamentos característicos em 104, 57, 82 e 61 ppm, referentes aos carbonos C1, C2, C4, C6, respectivamente, e 75 ppm referente aos carbonos 3 e 5 e, ainda, os sinais em 23 e 174 ppm, associados respectivamente aos grupos metila e carbonila, remanescentes da quitina, como é esperado, devido à desacetilação incompleta [123]. Os espectros dos derivados de quitosana não apresentaram diferença significativa em relação àquela da quitosana não modificada, uma vez que as modificações ocorrem apenas na superfície do biopolímero e ao baixo grau de substituição. Outro aspecto a ser considerado é que devido a baixa substituição, os sinais referentes às modificações apresentam-se abaixo do nível de detecção da técnica utilizada. O sinal correspondente à ligação C-N do anel aromático do cloreto cianúrico deveria ser observada em torno de 175 ppm, mas este sinal está sobreposto pelo sinal da carbonila remanescente da quitina.

Os espectros dos materiais QCD e QID apresentaram um sinal bem definido em C₄ e a separação dos carbonos C6 e C2, indicando uma modificação do ambiente químico devido à introdução de novos grupos funcionais ao C-2 da cadeia polimérica da quitosana, comprovando assim que as reações de modificação ocorrem preferencialmente nos grupos amino, mais reativos que os grupos hidroxila, como proposto no item 3.2.

4.1.4 – Difração de Raios X

A disponibilidade dos grupos amino é controlada pela cristalinidade do polímero. As quitosanas comerciais, geralmente, são polímeros semicristalinos e o grau de cristalinidade é uma função do grau de desacetilação, sendo esse um fator importante na eficiência dos processos de sorção [30,64]. A cristalinidade controla a hidratação do polímero, que por sua vez, determina a acessibilidade aos sítios internos.

As medidas de difração de raios X foram empregadas com a finalidade de verificar o grau de cristalinidade dos materiais provenientes das reações. Para a quitosana não modificada e para as quitosanas modificadas com cloreto cianúrico e etilenodiamina ou dietilenotriamina e com dicloreto de isoftaloíla e etilenodiamina ou dietilenotriamina são apresentados nas figuras 21 e 22, respectivamente.

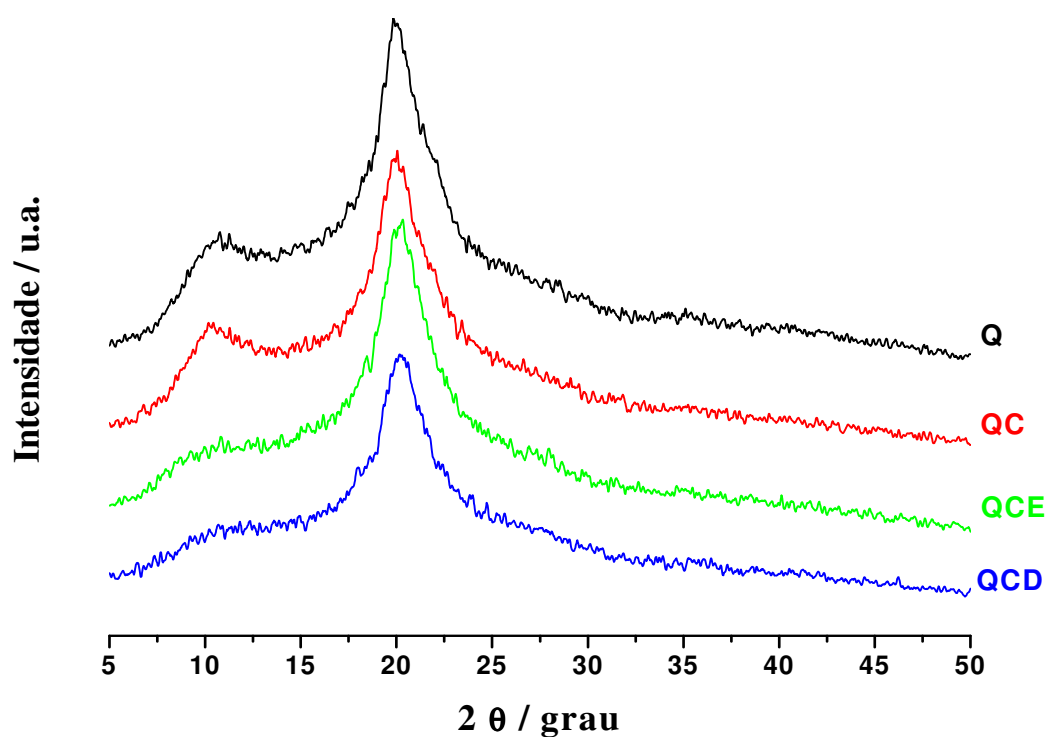


Figura 21: Difratoograma de raios X de Q, QC, QCE e QCD.

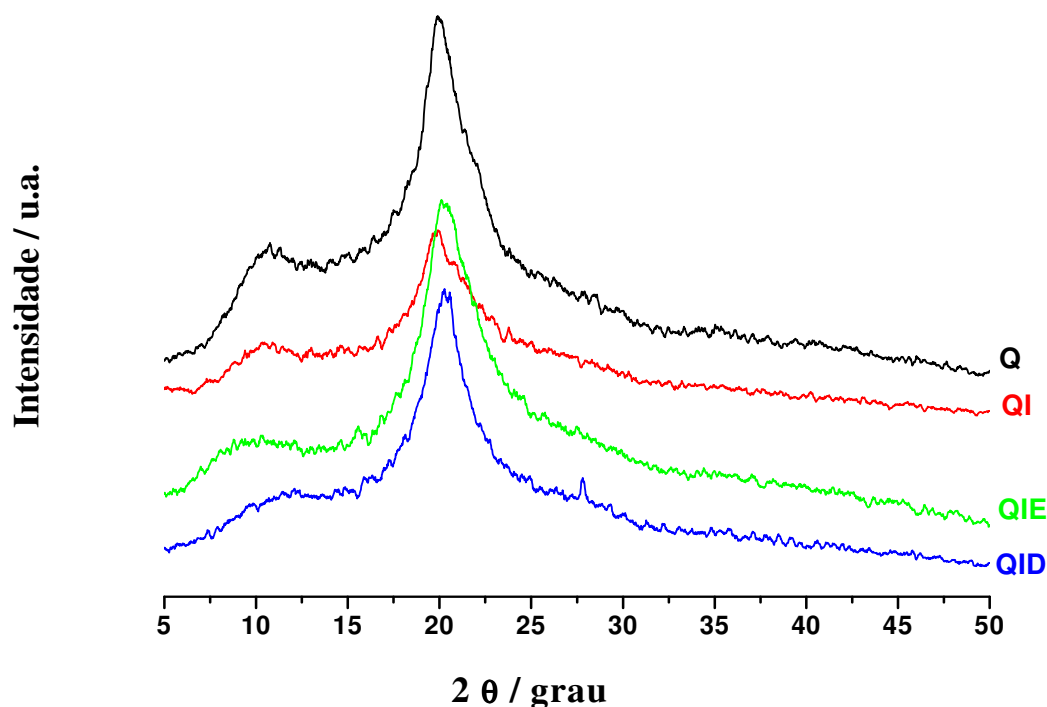


Figura 22: Difratoograma de raios X de Q, QI, QIE e QID.

A quitosana apresenta um padrão de difração pouco cristalino, como pode ser observado nos difratogramas das figuras 21 e 22, com dois picos largos característicos, em 2θ em torno de 10 e 20° que correspondem às regiões não-cristalinas e cristalinas [30], respectivamente.

Os índices de cristalinidade ou graus de ordenamento de polímeros podem ser determinados a partir de análises de difração de raios X [61] e metodologias específicas têm sido desenvolvidas para serem aplicadas à celulose, quitina e quitosana [64]. Neste trabalho, foi aplicada a metodologia apropriada à determinação dos índices de cristalinidade da quitosana e das quitosanas quimicamente modificadas [124] que foram calculados através da expressão 17.

$$\% I_{CR} = \frac{I_C - I_A}{I_C} \cdot 100 \quad \text{Equação 17}$$

sendo $\% I_{CR}$ o índice de cristalinidade; I_C e I_A as intensidades difratadas relativas às regiões cristalinas ($2\theta \cong 20^\circ$) e não-cristalinas ($2\theta \cong 10^\circ$), respectivamente.

Os valores dos índices de cristalinidade calculados para quitosana e seus derivados, bem como as intensidades dos picos próximos aos ângulos de $2\theta = 10$ e 20° estão apresentados na tabela 6.

Tabela 6: Valores das intensidades relativas às regiões cristalinas (I_C) e amorfas (I_A) e do índice de cristalinidade ($\%I_{CR}$) da quitosana e de seus derivados.

Amostra	I_A	I_C	$\%I_{CR}$
Q	150	415	64
QC	190	390	51
QCE	197	451	58
QCD	135	323	58
QI	117	249	53
QIE	153	322	52
QID	135	315	60

Os valores de $\%I_{CR}$ da tabela 6 demonstram que há uma pequena diminuição no grau de cristalinidade das quitosanas modificadas com relação à quitosana não modificada. A diminuição da cristalinidade nos derivados da quitosana pode ser consequência das deformações e/ou rompimentos das ligações de hidrogênio intermoleculares da estrutura da quitosana devido à introdução de novos grupos funcionais na cadeia polimérica do biopolímero[41,125].

4.1.5 – Termogravimetria e DSC

Os métodos térmicos de análise como a termogravimetria-TG e DSC são bastante utilizados como uma poderosa técnica para monitorar mudanças físicas e químicas em polímeros de origem natural ou sintética. Esta técnica produz curvas que são únicas para uma composição particular da matéria e algumas mudanças na composição e estrutura química. As curvas termogravimétricas, geralmente são obtidas com a finalidade de avaliar a perda de massa do biopolímero, bem como dos grupos orgânicos ligados através das reações de modificação, a partir do processo de aquecimento.

Estas análises fornecem informações sobre a estabilidade térmica dos materiais modificados. Baseando-se nos estudos da variação da massa de uma amostra enquanto é submetida à variação de temperatura, a termogravimetria é o resultado de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo [126].

A Termogravimetria Derivada-DTG conduz à variação de massa em relação ao tempo ou temperatura da curva TG. Esta técnica é capaz de auxiliar na visualização e esclarecimentos dos eventos que ocorrem na curva TG. A área dos picos da curva DTG é proporcional ao total de massa perdida pela amostra, além de possibilitar a determinação da temperatura máxima de cada evento e as temperaturas iniciais e finais do processo.

Como em qualquer técnica experimental, na termogravimetria existem fatores que afetam os resultados. A TG provavelmente tem um número grande de variáveis devido à natureza dinâmica da variação da temperatura na amostra. Basicamente, os fatores que podem influenciar na curva de variação da massa da amostra são classificados em duas categorias: os fatores relacionados ao equipamento e às características da amostra [126].

As curvas TG e DTG da quitosana não modificada e de seus derivados com cloreto cianúrico são mostradas nas figuras 23 e 24, respectivamente. O perfil das curvas TG mostra que o processo de decomposição térmica dos materiais envolve mais de um evento, sendo confirmado através das curvas de DTG que apresentam dois picos distintos para a quitosana não modificada e dois ou três para as quitosanas modificadas. Para a quitosana não modificada, o primeiro estágio de perda de massa, compreende as temperaturas de 305 a 405 K, com pico máximo em 334 K e perda de massa de 8 %, e é atribuída a perda de água ligada por ligações de hidrogênio e/ou sorvidas fisicamente na superfície da quitosana. O segundo estágio compreende as temperaturas de 445 a 764 K, com pico máximo em 565 K e perda de 51 % de massa e corresponde à degradação associada com a decomposição das unidades da cadeia polimérica da quitosana [127,128,129].

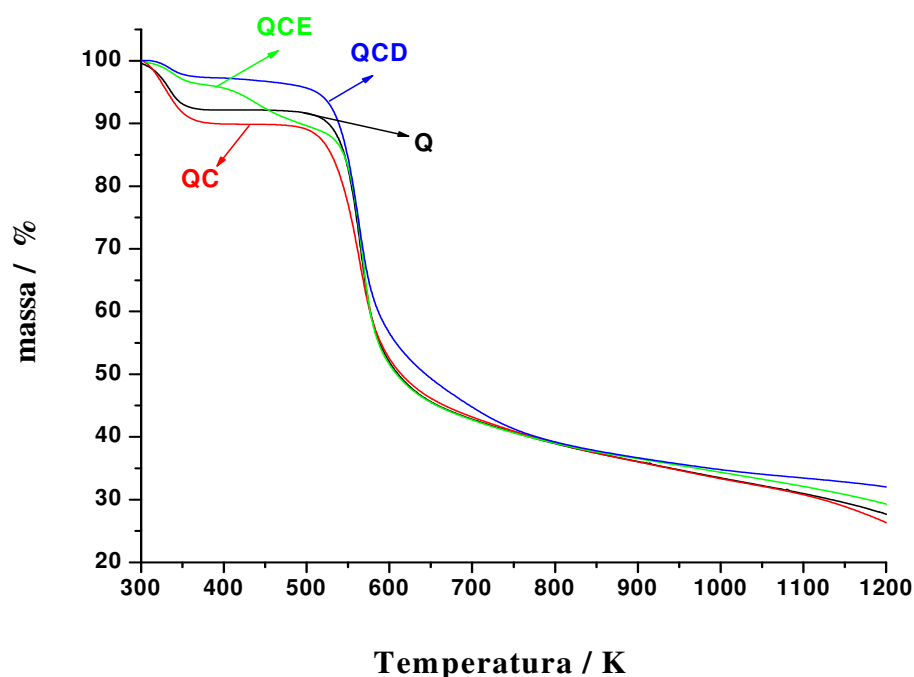


Figura 23: Curvas TG para os biopolímeros Q, QC, QCE e QCD.

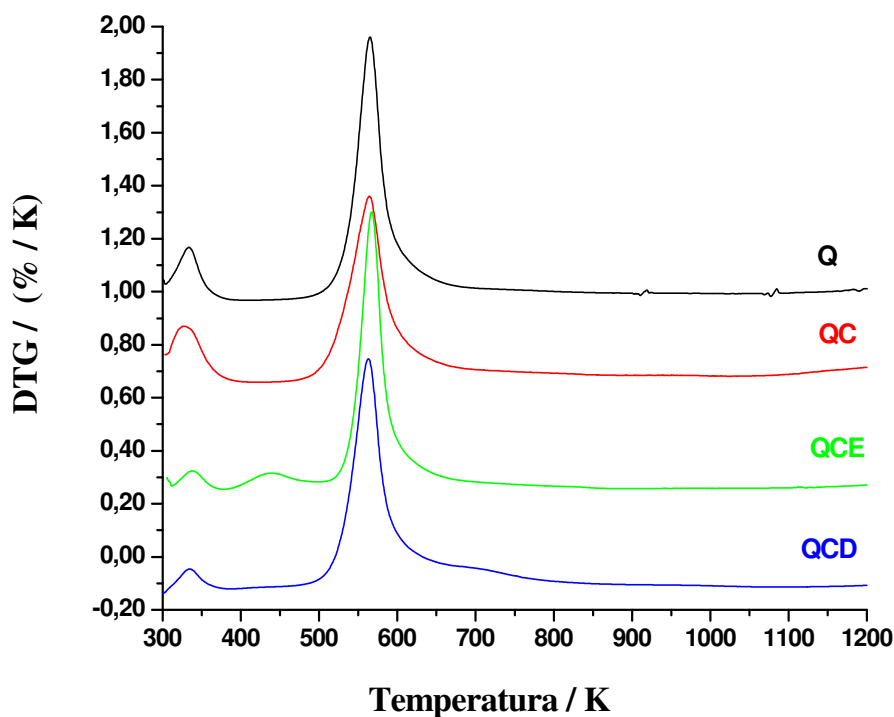


Figura 24: Curvas DTG para os biopolímeros Q, QC, QCE e QCD.

Nas curvas TG e DTG se observam que os derivados da quitosana, QC, QCE e QCD, têm degradação térmica semelhante ou superior à quitosana (Q). Os materiais QC e QCD apresentam dois estágios de perda de massa como pode ser observado nas figuras 23 e 24. O primeiro relativo à perda de água, entre 303 e 398 K para QC, com perda de massa em torno de 10 %, com pico máximo em 328 K e entre 300 e 373 K para QCD, com pico máximo em 336 K e perda de massa de 3 %. O segundo estágio, que pode ser atribuído à degradação térmica, vaporização e eliminação de produtos voláteis [130,131], ocorre entre 460 e 760 K para QC, com perda de massa de 54 % e 429 e 842 K para QCD com perda de massa de 60 %. O pico máximo foi de 565 K para dois materiais e iguais ao da quitosana não modificada. O derivado QCE apresentou três estágios de perda de massa, o primeiro entre 313 e 376 K, também referente à perda de água, com pico máximo em 337 K e perda de massa de 4 %. O segundo na

faixa de 376 a 484 K com perda de massa em torno de 7 % que pode estar associado aos grupos orgânicos ligados. O terceiro estágio, entre 504 e 787 K, com pico máximo em 567 K, corresponde a degradação térmica do material e apresentou perda de massa de 49 %.

As temperaturas máximas, para cada estágio de degradação, obtidas através das curvas de DTG da quitosana e de todos os seus derivados estão listadas na tabela 7.

Tabela 7: Dados de intervalos de temperatura (ΔT), perda de massa (P_m) e temperaturas máximas (T_{max}) de decomposição dos biopolímeros Q, QC, QCE, QCD, QI, QIE e QID.

Material	ΔT (K)	P_m (%)	T_{max} (K)
Q	305 – 405	8,2	334
	445 – 764	50,7	565
QC	303 – 398	9,9	328
	460 – 765	53,6	565
QCE	313 – 376	3,9	337
	376 – 481	6,8	436
	504 – 787	48,9	567
QCD	300 – 373	3,1	336
	429 – 842	59,8	565
QI	303 – 396	6,7	331
	439 – 867	56,9	538
QIE	300 – 376	4,8	332
	376 – 459	4,3	431
	472 – 854	53,5	555
QID	308 – 381	3,4	335
	445 – 867	59,8	566

Nas figuras de 25 e 26 são apresentadas as curvas TG e DTG da quitosana não modificada e de seus derivados com dicloreto de isoftaloíla, respectivamente.

Nas curvas termogravimétricas apresentadas nas figuras 25 e 26, observa-se que os derivados QI, QIE e QID têm degradação térmica em temperaturas mais baixas que

a quitosana (Q). Os materiais QI e QID apresentam dois estágios de perda de massa, o primeiro relativo à perda de água, entre 303 e 396 K para QI, com perda de massa em torno de 7 %, com pico máximo em 331 K e entre 308 e 381 K para QID, com pico máximo em 335 K e perda de massa de 3 %. O segundo estágio, atribuído à degradação térmica da cadeia polimérica do biopolímero, ocorre entre 439 e 837 K para QI, com perda de massa de 57 % e pico máximo em 538 K e de 445 e 867 K para QID com perda de massa de 60 %, o pico máximo foi de 566 K. O derivado QIE, assim como o derivado QCE, apresentou três estágios de perda de massa, o primeiro entre 300 e 376 K, também referente à perda de água, com pico máximo em 332 K e perda de massa de 5 %; o segundo na faixa de 376 a 459 K com perda de massa em torno de 4 % que pode estar associado aos grupos orgânicos ligados. O terceiro estágio, entre 472 e 854 K, com pico máximo em 555 K, corresponde a degradação térmica do material e apresentou perda de massa de 60 %.

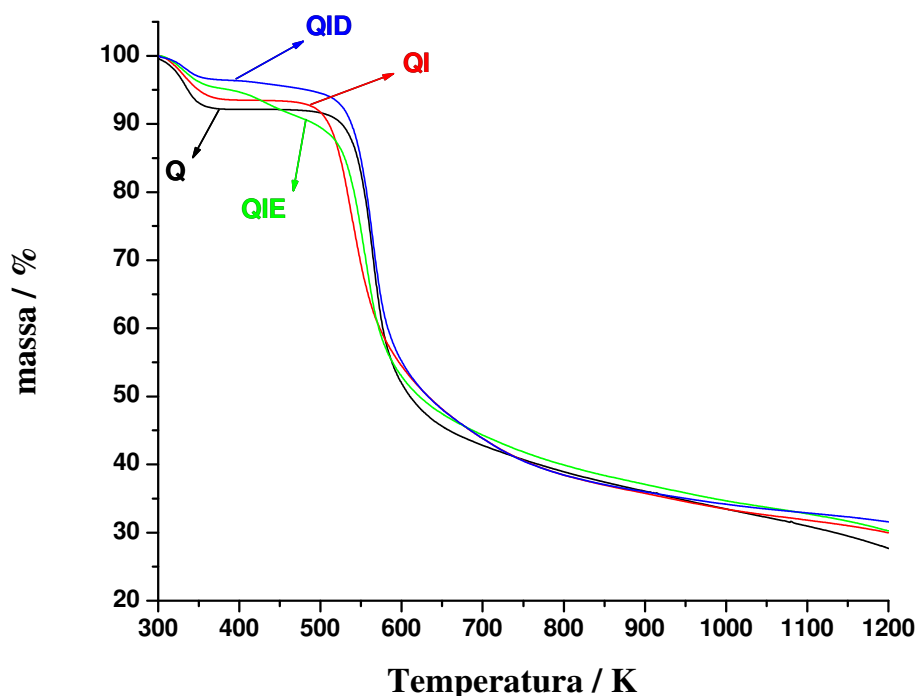


Figura 25: Curvas TG para os biopolímeros Q, QI, QIE e QID.

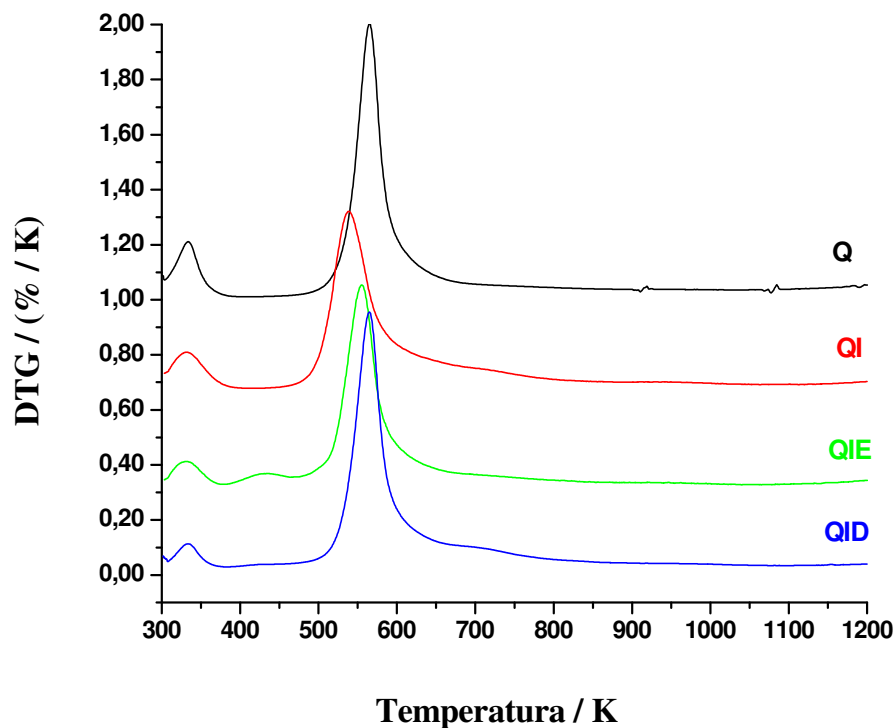


Figura 26: Curvas DTG para os biopolímeros Q, QI, QIE e QID.

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma técnica que mede as temperaturas e o fluxo de calor associado às transições dos materiais em função da temperatura e do tempo. Essas medidas informam, qualitativamente e quantitativamente sobre mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos (absorção de calor), exotérmicos (liberação de calor) ou mudanças na capacidade calorífica.

A curva de DSC da quitosana não modificada é apresentada na figura 27, onde se observa dois picos. O primeiro, endotérmico, por volta de 390 K, corresponde ao processo de desidratação, cuja área depende do histórico de secagem da amostra e o segundo, exotérmico, em torno de 588 K que corresponde à condensação dos grupos amino e ao processo de decomposição térmica da cadeia polimérica do biopolímero [132]. Os dois processos estão coerentes com os eventos observados nas curvas TG e

concordam com os eventos térmicos comumente observados para amostras de quitosana em curvas DSC [62].

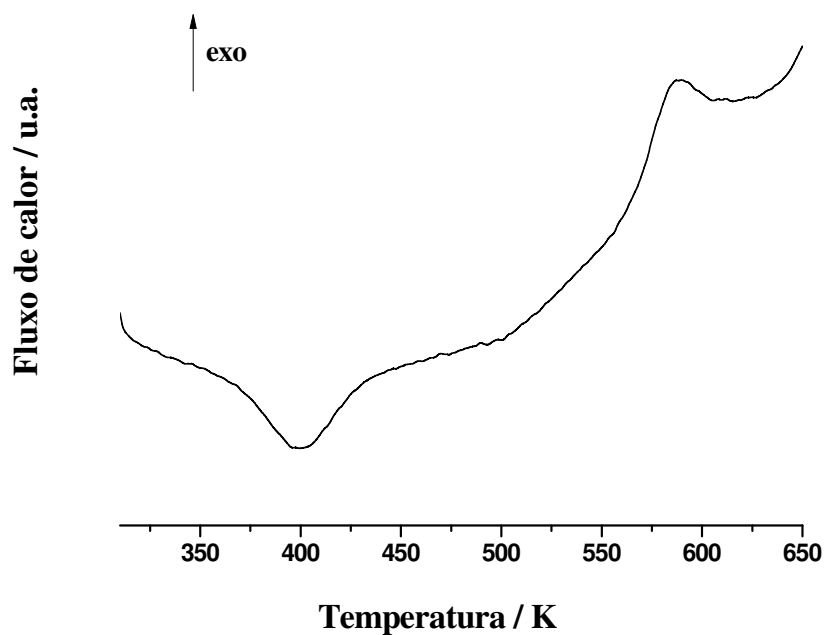


Figura 27: Curvas DSC para a quitosana não modificada (Q).

As curvas de DSC das quitosanas modificadas com cloreto cianúrico e etilenodiamina ou dietilenotriamina e com dicloreto de isoftaloíla e etilenodiamina ou dietilenotriamina, respectivamente, estão apresentadas nas figuras 28 e 29.

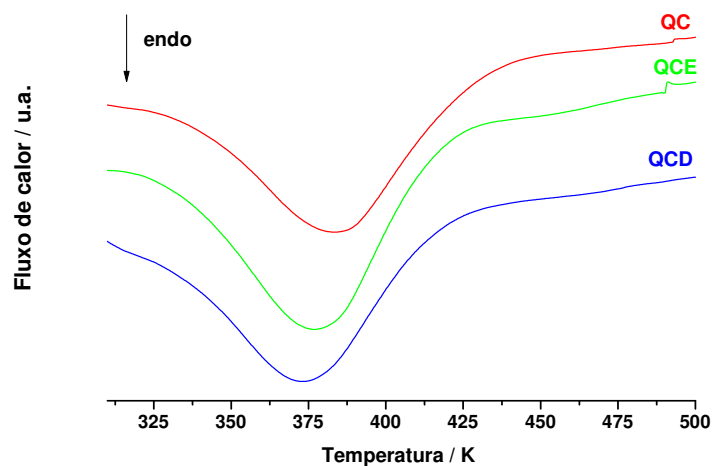


Figura 28: Curvas DSC para os biopolímeros QC, QCE e QCD.

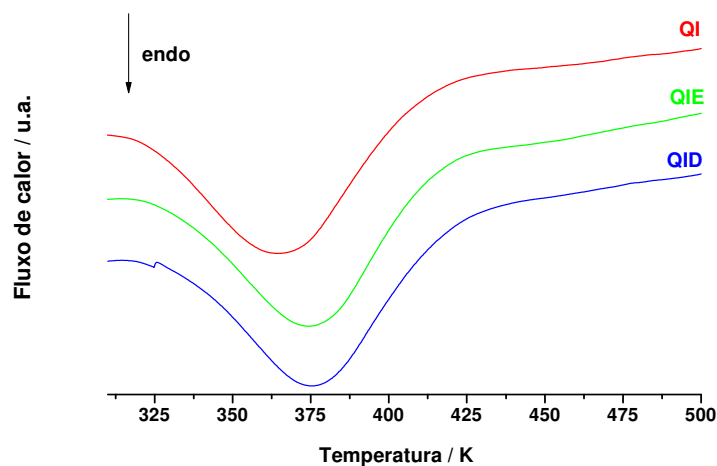


Figura 29: Curvas DSC para os biopolímeros QI, QIE e QID.

Em todas as curvas é observado um pico endotérmico por volta de 370 K, correspondente à perda de água contida no material polimérico, ou seja, indicam saída de água fisicamente sorvida. O segundo efeito térmico correspondente à decomposição térmica dos derivados, não pode ser observado nessas curvas devido a algumas

limitações de uso do aparelho de DSC, pois, os derivados de quitosana sintetizados neste trabalho contêm cloro em sua estrutura e o aquecimento das amostras a uma temperatura próxima de sua decomposição, acarretaria prejuízos à aparelhagem.

4.1.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura para Quitosana

As morfologias dos biopolímeros foram obtidas através de um microscópio eletrônico e são apresentadas nas figuras 30 e 31. Em geral, as microscopias mostram que mesmo depois das modificações químicas sofridas pela quitosana não houve alterações morfológicas significativas em sua estrutura [89].

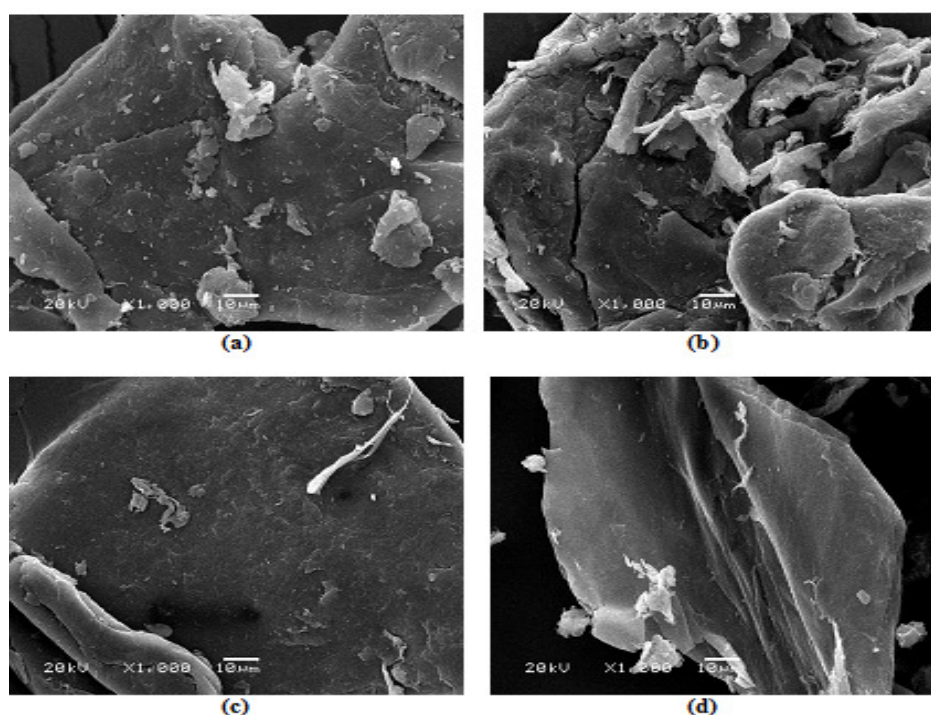


Figura 30: Microscopia eletrônica de varredura para Q (a), QC (b), QCE (c) e QCD (d).

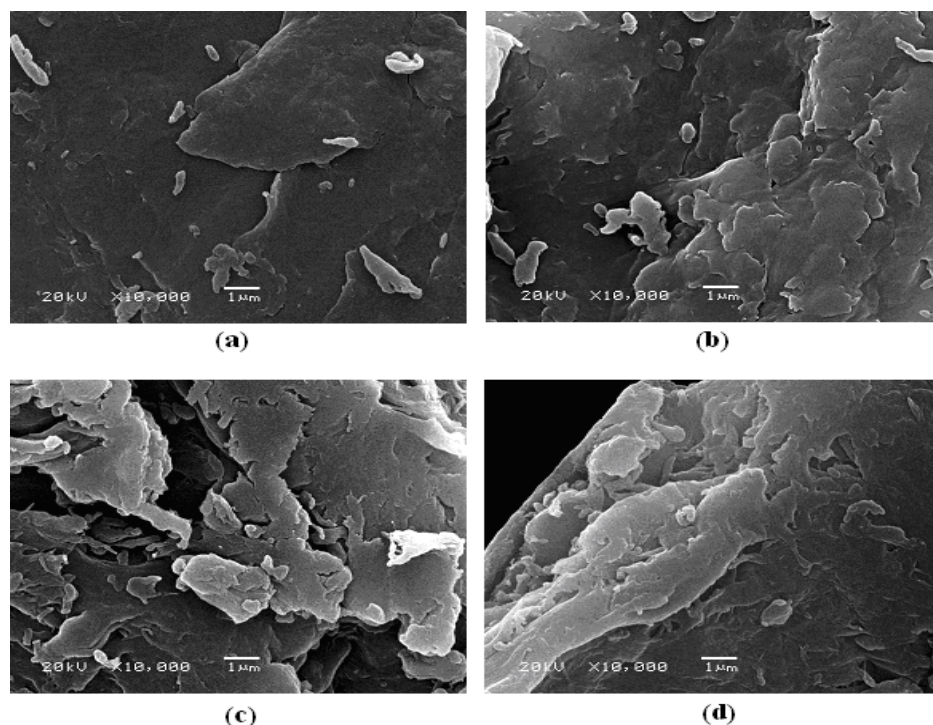


Figura 31: Microscopia eletrônica de varredura para Q (a), QI (b), QIE (c) e QID (d).

A quitosana não modificada (figuras 30a e 31a) possui uma superfície morfológicamente mais lisa quando comparada com as imagens de seus derivados. Com exceção do derivado QC, os biopolímeros QCE e QCD apresentaram uma morfologia relativamente homogênea e lisa após a imobilização de etilenodiamina ou dietilenotriamina. Os derivados QI, QIE e QID apresentam superfície mais rugosa, com relação à quitosana não modificada, 31a, como pode ser observado nas figuras 31b-d.

4.2- Estudos de Sorção

Os processos de sorção por batelada são baratos e simples de serem realizados. Métodos experimentais bem estabelecidos e facilidade na interpretação dos resultados são algumas das razões para a extensiva utilização desses métodos. Outra vantagem interessante está no fato de que nos estudos de sorção em batelada, os parâmetros da solução como, concentração de sorbato, pH, força iônica e temperatura, podem ser controlados e/ou ajustados [19].

4.2.1 – Determinação do pH

O pH da solução do sorbato utilizada no estudo é um fator importante no processo de sorção e particularmente na capacidade de sorção, influenciando na carga da superfície, no grau de ionização do material presente na solução e na dissociação de grupos funcionais nos sítios ativos do sorvente.

Neste sentido, a quitosana não modificada e as modificadas quimicamente foram conjuntamente analisadas no processo de batelada para se conhecer o pH ótimo na sorção do cobre em solução aquosa. Na figura 32 é apresentado o estudo de sorção de cobre em quitosana pura e seus derivados em função do pH utilizando solução de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $0,70 \text{ mmol dm}^{-3}$.

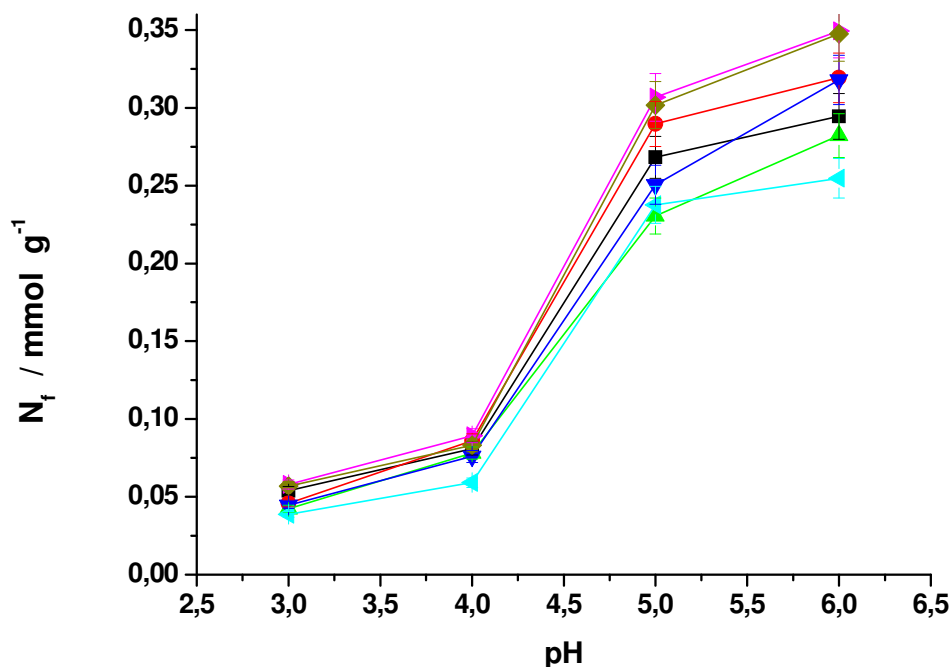


Figura 32: Estudo do pH na sorção de cobre em Q (■), QC (▲), QCE(●), QCD (◆), QI (▲), QIE (▼), e QID (◆).

Foi realizado um estudo de sorção em diferentes valores de pH, entre 3,0 e 7,0, com o objetivo de otimizar este parâmetro para os subsequentes estudos de sorção. Analisando a figura 32, verifica-se que as isotermas obtidas são muito semelhantes, porém em pH 6,0 nota-se uma melhor separação e por sinal, é o melhor pH para os ensaios de sorção e comum a todos os materiais analisados. Por outro lado, em pH maior que 7,0 pode ocorrer hidrólise e precipitação do metal em forma de hidróxido [41]. Foi verificado também o pH da água deionizada, a qual apresentou valor de pH próximo a 6,0, sendo, a partir de então, utilizada para os demais estudos de sorção.

4.2.2 – *Isotermas de Tempo*

O tempo de contato é uma variável importante no processo de sorção. Geralmente, a capacidade de sorção da quitosana e a eficiência na remoção de poluentes aumentam com o prolongamento do tempo de contato. Contudo, na prática, é necessário otimizar o tempo de contato, considerando a eficiência de dessorção e regeneração do sorvente. Durante a sorção, as superfícies da quitosana e de seus derivados são progressivamente ocupadas por moléculas do metal, ficando coberta depois de algum tempo. Quando isto acontece, nenhuma molécula a mais será sorvida pelos materiais. Em geral, a capacidade de sorção aumenta com o tempo e, em um determinado ponto, alcança um valor constante, situação em que nenhum sorbato é removido da solução, ou seja, neste ponto, a quantidade de sorbato sorvido no material está em estado de equilíbrio dinâmico com a quantidade de sorbato dessorvido do sorvente [19,106]. Como exemplo, as isotermas de tempo da sorção do Cu^{2+} em quitosana e seus derivados estão apresentadas na Figura 33.

Numa série de experimentos tendo a massa constante dos sorventes em função do tempo verificou-se que o equilíbrio dinâmico, entre as moléculas do sorbato sorvidas e dessorvidas, foi alcançado em 4 h, como pode ser observado através do patamar bem definido para todos os sorventes. Assim, adotou-se esse tempo para a obtenção das isotermas de concentração. A otimização do tempo na obtenção do equilíbrio de sorção para os demais metais foi realizada em experimentos semelhantes, nos quais o tempo obtido foi próximo ou menor a 4 h. Sendo assim, para uniformizar, foi estabelecido o tempo ótimo de 4 h para os demais estudos de sorção.

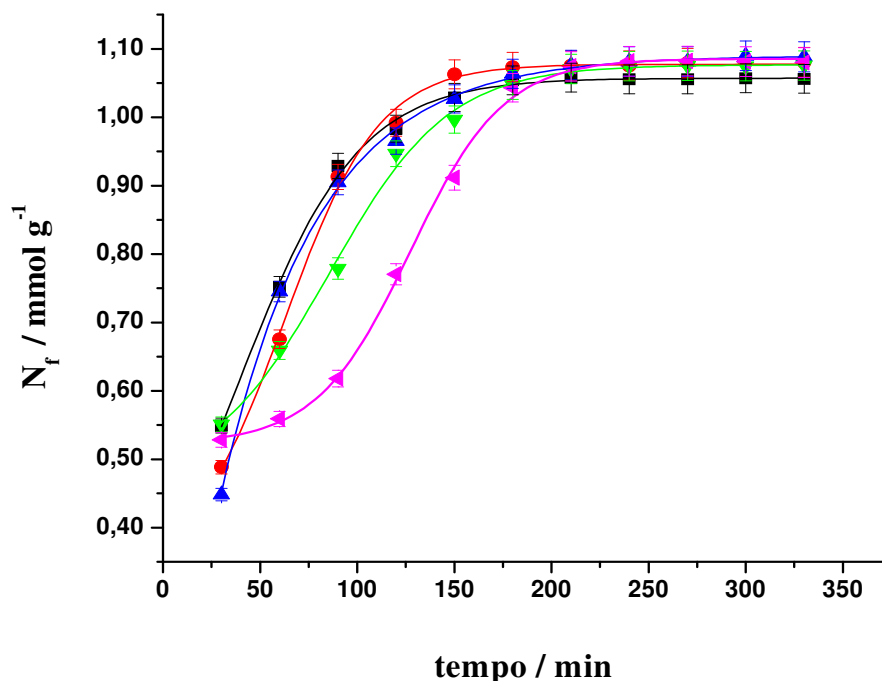


Figura 33: Isotermas de tempo da sorção de Cu^{2+} em Q (■), QCE (●), QCD (▲), QIE (▼) e QID (◄) a 298 ± 1 K.

4.2.3 – Isotermas de Concentração

A relação de equilíbrio entre sorvente e sorbato, requisito básico para o estudo de sistemas de sorção, é descrita por isotermas de sorção usando alguns modelos matemáticos disponíveis. O equilíbrio da isoterma de sorção, geralmente a razão entre a quantidade sorvida e remanescente em solução, a uma temperatura fixa no equilíbrio, é fundamentalmente importante desde que o seu estudo forneça a capacidade de sorção do sorvente, e que, suas constantes expressem valores sobre as propriedades da superfície e afinidade do sorvente [19,106]. O equilíbrio de sorção é estabelecido

quando a quantidade do metal sorvida na quitosana e nos seus derivados é igual à quantidade de metal dessorvida nos mesmos.

Os estudos da sorção de nitratos de cobre, níquel, zinco, cobalto, chumbo e cádmio foram realizados através do método em batelada em pH 6,0, com tempo de agitação de 4 h a 298 ± 1 K, que foi obtido a partir das isotermas de tempo. As isotermas obtidas para a quitosana e aquelas modificadas quimicamente foram linearizadas segundo o modelo de Langmuir, conforme equação 6. Assim, os resultados são apresentados para cada cátion estudado. Como exemplo, as figuras de 34-37 mostram as isotermas de sorção de chumbo para os materiais em estudo. As isotermas de sorção dos outros metais estão apresentadas no apêndice A.

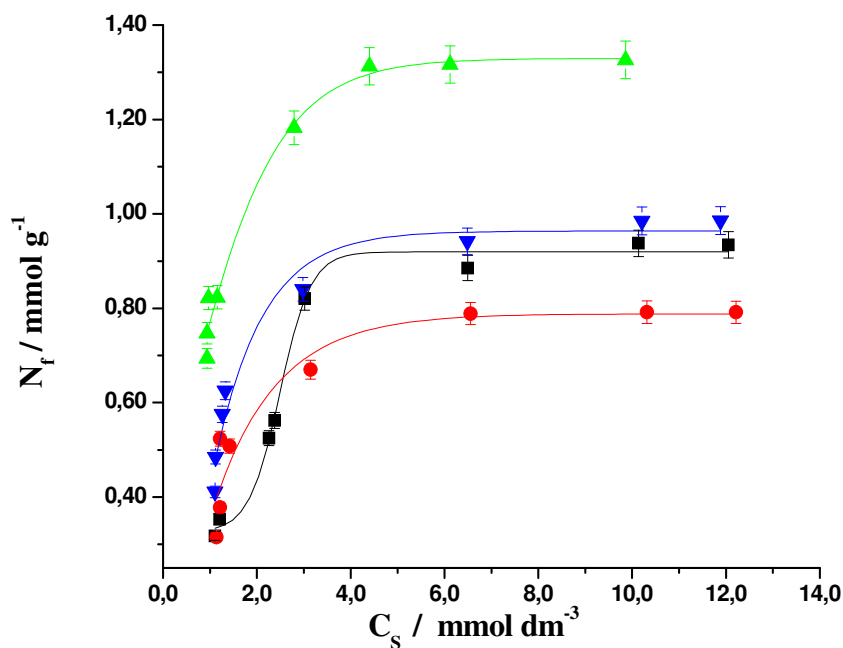


Figura 34: Isotermas de sorção de Pb^{2+} em Q (■), QC (●), QCE (▲) e QCD (▼) a 298 ± 1 K.

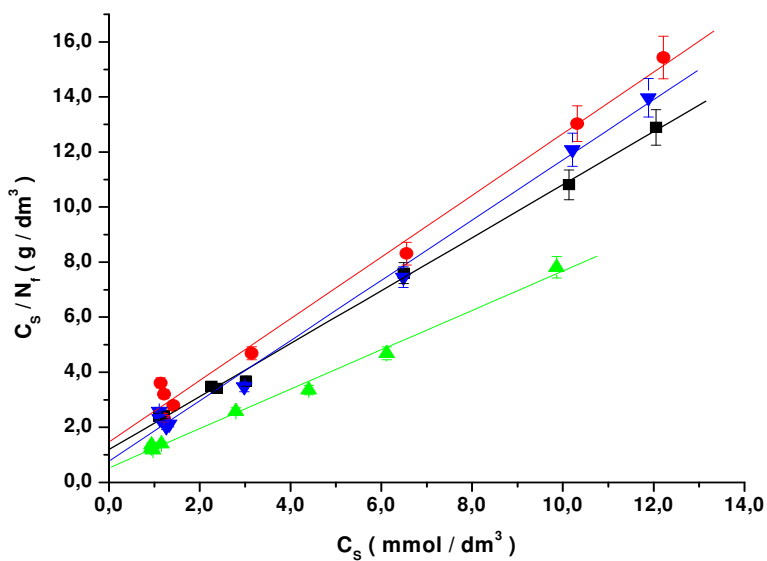


Figura 35: Linearização das isotermas de sorção de Pb^{2+} através do modelo de Langmuir em Q (■), QC (●), QCE (▲) e QCD (▼) a 298 ± 1 K.

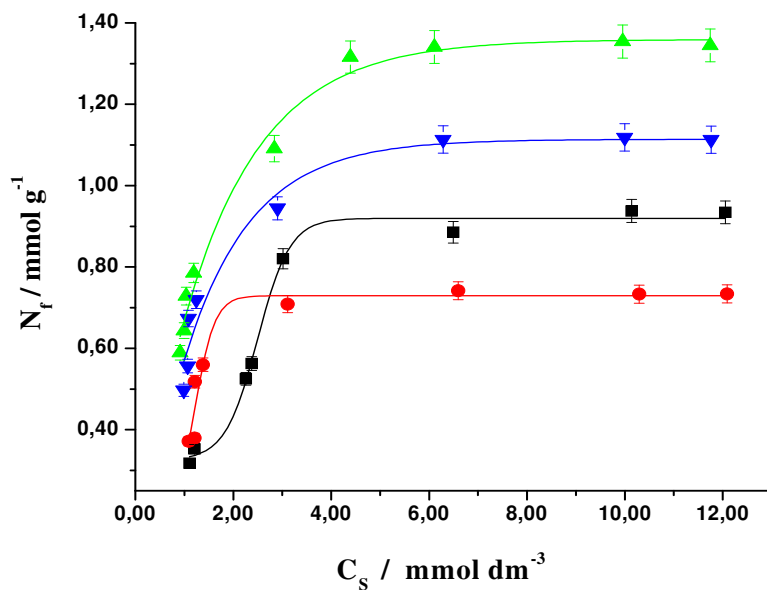


Figura 36: Isotermas de sorção de Pb^{2+} em Q (■), QI (●), QIE (▲) e QID (▼) a 298 ± 1 K.

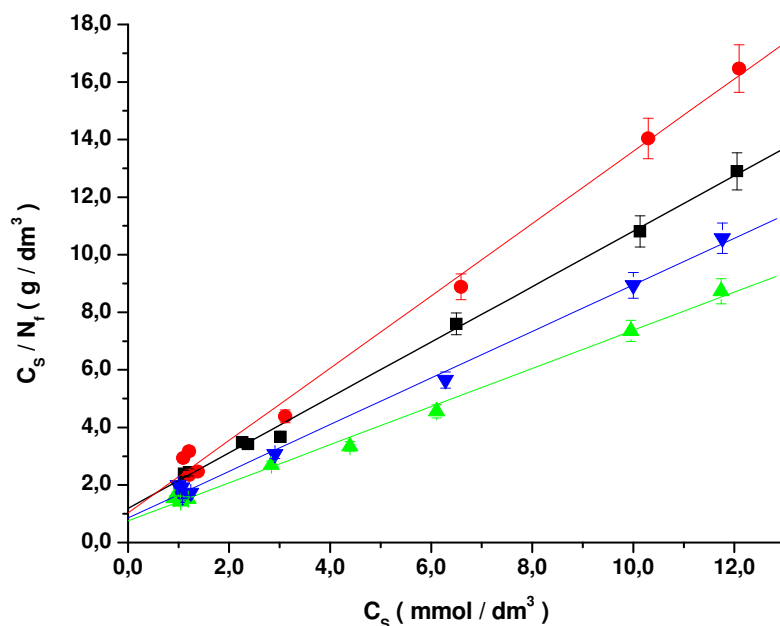


Figura 37: Linearização das isotermas de sorção de Pb^{2+} através do modelo de Langmuir em Q (■), QI (●), QIE (▲) e QID (▼) a 298 ± 1 K.

Os ensaios de sorção contribuem para diferenciação dos biopolímeros obtidos a partir da comparação do valor de N_f (número de mols fixos por grama) para cada cátion, conforme consta na tabela 8 para a quitosana não modificada e seus derivados. Linearizando as isotermas anteriores e ajustando à equação 6, pode-se determinar, respectivamente, a partir dos coeficientes angular e linear das retas, a capacidade máxima de sorção, N^s , e a constante de equilíbrio, b , de todos os sistemas estudados.

Tabela 8: Parâmetros do processo de sorção dos nitratos de metais divalentes em quitosana não modificada e seus derivados, à temperatura de $298 \pm 1\text{K}$.

M^{2+}	Amostra	$N_f (\text{mmol g}^{-1})$	$N_s (\text{mmol g}^{-1})$	$b \times 10^{-3}$	r
Cu^{2+}	Q	$1,36 \pm 0,06$	$2,09 \pm 0,05$	310	0,9904
	QC	$1,36 \pm 0,06$	$2,62 \pm 0,04$	140	0,9926
	QCE	$1,64 \pm 0,05$	$2,55 \pm 0,03$	270	0,9943
	QCD	$1,99 \pm 0,04$	$2,84 \pm 0,02$	350	0,9911
	QI	$1,34 \pm 0,07$	$2,16 \pm 0,03$	180	0,9964
	QIE	$1,54 \pm 0,04$	$2,69 \pm 0,04$	400	0,9861
	QID	$1,79 \pm 0,05$	$2,96 \pm 0,02$	340	0,9978
Ni^{2+}	Q	$1,33 \pm 0,02$	$1,33 \pm 0,02$	670	0,9972
	QC	$1,26 \pm 0,03$	$1,17 \pm 0,04$	970	0,9926
	QCE	$1,40 \pm 0,02$	$1,41 \pm 0,01$	630	0,9966
	QCD	$1,47 \pm 0,03$	$1,49 \pm 0,03$	1230	0,9910
	QI	$1,26 \pm 0,03$	$1,29 \pm 0,03$	730	0,9908
	QIE	$1,44 \pm 0,04$	$1,69 \pm 0,02$	860	0,9867
	QID	$1,49 \pm 0,02$	$1,71 \pm 0,02$	700	0,9963
Zn^{2+}	Q	$0,50 \pm 0,03$	$0,76 \pm 0,02$	370	0,9914
	QC	$0,43 \pm 0,04$	$0,68 \pm 0,01$	300	0,9952
	QCE	$0,57 \pm 0,03$	$0,60 \pm 0,02$	550	0,9994
	QCD	$0,65 \pm 0,03$	$0,73 \pm 0,03$	770	0,9973
	QI	$0,28 \pm 0,02$	$0,42 \pm 0,03$	310	0,9963
	QIE	$0,61 \pm 0,03$	$0,74 \pm 0,02$	770	0,9968
	QID	$0,71 \pm 0,02$	$0,85 \pm 0,03$	880	0,9954
Co^{2+}	Q	$0,67 \pm 0,05$	$1,04 \pm 0,02$	1220	0,9833
	QC	$0,10 \pm 0,04$	$0,14 \pm 0,03$	840	0,9886
	QCE	$0,63 \pm 0,05$	$1,25 \pm 0,03$	150	0,9892
	QCD	$0,68 \pm 0,06$	$1,31 \pm 0,04$	140	0,9868
	QI	$0,23 \pm 0,02$	$0,44 \pm 0,02$	3810	0,9860
	QIE	$0,62 \pm 0,03$	$0,76 \pm 0,01$	3230	0,9997
	QID	$0,74 \pm 0,01$	$0,88 \pm 0,02$	2220	0,9878
Pb^{2+}	Q	$0,93 \pm 0,03$	$1,05 \pm 0,02$	930	0,9960
	QC	$0,79 \pm 0,06$	$0,81 \pm 0,03$	1210	0,9826
	QCE	$1,33 \pm 0,03$	$1,39 \pm 0,02$	1440	0,9926
	QCD	$0,99 \pm 0,03$	$1,32 \pm 0,01$	1760	0,9856
	QI	$0,74 \pm 0,02$	$0,76 \pm 0,04$	2140	0,9978
	QIE	$1,35 \pm 0,02$	$1,64 \pm 0,02$	620	0,9963
	QID	$1,11 \pm 0,03$	$1,21 \pm 0,03$	1100	0,9941
Cd^{2+}	Q	$1,34 \pm 0,02$	$1,39 \pm 0,03$	2810	0,9926
	QC	$0,64 \pm 0,04$	$0,68 \pm 0,04$	2370	0,9740
	QCE	$1,52 \pm 0,04$	$1,54 \pm 0,03$	3790	0,9963
	QCD	$1,79 \pm 0,02$	$1,90 \pm 0,03$	3620	0,9906
	QI	$0,68 \pm 0,02$	$0,67 \pm 0,02$	2800	0,9761
	QIE	$1,51 \pm 0,04$	$1,85 \pm 0,03$	3010	0,9995
	QID	$1,76 \pm 0,03$	$1,96 \pm 0,02$	2790	0,9913

Com base nas isotermas de sorção dos íons metálicos nos sorventes e nos dados apresentados na Tabela 8, observa-se que a ordem de sorção dos cátions metálicos em quitosana não modificada (Q) seguiu a ordem: $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$, com os valores de capacidade máxima de sorção, N° : 2,09, 1,39, 1,33, 1,05, 1,04 e 0,76 mmol g⁻¹, respectivamente. Considerando os metais da primeira série de transição, os dados mostram também a ordem proposta pela série de Irving-Williams [133,134]. Estudos anteriores apresentaram a mesma sequência na capacidade máxima de sorção da quitosana para alguns dos íons metálicos estudados [61,135]. Os materiais, QCE, QCD, QIE e QID apresentaram a mesma sequência de sorção dos íons metálicos obtida pela quitosana não modificada.

Ainda com base nos valores apresentados na tabela 8, pode-se observar que a imobilização de etilenodiamina ou dietilenotriamina à quitosana modificada com cloreto cianúrico e dicloreto de isoftaloíla proporcionou um aumento na capacidade de sorção dos metais estudados, como pode ser observado ao compará-los à quitosana não modificada. Em geral, os materiais QC e QI, apresentaram valores de capacidade máxima de sorção inferiores aos demais materiais, o que já era esperado devido à diminuição dos grupos amino livre, um exemplo pode ser observado na figura 32, na estrutura destes materiais com a imobilização dos cloretos orgânicos na cadeia polimérica da quitosana e por possíveis impedimentos histérico nos anéis. Comparando-se as quitosanas modificadas entre si, verifica-se que os derivados QIE e QID apresentaram capacidade de sorção para os íons cobre, níquel, zinco e cádmio superior à capacidade de sorção alcançada pelos derivados QCE e QCD, para os mesmos metais. Entretanto, as sorções dos cátions metálicos cobalto e chumbo apresentaram comportamentos inversos, ou seja, a capacidade de sorção destes metais foi superior nos derivados QCE e QCD quando comparados aos derivados QIE e QID. De um modo geral, os derivados modificados com dietilenotriamina sorveram mais cátions do que os derivados modificados com etilenotriamina.

4.3 – Titulação Calorimétrica

O efeito térmico resultante da interação entre os cátions metálicos e os derivados de quitosana foi calculado considerando a energética das interações dos íons metálicos (ácidos de Lewis) e dos sítios básicos das matrizes (bases de Lewis), presentes nas cadeias pendentes, com a finalidade de obterem informações energéticas com relação aos processos que ocorrem na interface sólido/líquido, através dos dados termodinâmicos dessa interação. As interações ácido-base envolvem um valor de energia e podem ser determinadas através da calorimetria de solução, utilizando a técnica de titulação [136-140].

A titulação calorimétrica fornece uma curva potência-tempo e a integração dos picos obtidos possibilita o cálculo dos valores dos efeitos térmicos, dando um indício da saturação dos sítios ativos, confirmando os ensaios realizados pelo método de batelada. A curva potência-tempo para a quitosana modificada, QCE, pode ser visualizada na Figura 38.

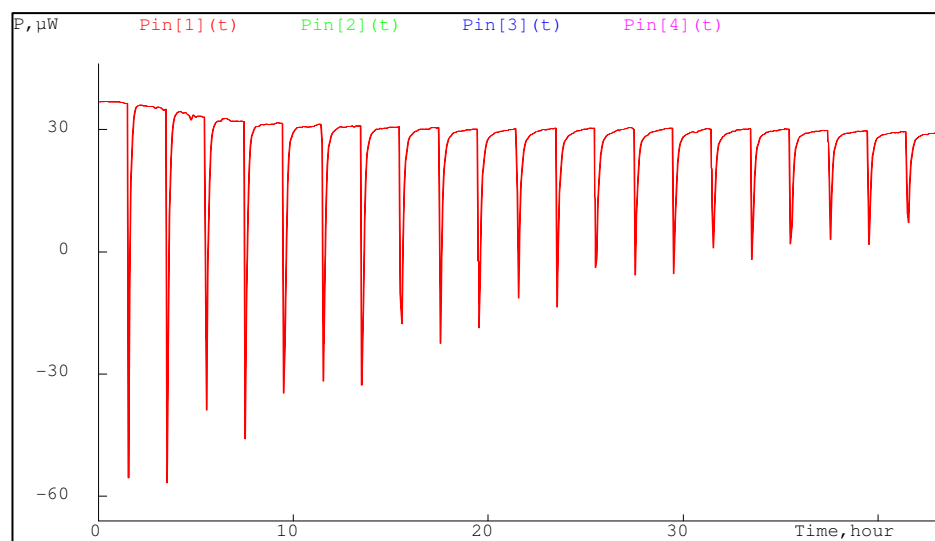
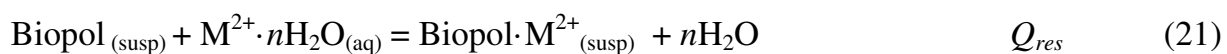


Figura 38: Curva potência-tempo referente à titulação calorimétrica de 0,0204 g de QCE com solução 0,050 mol dm⁻³ de Cu²⁺ a 298,15 ± 0,20 K.

A partir da integração da curva potência-tempo obtêm-se os valores dos efeitos térmicos interativos, ponto a ponto, para as titulações incrementais realizadas.

O efeito resultante da interação dos metais divalentes (cobre, níquel, zinco, cobalto, chumbo e cádmio) com as quitosanas quimicamente modificadas foi obtido por subtração do efeito térmico total da interação do metal em solução com a matriz, do efeito de hidratação da matriz, que é nulo e desconsiderado e do efeito da diluição em água, conforme equação 11. Para a determinação final destas interações são realizados três experimentos, representados pelas equações 18 a 20 e através dos quais se obtêm o efeito térmico resultante, equação 21. O primeiro experimento, equação 18, envolve o efeito térmico da interação do metal em solução com a matriz; no segundo experimento, equação 19, é medido o efeito de hidratação da matriz, que é nulo e desconsiderado neste sistema e no terceiro experimento, equação 20, é medido o efeito da diluição. Os efeitos do ciclo termodinâmico completo para esta série de interações envolvendo a suspensão (susp) dos biopolímeros (Biopol) em solução aquosa (aq) com os íons metálicos (M^{2+}) são representados a seguir [61,89,120]:



Com a combinação desses experimentos, o efeito térmico integral resultante (Q_{res}) pode ser determinado pela expressão $\sum Q_{res} = \sum Q_{tit} - \sum Q_{dil} - \sum Q_{hid}$, (Equação 11). Como Q_{hid} é nulo, a equação pode ser simplificada a $\sum Q_{res} = \sum Q_{tit} - \sum Q_{dil}$. A curva calorimétrica para a titulação da solução de nitrato de cobre com o derivado QCE é apresentada na figura 39. Nota-se que o efeito de diluição é bastante pequeno e a curva

resultante é pouco afetada em relação à curva de titulação metal/biopolímero na interface sólido/líquido.

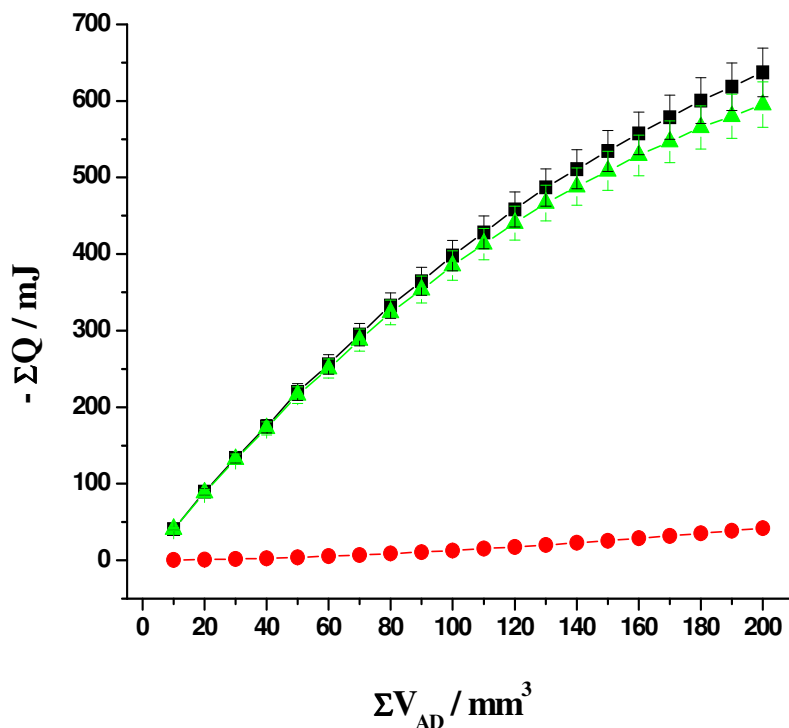


Figura 39: Curva de titulação calorimétrica da interação de Cu^{2+} com o derivado QCE, onde são apresentados os efeitos térmicos integrais de titulação Q_{tit} (■), diluição Q_{dil} (●) e resultante Q_{res} (▲).

Nas figuras 40 e 41 são apresentadas, como exemplo, as isotermas que representam o efeito térmico líquido obtido na titulação calorimétrica do cátion níquel com quitosana e quitosanas modificadas quimicamente. As isotermas calorimétricas de demais cátions com os biopolímeros modificados podem ser observadas no apêndice B.

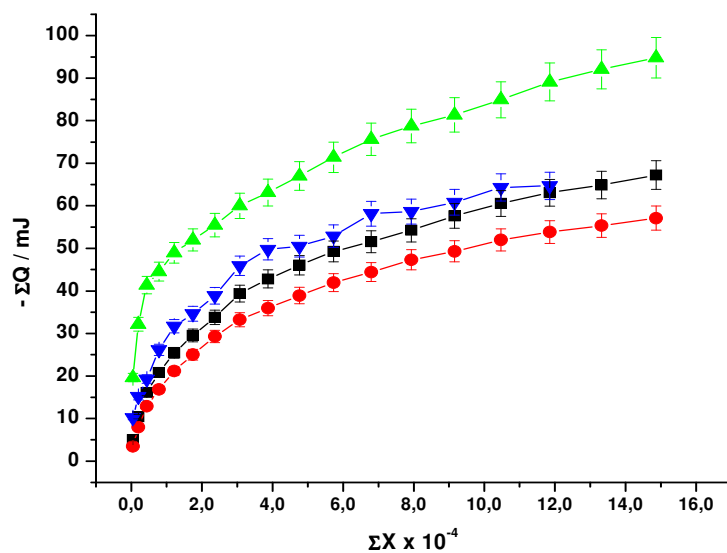


Figura 40: Efeito térmico resultante das isothermas calorimétricas de Ni^{2+} em Q (■), QC (●), QCE (▲) e QCD (▼) a $298,15 \pm 0,20$ K.

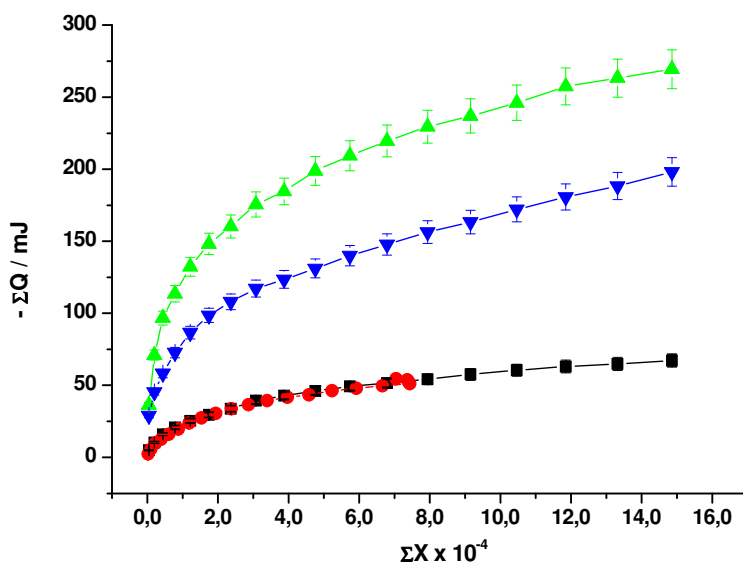


Figura 41: Efeito térmico resultante das isothermas calorimétricas de Ni^{2+} em Q (■), QI (●), QIE (▲) e QID (▼) a $298,15 \pm 0,20$ K.

Os dados obtidos da titulação calorimétrica foram ajustados à equação modificada de Langmuir, conforme equação 12. Da curva linearizada, $\Sigma X / \Sigma \Delta H$ versus ΣX , são obtidos o coeficiente angular $\alpha = 1/\Delta_{mono}H$ e o coeficiente linear $\beta = 1/\Delta_{mono}H$ ($K-1$). Como exemplo, apresentado na figura 42, têm-se os dados do material QCE, ajustados à equação modificada de Langmuir (equação 12), obtendo-se o efeito térmico de formação da monocamada, $\Delta_{mono}H$, assim como a constante de proporcionalidade K , que engloba a constante de equilíbrio.

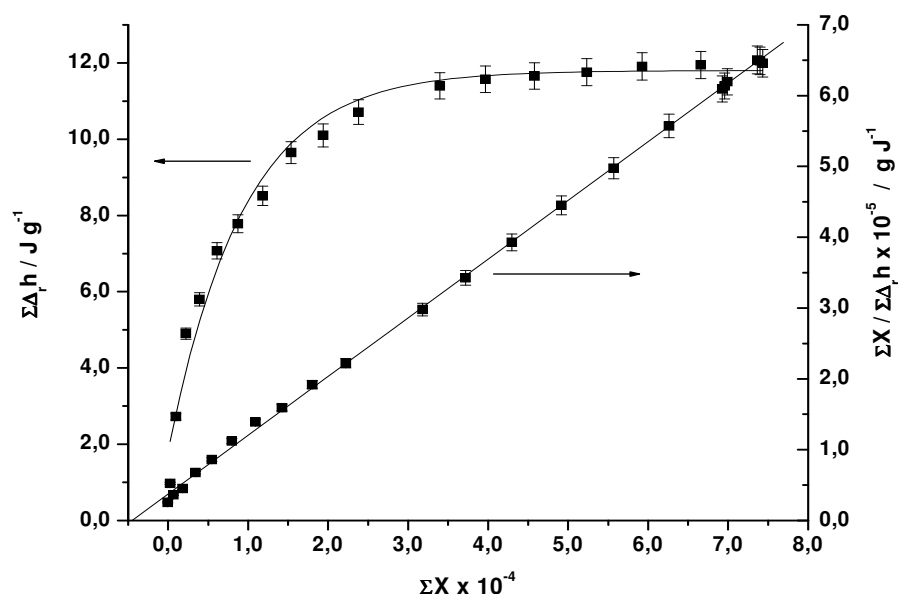


Figura 42: Isotherma da titulação calorimétrica de Cu^{2+} , $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$, em QCE e sua forma linearizada a $298,15 \pm 0,20 \text{ K}$.

Com os dados obtidos através das isotermas de sorção e da titulação calorimétrica, é possível determinar os valores termodinâmicos para a interação dos íons metálicos com os materiais modificados. Os valores termodinâmicos obtidos a partir da aplicação das equações 13,14, e 15 são apresentados na tabela 9.

Tabela 9: Valores termodinâmicos para a interação dos metais estudados em quitosana não modificada e seus derivados a $298,15 \pm 0,20$ K.

Metal	Amostra	$-\Delta H / \text{kJmol}^{-1}$	$\ln K$	$-\Delta G / \text{kJmol}^{-1}$	$\Delta S / \text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$
Cu^{2+}	Q	$28,98 \pm 0,05$	8,5	$21,1 \pm 0,1$	-26 ± 1
	QC	$32,77 \pm 0,04$	8,9	$22,1 \pm 0,1$	-36 ± 1
	QCE	$60,60 \pm 0,03$	8,9	$22,1 \pm 0,1$	-129 ± 1
	QCD	$56,41 \pm 0,05$	9,4	$23,4 \pm 0,1$	-111 ± 1
	QI	$7,93 \pm 0,03$	9,8	$24,4 \pm 0,1$	65 ± 1
	QIE	$60,51 \pm 0,05$	9,2	$22,7 \pm 0,1$	-127 ± 1
	QID	$42,17 \pm 0,05$	10,3	$25,5 \pm 0,1$	-56 ± 1
Ni^{2+}	Q	$23,33 \pm 0,02$	8,1	$20,2 \pm 0,1$	-11 ± 1
	QC	$16,33 \pm 0,03$	8,1	$20,1 \pm 0,1$	12 ± 1
	QCE	$30,75 \pm 0,02$	8,5	$21,1 \pm 0,1$	-32 ± 1
	QCD	$29,85 \pm 0,02$	8,6	$21,5 \pm 0,1$	-28 ± 1
	QI	$14,48 \pm 0,03$	8,5	$22,5 \pm 0,1$	22 ± 1
	QIE	$61,89 \pm 0,03$	8,6	$21,4 \pm 0,1$	-136 ± 1
	QID	$52,48 \pm 0,02$	8,4	$20,1 \pm 0,1$	-106 ± 1
Zn^{2+}	Q	$19,31 \pm 0,04$	7,4	$18,4 \pm 0,1$	-3 ± 1
	QC	$4,99 \pm 0,03$	6,9	$17,1 \pm 0,1$	41 ± 1
	QCE	$29,62 \pm 0,02$	8,6	$21,2 \pm 0,1$	-28 ± 1
	QCD	$12,03 \pm 0,04$	7,3	$18,1 \pm 0,1$	20 ± 1
	QI	$9,41 \pm 0,03$	8,0	$19,8 \pm 0,1$	35 ± 1
	QIE	$11,18 \pm 0,02$	8,2	$20,3 \pm 0,1$	-31 ± 1
	QID	$11,49 \pm 0,02$	7,6	$18,8 \pm 0,1$	25 ± 1
Co^{2+}	Q	$17,24 \pm 0,05$	6,1	$15,0 \pm 0,1$	-10 ± 1
	QC	$3,32 \pm 0,03$	9,5	$23,6 \pm 0,1$	68 ± 1
	QCE	$17,83 \pm 0,04$	11,1	$27,5 \pm 0,1$	32 ± 1
	QCD	$19,15 \pm 0,02$	9,6	$23,9 \pm 0,1$	16 ± 1
	QI	$1,95 \pm 0,05$	9,2	$22,9 \pm 0,1$	70 ± 1
	QIE	$16,17 \pm 0,02$	9,3	$23,1 \pm 0,1$	23 ± 1
	QID	$16,38 \pm 0,03$	9,9	$24,6 \pm 0,1$	28 ± 1
Pb^{2+}	Q	$27,48 \pm 0,03$	7,3	$18,0 \pm 0,1$	-32 ± 1
	QC	$23,34 \pm 0,07$	7,7	$19,1 \pm 0,1$	-14 ± 1
	QCE	$49,92 \pm 0,03$	9,5	$23,5 \pm 0,1$	-89 ± 1
	QCD	$55,94 \pm 0,03$	8,1	$20,0 \pm 0,1$	-120 ± 1
	QI	$10,58 \pm 0,02$	11,4	$28,2 \pm 0,1$	-59 ± 1
	QIE	$38,78 \pm 0,02$	9,2	$22,7 \pm 0,1$	-54 ± 1
	QID	$35,78 \pm 0,03$	9,7	$24,2 \pm 0,1$	-39 ± 1
Cd^{2+}	Q	$17,36 \pm 0,06$	6,1	$15,0 \pm 0,1$	-7 ± 1
	QC	$12,37 \pm 0,03$	9,6	$23,8 \pm 0,1$	38 ± 1
	QCE	$21,38 \pm 0,04$	8,8	$21,8 \pm 0,1$	-6 ± 1
	QCD	$19,39 \pm 0,05$	9,6	$23,9 \pm 0,1$	14 ± 1
	QI	$9,95 \pm 0,03$	8,8	$21,8 \pm 0,1$	40 ± 1
	QIE	$16,29 \pm 0,04$	9,0	$22,4 \pm 0,1$	20 ± 1
	QID	$16,04 \pm 0,01$	9,9	$24,6 \pm 0,1$	29 ± 1

Todos os sistemas estudados mostram valores de constante de equilíbrio que indicam a formação de complexos nas superfícies dos biopolímeros envolvendo os centros básicos, o que reflete em valores negativos de energia de Gibbs (ΔG) e, portanto, são reações espontâneas.

A partir dos valores de entalpia (ΔH) obtidos para cada metal estudado, observa-se que os processos de interação metal/biopolímero são favorecidos entalpicamente, apresentando valores exotérmicos de entalpia com a seguinte ordem: $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Co}^{2+}$, para a quitosana não modificada e para os materiais QCE e QCD, sendo que este último apresentou uma pequena inversão entre o Zn^{2+} e o Cd^{2+} . Já os materiais QIE e QID, apresentaram a seguinte sequência de valores entálpicos: $\text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$, sequência que difere da anterior, mais precisamente pela posição dos íons Ni^{2+} e Zn^{2+} .

De um modo geral, os derivados da quitosana apresentaram valores entálpicos maiores que o da quitosana não modificada, corroborando com os valores obtidos nas isotermas de sorção, o que reflete também nos centros básicos incorporados nas cadeias pendentes. Os materiais QC e QI, assim como nos experimentos de sorção, apresentaram valores entálpicos inferiores aos demais materiais em estudo. Os valores de energia de Gibbs demonstram a espontaneidade dos processos estudados, com valores em torno de -20 kJmol^{-1} para todos os sistemas.

A entropia tem sido definida como o grau de desordem do sistema [89,141] e os valores negativos deste parâmetro refletem a sorção dos metais nos biopolímeros estudados. Em geral, apenas as interações entre os materiais e os íons Co^{2+} e Cd^{2+} resultaram em valores de entropia positiva para a quitosana e seus derivados, sugerindo que a formação do complexo envolveu o deslocamento do solvente da esfera de coordenação dos íons metálicos pelo ligante, ou seja, a dessolvatação perturbou a estrutura original do solvente, causando uma desorganização do sistema com um consequente aumento na entropia [142].

Com base nos resultados das interações dos demais metais com os materiais em estudo, pode-se observar que os processos menos favoráveis entropicamente, aqueles

que apresentam valores de ΔS mais negativos, aparentemente são compensados pelo parâmetro entálpico mais favorável [141]. Os valores entrópicos negativos podem ser explicados pela ocorrência do ordenamento do sistema a partir do processo de complexação que ocorre entre os metais e o centro básico da cadeia polimérica dos polissacarídeos [89]. Na formação das ligações entre o metal e os átomos doadores dos ligantes deverá levar à liberação de energia e a contribuição entálpica passa a ser negativa como resultado da ligação metal-ligante. Neste caso, a contribuição entrópica será negativa, pois a combinação do íon metálico com o ligante resulta em um maior ordenamento do sistema. Estas várias contribuições entálpicas e entrópicas varia de complexo para complexo e de sistema para sistema [142].

5- CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os biopolímeros QC, QCE, QCD, QI, QIE e QID foram sintetizados e devidamente caracterizados, apresentando evidências de modificação química na cadeia polimérica da quitosana.

O aumento no número de mmol de nitrogênio através da imobilização de etilenodiamina e dietilenotriamina possibilitou o aumento na capacidade máxima de sorção (N^s) dos cátions metálicos, obtidos a partir das isotermas de sorção ajustadas ao modelo de monocamada de Langmuir.

A sorção dos cátions metálicos, em quitosana não modificada seguiu a ordem: $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$, com os valores de N^s : 2,09, 1,39, 1,33, 1,05, 1,04 e 0,76 mmol g⁻¹, respectivamente. A mesma ordem foi seguida para os materiais QCE, QCD, QIE e QID, sendo que esses, de um modo geral, apresentaram valores de N^s superiores ao da quitosana não modificada, sugerindo o aumento de centros básicos na cadeia polimérica dos materiais modificados, a partir da imobilização das aminas utilizadas, e conseqüentemente, maior eficiência na remoção de íons metálicos. Em termos gerais, os materiais QCD e QID foram os que melhor sorveram cátions metálicos de solução aquosa, apresentando excelentes resultados, principalmente para cobre, níquel e cádmio. Esses polímeros apresentaram os melhores valores de sorção, superando consideravelmente a capacidade máxima de sorção da quitosana não modificada, o que reforça a importância da modificação química da quitosana com o objetivo de torná-la mais efetiva no processo de sorção na interface sólido/líquido. Os altos valores de sorção são atribuídos ao aumento do teor de nitrogênio nesses polímeros, de acordo com os dados de análise elementar, após a imobilização das aminas aos derivados de quitosana modificados quimicamente com os cloretos orgânicos.

Os resultados obtidos através da técnica de titulação calorimétrica mostraram que a sorção de cobre, níquel, zinco, cobalto, chumbo e cádmio na quitosana não

modificada ou quimicamente modificada trata-se de um processo exotérmico com valores de ΔH variando entre -1,95 e -61,89 kJ mol⁻¹. Em geral, os materiais modificados apresentaram valores entálpicos maiores que o da quitosana não modificada, corroborando com os resultados obtidos nos estudos de sorção. A espontaneidade do processo de sorção foi comprovada através dos valores negativos de ΔG , em torno de -20,0 kJ mol⁻¹, para os materiais estudados. Os valores entrópicos negativos sugerem o ordenamento do sistema a partir do processo de complexação dos metais na cadeia polimérica. Exceto para as interações entre íons Co²⁺ e Cd²⁺ e os biopolímeros, as quais resultaram em valores entrópicos positivos, sugerindo que a dessolvatação, necessária para a formação do complexo, perturbou a estrutura original do solvente, causando uma desorganização do sistema com um consequente aumento na entropia.

Os resultados obtidos através dos estudos de sorção e calorimétricos sugerem que as quitosanas modificadas quimicamente, de um modo geral, apresentam N^s, capacidades máximas de sorção de íons metálicos em solução aquosa, superiores à quitosana não modificada. Portanto, estes materiais podem ser empregados com êxito na remoção de cátions metálicos de efluentes industriais, atuando como agentes na diminuição dos efeitos tóxicos causados por metais pesados e na renovação do ecossistema.

6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. P. Kumar, B. Prasad, I.M. Mishra, S. Chand, *J. Hazard. Mater.* 151, **2008**, 770.
2. D. Pokhrel, T. Viraraghavan, *Sci. Total Environ.* 333, **2004**, 37.
3. H. Ma, X. Zhang, Q. Ma, B. Wang, *J. Hazard. Mater.* 165, **2009**, 475.
4. S. S. M. Hassan, N. S. Awwad, H.A. Aboterika, *J. Hazard. Mater.* 162, **2009**, 994.
5. X. Wang, Y. Song, J. Mai, *J. Hazard. Mater.* 160, **2008**, 344.
6. M. C. Hernández-Soriano, M. D. Mingorance, A. Peña, *Water Res.* 43, **2009**, 2481.
7. W.S. W. Ngah, M.A.K.M. Hanafiah, *Bioresour. Technol.* 99, **2008**, 3935.
8. S. Haydar, J. A. Aziz, *J. Hazard. Mater.* 168, **2009**, 1035.
9. L. Deng, Y. Su, H. Su, X. Wang, X. Zhu, *J. Hazard. Mater.* 143, **2007**, 220.
10. J. F. van Staden, *Anal. Chim. Acta* 261, **1992**, 453.
11. S. K. Nataraj, K. M. Hosamani, T. M. Aminabhavi, *Water Res.* 40, **2006**, 2349.
12. K. Lee, B. Kang, J. Lee, *Desalination* 191, **2006**, 169.
13. A. Jossetal, *Water Res.* 40, **2006**, 1686.
14. F. Wu, R. Tseng, R. Juang, *J. Hazard. Mater.* B81, **2001**, 167.
15. H. Sashiwa, S. Aiba, *Prog. Polym. Sci.* 29, **2004**, 887.
16. G. Crini, *Prog. Polym. Sci.* 30, **2005**, 38.
17. A. Bhatnagar, M. Sillanpää, *Adv. Colloid Interface Sci.* 152, **2009**, 26.
18. M. N. V. R. Kumar, *React. Funct. Polym.* 46, **2000**, 1.
19. G. Crini, P. Badot, *Prog. Polym. Sci.* 33, **2008**, 399.

20. J. Berger, M. Reist, J. M. Mayer, O. Felt, N. A. Peppas, R. Gurny, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 57, **2004**, 19.
21. X. D. Liu, S. Tokura, M. Haruki, N. Nishi, N. Sakairi, *Carbohydr. Polym.* 49, **2002**, 103.
22. E. Guibal, J. Roussy, *React. Funct. Polym.* 67, **2007**, 33.
23. B. Krajewska, *Sep. Purif. Technol.* 41, **2005**, 305.
24. E. Guibal, *Sep. Purif. Technol.* 38, **2004**, 43.
25. A. J. Varma, S. V. Deshpande, J. F. Kennedy, *Carbohydr. Polym.* 55, **2004**, 77.
26. S. P. Ramnani, S. Sabharwal, *React. Funct. Polym.* 66, **2006**, 902.
27. E. C. N. Lopes, F. S. C. Anjos, E. F. S. Vieira, A. R. Cestari, *J. Colloid Interface Sci.* 263, **2003**, 542.
28. O.A.C. Monteiro Jr, C. Airoidi, *J. Colloid Interface Sci.* 282, **2005**, 32.
29. M. Rhazi, J. Desbrières, A. Tolaimate, M. Rinaudo, P. Vottero, A. Alagui, *Polymer*, 43, **2002**, 1267.
30. Y. Zhang, C. Xue, Y. Xue, R. Gao, X. Zhang, *Carbohydr. Res.* 340, **2005**, 1914.
31. J. Brugnerotto, J. Lizardi, F. M. Goycoolea, W. Argüelles-Monal, J. Desbrières, M. Rinaudo, *Polymer*, 42, **2001**, 3569.
32. G. Qun, W. Ajun, *Carbohydr. Polym.* 64, **2006**, 29.
33. H. K. No, S. Meyers, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 163, **2000**, 1.
34. T. Guo , Y. Xia, J. Wang, M. Song, B. Zhang, *Biomaterials* 26, **2005**, 5737.
35. Juang, R. F. Wu, R. Tseng, *Adv. Environ. Res.* 6, **2002**, 171.
36. K. Inoue, K. Yoshizuka, K. Otho, *Anal. Chim. Acta* 388, **1999**, 209
37. K. Kurita, *Mar. Biotechnol.* 8, **2006**, 203.
38. G. J. Copello, F. Varela, R. M. Vivot, L. E. Díaz, *Bioresour. Technol.* 99, **2008**, 6538.

39. J. Z. Lu, X. Duan, Q. Wu, K. Lian, *Bioresour. Technol.* 99, **2008**, 5906.
40. A. R. Cestari, E. F. S. Vieira, J. D. S. Matos, D. S. C. Anjos, *J. Colloid Interface Sci.* 285, **2005**, 288.
41. E. C. N. Lopes, K. S. Sousa, C. Airoidi, *Thermochim. Acta* 483, **2009**, 21.
42. A. Chen, S. Liu, C. Chen, C. Chen, *J. Hazard. Mater.* 154, **2008**, 399.
43. H. L. Vasconcelos, V. T. Fávere, N. S. Gonçalves, M. C. M. Laranjeiras, *React. Funct. Polym.* 67, **2007**, 1052.
44. A. P. de Abram, *Quitina Y Quitosano: Obtención, caracterización y aplicaciones*, Pontificia Universidad Católica Del Peru, **2004**, 25-148.
45. S. P. Campana-Filho, D. Britto, E. Curti, F. R. Abreu, M. B. Cardoso, M. V. Battisti, P. C. Sim, R. C. Goy, R. Signini, R. L. Lavall, *Quim. Nova*, 30, **2007**, 644.
46. <http://www.uspto.gov/patft/index.html>, acessada em janeiro 2010.
47. A. A. Craveiro, A. C. Craveiro, D. C. Queiroz, *Quitosana: a fibra do futuro*. Parque de Desenvolvimento Tecnológico – PADETEC, Fortaleza, **1999**.
48. M. Rinaudo, *Prog. Polym. Sci.* 31, **2006**, 603.
49. K. Kurita, K. Tomita, T. Tada, S. Ishii, S. I. Nishimura, K. Shimoda, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 31, **1993**, 485.
50. I. S. Lima, C. Airoidi, *Colloids Surf. A* 229, **2003**, 129.
51. W. S. W. Ngah, S. A. Ghani, A. Kamari, *Bioresour. Technol.* 96, **2005**, 443.
52. T. Wu, S. Zivanovic, F. A. Draughon, W. S. Conway, C. E. Sams, *J. Agric. Food Chem.* 53, **2005**, 3888.
53. K. Kurita, *Prog. Polym. Sci.* 26, **2001**, 1921.
54. A. Einbu, S. N. Naess, A. Elgsaeter, K. M. Varum, *Biomacromolecules* 5, **2004**, 2048.
55. M. F. A. Goosen, *Applications of chitin and chitosan*, CRC Press, New York, **1997**, 3-29.

56. K. C. Gupta, F. H. Jabrail, *Carbohydr. Polym.* 66, **2006**, 43.
57. Q. Li, E. T. Dunn, E. W. Grandmaison, F. A. Goosen, *J. Bioac. Compat. Polym.* 7, **1992**, 370.
58. M. Bodnar, J. F. Hartmann, J. Borbely, *Biomacromolecules* 6, **2005**, 2521.
59. S. C. Tan, E. Khor, T. K. Tan, S. M. Wong, *Talanta* 45, **1998**, 713.
60. L. Raymond, F.G. Morin, R.H. Marchessault, *Carbohydr. Res.* 246, **1993**, 331.
61. I. S. Lima, C. Airoidi, *Thermochim. Acta* 421, **2004**, 133.
62. J. E. Santos, J. P. Soares, E. R. Dockal, S. P. Campana-Filho, E. T. G. Cavaleiro, *Polim. Cienc. Tecnol.* 13, **2003**, 242.
63. K. Okuyama, K. Nouguch, M. Kanevari, T. Egawa, K. Osawa, K. Ogawa, *Carbohydr. Polym.* 41, **2000**, 237.
64. S. P. Campana-Filho, R. Signini, *Polim. Cienc. Tecnol.* 11, **2001**, 169.
65. R. A. A. Muzzarelli, *Natural Chelating Polymers: Alginic Acid, Chitin and Chitosan*, Pergamon Press, New York, **1973**, 150-164.
66. G. Gibbs, J. M. Tobin, E. Guibal, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, **2004**, 1.
67. E. Guibal, *Prog. Polym. Sci.* 30, **2005**, 71.
68. R. F. Weska, J. M. Moura, L. M. Batista, J. Rizzi, L. A. A. Pinto, *J. Food Eng.* 80, **2007**, 749.
69. J. C. Moreira, I. F. Silva, S. H. Wang, D. T. Balogh, *Polim. Cienc. Tecnol.* 14, **2004**, 80.
70. K. C. Justi, M. C. M. Laranjeira, A. Neves, A. S. Mangrich, V. T. Fávere, *Polymer* 45, **2004**, 6285.
71. T. C. Coelho, R. Laus, A. S. Mangrich, V. T. Fávere, M. C. M. Laranjeira, *Reac. Funct. Polym.* 67, **2007**, 468.
72. I. S. Lima, E. S. Ribeiro, C. Airoidi, *Quim. Nova* 29, **2006**, 501.

-
73. R. Laus, M. C. M. Laranjeira, A. O. Martins, V. T. Fávere, R. C. Pedrosa, J. C. Benassi, R. Geremias, *Quim. Nova* 29, **2006**, 34.
74. S. I. Nishimura, O. Kohgo, K. Kurita, H. Kuzuhara, *Macromolecules* 24, **1991**, 4745.
75. K. Kurita, Y. Kaji, T. Mori, Y. Nishiyama, *Carbohydr. Polym.* 42, **2000**, 19.
76. M. Prabakaran, *J. Biomater. Applic.* 23, **2008**, 5.
77. W. S. W. Ngah, C. S. Endud, R. Mayanar, *Reac. Funct. Polym.* 50, **2002**, 181.
78. K. P. Dutta, M. N. V. Ravikumar, J. Dutta, *J. Macromol. Sci.* 42, **2003**, 307.
79. M. N. V. R. Kumar, R. A. A. Muzzarelli, H. Sashiwa, A. J. Domb, *Chem. Rev.* 104, **2004**, 6017.
80. M. C. M. Laranjeira, V. T. Fávere, *Quim. Nova* 32, **2009**, 672.
81. A. D. Martino, M. Sittinger, M. V. Risbud, *Biomaterials* 26, **2005**, 5983.
82. K. C. Justi, V. T. Fávere, M. C. M. Laranjeira, A. Neves, R. A. Peralta, *J. Colloid Interface Sci.* 291, **2005**, 369.
83. P. Ding, K. Huang, G. Li, Y. Liu, W. Zeng, *Int. J. Biol. Macromol.* 39, **2006**, 222.
84. S. Sun, A. Wang, *Sep. Purif. Technol.* 51, **2006**, 409.
85. V. A. Spinelli, M. C. M. Laranjeira, V. T. Fávere, *Polímeros* 15, **2005**, 218.
86. M. L. Arrascue, *Hidrometallurgy* 71, **2003**, 191.
87. P. Chassary, T. Vincent, E. Guibal, *React. Funct. Polym.* 60, **2004**, 137.
88. A. A. Atia, *Hidrometallurgy* 80, **2005**, 13.
89. O. A. C. Monteiro Jr, C. Airoidi, *J. Colloid Interface Sci.* 212, **1999**, 212.
90. J. R. Larison, E. Likens, J. W. Fitzpatrick, J. G. Crock, *Nature* 406, **2000**, 181.
91. J. B. Pritchard, *Environ. Health Perspec.* 100, **1993**, 249.
92. E. Mountouris, A. Voutsas, D. Tassios, *Mar. Poll. Bull.* 44, **2002**, 1136.

93. D. J. Wase, C. F. Forster, *Biosorbents for Metal Ions*, Taylor and Francis, London, **1997**.
94. M. F. M. Pedrozo, I. V. Lima, *Ecotoxicologia do Cobre e Seus Compostos*, Cadernos de Referência Ambiental – CRA, vol. 2, Bahia, **2001**.
95. W. Hu¹, Z. Feng, M. Tang, *Carcinogenesis* 25, **2004**, 455.
96. A. G. Fernandes, D. Mafra, *Rev. Saude Com.* 1, **2005**, 144.
97. F. R. Moreira, J. C. Moreira, *Rev. Panam. Salud Pub.* 15, **2004**, 119.
98. M. A. Guimarães, T. A. Santana, E. V. Silva, I. L. Zenzen, M. E. Loureiro, *Rev. Trop. Cienc. Agr. Biol.* 2, **2008**, 59.
99. T. M. Tavares, F. M. Carvalho, *Quim. Nova* 15, **1992**, 147.
100. S. M. Silva, L. C. Basso, *Ciênc. Tecnol. Aliment.* 24, **2004**, 16.
101. A. N. L. Alves, H. V. Della Rosa, *Braz. J. Pharm. Sci.* 39, **2003**, 129.
102. R. I. Masel, *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*. New York John Wiley & Sons, 1^a Edição, **1996**, 108.
103. B. C. Gates, *Catalytic Chemistry*. New York, John Wiley & Sons, **1992**, 326.
104. N. K. Lazaridis, T. D. Karapantsios, D. Georgantas, *Water Res.* 37, **2003**, 3023.
105. A. R. Cestari, E. F. S. Vieira, J. A. Simoni, C. Airoidi, *Thermochim. Acta* 348, **2000**, 25.
106. A. Dabrowski, *Adv. Colloid Interface Sci.* 93, **2001**, 135.
107. A. R. Cestari, E. F. S. Vieira, A. G. P. Santos, J. A. Mota, V. P. Almeida, *J. Colloid Interface Sci.* 280, **2004**, 380.
108. J. A. A. Sales, F. P. Faria, A.G. S. Prado, C. Airoidi, *Polyedron* 23, **2004**, 719.
109. N. Chiron, R. Guilet, E. Deydier, *Water Res.* 37, **2003**, 3079.
110. J. A. A. Sales, C. Airoidi, *J. Non-Cryst. Solids* 330, **2003**, 142.

111. E. F. S. Vieira, A. R. Cestari, E. C. N. Lopes, L. S. Barreto, G. S. Lázaro, L. E. Almeida, *React. Funct. Polym.* 67, **2007**, 820.
112. E. Freire, S. Leavitt, *Cur. Opin. Struc. Biol.* **2001**, 11, 560.
113. J. E. Ladbury, *Thermochim. Acta* 380, **2001**, 209.
114. M. Klug, M. N. M. Sanches, M. C. M. Laranjeira, V. Fávere, *Quim. Nova* 21, **1998**, 410.
115. A. C. Cunha, F. M. Paixão, M. C. B. V. Souza, V. F. Ferreira, *Quim. Nova* 29, **2006**, 520.
116. V. Krishnakumar, R. Ramasamy, *Spectrochim. Acta A* 61, **2005**, 3112.
117. A. R. Silva, C. Freire, B. de Castro, M. M. A. Freitas, J. L. Figueiredo, *Microporous Mesoporous Mater.* 46, **2001**, 211.
118. S. Konagaya, O. Watanabe, *J. Appl. Polym. Sci.* 76, **2000**, 201.
119. Z. Ge, S. Yang, Z. Tao, J. Liu, L. Fan, *Polymer* 45, **2004**, 3627.
120. E. C. S. Filho, J. C. P. Melo, C. Airoidi, *Carbohydr. Res.* 341, **2006**, 2842.
121. Y. Inukai, T. Chinen, T. Matsuda, Y. Kaida, S. Yasuda, *Anal. Chim. Acta* 371, **1998**, 187.
122. A. Josué, M. C. M. Laranjeira, V. Fávere, I. Y. Kimura, *Polimeros* 03, **2000**, 116.
123. K.V.H. Prashanth, F.S. Kittur, R.N. Tharanathan, *Carbohydr. Polym.* 50, **2002**, 27.
124. R. Signini, S. P. Campana-Filho, *Polim. Cienc. Tecnol.* 11, **2001**, 58.
125. M. O. Machado, E. C. N. Lopes, K. S. Sousa, C. Airoidi, *Carbohydr. Polym.* 77, **2009**, 760.
126. S. V. Canevarolo Jr. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, Artliber Editora, **2003**, São Paulo.
127. J. Zawadzki, H. Kaczmarek, *Carbohydr. Polym.* **2010**, no prelo.
128. C. Zhang, Q. Ping, H. Zhang, J. Shen, *Eur. Polym. J.* 39, **2003**, 1629.

129. D. de Britto, S. P. Campana-Filho, *Polym. Degrad. Stab.* 84, **2004**, 353.
130. C. G. T. Neto, J. A. Giacometti, A. E. Job, F. C. Ferreira, J. L. C. Fonseca, M. R. Pereira, *Carbohydr. Polym.* 62, **2005**, 97.
131. F. A. A. Tirkistani, *Polym. Degrad. Stab.* 60, **1998**, 67.
132. L. S. Guinesi, E. T. G. Cavaleiro, *Thermochim. Acta* 444, **2006**, 128.
133. B. Benguella, H. Benaissa, *Colloids Surf. A* 201, **2002**, 143.
134. H. M. N. Irving, R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3192.
135. S. I. Gorelsky, L. Basumallick, J. Vura-Weis, R. Sarangi, B. Hedman, K.O. Hodgson, K. Fujisawa, E.I. Solomon, *Inorg. Chem.* 44, **2005**, 4947.
136. V.S.O. Ruiz, G.C. Petrucelli, C. Airoidi, *J. Mater. Chem.* 16, **2006**, 2338.
137. J. A.A. Sales, A. G.S. Prado, C. Airoidi, *Surface Sci.* 590, **2005**, 51.
138. R. F. de Farias, C. Airoidi, *Thermochim. Acta* 390, **2002**, 213.
139. G. C. Petrucelli, M. A. Meirinho, T. R. Macedo, C. Airoidi, *Thermochim. Acta* 450, **2006**, 16.
140. C. B. A. Lima, C. Airoidi, *Thermochim. Acta* 400, **2003**, 51.
141. E. F. S. Vieira, A. R. Cestari, E. B. Santos, F. S. Dias, *J. Colloid Interface Sci.* 289, **2005**, 42.
142. C. J. Jones, *A Química dos Elementos dos Blocos d e f*, Bookman, **2002**, Porto Alegre.

APÊNDICE A

Isotermas de sorção

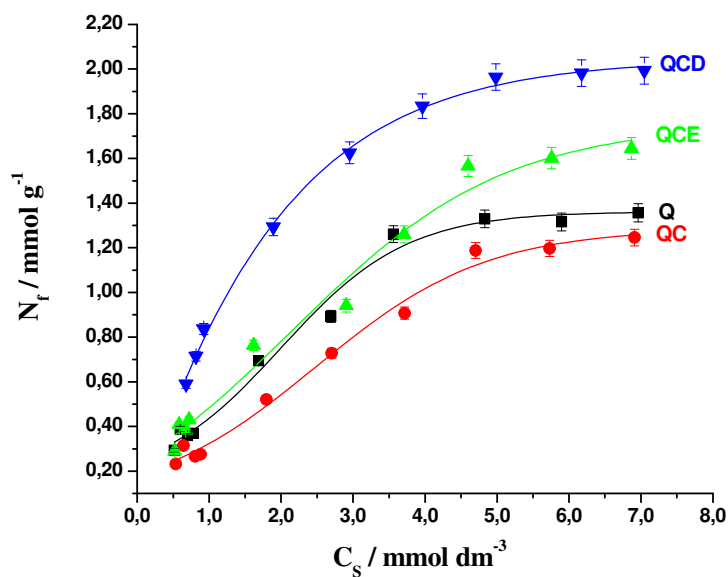


Figura A1: Isotermas de sorção de Cu^{2+} em Q (■), QC (●), QCE (▲) e QCD (▼) a 298 ± 1 K.

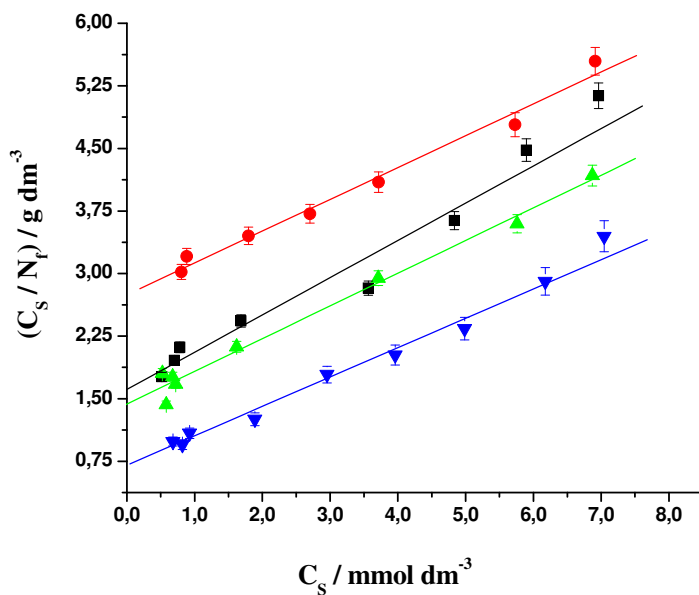


Figura A2: Linearização das isotermas de sorção de Cu^{2+} em Q (■), QC (●), QCE (▲) e QCD (▼) a 298 ± 1 K.

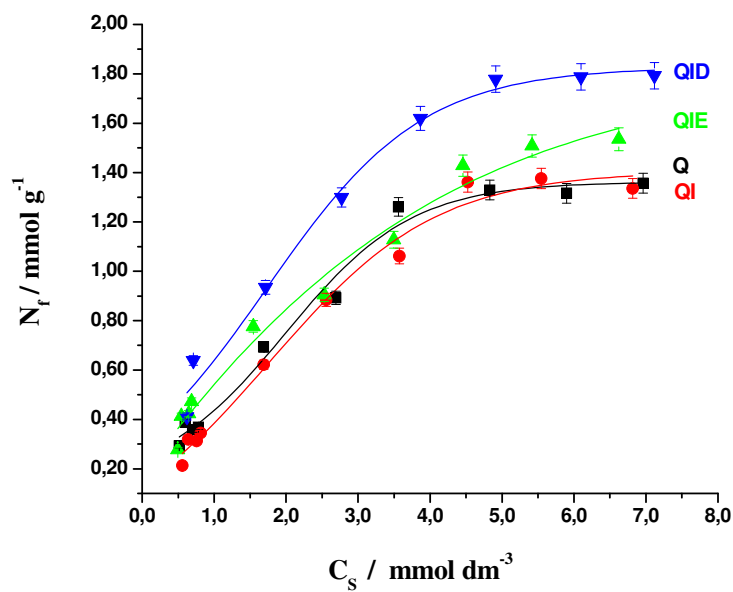


Figura A3: Isotermas de sorção de Cu^{2+} em Q (■), QI (●), QIE (▲) e QID (▼) a 298 ± 1 K.

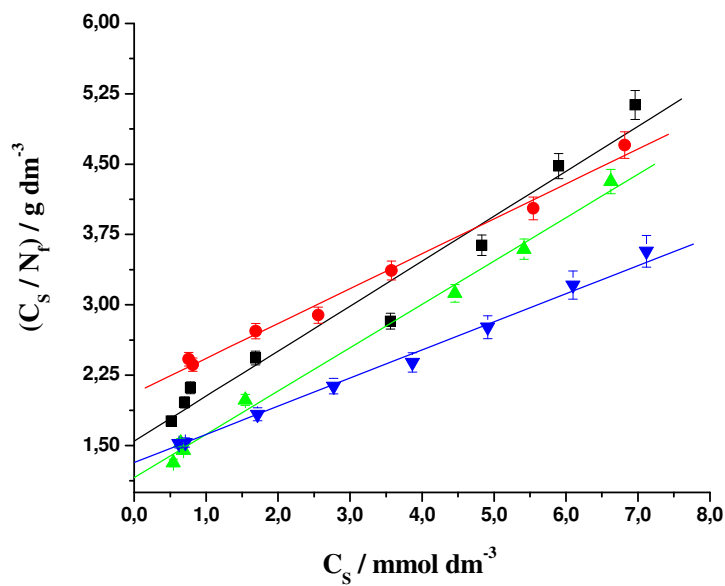


Figura A4: Linearização das isotermas de sorção de Cu^{2+} em Q (■), QI (●), QIE (▲) e QID (▼) a 298 ± 1 K.

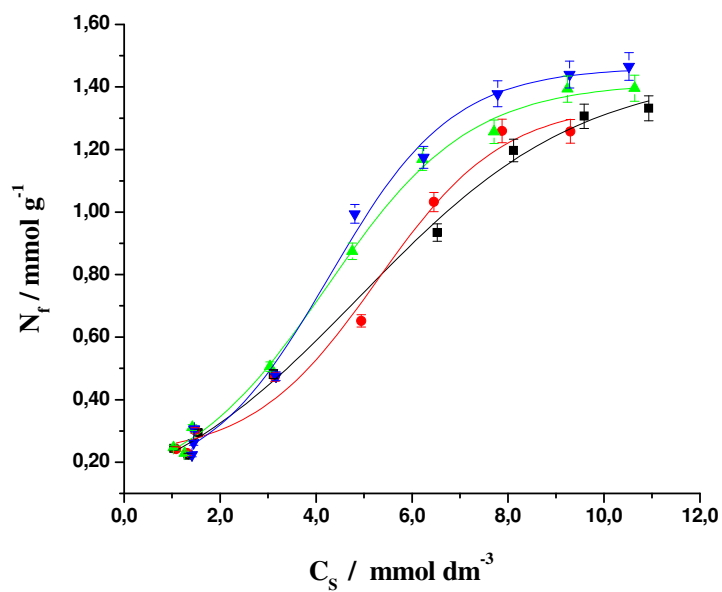


Figura A5: Isotermas de sorção de Ni^{2+} em Q (■), QC (●), QCE (▲) e QCD (▼) a 298 ± 1 K.

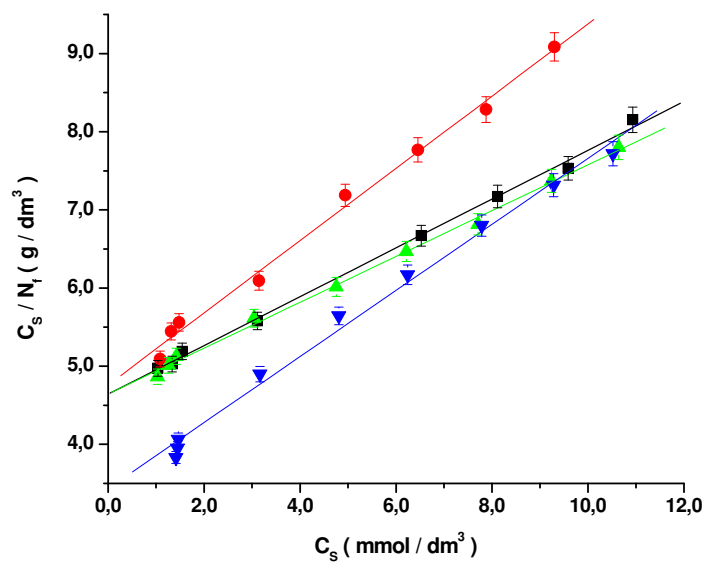


Figura A6: Linearização das isotermas de sorção de Ni^{2+} em Q (■), QC (●), QCE (▲) e QCD (▼) a 298 ± 1 K.

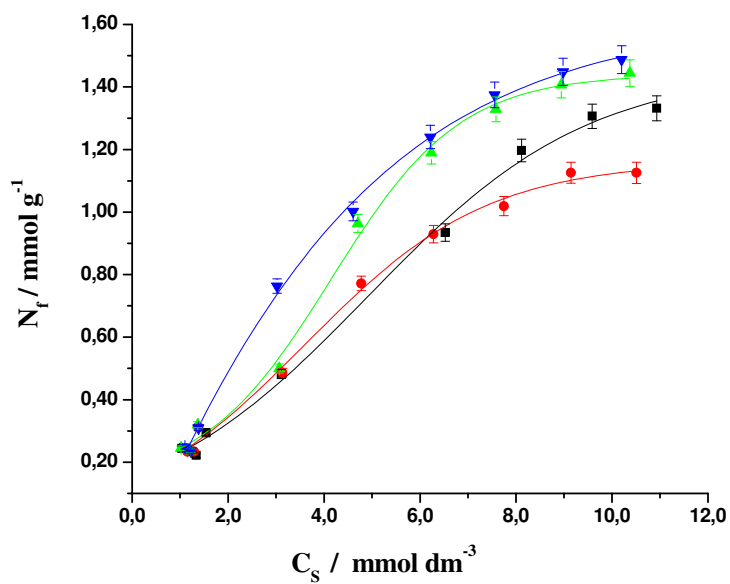


Figura A7: Isotermas de sorção de Ni^{2+} em Q (■), QI (●), QIE (▲) e QID (▼) a 298 ± 1 K.

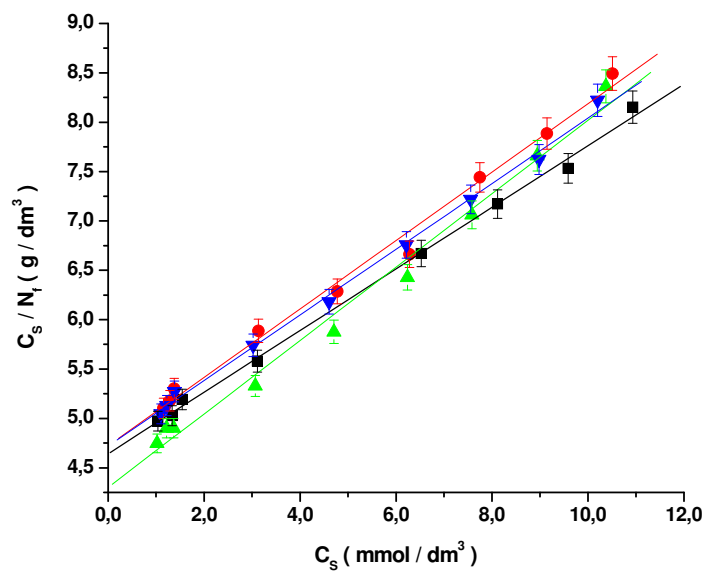


Figura A8: Linearização das isotermas de sorção de Ni^{2+} em Q (■), QI (●), QIE (▲) e QID (▼) a 298 ± 1 K.

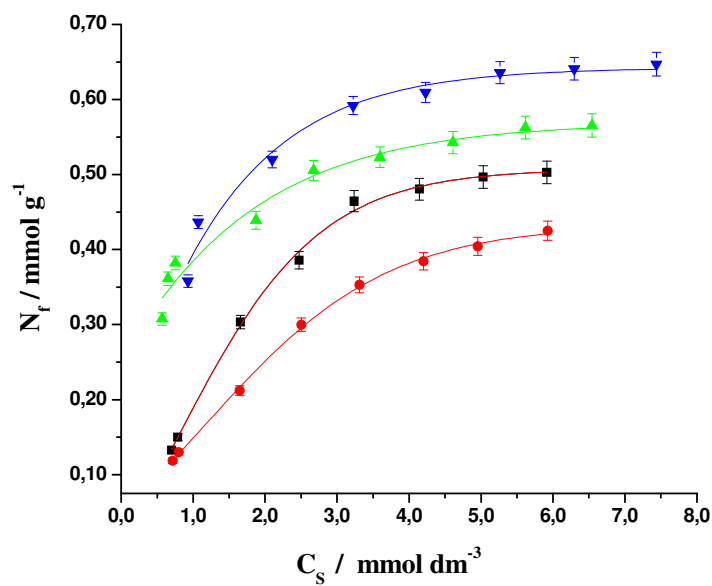


Figura A9: Isotermas de sorção de Zn^{2+} em Q (■), QC (●), QCE (▲) e QCD (▼) a 298 ± 1 K.

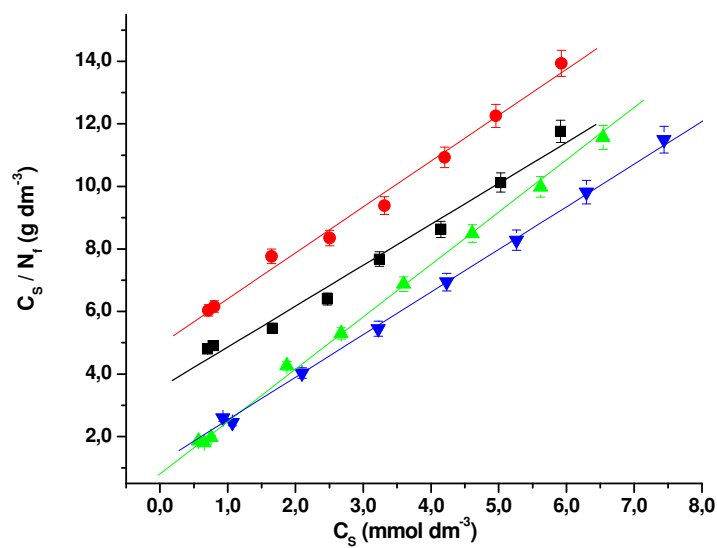


Figura A10: Linearização das isotermas de sorção de Zn^{2+} em Q (■), QC (●), QCE (▲) e QCD (▼) a 298 ± 1 K.

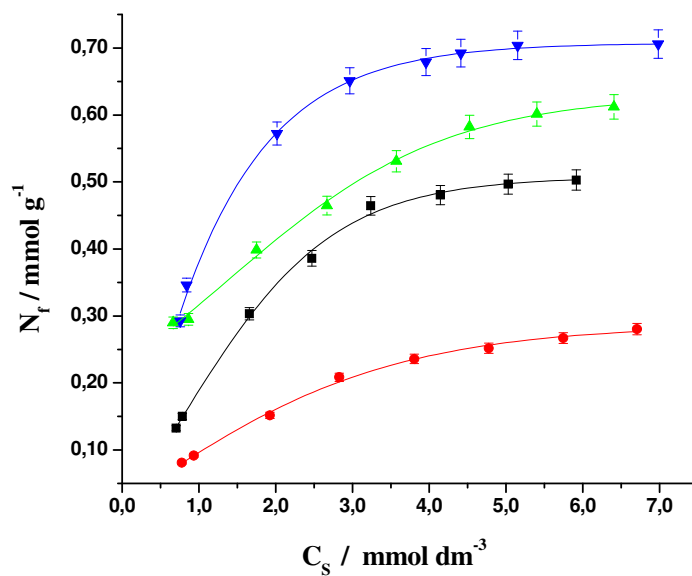


Figura A11: Isotermas de sorção de Zn^{2+} em Q (■), QI (●), QIE (▲) e QID (▼) a 298 ± 1 K.

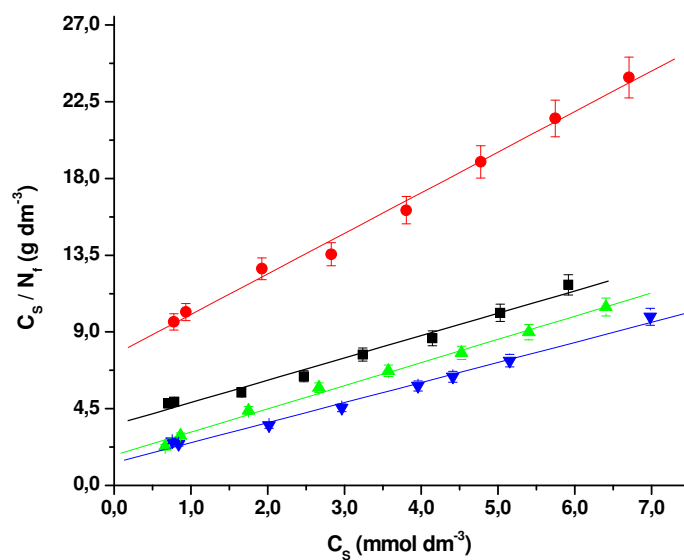


Figura A12: Linearização das isotermas de sorção de Zn^{2+} em Q (■), QI (●), QIE (▲) e QID (▼) a 298 ± 1 K.

APÊNDICE B

Isotermas calorimétricas

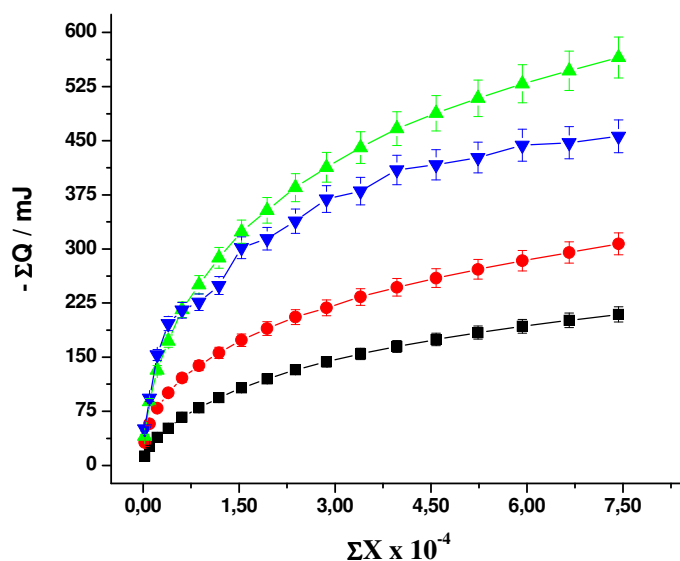


Figura B1: Efeito térmico resultante das isotermas de sorção de Cu^{2+} com Q (■), QC (●), QCE (▲) e QCD (▼) a $298,15 \pm 0,20$ K.

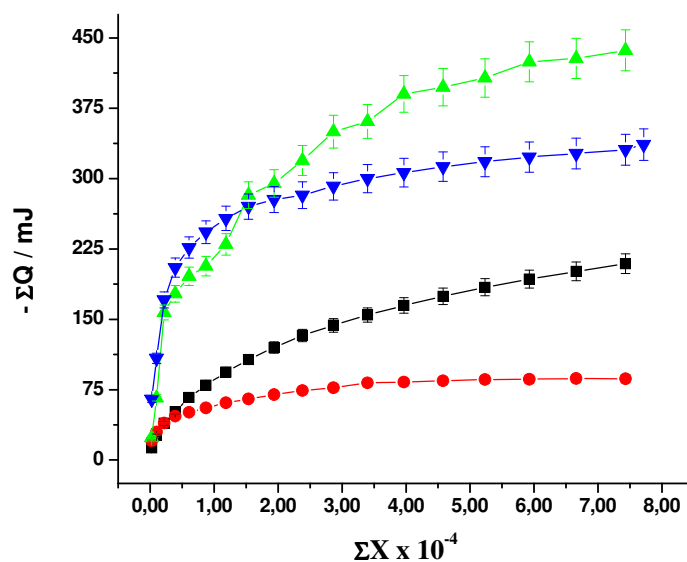


Figura B2: Efeito térmico resultante das isotermas de sorção de Cu^{2+} com Q (■), QI (●), QIE (▲) e QID (▼) a $298,15 \pm 0,20$ K.

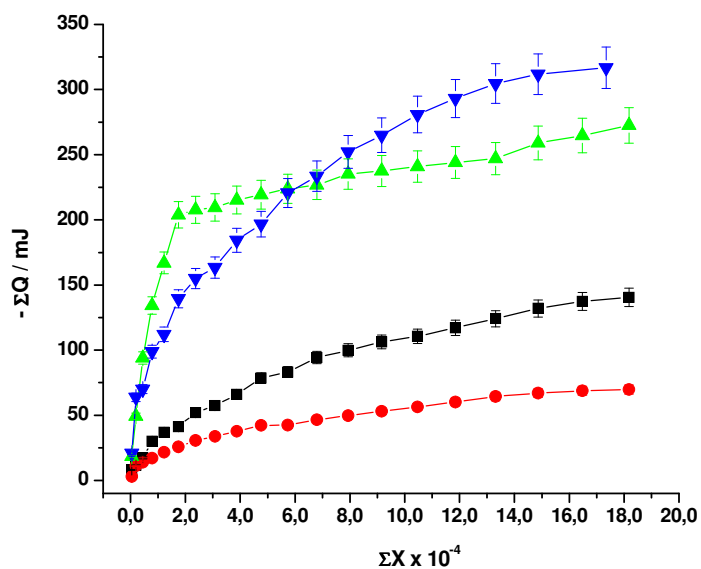


Figura B3: Efeito térmico resultante das isotermas calorimétricas de Pb^{2+} em Q (■), QC (●), QCE (▲) e QCD (▼) a $298,15 \pm 0,20$ K.

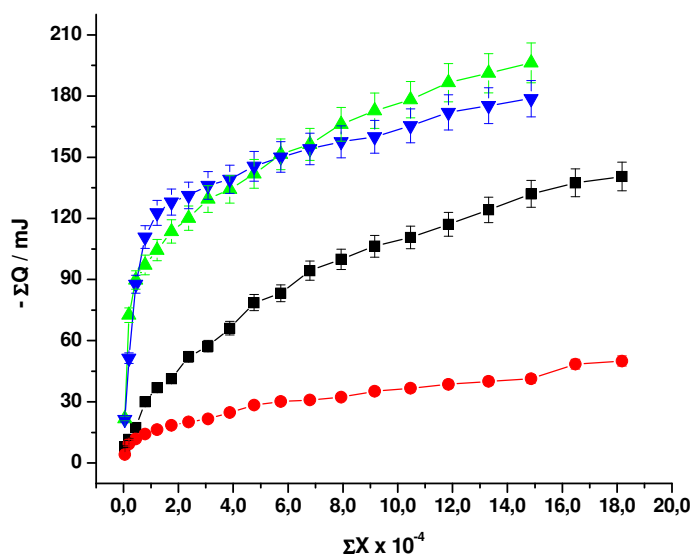


Figura B4: Efeito térmico resultante das isotermas calorimétricas de Pb^{2+} em Q (■), QI (●), QIE (▲) e QID (▼) a $298,15 \pm 0,20$ K.

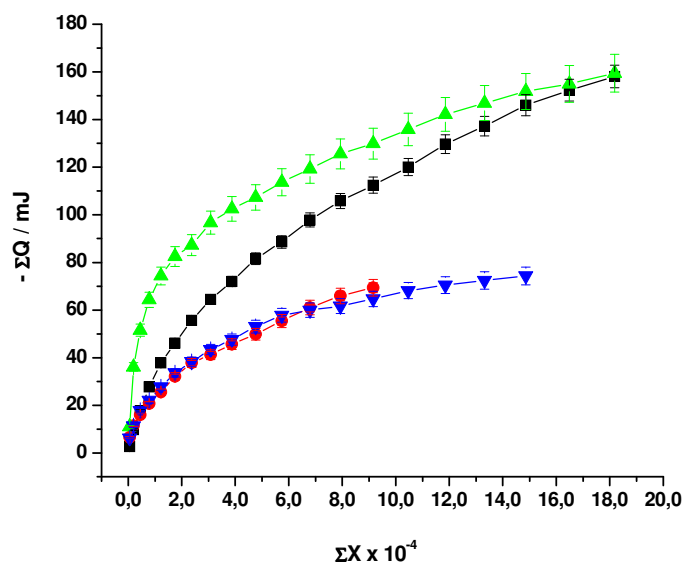


Figura B5: Efeito térmico resultante das isotermas calorimétricas de Cd^{2+} em Q (■), QC (●), QCE (▲) e QCD (▼) a $298,15 \pm 0,20$ K.

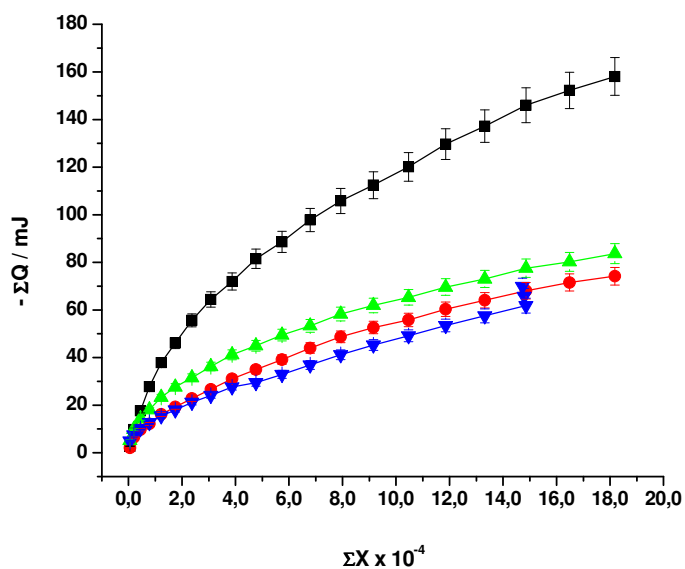


Figura B6: Efeito térmico resultante das isotermas calorimétricas de Cd^{2+} em Q (■), QI (●), QIE (▲) e QID (▼) a $298,15 \pm 0,20$ K.

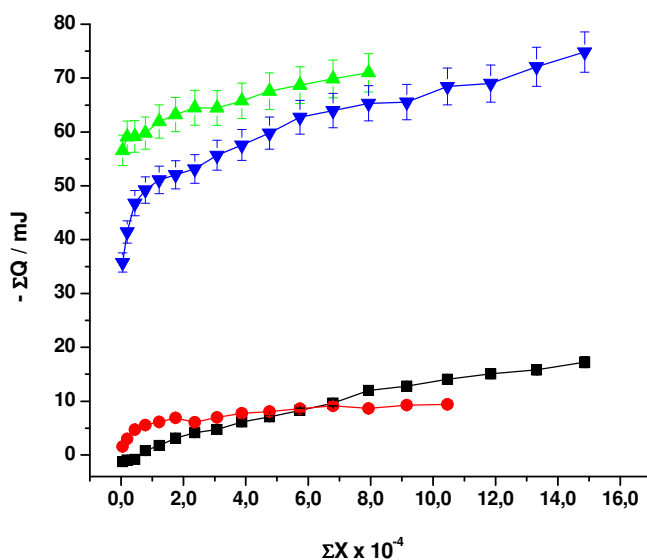


Figura B7: Efeito térmico resultante das isotermas calorimétricas de Co^{2+} em Q (■), QC (●), QCE (▲) e QCD (▼) a $298,15 \pm 0,20 \text{ K}$.

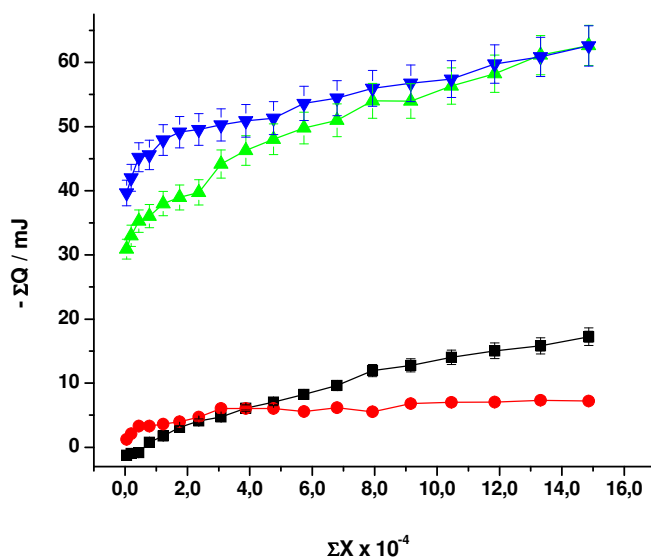


Figura B8: Efeito térmico resultante das isotermas calorimétricas de Co^{2+} em Q (■), QI (●), QIE (▲) e QID (▼) a $298,15 \pm 0,20 \text{ K}$.

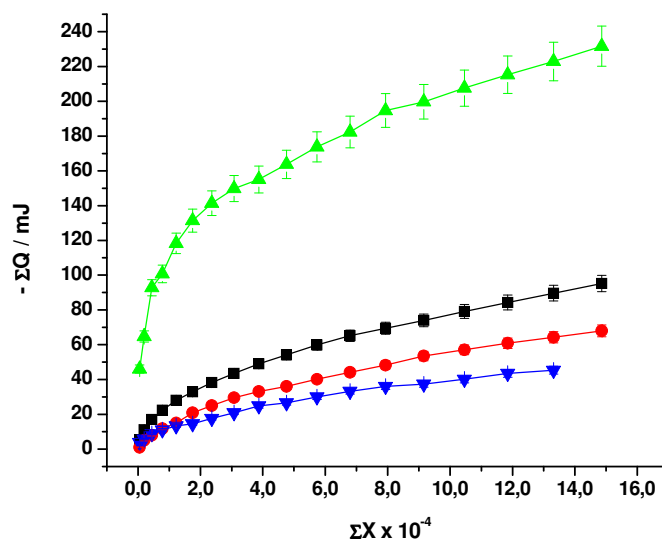


Figura B9: Efeito térmico resultante das isotermas calorimétricas de Zn²⁺ em Q (■), QC (●), QCE (▲) e QCD (▼) a 298,15 ± 0,20 K.

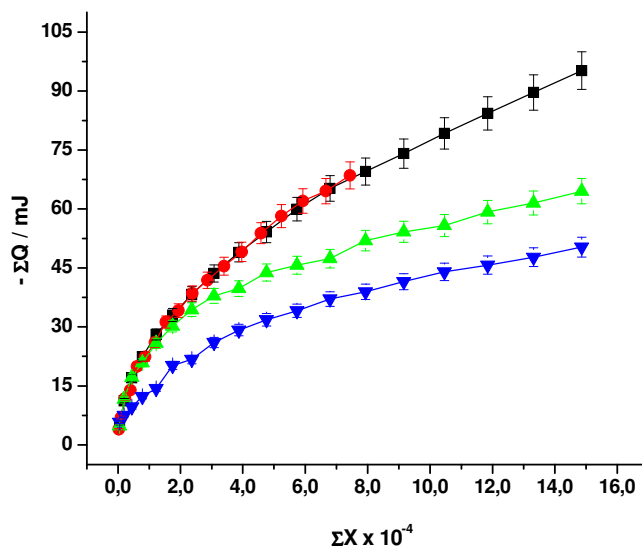


Figura B10: Efeito térmico resultante das isotermas calorimétricas de Zn²⁺ em Q (■), QI (●), QIE (▲) e QID (▼) a 298,15 ± 0,20 K.