

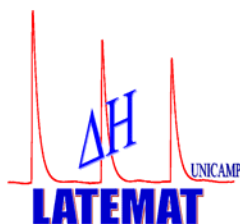


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÂNICA

LABORATÓRIO DE TERMOQUÍMICA DE MATERIAIS



TESE DE DOUTORADO

**A Potencialidade do Reagente Metacrilato de Glicidila Imobilizado
no Biopolímero Quitosana para a Remoção de Cátions**

Aluno: Adnan Khan

Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Campinas, 2011

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR SIMONE LUCAS - CRB8/8144 -
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

K527p	Khan, Adnan (1982-). A potencialidade do reagente metacrilato de glicidila imobilizado no biopolímero quitosana para a remoção de cátions / Adnan Khan. – Campinas, SP: [s.n.], 2011. Orientador: Claudio Airoidi. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. 1. Quitosana. 2. Sorção. 3. Cátions. I. Airoidi, Claudio. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.
-------	---

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: The potentiality of the reagent glycidylmethacrylate immobilized on biopolymer chitosan for cations removal

Palavras-chave em inglês:

Chitosan
Sorption
Cations

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora:

Claudio Airoidi [Orientador]
Cicero Wellington Brito Bezerra
Sérgio Paulo Campanha Filho
Rogério Custódio
Pedro Luiz Onófrio Volpe

Data de defesa: 17/11/2011

Programa de pós-graduação: Química

Dedicação

Dedico à minha família esse esforço,
por sua orientação brilhante, apoio
e amizade sempre presentes.

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer a ALLAH, por ter me concedido a oportunidade de vir ao Brasil realizar meu doutorado e por ter me mantido ao longo dessa existência próximo a muitas pessoas com as quais venho aprendendo muito sobre a vida.

Gostaria de agradecer a muitas pessoas que tornaram possível a realização dessa tese.

Aos meus parentes, por seus infinitos afetos, apoio, incentivo, sem nada exigir em troca. Especialmente a minha família, pela orientação brilhante, apoio e amizade sempre presente.

Ao professor Claudio Airoidi, por ter sido um excelente supervisor e orientador, por todos os seus valiosos conselhos, paciência e infinita ajuda na redação dessa tese.

Aos meus colegas de laboratório por proporcionar um ambiente estimulante e divertido para aprender e crescer. Estou especialmente grato a Kaline, Fozia, Elaine, Edson, Thais, Cleo, Andréa, Fernando, Maurício, Alane, Ricardo, Luelc, Vaeudo, Ramon, Julio, Irlene, Adriana, Lucas e Sérgio.

Gostaria também de expressar minha gratidão ao meu melhor amigo Syed Badshah, o qual me ajudou a superar muitos momentos difíceis, por todo o seu apoio emocional, camaradagem, entretenimento e carinho que ele forneceu.

Ao Gabriel, por estar sempre disponível a ajudar de diversas maneiras, inclusive por seu apoio interminável na redação dessa tese.

Gostaria de agradecer meus amigos do Paquistão Sabir, Haleem, Alamgir, Hameed (Amir saib), Zulqarnain, Hameed, Rahim, Ziarat, Ali, Khalid e Majeed.

Gostaria de agradecer ao professor Dr. Pedro Luiz Onofrio Volpe por sua assistência, orientação e amizade durante a minha pós-graduação.

É um prazer para mim, agradecer aos professores constituintes da banca do meu exame geral de doutorado: Pedro Luiz Onofrio Volpe, André Luiz Barboza Formiga e José de Alencar Simoni. Aos professores que participaram de minha qualificação de área; Rogério Custódio, Pedro Paulo Corbi e Pedro Luiz Onofrio Volpe pelas suas preciosas contribuições nas discussões para a conclusão dessa tese.

Gostaria de agradecer a equipe técnica do Instituto de Química da UNICAMP, Raquel (DRX, ICP), Fabiana (TG), Anderson e Fábio (RMN), Precilia (CHN), Daniel (SEM), Alice (Lab A1-100), pessoal da CPG especialmente a Isabel, que me muito ajudou em momentos difíceis da minha vida e todos os outros que contribuíram direta ou indiretamente para a conclusão do meu trabalho.

Eu devo a minha mais profunda gratidão a TWAS (Academia de Ciências para o desenvolvimento de World), Trieste Itália e CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e ao Brasil pelo apóio financeiro e acolhida.

CURRÍCULO RESUMIDO DO AUTOR

Formação

⇒ Doutorando em Química.
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).
ANO DE INÍCIO: 2008.

⇒ Mestre de filosofia em Química.
University of Peshawar (UOP, Paquistão).
ANO DE CONCLUSÃO: 2007.

⇒ Mestre em Química.
University of Peshawar (UOP, Paquistão).
ANO DE CONCLUSÃO: 2004.

⇒ Graduação.
University of Peshawar (UOP, Paquistão).
ANO DE CONCLUSÃO: 2001.

Artigos Publicados

1. **Adnan Khan**, Syed Badshah, Claudio Airoidi, Biosorption of some toxic metal ions by chitosan modified with glycidylmethacrylate and diethylenetriamine, *Chem. Eng. J. (2011)*, **171**, 159–166.
2. **Adnan Khan**, Syed Badshah, Claudio Airoidi, Dithiocarbamated chitosan as a potent biopolymer for toxic cation remediation, *Colloids Surfa. B. (2011)*, **87**, 88-95.

Trabalhos apresentados em congressos científicos

1. **Adnan Khan**, Syed Badshah, Claudio Airoidi, “Two step chitosan modification based on glycidylmethacrylate and triethylenetetramine-synthesis, characterization and cation removal”, *11th international conference on advance materials-ICAM, Rio de Janeiro, 2009*.

2. **Adnan Khan**, Syed Badshah, Claudio Airoidi, “Modificação ambientalmente amigável da quitosana através da reação com dissulfeto de carbono e acrilamida. *32a. REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, Fortaleza, Brazil, 2009.*
3. **Adnan Khan**, Syed Badshah, Claudio Airoidi. “Multistep modification of chitosan based on glycidylmethacrylate and ethylenediamine, thermochemical study of cation removal”. *V SIMPÓSIO IBEROAMERICANO DE QUITINA, Santiago, Chile, 2010.*
4. **Adnan Khan**, Syed Badshah, Claudio Airoidi. “Diothiocarbamate moiety attached to chitosan for cation removal at the solid/liquid interface”, *XV Brazilian meeting on inorganic chemistry (II Latin American meeting on biological inorganic chemistry Rio de Janeiro, Brazil, 2010.*
5. **Adnan Khan**, Syed Badshah, Claudio Airoidi, “Ancoramento do agente quelantes 1-4,bis(3-aminopropil)piperazina e acetilhidrazina no biopolímero quitosana para remoção de cátions”, *33a. REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, Água de Lindoia, Brazil, 2010.*
6. **Adnan Khan**, Syed Badshah, Claudio Airoidi, “Modificação da biopolímero quitosana com agente quelante 1,2-etanoditiol para a remoção de cátions da solução aquosa”, *XVIII Encontro de Química da Região Sul (SBQSul 2010), Curitiba, Brazil.*
7. Syed Badshah, **Adnan Khan**, Vaeudo V. Oliveira, Claudio Airoidi, “Síntese de Sílica Mesoporosa Hexagonal Híbrida Obtida Através doTautômero Iminotiol/Tiouréia”, *33a. REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, Água de Lindoia, Brazil, 2010.*
8. Syed Badshah, **Adnan Khan**, Claudio Airoidi, “Síntese Limpa de um Novo Organossilano com Tiocarbamato – Inserção em Filossilicato de Magnésio Sintetizado pelo Processo Sol-gel e Remoção de Chumbo”, *33a. REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, Água de Lindoia, Brazil, 2010.*

9. Syed Badshah, **Adnan Khan**, Claudio Airoidi, “Filossilicato de magnésio funcionalizado para a sorção de Pb^{2+} ”, *XVIII Encontro de Química da Região Sul (SBQSul 2010), Curitiba, Brazil*.
10. **Adnan Khan**, Syed Badshah, Gabriel J. Curti, Claudio Airoidi, “Remoção de chumbo com quitosana quimicamente modificada através de reação baseada em três components”, *34a. REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, Florianópolis, Brazil, 2011*.
11. **Adnan Khan**, Syed Badshah, Gabriel J. Curti, Claudio Airoidi, “Síntese de quitosana contendo dietilenotriamina na sorção de cobre”, *34a. REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, Florianópolis, Brazil, 2011*.
12. **Adnan Khan**, Syed Badshah, Claudio Airoidi, “A Biopolymer Chitosan Modification and sorption studies for Copper Cation”, *II International Conference on Frontier in Polymer Science Lyon, France, 2011*.

Workshop

1. *2nd International Workshop on Organic Chemistry - Unicamp, Campinas, fevereiro, 2010.*

Resumo

Título: A Potencialidade do Reagente Metacrilato de Glicidila Imobilizado no Biopolímero Quitosana para a Remoção de Cátions

Aluno: Adnan Khan

Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Palavras chave: quitosana, sorção, cátions

O biopolímero quitosana foi quimicamente modificado com a finalidade de inserir diferentes grupos funcionais nas cadeias pendentes, as quais contêm os centros básicos enxofre, nitrogênio e oxigênio, visando o desenvolvimento de novos materiais para a remoção de metais de solução aquosa. Em um procedimento típico, a quitosana reagiu com metacrilato de glicidila através da abertura do anel epóxido de três membros, dispondo da dupla ligação livre. Assim, esse precursor reagiu com aminas: etilenodiamina, dietilenotriamina, trietilenotetramina, 1,4-(3-aminopropil)piperazina, acetilhidrazina e com tióis: 1,2-etanoditiol e 2-aminoetanotiol. A quitosana foi também modificada com o tiocarbamato e diotiocarbamato por meio da reação de adição de Michael, em uma reação de etapa única de três componentes, empregando-se acrilolmorfolina, acrilonitrila e acrilamida como receptores. Os novos derivados modificados obtidos foram caracterizados por meio de análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear no estado sólido para o núcleo de carbono, termogravimetria e microscopia eletrônica de varredura.

Os novos materiais sintetizados foram empregados para a sorção dos cátions divalentes cobre, cádmio, chumbo e níquel, a partir de soluções aquosas, de modo a explorar as basicidades de enxofre, nitrogênio e oxigênio ligados às cadeias poliméricas. As capacidades sortivas máximas para tais cátions foram obtidas por meio de isotermas de sorção de Langmuir. A quitosana apresenta a seguinte ordem de sorção dos cátions metálicos: $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$, enquanto que para as quitosanas modificadas com amina apresentaram maiores capacidades, atingindo até o valor $2,97 \text{ mmol g}^{-1}$ para o cobre, refletindo a melhora nessa capacidade devido à incorporação de centros básicos, o que difere do valor da quitosana de $1,40 \text{ mmol g}^{-1}$, para o mesmo cátion. Já as quitosanas modificadas com tióis apresentaram maiores capacidades para o chumbo. Quando a quitosana foi modificada com tiocarbamato os valores de sorção foram 2,54 e

1,65 mmol g⁻¹ para chumbo e cádmio, respectivamente, refletindo o efeito interativo dos ácidos com a propriedade mole do enxofre.

Os dados experimentais foram ajustados aos modelos de isoterma de sorção de Langmuir, Freundlich e Temkin, usando os métodos de regressão linear e não linear. Quatro tipos de equações lineares de Langmuir foram utilizados para a melhor comparação desses ajustes. Há uma pequena variação entre as constantes de isoterma calculadas por meio dos métodos linear e não linear para os modelos de isotermas. No entanto, os valores das funções de erro para não linear são menores do que os determinados pelo método linear. As funções de erro para os sistemas lineares, os valores previstos das constantes de Langmuir e coeficiente de determinação são diferentes para cada tipo de equação de Langmuir linearizada. O valor do coeficiente de determinação obtido a partir de Langmuir do tipo 1 é maior do que os das outras três equações linearizadas e do que os dos modelos de Freundlich e Temkin, sugerindo que esse modelo é o que melhor se ajusta aos dados experimentais. Assim, essa forma linear foi a mais adequada para descrever os dados experimentais, em comparação com os outros dois modelos propostos.

Abstract

Título: The Potentiality of the Reagent Glycidylmethacrylate Immobilized on Biopolymer Chitosan for Cations removal

Student: Adnan Khan

Advisor: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Key words: chitosan, sorption, cations

Biopolymer chitosan was chemically modified in order to insert different functional groups on the pendant chains, which contain nitrogen, sulfur and oxygen basic centers to develop new materials for metal removal from aqueous solution. In a typical procedure chitosan reacted with glycidylmethacrylate through opening the three member epoxide ring, disposing double bond free. Thus, this precursor reacted with amines: ethylenediamine, diethylenetriamine, triethylenetetramine, 1,4-(3-aminopropyl)piperazine, acetylhydrazine and thiols: 1,2-ethanedithiol and 2-aminoethanethiol. Chitosan was also modified with thiocarbamate and dithiocarbamate moieties through Michael's reaction based on a single step three component using acryloilmorpholine, acrylonitrile and acrylamide as acceptors. The new derivatives obtained were characterized by elemental analysis, infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance in the solid-state for the carbon nucleus, thermogravimetry and scanning electron microscopy.

The chemically modified materials were employed to divalent cation sorptions such as copper, lead, cadmium and nickel from dilute aqueous solutions, in order to explore the Lewis basic properties of sulfur, nitrogen and oxygen centers attached to polymeric chains of the biopolymers. The maximum sorption capacities for cations were obtained through Langmuir sorption isotherms. Chitosan presents the following sorption order for metallic cations $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$, while the chemically modified chitosan containing amine showed higher capacity, reaching 2.97 mmol g^{-1} for copper, reflecting the improvement in sorption capacity, since the amount of copper on pristine chitosan gave 1.40 mmol g^{-1} . Thiols chitosan derivatives gave highest sorption capacity for lead. When chitosan was modified with thiocarbamate the sorption values were 2.54 and 1.65 mmol g^{-1} for lead and cadmium, respectively, reflecting the interactive effect of these acids with the soft sulfur property.

The experimental data were adjusted to the Langmuir, the Freundlich and the Temkin sorption isotherm models using both linear and non linear regression methods. Four types of Langmuir linear equations were used for better comparison of linear and non linear regression methods. There is a small variation between isotherm constants calculated by linear and nonlinear methods for isothermal models. However, the values of the error functions for non linear are much lower than that determined by the linear method. The error functions for linear systems, the predicted values of the Langmuir constants and coefficient of determination are different for each type of linearized Langmuir equation. The value of the coefficient of determination obtained from Langmuir type 1 is higher than that of the other three linearized equations, the Freundlich and the Temkin models, suggesting that Langmuir type 1 is the best-fitting isotherm compared to the other linear forms. Thus, this linear form is more suitable to describe the experimental data, than the other two models.

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABELAS.....	xxi
------------------------	-----

ÍNDICE DE FIGURAS.....	xxv
------------------------	-----

1.0 INTRODUÇÃO.....	1
----------------------------	----------

1.1 Considerações sobre biopolímero.....	1
--	---

1.2 Aspectos históricos sobre a quitina e quitosana.....	2
--	---

1.3 Fontes de quitina e quitosana.....	3
--	---

1.4 Isolamento da quitina e formação da quitosana.....	6
--	---

1.5 Grau de desacetilação.....	11
--------------------------------	----

1.5.1 Titulação ácido-base.....	13
---------------------------------	----

1.5.2 Titulação potenciométrica.....	13
--------------------------------------	----

1.5.3 Análise elementar.....	14
------------------------------	----

1.5.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio.....	15
--	----

1.5.5 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono.....	16
---	----

1.5.6 Espectroscopia na região do infravermelho.....	17
--	----

1. 6 Estruturas da quitina e quitosana.....	20
---	----

1.7 Massa molar da quitosana.....	24
-----------------------------------	----

1.8 Interação com íons metálicos.....	26
---------------------------------------	----

1.9 Aplicação de quitosana.....	33
---------------------------------	----

1.9.1 Cosméticos.....	33
-----------------------	----

1.9.2 Indústria de papel.....	34
-------------------------------	----

1.9.3 Indústria têxtil.....	34
-----------------------------	----

1.9.4 Atividade antimicrobiana.....	34
1.9.5 Processamento de alimentos.....	35
1.9.6 Agrícola.....	36
1.9.7 Farmácia.....	36
1.9.8 Engenharia de tecido.....	37
1.9.9 Cicatrização de ferida/curativo.....	38
1.9.10 Tratamento de queimadura.....	39
1.9.11 Tratamento de água.....	39
2.0 OBJETIVOS.....	43
3.0 PARTE EXPERIMENTAL.....	44
3.1 Reagentes e solventes.....	44
3.2 Modificações da quitosana.....	45
3.2.1 Modificações com metacrilato.....	45
3.2.2 Reação com amina e tiol.....	46
3.2.3 Modificações com tiocarbamato.....	49
3.2.4 Modificação com ditiocarbamato.....	50
3.3 Caracterização dos biopolímeros.....	53
3.4 Sorção de metais.....	54
3.5 Modelos de isotermas.....	54
3.5.1 Isoterma de Langmuir.....	55
3.5.2 Isoterma de Freundlich.....	56
3.5.3 Isoterma de Temkin.....	56

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
4.1 Análise elementar.....	59
4.2 Espectros de absorção na região do infravermelho.....	60
4.3 Ressonância magnética nuclear.....	67
4.4 Termogravimetria.....	72
4.5 Microscopia eletrônica de varredura.....	78
4.6 Sorção de íons metálicos.....	80
5.0 CONCLUSÕES.....	112
6.0 REFERENCES.....	114
APÊNDICE A. Linearização das isothermas de sorção empregando-se os modelos lineares.....	125
APÊNDICE B. Isotermas de sorção empregando-se os modelos lineares.....	164
APÊNDICE C. Isotermas de sorção empregando-se os modelos não lineares.....	191
APÊNDICE D. Dados de sorção empregando-se os modelos linear e não linear.....	205

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Conteúdo de quitina e carbonato de cálcio em resíduos marinhos e fungo.....	05.
Tabela 2. O modelo de Langmuir linearizado em quatro diferentes formas.....	58.
Tabela 3. Percentuais de carbono (C) e nitrogênio (N), respectivas quantidades molares dos biopolímeros e razões (C/N) para a quitosana e seus derivados.....	60.
Tabela 4. Dados de intervalos de temperatura (DT), perda de massa (Pm) e temperatura máxima (Tmax) de decomposição dos biopolímeros (Biop) quitosana e seu derivados.....	75.
Tabela 5. Dados de intervalos de temperatura (DT), perda de massa (Pm) e temperatura máxima (Tmax) de decomposição dos biopolímeros (Biop) quitosana e seus derivados.....	78.
Tabela 6. Quantidade sorvida (Nf), capacidade máxima de sorção (Ns), coeficiente de correlação (r) e constante de equilíbrio (b) para a interação de nitratos de metais divalentes (M) com os biopolímeros (Biop), a 298 ± 1 K.....	81.
Tabela 7. Quantidade sorvida (Nf), parâmetros das equações de Langmuir (Ns e b), coeficientes de correlação (r) e os respectivos erros para a interação de metais bivalentes com a quitosana, a 298 ± 1 K, empregando-se os modelos linear.....	90.
Tabela 8. Quantidade sorvida (Nf), parâmetros das equações de Freundlich (n e Kf), e Temkin (nT e KT), coeficientes de correlação (r) e os respectivos erros para a interação de metais bivalentes com a quitosana, a 298 ± 1 K, empregando-se os modelos linear.....	91.

Tabela 9. Quantidade sorvida (Nf), parâmetros das equações de Langmuir (Ns e b), coeficientes de correlação (r) e os respectivos erros para a interação de Cu^{2+} e Pb^{2+} com a quitosana QDET e QTT, a 298 ± 1 K, empregando-se os modelos linear.....98.

Tabela 10. Quantidade sorvida (Nf), parâmetros das equações de Freundlich (n e Kf) e Temkin (nT e KT), coeficientes de correlação (r) e os respectivos erros para a interação de Pb^{2+} e Cu^{2+} com a quitosana QTT e DET, a 298 ± 1 K, empregando-se os modelos linear.....99.

Tabela 11. Quantidade sorvida (Nf), parâmetros das equações de Langmuir (Ns e b), Freundlich (n e Kf) e Temkin (nT e KT), coeficientes de correlação (r) e os respectivos erros para a interação de Cd^{2+} e Cu^{2+} com a quitosana QAP e QCA, a 298 ± 1 K, empregando-se os modelos linear.....100.

Tabela 12. Quantidade sorvida (Nf), parâmetros das equações de Freundlich (n e Kf) e Temkin (nT e KT), coeficientes de correlação (r) e os respectivos erros para a interação de Cu^{2+} e Cd^{2+} com a quitosana QCA e QAP a 298 ± 1 K, empregando-se os modelos linear.....101.

Tabela 13. Quantidade sorvida (Nf), parâmetros das equações de Langmuir (Ns e b), Freundlich (n e Kf) e Temkin (nT e KT), coeficientes de correlação (r) e os respectivos erros para a interação de Cu^{2+} com a quitosana QCAD, a 298 ± 1 K, empregando-se os modelos linear....102.

Tabela 14. Quantidade sorvida (Nf), parâmetros das equações de Langmuir (Ns e b), Freundlich (n e Kf) e Temkin (nT e KT), coeficientes de correlação (r) e os respectivos erros para a interação de Cu^{2+} e Pb^{2+} com a quitosana Q, a 298 ± 1 K, empregando-se os modelos não-linear.....104.

Tabela 15.. Quantidade sorvida (Nf), parâmetros das equações de Langmuir (Ns e b), Freundlich (n e Kf) e Temkin (nT e KT), coeficientes de correlação (r) e os respectivos erros para a interação de Cu^{2+} e Pb^{2+} com a quitosana QDET e QTT, a 298 ± 1 K, empregando-se os modelos não-linear.....105.

Tabela 16. Quantidade sorvida (Nf), parâmetros das equações de Langmuir (Ns e b), Freundlich (n e Kf), e Temkin (nT e KT), coeficientes de correlação (r) e os respectivos erros para a interação de Cd^{2+} e Cu^{2+} com a quitosana QAP e QCA a 298 ± 1 K, empregando-se os modelos não-linear.....108.

Tabela 17. Quantidade sorvida (Nf), parâmetros das equações de Langmuir (Ns e b), Freundlich (n e Kf) e Temkin (nT e KT), coeficientes de correlação (r) e os respectivos erros para a interação de Cu^{2+} com a quitosana QCAD, a 298 ± 1 K, empregando-se os modelos não-linear.....110.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática do isolamento e da desacetilação da quitina.....	07.
Figura 2. Ação catalítica da quitina desacetilase na produção da quitosana.....	11.
Figura 3. Estrutura da celulose (a), quitina (b) e quitosana (c).....	20.
Figura 4. Arranjo das cadeias de γ -quitina.....	21.
Figura 5. Estrutura molecular e ligações de hidrogênio em α -quitina (a) e β -quitina (b).....	22.
Figura 6. Possibilidades de formação de complexo de quitosana com cobre em diferentes cadeias poliméricas.....	27.
Figura 7. Formação de complexo intermolecular em quitosana.....	28.
Esquema 8. Troca iônica do cátion com o próton da quitosana entre cadeias.....	29.
Figura 9. Complexo favorável de níquel com a β -quitosana em estrutura polimérica.....	30.
Figura 10. Formação de complexos de níquel e cobre numa mesma cadeia polimérica.....	30.
Figura 11. Complexo entre a quitosana e cobre em meio básico.....	31.
Figura 12. Complexo pendente de cobre com quitosana.....	31.
Figura 13. Coordenação do cobre com apenas um monômero de quitosana.....	32.
Figura 14. Complexo ternário entre quitosana, estrôncio e carbonato.....	33.

Figura 15. . Mecanismo da reação de adição de Michael: estruturas de ressonância do receptor de Michael com α,β -insaturado (a) e ataque nucleofílico de uma amina no receptor de Michael α,β -insaturado (b).....	45.
Figura 16. Esquema de modificação da quitosana com metacrilato de glicidila.....	46.
Figura 17. Reação de C-gly com etilenodiamina (QEA).....	47.
Figura 18. Reação de C-gly com dietilenotriamina (QDET).....	47.
Figura 19. Reação de C-gly com trietilenotetramina (QTT).....	47.
Figure 20. Reação de C-gly com acetilhidrazina (QAN).....	48.
Figure 21. Reação de C-gly com 1-4,bis(3-aminopropil)piperazina (QAP).....	48.
Figure 22. Reação de C-gly com 1,2-etanoditiol (QEDL).....	49.
Figura 23. Reação de C-gly com 2-aminoetanotiol (QAT).....	49.
Figura 24. Reação de tiocarbamato com quitosana e acrilolmorfolina (QCA).....	50.
Figure 25. Reação do tiocarbamato com quitosana e acrilonitrila (QCAN).....	50.
Figure 26. Reação de dissulfeto de carbono com quitosana e acrilamida (QCAD).....	51.
Figure 27. Resumo das reações das modificações químicas da quitosana.	52.
Figura 28. Espectro na região do infravermelho para a quitosana Q.....	61.
Figura 29. Espectro na região do infravermelho da quitosana (a) e a quitosana modificada Q-gly (b).....	62.

Figura 30. Espectros na região do infravermelho das quitosanas quimicamente modificadas QEA (a), QDET (b) e QTT (c).....	63.
Figura 31. Espectros na região do infravermelho das quitosanas quimicamente modificadas QAP (a) e QAN (b).....	64.
Figura 32. Espectros na região do infravermelho das quitosanas modificadas QEDL (a) e QAT (b).....	65.
Figura 33. Espectros na região do infravermelho das quitosanas modificadas QCAN (a) e QCAN (b) e QCAD (c).	66.
Figura 34. Espectro de RMN de carbono da quitosana Q (a) e quitosana modificada Q-gly (b).....	67.
Figura 35. Espectro de RMN de carbono das quitosanas modificada Q-gly (a), QEA (b), QDET (c) e QTT (d).....	68.
Figura 36. Espectro de RMN de carbono das quitosanas modificada Q-gly (a), QAN (b) e QAP (c).....	69.
Figura 37. Espectro de RMN de carbono das quitosanas modificada Q-gly (a), QAT (b) e QEDL (c).....	69.
Figura 38. Espectro de RMN de carbono da quitosana Q (a), e quitosana modificada QCAN (b).....	70.
Figura 39. Espectro de RMN de carbono da quitosana Q (a), e quitosana modificada QCA (b).....	71.
Figura 40. Espectro de RMN de carbono da quitosana Q (a), e quitosana modificada QCAD (b).....	71.

Figura 41. Curvas termogravimétricas dos biopolímeros Q (a), Q-gly (b), QEA (c) e QDET (d).....	72.
Figura 42. Derivadas das curvas termogravimétricas dos biopolímeros Q (a), Q-gly (b), QEA (c) e QDET (d).....	73.
Figura 43. Curvas termogravimétricas dos biopolímeros Q (a), QTT (b), QAN (c) e QAP (d).....	74.
Figura 44. Derivadas das curvas termogravimétricas dos biopolímeros Q (a), QTT (b), QAN (c) e QAP (d).....	74.
Figura 45. Curvas termogravimétricas dos biopolímeros Q (a) e QAT (b).....	76.
Figura 46. Derivadas das curvas termogravimétricas dos biopolímeros Q (a) e QAT (b).....	76.
Figura 47. Curvas termogravimétricas dos biopolímeros Q (a), QDEL (b), QCA (c), QCAD (d) e QCAN (e).....	77.
Figura 48. Derivadas das curvas termogravimétricas dos biopolímeros Q (a), QDEL (b), QCA (c), QCAD (d) e QCAN (e).....	77.
Figura 49. Micrografia eletrônica de varredura de Q (a), QTT (b), QCAN (c) e QDEL (d).....	79.
Figura 50. Isotermas de sorção de Cu^{2+} (■), Pb^{2+} (●), Ni^{2+} (▲) e Cd^{2+} (▼) com quitosana a 298 ± 1 K.....	80.
Figura 51. Isotermas de sorção de cobre com QEA (●), QDET (■) e QTT (▲) a 298 ± 1 K.....	82.
Figura 52. Isotermas de sorção de cobre com QAN (●) e QAP (■) a 298 ± 1 K.....	83.

Figura 53. Isotermas de sorção de níquel com QEA (■) e cádmio com QDET (●) a 298 ± 1 K.....	83.
Figura 54. Isotermas de sorção de chumbo com QDET (▲), QEA (●) e cádmio (■) a 298 ± 1 K.....	84.
Figura 55. Isotermas de sorção de chumbo com QTT (●) e QAP (■) a 298 ± 1 K.....	84.
Figura 56. Isotermas de sorção de chumbo com QAN a 298 ± 1 K.....	85.
Figura 57. Isotermas de sorção de Cu^{2+} (■) e Cd^{2+} (●) com QCA a 298 ± 1 K.....	86.
Figura 58. Isotermas de sorção de cádmio com QCAD (●), QAT(▲), QCAN (■) e QAN (▼) a 298 ± 1 K.....	87.
Figura 59. Isotermas de sorção de cobre com QCAN (■), QAT (●) e chumbo com QDEL (▲) e QCAD (▼) a 298 ± 1 K.....	88.
Figura 60. Isotermas de sorção de cobre com QCAD (■) e QDEL (●) a 298 ± 1 K.....	88.
Figura 61. Isotermas de sorção de cádmio com QDEL a 298 ± 1 K.....	89.
Figura 62. Isotermas de sorção de chumbo com QAT (■), e QCAN (●) e QCA (▲) a 298 ± 1 K.....	89.
Figura 63. Isotermas de sorção de cobre com quitosana (■), Langmuir I (●), Langmuir II (▲), Langmuir III (▼) e Langmuir IV (◀)a 298 ± 1 K.....	93.
Figura 64. Isotermas de sorção de chumbo com Q (■), Langmuir I (●), Langmuir II (▲), Langmuir III (▼) e Langmuir IV (◀) a 298 ± 1 K.....	93.

Figura 65. Isotermas de sorção de cobre com QDET (■), Langmuir I (●), Langmuir II (▲), Langmuir III (▼) e Langmuir IV (◄) a 298 ± 1 K.....	94.
Figura 66. Isotermas de sorção de chumbo com QTT (■), Langmuir I (●), Langmuir II (▲), Langmuir III (▼) e Langmuir IV (◄) a 298 ± 1 K.....	94.
Figura 67 . Isotermas de sorção de cádmio com QAP (■), Langmuir I (●), Langmuir II (▲), Langmuir III (▼) e Langmuir IV (◄) a 298 ± 1 K.....	95.
Figura 68. Isotermas de sorção de cobre com QCA (■), Langmuir I (●), Langmuir II (▲), Langmuir III (▼) e Langmuir IV (◄) a 298 ± 1 K.....	95.
Figura 69. Isotermas de sorção de cobre com QCAD (■), Langmuir I (●), Langmuir II (▲), Langmuir III (▼) e Langmuir IV (◄) a 298 ± 1 K.....	96.
Figura 70. Isotermas de sorção de cobre com Q (■), Freundlich (●), Temkin (▲) a 298 ± 1 K.....	96.
Figura 71. Isotermas de sorção de chumbo com Q (■), Freundlich (●) e Temkin (▲) a 298 ± 1 K.....	97.
Figura 72. Isotermas de sorção de cobre com QDET (■), Freundlich (●) e Temkin (▲) a 298 ± 1 K.....	97.
Figura 73. Isotermas de sorção de chumbo com QTT (■), Freundlich (●) e Temkin (▲) a 298 ± 1 K.....	98.
Figura 74. Isotermas de sorção de cádmio com QAP (■), Freundlich (●) e Temkin (▲) a 298 ± 1 K.....	99.
Figura 75. Isotermas de sorção de cobre com QCA (■), Freundlich (●) e Temkin (▲) a 298 ± 1 K.....	100.

Figura 76. Isotermas de sorção de cobre com QCAD (■), Freundlich (●) e Temkin (▲) a 298 ± 1 K.....	101.
Figura 77. Isotermas de sorção de cobre com Q experimental (■) e não-linear (●) a 298 ± 1 K.....	102.
Figura 78. . Isotermas de sorção de cobre com Q (■), Freundlich (●) e Temkin (▲) não-linear a 298 ± 1 K.....	103.
Figura 79. Isotermas de sorção de chumbo com Q (■) e Langmuir não-linear (●) a 298 ± 1 K.....	103.
Figura 80. Isotermas de sorção de chumbo com Q (■), Freundlich (●) e Temkin (▲) não-linear, a 298 ± 1 K.....	104.
Figura 81. Isotermas de sorção de cobre com QDET (■) e Langmuir não-linear (●), a 298 ± 1 K.....	105.
Figura 82. Isotermas de sorção de cobre com QDET (■), Freundlich (●) e Temkin (▲) não-linear a 298 ± 1 K.....	106.
Figura 83. Isotermas de sorção de chumbo com QTT (■) e Langmuir não-linear(–), a 298 ± 1 K.....	106.
Figura 84. Isotermas de sorção de cobre com QTT (■), Freundlich (●) e Temkin (▲) não-linear a 298 ± 1 K.....	107.
Figura 85. Isotermas de sorção de cádmio com QAP (■) e Langmuir não-linear(–), a 298 ± 1 K.....	107.
Figura 86. Isotermas de sorção de cádmio com QAP (■), Freundlich (●) e Temkin (▲) não-linear a 298 ± 1 K.....	108.

Figura 87. Isotermas de sorção de cobre com QCA (■) e Langmuir não-linear(–) a 298 ± 1 K.....	109.
Figura 88. Isotermas de sorção de cádmio com QCA (■), Freundlich (●) e Temkin (▲) não-linear a 298 ± 1 K.....	109.
Figura 89. Isotermas de sorção de cobre com QCAD (■) e Langmuir não-linear(–), a 298 ± 1 K.....	110.
Figura 90. Isotermas de sorção de cádmio com QCAD (■), Freundlich (●) e Temkin (▲) não-linear a 298 ± 1 K.....	111.

1. Introdução

1.1. Considerações sobre biopolímeros

O despertar da consciência para a adequação do uso de biopolímeros naturais em aplicações diversificadas nas ciências da vida está continuamente aumentando. Hoje em dia, as pessoas com melhores instruções e bem informadas por diversas fontes de comunicações, buscam produtos orgânicos naturais, como alimentos ou fitoterápicos e estão dispostos a dispendar preços maiores, por acreditar na potencialidade e segurança dos mesmos. A esse respeito os biopolímeros naturais possuem várias vantagens como a disponibilidade de recursos alimentares renováveis como agrícolas e marinhos, devido à biocompatibilidade e a biodegradabilidade, portanto, levando à segurança ecológica e à possibilidade de preparar umas variedades química ou enzimaticamente derivadas, que são modificados em utilizações para fins específicos. Os polímeros naturais estão se tornando cada vez mais importantes no processo de liberação controlada de fármacos em sistemas variados [1]. Os biopolímeros naturais também se tornaram conhecidos por apresentar excelente capacidade de sorção de íons metálicos multivalentes [2].

Os biopolímeros são de interesse industrial, pois possuem a capacidade em diminuir a concentração de íons de metal de transição num ecossistema, atingindo concentrações de partes por bilhão, além do mais, são amplamente disponíveis e ambientalmente seguros. Os polissacarídeos formam uma classe de macromoléculas naturais, têm a tendência de ser extremamente bioativos e geralmente são derivados de matérias primas agrícolas ou de vários resíduos marinhos, destacando assim a celulose, o amido, a dextrana, o agar, a agarose, a carragenina, a pectina, o ácido alginico, a quitina e a quitosana [3]. Entre estes polissacarídeos o amido, a celulose, a dextrana, o agar, a agarose, a carragenina, a pectina e o alginato possuem comportamento ácido na natureza, enquanto que a quitina e a quitosana são polissacarídeos de características básicas [4]. A solubilidade de alguns desses polissacarídeos ácidos em pH neutro e mais elevado dificulta a sua aplicação prática como sorventes no tratamento de águas residuais [5]. A quitosana é insolúvel em pH neutro e devido à disponibilidade de grupos amino primários e hidroxilas, possui alta reatividade, o que permite uma variedade de modificações químicas [6].

Quitina e quitosana são de interesse comercial, devido a sua alta porcentagem de nitrogênio (6,98 %) em comparação com a celulose sinteticamente substituída (1,25 %). Isso faz com que tanto a quitina, como a quitosana possam ser úteis como agentes quelantes [4].

1.2. Aspectos históricos sobre a quitina e quitosana

A quitina foi descoberta pelo cientista francês Braconnot durante seus estudos sobre cogumelos, em 1811 [7]. Ele inicialmente denominou esse produto como quitina fúngica e informou que continha uma mistura aproximadamente igual de quitina e poliglucana não nitrogenada. Mais tarde, em 1823, Odier isolou o mesmo produto a partir da cutícula dos insetos, por meio de tratamentos repetidos com soluções quentes de hidróxido de potássio, ao qual deu o nome de quitina [4]. O termo derivado para quitina provém da palavra grega “chiton”, que significa túnica ou cobertura. Esse pesquisador falhou em detectar nitrogênio na estrutura da quitina e concluiu que a mesma está relacionada com vegetais, ao invés de substâncias animais, sugerindo que essa substância poderia ser encontrada tanto nos insetos como nos vegetais. Também identificou a quitina presente na carapaça desmineralizada do caranguejo e sugeriu que era o material básico do exoesqueleto de todos os insetos e, possivelmente, os arácnidos [8].

A presença de nitrogênio na estrutura da quitina foi demonstrada por Children, em 1924. A extração com água quente, em múltiplas soluções concentradas de hidróxido de potássio, utilizados no processo de purificação da quitina, é provável que ambos os pesquisadores, Odier e Children, realmente isolaram a quitosana, em vez de quitina. Através da análise elementar possibilitou a obtenção da fórmula empírica $C_{11}H_{17}O_7N_2$, que é consideravelmente mais próximo do que para a unidade de repetição dos dissacarídeos de quitosana ($C_{12}H_{22}O_8N_2$), do que a da quitina ($C_{16}H_{26}O_{10}N_2$). No entanto, a quitosana foi reconhecida e descrita por Rouget que tratou quitina com solução de hidróxido de potássio concentrado em ebulição, porém, deu nome ao produto modificado, como sendo quitina [9].

Um fato interessante é que Hoppe-Seyler, já em 1894, mostrou que o derivado da quitina a partir de carapaças de caranguejos, escorpiões e aranhas com solução de hidróxido de potássio

concentrado a 453 K, conduzia a um produto que foi denominado "quitosana" e não "quitina modificada", que teve o teor de nitrogênio igual ao original da quitina [10].

Odier havia concluído anteriormente que o material estrutural do exoesqueleto de insetos e de plantas seria semelhante, o que causou alguma confusão entre celulose, quitina e quitosana. Assim, em cinco décadas relatou esse fato em publicações relacionadas à quitina e seus derivados. Porém, devido à similaridade de difrações de raios X de quitina derivada de crustáceos, fungos e insetos pôde inferir como tendo a mesma conformação estrutural [4].

Mais tarde foram obtidos espectros idênticos de infravermelho para quitina originária de insetos e fungos [11]. A produção de quitosana, bem como a preparação de filmes de quitosana e fibras foram patenteadas em 1934. As pesquisas mais recentes sobre quitina e quitosana podem ser consideradas como tendo início nos anos 1970, quando se percebeu que a quitina constitui uma perda significativa nos processos relacionados no tratamento de frutos do mar. Na verdade, o interesse comercial nas aplicações de quitosana e seus derivados aumentaram consideravelmente nas últimas três décadas, que pode ser evidenciado por pedidos de patentes no Japão, Europa, China, Coreia e mais especialmente nos Estados Unidos da América. No escritório de patentes dos Estados Unidos ("United States Patent and Trademark Office"), 5946 patentes foram registradas, sendo relacionadas com a quitosana, no período de 1976-2006, apenas na Europa [12]. Atualmente, a quitina é utilizada principalmente como matéria prima para a quitosana, cujos campos de aplicações incluem as atividades: farmacêutica, cosmética, biomédica, biotecnologia agrícola, industrial, alimentação e também não alimentar, bem como no tratamento da água, e mais especificamente nas indústrias de papel e têxtil [13].

1.3. Fontes de quitina e quitosana

A quitina é um polissacarídeo de grande importância e o segundo polímero natural mais abundante depois da celulose. Esse biopolímero é sintetizado por um número enorme de organismos vivos. Ocorre na natureza em formas ordenadas, microfibrilas cristalinas formando componentes estruturais no exoesqueleto de muitos animais marinhos, como moluscos, celenterados, anelídeos, artrópodes ou nas paredes celulares de fungos e leveduras [14]. Todos os

anos, cerca de 100 bilhões de toneladas de quitina são produzidas no planeta [15]. As principais fontes comerciais da quitina são os crustáceos, tais como camarões, lagostas e caranguejos, porque uma grande quantidade de resíduos fica disponível como um subproduto do processamento de alimentos [16], sendo que as cascas dos crustáceos contêm 40 a 45 % de quitina [17]. Entre os moluscos, as lulas possuem cerca de 35 % em massas secas, referentes à quitina, porém, informação detalhada a partir dessa fonte é bastante limitada [18]. Já as conchas dos exoesqueletos de artrópodes contêm 20 a 25 % de quitina em base seca [19].

A exploração de resíduos do processamento de crustáceos como fonte de quitina apresenta, no entanto, algumas desvantagens relacionadas com as incertezas de abastecimento, estocagem e manuseio deste tipo de matéria-prima. Além disso, as cascas de caranguejos e camarões apresentam um alto grau de mineralização, o que exige um tratamento drástico com ácido, resultando na hidrólise parcial da quitina e também se adicionam problemas ligados ao tratamento de grandes quantidades de resíduos líquidos. As estimativas de quitina e o conteúdo de carbonato de cálcio [20] estão listadas na Tabela 1. Mesmo que os resíduos de crustáceos sejam suficientes para atender a demanda presente em quitina e quitosana, uma avaliação do potencial de uso de outras fontes de quitina carece estudos mais aprofundados [21].

Os resíduos de carapaças de crustáceos também podem ser limitados e sujeitos a ofertas sazonais. Uma fonte potencial de produção de outras quitinas inclui lagostas, insetos, moluscos, ostras, medusas e algas. Nos últimos anos, a quitina obtida por extração de micélio fúngico ganhou importância. Esses podem ser cultivados durante todo o ano por fermentação, que é rápida, sincronizada e pode ser organizado em um circuito tecnológica fechado ou semi fechado que satisfaçam as modernas exigências ecológicas. Além disso, são relativamente consistentes na composição e não estão associados com materiais inorgânicos e, portanto, nenhum tratamento de desmineralização é necessário para obter quitina fúngica [22,23]. As paredes celulares de alguns fungos contêm quitina, assim como a quitosana, como em zigomicetos e estes podem ser utilizados como fonte desse biopolímero. No entanto, praticamente toda a quitosana é mais facilmente obtida por desacetilação da quitina [24].

Tabela 1. Conteúdo de quitina e carbonato de cálcio em resíduos marinhos e fungo [21].

Fonte	Quitina/%	CaCO ₃ /%
Carapaças de caranguejo	15-30	40-50
Carapaças de camarão	30-40	20-30
Carapaças de krill	20-30	20-25
Gládio de Lula	20-40	1,7
Concha de Ostra	3-6	85-90
Cutícula de inseto	5-25	Desprezível
Paredes celular de fungo	10-25	Desprezível

O micélio de vários fungos, ou seja, *Mucor rouxii*, *Absidia glauca*, *Aspergillus niger*, *Gongronella butleri*, *P. sajor-caju*, *Rhizopus oryzae*, *L. edodes* e *Trichoderma reesei* são considerados como possíveis fontes de quitina e quitosana, devido suas presenças nas paredes celulares. Micélios de fungos e/ou carpóforos podem ser cultivados em larga escala e, conseqüentemente, a quitina pode ser mais facilmente isolada, evitando um tratamento agressivo [25]. Estudos sobre a extração de quitina de insetos também foram recentemente realizadas em larva do besouro da seda e cutícula (*Bombyx mori*) de pupa exúvia [26]. Outras fontes de quitina de insetos são aquelas isoladas da abelha (*Apis mellifera*) [27], (*Bombus terrestris*) [28], escorpião, aranha, braquiópodes, formigas, baratas [29] e cigarras [30].

1.4. Isolamento da quitina e formação da quitosana

A quitina em animais está associada com materiais inorgânicos, proteínas, lipídios e pigmentos corantes, porém, não existe uma rota de processamento padrão para o isolamento de quitina [31]. As principais fontes para a produção de quitina são as carapaças de caranguejos, camarões, camarões pitu e krill. A produção típica de quitosana a partir de conchas de crustáceos geralmente consiste de quatro etapas básicas: desmineralização, desproteínização, descoloração e desacetilação, como mostra a Figura 1. A quitina é obtida através da extração de carbonato de cálcio, pigmentos e proteínas a partir de conchas desses animais. A extração de quitina a partir da biomassa necessita de procedimentos químicos para a eliminação das substâncias que a acompanham, sendo que os principais tratamentos visam a sua desproteínização e desmineralização.

A prática mais comum de desmineralização é realizada antes da desproteínização, mas em alguns casos, acontece o inverso. Geralmente, os reagentes alcalinos e ácidos são empregados para eliminação de proteínas e minerais, respectivamente, mas as proteínas também podem ser removidas por tratamentos enzimáticos [32]. O conteúdo de minerais e proteínas de diferentes fontes e também o exoesqueleto dos diferentes crustáceos não são os mesmos e, conseqüentemente, podem ser usados em diferentes tratamentos [33]. O conteúdo mineral presente no exoesqueleto de diferentes fontes de quitina mostra que há mudança dos teores com a espécie e, portanto, das condições de processamentos. Então, não é razoável aplicar as mesmas condições de tratamento em termos de quantidade de ácido e duração da purificação, para fontes com grandes diferenças em conteúdo mineral, como no caso de lula (1,7 %) e krill (85 %) [34]. Condições brandas ou severas sobre a concentração de reagentes, tempo de reação e temperatura são usadas, dependendo da quantidade relativa de proteínas e carbonatos presentes na biomassa. Assim, por exemplo, o tratamento de carapaças de caranguejos e camarões, muito ricos em carbonato, necessita do uso de soluções de ácido relativamente concentradas para eliminar os compostos inorgânicos, enquanto gládio de lula, que contém uma quantidade insignificante de minerais, pode ser extraídos em condições mais brandas [35].

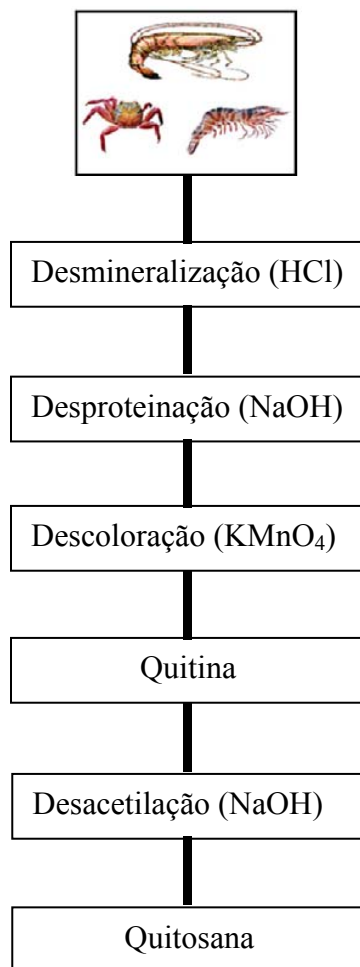


Fig.1. Representação esquemática do isolamento e da desacetilação da quitina.

A desmineralização é mais comumente realizada com ácido clorídrico diluído, em concentração variando de 0,25 a 1,0 mol dm⁻³, dependendo do conteúdo mineral. Na maioria dos casos, o ácido clorídrico 1,0 mol dm⁻³ é usado para desmineralização em grande intervalo de temperatura, atingindo até 373 K com diferente relação solução:sólido, variando de 15:1 a 40:1. A desmineralização pode ser feita em uma única etapa ou pode ser repetida muitas vezes, dependendo da fonte [36]. O principal material inorgânico no exoesqueleto de crustáceos é o carbonato de cálcio, o qual durante o tratamento se decompõe liberando dióxido de carbono e o cálcio é removido na forma de cloreto. O número de banhos e sua duração variam de 6 a 15 h,

dependendo da espécie, mas o excesso de ácido e o maior tempo de contato podem contribuir para a degradação do polímero [37]. A emissão de gás carbônico é mais ou menos importante e depende do conteúdo mineral de diferentes espécies e de penetração do ácido nas conchas. Quanto maior o conteúdo mineral, maior será a emissão de gás como mostra a reação:



A desmineralização enzimática, como a fermentação do ácido láctico também foi aplicado em resíduos de conchas de caranguejos vermelhos, usando *Lactobacillus paracasei subsp. tolerans* KCTC-3074. A fermentação láctica bacteriana para desmineralização foi descalcificada usando condição ideal com inóculo de 10 % e fornecimento de 10 % de glicose por cinco dias, cerca de 80 % dos minerais do material original. No entanto, a desmineralização completa não foi conseguida por este protocolo, o que necessitava de uma segunda corrida ou mais. Depois do segundo procedimento atingiu uma desmineração mais eficiente e o teor de residual de cinzas diminuiu de 19,0 para 15,2 % [38].

A desproteinação é mais comumente realizada por meio de tratamento com solução alcalina de hidróxido de sódio $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ com ampla variação de temperatura, desde a temperatura ambiente a 373 K, por diferentes períodos de tempo de 1 a 36 h, com diferente relação solução/sólido no tratamento único ou pode ser repetido várias vezes. No tratamento alcalino, à temperatura ambiente é usado uma solução de hidróxido de sódio com concentração inferior a $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ não provoca a remoção eficaz de proteínas. O tratamento alcalino envolvendo abelhas com $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ de hidróxido de sódio à temperatura ambiente, durante um mês, resultou na perda de apenas cerca de 15 % da sua massa inicial. Tipicamente, a quitina original é tratada com cerca de $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ de soluções aquosas de hidróxido de sódio, entre 1 a 72 h, em temperaturas variando de 338 a 373 K [39]. O número de banhos depende da transparência da solução, e a ausência de proteínas é indicada pela ausência de cor do meio ao final do tratamento anterior. No entanto, o tratamento alcalino prolongado sob condições severas causa despolimerização e desacetilação, que no caso mais recente não é uma desvantagem quando a quitina é geralmente convertida em quitosana. A despolimerização, no entanto, afeta a viscosidade do produto final e, portanto, deve ser evitada [40].

Os pigmentos de cor em quitina podem ser removidos com solventes orgânicos ou agentes clareadores. Em geral, os solventes orgânicos como acetona, etanol ou metanol não são tão eficazes como os agentes clareadores, como o hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio, permanganato de potássio ou ozônio, na remoção de pigmentos de caranguejo ou mariscos. Os agentes clareadores reduzem consideravelmente a viscosidade ou massa molar da quitosana. O pigmento de cor na quitina é em grande parte removido por refluxo com etanol, acetona ou por tratamento de oxidação com uma mistura de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCl}$ ou com KMnO_4 e também a mistura com ácido oxálico. A degradação oxidativa de duplas ligações carbono-carbono ocorre na descoloração de carotenóides. Portanto, a descoloração da biomassa provavelmente ocorre com a destruição oxidativa de ligações duplas presentes em carotenóides, utilizando ozônio como agente clareador. No entanto, o tratamento com ozônio resulta na redução do tamanho molecular da quitosana com a destruição de pigmentos [41].

A quitosana com alta massa molar pode ser descolorida simplesmente por secagem ao sol, após a etapa de desacetilação, sem o uso de agente de branqueamento. A remoção de pigmentos de quitosana com o auxílio de secagem ao sol é atribuída principalmente à radiação ultravioleta da luz solar [42]. No entanto, a aplicabilidade da secagem ao sol para descoloração da quitosana é totalmente dependente da condição de tempo. Irradiação com luz ultravioleta é também usada como um método alternativo e eficaz para produzir quitosana com alta massa molar, sem ter que depender das condições climáticas.

Os custos de purificação são limitados ao uso de produtos químicos para a remoção de proteínas e carbonato de cálcio, alternando o tratamento ácido com o alcalino resulta em grandes quantidades de resíduos aquosos. Bioconversão é, portanto, de interesse considerável. Desde a aplicação de enzimas, embora efetivamente utilizada em escala de laboratório, conduz a custos de produção não rentáveis, assim a utilização de microrganismos vivos facilita a eficiência da purificação da quitina. Assim, foram utilizados desproteinação de resíduos de camarão com diferentes microrganismos pró e eucarióticos, como *Pseudomonas aeruginosa*, *Enterococcus faecium*, *Bacillus subtilis* e *Candida parapsilosis*. No entanto, o grau de desproteinação foi insuficiente ou o processo foi muito demorado e/ou honeroso, devido aos processos de esterilização [43]. Um método alternativo interessante envolve a degradação enzimática de proteínas. Contudo, o nível de proteína residual satisfatória, variando aproximadamente entre 1 e

7 %, permanece maior e o tempo de reação é longo em comparação ao procedimento químico [44].

O método químico de desacetilação de quitina é normalmente realizado com hidróxido de sódio ou potássio, mas o reagente mais comumente utilizado e ativo nessa operação é o hidróxido de sódio, que produz a quitosana de alta massa molar. Neste processo a quitina é principalmente tratada com hidróxido de sódio de 40 a 60 % em uma ampla faixa de temperatura, variando de 333 a 423 K por diferentes períodos de tempo de 1 a 36 h, na presença de oxigênio ou condições inertes [45,46]. Ainda são utilizadas diferentes razões solução/sólido, variando de 10:1 a 30:1. O tempo de tratamento e a temperatura dependem da concentração de álcali, quanto maior a concentração de álcali utilizado, menor a temperatura e menor o tempo de tratamento necessário. Contudo, a quitina sofre degradação por causa da alta concentração de reagentes, alta temperatura e tempo de reação prolongada necessária para completar desacetilação [47,48]. A taxa de desacetilação de quitina para produzir quitosana é largamente determinada pela extensão do inchamento das partículas. Por exemplo, um tempo de reação de 5 min com hidróxido de sódio 45 % pode não ser suficiente para as partículas de quitina ser suficientemente inchadas. A diminuição da concentração de álcali até 40 % requer um aumento do tempo maior que 30 min para obter uma quitosana com alto grau de desacetilação [49].

Estudos mostram que a hidrólise da quitina durante desacetilação ocorreu devido ao oxigênio que atua como um catalisador de reação em um processo de oxido-redução. O oxigênio pode dar origem a grupos carbonila tanto nas posições C6 ou C3 da porção de unidade acetilada (GlcNAc), mais C2 da porção desacetilada (GlcN) da quitina, que poderiam fazer a ligação glicosídica adjacentes muito sensíveis à eliminação β -alcóxi carbonila. Várias tentativas foram feitas para minimizar a degradação, como a redução da quantidade de solução alcalina e uso de um agente de diluição, como acetona. As mudanças nas condições de processamento ou a redução da concentração de oxigênio no meio de reação parece diminuir a degradação, bem como o uso de gases inertes, tiofenolato de sódio como supressor de oxigênio e catalisador de reação ou NaBH_4 para evitar a oxidação da hidroxila dos carbonos C6 e C3. O reforço da eficácia da desacetilação poderia reduzir o tempo de tratamento e, conseqüentemente, a hidrólise alcalina [50]. Também foram feitas tentativas para a desacetilação enzimática em condições brandas na presença da enzima quitina desacetilase em um extrato de *Mucor rouxii*, sem o uso de

produtos químicos perigosos. A quitosana produzida por essa desacetilação enzimática tem maior massa molar. Um alto grau de desacetilação enzimática é muitas vezes difícil de conseguir, principalmente devido à natureza insolúvel e cristalina de quitina [51]. A quitina desacetilase (CDA; CE 3.5.1.41) catalisa a hidrólise de ligação de N-acetamido [52] da quitina para produzir quitosana como mostra a Figura 2.

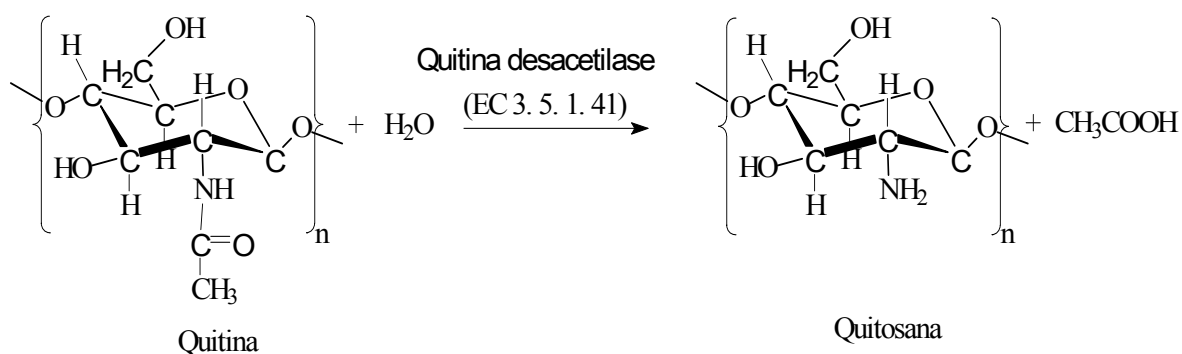


Fig. 2. Ação catalítica da quitina desacetilase na produção da quitosana.

1.5. Grau de desacetilação

O grau de desacetilação (GD) expressa o conteúdo de grupos amino livres no polissacarídeo e diferencia a quitina da quitosana, sendo que um valor de 75 % ou superior é geralmente obtido para a quitosana. O processo de desacetilação envolve a remoção dos grupos acetil da cadeia molecular da quitina, deixando grupo amino e as propriedades da quitosana dependem principalmente desses grupos químicos amino, que são muito reativos [44]. Durante o processo de desacetilação, com o aumento em temperatura ou concentração de solução de

hidróxido de sódio pode aumentar a remoção dos grupos acetil da quitina, produzindo a quitosana, com propriedades diferentes e, portanto, implica em várias aplicações [53].

A qualidade e as propriedades químicas de ambas quitina e quitosana, estão intimamente relacionados com o grau de desacetilação que é definido como a fração molar de unidades desacetiladas na cadeia polimérica. Por exemplo, produtos com diferentes valores de GD têm diferentes solubilidades, viscosidades, capacidades de troca iônica, a capacidades de floculação e reações com o grupo amino [54]. Portanto, é importante ter um método mais simples, preciso e rápido para a essa determinação. A quitosana comercial geralmente tem um grau de desacetilação que varia de 70 a 95 % e massa molar na faixa de 10^4 a 10^6 g mol⁻¹ [55].

Muitos métodos analíticos são usados para determinar o grau de desacetilação da quitosana, tais como, espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e de carbono no estado sólido [56,57], titulação potenciométrica [58,59], titulação condutométrica [60], infravermelho [61,62], titulação ácido-base [63], titulação coloidal [64], primeira derivada da espectrofotometria ultravioleta [65], espectrofotometria ultravioleta [66], dicroísmo circular [67,68], difração de raios X [69] e análise elementar [70]. É difícil decidir por um método padrão para essa determinação, por causa do custo, das considerações de especialistas e da sofisticação, como os métodos de dicroísmo circular e ressonância magnética nuclear, os quais não são adequados para fins de rotina apropriada apenas, para fins de pesquisa. O grau de desacetilação pode ser estimado comparando os resultados de um método desejável com os resultados de um método validado e preciso. Entre os vários métodos, a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio pode ser considerado como preciso e confiável e tem sido escolhido como um método recomendado pela organização “Método de teste padrão americano” para tal determinação (ASTM, edição de 2003, teste F2260-03). A escolha dessa técnica como um método padrão é devido a sua alta sensibilidade e precisão, resultando em dados mais precisos, bem como a menor variação de resultados experimentais, em comparação com outros métodos.

Alguns detalhes sobre os procedimentos enumerados acima serão agora expostos.

1.5.1. Titulação ácido-base

Para a titulação ácido-base a amostra de quitosana é dissolvida em soluções padrão de ácido clorídrico e agitada por 3 h a 298 K. A mistura é diluída com 20,0 cm³ de água bidestilada, e em seguida titulado com solução de hidróxido de sódio padrão, utilizando duas gotas de 0,1 % de mistura de alaranjado de metila/azul de anilina. Todas as experiências são realizadas em triplicatas e o grau de desacetilação GD é calculado utilizando a seguinte equação:

$$GD(\%) = \frac{(C_1V_1 - C_2V_2) \times 0,016}{G(1 - W) \times 0,0994} \times 100 \quad (1)$$

C1 e C2 são as concentrações das soluções padrões de HCl e NaOH em mol dm⁻³, respectivamente, V1 e V2 são os volumes de HCl inicial e NaOH no ponto final da titulação (cm³). O valor 0,016 é o conteúdo percentual de NH₂ em 1,0 cm³ para a solução de HCl, 0,0994 % é o conteúdo de NH₂ de quitina (16/161), G é a massa da amostra (g), W é o teor de água (%) [64].

1.5.2. Titulação potenciométrica

A titulação foi sugerida inicialmente por Broussignac [58], durante a titulação da quitosana, sendo que o biopolímero é dissolvido em um excesso de HCl e a solução é então titulada com NaOH, enquanto que o pH da solução é monitorado com um eletrodo calibrado de vidro. O procedimento resulta em uma curva de titulação com dois pontos de inflexão, o primeiro corresponde à titulação do excesso de HCl, enquanto o segundo para a quitosana protonada. A diferença entre os dois pontos de inflexão produz o teor de moles de H⁺ necessários para a protonação dos grupos amino livres e os resultados no montante de D-GlcN na solução titulante. Assumindo que o restante da amostra é D-GlcNAc, o valor GD da amostra pode ser facilmente obtido. A seguinte equação foi utilizada para calcular o grau de desacetilação da quitosana.

$$GD(\%) = \left(\frac{203Q}{1 + 42Q} \right) \times 100 \quad (2)$$

$$Q = \frac{N \cdot \Delta V}{m} \quad (3)$$

m é a massa da amostra de quitosana e N é concentração molar de NaOH utilizado na titulação. Mas, devido a restrições de solubilidade, a potenciometria só pode ser confiavelmente realizada com amostras de quitosana da estreita faixa de GD > 75 % e as amostras requerem uma secagem cuidadosa antes da pesagem. Baixa pureza das amostras, como grau o técnico não são adequadamente medidos por este método. Em algumas amostras, o segundo ponto final e o teor de ácido têm que ser determinados e correções necessárias devem ser introduzidas. Cuidados devem ser tomados para evitar a precipitação de quitosana em pH básico [71].

1.5.3. Análise elementar

Através da análise elementar pode ser calculado o GD quitosana com base na relação molar carbono/nitrogênio. No entanto, a eliminação de resíduos de proteínas presentes em uma amostra de quitosana é necessária, para evitar que afetem o conteúdo de nitrogênio e assim superestimar o valor. A expressão para esse cálculo utiliza a seguinte equação:

$$GD(\%) = 1 - \left(\frac{C/N - 5,145}{6,861 - 5,145} \right) \times 100 \quad (4)$$

O valor 5,145 se refere à relação C/N da unidade completamente N-desacetilado da quitosana e 6,816 é a relação C/N da unidade N-acetilada da quitina [72].

1.5.4. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio

Essa técnica (RMN) sensível e precisa conduz a resultados confiáveis, cujo método é considerado como de referência, devido a maior sensibilidade em comparação com outras técnicas. Neste método a quitosana é dissolvida em D₂O/DCl ou D₂O/CD₃COOD, em uma concentração de 10 mg cm⁻³ a 343 K. O GD é calculado usando integrais do pico de prótons do monômero desacetilado (H1D) e dos três prótons do grupo acetil (HAc) utilizando a seguinte equação:

$$GD(\%) = \left(\frac{H1D}{H1D + H_{Ac}/3} \right) \times 100 \quad (5)$$

sendo H1D e HAC as integrais do pico do H1 próton anomérico do monômero desacetilado e o pico dos três prótons do grupo de N-acetil H_{Ac}/3, respectivamente.

O percentual menor do que 90 %, o GD pode também ser calculado usando os picos de prótons H1 do monômero tanto desacetilado e acetilado (H1D, H1A), utilizando a seguinte equação:

$$GD(\%) = \left(\frac{H1D}{H1D + H1A} \right) \times 100 \quad (6)$$

No entanto, esta equação não é adequada para GD alto porque em muitos casos o pico de H1A não é visível no espectro. Além disso, o uso do pico do grupo acetil (HAc) apresenta duas vantagens sobre o uso do pico H1 monômero acetilado (H1A). O pico de HAc é três vezes mais intenso do que o pico H1A e os picos de HAc são bem resolvidos com uma linha base bem formada em cada lado dos picos. No entanto, esta equação deve ser usada se o pico de HAc não está bem resolvido, devido à presença de contaminantes, como ácido acético na amostra. Os picos de impurezas podem por vezes coincidir com os picos relevantes de quitosana, então a pureza da amostra é necessária para determinar o GD por RMN de prótons. O problema mais

complicado está relacionado com a preparação de amostras para a determinação da GD, é a baixa solubilidade de quitina e quitosana. A solubilidade da quitosana em solução aquosa ácida depende do grau de cristalinidade, grau de polimerização, grau de neutralização de grupos amina, distribuição de glucosamina e resíduo N-acetil glucosamina das macromoléculas quitina e quitosana, força iônica, pH, solvente e concentração das soluções de polímeros. Sempre os picos de ressonância da amostra não devem ser obscurecidos por picos de ressonância do solvente [73].

1.5.5. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono

O espectro de RMN do núcleo de carbono mostra oito sinais que são atribuídos a oito átomos de carbono da unidade N-acetil glucosamina. Para essa finalidade foram adotados procedimentos com tempos de relaxação e de contato, para registrar o espectro em CP/MAS. O átomo de carbono da carbonila ou da metila é usado como medida de núcleo/núcleos. O grau de N-acetilação (GA) é calculado a partir da integral de carbono metil dividido pelo somatório das integrais de picos devidos aos átomos de carbono do anel D-glicopiranosil (C₁-C₆).

$$GA = 100 \times I_{N-CH_3} / [1 / 6 (I_{C1} + I_{C2} + I_{C3} + I_{C4} + I_{C5} + I_{C6})] \quad (7)$$

$$= 100 \times (I_{N-CH_3}) / (1/6 \sum I_{\text{carbonos da cadeia principal}})$$

No entanto, a sensibilidade dessa técnica depende do núcleo da abundância do núcleo de carbono e seu ambiente químico. A baixa sensibilidade está diretamente associada com a baixa abundância natural desse núcleo, particularmente quando o espectrômetro tem também baixo campo magnético, o que demanda de uma longa acumulação no tempo. Mesmo assim, pode ser usado para amostras solúveis e não solúveis em todo alcance de GA. Em relação ao estado sólido a vantagem está relacionada à facilidade de preparo de amostras porque dispensa o

solvente. Porém, na maioria das vezes são obtidos picos largos e alta relação sinal-ruído, o que dificulta uma análise quantitativa precisa [74].

1.5.6. Espectroscopia na região do infravermelho

Essa espectroscopia é uma técnica relativamente rápida para avaliação qualitativa para a determinação do grau de desacetilação através da absorção. Vários procedimentos usam diferentes razões de absorções são propostos para tal determinação [75]. As medidas podem ser feitas com concentrações de 1 a 10 mg cm⁻³ e até 100 mg cm⁻³ nas regiões do infravermelho e infravermelho próximo, respectivamente. Estas concentrações são necessárias para produzir valores de absorção suficientes, com espectros registrados na faixa de 500 a 4000 cm⁻¹. A amostra é preparada como uma película fina feita de uma mistura de KBr e quitina/quitosana em formas sólidas, ou como uma película fina feita a partir do procedimento de evaporação de solução quitina/quitosana. As várias bandas de absorção são propostas para essa determinação como A_{1560}/A_{2875} , A_{1655}/A_{2875} , A_{1655}/A_{3450} , A_{1320}/A_{3450} , A_{1655}/A_{1070} , A_{1655}/A_{1030} , A_{1560}/A_{1160} , A_{1560}/A_{897} e A_{1320}/A_{1420} . Não há banda de referência única que possa ser usada como referência e isso ocorre porque o espectro de quitina/quitosana muda em função do valor de GD. Até agora, várias bandas de absorção foram propostas como referência interna, tais como, a banda de estiramento OH em 3450 cm⁻¹ as bandas C-H no intervalo de 2870 a 2880 cm⁻¹; as vibrações do esqueleto envolvendo a banda de estiramento C-O-C em 1030 ou 1070 cm⁻¹, as vibrações CH₂ centradas em 1420 cm⁻¹; o estiramento antissimétrico de C-O-C em torno de 1160 cm⁻¹, a banda amida III em 1315 a 1320 cm⁻¹, a banda de flexão NH e NH₂ em 1620 a 1630 cm⁻¹ e o grupo C-O-C da ligação glucosídica em 890 a 900 cm⁻¹.

Dessa forma, algumas considerações merecem destaque: (i) os grupos OH são sensíveis à umidade, uma vez que a quitosana é um biopolímero higroscópico. Essa banda de estiramento OH das moléculas de água aparecem nesta região, quando a amostra não é bem seca. Três bandas de absorção centradas em 1595, 3657 e 3756 cm⁻¹ são identificadas para o vapor de água. O aumento no teor de água dos resultados da amostra de polímero causa um aumento na intensidade da banda de absorção ou no aumento da largura. Logo, o erro decorrente do efeito da umidade pode ser minimizado através da secagem da amostra; (ii) os grupos OH são também

sensíveis às ligações de hidrogênio. A fração de grupos O-H de CH₂OH ou grupos O-H de anéis glicosídeos podem formar ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. Além disso, a banda de estiramento N-H aparece por volta de 3270 cm⁻¹ e sua intensidade é variada com a acetilação. Embora as duas bandas -OH e -N-H sejam bem separadas no espectro, devido às ligações de hidrogênio e da umidade na amostra, elas podem se sobrepor, o que pode resultar numa banda larga nessa região. Assim, a banda que aparece em torno de 3450 cm⁻¹ geralmente não é nítida. A banda estiramento C-H em 2870 a 2880 cm⁻¹ se refere a uma banda de absorção complexa, porque vários estiramento simétricos e assimétricos C-H aparecem nessa região, como o C-H do anel de glicose; C-H de CH₂OH e C-H de CH₃ ligado aos grupos N-acetil. Entre esses apenas a banda do C-H do grupo N-acetil é sensível à acetilação e sua intensidade diminui com o seu aumento da desacetilação. A grande vantagem desta faixa que se estende como uma banda de referência, é que a sua posição e intensidade não mudam com o teor de água ou de hidrogênio, e resultados confiáveis podem ser obtidos usando C-H na faixa que se estende a 2867 cm⁻¹ para amostras de quitosana com um GD > 90 e do intervalo de referência de O-H em 3450 cm⁻¹ é uma boa banda para indicar a maior acetilação. As bandas de absorção antissimétricas em 1160 cm⁻¹ correspondem à ponte C-O-C, 1075 e 1025 cm⁻¹ que são vibrações do esqueleto envolvendo o estiramento C-O-C e 897 cm⁻¹ são bandas características dessas macromoléculas e é usada também como banda de referência. A banda em 897 cm⁻¹ não é uma banda fina e sua intensidade é fraca. No entanto, estes quatro bandas de absorção aparecem na região da impressão digital, onde várias bandas são também observadas. Assim, a resolução das bandas de absorção que aparecem nessa região é baixa também. O grau de desacetilação das amostras de quitosana pode ser calculado usando equações diferentes, como a seguir:

$$GD = \left(\frac{A_{1655}}{A_{3450}} \right) \times 100 / 1,33 \quad (8)$$

Essa equação é obtida através do gráfico A_{1655}/A_{3450} versus GD sendo A_{1655} e A_{3450} as absorbâncias em 1655 cm⁻¹ banda da amida I, como uma medida do conteúdo do grupo N-acetil e 3450 cm⁻¹ banda de hidroxila como padrão interno para corrigir a espessura de filme ou de diferenças na quitosana. O fator 1,33 corresponde ao valor da relação de A_{1655}/A_{3450} para quitosana totalmente N-acetilada. Supunha-se que o valor dessa relação fosse zero para quitosana

totalmente desacetilado, porém, para a determinação do percentual de acetilação na faixa de 10 a 21 %. Os dados publicados mostram uma boa concordância com os resultados obtidos por espectroscopia ressonância de carbono [76,77].

Outra proposta para esse método [78], consiste no uso da equação:

$$GD = 100 - \left(\frac{A_{1655}}{A_{3450}} \right) \times 115 \quad (9)$$

Da mesma forma está baseada na relação de A_{1655}/A_{3450} versus GD. Ambos as equações foram obtidos a partir das relações lineares entre a proporção de absorção de A_{1655}/A_{3450} e GD. O valor 115 é o recíproco da inclinação da reta obtida da relação de absorção contra GD.

Outro método que usa o infravermelho [79], para a determinação da GA da quitosana utiliza a razão de absorbância $[A_{1655}/A_{3450}]$ e determinado GD é determinado através da equação.

$$GD = 97,67 - \left[26,486 \left(\frac{A_{1655}}{A_{3450}} \right) \right] \quad (10)$$

O valor 97,67 é o máximo grau de desacetilação obtido por um método empírico proposto, 26,486 é uma constante obtida a partir da razão entre a absorbância relacionada com o grau máximo de desacetilação. Várias curvas de calibração podem ser obtidas [80], para as relações de A_{1630}/A_{1070} , A_{1655}/A_{1070} , A_{1655}/A_{1030} , $(A_{1655} + A_{1630})/A_{1070}$ $(A_{1655} + A_{1630})/A_{1030}$.

1.6. Estruturas da quitina e quitosana

Como se sabe a quitina é um polímero natural abundante que consiste de unidades de 2-acetamido-2-desoxi- β -D-glucose, unidades (GlcNAc) através de ligações $\beta(1\rightarrow4)$. Apesar da presença de nitrogênio, pode ser considerada semelhante à celulose, tendo então, a hidroxila na posição C-2, em substituição ao grupo acetamido, como mostra a Figura 3.

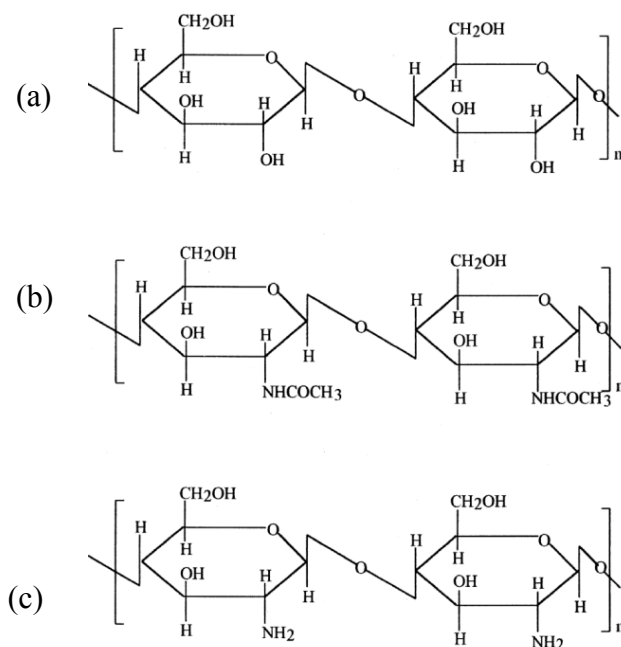


Fig. 3. Estrutura da celulose (a), quitina (b) e quitosana (c).

Como a celulose, a quitina e o seu derivado quitosana funcionam como polissacarídeos estruturalmente semelhantes. A quitina é branca, dura e inelástica, possui no polissacarídeo uma cadeia pendente nitrogenada e quando a fonte natural é descartada na forma bruta funciona como um agente poluidor nas áreas superficiais costeiras [81]. A quitosana é um (1 $\rightarrow$ 4)2-amino-2-desoxi- β -D-glucano, obtida pela desacetilação alcalina da quitina. A quitosana é um heteropolímero de N-acetil-D-glucosamina e D-glucosamina. A espinha dorsal de açúcar consiste em (1,4) β -D-glucosamina ligados com um alto grau de N-acetilação [82].

Dependendo de sua fonte, a quitina ocorre com três formas morfológicas, ou seja, as formas α , β e γ , que podem ser diferenciadas por espectroscopia na região do infravermelho e também por espectroscopia de RMN no estado sólido, em conjunto com difração de raios X [83]. A α -quitina é a forma mais abundante das três polimorfos e, geralmente é isolada dos exoesqueletos de crustáceos e mais particularmente a partir de camarões e caranguejos. A β -quitina pode ser obtida a partir de gládio de lula, enquanto a γ -quitina existe em fungos e leveduras [84]. Na α -quitina as moléculas estão alinhadas de forma antiparalelas, cujo arranjo molecular é favorável para a formação de ligações de hidrogênio intermoleculares fortes e é a forma mais estável das três variações cristalinas [85]. Em β -quitina, as principais cadeias estão alinhadas em paralelo e as distâncias das ligações de hidrogênio são ligeiramente maiores que da α -quitina, de modo que a ligação de hidrogênio intermolecular de β -quitina é fraca [86]. Assim, foi confirmado que possui maior reatividade em várias reações de modificação e tem maior afinidade por solventes do que a α -quitina. Após a dissolução ou inchamento extensivo intracristalino, a quitina converte-se, invariavelmente, em α -quitina [87], mas não é possível voltar à estrutura β , quando a forma α foi atingida. Assim, a quitina é considerada como sendo uma única entidade metaestável, resultante de mecanismo de biossíntese específico. No entanto, a γ -quitina tem duas cadeias em uma direção e outra em direção oposta, que é considerada como a combinação de α e β -quitinas [88]. Um arranjo da α , β e γ -quitina pode ser vista na Figura 4.

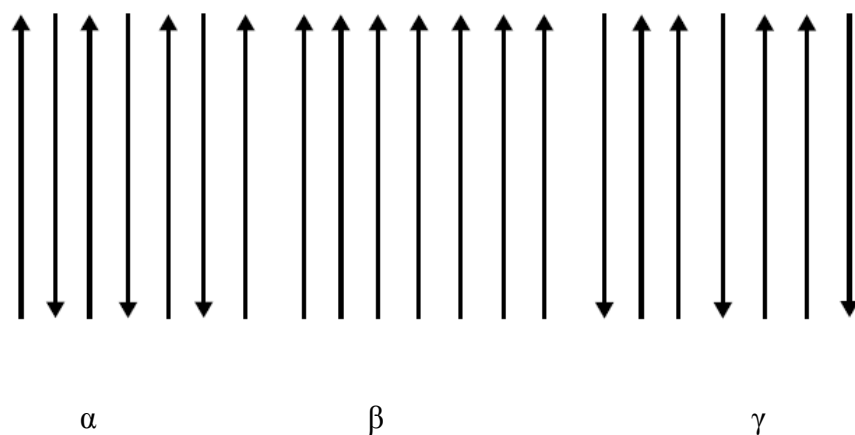


Fig. 4. Arranjo das cadeias de α , β e γ quitina.

As cadeias estruturais de quitina e quitosana são estabilizadas por dois tipos de ligações de hidrogênio, sendo uma intracadeia e outra intercadeia [89]. Uma ligação de hidrogênio

intramolecular consiste entre os átomos HO3 e O5 das unidades consecutivas ligadas a glucosamina. Esta ligação de hidrogênio intramolecular (HO3 (n) ••• O5 (n +1)) é responsável pelo comprimento da distância da cadeia, o que mantém as cadeias de quitina em uma forma helicoidal [90].

Há duas possibilidades de ligações de hidrogênio intermoleculares no estado sólido, entre dois grupos N-acetil, por exemplo, NH ••• O = C e entre um N-acetil e um grupo hidroximetil. Na α -quitina, existem também algumas ligações de hidrogênio intercadeias envolvendo a associação dos grupos hidroximetil de cadeias adjacentes. Tal característica não é encontrada na estrutura da β -quitina, que é, portanto, mais susceptível do que a α -quitina ao inchamento intracristalino. Como a quitina, a estrutura da quitosana também exibe ligações de hidrogênio entre os átomos de oxigênios OH3 e O5, através de ligações glicosídicas, que também são responsáveis por duas estruturas em hélice de quitosana semelhante à quitina e interligada por ligações de hidrogênio envolvendo o átomo de oxigênio do grupo hidroximetil (OH6) de uma cadeia e o átomo de nitrogênio da amina (N2) da unidade de D-glucosamina, da cadeia subsequente [91,92]. Uma representação dos tipos de ligações de hidrogênio pode ser visto na Figura 5.

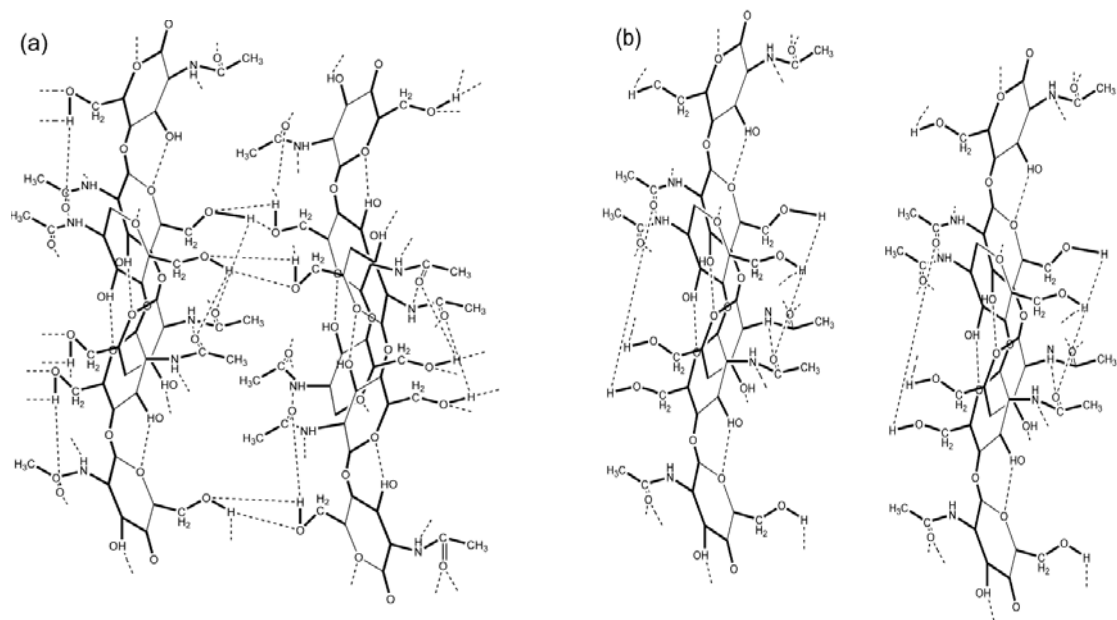


Fig. 5. Estruturas moleculares e ligações de hidrogênio em α -quitina (a) e β -quitina (b).

A quitosana tem três tipos de grupos funcionais reativos, um grupo amino, bem como ambos os grupos primário e secundário das hidroxilas nas posições C-2, C-3 e C-6, respectivamente. O conteúdo do grupo amino é o principal fator que contribui para as diferenças nas suas estruturas e propriedades físico químicas, e sua distribuição é aleatória, o que torna mais fácil para gerar ligações de hidrogênio intra e intermoleculares [93].

Tanto a quitina α como β são insolúveis em todos os solventes habituais, apesar de variações naturais na cristalinidade. A quitina é apenas solúvel em LiCl/dimetilacetamida e N-metil-2-pirrolidona, sendo que o complexo entre quitina e LiCl é formado através da coordenação com o grupo carbonila do acetil e é também solúvel em dimetilacetamida e N-metil-2-pirrolidona [94]. A dissolução da quitosana em solventes orgânicos é importante em muitas aplicações. Porém, a quitosana é uma base fraca insolúvel em água, álcalis e solventes orgânicos [95], solúvel em solução aquosa ácidas diluídas ($\text{pH} < 6,5$), que pode converter unidades de glucosamina na forma solúvel R-NH_3^+ [96]. A quitosana tem um valor de pK_a aparente entre 5,5 e 6,5 e após a dissolução em meio ácido os grupos amino do polímero estão protonados, tornando a molécula carregada positivamente, permitindo a difusão de moléculas de água e subsequente solvatação das macromoléculas. Em pH em meio ácido ou básico a quitosana perde sua carga e precipita nessa solução [97]. Além disso, só se dissolve em alguns ácidos orgânicos, incluindo fórmico, acético, propiônico, cítrico, succínico e láctico, bem como em poucos solventes inorgânicos, como ácido clorídrico e fosfórico [98].

A essência da dissolução da quitosana é a quebra das ligações de hidrogênio intermacromolecular e intercadeia, que altera a estrutura secundária da quitosana, diminuindo a sua cristalinidade e desdobrando suas cadeias moleculares, para formar um polieletrólito solúvel e, portanto, a quitosana passa a ser solúvel em água. Uma abordagem para melhorar o perfil de solubilidade em termos de pH consiste em reduzir a sua cristalinidade. Isto é conseguido através da parcial reacetilação com anidrido acético. O produto resultante, com aproximadamente 50 % de acetilação, aumenta a solubilidade em água em comparação com a quitosana não modificada. Também a solubilidade em água aumenta com a diminuição da massa molar da cadeia do polissacarídeo [99,100]. A remoção de um ou dois átomos de hidrogênio de grupos amino da quitosana e introdução de alguns substituintes hidrofílicos resulta nessa modificação química em uma melhoria de solubilidade em solventes aquosos. A quitosana de baixa massa molar $\text{MM} <$

10 KDa e sais de quitosana podem ser mais facilmente solúveis, mas, a quitosana com alto valor de MM causa a formação de gel.

1.7. Massa molar da quitosana

A quitosana tem recebido muita atenção como um biopolímero funcional em diversas aplicações, especialmente em alimentos, usos farmacêuticos, biomateriais, medicamentos e cosméticos. As aplicações mostram ser dependentes não só da estrutura química, mas também do tamanho das cadeias do biopolímero. O polissacarídeo nativo tem uso em medicina e na indústria de alimentos passa a ser limitado pela alta massa molar, o que dá uma baixa solubilidade em meio aquoso sem ácido. Outras aplicações requerem um material de partida como uma quitosana de baixa massa molar, o que leva a maior solubilidade, bem como uma baixa viscosidade também em meio aquoso livre de ácido [101]. As membranas preparadas a partir de quitosanas com maior massa molar têm maior força à tração, alongamento de tensão e entalpia de solução, do que as de baixa massa molar. No entanto, a permeabilidade mostra que membranas preparadas a partir de quitosana de alta massa molar são menores do que as de baixa massa molar [102]. A formação de gel, modificação da pressão osmótica, o aumento da viscosidade ou a formação de fibras também dependem da massa molar e sua distribuição.

A alta MM de micropartículas de quitosana/alginato é significativamente menor e mais uniforme em tamanho, com melhores propriedades mucoadesivas e menor taxa de liberação que a de menor massa molar [103,104]. As propriedades físico químicas, biológicas e reológicas da quitosana variam significativamente em função da massa molar e distribuição da mesma, portanto, é importante saber os valores precisos e exatos da massa molar da quitosana. É bem sabido que a determinação da massa molar de polieletrólitos é muito complexa. No caso da quitosana, esta situação é agravada devido à forte tendência deste polímero em formar agregados em solução [105].

A quitosana comercial tem geralmente, massa molar variando de 5 a 20 kDa, cujo valor é geralmente determinado por cromatografia de permeação de gel [106], cromatografia de alta resolução por exclusão de tamanho (HPSEC) [107], cromatografia de exclusão de tamanho

(SEC) [108], espectroscopia de espalhamento de luz [109] e método viscosimétrico [110]. A primeira dificuldade encontrada neste aspecto diz respeito à solubilidade das amostras e dissociação de agregados, freqüentemente presentes em soluções de polissacarídeos. No caso da escolha de um solvente para a caracterização de quitosana, vários sistemas são propostos, incluindo um ácido em uma dada concentração para protonação, juntamente com um sal para a interação eletrostática.

O solvente é importante também quando a massa molar tem que ser calculada a partir de viscosidade intrínseca usando a relação de Mark Houwink, cuja massa molar da quitosana é estimada em 10^6 . Porém essas formam soluções com viscosidades superiores a quitosanas de menor massa molar. Por outro lado, a quitosana polimérica é solúvel em condições ácidas e é insolúvel em valores de pH acima de 6,3, que é pKa da quitosana. No entanto, a quitosana tem um oligômero de baixa viscosidade e é livremente solúvel em pH em meio neutro. Durante a preparação de diferentes quitosanas com massa molar, a viscosidade é utilizada como parâmetro para determinar esse valor. Diferentemente da maioria dos polissacarídeos, quitoligossacarídeos têm cargas positivas, o que lhes permite se ligar fortemente às superfícies carregadas negativamente, esta propriedade é responsável por muitas das atividades biológicas observadas [111]. Contudo, é importante mencionar que quitosanas com diferentes estruturas mostram diferentes atividades biológicas e nem todas as atividades biológicas são encontradas em um tipo de quitosana. Cada tipo especial de bioativos desenvolve através de modificação química e hidrólise enzimática um enorme potencial em aplicações farmacêuticas e médicas.

A viscosidade é o mais simples, rápido e, provavelmente, o método de determinação mais preciso, cuja medida de massa molar se estende para quitosanas e suas aplicações comerciais. A medida utiliza a clássica relação de Mark Houwink [111].

$$[\eta]_{25^\circ C} = Km^\alpha \quad (11)$$

sendo $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca, $K = 2,14 \times 10^{-3}$, e $\alpha = 0,657$ são constantes viscosimétricas. Os valores de K e α são dependentes de GA e previamente determinados pela técnica de dispersão da luz laser. Soluções de quitosana de concentrações conhecidas são preparadas em um sistema de solvente consistindo de $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$ de ácido acético e cloreto de sódio $0,25 \text{ mol dm}^{-3}$ em água desionizada. As soluções são, então, filtradas em filtro de nylon 5μ antes das

medidas de viscosidade, as quais são feitas, em triplicada, com registro dos tempos de efluxo das soluções filtradas em viscosímetros Ubbelohde, mantidos em um banho em temperatura constante a $298,2 \pm 0,1$ K.

A massa molar da quitosana é grandemente afetada pela fonte de quitina e o método de preparação, temperatura de reação e o tempo de processamento tem um impacto significativo sobre a massa molar do polímero resultante, que diminui com o aumento da temperatura de reação e tempo de tratamento [112-114].

1.8. Interação com íons metálicos

A quitosana é um biopolímero antibacteriano, biocompatível, ecologicamente favorável, biodegradável, atóxico e tem um grande potencial na sorção de íons metálicos, devido ao grupo amino e grupos hidroxila na sua estrutura química [115]. As propriedades físico químicas da quitosana estão relacionadas à presença de funções aminas, que a torna muito eficiente na complexação com cátions próximo a soluções neutras [116]. A capacidade de sorção da quitosana é controlada principalmente pelo seu grau de desacetilação [117] que influencia as propriedades físicas, químicas e biológicas, tais como características ácido-base e eletrostática, biodegradabilidade, autoagregação, propriedades de sorção e capacidade em interagir com íons metálicos [118].

relatados e também tem sido investigada por muitos grupos de pesquisadores para sorver metais pesados em solução aquosa. O conteúdo de átomo de nitrogênio permite a captação de diversos íons metálicos através de vários mecanismos, tais como por quelação, atração eletrostática ou troca iônica e par iônico, uma vez que ambos os grupos amina e hidroxila agem como centros quelantes com cátions [119]. No entanto, a extensão da sorção depende da sua fonte, seu grau de desacetilação, a natureza do cátion e do pH da solução [120].

Nos últimos anos, a capacidade da quitosana em quelar íons metálicos tem sido extensivamente estudada e foram exploradas as hipóteses sobre os sítios de ligação [121]. A maioria dos estudos do comportamento de captação de metal e mecanismo de quelação da

quitosana é focada no cobre (II). Dois modelos foram propostos para elucidar o mecanismo de quelação. O primeiro é chamado de modelo de ponte, que supõe que os íons metálicos são ligados com vários grupos amina das diferentes cadeias, via complexação intra- ou intermolecular. O spin do elétron por estudo sobre espectroscopia de ressonância de spin sugere que o cátion Cu^{2+} está coordenado por quatro ligantes de nitrogênio, em uma geometria quadrado planar ou tetraédrica distorcida, tendo dois nitrogênios e dois oxigênios atuando como ligantes. Alguma modificação da estrutura da quitosana é necessária a fim de acomodar essa geometria, que consiste na modificação das distâncias intercadeias para ocorrer a quelação [122].

De forma semelhante foi ainda proposto que a capacidade de sorção está fortemente relacionada com os locais de ligação dos grupos funcionais que são quatro grupos amino ou dois grupos amino e dois grupos hidroxila cooperando uns com os outros, para ter uma conformação espacial adequada para se ligar ao Cu^{2+} [123]. Uma ilustração sobre esses mecanismos encontra-se na Figura 6.

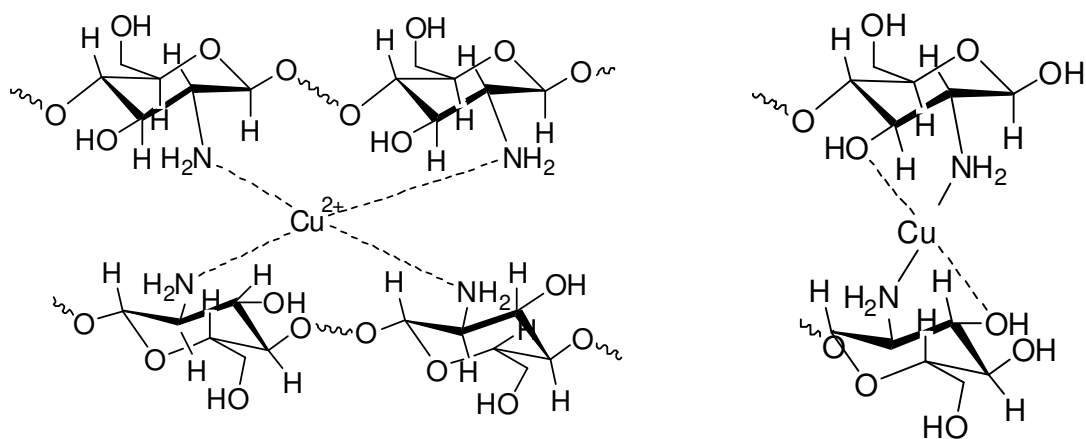


Fig. 6. Possibilidades de formação de complexo de quitosana com cobre em diferentes cadeias poliméricas.

Em outro estudo [124,125], sugere-se que os principais locais de complexação para cádmio, cobre e chumbo são os grupos amino e álcool secundário, porque ambos os grupos têm um par de elétrons que podem doar ao cátion. A atração do par de elétrons do oxigênio é mais

forte e por outro lado, o nitrogênio tem uma maior tendência nessa doação para formar um complexo. Os íons metálicos contendo orbital vazio atuam como ácidos de Lewis capazes de aceitar os pares de elétrons. Ao contrário, os grupos amina e hidroxila possuem pares de elétrons não compartilhados que possibilitam atuar como bases de Lewis, doando o par de elétrons. Este comportamento depende do pH da solução, em condições neutra ou levemente ácida e o mecanismo proposto de formação de complexos quitosana é mostrado na Figura 7.

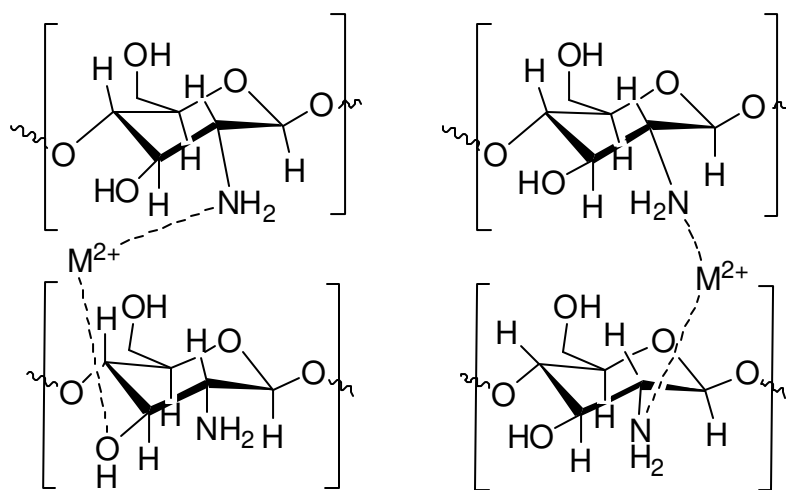


Fig. 7. Formação de complexo intermolecular em quitosana.

Em meio ácido, o grupo amina da quitosana protona facilmente e o efeito da interação com o íon metálico com os pares de elétrons do nitrogênio é prejudicado. Nesse caso, o próton pode ser substituído por um processo de troca iônica, com um íon metálico disponível [124,125], como mostra a Figura 8.

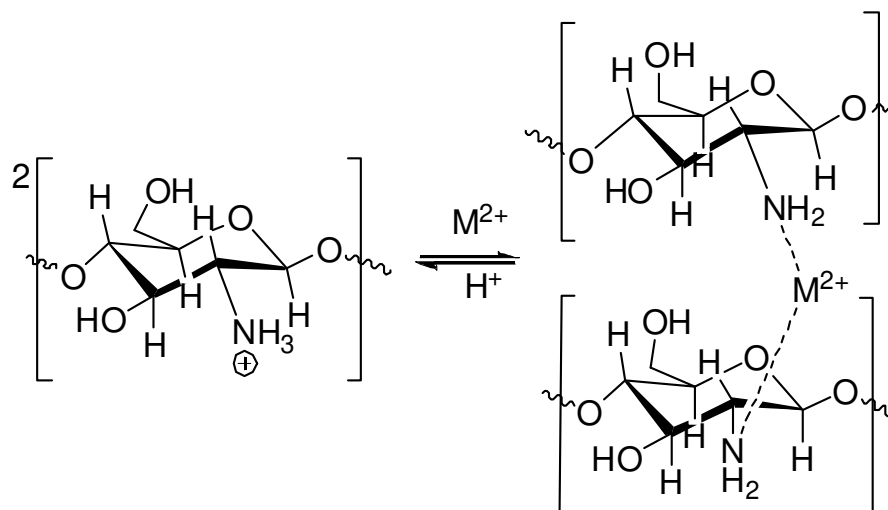


Fig. 8. Troca iônica do cátion com o próton da quitosana entre cadeias.

A ligação do níquel com a quitosana é atribuída a diferentes grupos amino da cadeia polimérica, como mostra a Figura 9. No entanto, a interação desse cátion com o grupo amino da quitosana é fraca devido o arranjo antiparalelo molecular dos polímeros em cadeia no caso de α -quitosana. Contudo, a sorção pode ser aumentada usando β -quitosana, porque a formação do complexo é mais adequado quando no arranjo molecular as cadeias ficam em disposição paralela e isso favorece a formação de forte interação entre a quitosana e o íon níquel.

Muitos autores propuseram um mecanismo diferente para a formação do complexo entre a quitosana com cobre e níquel. Sempre o complexo é formado entre o grupo amino da quitosana e alguns grupos hidroxila, que podem funcionar como doadores. Assim, os grupos hidroxila desprotonados são envolvidos na coordenação com íons metálicos. Foi estabelecido que as formas de quelatos de estruturas ploriméricas com íons provocam a liberação de íons de hidrogênio [126,127], como mostra a Figura 10.

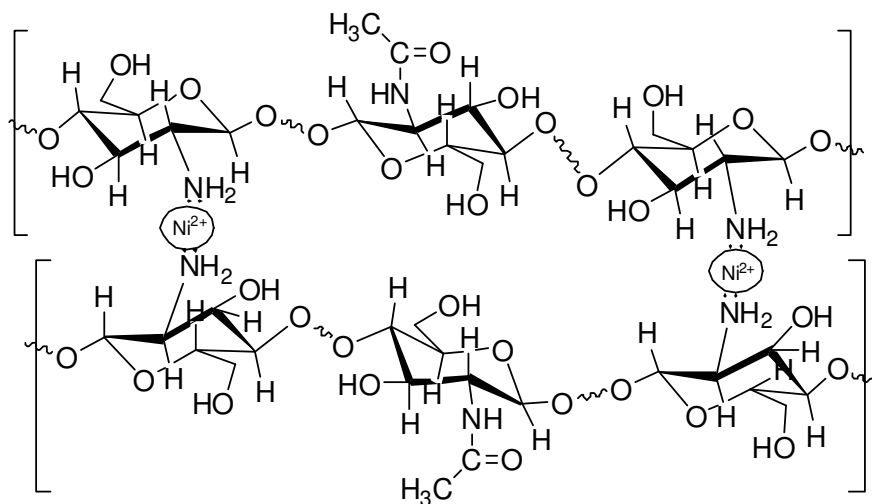


Fig. 9. Complexo favorável de níquel com a β -quitosana em estrutura polimérica.

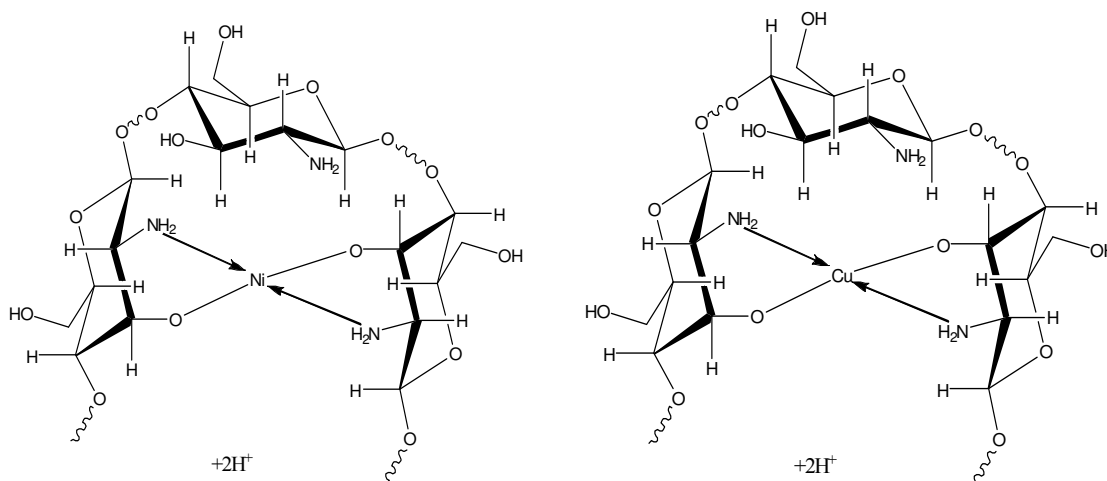


Fig. 10. Formação de complexos de níquel e cobre num arranjo polimérico.

Um outro modelo de ponte [128] para o complexo cobre-quitosana do tipo $\{[Cu(-NH_2)_2]^{2+} \cdot 2OH^-\}$, sendo dois grupos amino de diferentes cadeias de polímeros e dois de oxigênio do grupo OH, também podem contribuir para a coordenação na formação do complexo, como é mostrado na Figura 11.

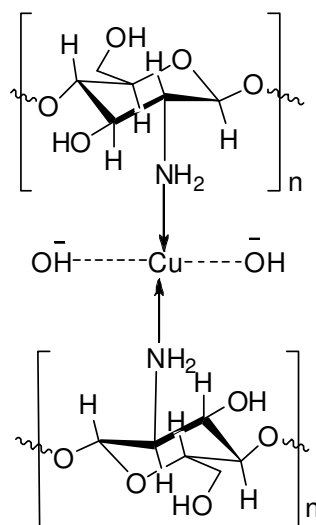


Fig. 11. Complexo entre a quitosana e cobre em meio básico.

Também foi proposto um modelo denominado pendente para o complexo cobre-quitosana do tipo $\{[\text{Cu}(-\text{NH}_2)]^{2+}, 2\text{OH}^-\}$, em que participam átomo de nitrogênio da quitosana e dois oxigênio do grupo OH do arranjo pendente [128]. O quarto local de coordenação deve ser ocupado por uma molécula de água, como mostra a Figura 12.

Esforços foram focados para entender o mecanismo e as estruturas após a formação do complexo, envolvendo a interação final quitosana cobre. Propõe-se, em muitos casos que o grupo amina de quitosana é essencial para estabelecer uma definida razão $[\text{NH}_2]/[\text{Cu}^{2+}]$. Por outro lado, a presença de uma segunda interação do cobre com o grupo hidroxila do carbono 3 também pode ser esperada. Nesse caso, apenas um monômero participa da coordenação.

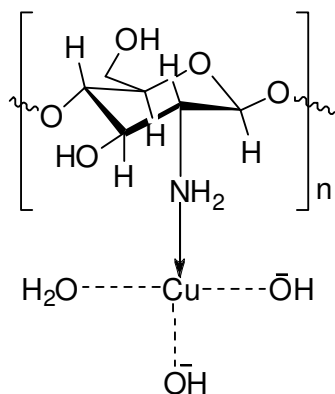


Fig. 12. Complexo pendente de cobre com quitosana.

A interação com os íons metálicos ainda não está totalmente resolvida, devido à variedade do mecanismo de quelação e à possibilidade de troca iônica. Recentemente, foi proposta uma estrutura para o complexo cobre-quitosana sendo provável que o íon metálico coordene a três átomos de oxigênios e um nitrogênio ligante, num arranjo planar ou em geometria tetraédrica. Nesta estrutura proposta, dois átomos de oxigênio de duas moléculas de água, e o átomo de nitrogênio do monômero forma uma esfera de coordenação do metal [129], como mostra a Figura 13.

A quitosana é ineficaz na sorção de íons alcalinos ou alcalino-terrosos. No entanto, a sorção de Sr^{2+} e Ba^{2+} é possível através da formação de complexos ternários em vez de uma coordenação direta, como acontece com metais pesados [130]. Apesar de esta interação ser mais fraca, o seu estudo continua sendo muito importante porque o conteúdo de cério, estrôncio e outros elementos radioativos presentes em algumas águas residuais precisa ser reduzido antes de ser descartado em rios ou no mar.

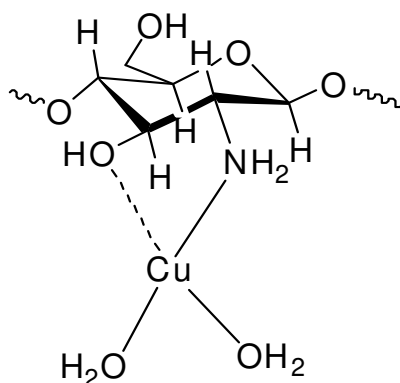


Fig. 13. Coordenação do cobre com apenas um monômero de quitosana.

O mecanismo proposto requer a existência de uma interação moderada envolvendo quitosana, íons carbonato e cátions. O resultado mostrou que as interações quitosana/carbonato não são de natureza eletrostática, primeiro o par iônico $\text{Sr}^{2+}\text{-CO}_3^{2-}$ é formado e depois acontece a complexação com um grupo amino da quitosana. O modelo proposto é mostrado na Figura 14.

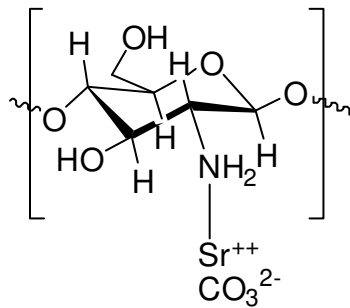


Fig. 14. Complexo ternário entre quitosana, estrôncio e carbonato.

1.9. Aplicações de quitosana

A quitosana exibe uma variedade de propriedades físico químicas e biológicas e por isso tem encontrado inúmeras aplicações em vários campos, tais como em tratamento de resíduos de água, agricultura, tecidos, cosméticos, indústrias de papel e têxteis, melhoria nutricional e processamento de alimentos. Além de sua ausência de toxicidade e não alergenicidade apresenta biocompatibilidade, biodegradabilidade e bioatividade a torna uma substância muito atraente em diversas aplicações como biomaterial na medicina e farmácia. Assim, algumas aplicações serão agora ilustradas.

1.9.1. *Cosméticos*

A quitosana aplicada em cabelo se complementa em carga, devido ao transporte de cargas elétricas opostas, sendo a quitosana positiva e o cabelo negativo. A solução límpida de quitosana forma um filme claro e elástica no cabelo, aumentando sua maciez, suavidade e resistência mecânica. Pode ser usada em xampus, pasta de dentes, enxaguatórios, agentes de ondas permanentes, corantes capilares, loções elegantes, pulverizador e tônicos capilares [131,132]. Alguns derivados de quitosana podem formar espuma e criar ação emulsificante e podem ser usados em xampus. Tanto a quitosana como os derivados têm duas vantagens que os tornam

bons candidatos para os cuidados com a pele: a) por possuir carga elétrica positiva e b) massa molar na maioria dos produtos da quitosana é tão altos que eles não podem penetrar na pele e funciona como hidratante. Ambas as quitina e quitosana são encontrados em creme, esmalte, sombra, batom, material de limpeza e agentes de banho.

1.9.2. Indústria de papel

A quitosana é quimicamente muito semelhante à celulose e pode ser usada na fabricação de papel, o que economiza aditivos químicos e aumenta a produção. O papel produzido pela quitosana tem superfície mais lisa e mais resistente à umidade. A quitosana também é usada para a preparação de papel higiênico, papel de embrulho e papelão. Pode ser usada como material de embalagem biodegradável para embrulhar alimentos e outros produtos [133].

1.9.3. Indústria têxtil

Os derivados de ambos as quitina e quitosana são usados como agentes antiestáticos e solo repelente na indústria têxtil, impressão e acabamento preparações para remover corantes de efluentes de processamento de tintura. Tanto a quitina como a quitosana têm feito notável contribuição para suturas têxteis médicas, fios e fibras [134,135].

1.9.4. Atividade antimicrobiana

A quitosana e seus derivados têm atraído um interesse considerável devido a sua atividade antimicrobiana e antifúngica, que dependem de vários fatores como o tipo de quitosana, grau de desacetilação, massa molar, pH do meio e temperatura. O mecanismo da atividade antimicrobiana não foi totalmente elucidado, mas várias hipóteses são postuladas. A hipótese mais viável é uma mudança na permeabilidade celular devido às interações entre o polícatión de quitosana e as cargas eletronegativas na superfície das células. Essa interação leva

à saída de eletrólitos intracelulares e constituintes protéicos [136]. No entanto, a efetividade está limitada a condições ácidas, devido a sua baixa solubilidade acima de pH 6,5, sendo a quitosana começa a perder a sua natureza catiônica. A solubilidade em água é importante em aplicações como agente antimicrobiano e as pesquisas são concentradas na preparação de derivados solúveis em água, em uma ampla faixa de pH [137].

Os sais quaternários derivados de quitosana apresentam melhor solubilidade em água e forte atividade antibacteriana, em comparação com a quitosana [138]. Outros mecanismos mencionados na literatura são a interação dos produtos de hidrólise com o DNA microbiano, o que leva à inibição da síntese de mRNA e proteína e a quelação de metais, elementos traço e nutrientes essenciais [139]. O mecanismo da atividade antibacteriana da quitosana é grandemente afetado pela sua massa molar. Essa alta massa deve inibir o crescimento por causa de seu tamanho maior, enquanto que a baixa massa molar pode entrar na célula fúngica [140]. A quitosana mostrou geralmente efeito bactericida mais pronunciado em bactérias gram-positivas do que em gram-negativas [141].

1.9.5. Processamento de alimentos

A quitina microcristalina mostra boas propriedades emulsificantes, espessamento superior e agente gelificante para estabilização de alimentos. A quitina pode ser usada como um transportador não absorvente para ingredientes de alimentos altamente concentrados, como corante alimentícios e nutrientes. As aves domésticas com alimentos contendo quitina aumentam a massa corporal em 12 % em comparação com as aves alimentadas com uma dieta livre de quitina e diminui a taxa de 0,5 % do consumo de alimentos [142]. A quitosana também pode ser usada como conservante de frutas orgânicas. Devido a sua propriedade em formar filtros, a quitosana é satisfatoriamente utilizada como filme de revestimento de frutas. Os revestimentos de frutas com a quitosana modificam o ambiente interno, a transpiração diminui e atrasa a maturação dos frutos. Os biopolímeros baseados em filmes e revestimentos são destinados a funcionar como barreiras contra umidade, oxigênio, sabor, aroma e o óleo, melhorando assim a qualidade dos alimentos e aumentando a vida útil dos produtos alimentares. Além de que a quitosana também tem atividade antimicrobiana que inibe o crescimento de bolores e leveduras

[143,144]. Também pode atuar como aditivo alimentar, tais como na clarificação e desacidificação de frutas e bebidas, como agente que estende a textura, sabor natural, e é usada para a estabilização da cor [145].

1.9.6. Agrícola

A quitosana é usada em revestimento de sementes, folhas, frutos e vegetais, como fertilizantes e agroquímicos na liberação controlada, para aumentar o produto vegetal, para estimular a imunidade de plantas, para proteger as plantas contra microrganismos e estimular o crescimento nas mesmas. Nos estudos recentes, um efeito positivo de quitosana foi observado no crescimento de raízes, brotos e folhas de várias plantas, incluindo gérbera e várias plantas cultivadas [146].

A quitosana e seus derivados são usados de diferentes maneiras como foliar, revestimento de sementes, raiz de mudas de imersão, enriquecimento do solo e complemento ao meio de tecido vegetal. Efeitos da quitosana e oligômero de quitosana foram pesquisados sobre o crescimento e rendimento de arroz, trigo, milho, pimenta preta, feijão, repolho, amendoim, soja, tomate, algodão e morango. A quitosana e seus derivados também introduz atividades antifúngica, antivírus antibacteriana e vem sendo aplicadas como biofungicidas para plantas, aumentando a produção agrícola e a qualidade dos produtos [147,148].

1.9.7. Farmácia

A quitosana encontra uma grande variedade de aplicações farmacêuticas, devido ao baixo custo de produção, biodegradabilidade, biocompatibilidade, natureza não tóxica e propriedades de muco adesão [149]. No entanto, devido a sua alta solubilidade e propriedades de intumescimento em meio ácido, a quitosana por si só é incapaz de impedir a liberação de drogas a partir de formas de dosagem durante o seu trânsito através do estômago e do intestino delgado.

As formulações de liberação de drogas com base em quitosana, tais como filmes, esferas e microesferas são preparadas por químicos normalmente usando ligações cruzadas com diferentes agentes de reticulação, para liberar o fármaco por via oral no estômago, devido a sua excelente sensibilidade ao pH, bem como para as características intragástricas e retenção prolongada da forma farmacêutica, no estômago. Os polímeros misturados quitosana/filmes foram preparados como o filme de óxido de poliéter/quitosana tem comportamento excelente em pH sensível [150,151].

Recentemente, a síntese de micro e nanocompósitos com minerais com argila foi proposta como uma nova abordagem, para modificar algumas das propriedades de polissacarídeos, incluindo inchamento e captação de água, comportamento mecânico, térmico, reologia e bioadesão [152]. Também é usada como bioadesivos em inúmeras aplicações farmacêuticas na forma de grânulos, fibras, microesferas, esponjas, micropartículas e microcápsulas para prolongar a liberação protéica, agentes anticancerígenos, para a entrega do gen e DNA [153-155].

1.9.8. Engenharia de tecidos

Um material de engenharia de tecido fisiológico deve ser biocompatível e biodegradável e os produtos de degradação devem ser não tóxicos. Deve absorver o líquido do corpo para a transferência de nutrientes celulares e metabólitos através do material. Para evitar acúmulo de exsudatos ou desidratação excessiva, um curativo ou enxerto ideal deve controlar a perda de água da pele a uma razão ótima. Um tempo de degradação de 25 dias é adequado para a cura de feridas agudas, como retirada e queimaduras de pele, ou cerca de oito semanas de feridas crônicas como úlcera diabética ou pressão na úlcera [156].

A quitosana ou a sua modificação após introduzir vários grupos funcionais tem muitas aplicações na engenharia de tecidos e é usado para preparar órgãos artificiais, tais como pele, osso, cartilagem, fígado, nervos e vasos sanguíneos. Muitos estudos relatam sobre o uso da quitosana como material substituto de pele em engenharia de tecidos da pele, devido a suas muitas vantagens na cicatrização de feridas, como hemostasia, acelerando a regeneração dos

tecidos e estimulando a síntese de fibroblastos de colágeno [157,158]. Esses estudos demonstraram que a quitosana na forma de quitosana/algodão aceleram a cicatrização de feridas através da promoção de infiltração de polimorfonucleares, sendo que as células no local da ferida é um evento essencial na cicatrização rápida. A quitosana altamente desacetilado são mais ativas biologicamente do que quitina e quitosana [159].

1.9.9. Cicatrização de ferida/curativo

A história de quitina e seus derivados como a aceleradores de cicatrização de feridas começam com observação de que a cartilagem de tubarão era eficaz nessa atuação e sugeriu que a glucosamina, que é um componente da cartilagem, funcionava essencialmente como um acelerador de cura. Portanto, foi constatado que N-acetil-D-glucosamina (GlcNAc), derivado de glucosamina, como um acelerador de cicatrização de feridas. Assim, a constatação tópica de cicatrização de feridas tratadas com quitosana acelerava o processo [160], o que passou a ser usada como material curativo em medicina veterinária [161]. Aplicação do hidrogel quitosana significativamente induzia a contração da ferida e acelerou o fechamento da ferida, seguida da cura. Exames histológicos demonstram também uma formação de tecido de granulação e epitelização avançados nas feridas quando tratada com hidrogel quitosana. Esse hidrogel, devido a sua capacidade em acelerar a cura torna um curativo excelente para a oclusão da ferida e do tecido adesivo em situações domésticas urgentes [162].

A membrana de quitosana mostrou a perda de água por evaporação controlada e permeabilidade ao oxigênio e excelente capacidade em promover drenagem de fluido. Além disso, este material inibe a invasão exógena de microrganismos, devido à camada de pele densa e propriedade inerente antimicrobiana. Assim, o ferimento coberto com a membrana de quitosana foi hemostático e curado rapidamente. O exame histológico confirma que a taxa de epitelização foi aumentada e a deposição de colágeno na derme foi bem organizada, cobrindo a ferida com esta membrana de quitosana [163].

1.9.10. Tratamento de queimadura

Os filmes biocompatíveis são usados para tratamento de queimaduras. Estes filmes permitem excelente permeabilidade ao oxigênio, o que é importante para evitar a ausência de oxigênio em tecidos lesados. Os filmes de quitosana têm a capacidade de absorver água e são naturalmente degradados pelas enzimas do corpo e não precisam ser removidos. Em muitos ferimentos retirar o curativo pode causar danos ao local da lesão, o que não é necessário com aqueles contendo quitosana [164,165].

1.9.11. Tratamento de água

A contaminação de águas com metais tóxicos continua sendo uma questão ambiental importante, tendo grande impacto na saúde pública e na economia. As aplicações industriais de metais e de outros processos domésticos, tais como a queima de combustíveis fósseis, a incineração de resíduos, gases de exaustão de veículos, processos de fundição, emprego de lodo de esgoto como material de aterros e como fertilizantes, têm introduzido quantidades substanciais de metais pesados, potencialmente tóxicos, na atmosfera e em ambientes aquáticos e terrestres [166,167].

Os metais poluentes podem ser classificados em elementos essenciais e não essenciais [168]. A primeira classe compreende os elementos presentes em fluidos biológicos em quantidade diminutas, com teores menores de 1 µg por grama de massa úmida [169]. Entre estes elementos, o ferro, o cobre, o zinco e o manganês estão presentes em várias enzimas que participam do controle de várias rotas metabólicas e de sinalização, também sendo essenciais na manutenção da saúde de diferentes organismos [170]. No entanto, um excesso desses metais pode gerar problemas à saúde humana e ao meio ambiente. Como exemplo pode ser citado o cobre, o qual quando em excesso pode causar a doença de Wilson, que trata de cirrose infantil [171]. Excessivas concentrações de cobre também podem causar fraqueza, letargia e anorexia, assim como danos ao sistema gastrointestinal [172].

Os elementos não essenciais são prioritariamente poluentes com riscos potenciais à saúde humana e ao ambiente. Tais elementos incluem: alumínio, cádmio, mercúrio e chumbo, os quais como se sabe são imprescindíveis aos seres humanos, sendo que a exposição a tais elementos está associada a uma toxidez reconhecida [173]. A contaminação de águas com metais pesados tais como mercúrio, cádmio e chumbo é perniciosa à vida humana e ao ambiente devido à toxidez aguda que é inerente, até mesmo quando essas espécies estão presentes em diminutas concentrações [174]. Esses metais não são degradados biologicamente como ocorre com os poluentes orgânicos, podendo prejudicar as funções orgânicas ao se acumular em órgãos vitais e glândulas como coração, cérebro, rins, ossos, fígado e tireóide [175]. Os elementos não essenciais também podem causar o deslocamento de minerais vitais nos organismos, como observado no caso do chumbo ou do cádmio, os quais têm a capacidade de substituir o cálcio em uma reação enzimática, afetando sua atuação em uma grande extensão [173].

O chumbo não desempenha um papel fisiologicamente relevante no organismo humano [176], mas pode causar uma grande variedade de efeitos prejudiciais. Não só esse elemento, mas também outros metais pesados podem originar radicais reativos que podem danificar estruturas celulares, incluindo-se o DNA e as membranas celulares [170]. O chumbo interfere nos metabolismos dos ossos e dos dentes, sendo capaz de alterar a permeabilidade dos vasos sanguíneos e a síntese do colágeno [177], induzindo uma série de disfunções fisiológicas, bioquímicas e comportamentais em animais e em seres humanos [178], no sistema nervoso central e periférico [179], nos sistemas hematopoiético [180] e cardiovascular [181], nos rins [182], fígado [183] e nos sistemas reprodutivos masculino e feminino [184,185]. O dano irreversível causado ao sistema nervoso e a deficiência causada à inteligência podem ocorrer devido a doses extremamente baixas de chumbo [186]. As crianças são especialmente suscetíveis de sofrer envenenamento com o chumbo, pois absorvem e retêm este metal proporcionalmente nas massas corpóreas [187,188].

O cádmio se acumula principalmente no fígado e nos rins, possuindo uma meia-vida biológica de 17 a 30 anos em humanos [189]. Ele atua como um potente carcinógeno, estando associado com tumores na garganta, próstata, pâncreas e rins [170]. Esse metal também interfere no metabolismo do cálcio e da vitamina D nos rins, causando a moléstia hipercalcúria, a qual apresenta severidade suficiente para aumentar a susceptibilidade à osteoporose [190].

Quando associado ao chumbo no corpo, o cádmio pode causar dano estrutural e funcional às glândulas tireóideas [191].

A busca por tecnologias de baixo custo e alta eficiência, com o intuito de se realizar a remoção de metais pesados de águas residuais industriais, normalmente resulta no emprego de materiais de origem biológica como sorventes. Muitas tecnologias podem eliminar ou reduzir a presença desses metais em efluentes industriais, sendo que as principais aplicações práticas são: precipitação, co-precipitação, eletrodeposição, eletrocoagulação, cimentação, separação com membrana, extração com solvente, troca-iônica, sorção e biossorção [192]. Atualmente, a biossorção corresponde a uma técnica fortemente explorada, a qual é definida como passiva, não envolvendo processo mediado metabolicamente, apresentando a propriedade de ligar metais através da biomassa viva ou morta [193].

Considerável atenção é dirigida para a recuperação e a remoção de íons metálicos de valor econômico a partir de águas residuais industriais e municipais, com o emprego de várias biossubstâncias ou produtos naturais, particularmente em razão do baixo custo, elevada disponibilidade desses materiais, requerem pouco processamento, a dispensabilidade da necessidade de processos de regeneração sob condições severas, para a reutilização, são obtidos principalmente como subprodutos e rejeitos industriais, sendo capazes de ligar metais pesados por meio de sorção, quelação e processos de troca-iônica [194-196].

Dentre os materiais naturais, os biopolímeros exibem excelentes habilidades sorptivas com respeito aos íons metálicos multivalentes [197]. O emprego de sorventes que contêm polímeros naturais vem recebendo grande atenção, em particular, em termos de polissacarídeos, tais como quitina, seu derivado quitosana, celulose, alginato, carragena, ligninas e proteínas [198,199].

Entre esses biopolímeros, a quitosana representa uma alternativa interessante e atraente como sorvente, em razão de sua estrutura particular, características físico-químicas, estabilidade química, elevada reatividade e excelente seletividade com relação a metais, devido à presença de grupos químicos reativos como hidroxila e amino, nas cadeias poliméricas [200].

A quitosana tem sido explorada como um dos mais populares sorventes para a remoção de metais em solução aquosa, porque foi provado que têm melhor poder quelante do que outros

biopolímeros [201]. Apesar do potencial uso da quitosana, modificações apropriadas são necessárias para aumentar as aplicações potenciais dessa biomacromolécula. Vários métodos têm sido utilizados para modificá-la do ponto de vista físico ou químico, a fim de melhorar a capacidade de sorção, o tamanho dos poros, resistência mecânica, estabilidade química, hidrofiliabilidade e biocompatibilidade [202-204].

A modificação química de polímeros naturais ou sintéticos é uma tarefa elaborada experimental que melhora as propriedades de superfície original dos materiais para uso em aplicações acadêmicas e tecnológicas [205]. A modificação de polímeros naturais é um método promissor para produzir novos materiais com características especiais que ampliam o campo das aplicações potenciais de biopolímeros [206]. Muitos estudos têm demonstrado a eficácia da quitosana e seus derivados na captação de íons metálicos diversos [207]. O grande número de grupos amino primários e hidroxila nas posições dos carbonos dois e seis, com alta reatividade permite uma variedade de modificações químicas [208]. Ainda se torna atraente porque os grupos amino livres neste produto modificado contribuem nas propriedades policationica e quelante. Esses grupos facilitam as modificações químicas na produção de muitos materiais funcionais avançados [203,209]. Quando quimicamente modificada tem maior capacidade em sorver íons de metais pesados como o mercúrio [210], cromo [211], cobre, zinco [212], níquel, estanho, cobalto, [213], chumbo [214] e cádmio [215].

Na presente investigação, a modificação química da quitosana através de reações com várias moléculas, se obtém biopolímeros com a habilidade de remover contaminantes. A modificação da quitosana via inserção de cadeias orgânicas pendentes apresenta átomos de nitrogênio, enxofre, os quais podem atuar como agentes quelantes para a complexação de cátions de soluções aquosas. Foram usadas moléculas derivadas das aminas, outras contendo enxofre ou precursores que reajam com uma diversidade de moléculas orgânicas, gerando uma estrutura na forma de dendrímero com uma grande variedade de sítios básicos. A capacidade de sorção da quitosana quimicamente modificada será avaliada também através do estudo da isoterma de sorção de equilíbrio de cátions metálicos com uma metodologia em batelada. Com os dados obtidos através das isotermas de sorção dos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin possibilitaram obter os valores dos parâmetros de equilíbrio que acontece na interface sólido/líquido.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho consistiu em modificar a quitosana com grupos funcionais mais especificamente com centros básicos nitrogênio e enxofre, os quais podem atuar com propriedades quelantes em meio aquoso, no sentido de facilitar a remoção de contaminantes de soluções aquosas e também é de interesse:

1- obter a quitosana quimicamente modificada com:

- a) metacrilato de glicidila e posteriores reações com deferentes aminas e tióis,
- b) reação de tiocarbamato com acrilonitrila, acrilolmorfolina e sulfeto de carbono,
- c) reação de ditiocarbamato com acrilamida e sulfeto de carbono.

2- caracterização de todos os compostos obtidos através de várias técnicas.

3- estudar a capacidade de sorção das quitosanas modificadas para metais divalentes.

4- obter os dados de sorção no equilíbrio para o ajuste dos dados segundo os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin, para também avaliar os valores dos parâmetros associados a essas isotermas.

5- aplicar o método da regressão linear e não linear para estimar os parâmetros das isotermas, relacionados com a sorção de íons metálicos na quitosana modificada.

6- utilizar o modelo de Langmuir em quatro formas diferentes para realizar o estudo de sorção para melhor compreender os métodos de regressão linear e não linear.

3. Parte Experimental

3.1. Reagentes e solventes

A quitosana em pó, extraída da carapaça de caranguejo, fornecida pela Primex Ingredientes AS (Islândia), com 78 % de grau de desacetilação, foi determinada a partir de espectroscopia na região do infravermelho. Dissulfeto de carbono (Aldrich), acrilamida (Aldrich), acriloilmorfolina (Aldrich), 1,2-etilenodiamina (Vetec), dietilenotriamina (Aldrich), trietilenotetramina (Aldrich), metacrilato de glicidila (Acros), acetilhidrazina (Acros) 1,4-bis(3-aminopropil)piperazina (Vector), 1,2 etanoditiol (Tedia), acrilonitrila (Aldrich), etanol (Synth), nitratos de chumbo, cádmio, níquel e cobre (Vetec), todos de grau analítico, foram usados sem purificação. A água desionizada foi usada em todos os experimentos.

O biopolímero quitosana foi quimicamente modificado em uma reação de duas etapas, sendo a primeira com metacrilato de glicidila e na segunda com aminas ou tióis. A primeira etapa envolve a reação do anel epóxi de metacrilato de glicidila com o grupo amino da quitosana, que leva à abertura dos três membros do anel. A reação da quitosana com epóxido é uma reação de substituição nucleofílica, o que resulta na abertura do anel epóxido. O grupo amino da quitosana é o centro nucleofílico mais favorável para a reação em pH neutro. Na segunda etapa, este produto que contém ligações duplas de metacrilato de glicidila tem a propriedade em atuar como receptor de Michael na reação com aminas e tióis através de diferentes reações de adição. Os biopolímeros contendo tiocarbamato e ditiocarbamato foram obtidos através de uma única etapa e três componentes baseados em quitosana, dissulfeto de carbono, acrilonitrila, acrilamida, e acriloilmorfolina. Nesse processo acrilonitrila, acrilamida, e acriloilmorfolina atuam como receptor de Michael. De uma maneira simplificada, a reação de Michael se refere tipicamente à adição catalisada por base de um nucleófilo tal como o ânion enolato, que corresponde ao doador de Michael, a um composto carbonílico α,β -insaturado, que então é o receptor [216]. Todavia, com o passar dos anos, o escopo desta reação tem aumentado enormemente para incluir uma vasta faixa de receptores e de adições do tipo de Michael com espécies doadoras, que não contêm átomos de carbono.

Existem muitos tipos de reações de adição de Michael na literatura, ou seja, adição para formar ligação carbono-carbono, que é a adição carbono-Michael, adições em que o nitrogênio reage com amina ou aza-Michael, e as reações em que tióis agem como receptores de Michael, sendo que no presente trabalho, os dois últimos tipos de adições foram considerados. Durante estas adições, os nucleófilos: amina ou tiol, doador de Michael, são adicionados a uma olefina eletrofílica ativada, que funciona como receptor de Michael, resultando em um aduto. O mecanismo esquemático geral para as reações de adição de Michael está indicado no esquema da Figura 15.

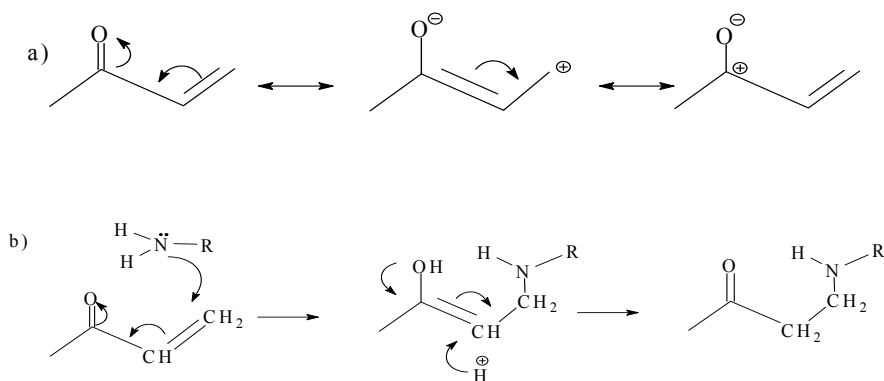


Fig. 15. Mecanismo da reação de adição de Michael: estruturas de ressonância do receptor de Michael com α,β -insaturado (a) e ataque nucleofílico de uma amina no receptor de Michael α,β -insaturado (b).

3.2. Modificações da quitosana

3.2.1. Modificações com metacrilato

A primeira etapa se baseia em uma modificação da quitosana com metacrilato de glicidila, seguida pela reação com diferentes aminas e tióis. Na primeira etapa, uma amostra de 4,0 g de quitosana foi suspensa em 200 cm³ de água, em um balão de três bocas de 250 cm³, por meio de agitação por 15 min a 353 K. A essa suspensão, 2,65 cm³ de metacrilato de glicidila

foram adicionados lentamente e agitados mecanicamente por 2 h. O produto obtido (Q-gly) foi filtrado, lavado com água, etanol e seco sob vácuo por 6 h a 318 K, como mostra a Figura 16.

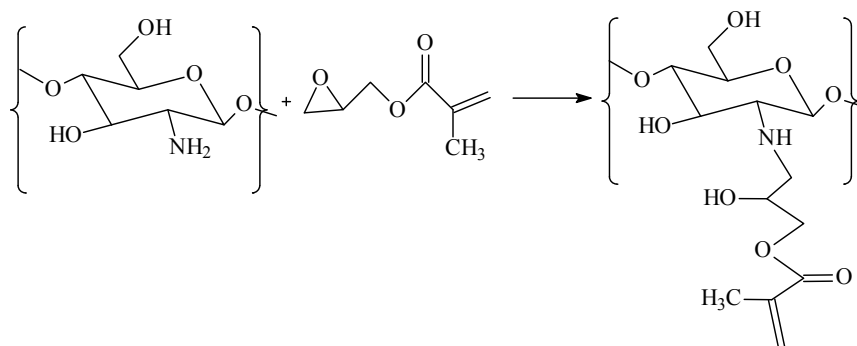


Fig. 16. Esquema de modificação da quitosana com metacrilato de glicidila.

3.2.2. Reação com amina e tiol

Na segunda etapa, a quitosana funcionalizada com o metacrilato de glicidila (Q-gly) foi modificada com diferentes aminas, tais como: etilenodiamina, dietilenotriamina, trietiltetramina, acetilhidrazina, 1-4,bis(3-aminopropil)piperazina e tióis como 1,2-etanoditiol e o 2-aminoetanotiol. Nesta etapa, o Q-gly foi suspenso em 180 cm³ de etanol, em um balão de três bocas de 250 cm³, sob agitação a 333 K, havendo posteriormente, a lenta adição de aminas ou tióis, na presença de 1,0 cm³ de trietilamina como catalisador, a qual atua como agente de desprotonação, de modo a se aumentar à eficiência da reação. Essa suspensão foi mantida sob refluxo e sob agitação mecânica por 72 h. Após o término da reação, os novos biopolímeros obtidos foram filtrados, lavados com etanol e água desionizada e então secos sob vácuo por 6 h a 318 K. As reações envolvidas nessas sínteses são mostradas nas Figuras 17 a 23.

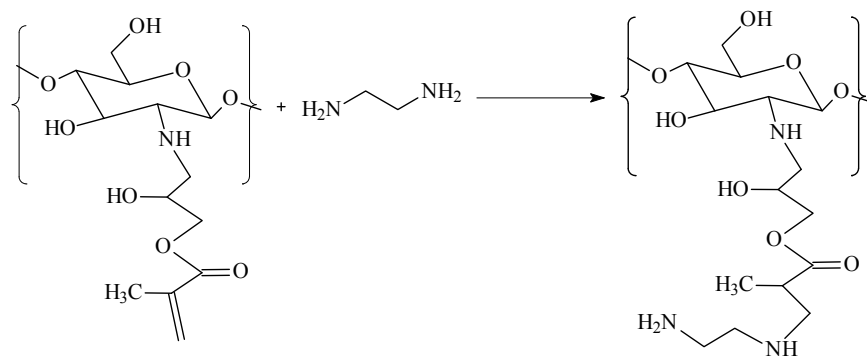


Fig. 17. Reação de Q-gly com etilenodiamina (QEA).

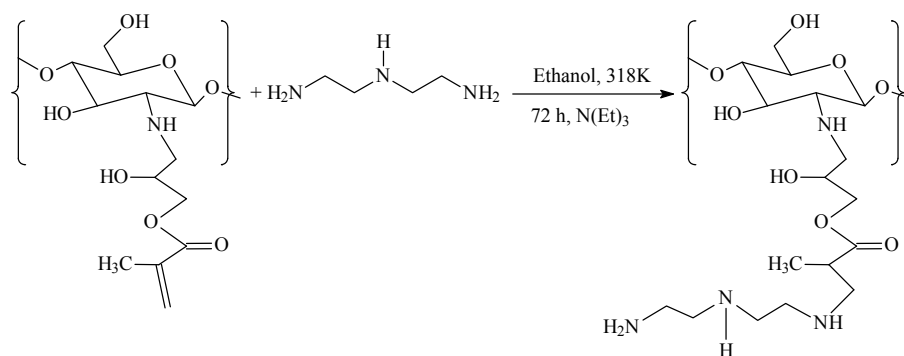


Fig. 18. Reação de Q-gly com dietilenotriamina (QDET).

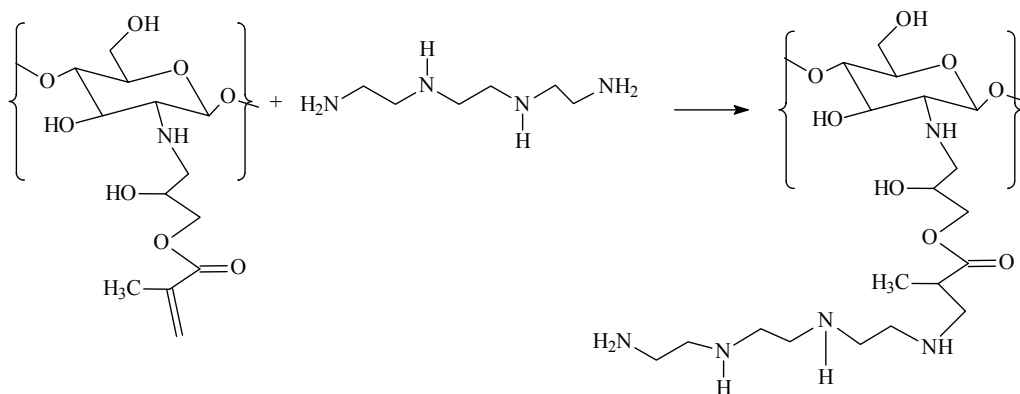


Fig. 19. Reação de Q-gly com trietilenotetramina (QTT).

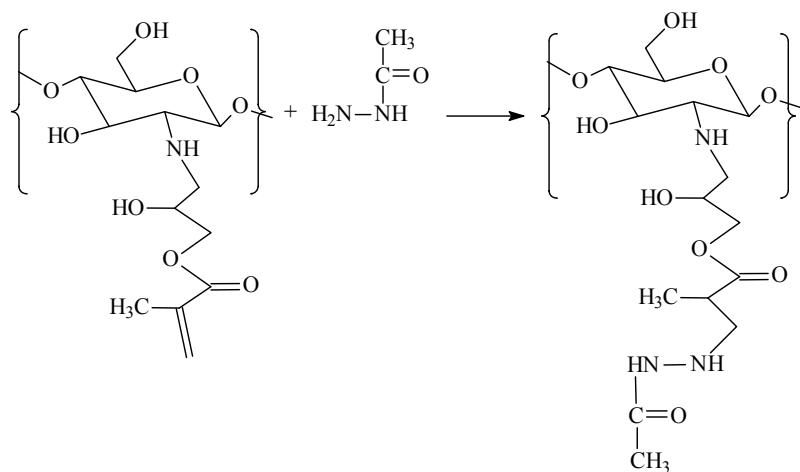


Fig. 20. Reação de Q-gly com acetilhidrazina (QAN).

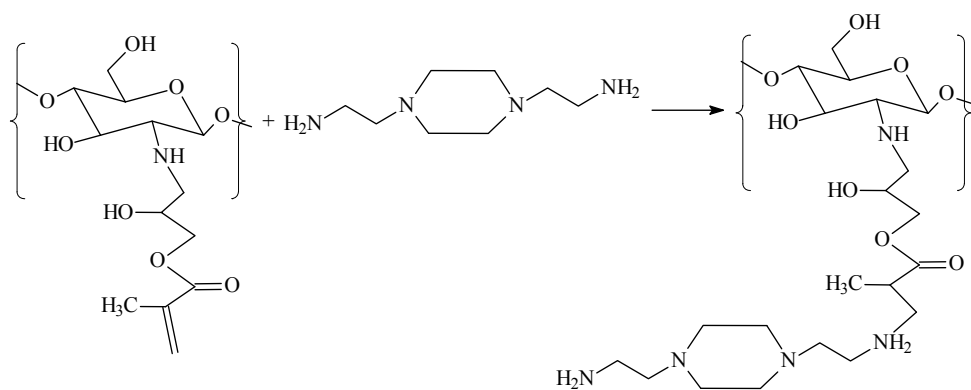


Fig. 21. Reação de Q-gly com 1-4,bis(3-aminopropil)piperazina (QAP).

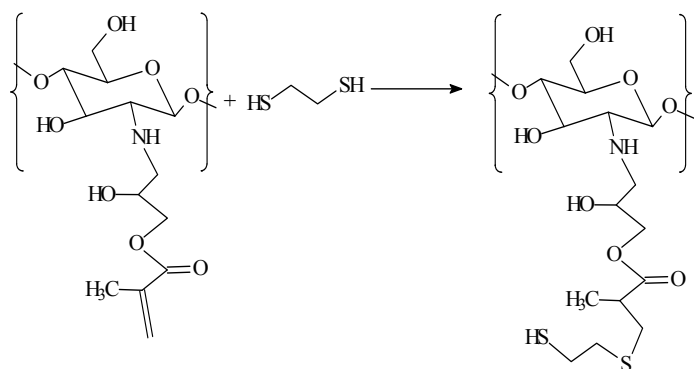


Fig. 22. Reação de Q-gly com 1,2-etanoditiol (QEDL).

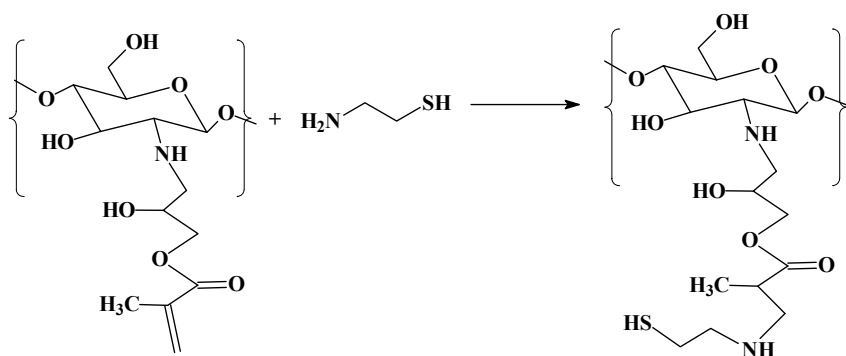


Fig. 23. Reação de Q-gly com 2-aminoetanotiol (QAT).

3.2.3. Modificações com tiocarbamato

A quitosana foi também modificada com o tiocarbamato por meio da reação de adição de Michael em uma única etapa de três componentes, empregando-se a acrililmorfolina e a acrilonitrila como receptor de Michael [217]. Em um procedimento típico, uma mistura de dissulfeto de carbono 1,80 cm³ e 3,0 g de quitosana foram suspensas em 200 cm³ de água. A esta solução foi adicionado 0,50 cm³ de trietilamina, e a mistura foi agitada por 15 min, a 318 K. Em seguida, a acrililmorfolina ou a acrilonitrila foram adicionadas individualmente a esta mistura. A mistura reacional foi agitada magneticamente por 72 h a 318 K, sob atmosfera de nitrogênio.

O produto foi filtrado, lavado com água desionizada e seco sob vácuo por 6 h a 323 K, como mostram as Figuras 24 e 25.

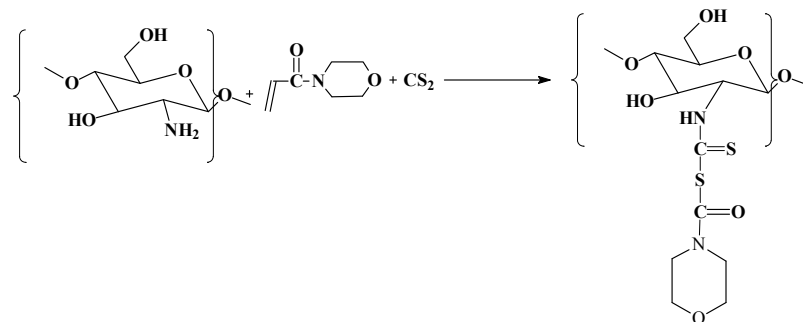


Fig. 24. Reação de tiocarbamato com quitosana e acrilormfolina (QCA).

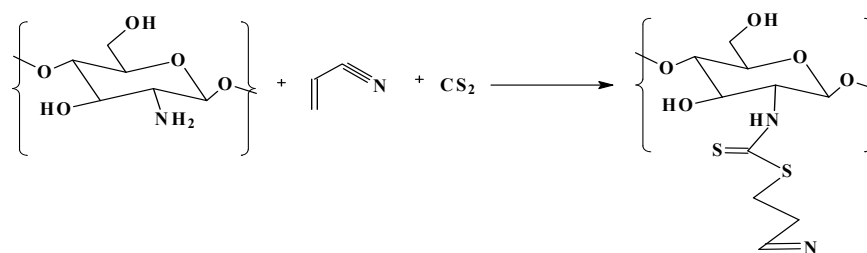


Fig. 25. Reação do tiocarbamato com quitosana e acrilonitrila (QCAN).

3.2.4. Modificação com ditiocarbamato

A quitosana contendo a cadeia pendente de ditiocarbamato foi preparada por meio de uma reação em uma única etapa com três componentes: quitosana, dissulfeto de carbono e acrilamida [217]. Em um procedimento típico, 2,13 g (30,0 mmol) da acrilamida foram dissolvidas em 75 cm³ de água contidos em um balão de três bocas, agitando-se a mistura por 5 min à temperatura ambiente. A essa solução, 3,0 g de quitosana e 1,80 cm³ (30,0 mmol) de dissulfeto de carbono foram adicionados na presença de 1,0 cm³ do catalisador trietilamina. A mistura reacional foi agitada por 72 h a 318 K, sob atmosfera de nitrogênio. Após o término da

reação, o produto foi filtrado, lavado com etanol e água desionizada e seco sob vácuo por 6 h a 318 K, como mostra a Figura 26.

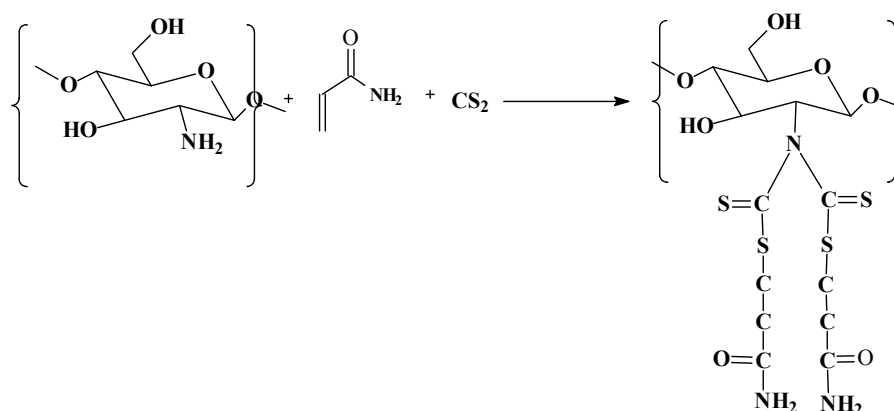


Fig. 26. Reação de dissulfeto de carbono com quitosana e acrilamida (QCAD).

Todos os biopolímeros modificados quimicamente são insolúveis em água e um resumo esquemático de todas as sínteses envolvendo a quitosana é mostrado na Figura 27, indicando os reagentes e as siglas de todos os biopolímeros.

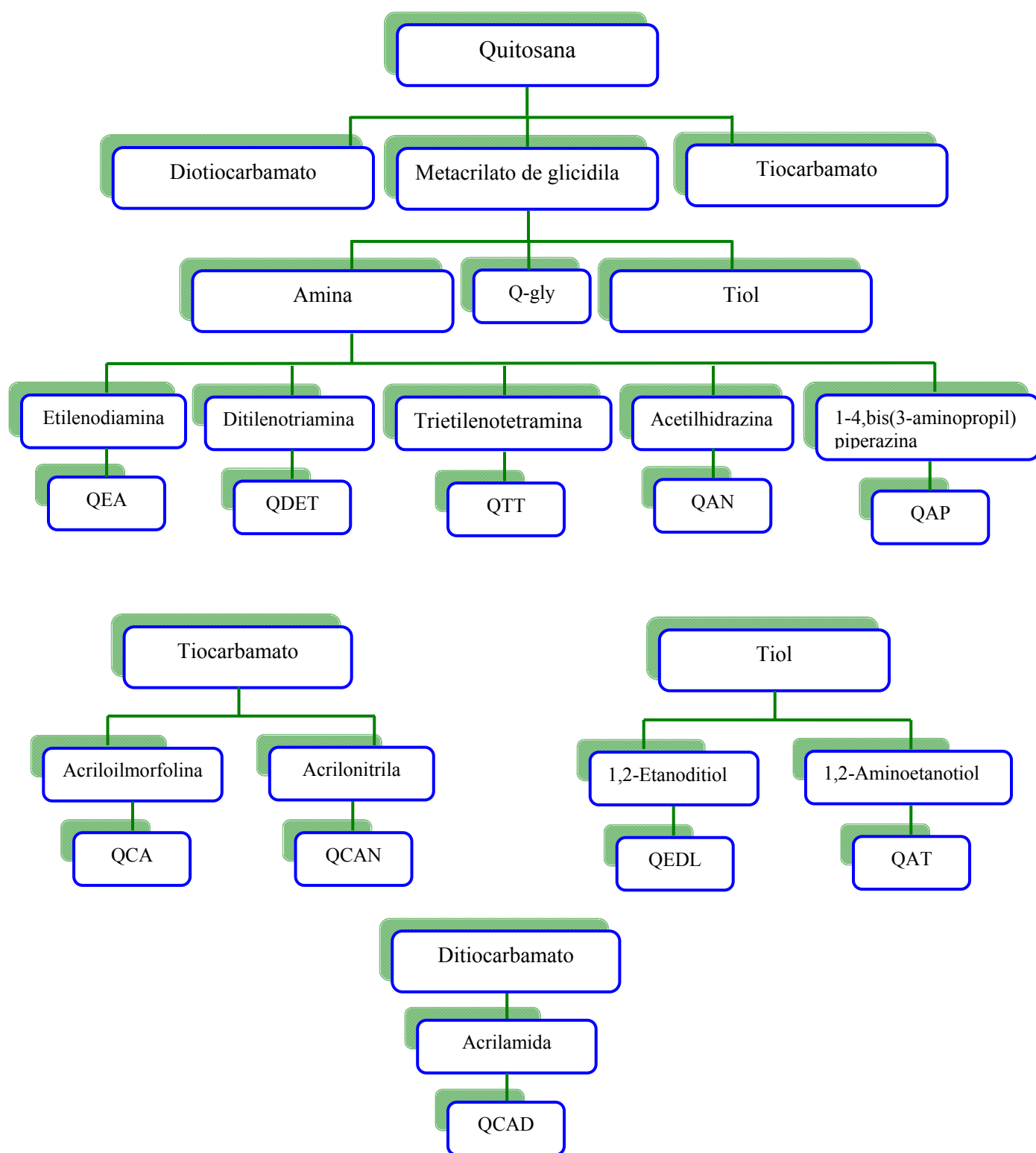


Fig. 27. Esquemas das reações das modificações químicas da quitosana.

3.3. Caracterização dos biopolímeros

As análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram efetuadas em aparelho Perkin-Elmer, modelo PE 2400. A análise de enxofre foi realizada num analisador elementar equivalente na Central Analítica do Instituto de Química da USP, em São Paulo.

Os espectros na região do infravermelho (IV) das amostras foram obtidos com o emprego de um espectrofotômetro FTIR Bomen, modelo MB-series, utilizando-se pastilhas de KBr submetidas a uma pressão de 5 ton cm^{-2} , realizando-se 32 varreduras na faixa de comprimentos de onda de $4000 \text{ a } 400 \text{ cm}^{-1}$, com resolução de 4 cm^{-1} .

Os espectros de ressonância magnética nuclear (^{13}C RMN) de carbono das amostras sólidas da quitosana, e das amostras de quitosana modificadas quimicamente, foram obtidos em um espectrofotômetro Bruker AC 300/P, à temperatura ambiente. Para cada varredura, aproximadamente 1 g de cada amostra sólida foi compactada em um rotor de óxido de zircônio de 7 mm. As medidas foram obtidas nas frequências de: 59,63 e 75,47 Mhz, respectivamente, com um ângulo mágico de spin de 4 KHz. Para se amplificar a razão sinal/ruído dos espectros no estado sólido foi empregada a técnica CP/MAS e os espectros foram obtidos com repetições de pulso a cada 3 s e tempo de contato de 1 ms.

As curvas termogravimétricas foram obtidas através de um aparelho DuPont, modelo 9900, com fluxo de aquecimento de $0,17 \text{ K s}^{-1}$, em atmosfera de argônio, em uma faixa de temperatura de 298 a 1273 K.

Com a microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas imagens graças aos elétrons secundários, empregando-se um instrumento MD20 Bal-Tec, com um microscópio eletrônico 6360LV JEOL JSM, operando em 20 kV. As amostras foram fixadas em uma fita de carbono de dupla face, aderidas a um suporte de ouro e revestidas com carbono.

A espectrometria de emissão atômica de plasma induzido (ICP) foi utilizada com o intuito de se determinar o teor metálico presente nos sobrenadantes das amostras dos ensaios de sorção, empregando-se um aparelho de ICP OES da Perkin-Elmer, modelo 3000 DV.

3.4. Sorção de metais

A capacidade sortiva de cada material modificado quimicamente em relação a cátions em meios aquosos foi explorada em experimentos em duplicata, por meio do método de batelada. Todos os experimentos foram realizados com aproximadamente 20 mg do biopolímero modificado quimicamente, os quais foram introduzidos em uma série de frascos de polietileno, que continham 25,0 cm³ de uma solução aquosa de cátion divalente, cujas concentrações variaram de $7,0 \times 10^{-4}$ a $2,0 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³. Com o intuito de se obter o período de tempo associado à saturação das isotermas, experimentos cinéticos foram previamente realizados, empregando-se soluções catiônicas similares. Para tal propósito, as suspensões foram agitadas e obtendo-se a saturação após por 4 h, em um agitador orbital a 298 ± 1 K.

As soluções dos sobrenadantes foram separadas dos sólidos por meio do processo de decantação e as alíquotas foram coletadas para se determinar às quantidades dos cátions que foram sorvidos no experimento (mmol g⁻¹), calculadas por meio da equação 12, em que Nf corresponde à quantidade de metal sorvido, enquanto que ni e ns correspondem às quantidades de metal na solução inicial e no sobrenadante, após o estabelecimento do estado de equilíbrio, respectivamente, enquanto que m se refere à massa do sorvente que foi empregada em cada experimento [218,219].

$$Nf = \frac{ni - ns}{m} \quad (12)$$

3.5 Modelos de isotermas

Equações de isotermas para estados de equilíbrio foram empregadas para se descrever as quantidades sorvidas. Os parâmetros das equações e esses modelos de equilíbrio freqüentemente levam à compreensão dos mecanismos de sorção, das propriedades superficiais e das afinidades do sorvente. Os três modelos de isotermas mais comuns para se descrever esses sistemas no equilíbrio sólido/líquido são Langmuir, Freundlich e Temkin. Para se descobrir qual isoterma se ajusta melhor aos dados experimentais, emprega-se o método dos mínimos quadrados.

Normalmente, o método da regressão não linear corresponde ao melhor modo de se selecionar a isoterma que se ajusta aos dados experimentais. Esse método envolve a tentativa de se minimizar a distribuição dos erros entre os dados experimentais e à isoterma considerada [220].

3.5.1. *Isoterma de Langmuir*

A teoria relacionada com a isoterma de Langmuir assume que ocorre a cobertura de uma monocamada de sorbato ao longo da superfície de um sorvente homogêneo. Portanto, no equilíbrio, um ponto de saturação é estabelecido em que nenhuma sorção posterior pode ocorrer, o que significa que o processo sortivo ocorre nos sítios homogêneos específicos do sorvente. Uma vez que um cátion ocupa um sítio, nenhuma sorção posterior pode ocorrer no mesmo sítio [221], sendo que a expressão matemática do modelo de Langmuir modificada pode ser representada como na equação 13,

$$\frac{C_s}{N_f} = \frac{C_s}{N_s} + \frac{1}{N_s b} \quad (13)$$

em que N_f já foi definido anteriormente, C_s corresponde à concentração no equilíbrio, N_s e b são as constantes de Langmuir que se relacionam com a máxima capacidade sortiva e com a energia de sorção, respectivamente, e nesse caso, N_s representa o grau de cobertura da monocamada do sorvente estudado com o sorbato [222]. A viabilidade da isoterma de Langmuir pode ser conferida através de uma constante adimensional, chamada de “fator de separação” ou “parâmetro de equilíbrio R_L ”, definida como:

$$R_L = \frac{1}{1 + b c_s} \quad (14)$$

O parâmetro R_L se correlaciona com a forma, bem como com a viabilidade do processo sortivo, o que indica se a isoterma é desfavorável ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$), irreversível ($R_L = 0$) ou favorável ($0 > R_L > 1$). Além disso, os valores de R_L podem indicar a ordem de preferência ou de seletividade para a biossorção de certos íons metálicos graças a alguns biossorventes específicos [223].

3.5.2. Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich apresentava originalmente uma natureza empírica, sendo empregada frequentemente para se interpretar os processos sortivos em superfícies heterogêneas ou em superfícies que suportam sítios de variadas afinidades. Com base nesse modelo, os sítios de ligação mais fortes são ocupados primeiramente por moléculas do sorbato, seguindo-se pelos sítios mais fracos de ligação. Consequentemente, a interação de ligação diminui com o aumento no grau de ocupação do sítio [224]. Com o intuito de se obter os parâmetros sortivos se aplicam à equação 15:

$$\log Nf = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_s \quad (15)$$

em que Nf já foi definido anteriormente, K_F e n são constantes e se relacionam com a capacidade sortiva do bioissorvente e a intensidade da sorção. O gráfico de $\log Nf$ em função de $\log C_s$ é considerado nesse processo bioissorativo para se obter os valores do K_F e de n , com base nos valores do intercepto e da inclinação da reta, respectivamente. Para a análise de regressão não linear, a equação de Freundlich é empregada na seguinte forma:

$$Nf = K_F C_s^{\frac{1}{n}} \quad (16)$$

3.5.3. Isoterma de Temkin

Esse modelo desenvolvido por Tempkin e Pyzhev tem o intuito de se compreender os efeitos de algumas interações indiretas sorbato-sorvente no processo de sorção. Foi deduzido com base nessas interações que o calor de sorção de todas as moléculas na camada diminuiria linearmente ao invés de logaritmicamente, quando ocorre a sorção [225]. A isoterma de Temkin para a análise de regressão linear e não linear é empregada nas seguintes formas:

$$Nf = \ln(KCs)^{\frac{1}{n_T}} \quad (17)$$

$$N_f = \frac{1}{n_T} \ln K_T + \frac{1}{n_T} \ln C_s \quad (18)$$

Um gráfico de $\ln C_s$ em função de Nf permite a determinação dos valores dos parâmetros: K_T , n e b . A constante b se relaciona com o calor de sorção, o qual pode ser calculado ao se empregar a seguinte equação:

$$n_T = \frac{RT}{b} \quad (19)$$

Todos os parâmetros dos modelos foram avaliados por meio da regressão não linear, empregando-se o “software” Origin 8.0. O procedimento de otimização requer a presença de uma função de erro a ser definida, de modo que se possa avaliar o ajuste da equação aos dados, empregando-se como exemplo, as regressões para a quitosana sem modificação química.

Tanto o método da regressão linear, quanto o não linear foram usados para se estimar os parâmetros das isotermas, relacionados com a sorção de íons metálicos nas quitosanas modificada quimicamente. Os três tipos de isoterma Freundlich, Langmuir e Temkin foram empregados para se comparar os métodos. O modelo de Langmuir pode ser linearizado em quatro formas diferentes, como indicado na Tabela 2, os quais foram aplicados para se realizar o estudo da sorção, de modo que pudessem ser mais bem comparados os métodos de regressão linear e não linear [226]. O procedimento de otimização requer que uma função erro seja definida para se avaliar o ajuste da equação aos dados experimentais, através da análise matemática dos sistemas associados aos processos sortivos. A isoterma que melhor se ajustou é selecionada com base na função erro que produz a menor distribuição de erros entre os dados previstos e os experimentais.

Tabela 2. O modelo de Langmuir linearizado em quatro diferentes formas.

Isoterma	Forma não linear	Forma linear	Ajuste
Langmuir tipo 1	$Nf = \frac{NsbCs}{1+bCs}$	$\frac{Cs}{Nf} = \frac{Cs}{Ns} + \frac{1}{Nsb}$	$\frac{Cs}{Nf} Vs Cs$
Langmuir tipo 2		$\frac{1}{Nf} = \left(\frac{1}{Nsb} \right) \frac{1}{Cs} + \frac{1}{Ns}$	$\frac{1}{Nf} Vs \frac{1}{Cs}$
Langmuir tipo 3		$Nf = Ns - \left(\frac{1}{b} \right) x \frac{Nf}{Cs}$	$Nf Vs \frac{Nf}{Cs}$
Langmuir tipo 4		$\frac{Nf}{Cs} = bNs - bNf$	$\frac{Nf}{Cs} Vs Nf$

Para uma melhor comparação entre os métodos linear e não linear, o erro padrão “SE”, e o teste χ^2 foram aplicados [227], tendo os coeficientes de determinação, foram aplicados para se avaliar os dados obtidos a partir dos dois sistemas, podendo-se verificar qual isoterma melhor se ajusta aos dados, para cada sistema como mostrando nas equações 20 e 21.

$$SE = \sqrt{\frac{1}{m-P} \sum_{i=1}^m (N_{f \text{ exp } i} - N_{f \text{ cali}})^2} \quad (20)$$

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^m \frac{(N_{f \text{ exp } i} - N_{f \text{ cali}})^2}{N_{f \text{ cali}}} \quad (21)$$

sendo $N_{f \text{ exp } i}$ o número de moles experimentalmente sorvidos, $N_{f \text{ cali}}$ o número de moles calculados a partir de cada modelo, m o número de pontos presentes em cada isoterma e p o número de parâmetros em cada equação.

4. Resultados e Discussão

4.1 Análise elementar

Todos os resultados de análise elementar de carbono, nitrogênio e enxofre obtidos para a quitosana e seus derivados estão listados na Tabela 3. Os valores de cada elemento estão também expressos em termos da quantidade de matéria de cada elemento por grama do composto (mmol g^{-1}) e em termos da razão molar entre o carbono e o nitrogênio (C/N). Os valores das quantidades de cada elemento (L_0) incorporados nas cadeias pendentes, em mmol por grama do material, para o carbono, nitrogênio e enxofre na Tabela 3, foram calculados por meio da equação 22, considerando o percentual do referido elemento e a sua respectiva massa atômica.

$$L_0 = \frac{\%Elemento \times 10}{\text{massa atômica do elemento}} \quad (22)$$

Os resultados da análise refletem o aumento da razão carbono/nitrogênio devido à incorporação do precursor metacrilato de glicidila, Q-gly. Esse polímero quimicamente modificado reage posteriormente com etilenodiamina (QEA), dietilenotriamina (QDET), trietilenotetramina (QTT), 1-4,bis(3-aminopropil)piperazina (QAP) e acetilhidrazina (QAN), mostrando o aumento do teor de nitrogênio com consequente diminuição da razão carbono/nitrogênio. As quitosanas modificadas com 1,2-etanoditiol (QEDL) e com 2-aminoetanotiol (QAT) apresentaram uma diminuição no teor de nitrogênio em comparação com a matriz precursora, o que está de acordo com a incorporação dessas moléculas no biopolímero de origem. A quitosana modificada QEDL mostrou elevado grau de funcionalização de enxofre com base na análise elementar de enxofre, dando um teor de $5,99 \text{ mmol g}^{-1}$. Para a quitosana modificada QCAN houve uma diminuição na quantidade de nitrogênio no biopolímero quimicamente modificado, passando de $5,27 \text{ mmol g}^{-1}$ na quitosana precursora para $5,14 \text{ mmol g}^{-1}$ no composto sintetizado. Esses valores estão de acordo com a incorporação do tiocarbamato como cadeia pendente. O grau de imobilização da molécula de tiocarbamato na quitosana, obtido com base na análise de enxofre elementar deu um valor de $1,24 \text{ mmol g}^{-1}$. No caso da quitosana modificada QCA, o grau de imobilização da molécula de ditioicarbamato avaliado com base na análise de enxofre elementar indicou um valor igual a $2,66 \text{ mmol g}^{-1}$.

Tabela 3. Percentuais de carbono (C) e nitrogênio (N), respectivas quantidades molares dos biopolímeros e razões (C/N) para a quitosana e seus derivados.

Amostra	C/%	N/%	S/%	C/mmolg⁻¹	N/mmolg⁻¹	S/mmolg⁻¹	C/N
Q	40,63	7,39	-	33,86	5,27	-	6,42
Q-gly	44,04	5,89	-	3,70	4,20	-	8,73
QEA	40,77	6,41	-	33,97	4,57	-	7,43
QDET	40,84	6,85	-	34,03	4,89	-	6,95
QTT	40,54	7,98	-	33,78	5,70	-	5,92
QAP	45,65	5,38	-	38,04	5,20	-	7,31
QAN	45,18	6,09	-	38,48	4,35	-	7,92
QAM	41,99	7,33	-	34,99	5,23	-	6,69
QEDL	39,40	3,7	19,17	32,83	2,64	5,99	12,43
QAT	40,99	6,38	1,81	34,15	4,56	0,56	7,48
QCAD	37,63	5,47	8,52	31,35	3,66	2,66	8,56
QCA	36,82	6,55	5,44	30,68	4,67	1,70	6,56
QCAN	38,15	7,22	3,99	31,79	5,14	1,24	6,18

4.2 Espectros de absorção na região do infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho da quitosana apresenta as seguintes bandas características: uma banda intensa e larga na região de 3400 cm⁻¹ que é atribuída às vibrações de estiramentos dos grupos OH das hidroxilas da estrutura da quitosana, além dos mesmos estiramentos presentes na molécula de água que acompanha o biopolímero, conforme mostra a Figura 28. Por outro lado, essa absorção envolve também os grupos N—H das unidades acetiladas do copolímero. As bandas na região de 2925 a 2875 cm⁻¹ resultam dos estiramentos

simétricos e assimétricos das ligações C-H da quitosana. Além destas, as bandas características em: 1656, 1557 e 1320 cm^{-1} estão associadas às amidas I, II e III.

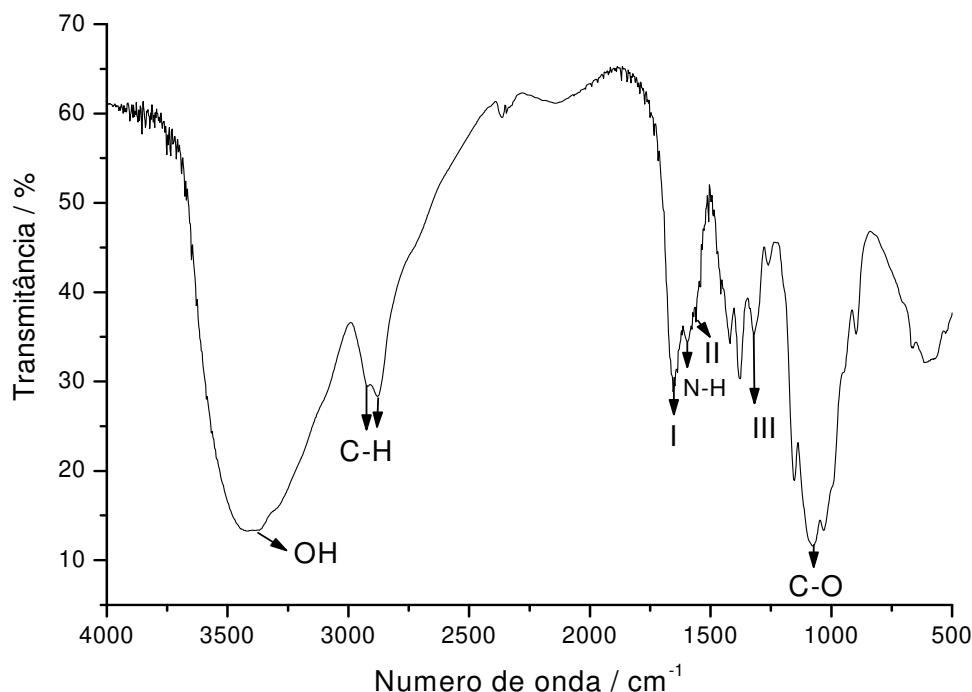


Fig. 28. Espectro na região do infravermelho para a quitosana Q.

A banda de absorção em 1589 cm^{-1} está associada com deformação da ligação H–N–H. Outras absorções características do polissacarídeo são: a banda intensa em 1076 cm^{-1} , atribuída ao estiramento C–O–C do anel glicopiranosídico, a absorção em 1161 cm^{-1} atribuída à ligação β -glicosídica entre os carbonos 1 e 4. As bandas em 1420 e 1380 cm^{-1} correspondem às deformações associadas aos grupos CH_2 e CH_3 , respectivamente [228].

O espectro da quitosana modificada com metacrilato de glicidila foi comparado com o espectro de quitosana original, como mostra a Figura 29. Quando a quitosana é quimicamente modificada com o metacrilato de glicidila, obtendo-se o material Q-gly, passa a existir uma banda intensa e larga na região de 3437 cm^{-1} que é atribuída às vibrações de estiramento dos grupos OH das hidroxilas da estrutura do biopolímero, além das hidroxilas da molécula de água. Por outro lado, essa absorção envolve também os grupos N–H das unidades acetiladas do copolímero e uma banda em 1720 cm^{-1} , relacionada à carbonila do metacrilato de glicidila. A

banda em 2925 cm^{-1} se associa ao estiramento do grupo CH_2 que ficou mais intenso no caso da quitosana modificada Q-gly, em comparação com a quitosana.

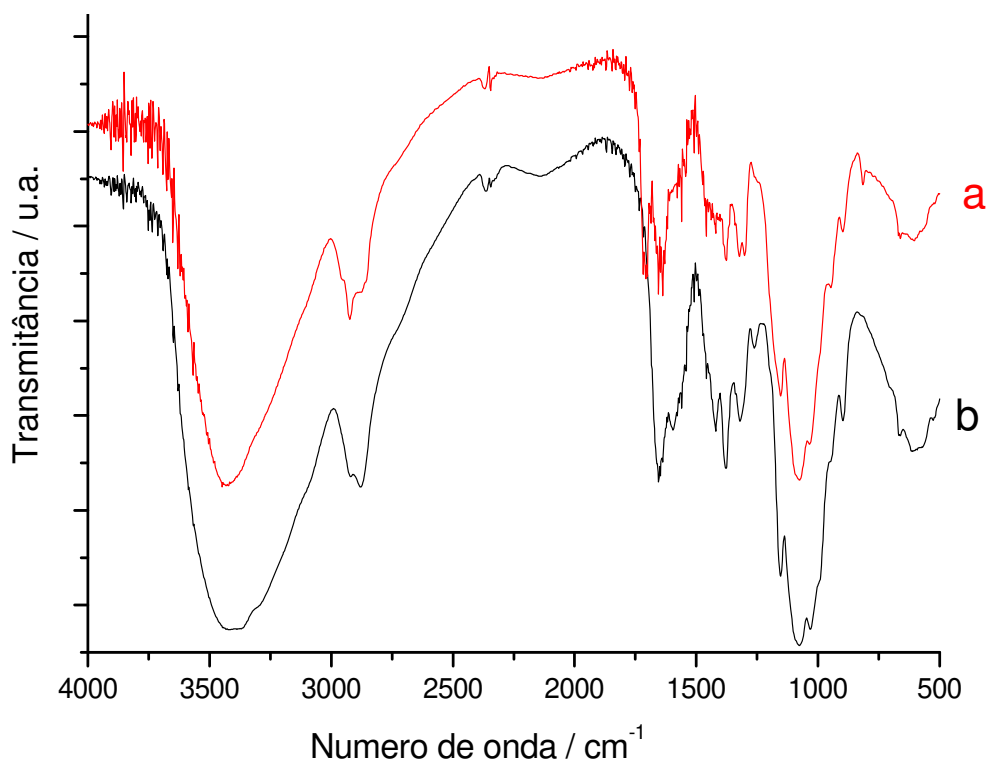


Fig. 29. Espectro na região do infravermelho da quitosana (a) e a quitosana modificada Q-gly (b).

A quitosana modificada apresentou ainda uma banda em 1635 cm^{-1} atribuída ao estiramento $\text{C}=\text{C}$ da dupla ligação do metacrilato de glicidila, cujo aparecimento confirma a incorporação dessa molécula na quitosana.

Os espectros da quitosana modificada com etilenodiamina, dietilenotriamina e trietilenotetramina foram também comparados com o espectro da Q-gly, conforme mostra a Figura 30. As quitosanas quimicamente modificadas apresentam uma série de bandas características, tais como: uma banda em 3406 cm^{-1} , atribuída ao estiramento OH , a qual se sobrepõe à banda associada com o estiramento amino, que ficou bem larga para quitosana modificada QDET e QTT, em comparação com quitosana modificada Q-gly. Também um pico em 1716 cm^{-1} sugere a presença de um grupo carbonila do metacrilato de glicidila, nas quitosanas modificadas. Para quitosana modificada QEA o estiramento OH apareceu em 3415 cm^{-1} .

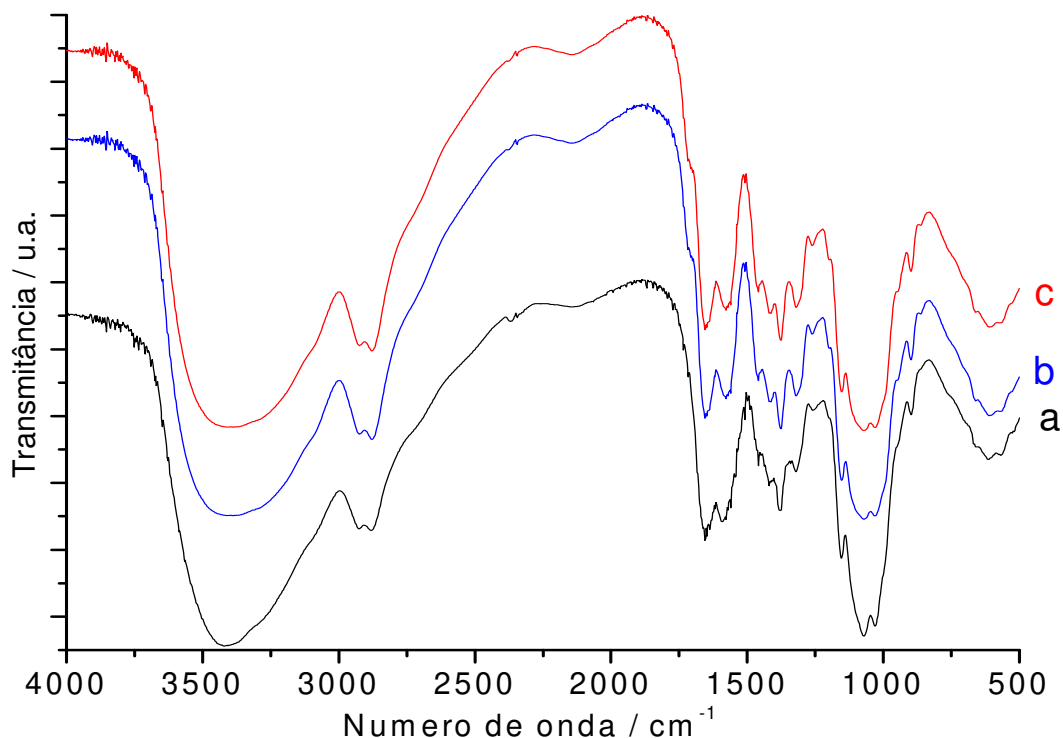


Fig. 30. Espectros na região do infravermelho das quitosanas quimicamente modificadas QEA (a), QDET (b) e QTT (c).

A banda de absorção em 1589 cm^{-1} corresponde à deformação H–N–H, que se encontra deslocada e aparecendo em 1576 cm^{-1} para as três quitosanas modificadas, em 1552 cm^{-1} .

O espectro da quitosana modificada quimicamente com a acetilhidrazina (QAN) foi comparado com o espectro da quitosana modificada com o metacrilato de glicidila. O espectro de QAN apresenta um aumento de intensidade na banda em 1718 cm^{-1} , que é atribuída ao grupo carbonila de acetilhidrazina. O alargamento dessa banda e o aparecimento de um ombro em 1730 cm^{-1} ocorrem geralmente quando há grupos amina próximos a grupos carbonílico, devido à ressonância, uma vez que as vibrações dessa natureza ocorrem na região entre 1600 e 1730 cm^{-1} [229,230], conforme mostra a Figura 31.

Os espectros dos QAP também apresentou diferença em relação ao espectro da quitosana, exceto pelo deslocamento e alargamento da banda em torno de 1589 cm^{-1} da deformação N-H,

característica da quitosana, indicando o envolvimento do grupo amino na reação de modificação. No espectro da QAP essa banda se encontra deslocada, aparecendo em 1552 cm^{-1} como pode ser visto na Figura 31. O desaparecimento de uma banda em 1635 cm^{-1} está associado com uma dupla ligação do metacrilato de glicidila, em todas quitosanas modificadas, o que confirma a modificação da quitosana Q-gly na segunda etapa.

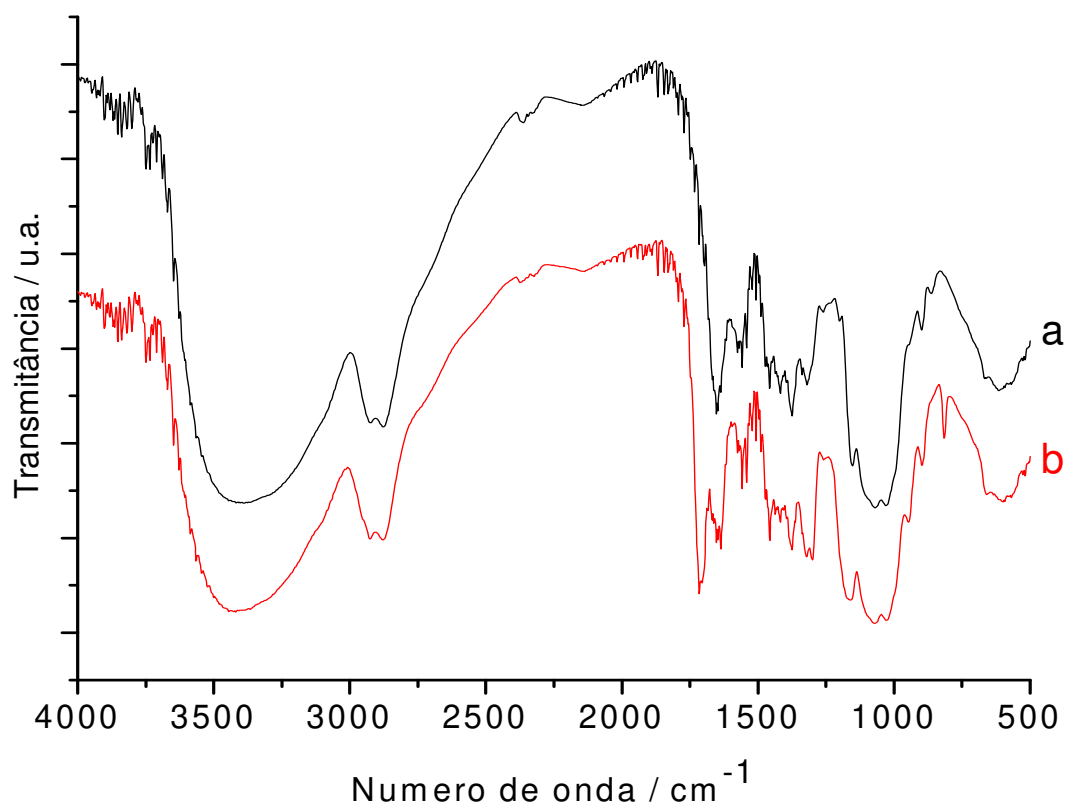


Fig. 31. Espectros na região do infravermelho das quitosanas quimicamente modificadas QAP (a) e QAN (b).

Nos espectros dos compostos QEDL e QAT não se observam uma banda que corresponda à ligação S-H, entre 2550 a 2600 cm^{-1} , havendo, no entanto, uma banda correspondente ao estiramento C-S em 674 cm^{-1} . Além disso, o desaparecimento da banda em 1635 cm^{-1} está associado à ligação dupla do metacrilato de glicidila, o que confirma a modificação, como mostra a Figura 32.

Os derivados tióis e compostos substituídos, por definição, podem ser considerados como análogos diretos dos compostos oxigenados equivalentes tais como álcoois e éteres. Diferentemente dos análogos que contêm oxigênio, os estiramentos correspondentes às ligações C-S e S-H tendem a originar bandas de absorções muito fracas no espectro de infravermelho. As ligações C-S e S-H são altamente polarizáveis e desse modo conferem atividade espectral mais forte na espectroscopia Raman. Como a massa de enxofre é maior, em comparação com a do oxigênio, tem-se que as frequências características do grupo, o que faz ocorrer em menores valores de frequências em relação aos análogos de oxigênio. A ligação S-H provavelmente corresponda à única banda de absorção no infravermelho que possa ser considerada como útil para a caracterização geral desses compostos, sendo que a maioria das outras são obtidas por meio de interferência, ou a partir do conhecimento da natureza do composto [231].

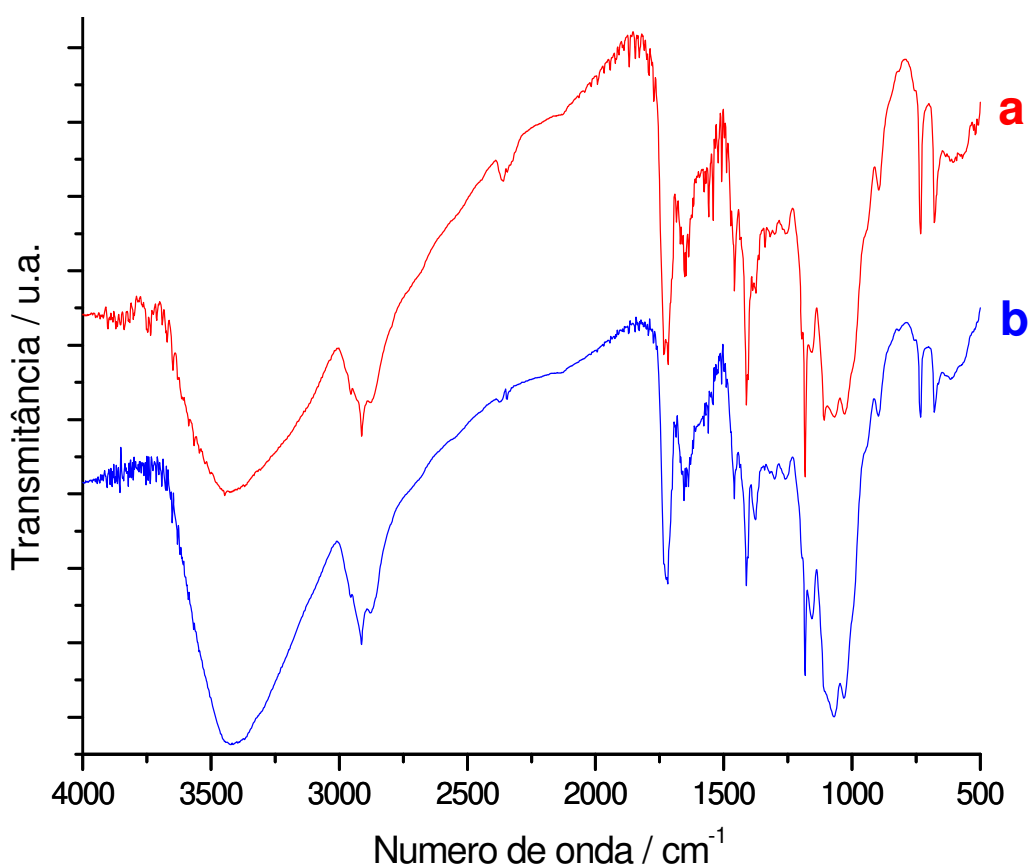


Fig. 32. Espectros na região do infravermelho das quitosanas modificadas QEDL (a) e QAT (b).

O espectro da quitosana modificada quimicamente com o tiocarbamato apresenta os mesmos modos de vibração, além de novas bandas de absorção em 2255 cm^{-1} , que são atribuídas ao estiramento da ligação $\text{C}\equiv\text{N}$. Uma banda larga que aparece em 1076 cm^{-1} se relaciona ao estiramento C-O que se tornou mais intenso com valor de número de onda menor em 1072 cm^{-1} , o que corresponde também ao estiramento C=S [231], confirmando a proposta de modificação, como mostrado na Figura 33.

O espectro da quitosana modificada quimicamente (QCAD) apresentou o mesmo conjunto de modos vibracionais, além da presença de novas bandas de absorção em 1639 cm^{-1} , o que se deve ao estiramento da ligação C=O . As bandas de absorção em 1656 cm^{-1} e 1589 cm^{-1} , que é devido ao estiramento da ligação C=O e deformação H-N-H se encontram deslocadas e aparecem em um valor de número de onda de menor frequência em 1633 cm^{-1} e 1558 cm^{-1} como se observa na Figura 33.

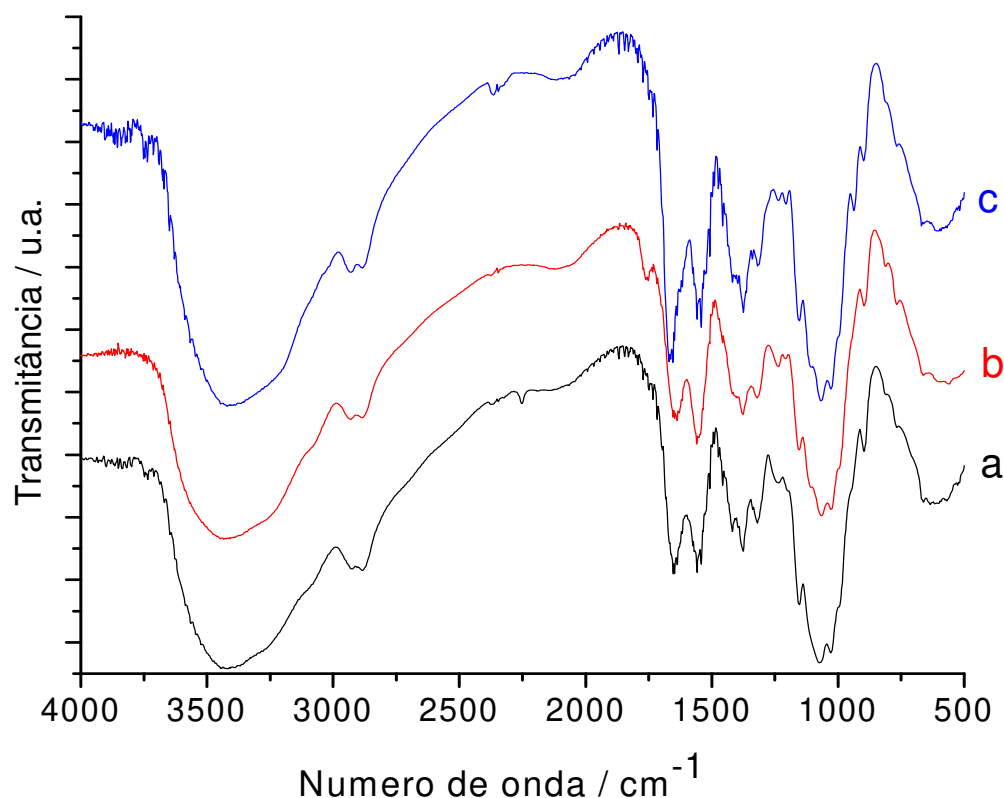


Fig. 33 Espectros na região do infravermelho das quitosanas modificadas QCAN (a) e QCAN (b) e QCAD (c).

A banda larga da quitosana em 1076 cm^{-1} que se atribui ao estiramento C-O se desloca para 1065 cm^{-1} , o que está de acordo com o aparecimento do estiramento C=S [231], como observado para os biopolímeros QCA e QCAD, o que confirma a modificação proposta. Também apareceu uma banda em 674 cm^{-1} , a qual também se atribui ao estiramento C-S [232].

4.3 Ressonância magnética nuclear

Essa espectroscopia carbono-13 no estado sólido é uma técnica útil para se verificar características estruturais, não somente de componentes da matriz do material estudado, mas também com as porções ligadas, como no caso das cadeias pendentes do polímero. O espectro associado ao composto Q-gly, mostrado na Figura 34, no qual está presente também a enumeração dos carbonos da estrutura do biopolímero sintetizado. Aliás, esse procedimento de apresentação da enumeração dos carbonos nas estruturas será ilustrado para todas as sínteses.

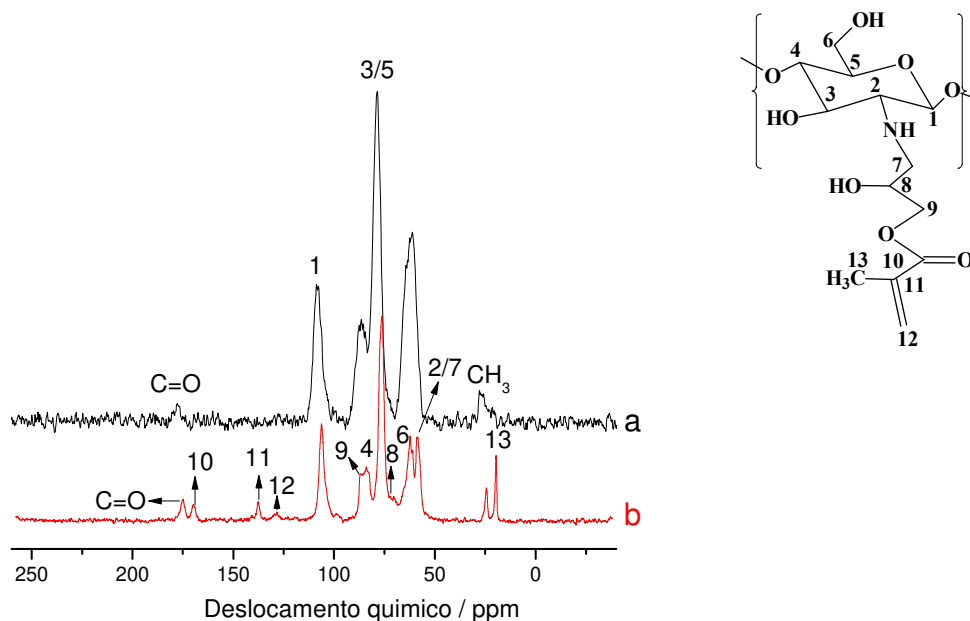


Fig. 34. Espectro de RMN de carbono da quitosana Q (a) e quitosana modificada Q-gly (b).

Para a quitosana, uma sequência de cinco picos distintos bem distintos é atribuída como: C1, C2, C4, C6 e C(3/5), em 105, 58, 84, 62 e 75 ppm, respectivamente. Além disso, outros dois sinais em 23 e 175 ppm se relacionam aos grupos metila e carbonila, associados com a forma monomérica que permanece na quitina, graças à incompleta desacetilação do biopolímero

original. Como esperado, a quitosana modificada quimicamente Q-gly, apresenta picos em 137 e 128 ppm devido à presença de carbonos vinílicos do metacrilato de glicidila, os quais indicam a modificação da quitosana [233,228] e também no espectro da quitosana modificada, os picos associados a C2 e C6 são bem separados, em comparação com a quitosana.

As modificações seguintes da quitosana Q-gly envolvendo as moléculas etilenodiamina, dietilenodiamina, trietilenotriamina, acetilhidrazina e 1,4-bis(3-aminopropil)piperazina originaram novos derivados do biopolímero, apresentando espectros diferentes do precursor, como indicado nas Figuras 35 e 36. Os picos correspondendo a C2 e C6 ficaram bem separados para as quitosanas modificadas QEA, QTT, QAP e QAN. Como se nota, após essas, modificações químicas com os grupos amins houve ausência dos picos em 137 e 128 ppm por envolver os carbonos vinílicos do metacrilato de glicidila.

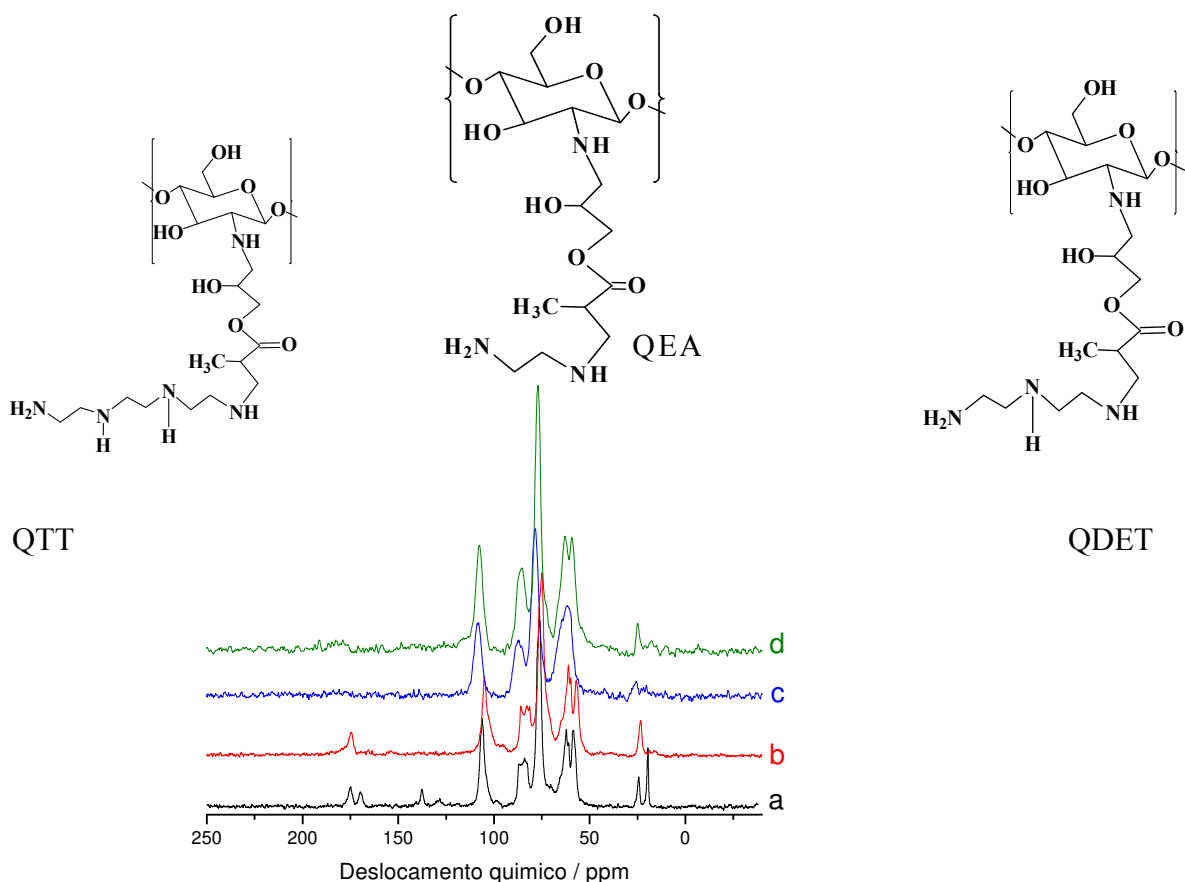


Fig. 35. Espectro de RMN de carbono das quitosanas modificadas Q-gly (a), QEA (b), QDET (c) e QTT (d).

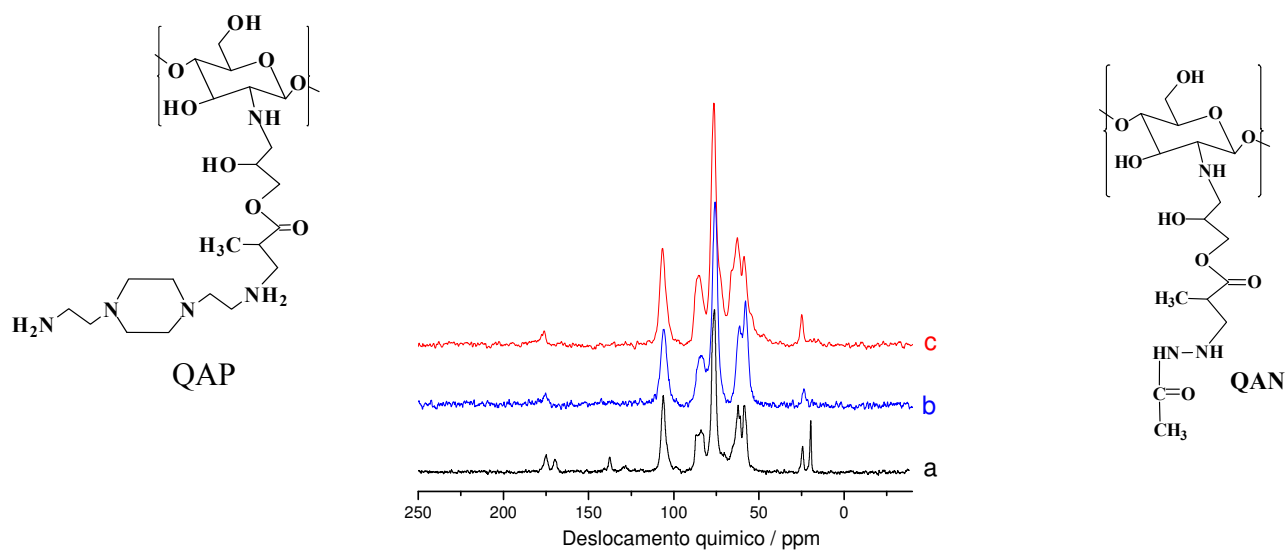
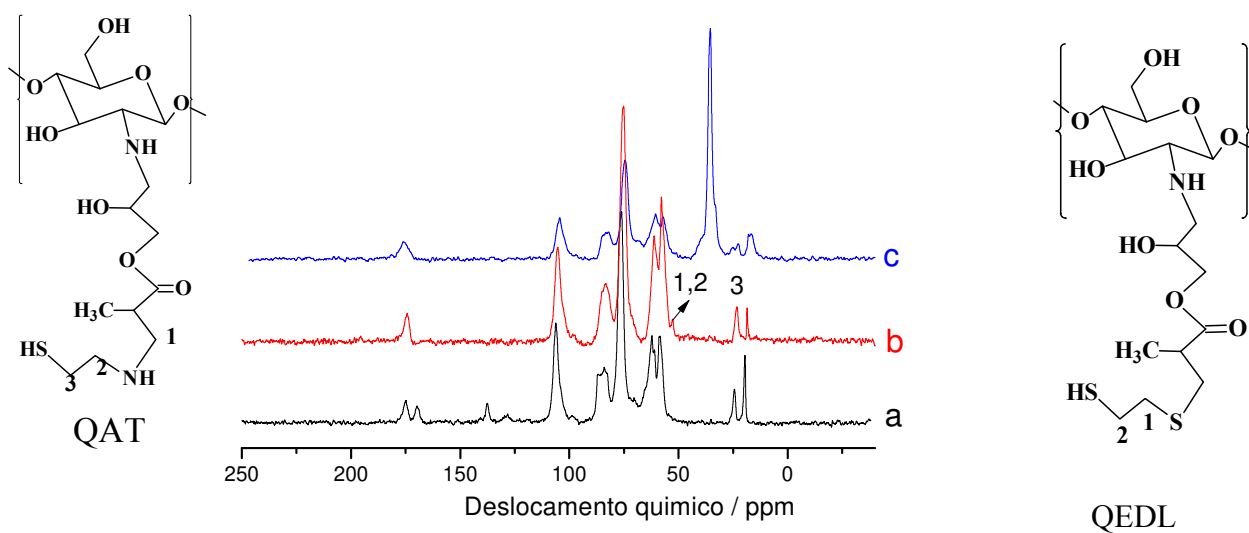


Fig. 36. Espectro de RMN de carbono das quitosanas modificadas Q-gly (a), QAN (b) e QAP (c).



ig. 37. Espectro de RMN de carbono das quitosanas modificadas Q-gly (a), QAT (b) e QEDL (c).

A reação do intermediário quitosana-metacrilato de glicidila Q-gly com a molécula 1,2-etanoditiol, QEDL, conduz ao novo derivado do biopolímero, conforme mostra a Figura 37. O

pico correspondente à ligação carbono-enxofre aparece em 35 e em 26 ppm. Para a quitosana modificada QAT, um novo pico apareceu em 52 ppm, podendo ser atribuído à ligação carbono-nitrogênio. O pico em 22 ppm corresponde ao grupo metil do metacrilato de glicidila, sendo que o pico para o carbono ligado a um enxofre e ao hidrogênio também aparece na mesma região.

Como esperado, a quitosana quimicamente modificada, identificada como QCAN, apresentou os picos característicos da quitosana precursora e dois picos adicionais, em 193 ppm, devido à ligação C=S do agrupamento tiocarbamato e em 24 ppm, atribuído ao carbono (C9) ligado ao grupo C≡N, o que confirma que o tiocarbamato se encontra imobilizado à quitosana, como mostra a Figura 38.

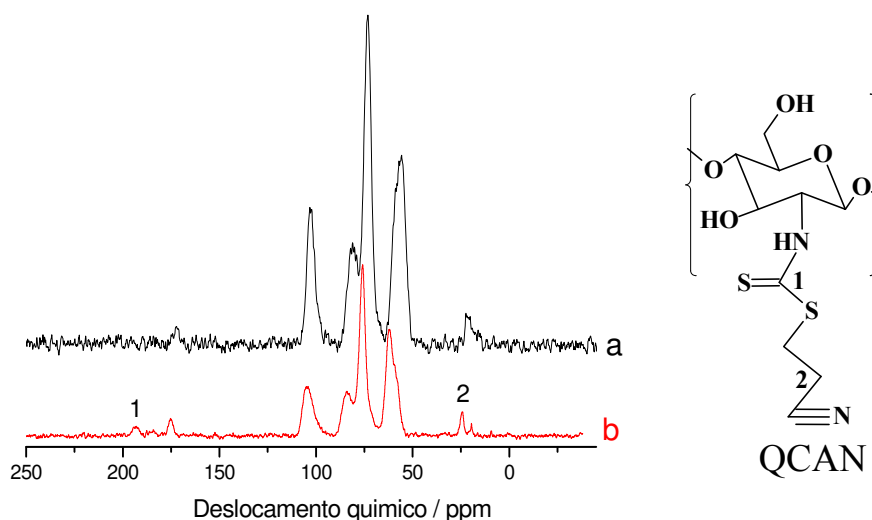


Fig. 38. Espectro de RMN de carbono da quitosana Q (a), e quitosana modificada QCAN (b).

No espectro da quitosana QCA há picos na região de 187 ppm, devidos à ligação C=S do tiocarbamato e um pico em 48 ppm, devido à presença da ligação C-N da acrililmorfolina, o que confirmou o êxito da modificação, como visto na Figura 39.

Como esperado, a quitosana modificada quimicamente, identificada como QCAD apresenta os picos característicos da quitosana precursora, além de dois picos adicionais em 201 ppm, devido à ligação C=S do ditiocarbamato [234,235] e em 35 ppm, atribuído ao carbono

metilênico (C8) da porção ligada, o que confirma que o ditiocarbamato está ligado a quitosana, como mostra a Figura 40.

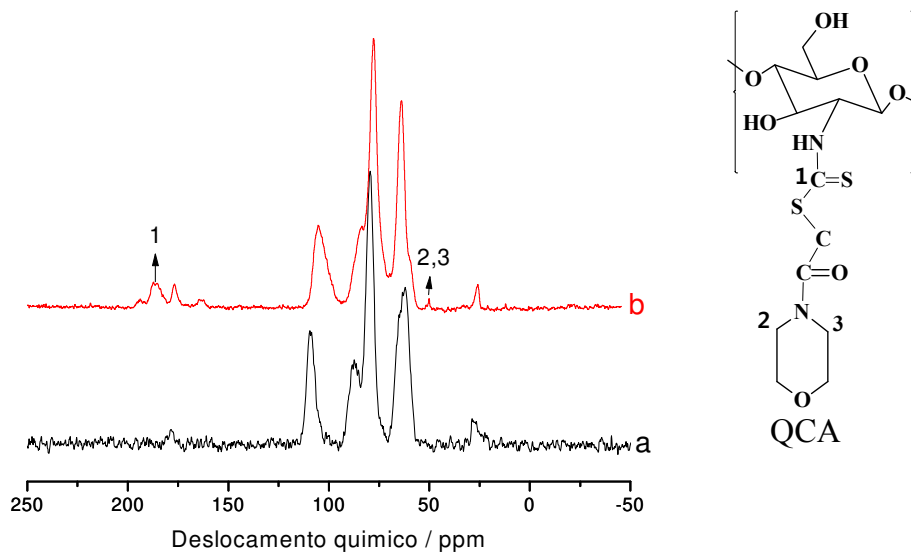


Fig. 39. Espectro de RMN de carbono da quitosana Q (a), e quitosana modificada QCA (b).

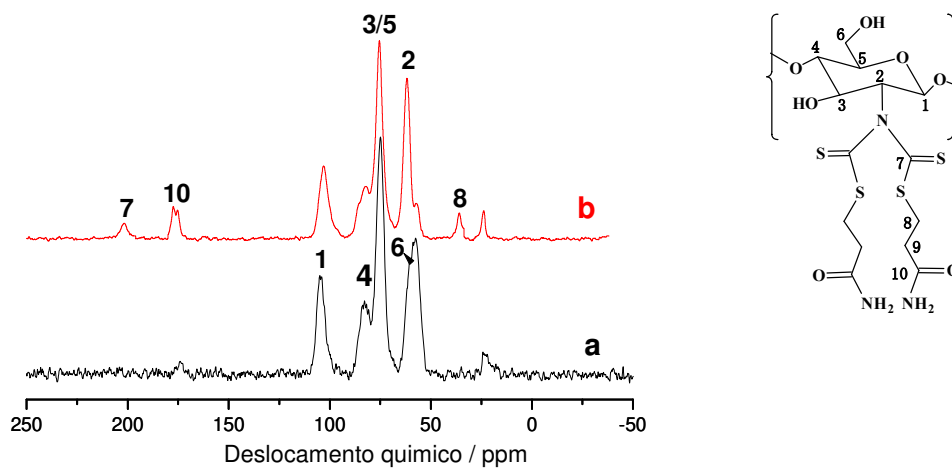


Fig. 40. Espectro de RMN de carbono da quitosana Q (a), e quitosana modificada QCAD (b).

4.4 Termogravimetria

Os métodos térmicos de análise como a termogravimetria são bastante empregados por serem poderosas técnicas que permitem o monitoramento das mudanças físicas e químicas que se processam em polímeros de origem natural ou sintéticos.

Os perfis de degradação térmica das quitosanas original e modificadas quimicamente são bastante semelhantes, conforme mostram as curvas termogravimétricas para a quitosana e os biopolímeros sintéticos na Figura 41. O perfil de degradação que mostra o processo de decomposição envolve dois eventos térmicos, e isso é claramente evidenciado pelas derivadas das curvas que apresentam dois picos distintos para quitosana e seus derivados, como mostra a Figura 42.

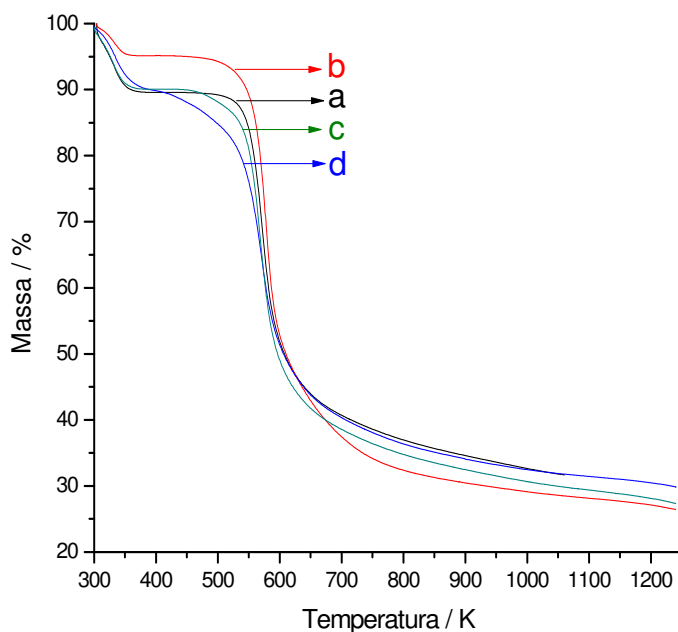


Fig. 41. Curvas termogravimétricas dos biopolímeros Q (a), Q-gly (b), QEA (c) e QDET (d).

Para a quitosana, a primeira etapa de perda de massa, compreende o intervalo de temperatura de 326 a 350 K, o que se atribui à liberação de água ligada por ligações de hidrogênio ou sorvida fisicamente na superfície da quitosana, com pico máximo em 333 K, como mostra a curva derivada da Figura 42, com perda de massa de 9 %. O evento térmico seguinte,

no intervalo 551 a 601 K, com pico máximo em 570 K, com perda de massa de 57 % , corresponde à degradação térmica do biopolímero [236,237,238]. A pirólise de polissacarídeos geralmente começa por uma divisão aleatória das ligações glicosídicas, seguido por uma decomposição formando ácido acético e butírico e uma série de ácidos graxos inferiores, com predominância de posições C2, C3 e C6 da quitosana [239].

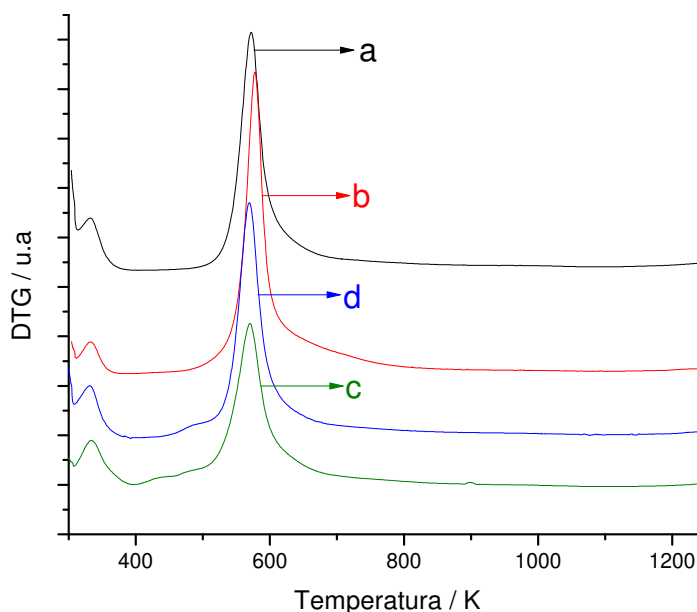


Fig. 42. Derivadas das curvas termogravimétricas dos biopolímeros Q (a), Q-gly (b), QEA (c) e QDET (d).

As curvas das quitosanas modificadas apresentaram praticamente semelhante estabilidade térmica da quitosana, como se verifica nas Figuras 42 e 43. O biopolímero Q-gly, apresentou o primeiro pico relativo à perda de água entre 325 a 346 K com perda de massa de 4 % e com pico máximo da curva derivada em 331 K. O segundo estágio que pode ser atribuído à degradação térmica, vaporização e eliminação de produtos voláteis [240,241], ocorre em temperaturas próximas a 578 K, que é maior do que a quitosana, com perda de massa de 69 % .

A quitosana modificada QEA apresentou primeiro estágio de perda de massa referente à perda de água em 334 K, correspondendo a 10 % e segundo pico em 570 K foi igual ao da quitosana pura, com perda de massa de 60 %. Os derivados biopolímeros QTT, QAP e QAN também apresentaram dois estágios de perda de massa como pode ser observado na Figura 43 e 44.

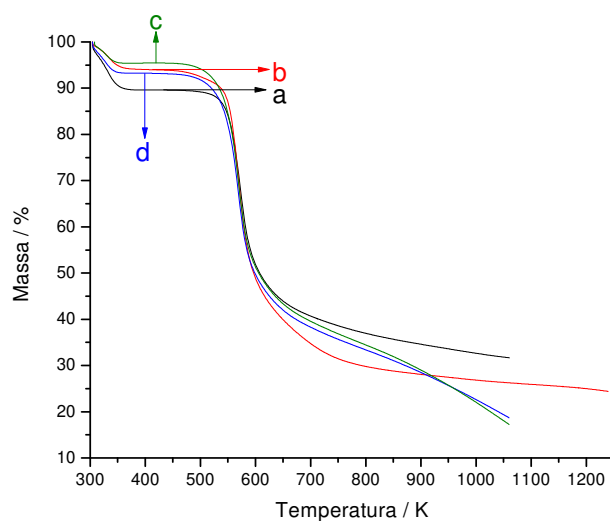


Fig. 43. Curvas termogravimétricas dos biopolímeros Q (a), QTT (b), QAN (c) e QAP (d).

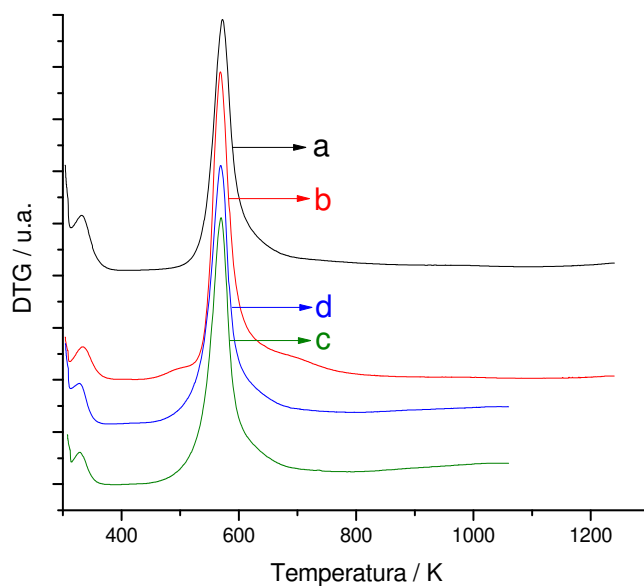


Fig. 44. Derivadas das curvas termogravimétricas dos biopolímeros Q (a), QTT (b), QAN (c) e QAP (d).

O primeiro pico relativo à perda de água apareceu em 332 K para QDET com perda de massa de 9 %, em 328 K, com perda de massas de 6 e 3 % para QAP e QAN e em 334 K para QTT com perda de massa de 5 %. A segunda etapa de perda de massa ocorre na mesma temperatura de 569 K, com perda de massas de 63, 69, 58 e 59 % para as quitosanas QDET, QTT, QAP e QAN, respectivamente. As temperaturas máximas para cada estágio de degradação

obtido através das curvas termogravimétricas da quitosana e das quitosanas modificadas com amina estão listadas na Tabela 4.

Tabela. 4. Dados de intervalos de temperatura (ΔT), perda de massa (P_m) e temperatura máxima (T_{max}) de decomposição dos biopolímeros (Biop) quitosana e seus derivados.

Biop	ΔT (K)	P_m (%)	T_{max} (K)
Q	326-350	9,7	333
	551-601	57,5	570
Q-gly	325-346	4,6	331
	559-606	69,0	578
QEA	323-355	9,8	334
	542-611	60,5	570
QDET	328-349	9,2	332
	548-600	63,2	569
QTT	329-352	5,6	334
	551-601	69,8	569
QAP	306-341	6,2	328
	543-593	58,6	569
QAN	322-343	3,8	328
	543-593	59,7	569

O perfil de degradação térmica mostrou que os biopolímeros contendo tióis, QAT e QEDL, tiocarbamato QCAN e QCA e ditiocarbamato QCAD têm estabilidade térmica mais baixa do que a quitosana funcionalizada com amina, como mostrado nas curvas termogravimétricas e derivadas nas Figuras 45 a 48. Para a quitosana modificada QAT e QCA, a

primeira etapa está associada com a liberação de água sorvida a uma temperatura de 332 K com as perdas de massas de 8% para ambos os biopolímeros. A segunda etapa de decomposição de QAT ocorreu em 549 K, com perda de massa de 62 % e para QCA em 560 K, com perda de 45 %.

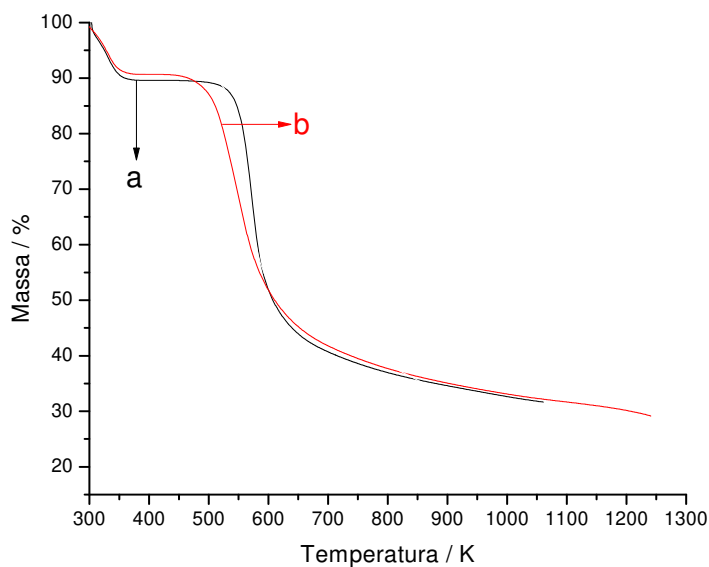


Fig. 45. Curvas termogravimétricas dos biopolímeros Q (a) e QAT (b).

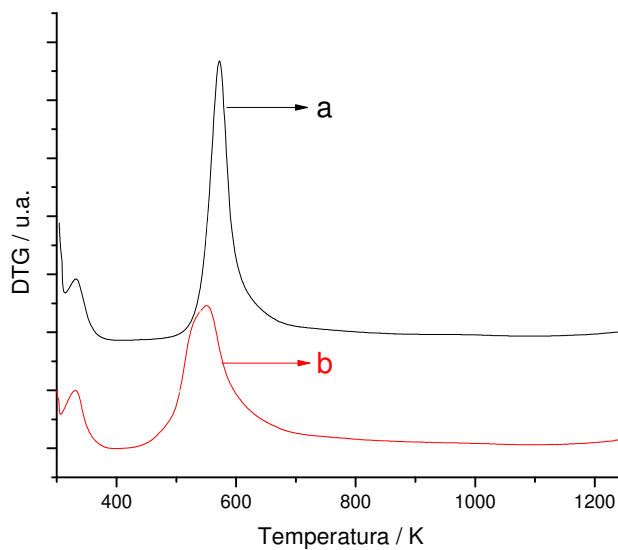


Fig. 46. Derivadas das curvas termogravimétricas dos biopolímeros Q (a) e QAT (b).

Os derivados QCAD e QCAN também mostraram dois eventos térmicos, os primeiros são relativos à liberação de água em 335 K para ambos os biopolímeros, com perdas de massas

de 8 e 9 %. Os segundos estágios de perdas de massas ocorrem em 551 e 559 K, correspondendo a 54 e 50 %, respectivamente.

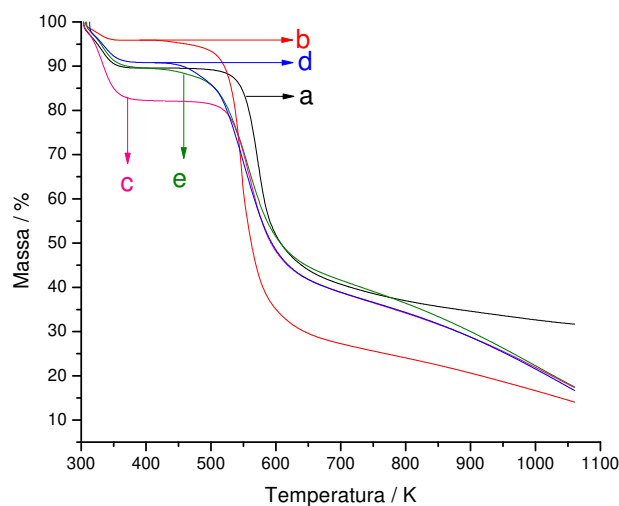


Fig. 47. Curvas termogravimétricas dos biopolímeros Q (a), QEDL (b), QCA (c), QCAD (d) e QCAN (e).

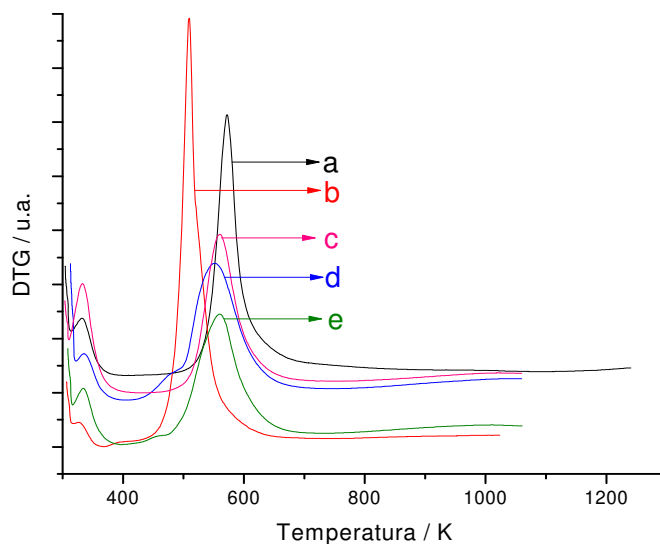


Fig. 48. Derivadas das curvas termogravimétricas dos biopolímeros Q (a), QEDL (b), QCA (c), QCAD (d) e QCAN (e).

A quitosana modificada quimicamente QEDL apresenta um elevado grau de incorporação de enxofre, o que demonstra uma estabilidade térmica mais baixa. A primeira etapa de perda de massa ocorre em 326 K, correspondendo a 3 % e o segundo estágio de decomposição aconteceu

em 546 K, com perda de massa de 71 %. Os dados de decomposição térmica obtidos através das curvas termogravimétricas estão listados na Tabela 5.

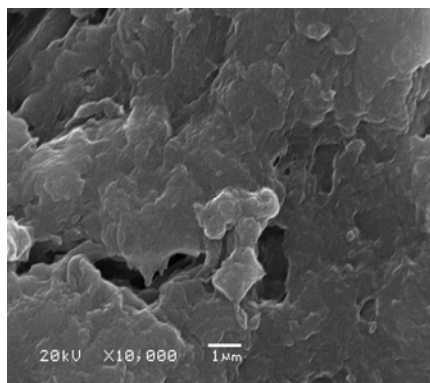
Tabela 5. Dados de intervalos de temperatura (ΔT), perda de massa (P_m) e temperatura máxima (T_{max}) de decomposição dos biopolímeros (Biop) quitosana e seus derivados.

Biop	ΔT (K)	P_m (%)	T_{max} (K)
QAT	322-349	8,8	332
	512-605	62,5	549
QCA	322-353	17,1	332
	531-595	45,5	560
QCAD	317-356	8,8	335
	507-599	54,3	551
QCAN	325-353	9,0	335
	516-599	50,0	559
QEDL	312-343	3,0	326
	529-568	71,1	546

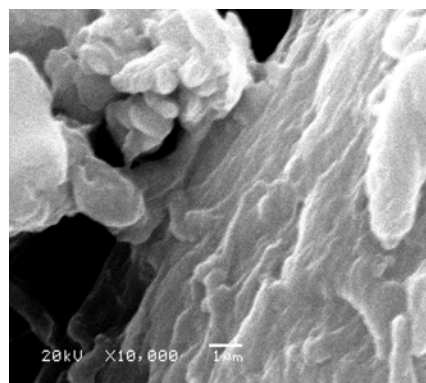
4.5 Microscopia eletrônica de varredura

As morfologias dos biopolímeros foram obtidas através de um microscópio eletrônico, conforme mostra a Figura 49. Em geral, as microscopias mostram que mesmo depois das modificações químicas sofridas pela quitosana, não ocorreram alterações morfológicas significativas em suas estruturas. Dessa forma serão apresentados apenas alguns exemplos para ilustrar esse comportamento. A quitosana não modificada, como mostra a Figura 49a, possui superfície morfológicamente mais lisa em comparação com as imagens de seus derivados. A quitosana quimicamente modificada QTT apresenta superfície ligeiramente rugosa, como visto

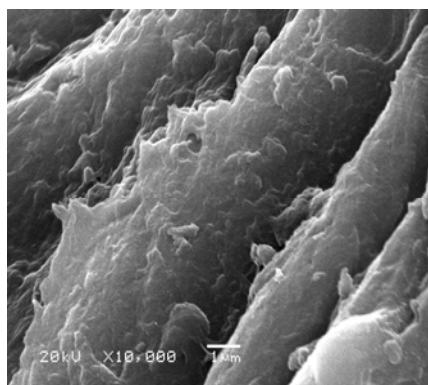
na Figura 49b. Com a quitosana modificada quimicamente QCAN na Figura 49c podem ser observados claramente canais ao longo da superfície do biopolímero. A quitosana modificada QEDL, mostra na Figura 49d, apresenta superfície rugosa que contém grupos de camadas.



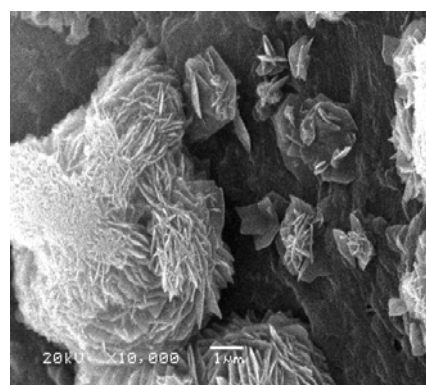
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 49. Micrografia eletrônica de varredura de Q (a), QTT (b), QCAN (c) e QEDL (d).

4.6 Sorção de íons metálicos

O biopolímero precursor e aqueles quimicamente modificados foram usados para estudar o processo de bio-sorção dos cátions divalentes chumbo, cobre, níquel e cádmio de soluções aquosas, para explorar as propriedades dos centros básicos de Lewis como nitrogênio, enxofre e oxigênio ligados às estruturas pendentes da quitosana. A quantidade de cátion sorvida N_f na quitosana e seus derivados, a capacidade de sorção máxima N_s , a energia de interação b e o coeficiente de correlação (r) obtido da forma linearizada do modelo de Langmuir estão resumidos na Tabela 6. As isotermas de Langmuir para os cátions Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} , os quais foram sorvidos em quitosana Q (Figura 50), foram obtidas empregando a regressão linear. As formas linearizadas de todas essas isotermas estão indicadas no apêndice A.

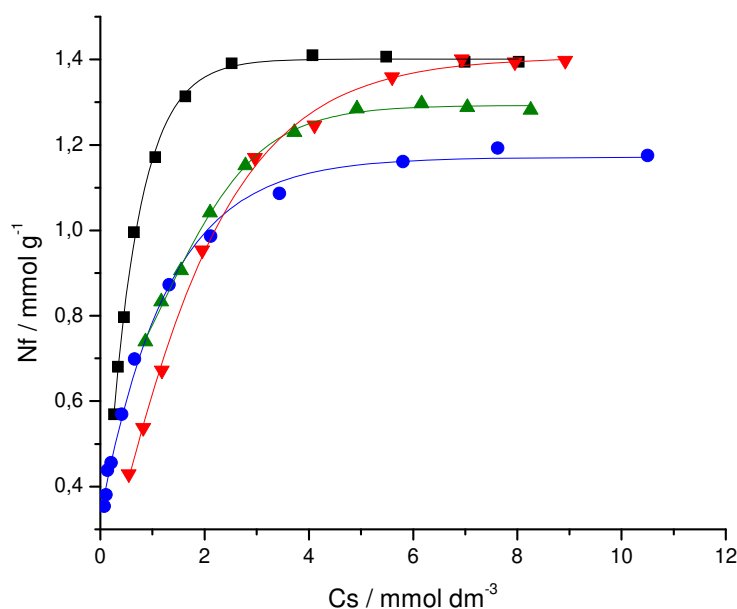


Fig. 50. Isotermas de sorção de Cu^{2+} (■), Pb^{2+} (●), Ni^{2+} (▲) e Cd^{2+} (▼) com quitosana a 298 ± 1 K.

Através das isotermas e dos dados obtidos na Tabela 6, podemos observar que a quitosana apresenta a seguinte ordem de sorção dos cátions metálicos em sua superfície: $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$. Observa-se que a inserção de moléculas que possuem centros básicos na

quitosana acarreta um aumento na sua capacidade de sorção, como se pode observar comparando as quitosanas modificadas.

Tabela 6. Quantidade sorvida (N_f), capacidade máxima de sorção (N_s), coeficiente de determinação (r^2) e constante de equilíbrio (b) para a interação de nitratos de metais divalentes (M) com os biopolímeros (Biop), a 298 ± 1 K.

Biop	M	N_f (mmol g ⁻¹)	N_s (mmol g ⁻¹)	b (g mmol ⁻¹)	r^2
Q	Cu	1,40	1,54±0,03	2,68±0,01	0,998
	Pb	1,19	1,22±0,04	2,70±0,01	0,998
	Cd	1,35	1,12±0,08	3,75±0,01	0,992
	Ni	1,29	1,43±0,05	1,30±0,01	0,997
QEA	Cu	2,35	2,35±0,28	6,15±0,02	0,998
	Pb	1,79	1,97±0,01	2,92±0,01	0,997
	Ni	0,39	0,44±0,17	1,32±0,04	0,995
QDET	Cu	2,97	3,59±0,03	0,13±0,01	0,999
	Pb	2,02	2,10±0,01	2,27±0,01	0,999
	Cd	0,28	0,29±0,11	2,06±0,02	0,999
QTT	Cu	2,79	3,13±0,07	0,34±0,01	0,997
	Pb	1,94	2,03±0,01	2,63±0,01	0,999
	Ni	1,53	1,64±0,01	4,33±0,01	0,997
QAP	Cu	2,82	2,94±0,01	2,63±0,01	0,999
	Pb	1,60	1,85±0,03	0,61±0,01	0,998
	Cd	1,96	2,48±0,03	0,45±0,01	0,998
QAN	Cu	2,23	2,59±0,02	0,82±0,01	0,998
	Pb	1,48	1,73±0,06	1,30±0,02	0,985
	Cd	0,76	1,04±0,19	0,52±0,05	0,975
QAT	Cu	2,39	2,52±0,01	2,12±0,01	0,999
	Pb	1,49	1,73±0,13	0,21±0,01	0,997
	Cd	0,65	0,83±0,10	0,69±0,03	0,995
QEDL	Cu	1,96	2,05±0,01	2,50±0,01	0,999
	Pb	2,22	2,53±0,02	1,57±0,01	0,995
	Cd	1,75	1,88±0,01	3,75±0,01	0,999
QCAD	Cu	1,14	1,28±0,07	1,29±0,01	0,996
	Pb	2,24	2,59±0,05	0,87±0,01	0,998
	Cd	0,84	1,19±0,01	0,78±0,03	0,977
QCAN	Cu	2,02	2,83±0,02	0,30±0,01	0,998
	Pb	2,54	2,99±0,03	0,31±0,01	0,998
	Cd	0,35	0,40±0,19	1,45±0,07	0,992
QCA	Cu	1,25	1,54±0,08	0,62±0,01	0,998
	Pb	1,58	1,86±0,10	0,34±0,01	0,995
	Cd	1,65	1,96±0,06	0,70±0,01	0,993

As quitosanas modificadas com aminas, que contém o nitrogênio, tais como QEA, QDET, QTT, QAN e QAP apresentaram a maior capacidade sortiva para cobre em relação aos

outros cátions como se observa nas Figuras 51 e 52. Isto pode ser explicado pela presença do nitrogênio, elemento de fronteira segundo o conceito de moleza/dureza, o qual apresenta maior afinidade por elementos da região de fronteira como o cobre.

A ordem de sorção para esse metal com as quitosanas quimicamente modificadas com amina é QDET > QAP > QTT > QEA > QAN. Tal ordem obedece a quantidade de centros básicos de Lewis que estão ligados à cadeia orgânica em mmol por grama da quitosana modificada. A sorção desse cátion aumenta com a quantidade em mmol/g de nitrogênio, no entanto, comparando-se as quitosanas modificadas entre si, verifica-se que embora a QDET seja modificada com dietilenotriamina, sorveu mais cátions do que a QTT que foi modificada com trietilenotetramina, refletindo os resultados de análise elementar, que apresentam maior teor de nitrogênio para a quitosana modificada com trietilenotetramina. Além disso, observou-se que o material QDET foi o que apresentou a melhor capacidade de sorção, com excelentes valores, praticamente dobrando essa capacidade em relação à quitosana não modificada. Isto pode ser explicado devido à longa cadeia orgânica de trietilenotetramina que está ligada à quitosana, QTT, cujos centros básicos de nitrogênio disponíveis para a formação de complexo com cátions estão muito longe, o que pode impedir a sorção de íon metálico, dificultando a formação de complexo para atingir uma geometria favorável.

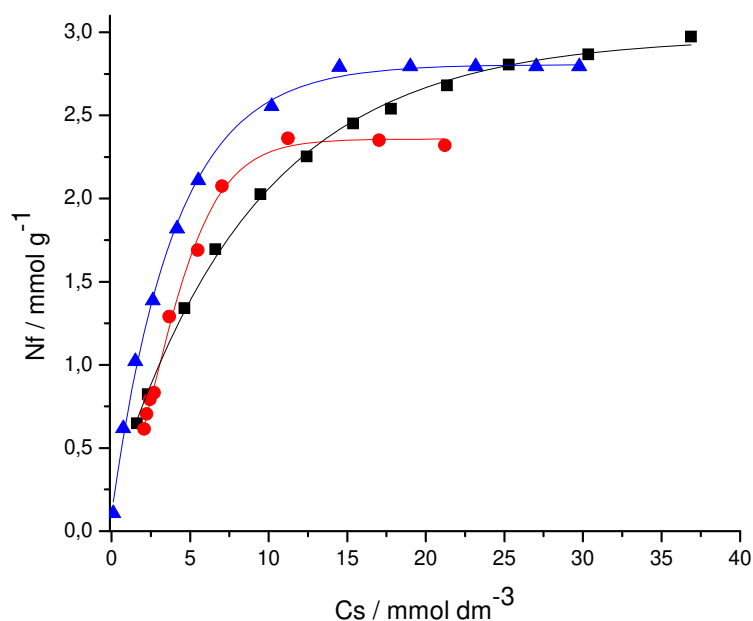


Fig. 51. Isotermas de sorção de cobre com QEA (●), QDET (■) e QTT (▲) a 298 ± 1 K.

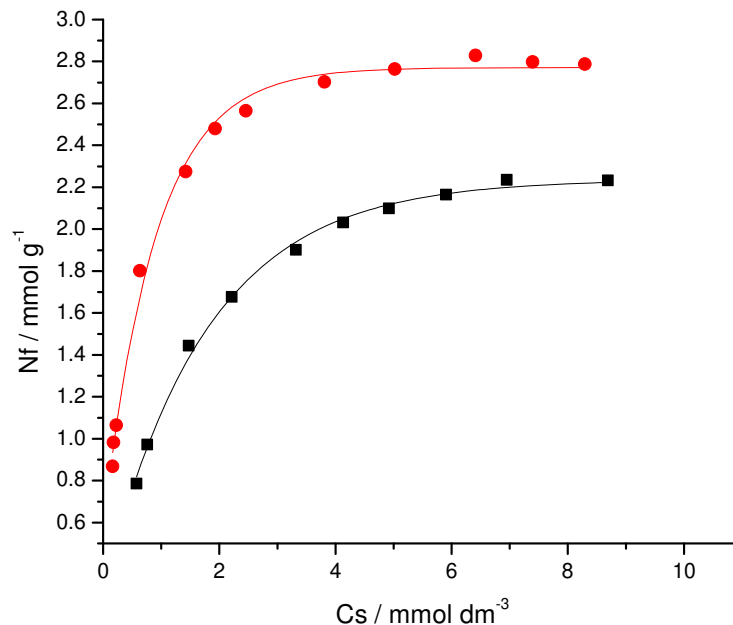


Fig. 52. Isothermas de sorção de cobre com QAN (●) e QAP (■) a 298 ± 1 K.

A quitosana modificada QEA, mostrou capacidade de sorção ligeiramente menor pelo níquel em relação à quitosana não modificada, enquanto que o material QTT mostrou uma capacidade de sorção de níquel com o valor bem próximo ao da quitosana Q, como mostrado na Tabela 6.

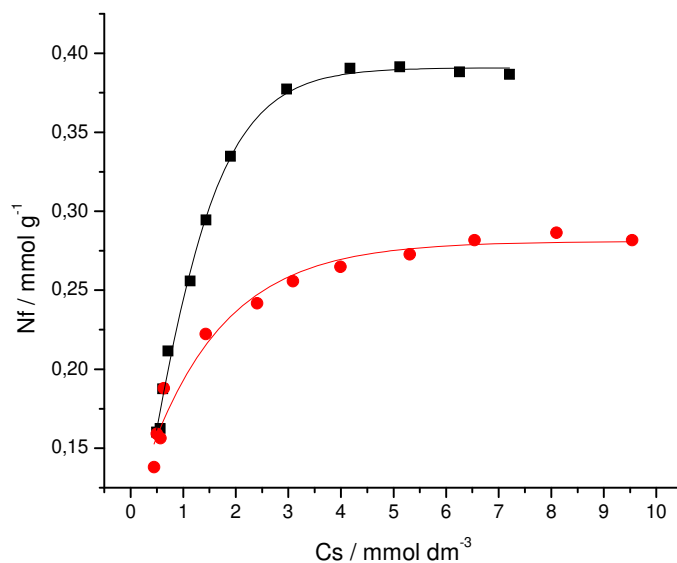


Fig. 53. Isothermas de sorção de níquel com QEA (■) e cádmio com QDET (●) a 298 ± 1 K.

Os derivados biopolímeros QDET, QEA, QTT, QAP e QAN também foram empregados para se remover chumbo de soluções aquosas diluídas. A ordem relacionada com a sorção de chumbo para as quitosanas modificadas com amina é QDET > QTT > QEA > QAP > QAN. Esses compostos apresentaram elevadas capacidades de remoção de chumbo do que a quitosana, cujas isotermas são mostradas nas Figuras 54, 55 e 56.

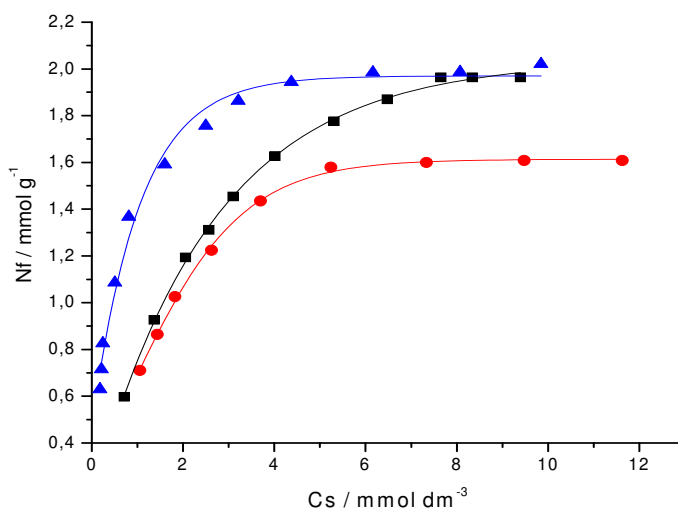


Fig. 54. Isotermas de sorção de chumbo com QDET (▲), QEA (●) e cádmio com QAP (■) a 298 ± 1 K.

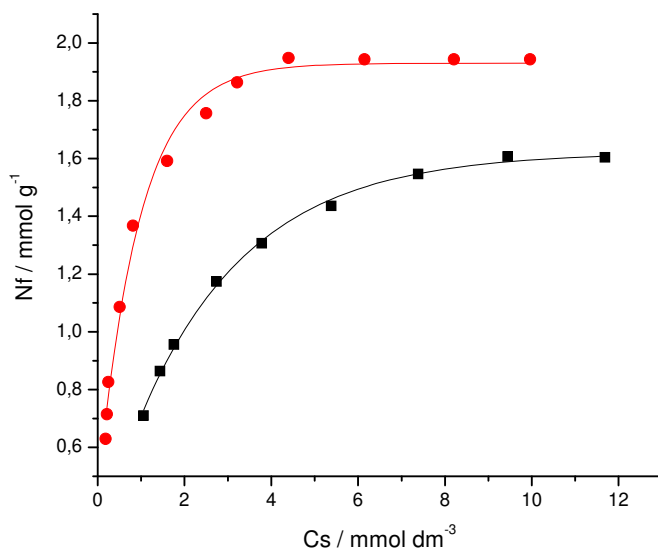


Fig. 55. Isotermas de sorção de chumbo com QTT (●) e QAP (■) a 298 ± 1 K.

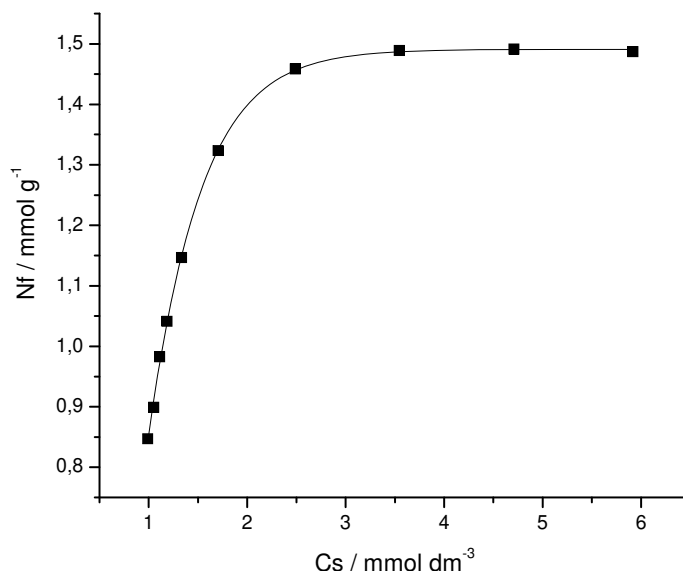


Fig. 56. Isotermas de sorção de chumbo com QAN a 298 ± 1 K.

A quitosana QAP mostrou uma capacidade de sorção superior para o cádmio em relação à quitosana não modificada como mostrado na Figura 54. A QDET inesperadamente mostrou um valor muito baixo de sorção para cádmio, comparada à quitosana precursora. O polímero QAN também apresentou uma capacidade de sorção inferior para cádmio em relação à quitosana.

Os biopolímeros modificados com os tióis, ditiocarbamato e tiocarbamato também demonstraram maiores capacidades sortivas com respeito aos cátions Pb^{2+} , Cu^{2+} e Cd^{2+} , a partir de soluções aquosas diluídas e mostraram uma capacidade de sorção superior em relação à quitosana, através da adição de centros básicos de enxofre, que também são capazes de sorver cátions de solução aquosa, no entanto, possuem uma maior afinidade por cátions mais moles como o chumbo e cádmio, como pode se comprovar pelos dados da Tabela 6.

Esses biopolímeros quimicamente modificados apresentaram maior capacidade para Pb^{2+} e Cd^{2+} , em comparação com os demais cátions estudados, o que demonstra a ordem desses cátions $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$. A quitosana quimicamente modificada QEDL, tem um elevado grau de funcionalização de enxofre, no entanto, mostrou baixa capacidade de sorção de chumbo,

quando comparado com as quitosanas modificadas com tióis e ditiocarbamatos. A quitosana modificada, QCAN, apresentou um valor de sorção bem maior do que para o pó de quitosana e as quitosanas modificadas QCAD, QCA e QEDL deram um maior grau de funcionalização, com pronunciada quantidade, que é superior ao total de enxofre por grama do material. Isto significa que alguns outros fatores estão envolvidos na sorção, independentemente da presença de átomos de nitrogênio e de enxofre das cadeias pendentes. Por outro lado, essa cadeia ligada com quitosana também contém oxigênios do grupo funcional tiocarbamato, os quais podem contribuir, em princípio, no processo de sorção.

Ainda com base nos valores apresentados na Tabela 6, pode-se observar que as quitosanas modificadas com tióis, tiocarbamatos e ditiocarbamato também apresentaram maior capacidade de sorção de cobre, em comparação com a quitosana precursora. Esses biopolímeros contêm enxofre e também nitrogênio na mesma cadeia devido às moléculas de acrilonitrila, acrilamida, e 1,2-aminoetanotiol, como foi demonstrado através da análise elementar do nitrogênio. Dentre esses materiais, a quitosana modificada QAT apresentou maior capacidade de sorção para cobre dando a sequência QAT > QCAN > QEDL > QCA > QCAD.

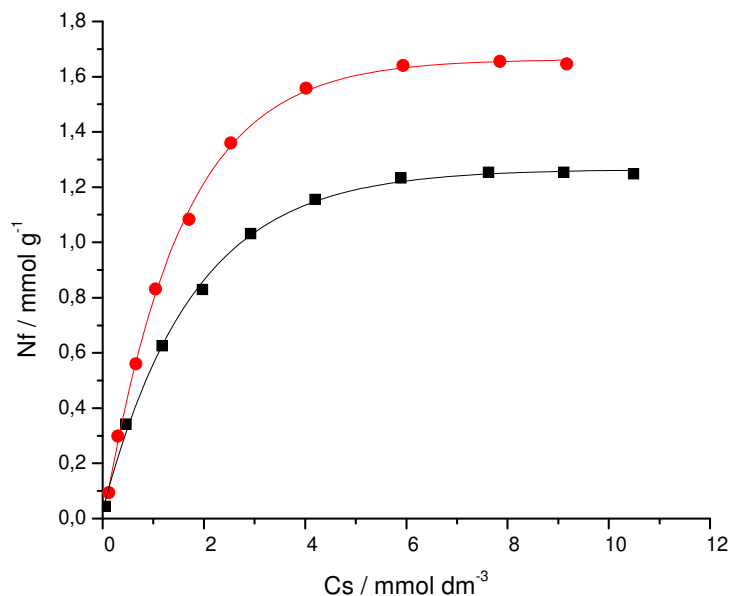


Fig. 57. Isotermas de sorção de Cu²⁺ (■) e Cd²⁺ (●) com QCA a 298 ± 1 K.

As quitosanas modificadas QAT, QCAD e QCAN deram baixas capacidades de sorção com cádmio em relação à quitosana não modificada quimicamente, enquanto que os biopolímeros QEDL e QCA mostraram uma capacidade efetiva de sorção de cádmio com valores bem maiores. As isothermas de sorção com chumbo, cádmio e cobre com tióis, tiocarbamatos e ditiocarbamato são mostradas nas Figuras 57 a 62.

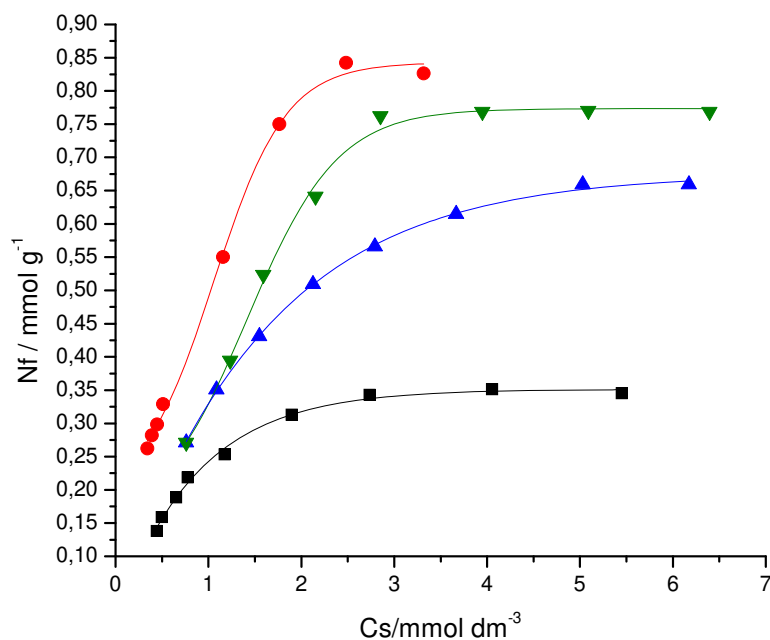


Fig. 58. Isothermas de sorção de cádmio com QCAD (●), QAT(▲), QCAN (■) e QAN (▼) a 298 $\pm$ 1 K.

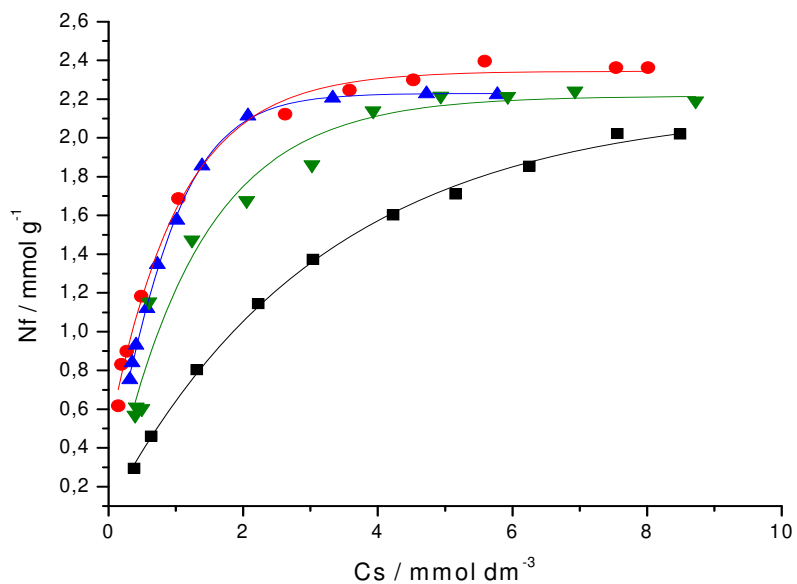


Fig. 59. Isotermas de sorção de cobre com QCAN (■), QAT (●) e chumbo com QEDL (▲) e QCAD (▼) a 298 ± 1 K.

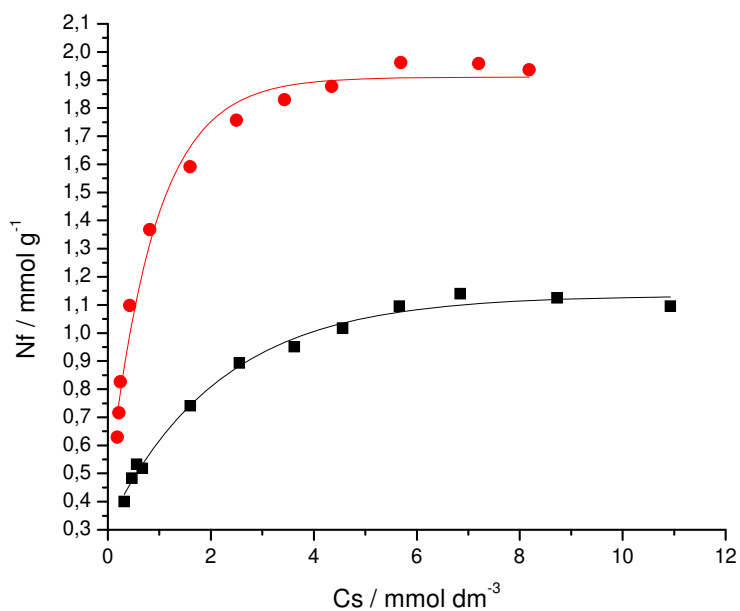


Fig. 60. Isotermas de sorção de cobre com QCAD (■) e QEDL (●) a 298 ± 1 K.

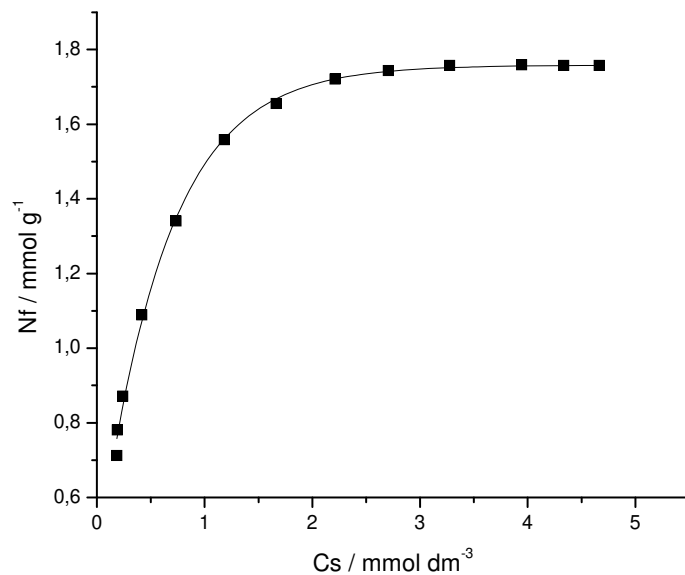


Fig. 61. Isotermas de sorção de cádmio com QEDL a 298 ± 1 K.

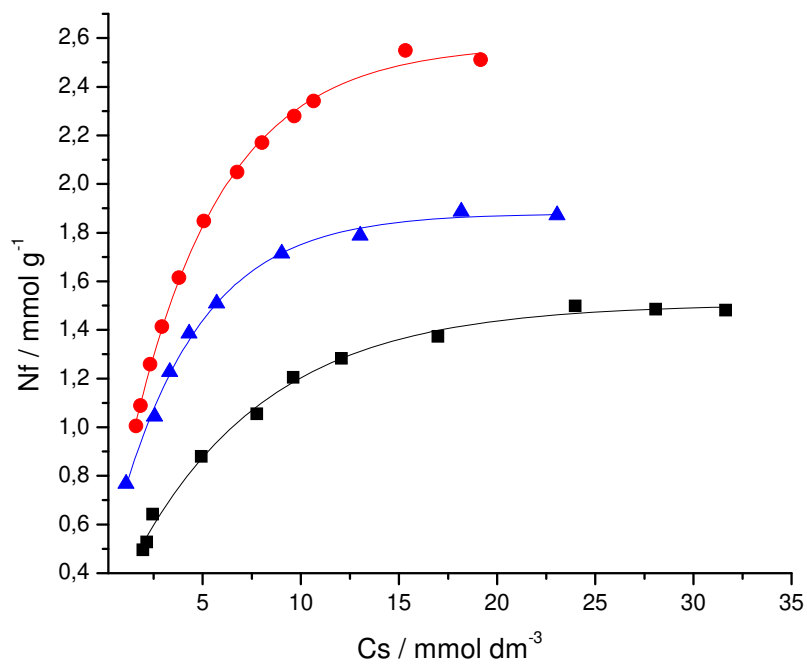


Fig. 62. Isotermas de sorção de chumbo com QAT (■), e QCAN (●) e QCA (▲) a 298 ± 1 K.

Os equilíbrios de sorção fornecem dados físico químicos fundamentais para avaliar a aplicabilidade desse processo, que funciona como uma unidade de operação. A análise dos dados das isotermas pode ser ajustada a diferentes modelos de isotermas, o que é um passo importante para encontrar o modelo adequado que pode ser usado para fins de um bom ajuste. Na presente investigação, os dados de equilíbrio foram analisados usando os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin. A regressão linear é frequentemente usada para determinar a isoterma de melhor ajuste e o método dos mínimos quadrados foi usado para encontrar os parâmetros das isotermas. A transformação linear é um dos métodos disponíveis para estimar os parâmetros ajustáveis de modelos de isotermas, mas possui limitações em comparação com as regressões não lineares. O modelo de isoterma de Langmuir foi utilizado em quatro diferentes formas lineares. A avaliação dos dados experimentais para as isotermas foi realizada pelos métodos de regressões linear e não linear. Os diferentes métodos de regressão resultaram em diferentes estimativas dos parâmetros de isotermas de sorção. Os parâmetros da isoterma foram estimados com os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin ao se empregar o método linear, que estão indicados nas Tabelas 7 a 13 para quitosana e quitosanas quimicamente modificadas.

Tabela 7. Quantidade sorvida (Nf), parâmetros das equações de Langmuir (Ns e b), coeficientes de determinação (r^2) e os respectivos erros para a interação de metais bivalentes com a quitosana

Q, a 298 ± 1 K, empregando-se os modelos linear.

Isoterma	Constante	Tipo I	Tipo II	Tipo III	Tipo IV
Cu^{2+}	Nf (mmol g ⁻¹)	1,40	1,40	1,40	1,40
	Ns (mmol g ⁻¹)	1,54±0,02	1,63±0,01	1,60±0,03	1,57±0,20
	b (g mmol ⁻¹)	2,68±0,01	2,08±0,01	2,23±0,02	2,29±0,17
	r^2	0,998	0,991	0,945	0,945
	SE	0,047	0,050	0,048	0,061
	χ^2	0,022	0,023	0,025	0,026
Pb^{2+}	Nf (mmol g ⁻¹)	1,19	1,19	1,19	1,19
	Ns (mmol g ⁻¹)	1,22±0,04	0,98±0,09	1,07±0,06	1,13±0,53
	b (g mmol ⁻¹)	2,71±0,01	6,35±0,01	5,15±0,02	4,19±0,63
	r^2	0,998	0,888	0,793	0,793
	SE	0,086	0,14	0,10	0,09
	χ^2	0,20	0,19	0,12	0,11

Tabela 8. Quantidade sorvida (Nf), parâmetros das equações de Freundlich (n e K_f), e Temkin (n_T e K_T), coeficientes de determinação (r^2) e os respectivos erros para a interação de metais bivalentes com a quitosana, a 298 ± 1 K, empregando-se os modelos linear.

Isoterma	Constante	Pb ²⁺	Cu ²⁺
Freundlich	K_f (mmol g ⁻¹)	0,72±0,01	0,97
	n	3,76±0,01	4,13
	r^2	0,971	0,810
	SE	0,47	1,53
	χ^2	101,73	9,76
Temkin	K_T (mmol dm ⁻³)	68,61±0,01	70,55
	b (kJ mol ⁻¹)	0,47±0,01	4,13
	r^2	0,982	0,861
	SE	0,010	0,29
	χ^2	0,028	0,12

Observa-se que os valores previstos das constantes de Langmuir são diferentes para cada tipo de equação linearizada e os valores de coeficientes de determinação para todas as quatro formas linearizadas das isotermas também são diferentes como mostrado na Tabela 7. O valor do coeficiente de correlação obtido a partir de Langmuir tipo 1 é maior do que para as outras três equações linearizadas, sugerindo que o modelo de Langmuir tipo 1 se ajuste melhor em comparação com as outras formas lineares da isoterma de Langmuir. Por outro lado, os valores de R_L , calculados segundo a equação 14, ficaram no intervalo de zero a um, o que significa que o processo de sorção é favorável para todos os cátions. Um resultado semelhante pode ser obtido a partir dos valores das funções de erro, SE, e chi-quadrado, χ^2 . Todas as funções de erro revelaram valores mínimos para o modelo de Langmuir tipo 1, uma vez que as outras três formas lineares sugerem que o modelo de Langmuir tipo 1 é o melhor representante dos dados experimentais de sorção para quitosana e quitosanas modificadas, como mostrado nas Figuras 63 a 69. O ajuste excelente da isoterma de Langmuir tipo 1 aos dados experimentais confirma que a sorção acontece em monocamada, sendo que cada molécula tem energia de ativação igual e que a interação sorbato/sorbato é desprezível.

As funções de erro para as isotermas de Freundlich apresentaram valores mais elevados do que isoterma de Langmuir tipo 1, conforme pode se observar nos dados listados na Tabela 8, mas resultam em valores mais baixos para o modelo Temkin quando comparado aos outros três formas lineares da isoterma de Langmuir.

Dessa forma, se a equação linear do Langmuir tipo 1 foi utilizada apenas para comparação, torna-se mais adequada para descrever os dados experimentais que a isoterma de Freundlich. Porém, quando se comparam os valores do erro função das outras três formas lineares da equação de Langmuir com a isoterma de Freundlich, essa é menos adequada para descrever o sistema de sorção do que os outros três modelos de Langmuir. Assim, o pressuposto teórico de cobertura em monocamada para a quitosana está sendo válido no caso da isoterma de Langmuir. A isoterma de Temkin também apresentou os dados experimentais de sorção melhor do que os últimos três modelos de Langmuir e também de Freundlich. As isotermas de sorção para ambos os modelos são mostradas nas Figuras 70 a 76.

Os parâmetros das isotermas, baseando-se nos três modelos, foram determinados posteriormente empregando o método não linear, como mostrado nas Tabelas 14 a 17, podendo ser observado que os valores das constantes da isoterma de Langmuir, determinados por meio desse método são muito próximos dos resultados do modelo de Langmuir do tipo 1, o qual corresponde à isoterma que melhor se ajusta ao sistema linear. Todavia, quando os valores das diferentes funções de erro, que correspondem à equação não linear de Langmuir, são analisados como mostra a Tabela 14, observa-se que os valores das funções erro são menores do que aqueles das quatro formas lineares.

Quando se realiza a comparação dos valores da função erro de todas as quatro formas linearizadas da equação de Langmuir, nota-se que esses valores são diferentes. Os valores da função erro para as diferentes formas linearizadas da equação de Langmuir se devem à variação na distribuição da estrutura do erro para as diferentes equações lineares. Esses valores são relativamente elevados, para as outras formas linearizadas da equação de Langmuir, como os tipos 2 a 4, que são justificados graças à variação na distribuição da estrutura do erro para diferentes equações lineares, em razão da transformação de uma equação não linear a uma forma linear, o que pode mudar sua distribuição de erro. Os parâmetros obtidos para os quatro tipos de modelos de Langmuir são também muito diferentes entre si.

Ao se empregar o método não linear, não há problema associado com a transformação dessa equação de Langmuir para as formas lineares. Graças a isso, os valores das funções erro de todos os três modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin são muito menores no caso da não linearidade, do que ao se realizar a determinação pelo método linear como pode ser visto nas

Figuras 77 a 90. Também, durante a linearização, a distribuição do erro se torna alterada seja em razão de uma pior, ou melhor, linearização. A variação na distribuição do erro também se deve aos diferentes arranjos axiais. As variáveis dependentes estão transformadas em diferentes posições axiais, o que afeta significativamente a determinação final dos parâmetros. Um diferente arranjo axial também altera os resultados obtidos com a regressão, influenciando desse modo na precisão, bem como na consistência, o que resulta na violação das teorias associadas às isotermas.

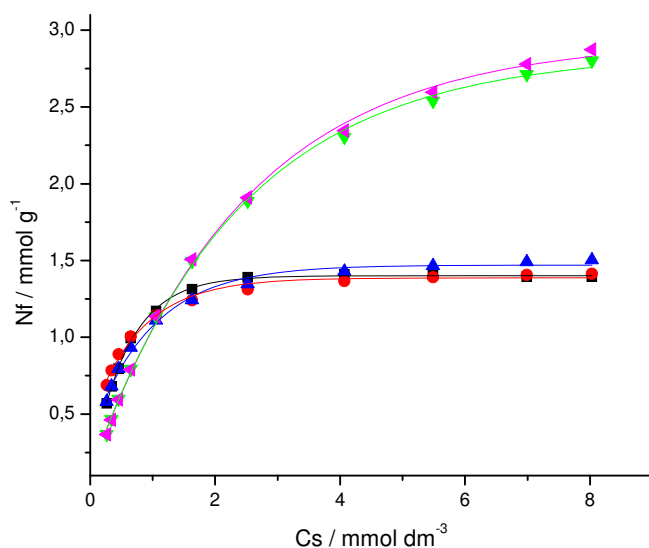


Fig. 63. Isotermas de sorção de cobre com quitosana (■), Langmuir I (●), Langmuir II (▲), Langmuir III (▼) e Langmuir IV (◄) a 298 ± 1 K.

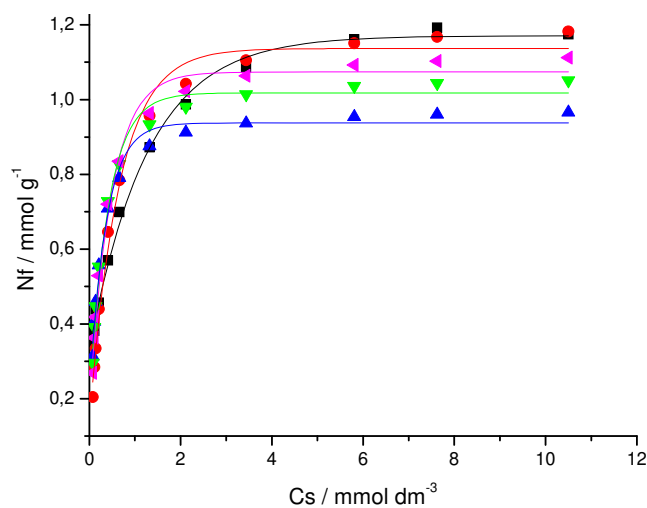


Fig. 64. Isotermas de sorção de chumbo com Q (■), Langmuir I (●), Langmuir II (▲), Langmuir III (▼) e Langmuir IV (◄) a 298 ± 1 K.

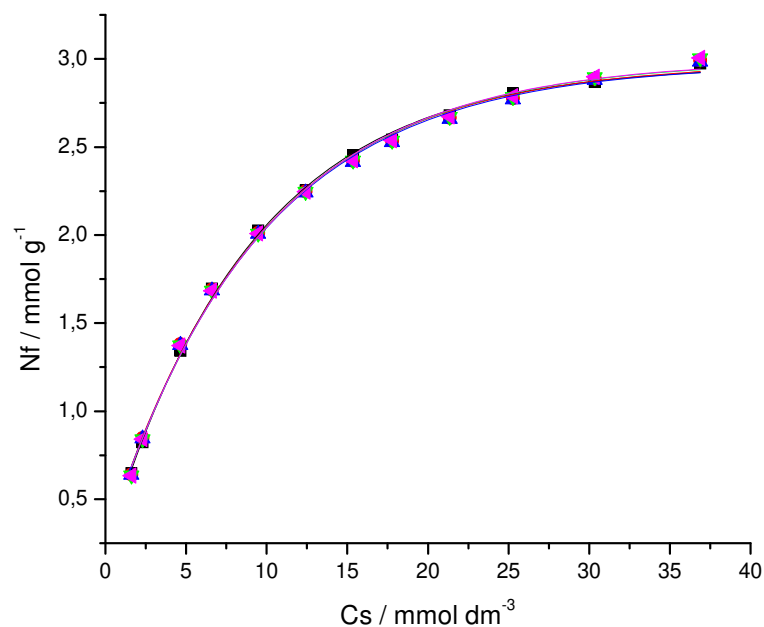


Fig. 65. Isothermas de sorção de cobre com QDET (■), Langmuir I (●), Langmuir II (▲), Langmuir III (▼) e Langmuir IV (◄) a 298 ± 1 K.

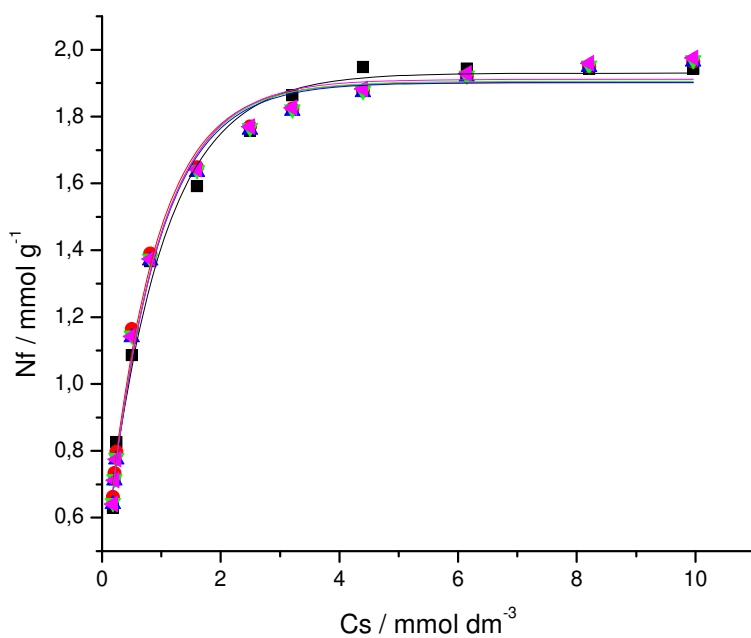


Fig. 66. Isothermas de sorção de chumbo com QTT (■), Langmuir I (●), Langmuir II (▲), Langmuir III (▼) e Langmuir IV (◄) a 298 ± 1 K.

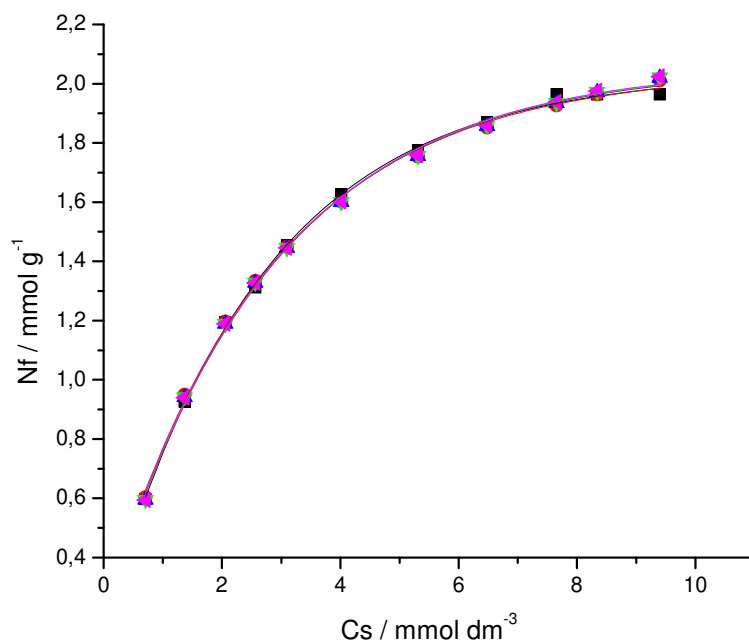


Fig. 67. Isotermas de sorção de cádmio com QAP (■), Langmuir I (●), Langmuir II (▲), Langmuir III (▼) e Langmuir IV (◄) a 298 ± 1 K.

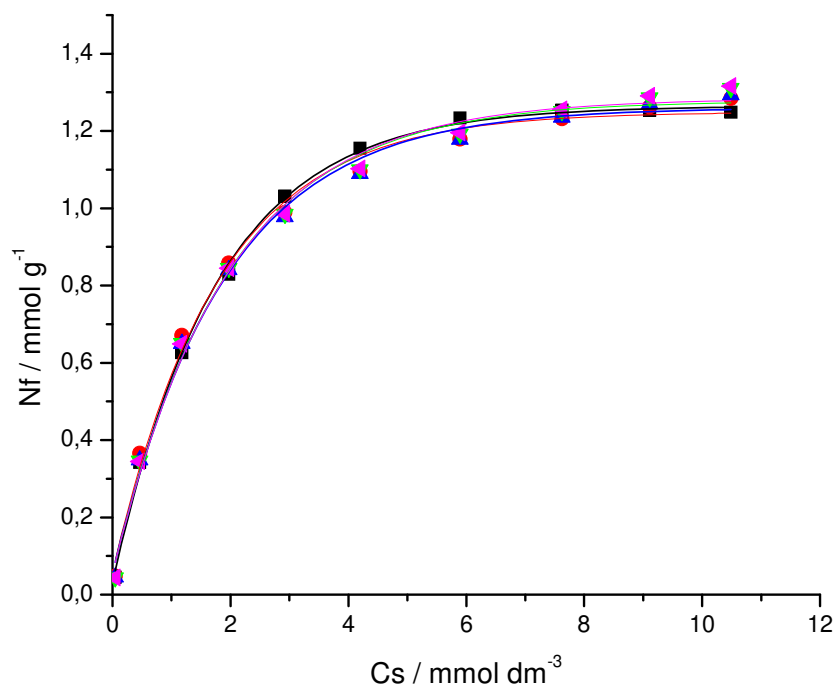


Fig. 68. Isotermas de sorção de cobre com QCA (■), Langmuir I (●), Langmuir II (▲), Langmuir III (▼) e Langmuir IV (◄) a 298 ± 1 K.

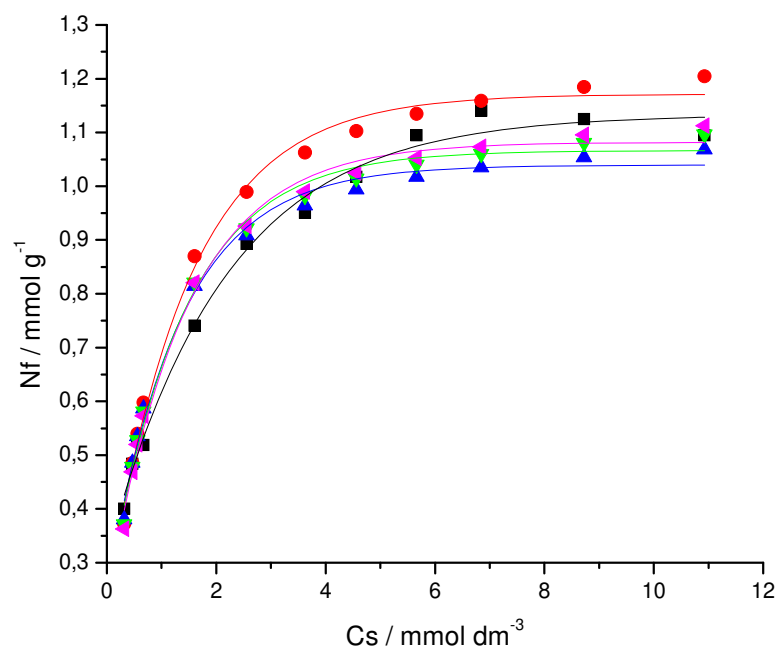


Fig. 69. Isothermas de sorção de cobre com QCAD (■), Langmuir I (●), Langmuir II (▲), Langmuir III (▼) e Langmuir IV (◄) a 298 ± 1 K.

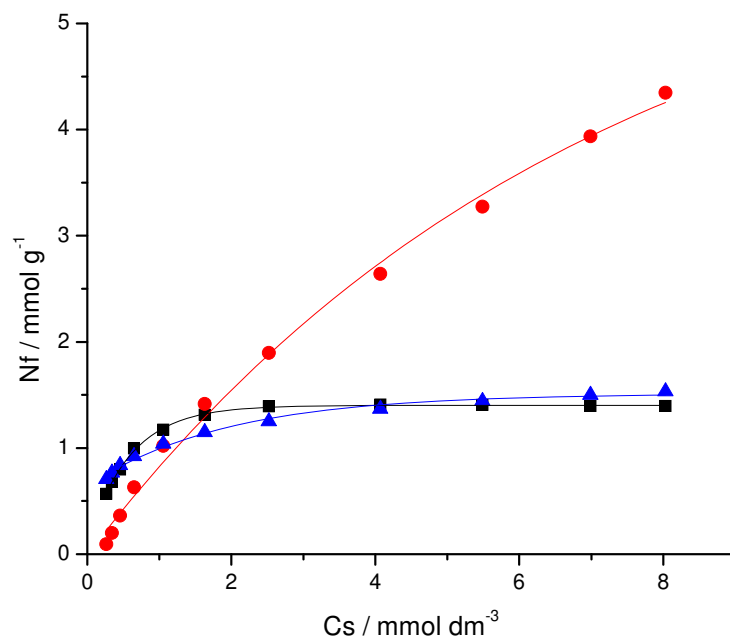


Fig. 70. Isothermas de sorção de cobre com Q (■), Freundlich (●), Temkin (▲) a 298 ± 1 K.

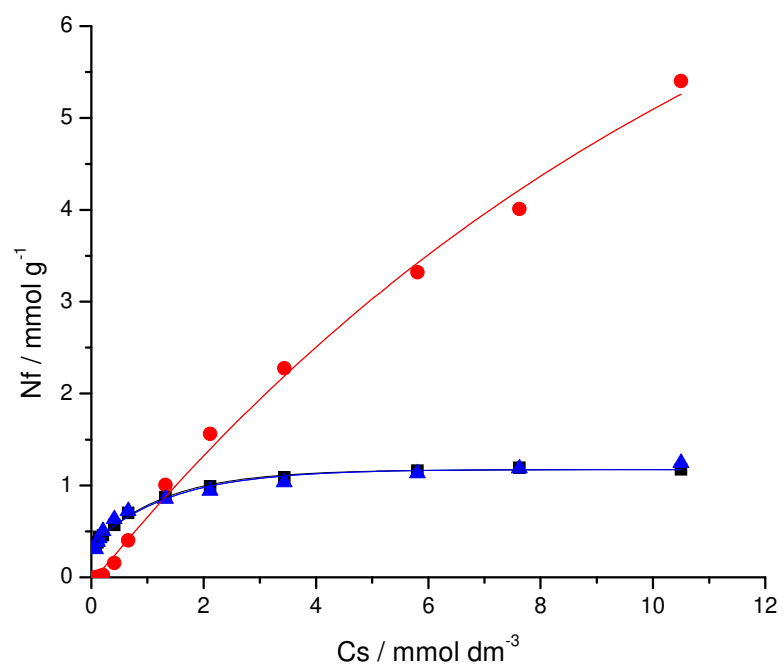


Fig. 71. Isothermas de sorção de chumbo com Q (■), Freundlich (●) e Temkin (▲) a 298 ± 1 K.

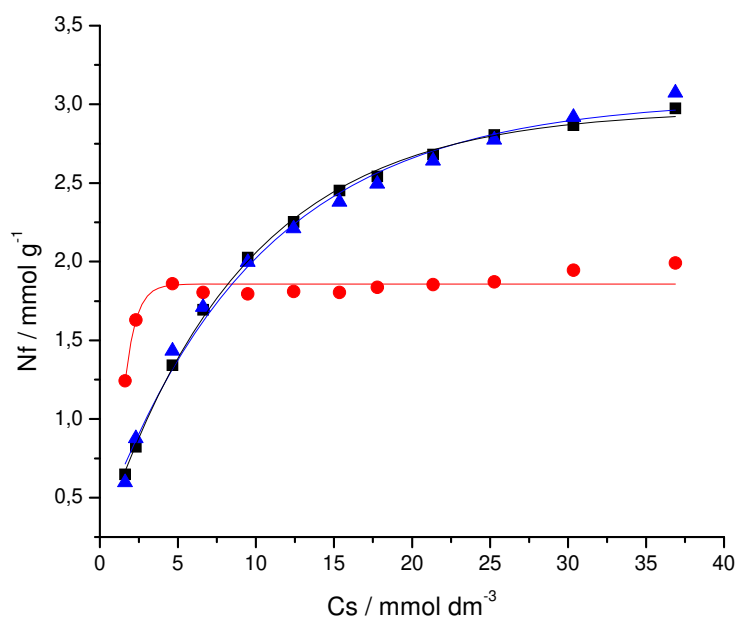


Fig. 72. Isothermas de sorção de cobre com QDET (■), Freundlich (●) e Temkin (▲) a 298 ± 1 K.

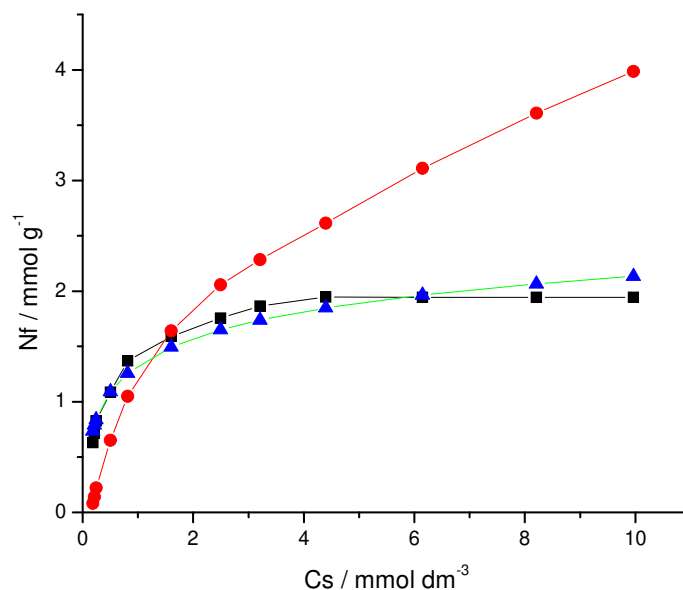


Fig. 73. Isothermas de sorção de chumbo com QTT (■), Freundlich (●) e Temkin (▲) a 298 ± 1 K.

Tabela 9. Quantidade sorvida (Nf), parâmetros das equações de Langmuir (Ns e b), coeficientes de determinação (r^2) e os respectivos erros para a interação de Cu^{2+} e Pb^{2+} com a quitosana QDET e QTT, a 298 ± 1 K, empregando-se os modelos linear.

Isoterma	Constante	Tipo I	Tipo II	Tipo III	Tipo IV
Cu(II)	Nf (mmol g ⁻¹)	2,97	2,97	2,97	2,97
	Ns (mmol g ⁻¹)	3,59±0,03	3,59±0,01	3,62±0,03	3,62±0,01
	b (g mmol ⁻¹)	0,13±0,01	0,13±0,02	0,13±0,14	0,13±0,01
	r^2	0,999	0,998	0,995	0,995
	SE	0,022	0,024	0,022	0,022
	χ^2	0,0030	0,0032	0,0027	0,0027
Pb ²⁺	Nf (mmol g ⁻¹)	1,94	1,94	1,94	1,94
	Ns (mmol g ⁻¹)	2,03±0,01	2,04±0,01	2,04±0,02	2,05±0,14
	b (g mmol ⁻¹)	2,63±0,01	2,49±0,01	2,51±0,01	2,48±0,09
	r^2	0,999	0,993	0,984	0,984
	SE	0,043	0,040	0,039	0,039
	χ^2	0,0147	0,0122	0,0120	0,0119

Tabela 10. Quantidade sorvida (Nf), parâmetros das equações de Freundlich (n e K_f) e Temkin (n_T e K_T), coeficientes de determinação (r^2) e os respectivos erros para a interação de Pb^{2+} e Cu^{2+} com a quitosana QTT e DET, a 298 ± 1 K, empregando-se os modelos linear.

Isoterma	Constante	Pb(II)	Cu(II)
Freundlich	K_f (mmol g ⁻¹)	3,58±0,01	0,59±0,03
	n	1,58±0,02	2,03±0,03
	r^2	0,906	0,954
	SE	1,01	0,69
	χ^2	10,57	3,22
Temkin	K_T (mmol dm ⁻³)	45,12±0,03	1,31±0,04
	b (kJ mol ⁻¹)	0,87±0,02	1,96±0,01
	r^2	0,953	0,993
	SE	0,11	0,05
	χ^2	0,084	0,062

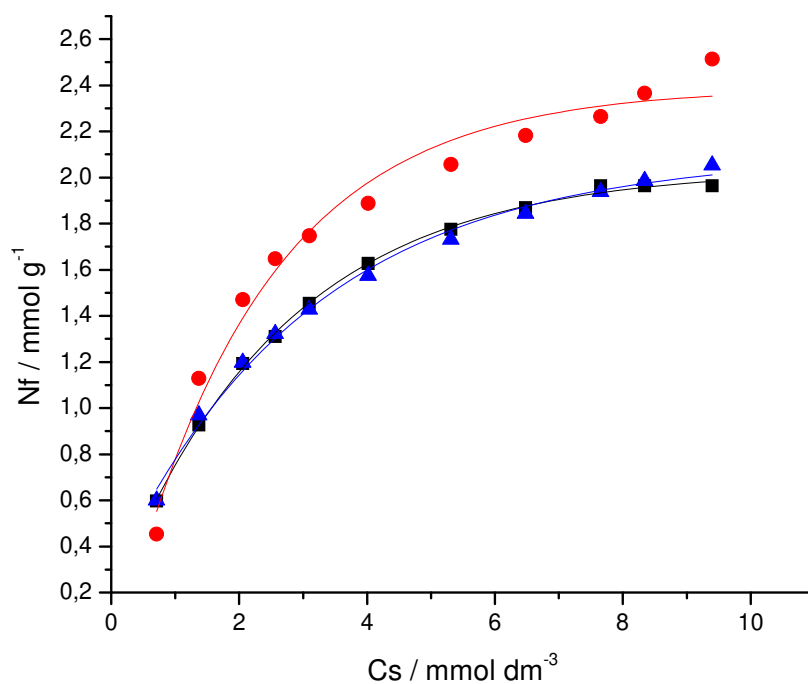


Fig. 74. Isotermas de sorção de cádmio com QAP (■), Freundlich (●) e Temkin (▲) a 298 ± 1 K.

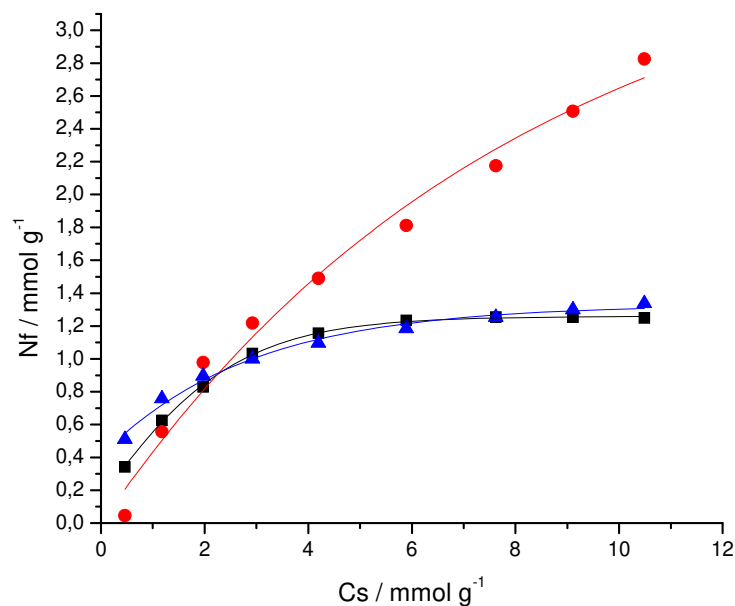


Fig. 75. Isothermas de sorção de cobre com QCA (■), Freundlich (●) e Temkin (▲) a 298 ± 1 K.

Tabela 11. Quantidade sorvida (N_f), parâmetros das equações de Langmuir (N_s e b), Freundlich (n e K_f) e Temkin (n_T e K_T), coeficientes de determinação (r^2) e os respectivos erros para a interação de Cd^{2+} e Cu^{2+} com a quitosana QAP e QCA, a 298 ± 1 K, empregando-se os modelos linear.

Isoterma	Constante	Tipo I	Tipo II	Tipo III	Tipo IV
Cd^{2+}	$N_f (\text{mmol g}^{-1})$	1,96	1,96	1,96	1,96
	$N_s (\text{mmol g}^{-1})$	$2,48 \pm 0,03$	$2,51 \pm 0,01$	$2,51 \pm 0,02$	$2,52 \pm 0,01$
	$b (\text{g mmol}^{-1})$	$0,45 \pm 0,01$	$0,43 \pm 0,01$	$0,43 \pm 0,05$	$0,43 \pm 0,01$
	r^2	0,998	0,999	0,993	0,993
	SE	0,025	0,025	0,025	0,026
	χ^2	0,0026	0,0033	0,0033	0,0033
Cu^{2+}	$N_f (\text{mmol g}^{-1})$	1,25	1,25	1,25	1,25
	$N_s (\text{mmol g}^{-1})$	$1,45 \pm 0,08$	$1,47 \pm 0,01$	$1,50 \pm 0,03$	$1,51 \pm 0,02$
	$b (\text{g mmol}^{-1})$	$0,73 \pm 0,01$	$0,66 \pm 0,01$	$0,65 \pm 0,06$	$0,64 \pm 0,02$
	r^2	0,996	0,999	0,983	0,983
	SE	0,041	0,040	0,039	0,040
	χ^2	0,0147	0,0126	0,011	0,011

Tabela 12. Quantidade sorvida (Nf), parâmetros das equações de Freundlich (n e K_f) e Temkin (n_T e K_T), coeficientes de determinação (r^2) e os respectivos erros para a interação de Cu^{2+} e Cd^{2+} com a quitosana QCA e QAP a 298 ± 1 K, empregando-se os modelos linear.

Isoterma	Constante	Cu(II)	Cd(II)
Freundlich	K_f (mmol g ⁻¹)	0,43±0,04	0,80±0,02
	n	1,63±0,05	2,46±0,03
	r^2	0,934	0,951
	SE	0,67	0,35
	χ^2	4,20	0,60
Temkin	K_T (mmol dm ⁻³)	14,94±0,03	4,08±0,02
	b (kJ mol ⁻¹)	3,77±0,02	1,39±0,01
	r^2	0,947	0,991
	SE	0,11	0,04
	χ^2	0,108	0,010

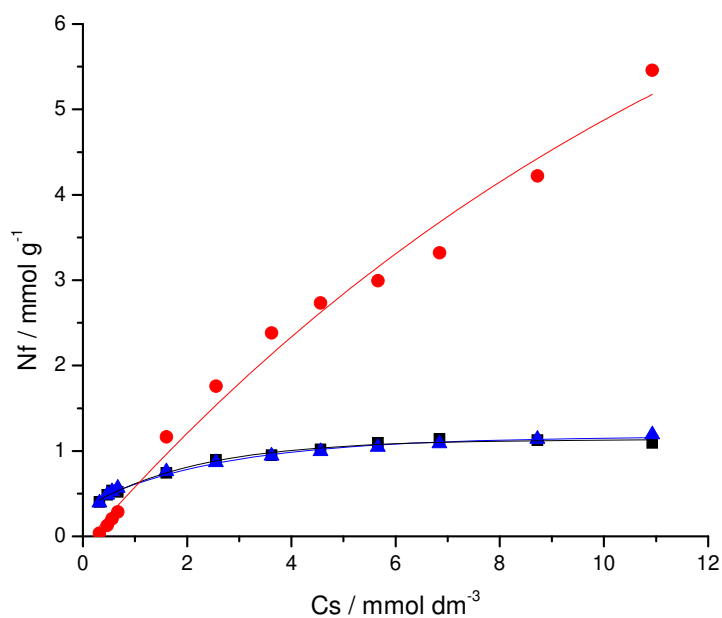


Fig. 76. Isotermas de sorção de cobre com QCAD (■), Freundlich (●) e Temkin (▲) a 298 ± 1 K.

Tabela 13. Quantidade sorvida (Nf), parâmetros das equações de Langmuir (Ns e b), Freundlich (n e K_f) e Temkin (n_T e K_T), coeficientes de determinação (r^2) e os respectivos erros para a interação de Cu^{2+} com a quitosana QCAD, a 298 ± 1 K, empregando-se os modelos linear.

Isoterma	Constante	Tipo I	Tipo II	Tipo III	Tipo IV
Langmuir	Nf (mmol g ⁻¹)	1,14	1,14	1,14	1,14
	Ns (mmol g ⁻¹)	1,20±0,07	1,47±0,01	1,50±0,03	1,51±0,02
	b (g mmol ⁻¹)	1,29±0,01	0,66±0,01	0,65±0,06	0,64±0,02
	r^2	0,996	0,999	0,983	0,983
	SE	0,076	0,058	0,048	0,046
	χ^2	0,074	0,037	0,029	0,027
Freundlich	K_f (mmol g ⁻¹)	0,61±0,01			
	n	3,29±0,01			
	r^2	0,964			
	SE	1,9			
	χ^2	16,55			
Temkin	K_T (mmol dm ⁻³)	18,58±0,01			
	b (kJ mol ⁻¹)	0,55±0,01			
	r^2	0,967			
	SE	0,68			
	χ^2	1,92			

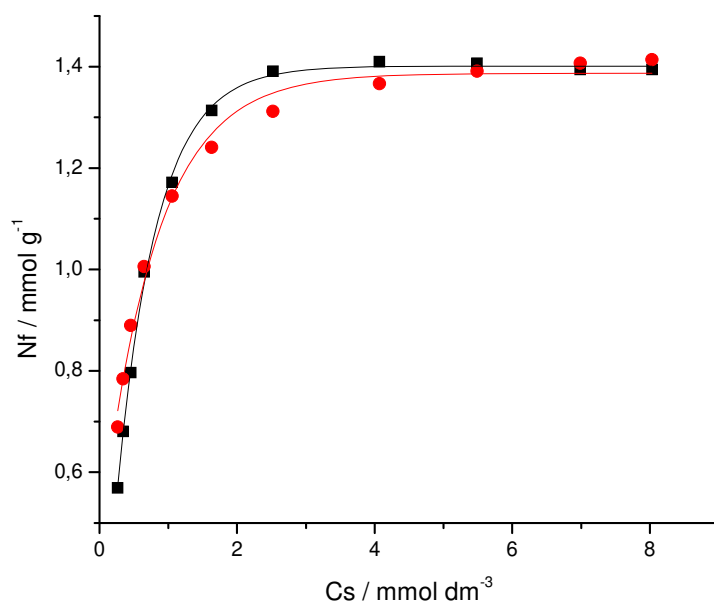


Fig. 77. Isotermas de sorção de cobre com Q experimental (■) e não-linear (●) a 298 ± 1 K.

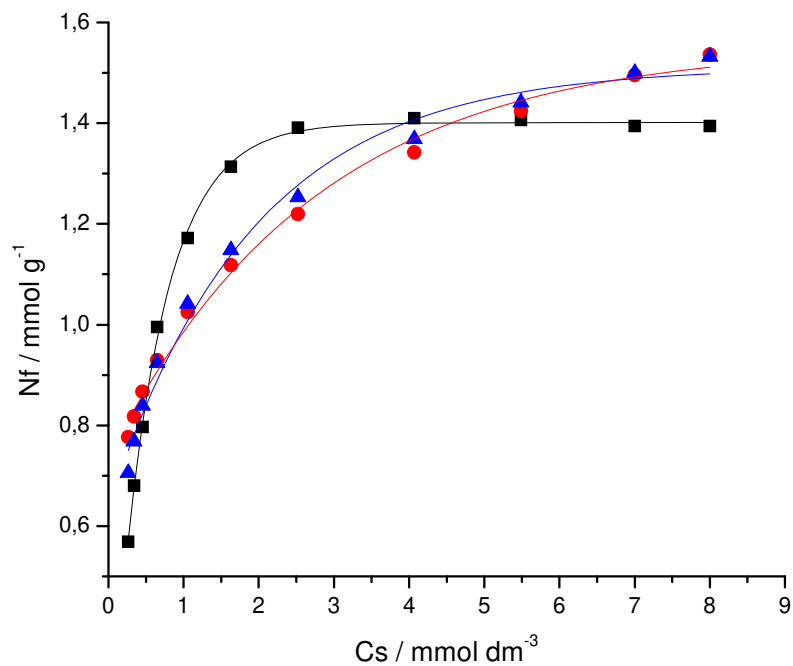


Fig. 78. Isotermas de sorção de cobre com Q (■), Freundlich (●) e Temkin (▲) não-linear a 298 ± 1 K.

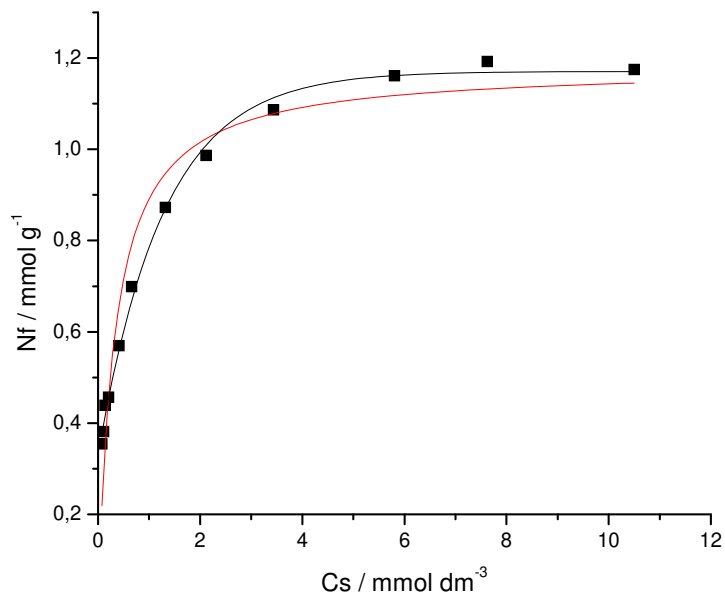


Fig. 79. Isotermas de sorção de chumbo com Q (■) e Langmuir não-linear (●) a 298 ± 1 K.

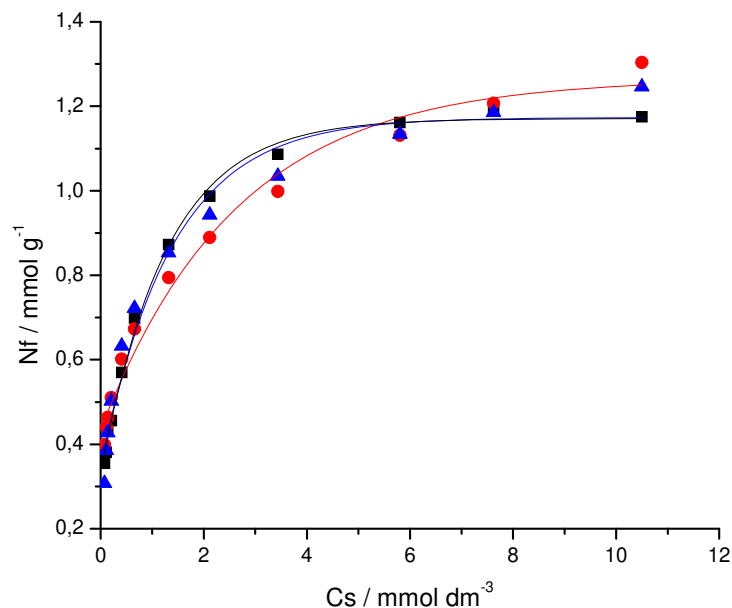


Fig. 80. Isotermas de sorção de chumbo com Q (■), Freundlich (●) e Temkin (▲) não-linear, a 298 ± 1 K.

Tabela 14. Quantidade sorvida (N_f), parâmetros das equações de Langmuir (N_s e b), Freundlich (n e K_f) e Temkin (n_T e K_T), coeficientes de determinação (r^2) e os respectivos erros para a interação de Cu^{2+} e Pb^{2+} com a quitosana, Q a 298 ± 1 K, empregando-se os modelos não-linear.

Isoterma	Constante	Cu(II)	Pb(II)
Langmuir	N_f (mmol g ⁻¹)	1,40	1,19
	N_s (mmol g ⁻¹)	$1,52 \pm 0,01$	$1,18 \pm 0,02$
	b (g mmol ⁻¹)	$2,62 \pm 0,03$	$3,07 \pm 0,01$
	r^2	0,974	0,944
	χ^2	0,002	0,002
Freundlich	K_f (mmol g ⁻¹)	1,01	$0,74 \pm 0,02$
	n	5,0	$4,18 \pm 0,32$
	r^2	0,812	0,996
	χ^2	0,021	0,0005
Temkin	K_T (mmol dm ⁻³)	70,36	$68,62 \pm 12,42$
	b (kJ mol ⁻¹)	4,13	$5,28 \pm 0,21$
	r^2	0,875	0,988
	χ^2	0,014	0,001

Tabela 15. Quantidade sorvida (Nf), parâmetros das equações de Langmuir (Ns e b), Freundlich (n e K_f) e Temkin (n_T e K_T), coeficientes de determinação (r^2) e os respectivos erros para a interação de Cu^{2+} e Pb^{2+} com a quitosana QDET e QTT, a 298 ± 1 K, empregando-se os modelos não-linear.

Isoterma	Constante	Cu(II)	Pb(II)
Langmuir	Nf (mmol g ⁻¹)	2,97	1,94
	Ns (mmol g ⁻¹)	3,61±0,02	3,20±0,05
	b (g mmol ⁻¹)	0,13±0,01	0,32±0,02
	r^2	0,999	0,993
	χ^2	0,0004	0,0065
Freundlich	K_f (mmol g ⁻¹)	0,75±0,07	1,02±0,12
	n	2,48±0,21	3,06±0,40
	r^2	0,953	0,920
	χ^2	0,03	0,082
Temkin	K_T (mmol dm ⁻³)	1,31±0,01	6,31±0,16
	b (kJ mol ⁻¹)	1,26±0,01	1,78±0,11
	r^2	0,994	0,960
	χ^2	0,003	0,041

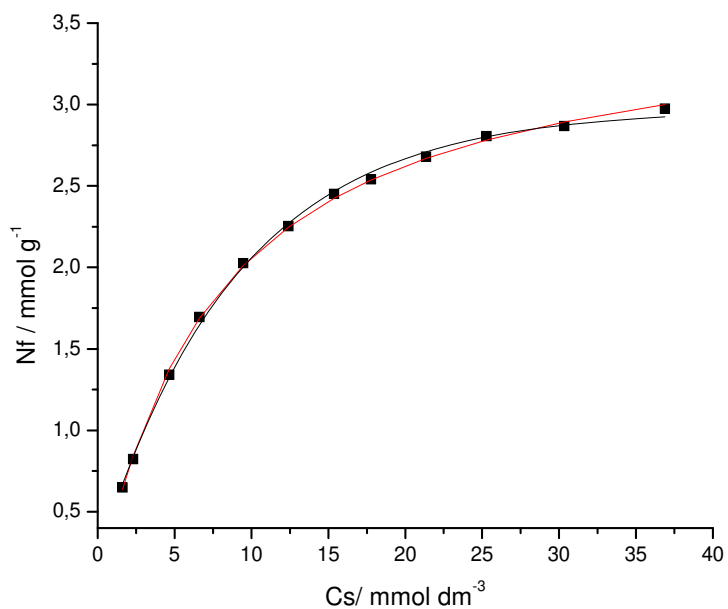


Fig. 81. Isotermas de sorção de cobre com QDET (■) e Langmuir não-linear (●), a 298 ± 1 K.

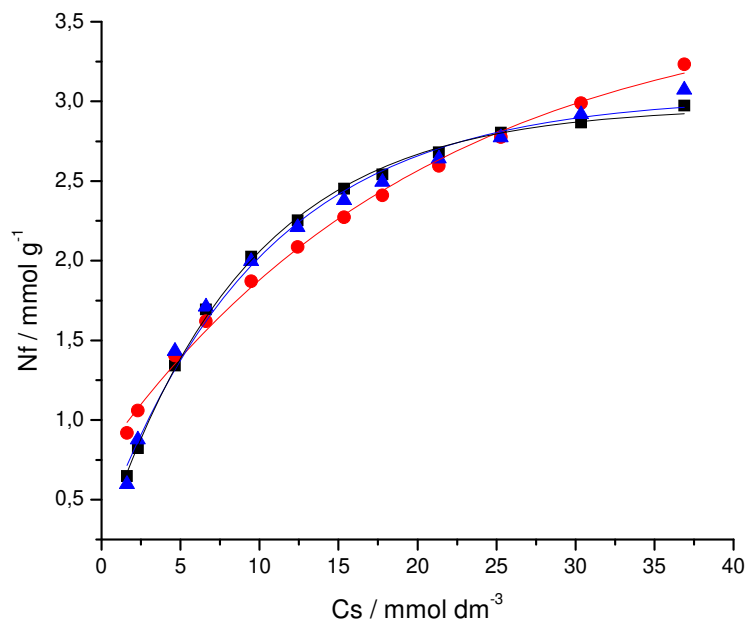


Fig. 82. Isotermas de sorção de cobre com QDET ($\blacksquare$), Freundlich ($\bullet$) e Temkin ($\blacktriangle$) não-linear a 298 ± 1 K.

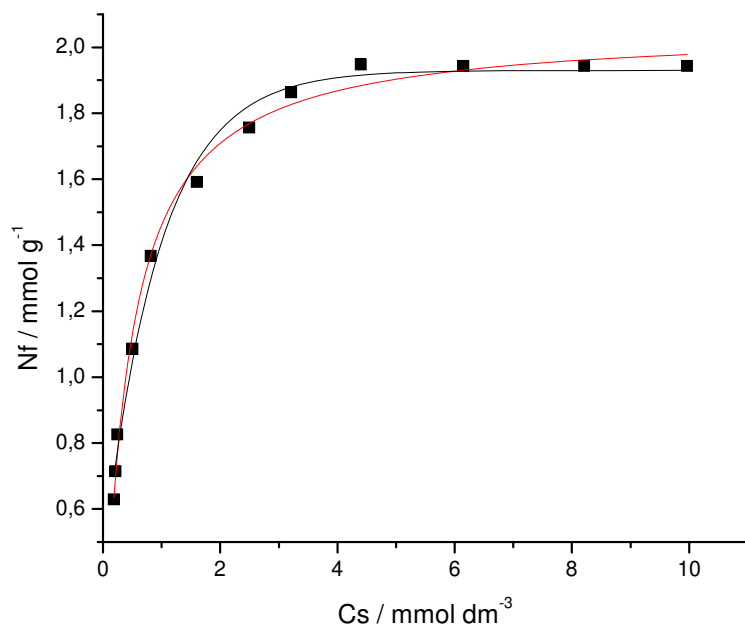


Fig. 83. Isotermas de sorção de chumbo com QTT ($\blacksquare$) e Langmuir não-linear($-$), a 298 ± 1 K.

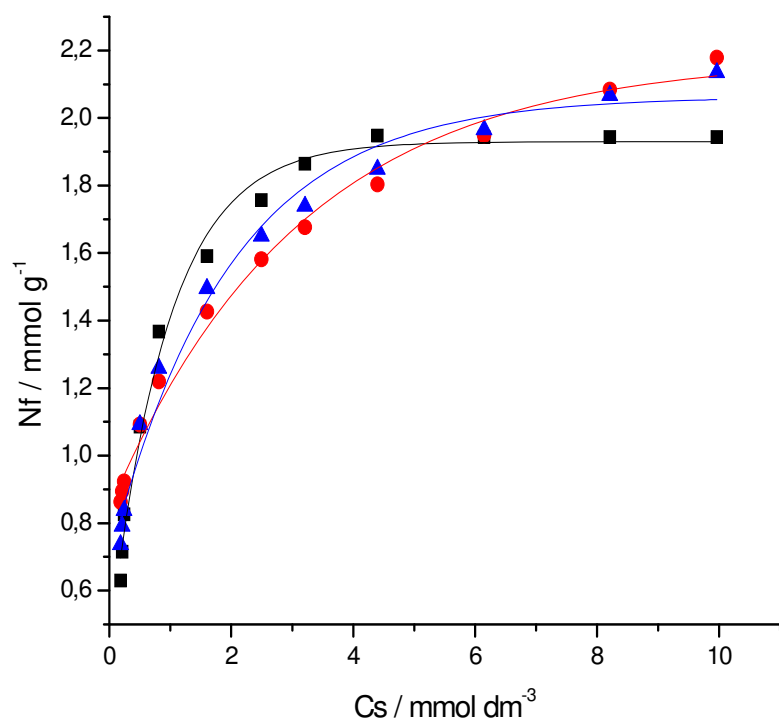


Fig. 84. Isothermas de sorção de cobre com QTT (■), Freundlich (●) e Temkin (▲) não-linear a 298 ± 1 K.

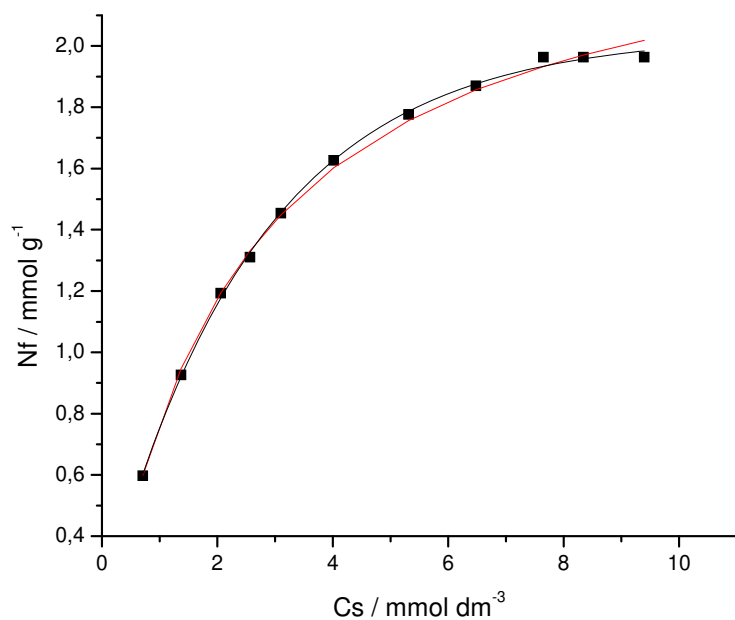


Fig. 85. Isothermas de sorção de cádmio com QAP (■) e Langmuir não-linear(—), a 298 ± 1 K.

Tabela 16. Quantidade sorvida (N_f), parâmetros das equações de Langmuir (N_s e b), Freundlich (n e K_f), e Temkin (n_T e K_T), coeficientes de determinação (r^2) e os respectivos erros para a interação de Cd^{2+} e Cu^{2+} com a quitosana QAP e QCA a 298 ± 1 K, empregando-se os modelos não-linear.

Isoterma	Constante	Cd(II)	Cu(II)
Langmuir	$N_f (\text{mmol g}^{-1})$	1,96	1,25
	$N_s (\text{mmol g}^{-1})$	$2,50 \pm 0,03$	$1,97 \pm 0,02$
	$b (\text{g mmol}^{-1})$	$0,44 \pm 0,01$	$0,60 \pm 0,02$
	r^2	0,997	0,998
	χ^2	0,0006	0,0005
Freundlich	$K_f (\text{mmol g}^{-1})$	$0,88 \pm 0,04$	$0,76 \pm 0,05$
	n	$2,56 \pm 0,21$	$2,74 \pm 0,29$
	r^2	0,957	0,958
	χ^2	0,01	0,01
Temkin	$K_T (\text{mmol dm}^{-3})$	$4,08 \pm 0,30$	$15,25 \pm 4,07$
	$b (\text{kJ mol}^{-1})$	$1,39 \pm 0,05$	$3,03 \pm 0,21$
	r^2	0,992	0,963
	χ^2	0,001	0,01

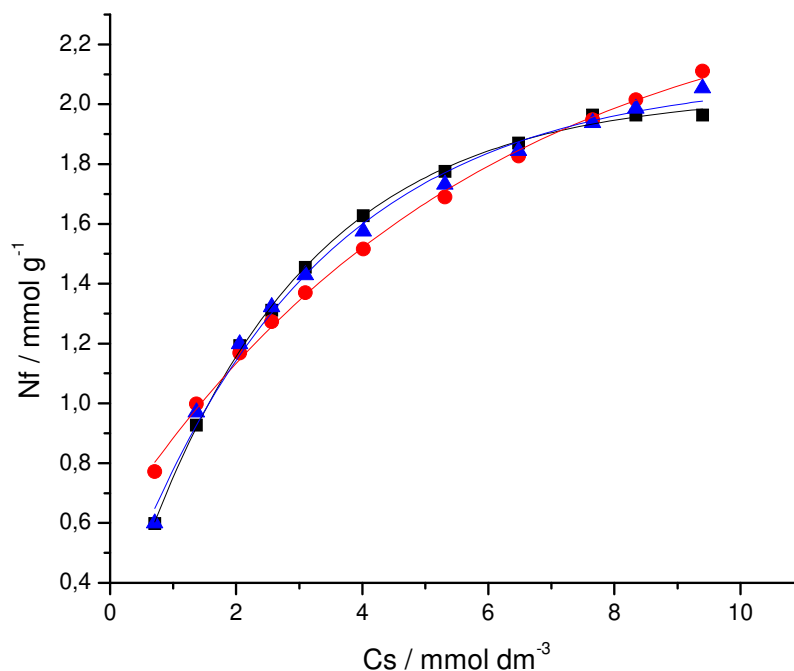


Fig. 86. Isotermas de sorção de cádmio com QAP (■), Freundlich (●) e Temkin (▲) não-linear a 298 ± 1 K.

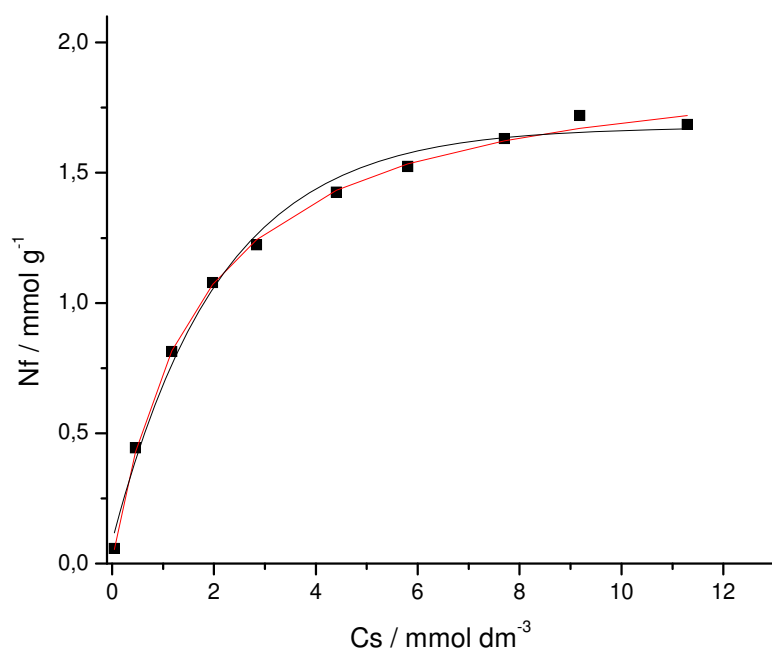


Fig. 87. Isothermas de sorção de cobre com QCA (■) e Langmuir não-linear(—) a 298 ± 1 K.

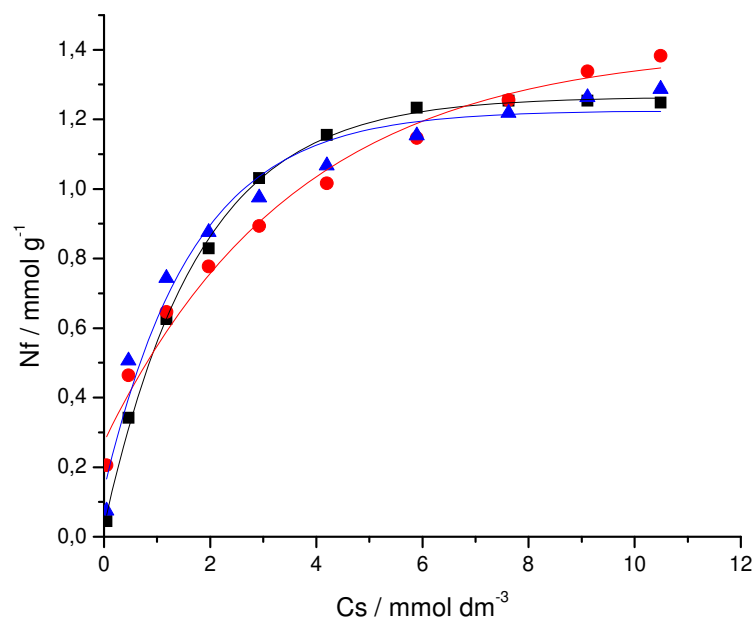


Fig. 88. Isothermas de sorção de cádmio com QCA (■), Freundlich (●) e Temkin (▲) não-linear a 298 ± 1 K.

Tabela 17. Quantidade sorvida (Nf), parâmetros das equações de Langmuir (Ns e b), Freundlich (n e K_f) e Temkin (n_T e K_T), coeficientes de determinação (r^2) e os respectivos erros para a interação de Cu^{2+} com a quitosana QCAD, a 298 ± 1 K, empregando-se os modelos não-linear.

Isoterma	Constante	Pb(II)
Langmuir	Nf (mmol g ⁻¹)	1,14
	Ns (mmol g ⁻¹)	1,20±0,02
	b (g mmol ⁻¹)	1,28±0,12
	r^2	0,977
	χ^2	0,001
Freundlich	K_f (mmol g ⁻¹)	0,76±0,05
	n	2,74±0,29
	r^2	0,958
	χ^2	0,01
Temkin	K_T (mmol dm ⁻³)	15,25±4,07
	b (kJ mol ⁻¹)	3,03±0,21
	r^2	0,963
	χ^2	0,01

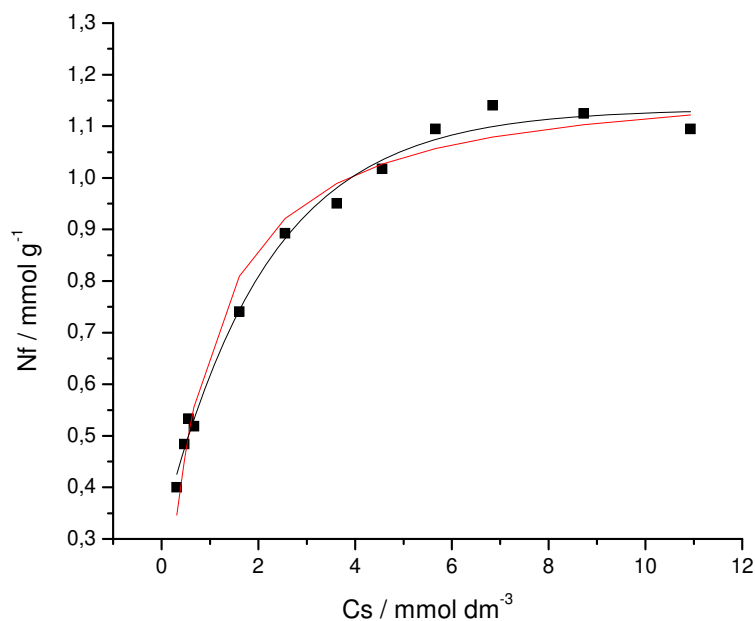


Fig. 89. Isotermas de sorção de cobre com QCAD (■) e Langmuir não-linear(—), a 298 ± 1 K.

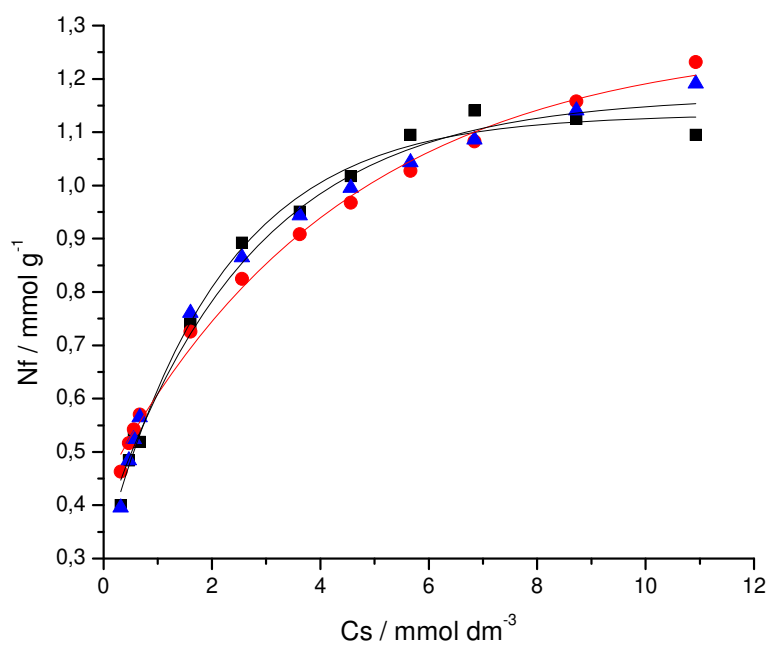


Fig. 90. Isothermas de sorção de cádmio com QCAD (■), Freundlich (●) e Temkin (▲) não-linear a 298 ± 1 K.

5.0 Conclusões

A quitosana foi modificada quimicamente com amina, tios, tiocarbamato e diotiocarbamato para se obter novos materiais que contêm os centros básicos nitrogênio, oxigênio e enxofre. Esses biopolímeros modificados foram caracterizados por meio da análise elementar, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de carbono no estado sólido, entre outras técnicas, as quais confirmaram essas modificações.

Estas matrizes foram utilizadas na sorção dos cátions de cobre, níquel, chumbo e cádmio de solução aquosa, cujas quitosanas modificadas apresentam maior capacidade sorptiva para os cátions do que em relação ao quitosana não modificada. A quitosana apresenta a seguinte ordem de sorção dos cátions metálicos em sua superfície: $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$. Os materiais modificados com amina apresentam maior capacidade sorptiva para o cobre do que em relação aos outros cátions. A sorção desse cátion aumenta quando se aumenta a quantidade de nitrogênio na cadeia pendente. A quitosana modificada quimicamente QDET, mostrou maior capacidade sorptiva para cobre e QAP apresentou maior capacidade de sorção para o cádmio em comparação com outros cátions. As quitosanas modificadas QEA e QDET mostraram capacidade de sorção bem menor em comparação a quitosana Q.

Os biopolímeros quimicamente modificados com tióis, diotiocarbamato e tiocarbamato também apresentavam maior capacidade sorptiva para o cátion de chumbo em comparação com demais cátions estudados. Em termos gerais, o biopolímero QCAN apresentou maior eficiência na sorção de chumbo. Os materiais QAT, QCAD, QAN e QCAN apresentaram menor capacidade de sorção de cádmio em relação à quitosana.

Os dados de equilíbrio foram analisados usando os modelos das isotermas de Freundlich, Langmuir, e Temkin. Para estimar as características de sorção de um sistema de sorção, o método de regressão linear é frequentemente utilizado devido à sua simplicidade. No entanto, não é apropriado usar o método linear para prever o melhor ajuste de um modelo de isoterma particular. Isto é principalmente porque transformar um modelo de isoterma não linear a uma forma linear tende a alterar a distribuição de erro, e assim distorcer os parâmetros de isoterma.

Ambos os métodos de regressões linear e não-linear foram empregadas para todos os três modelos de Langmuir, de Freundlich e Temkin. Com relação às regressões linear e não-linear, o modelo de Langmuir tipo 1 proporcionou o menor valor da função de erro, do que os modelos de Freundlich e Temkin, tendo se ajustado melhor aos dados, em comparação com os dois últimos modelos.

As quatro formas diferentemente linearizadas do modelo de Langmuir embutem diferentes valores de erros e dos parâmetros, o que se deve à transformação da equação não-linear a uma equação linear, o que afeta a distribuição dos erros. Um diferente arranjo dos eixos também altera os resultados da regressão, influenciando desse modo na precisão, bem como na consistência, o que resulta na violação das teorias associadas com as isotermas. No caso do método não-linear, não há problema associado com a transformação dessa equação não-linear para a forma linear, de modo que todos os três modelos conferiram valores menores para os erros, ao se empregar o método não-linear.

6. Referências

1. E. F. S. Vieira, A. R. Cestari, C. Airoidi, W. Loh, *Biomacromolecules*, 9 (2008) 1195.
2. H. Mimura, H. Otha, K. Akiba, Y. Onodera, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, Vol. 247 (2001) 33.
3. M. Khotimchenko, V. Kovalev, Y. Khotimchenko, *J. Hazard. Mater.*, 149 (2007) 693.
4. R. A. A. Muzzarelli, *Natural Chelating Polymers*, Pergamon, Oxford, 1973.
5. R. P. Dhakal, K. N. Ghimire, K. Inoue, M. Yano, K. Makino, *Sep. Purif. Technol.*, 42 (2005) 219.
6. K. Inoue, K. Yoshizuka, K. Ohto, *Anal. Chim. Acta*, 388 (1999) 209.
7. A. Domart, M. Domart, *Chitosan: Structure-properties relationship and biomedicine applications*, New York, USA, 2002.
8. G. A. F. Roberts, *Chitin Chemistry*, Mc Millan Press, London, 1992.
9. F. Shahidi, R. Abozaytoun, *Adv. Food Nutrit. Res.* 49 (2005) 93.
10. A. P. de Abram, Quitina Y Quitosano, Pontificia Universidad Católica Del Peru, 2004.
11. 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.
12. M. J. Laudenslager, J. D. Schiffman, C. L. Schauer, *Biomacromolecules*, 9 (2008) 2682.
13. M. Rinaudo, *Prog. Polym. Sci.*, 31 (2006) 603.
14. P. R. Rege, *Int. J. Pharm.*, 252 (2003) 41.
15. M. Dash, F. Chiellini, R. M. Ottenbriteb, E. Chiellini, *Prog. Polym. Sci.*, 36 (2011) 981.
16. N. Yaghobi, F. Hormozi, *Carbohydr. Polym.*, 81 (2010) 892.
17. A. Chandumpai, *Carbohydr. Polym.*, 58 (2004) 467.
18. Keisuke, *Prog. Polym. Sci.*, 26 (2001) 1921.
19. K. Kurita, *Marine Biotechnol.*, 8 (2006) 203.
20. H. M. Cauchie, *Aquaculture*, 205 (2002) 103.
21. E. P. Feofilova, D. V. Nemtsev, V. M Tereshina, V. P. Kozlov, *Appl. Biochem. Microbiol.*, 32 (1996) 437.
22. W. L. Teng, E. Khor, T. K. Tan, L. Y. Lim, S. C. Tan, *Carbohydr. Res.*, 332 (2001) 305.
23. M. S. Cortizo, C. F. Berghoff, J. L. Alessandrini, *Carbohydr. Polym.*, 74 (2008) 10.
24. F. D. Mario, P. Rapana, U. Tomati, E. Galli, *Int. J. Biol. Macromol.*, 43 (2008) 8.
25. M. Zhang, A. Haga, H. Sekiguchi, S. Hirano, *Int. J. Biol. Macromol.*, 27 (2000) 99.

26. S. V. Nemtsev, O. Y. Zueva, M. R. Khismatullin, A. I. Albulov, V. P. Varlamov, *Appl. Biochem. Microbiol.*, 40 (2004) 39.
27. J. Majtan, K. Bilikova, O. Markovic, J. Grof, G. Kogan, J. Simuth, *Int. J. Biol. Macromol.*, 40 (2007) 237.
28. N. K. Mathur, C. K. Narang, *J. Chem. Educ.*, 67 (1990) 938.
29. W. Sajomsang, P. Gonil, *Mater. Sci. Eng. C.*, 30 (2010) 357.
30. H. M. Cauchie, M. F. J. Versali, L. Hoffmann, J. P. Thome, *Aquaculture*, 205 (2002) 103.
31. F. A. A. Sagheer, M. A. A. Sughayer, S. Muslim, M. Z. Elsabee, *Carbohydr. Polym.*, 77 (2009) 410.
32. S. A. Entsar, S. A. N. Khaled, Z. E. Maher, *Biores. Technol.*, 99 (2008) 1359.
33. A. Tolaimate, J. Desbrieres, M. Rhazi, A. Alagui, *Polymer*, 44 (2003) 7939.
34. R. L. Lavall, O. B. G. Assis, S. P. C. Filho, *Biores. Technol.*, 98 (2007) 2465.
35. J. Majtan, K. Bilikova, O. Markovic, J. Grof, G. Kogan, J. Simuth, *Int. J. Biol. Macromol.*, 40 (2007) 237.
36. A. Domard, *Carbohydr. Polym.*, 84 (2011) 696.
37. W. J. Jung . J. H. Kuk . K. Y. Kim . R. D. Park, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 67 (2005) 851.
38. Z. Draczynski, *J. Appl. Polym. Sci.*, 109 (2008) 1974.
39. N. Y. Giyose, N. T. Mazomba and L. V. Mabinya, *African J. Biotechnol.*, 9 (2010) 707.
40. S. Seo, J. M. King, W. Prinyawiwatkul, *J. Food Sci.*, 72, (2007) 9.
41. A. Sionkowska, *J. Photochem. Photobiol. B.*, 82 (2006) 9.
42. J. Waldeck, G. Daum, B. Bisping, F. Meinhardt, *Appl. Environ. Microbiol.*, (2006) 7879.
43. A. Percot, C. Viton, A. Domard, *Biomacromolecules*, 4 (2003) 12.
44. D. Baskar, T.S. S. Kumar, *Carbohydr. Polym.*, 78 (2009) 767.
45. M. H. Ottoy, K. M. Varum, O. Smidsrod, *Carbohydr. Polym.*, 29 (1996), 17.
46. M. Hasegawa, A. Isogai, F. Onabe, *Carbohydr. Res.*, 262 (1994), 161.
47. C. H. Chen, F. Y. Wang, Z. P. Ou, *J. Appl. Polym. Sci.*, 93 (2004) 2416.
48. H. K. No, Y. I. Cho, H. R. Kim, S. P. Meyers, *J. Agric. Food Chem.*, 48 (2000) 2625.
49. G. Lamarque, M. Cretenet, C. Viton, A. Domard, *Biomacromolecules*, 6 (2005) 1380.
50. P. D. Beaney, Q. Gan, T. R. A. Magee, M. Healy, J. L. Mendoza, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 82 (2007) 165.
51. K. N. Aye, R. Karuppuswamy, T. Ahamed, W. F. Stevens, *Biores. Technol.*, 97 (2006) 577.

52. T. A. Khan, *J. Pharm. Pharm. Sci.*, 5 **(2002)** 205.
53. Y. Zhang, X. Zhang, R. Ding, J. Zhang, J. Liu, *Carbohydr. Polym.*, 83 **(2011)** 813.
54. C. M. Moura, J. M. Moura, N. M. Soares, L. A. A. Pinto, *Chem. Eng. Proc.*, 50 **(2011)** 351.
55. A. T. Paulino, M. R. Guilherme, A. V. Reis, E. B. Tambourgi, J. Nozaki, E. C. Muniz, *J. Hazard. Mater.*, 147 **(2007)** 139.
56. A. Tolaimatea, J. Desbrie`res, M. Rhazia, A. Alaguic, M. Vincendond, P. Votterod, *Polymer*, 41 **(2000)** 2463.
57. Q. Z. Wang, X. G. Chen, N. Liu, S. X. Wang, C. S. Liu, X. H. Meng, C. G. Liu, *Carbohydr. Polym.*, 65 **(2006)** 194.
58. K. C. Gupta, F. H. Jabrail, *Carbohydr. Polym.*, 66 **(2006)** 43.
59. H. Y. Zhou, X. G. Chen, M. Kong, C. S. Liu, D. S. Cha, J. F. Kennedy, *Carbohydr. Polym.*, 73 **(2008)** 265.
60. E. S. Alvarenga, C. P. Oliveira, C. R. Bellato, *Carbohydr. Polym.*, 80 **(2010)** 1155.
61. D. Tahtat, C. Uzun, M. Mahlous, O. Guven, *Nucl.Inst. Meth. Phys. Res. B*, 265 **(2007)** 425.
62. S. B. Khoulenjani, S. M. Taghizadeh, H. Mirzadeh, *Carbohydr. Polym.*, 78 **(2009)** 773.
63. T. G. Liu, B. Li, W. Huang, B. Lv, J. Chen, J. X. Zhang, L. P. Zhu, *Carbohydr. Polym.*, 77 **(2009)** 110.
64. J. Jung, Y. Zhao, *Carbohydr. Res.*, 346 **(2011)** 1876.
65. T. Kiang, J. Wen, H. W. Lim, K. W. Leong, *Biomaterials*, 25 **(2004)** 5293.
66. M. Dash, F. Chiellini, E. G. Fernandez, A. M. Piras, E. Chiellini, *Carbohydr. Polym.*, 86 **(2011)** 65.
67. H. Zhang, S. H. Neau, *Biomaterials*, 22 **(2001)** 1653.
68. I. A. Alsarra, S. S. Betigeri, H. Zhang, B. A. Evans, S. H. Neau, *Biomaterials*, 23 **(2002)** 3637.
69. Y. Zhang, C. Xue, Y. Xue, R. Gao, X. Zhang, *Carbohydr. Res.*, 340 **(2005)** 1914.
70. N. Yaghobi, H. Mirzadeh, *Iran. Polym. J.*, 13 **(2004)** 131.
71. Domard, Rinaudo, *Int. J. Biol. Macromol.*, 5 **(1983)** 49.
72. K. V. H. Prashanth, F. S. Kittur, R. N. Tharanathan, *Carbohydr. Polym.*, 50 **(2002)** 27.
73. A. Baxter, M. Dillon, K. D. Taylor, G. A. F. Roberts, *Int. J. Biol. Macromol.*, 14 **(1992)** 166.
74. S. Sabnis, L. H. Block, *Polym. Bull.*, 39 **(1997)** 67.

75. J. Brugnerotto, J. Lizardi, F. M. Goycoolea, W. Arguelles-Monal, J. Desbrieres, M. Rinaudo, *Polymer*, 42 **(2001)** 3569.
76. Y. Shigemasa, H. Matsuura, H. Sashiwa, H. Saimato, *J. Biol. Macromol.*, 18 **(1996)** 237.
77. S. A. Entsar, S. A. N. Khaled, Z. E. Maher, *Biores. Technol.*, 99 **(2008)** 1359.
78. E. S. C. Júnior, E. F. B. Stancioli, A. A. P. Mansur, W. L. Vasconcelos, H. S. Mansur, *Carbohydr. Polym.*, 76 **(2009)** 472.
79. M. Rinaudo, *Prog. Polym. Sci.*, 31 **(2006)** 603.
80. F. A. A. Sagheer, M. A. A. Sughayer, S. Muslim, M. Z. Elsabee, *Carbohydr. Polym.*, 77 **(2009)** 410.
81. K. Kurita, *Prog. Poly. Sci.*, 26 **(2001)** 1921.
82. T. Honma, T. Senda, Y. Inoue, *Polym. Int.*, 52 **(2003)** 1839.
83. K. M. Rudall, W. Kenchington, *Biol. Rev.*, 49 **(1973)** 597,
84. W. Lotmar, L. E. R. Picken, *Experientia*, 6, **(1950)** 58.
85. M. T. Yen, J. L. Mau, *LWT - Food Sci. Technol.*, 40 **(2007)** 558,
86. K. H. Gardner, J. Blackwell, *Biopolymer*, 14 **(1975)** 1581.
87. D. Carlstrom, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 3 **(1957)** 669.
88. C. Ramarkrishnan, N. Prasad, *Int. J. Protein Res.*, 3 **(1971)** 209.
89. M. Rinaudo, *Prog. Polym. Sci.*, 31 **(2006)** 603.
90. E. F. Franca, R. D. Lins, L. C. G. Freitas, T. P. Straatsma, *J. Chem. Theory Comput.*, 4 **(2008)** 2141.
91. J. Zhang, W. Xia, P. Liu, Q. Cheng, T. Tahirou, W. Gu, B. Li, *Mar. Drugs*, 8 **(2010)** 1962.
92. M. C. Cormick, P. A. Callais, B. H. Hutchinson, *Macromolecules*, 18 **(1985)** 2394.
93. M. Peesan, A. Sirivat, P. Supaphol, R. Rujiravanit, *Carbohydr. Polym.*, 64 **(2006)** 175.
94. C. Qin, H. Li, Q. Xiao, Y. Liu, J. Zhu, Y. Du, *Carbohydr. Polym.*, 63 **(2006)** 367.
95. S. Mao, C. Augsten, K. Mader, T. Kissel, *J. Pharm. Biom. Anal.*, 45 **(2007)** 736.
96. T. Wang, M. Turhan, S. Gunasekaran, *Polym. Int.*, 53, **(2004)** 911.
97. I. A. Sogias, V. V. Khutoryanskiy, A. C. Williams, *Macromol. Chem. Phys.*, 211 **(2010)** 426.
98. S. Lu, X. Song, D. Cao, Y. Chen, K. Yao, *J. Appl. Polym. Sci.*, 91 **(2004)** 3497.
99. W. Yue, P. Yao, Y. Wei, S. Li, F. Lai, X. Liu, *Food Chem.*, 108 **(2008)** 1082.
100. R. H. Chen, H. D. Hwa, *Carbohydr. Polym.*, 29 **(1996)** 353.
101. S. Honary, M. Maleki, M. Karami, *Trop. J. Pharm. Res.*, 8 **(2009)** 53.

102. M. L. Tsaih, R. H. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, 71 **(1999)** 1905.
103. S. Nguyen, F. M. Winnik, M. D. Buschmann, *Carbohydr. Polym.*, 75 **(2009)** 528.
104. M. T. Yen, J. H. Yang, J. L. Mau, *Carbohydr. Polym.*, 75 **(2009)** 15.
105. M. L. Tsaih, R. H. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, 71 **(1999)** 1905.
106. J. Kumirska, M. X. Weinhold, J. C. M. Sauvageau, J. Töming, Z. Kaczynski, P. Stepnowski, *J. Pharm. Biom. Anal.*, 50 **(2009)** 587.
107. M. Jumaa, F. H. Furkert, B. W. Muller, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 53 **(2002)** 115.
108. H. Y. Zhou, X. G. Chen, M. Kong, C. S. Liu, D. S. Cha, J. F. Kennedy, *Carbohydr. Polym.*, 73 **(2008)** 265.
109. K. Kurita, *Polym. Degrad. Stab.*, 59 **(1998)** 117.
110. P. R. Rege, L. H. Block, *Carbohydr. Res.*, 321 **(1999)** 235.
111. E. A. E. Hefian, A. H. Yahaya, M. Misran, Maejo, *Int. J. Sci. Technol.*, 3 **(2009)** 415.
112. M. Rhazi, J. Desbrieres, A. Tolaimate, A. Alagui, P. Vottero, *Polym. Int.*, 49 **(2000)** 337.
113. Q. Yang, L. Shuai, X. Pan, *Biomacromolecules*, 9 **(2008)** 3422, Y. H. Gad, *Radiat. Phys. Chem.*, 77 **(2008)** 1101.
114. E. Guibal, J. Roussy, *React. Funct. Polym.*, 67 **(2007)** 33.
115. R. Laus, R. Geremias, H. L. Vasconcelos, M. C. M. Laranjeira, V. T. Favere, *J. Hazard. Mater.*, 149 **(2007)** 471.
116. N. Balazs, P. Sipos, *Carbohydr. Res.*, 342 **(2007)** 124.
117. W. S. W. Ngah, S. Fatinathan, *J. Environ. Manag.*, 91 **(2010)** 958.
118. A. R. Cestari, E. F. S. Vieira, I. A. Oliveira, R. E. Bruns, *J. Hazard. Mater.*, 143 **(2007)** 8.
119. V. M. Ramos, N. M. Rodriguez, M. F. Diaz, M. S. Rodriguez, A. Heras, E. Agullo, *Carbohydr. Polym.*, 52 **(2003)** 39.
120. S. Schlick, *Macromolecules*, 19 **(1986)** 192.
121. F. Zhao, B. Yu, Z. Yue, T. Wang, X. Wen, Z. Liu, C. Zhao, *J. Hazard. Mater.*, 147 **(2007)** 67.
122. J. R. R. Mendeza, R. M. Zepedab, E. L. Ramosb, P. E. D. Floresa, K. Shirai, *J. Hazard. Mater.*, 162 **(2009)** 503.
123. L. Jin, R. Bai, *Langmuir*, 18 **(2002)** 9765.
124. Y. Vijaya, S. R. Popuri, V. M. Boddu, A. Krishnaiah, *Carbohydr. Polym.*, 72 **(2008)** 261.

125. G. C. Steenkamp, K. Keizer, H. W. J. P. Neomagus, H. M. Krieg, *J. Memb. Sci.*, 197 **(2002)** 147.
126. M. Rhazi, J. desbrieres, A. Tolaimate, M. Rinaudo, P. Vottero, A. Alagui, *Polymer*, 43 **(2002)** 1267.
127. O. A. C. Monteiro, C. Airoidi, *J. Colloid Interface Sci.*, 212 **(1999)** 212.
128. E. Piron, A. Domard, *Int. J. Biol. Macromol.*, 23 **(1998)** 113.
129. A. Synytsya, P. Blafkova, A. Synytsya, J. Copikova, J. Spevacek, M. Uher, *Carbohydr. Polym.*, 72 **(2008)** 21.
130. M. J. Verkaik, H. J. Busscher, D. Jager, A. M. Slomp, F. Abbas, H. C. Mei, *J. Dent.*, 39 (**2011**) 218.
131. H. Kjellgren, M. Gallstedt, G. Engstrom, L. Jarnstrom, *Carbohydr. Polym.*, 65 **(2006)** 453.
132. Shuiping Chen, Guozhong Wu, Hongyan Zeng, *Carbohydr. Polym.*, 60 (2005) 33.
133. S. H. Lim, S. M. Hudson, *Carbohydr. Res.*, 339 **(2004)** 313.
134. M. Kong, X. G. Chen, K. Xing, H. J. Park, *Int. J. Food Microbiol.*, 144 **(2010)** 51.
135. F. Devlieghere, A. Vermeulen, J. Debevere, *Food Microbiol.*, 21 **(2004)** 703.
136. Z. Guo, R. Xing, S. Liu, Z. Zhong, X. Ji, L. Wang, P. Li, *Carbohydr. Polym.*, 71 **(2008)** 694.
137. L. Y. Zheng, J. F. Zhu, *Carbohydr. Polym.*, 54 **(2003)** 527.
138. K. A. Saputra, A. Angela, R. Surya, Y. Gifsan, Priskila, *As. J. Food Ag-Ind.*, 2 **(2009)** 264.
139. Y. S. Han, S. H. Lee, K. H. Choi, I. Park, *J. Phys. Chem. Solids*, 71 **(2010)** 464.
140. F. Shahidi, J. K. V. Arachchi, Y. J. Jeon, *Trends Food Sci. Technol.*, 10 **(1999)** 37.
141. A. G. Chmielewski, W. Migdal, J. Swietoslowski, J. Swietoslowski, U. Jakubaszek, T. Tarnowski, *Rad. Phys. Chem.*, 76 **(2007)** 1840.
142. P. K. Dutta, J. Dutta, V. S. Tripathi *J. Sci. Ind. Res.* 63 **(2004)** 20.
143. N. A. Dzung, V. T. P. Khanh, T. T. Dzung, *Carbohydr. Polym.*, 84 **(2011)** 751.
144. M. Bittelli, M. Flury, G. S. Campbell, E. J. Nichols, *Agric.Forest Meteor.*, 107 (2001) 167.
145. R. Nair, B. H. Reddy, C. K. A. Kumar, K. J. Kumar, *J. Pharm. Sci. Res.*, 1 **(2009)** 1.
146. X. Z. Shu, K. J. Zhu, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 54 **(2002)** 235.

147. X. Z. Shu, K. J. Zhu, W. Song, *Int. J. Pharm.*, 212 **(2001)** 19.
148. C. Aguzzi, P. Capra, C. Bonferoni, P. Cerezo, I. Salcedo, R. Sánchez, C. Caramella, C. Viseras, *Appl. Clay Sci.*, 50 **(2010)** 106.
149. S. T. Lim, G. P. Martin, D. J. Berry, M. B. Brown, *J. Control. Rel.*, 66 **(2000)** 281.
150. C. Y. Yu, X. C. Zhang, F. Z. Zhou, X. Z. Zhang, S. X. Cheng, R. X. Zhuo, *Int. J. Pharm.*, 357 **(2008)** 15.
151. J. A. Ko, H. J. Park, S. J. Hwang, J. B. Park, J. S. Lee, *Int. J. Pharm.*, 249 **(2002)** 165.
152. I. Adekogbe, A. Ghanem, *Biomaterials*, 26 **(2005)** 7241.
153. M. N. Taravel, A. Domard, *Biomaterials* 16 **(1995)** 865.
154. M. N. Taravel, A. Domard, *Biomaterials*, 17 **(1996)** 451.
155. G. I. Howling, P. W. Dettmar, P. A. Goddard, F. C. Hampson, M. Dornish, E. J. Wood, *Biomaterials*, 22 **(2001)** 2959.
156. H. Ueno, T. Mori, T. Fujinaga, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 52 **(2001)** 105.
157. H. Ueno, M. Murakami, M. Okumura, T. Kadosawa, T. Uede, T. Fujinaga, *Biomaterials*, 22 **(2001)** 1667.
158. M. Ishihara, K. Nakanishi, K. Ono, M. Sato, M. Kikuchi, Y. Saito, H. Yura, T. Matsui, H. Hattori, M. Uenoyama, A. Kurita, *Biomaterials*, 23 **(2002)** 833.
159. R. Jayakumar, M. Prabakaran, P. T. S. Kumar, S. V. Nair, H. Tamura, *Biotechnol. Adv.*, 29 **(2011)** 322.
160. T. Kiyozumi, Y. Kanatani, M. Ishihara, D. Saitoh, J. Shimizu, H. Yura, S. Suzuki, Y. Okada, M. Kikuchi, *Burns*, 33 **(2007)** 642.
161. A. D. Sezer, E. Cevher, F. Hatipoglu, Z. Ogurtan, A. L. Bas, J. Akbuga, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 69 **(2008)** 189.
162. B. D. Mather, K. Viswanathan, K. M. Miller, T. E. Long, *Prog. Polym. Sci.*, 31 **(2006)** 487.
163. N. Azizi, F. Aryanasab, L. T. A. Ziyaei, M. R. Saidi, *J. Org. Chem.*, 71 **(2006)** 3634.
164. K. S. Sousa, E. C. Silva Filho, C. Airoidi, *Carbohydr. Res.*, 344 **(2009)** 1716.
165. O. G. Silva, E. C. Silva Filho, M. G. Fonseca, L. N. H. Arakaki, C. Airoidi, *J. Colloid Interface Sci.*, 302 **(2006)** 485.
166. K. V. Kumar, K. Porkodi, F. Rocha, *J. Hazard. Mater.*, 151 **(2008)** 794.
167. S. Oh, M. Y. Kwak, W. S. Shin, *Chem. Eng. J.*, 152 **(2009)** 376.

168. I. L. Agadic, M. K. Mitchell, B. R. Payne, *Environ. Sci. Technol.*, 35 **(2001)** 984.
169. D.W. O'Connell, C. Birkinshaw, T. F. O'Dwyer, *Biores. Technol.*, 99 **(2008)** 6709.
170. A. B. Ishaque, L. Johnson, T. Gerald, D. Boucaud, J. Okoh, P. B. Tchounwou, *Int. J. Environ. Res. Publ. Health*, 3 **(2006)** 118.
171. J. G. Reinhold, *Clin. Chem.*, 21 **(1975)** 476.
172. S. J. S. Flora, M. Mittal, A. Mehta, *Indian J. Med. Res.*, 128 **(2008)** 501.
173. T. Lech, J. K. Sadlik, *Biol. Trace. Elem. Res.*, 118 **(2007)** 10.
- 174.** T. Theophanides, J. Anastassopoulou, *Crit. Rev. Oncol. Haemat.*, 42 **(2002)** 57.
175. M. Kim, *Food Addit. Contam.*, 8 **(2004)** 763.
176. I. E. Agbozu, I. K. E. Ekweozor, K. Opuene, *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 4 **(2007)** 93.
177. S. A. Ray, M. K. Ray, *Al Ameen, J. Med. Sci.*, 2 **(2009)** 57.
178. L. D. White, D. A. C. Slechta, M. E. Gilbert, E. T. Castiglioni, N. H. Zawia, M. Virgolini, A. R. George, S. M. Lasley, Y. C. Qian, M. R. Basha, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 225 **(2007)** 1.
179. H. Needleman, *Annu. Rev. Med.*, 55 **(2004)** 209.
180. H. A. Ruff, M. E. Markowitz, P. E. Bijur, J. F. Rosen, *Environ. Health Perspect.*, 104 **(1996)** 180.
181. J. Bressler, K. A. Kim, T. Chakraborti, G. Goldstein, *Neurochem. Res.*, 24 **(1999)** 595.
182. B. P. Lanphear, K. Dietrich, P. Auinger, C. Cox, *Publ. Health Rep.*, 115 **(2000)** 521.
183. F. K. Manesh, H. C. Gonick, E. W. Weiler, B. Prins, M. A. Weber, R. E. Purdy, *Am. J. Hypertens.*, 6 **(1993)** 723.
184. M. D. Poprawa, K. K. Sawicka, *Environ. Res.*, 96 **(2004)** 72.
185. R. P. Sharma, J. C. Street, *J. Am. Vet. Med. Assoc.*, 177 **(1980)** 149.
186. I. Lancranjan, H. I. Popescu, O. G. A Vanescu, I. Klepsch, M. Serbanescu, *Arch. Environ. Health*, 30 **(1975)** 396.
187. M. J. J. Ronis, T. M. Bedger, S. J. Shema, *J. Toxicol. Environ. Health*, 54 **(1998)** 101.
188. H. L. Needleman, D. Bellinger, *Annu. Rev. Publ. Health*, 12 **(1991)** 111.
189. Committee on Environmental Health, American Academy of Pediatrics, *Pediatrics*, 92 **(1993)** 176.
190. H. L. Needleman, M. A. Schell, D. Bellinger, A. Leviton, E. N. Allred, *N. Engl. J. Med.*, 322 **(1990)** 83.

191. S. Hideaki, A. Yasutake, T. Hirashima, Y. Takamure, T. Kitano, M. P. Waalkes, *Toxicol. Vitro*, 22 **(2008)** 338.
192. J. P. Buchet, R. Lauwerys, A. Vandewoerde, J. M. Pycke, *Food Chem. Toxicol.*, 21 **(1983)** 19.
193. A. S. Yousif, A. A. Ahmed, *Afr. J. Environ. Sci. Technol.*, 3 **(2009)** 078.
194. J.C.Y. Ng, W.H. Cheung, G. McKay, *J. Colloid Interface Sci.*, 255 **(2002)** 64.
195. N.A. Negm H.E. Ali, *Eng. Life Sci.*, 10 **(2010)** 218.
196. K. Kaikake, K. Hoaki, H. Sunada, R.P. Dhakal, Y. Baba, *Biores. Technol.*, 98 **(2007)** 2787.
197. J.C.Y. Ng, W.H. Cheung, G. McKay, *Chemosphere*, 52 **(2003)** 1021.
198. C. Gerente, P.C. Mesnil, Y. Andres, J.F. Thibault, P.L. Cloirec, *React. Funct. Polym.*, 46 **(2000)** 135.
199. H. Mimura, H. Ohta, K. Akiba, Y. Onodera, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 247 **(2001)** 33.
200. P. Miretzky A. Fernandez Cirelli, *J. Hazard. Mater.*, 167 **(2009)** 10.
201. M. Khotimchenko, V. Kovalve, Y. Khotimchenko, *J. Hazard. Mater.*, 149 **(2007)** 693.
202. Gregorio Crini, *Prog. Polym. Sci.* 30 (2005) 38.
203. A.R. Cestari, E.F.S. Vieira, I.A. Oliveira, R.E. Bruns, *J. Hazard. Mater.*, 143 **(2007)** 8.
204. W.S. Wan Ngah, A. Kamari, S. Fatinathan, P. W. Ng, *Adsorption*, 12 **(2006)** 249.
205. V.A. Vasnev, A.I. Tarasov, G.D. Markova, S.V. Vinogradova, O.G. Garkusha, *Carbohydr. Polym.*, 64 **(2006)** 184.
206. A. Kamari, W. Saime, W. Ngah, L.K. Liew, *J. Environ. Sci.*, 21 **(2009)** 296.
207. E.C. Silva Filho, J.C.P. Melo, C. Airoidi, *Carbohydr. Res.*, 341 **(2006)** 2842.
208. S. Akgun, G. Ekici, N. Mutlu, N. Beşirli, B. Hazer, *J. Polym. Res.*, 14 **(2007)** 215.
209. K. Inoue, K. Yoshizuka, K. Ohto, *Anal. Chim. Acta*, 388 **(1999)** 209.
210. K. Esumi, N. Takei, T. Yoshimura, *Colloids Surf. B*, 32 **(2003)** 117.
211. E.A. Elizalde-Pen, N. Flores-Ramirez, G. Luna-Barcenas, S.R. Vasquez-Garcia, G. Arambula-Villa, B. Garcia-Gaitan, J.G. Rutiaga-Quinones, J. Gonzalez-Hernandez, *Eur. Polym. J.*, 43 **(2007)** 3963.
212. C. Jeon, W.H. Holl, *Water Res.*, 37 **(2003)** 4770.
213. N.A. Kabbashi, A.H. Nour, S.A. Muyibi, I.Y. Qudsieh, *Int. J. Chem. Technol.*, 1 **(2009)** 44.

214. A. Sugunan, J.T. Dutta, J.G. Hilborn, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 6 **(2005)** 335.
215. N.A. Negm, H.E. Ali, *Eng. Life Sci.*, 10 **(2010)** 218.
216. S. Sun, L. Wang, A. Wang, *J. Hazard. Mater.*, B136 **(2006)** 930.
217. N.M. Abd-El-Moniem, M.R. El-Sourougy, D.A.F. Shaaban, *Pigm. Resin Technol.*, 34 **(2005)** 332–339.
218. B. D. Mather, K. Viswanathan, K. M. Miller, T. E. Long, *Prog. Polym. Sci.*, 31 **(2006)** 487.
219. N. Azizi, F. Aryanasab, L.T.A. Ziyaei, M.R. Saidi, *J. Org. Chem.*, 71 **(2006)** 3634.
220. K.S. Sousa, E.C. Silva Filho, C. Airoidi, *Carbohydr. Res.*, 344 **(2009)** 1716.
221. O.G. Silva, E.C. Silva Filho, M.G. Fonseca, L.N.H. Arakaki, C. Airoidi, *J. Colloid Interface Sci.*, 302 **(2006)** 485.
222. K. Vasanth Kumar, K. Porkodi, F. Rocha, *J. Hazard. Mater.*, 151 **(2008)** 794.
223. S. Oh, M.Y. Kwak, W.S. Shin, *Chem. Eng. J.*, 152 **(2009)** 376.
224. S. Badshah, C. Airoidi, *Chem. Eng. J.*, 166 **(2011)** 420.
225. S. J. Allen, G. McKay, J. F. Porter, *J. Colloid Interface Sci.*, 280 **(2004)** 322.
226. K. Y. Foo, B. H. Hameed, *Chem. Eng. J.*, 156 **(2010)** 2.
227. Y. Liu, Y. J. Liu, *Sep. Purif. Technol.*, 61 **(2008)** 229.
228. S. Chowdhury, R. Misra, P. Kushwaha, P. Das, *Biorem. J.*, 15 **(2011)** 77.
229. B. Boulinguez, P. L. Cloirec, D. Wolbert, *Langmuir*, 24 **(2008)** 6420.
230. A. Zhu, Y. Pan, T. Liao, F. Zhao, T. Chen, *J. Biomed. Mater. Res.*, 85B **(2008)** 489.
231. R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrel, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Wiley, London, **1991**.
232. G. R. Castro, I. L. Alcântara, P. S. Roldan, D. F. Bozano, P. M. Padilha, A. O. Florentino, J. C. Rocha, *Mater. Res.*, 7 **(2004)** 329.
233. J. Coates, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons Chichester, **2000**.
234. H. D. Yin, J. Zhai, Y. Y. Sun, D. Q. Wang, *Polyhedron*, 27 **(2008)** 663.
235. H. Khan, A. Badshah, G. Murtaz, M. Said, Z. Rehman, C. Neuhausen, M. Todorova, B. J. J. Claude, I. S. Butler, *Eur. J. Med. Chem.* 46 **(2011)** 4071.
236. D. Ono, J. Bragdon, D. A. Jaeger, *Colloids Surf. A*, 308 **(2007)** 141.
237. M. O. Machado, E. C. N. Lopes, K. S. Sousa, C. Airoidi, *Carbohydr. Polym.*, 77 **(2009)**, 760.

238. D. Britto, S. P. Campana. Filho, *Polym. Degr. Stab.*, 84 **(2004)** 353.
239. G. S. Silva, P. C. Oliveira, D. S. Giordani, H. F. Castro, *J. Braz. Chem. Soc.*, 22 **(2011)** 1407.
240. J. M. Nieto, C. P. Covas, G. Padron, *Thermochim. Acta*, 176 **(1991)** 63.
241. 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.

APÊNDICE A

Linearização das isotermas de sorção empregando-se os modelos linear

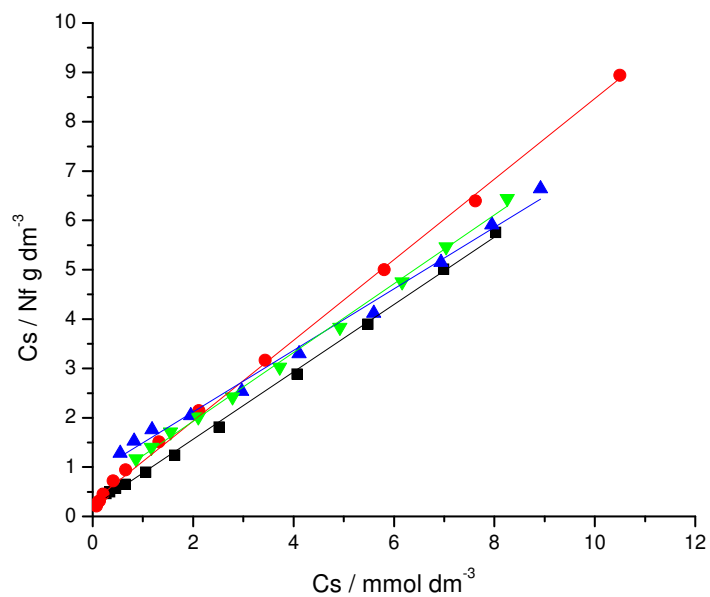


Figura A1. Linearização das isothermas de sorção de Cu^{2+} (■), Pb^{2+} (●), Cd^{2+} (▲) e Ni^{2+} (▼) com quitosana Q a 298 ± 1 K.

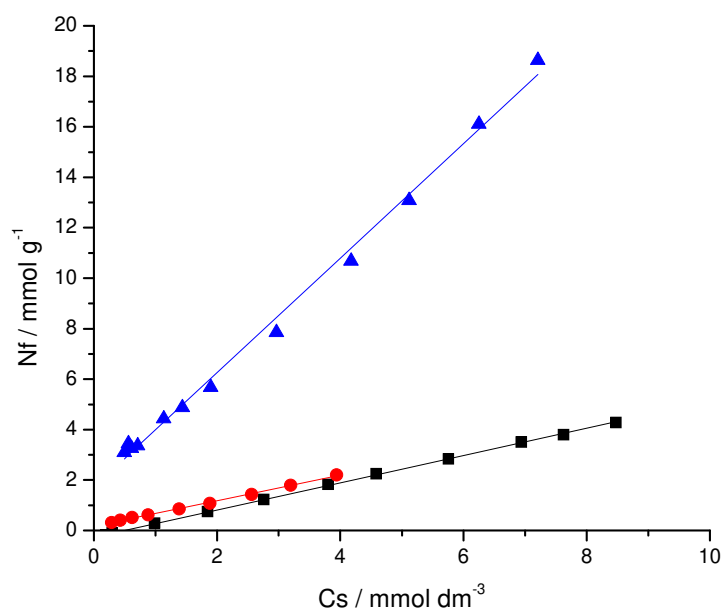


Figura A2. Linearização das isothermas de sorção de Cu^{2+} (■), Pb^{2+} (●) e Ni^{2+} (▲) com quitosana QEA a 298 ± 1 K.

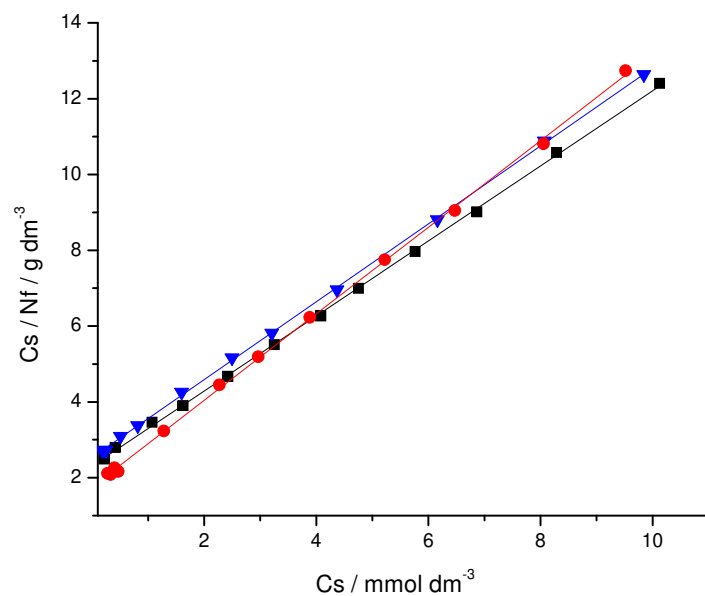


Figura A3. Linearização das isothermas de sorção de Cu^{2+} (■) Pb^{2+} (●) e Cd^{2+} (▲) com quitosana QDET a 298 ± 1 K.

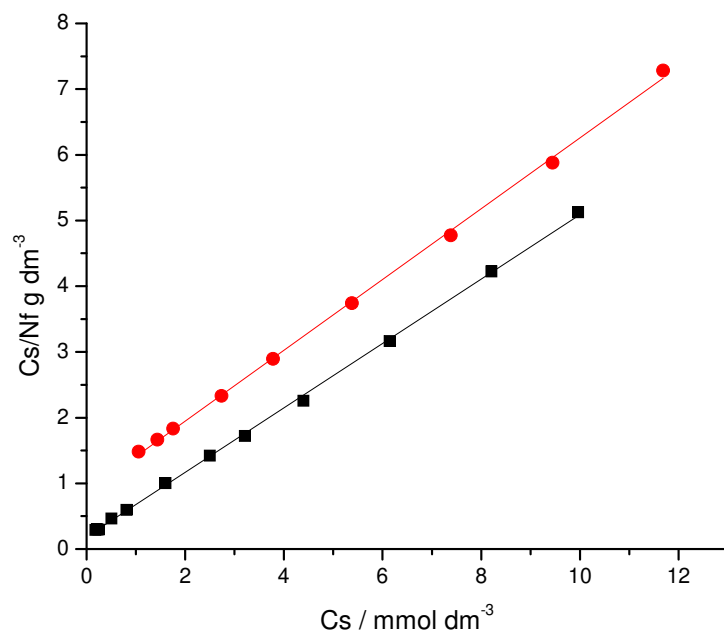


Figura A4. Linearização das isothermas de sorção de Pb^{2+} com QTT (■) e QAP (●) a 298 ± 1 K.

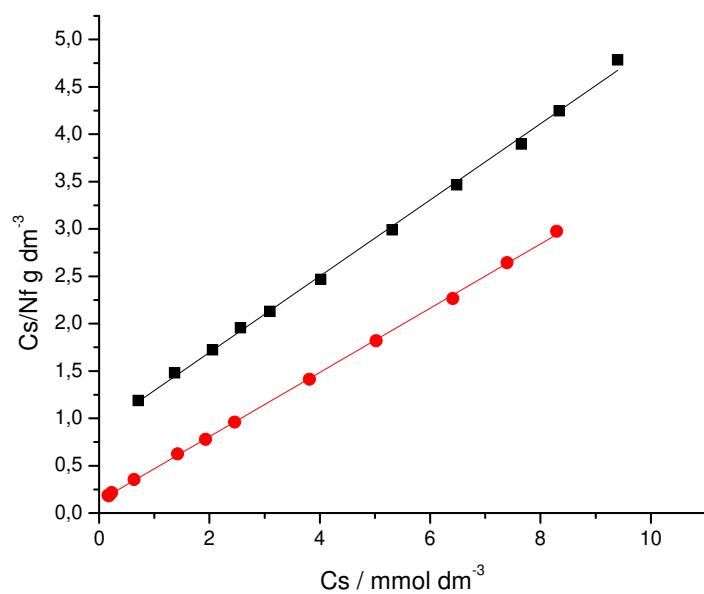


Figura A5. Linearização das isothermas de sorção de Cd^{2+} (■) e Cu^{2+} (●) com QAP a $298 \pm 1 \text{ K}$.

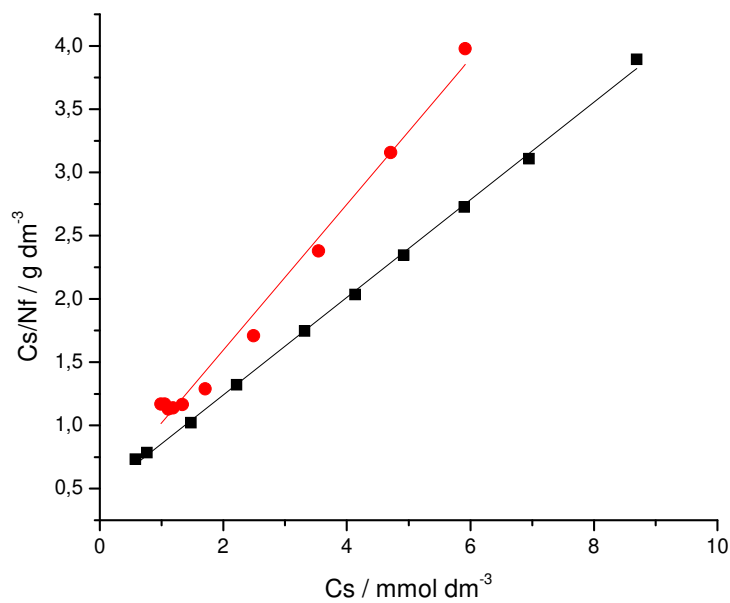


Figura A6. Linearização das isothermas de sorção de Cu^{2+} (■) e Pb^{2+} (●) com QAN a $298 \pm 1 \text{ K}$.

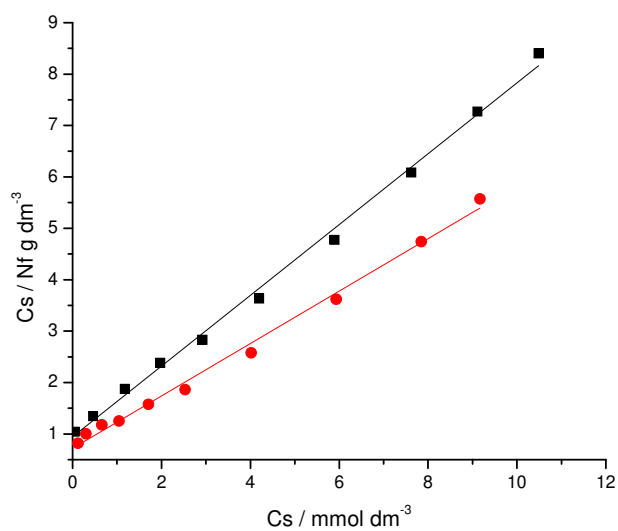


Figura A7. Linearização das isothermas de sorção de Cu^{2+} (■) e Cd^{2+} (●) com QCA a 298 ± 1 K.

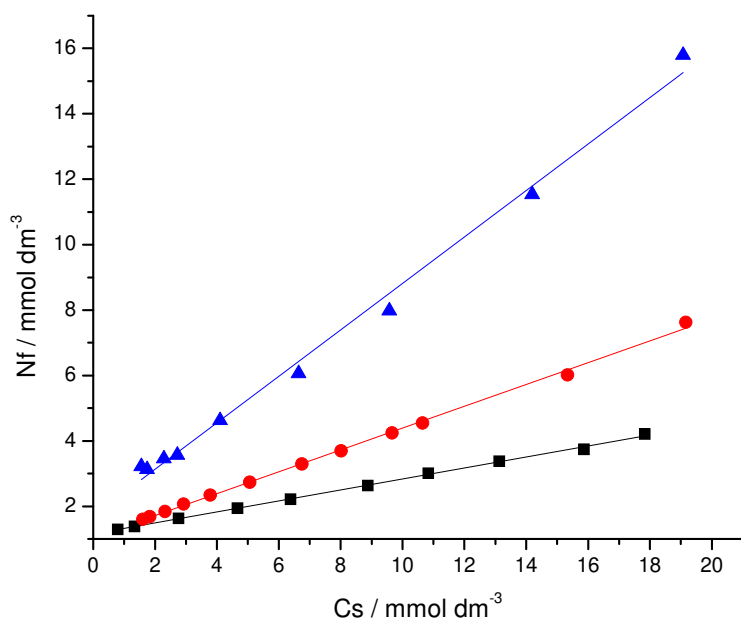


Figura A8. Linearização das isothermas de sorção de Cu^{2+} (■), Pb^{2+} (●) e Cd^{2+} (▲) com QCAN, a 298 ± 1 K.

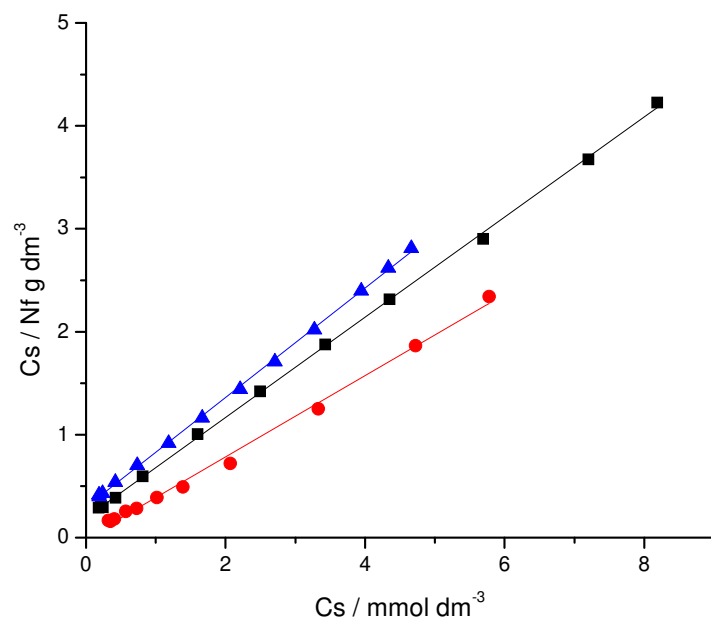


Figura A9. Linearização das isotermas de sorção de Cu^{2+} (■), Pb^{2+} (●) e Cd^{2+} (▲) com QEDL a 298 ± 1 K.

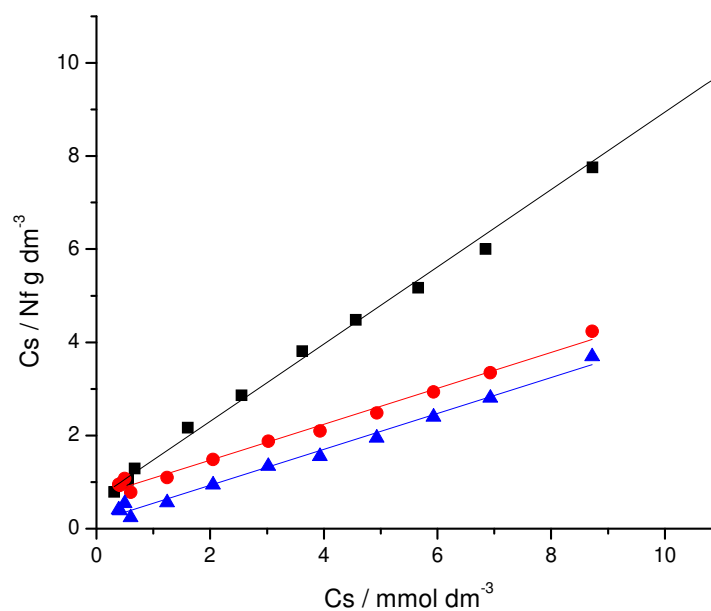


Figura A10. Linearização das isotermas de sorção de Cu^{2+} (■), Pb^{2+} (●) e Cd^{2+} (▲) com QCAD a 298 ± 1 K.

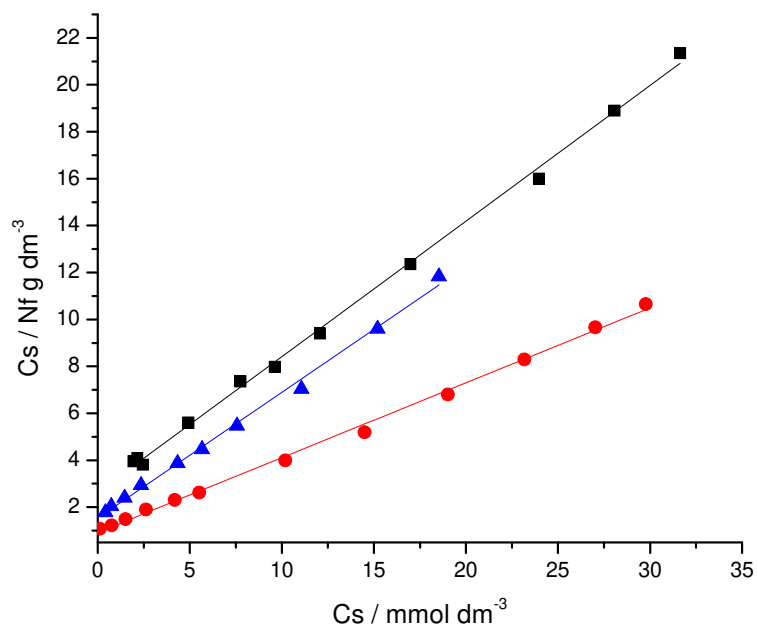


Figura A11. Linearização das isotermas de sorção de Pb^{2+} com QAT (■), QCA (▲) e Cu^{2+} (●) com QTT a 298 ± 1 K.

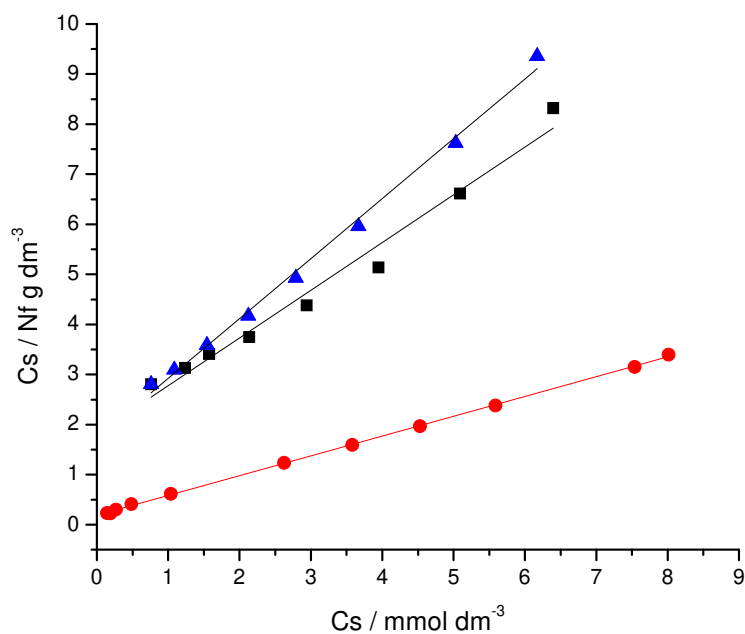


Figura A12. Linearização das isotermas de sorção de Cd^{2+} com QAN (■), QAT (●) e Cu^{2+} (▲) com QAT a 298 ± 1 K.

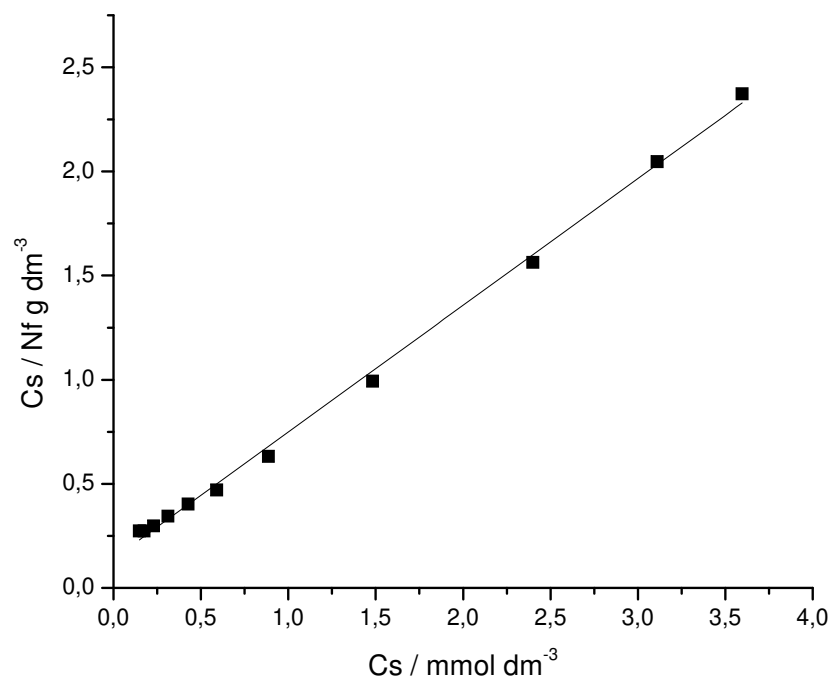


Figura A13. Linearização das isothermas de sorção de Ni^{2+} (■) com Quitosana QTT a 298 ± 1 K.

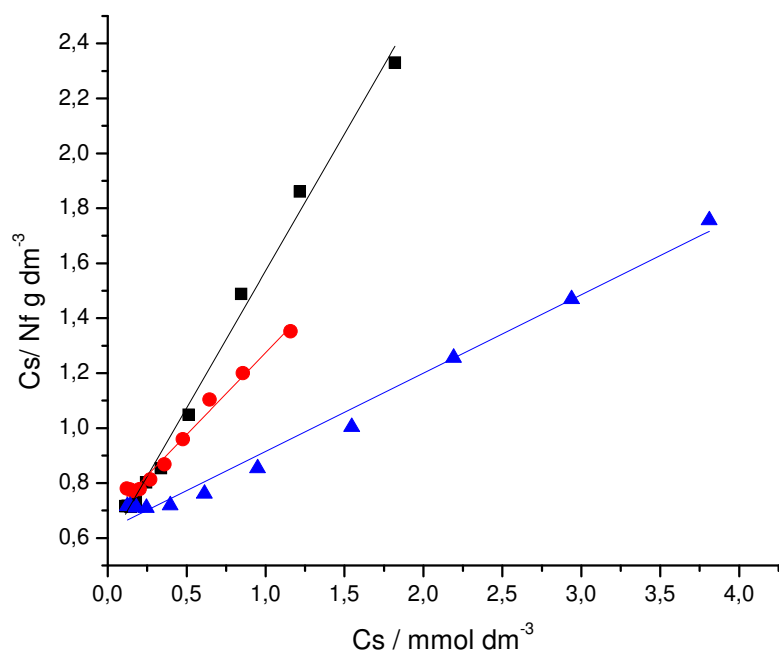


Figura A14. Linearização das isothermas de Langmuir tipo II para sorção de Cu^{2+} (■), Ni^{2+} (●) e Cd^{2+} (▲) com Q a 298 ± 1 K.

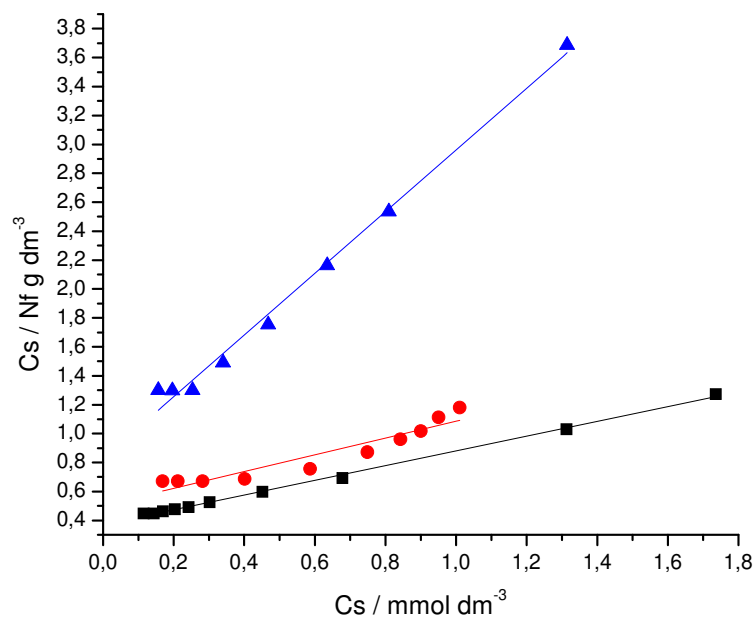


Figura A15. Linearização das isothermas de Langmuir tipo II para sorção de Cu^{2+} (■), Pb^{2+} (●) e Cd^{2+} (▲) com QAN a $298 \pm 1 \text{ K}$.

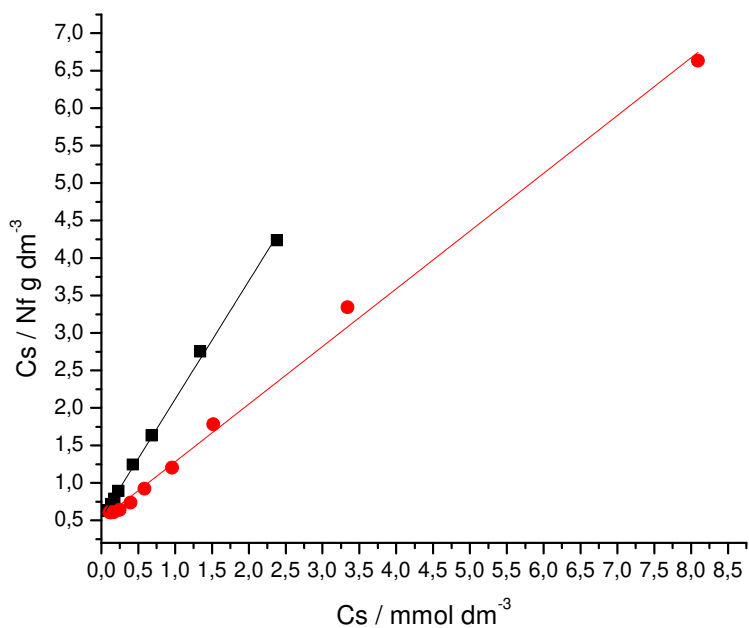


Figura A16. Linearização das isothermas de Langmuir tipo II para sorção de Pb^{2+} (■) e Cd^{2+} (●) com QCA a $298 \pm 1 \text{ K}$.

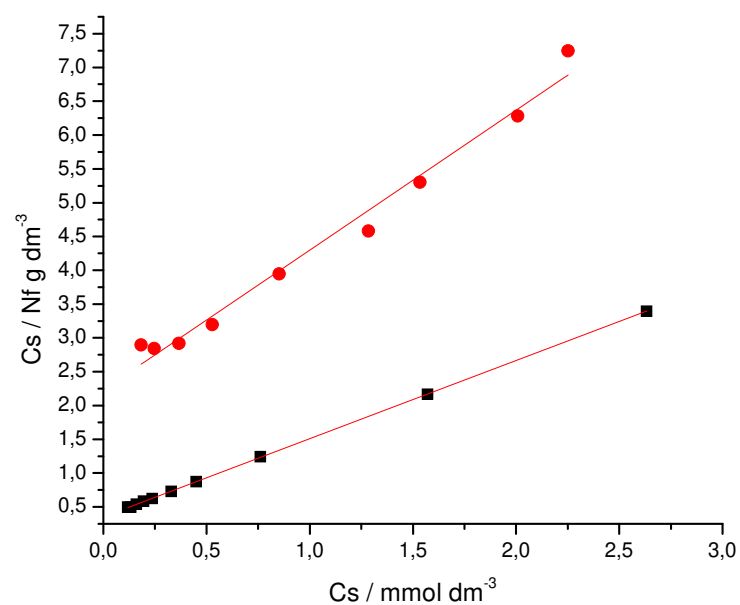


Figura A17. Linearização das isotermas de Langmuir tipo II para sorção de Cu^{2+} (■) e Cd^{2+} (●) com QCAN a 298 ± 1 K.

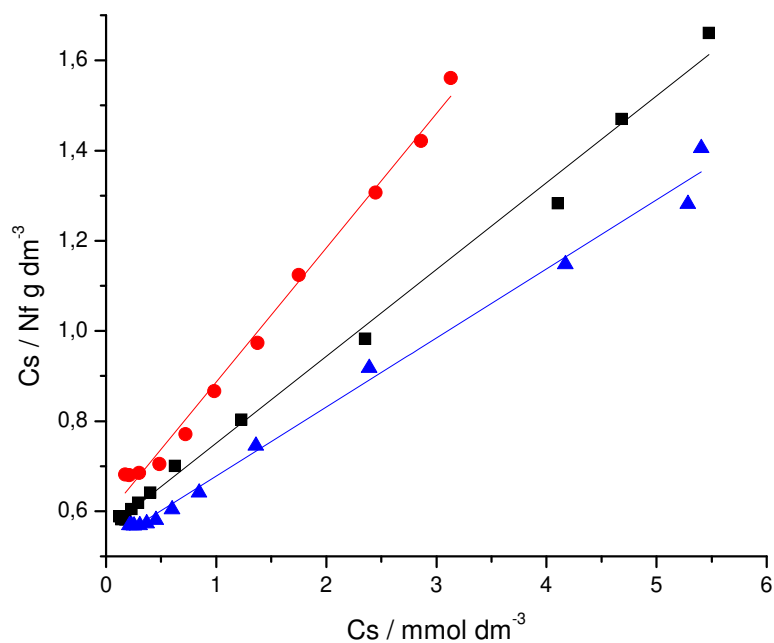


Figura A18. Linearização das isotermas de Langmuir tipo II para sorção de Cu^{2+} (■), Pb^{2+} (●) e Cd^{2+} (▲) com QEDL a 298 ± 1 K.

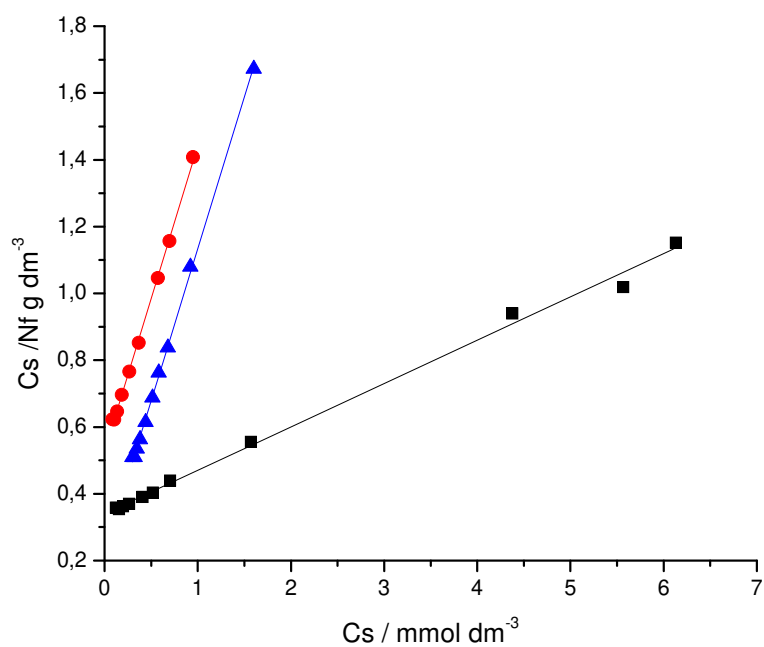


Figura A19. Linearização das isothermas de Langmuir tipo II para sorção de Cu^{2+} (■), Pb^{2+} (●) e Cd^{2+} (▲) com QAP a 298 ± 1 K.

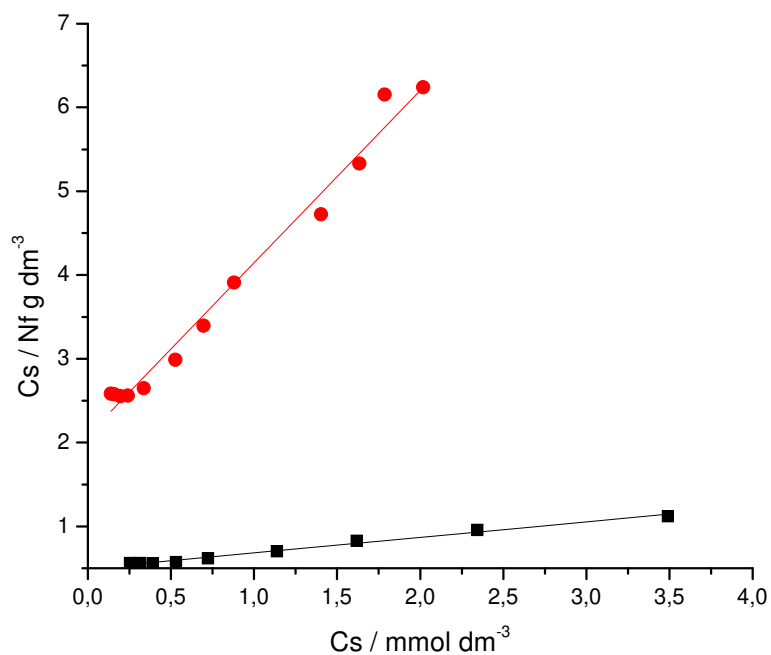


Figura A20. Linearização das isothermas de Langmuir tipo II para sorção de Pb^{2+} (■) e Cd^{2+} (●) com QEDA a 298 ± 1 K.

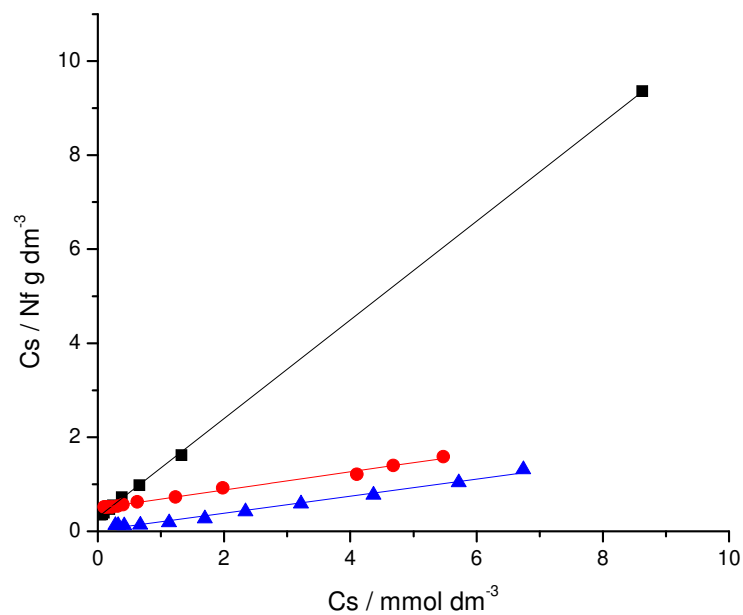


Figura A21. Linearização das isotermas de Langmuir tipo II para sorção de Cu^{2+} (■), Pb^{2+} (●) e Ni^{2+} (▲) com QTT a 298 ± 1 K.

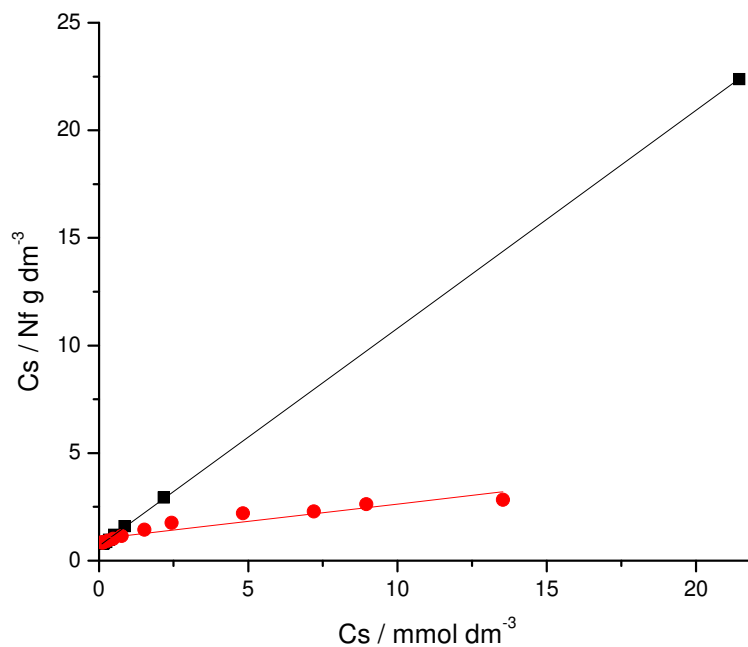


Figura A22. Linearização das isotermas de Langmuir tipo II para sorção de Cu^{2+} (■) com QCA e Pb^{2+} (●) com Q a 298 ± 1 K.

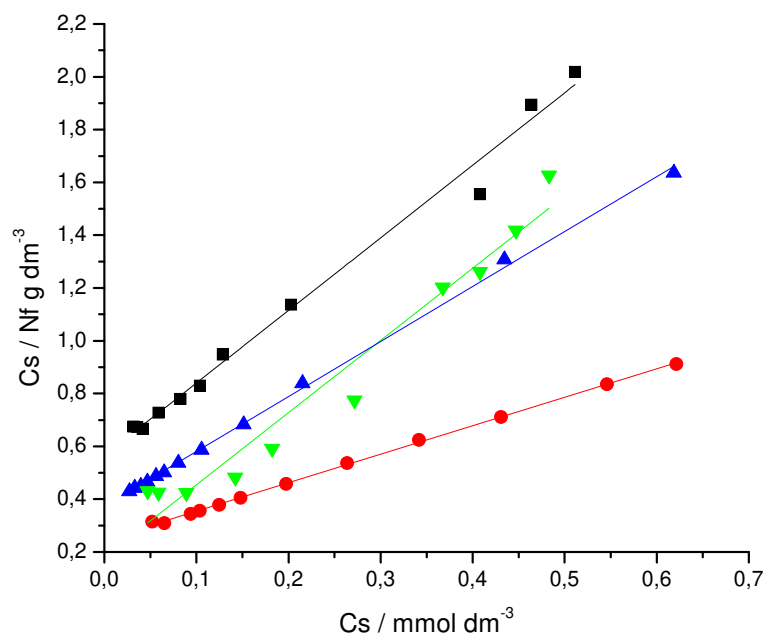


Figura A23. Linearização das isotermas de Langmuir tipo II para sorção de chumbo com QAT (■), QCAN (●), cobre com QDET (▲) e QEDA (▼) com QTT a 298 ± 1 K.

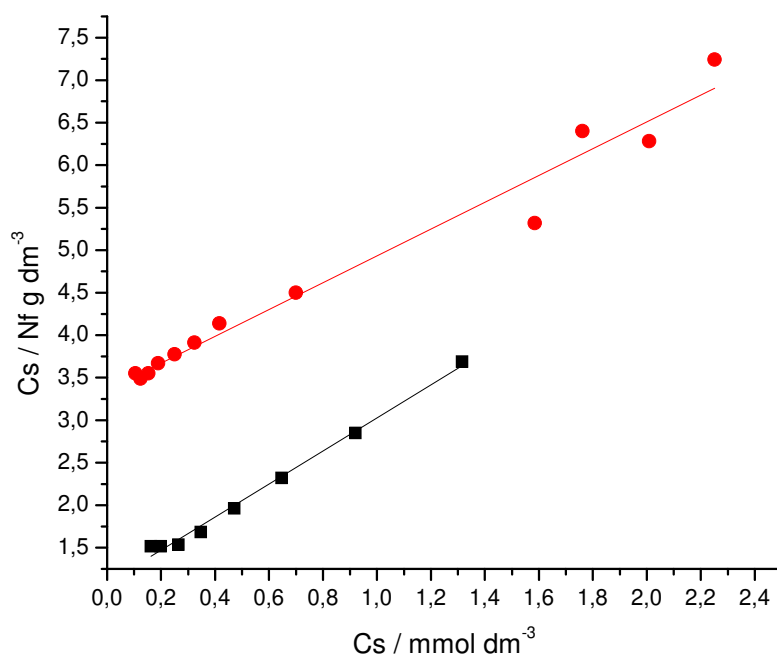


Figura A24. Linearização das isotermas de Langmuir tipo II para sorção de cádmio com QAT (■) e com QDET (●), a 298 ± 1 K.

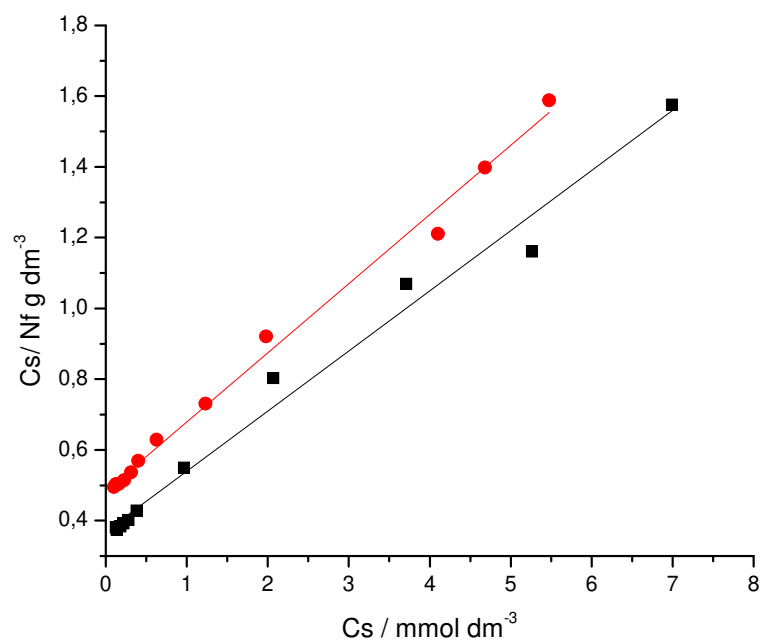


Figura A25. Linearização das isotermas de Langmuir tipo II para sorção de cobre com QAT (■) e chumbo com QDET (●), a 298 ± 1 K.

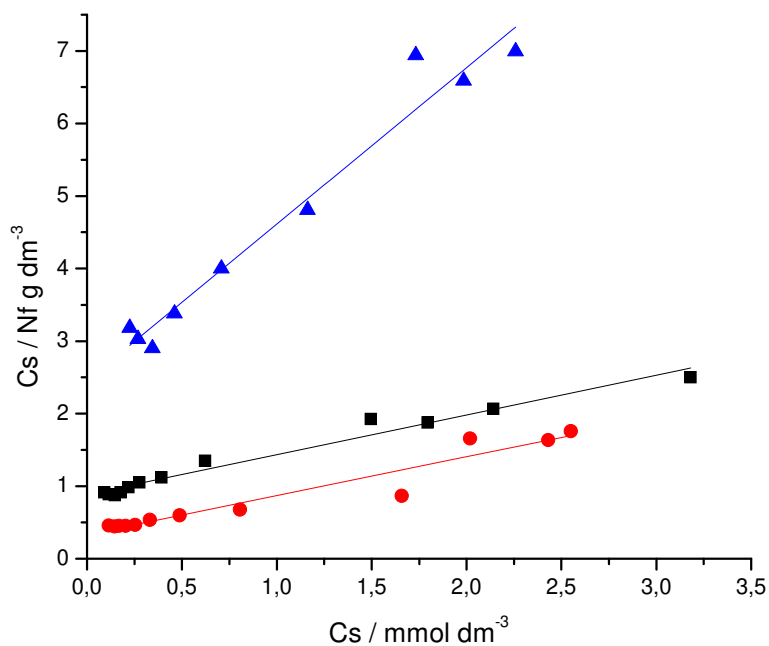


Figura A26. Linearização das isotermas de Langmuir tipo II para sorção de Cu^{2+} (■), Pb^{2+} (●) e Cd^{2+} (▲) com QCAD a 298 ± 1 K.

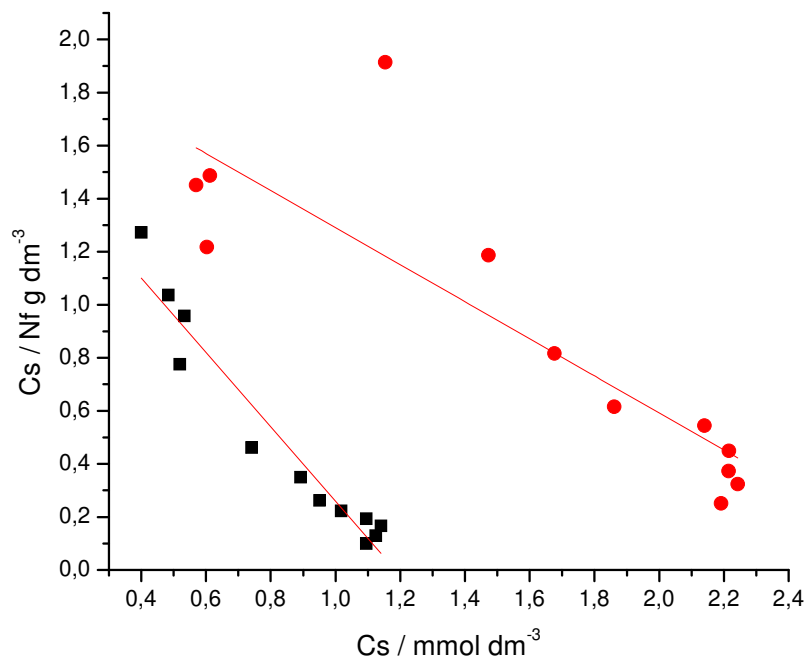


Figura A27. Linearização das isothermas de Langmuir tipo III para sorção de Cu^{2+} (■) e Pb^{2+} (●) com QCAD a $298 \pm 1 \text{ K}$.

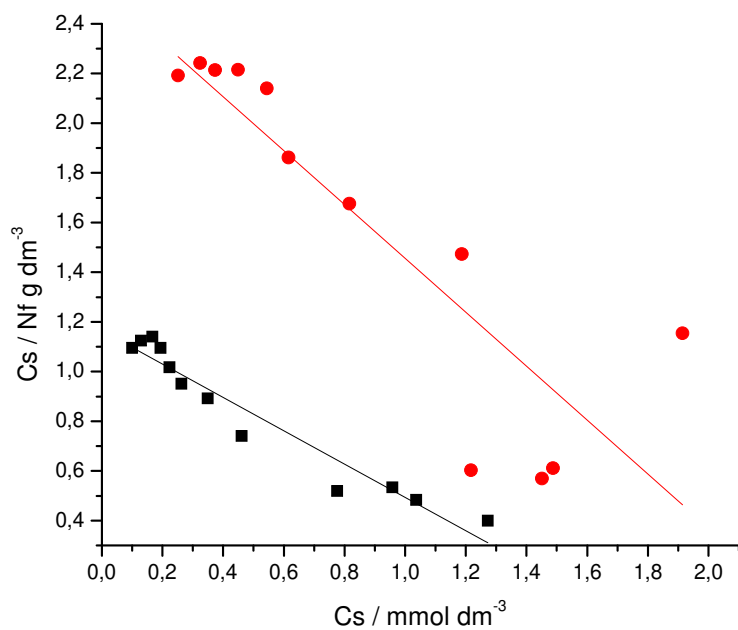


Figura A28. Linearização das isothermas de Langmuir tipo IV para sorção de Cu^{2+} (■) e Pb^{2+} (●) com QCAD a $298 \pm 1 \text{ K}$.

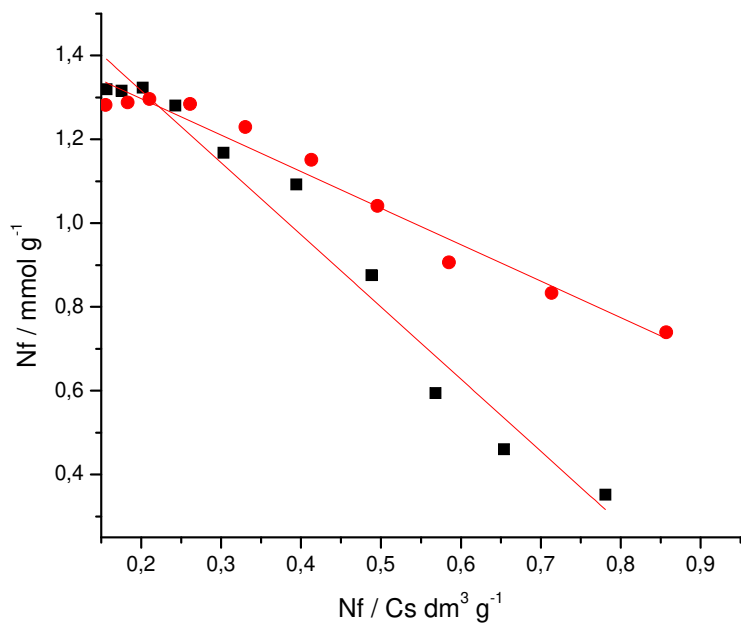


Figura A29. Linearização das isothermas de Langmuir tipo III para sorção de Cd^{2+} (■) e Ni^{2+} (●) com Q a $298 \pm 1 \text{ K}$.

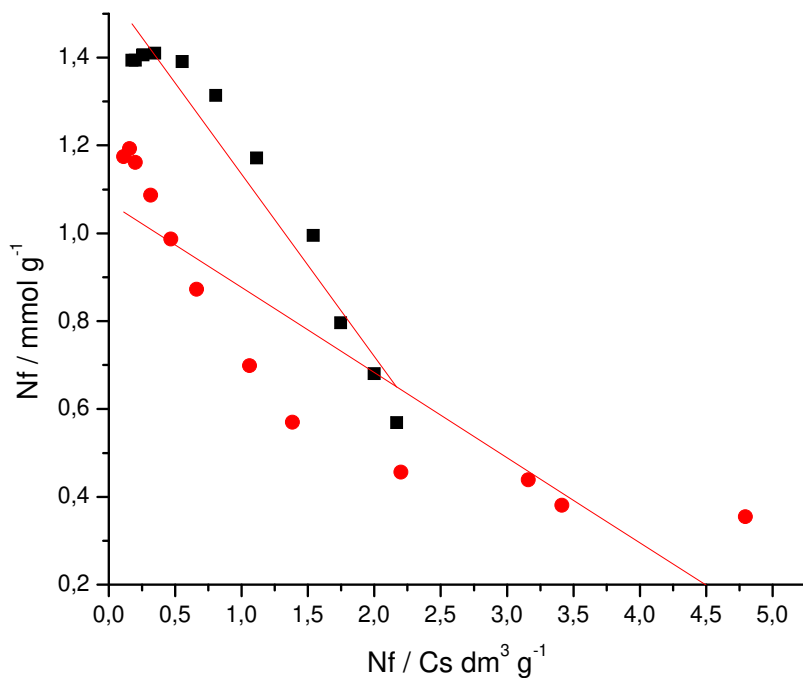


Figura A30. Linearização das isothermas de Langmuir tipo III para sorção de Cu^{2+} (■) e Pb^{2+} (●) com Q a $298 \pm 1 \text{ K}$.

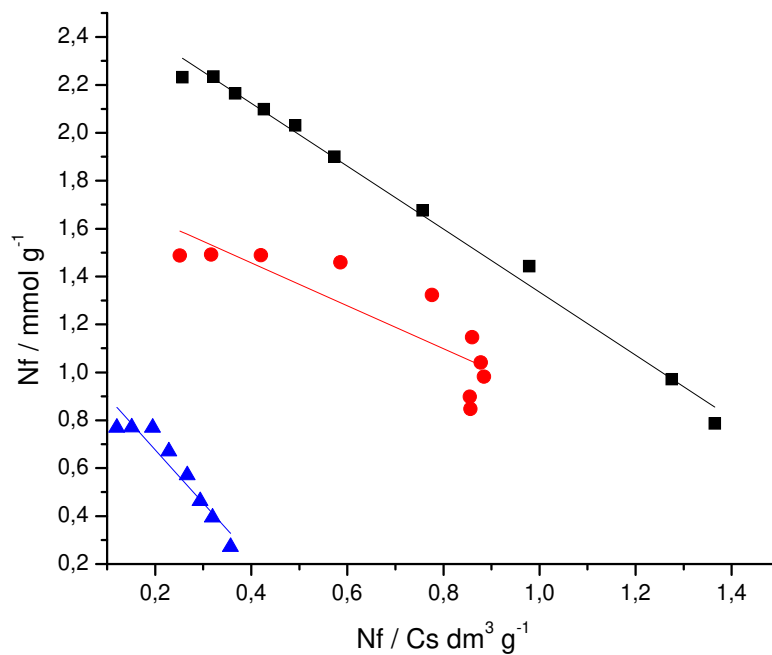


Figura A31. Linearização das isotermas de Langmuir tipo III para sorção de Cu^{2+} (■), Pb^{2+} (●) e Cd^{2+} (▲) com QAN a 298 ± 1 K.

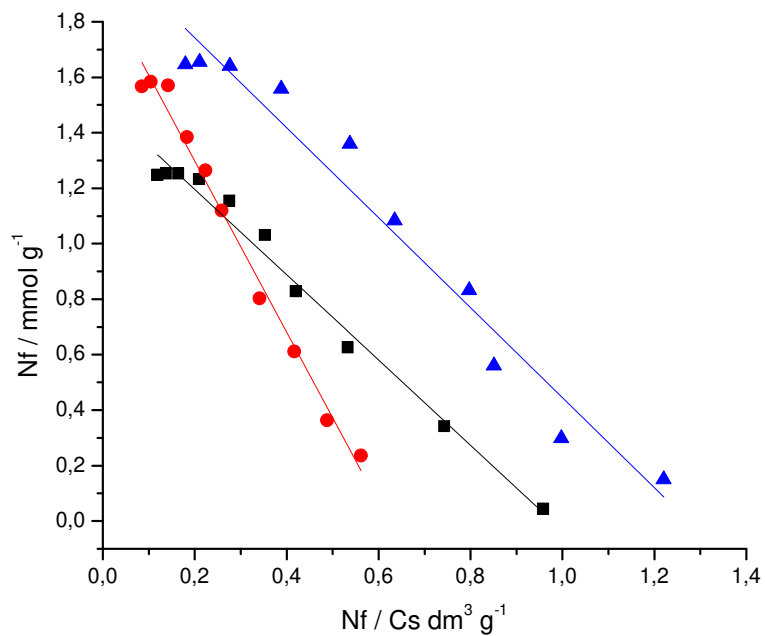


Figura A32. Linearização das isotermas de Langmuir tipo III para sorção de Cu^{2+} (■), Pb^{2+} (●) e Cd^{2+} (▲) com QCA a 298 ± 1 K.

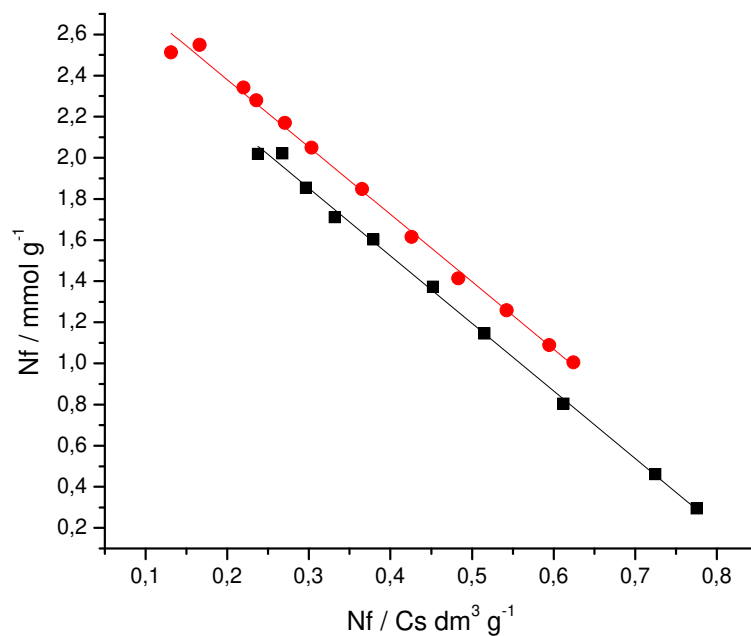


Figura A33. Linearização das isothermas de Langmuir tipo III para sorção de Cu^{2+} (■) e Pb^{2+} (●) com QCAN a $298 \pm 1 \text{ K}$.

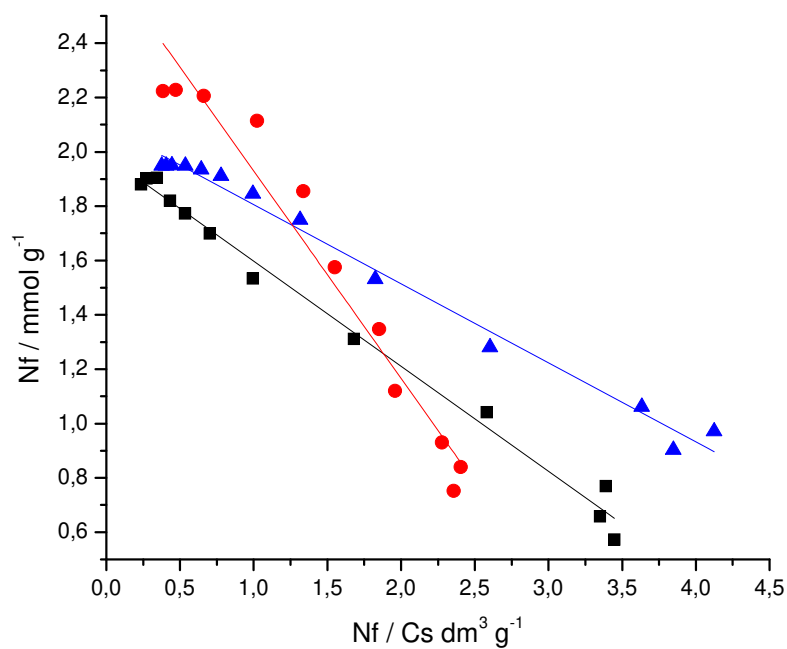


Figura A34. Linearização das isothermas de Langmuir tipo III para sorção de Cu^{2+} (■) e Pb^{2+} (●) Cd^{2+} (▲) com QEDL a $298 \pm 1 \text{ K}$.

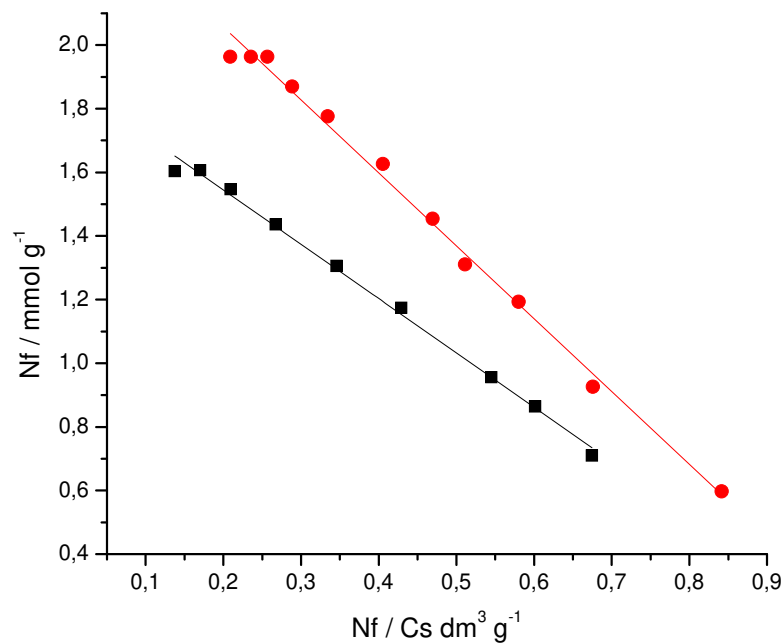


Figura A35. Linearização das isotermas de Langmuir tipo III para sorção de Pb^{2+} (■) e Cd^{2+} (●) com QAP a $298 \pm 1 \text{ K}$.

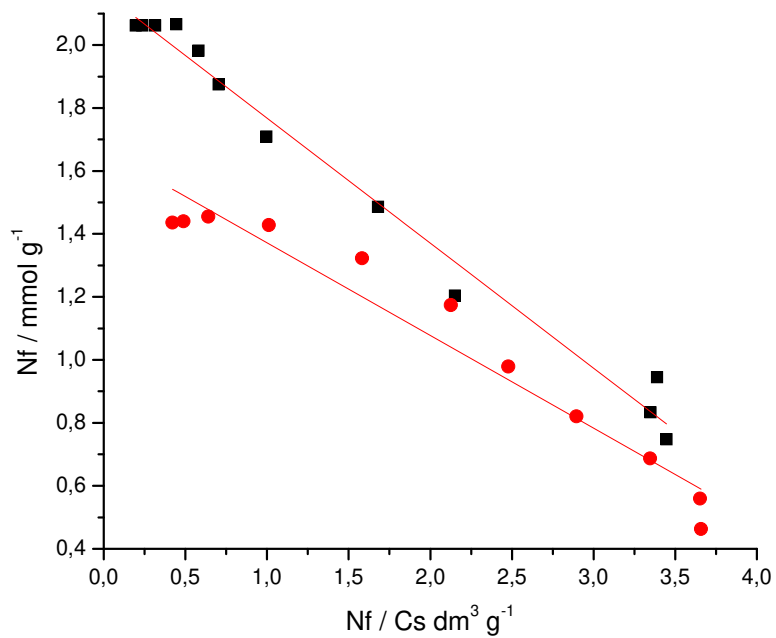


Figura A36. Linearização das isotermas de Langmuir tipo III para sorção de Pb^{2+} (■) e Ni^{2+} (●) com QTT a $298 \pm 1 \text{ K}$.

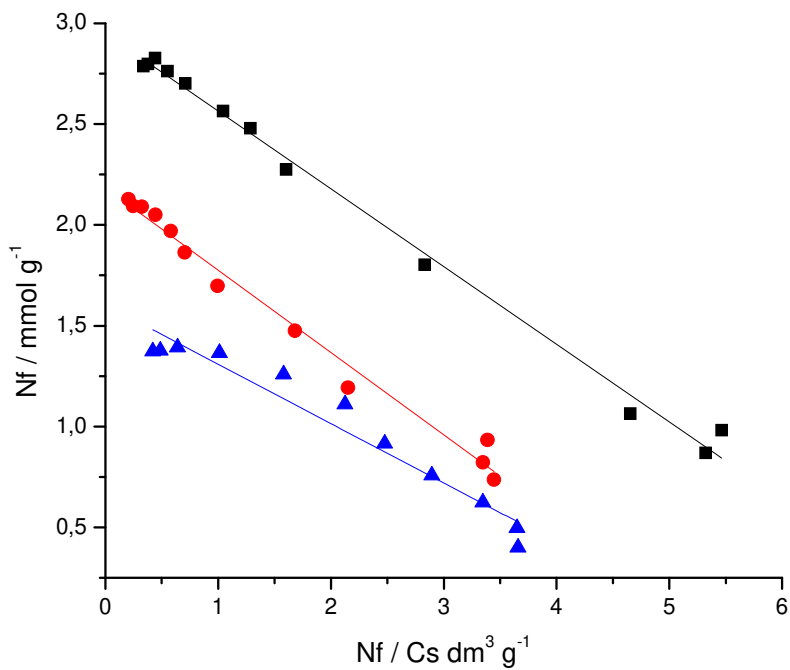


Figura A37. Linearização das isothermas de Langmuir tipo III para sorção de Cu^{2+} (■) com QAP Pb^{2+} (●) QDET e Ni^{2+} (▲) com QTT a $298 \pm 1 \text{ K}$.

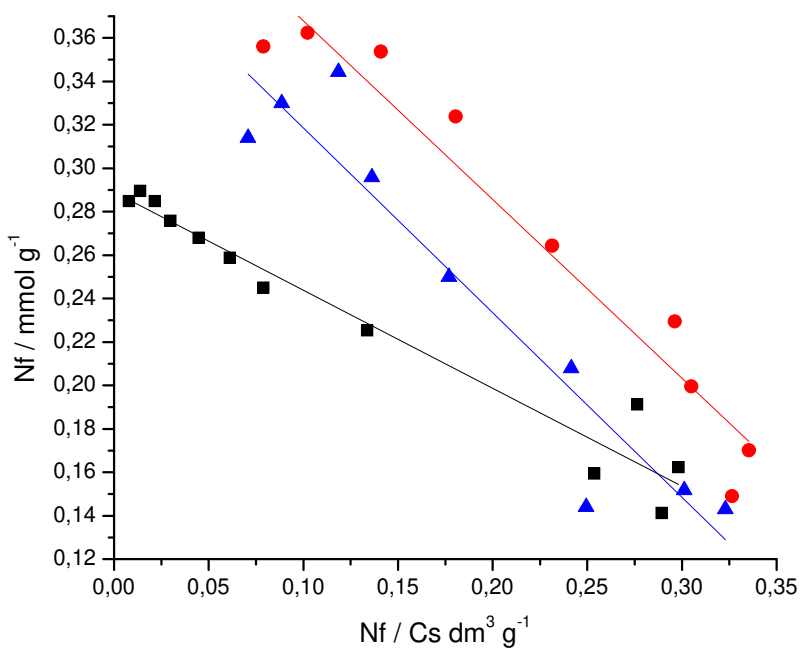


Figura A38. Linearização das isothermas de Langmuir tipo III para sorção de cádmio com QDET (■), QCAN (●) e QCAD (▲), a $298 \pm 1 \text{ K}$.

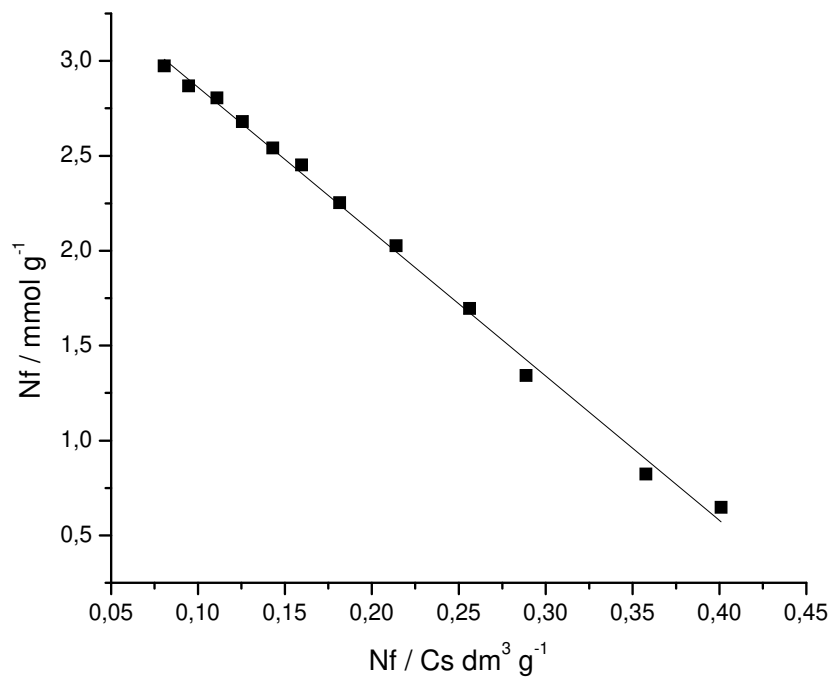


Figura A39. Linearização das isothermas de Langmuir tipo III para sorção de cobre com QDET a $298 \pm 1 \text{ K}$.

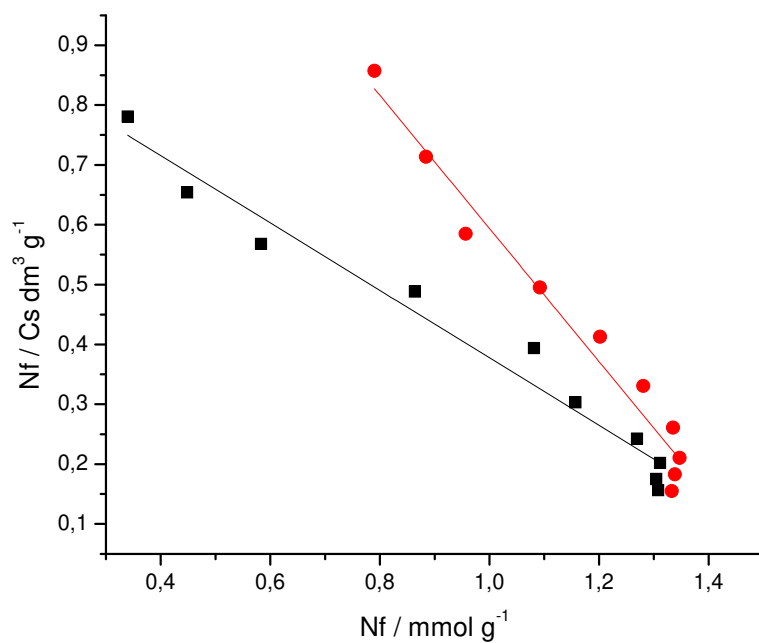


Figura A40. Linearização das isothermas de Langmuir tipo IV para sorção de Cd^{2+} (■) e Ni^{2+} (●) com Q a $298 \pm 1 \text{ K}$.

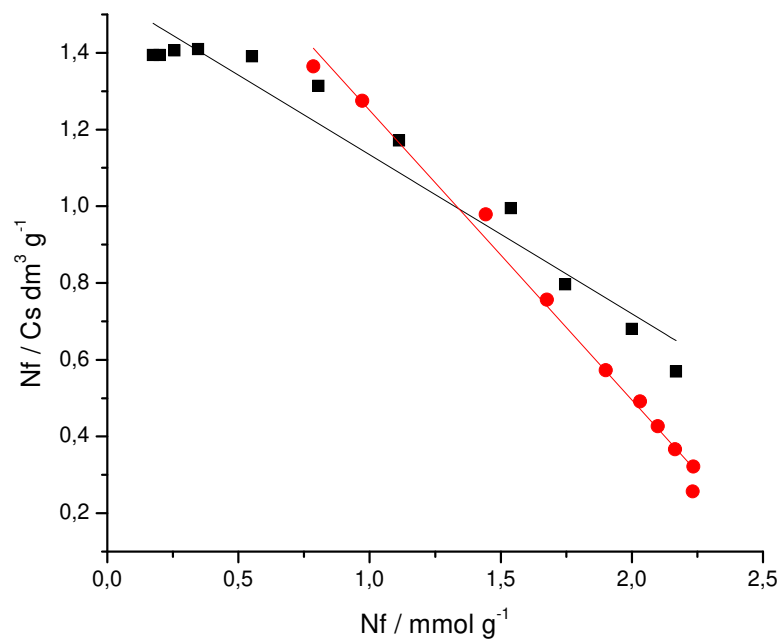


Figura A41. Linearização das isothermas de Langmuir tipo IV para sorção de cobre com Q (■) e QAN (●) a $298 \pm 1 \text{ K}$.

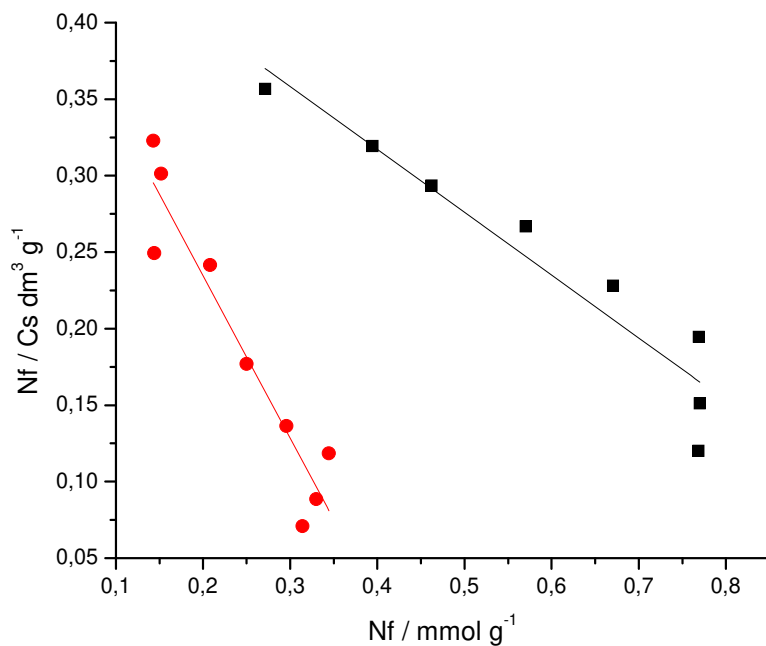


Figura A42. Linearização das isothermas de Langmuir tipo IV para sorção de cádmio com QAN (■) e QCAD (●) a $298 \pm 1 \text{ K}$.

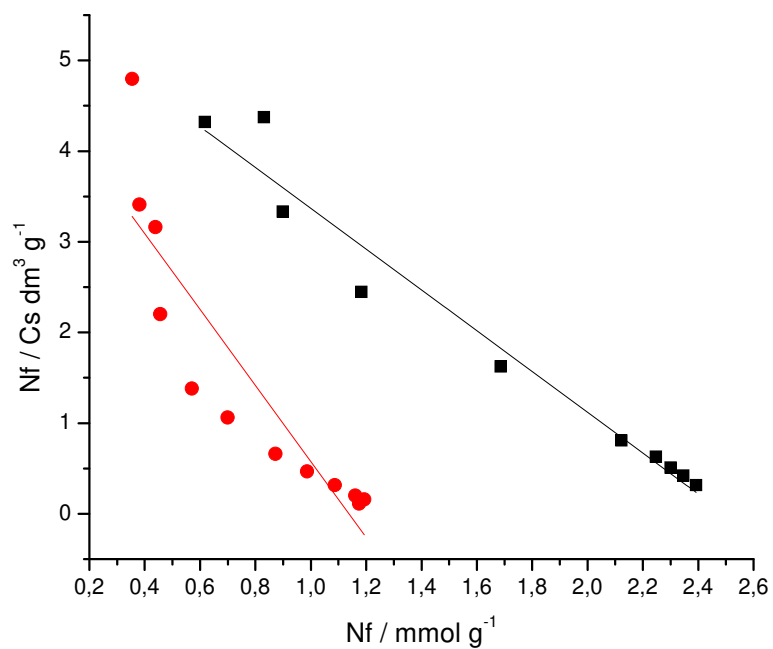


Figura A43. Linearização das isothermas de Langmuir tipo IV para sorção de Cu^{2+} (■) com QAT e Pb^{2+} (●) com Q a 298 ± 1 K.

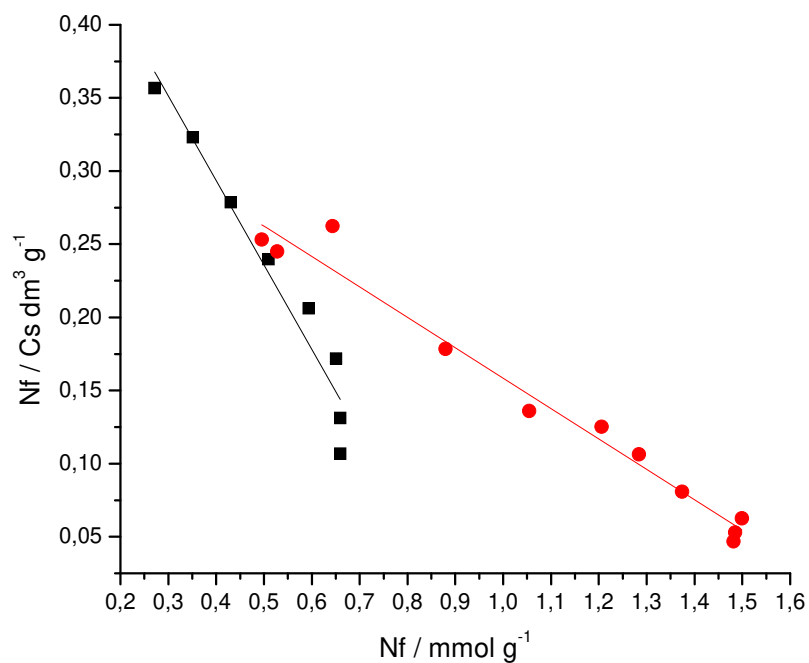


Figura A44. Linearização das isothermas de Langmuir tipo IV para sorção de Cd^{2+} (■) e Pb^{2+} (●) com QAT a 298 ± 1 K.

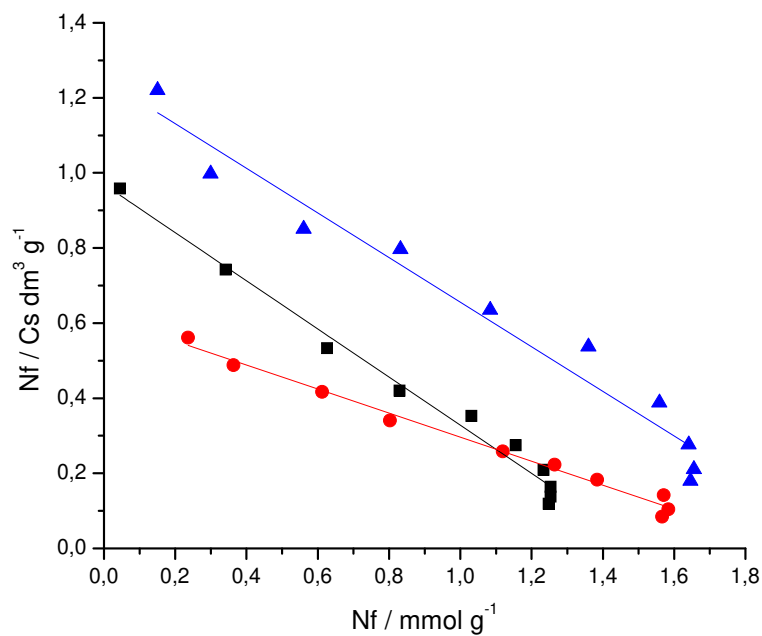


Figura A45. Linearização das isotermas de Langmuir tipo IV para sorção de Cd^{2+} (■), Pb^{2+} (●) e Cd^{2+} (▲) com QCA a 298 ± 1 K.

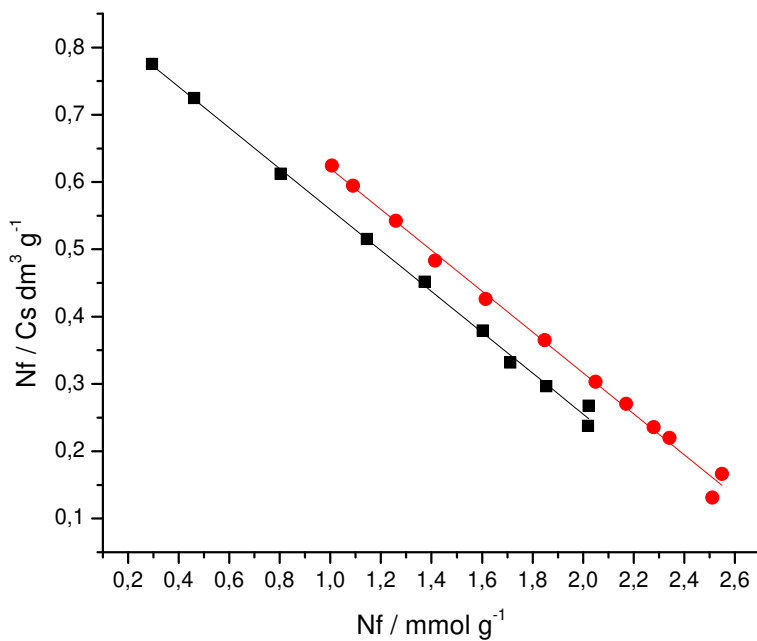


Figura A46. Linearização das isotermas de Langmuir tipo IV para sorção de Cu^{2+} (■) e Pb^{2+} (●) com QCAN a 298 ± 1 K.

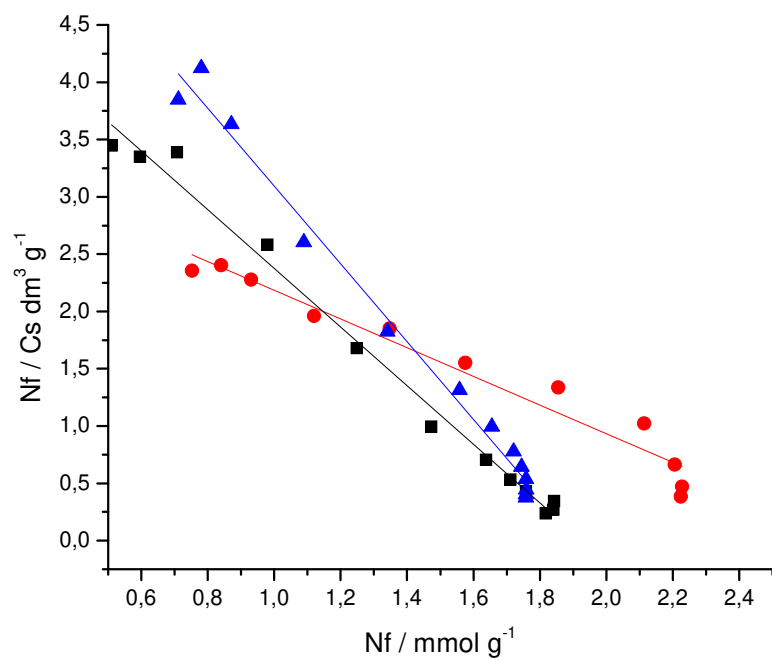


Figura A47. Linearização das isothermas de Langmuir tipo IV para sorção de Cd^{2+} (■), Pb^{2+} (●) e Cd^{2+} (▲) com QEDL a 298 ± 1 K.

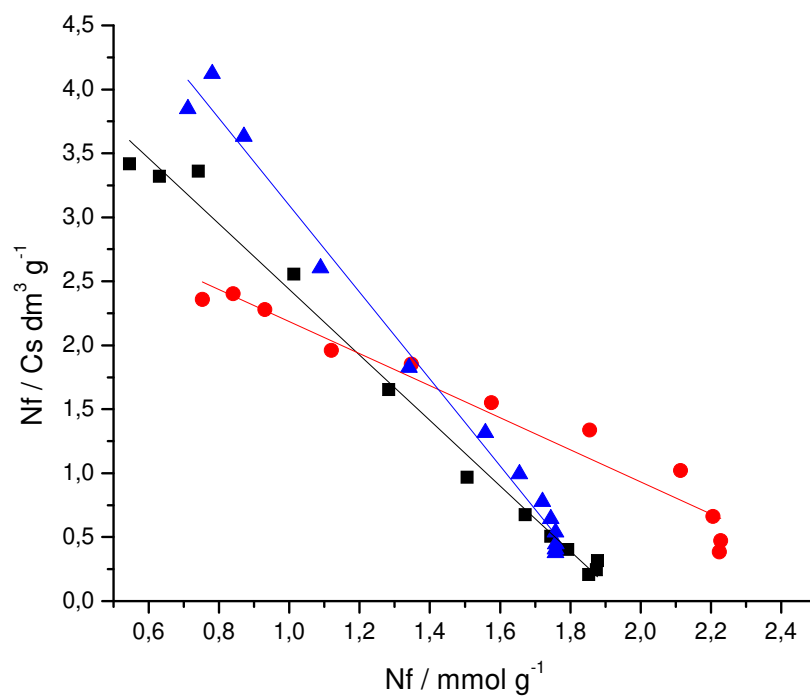


Figura A48. Linearização das isothermas de Langmuir tipo IV para sorção de Cd^{2+} (■), Pb^{2+} (●) e Cd^{2+} (▲) com QAP a 298 ± 1 K.

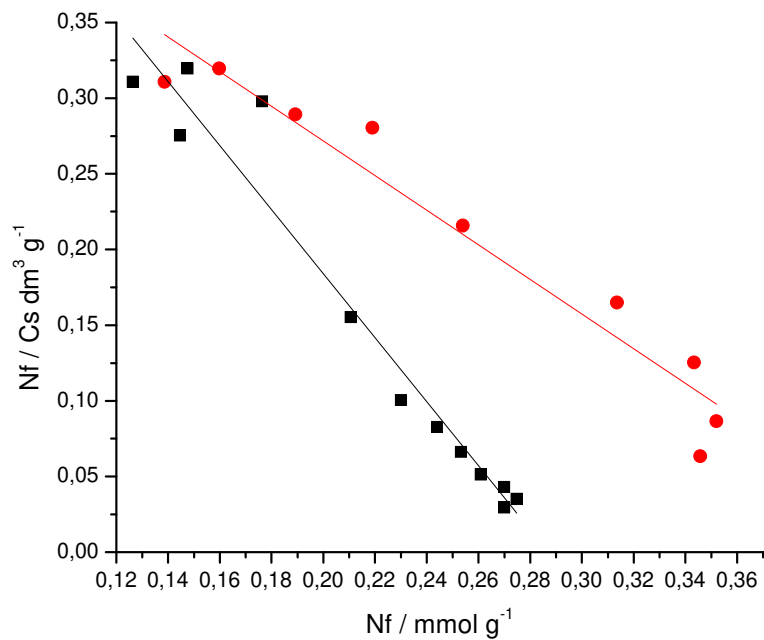


Figura A49. Linearização das isothermas de Langmuir tipo IV para sorção de cádmio com QDET (■) e com QCAN (●) a 298 ± 1 K.

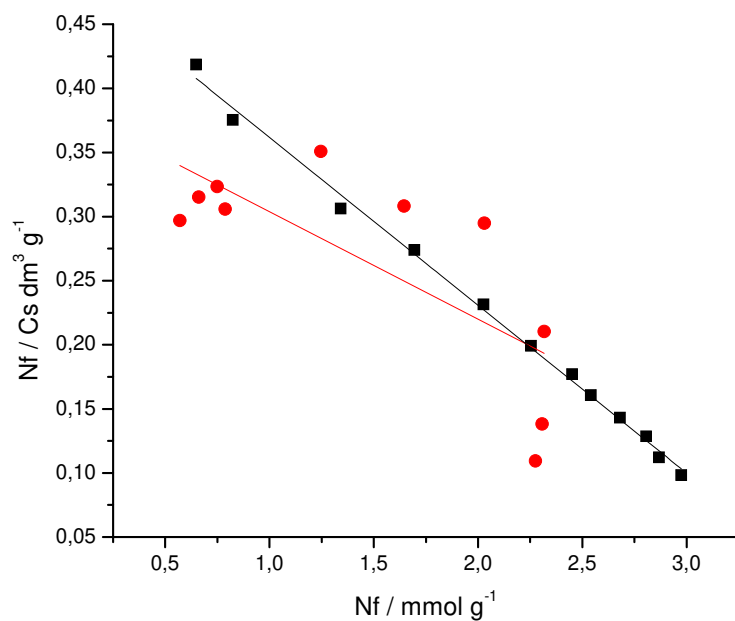


Figura A50. Linearização das isothermas de Langmuir tipo IV para sorção de cobre com QDET (■) e com QEA (●) a 298 ± 1 K.

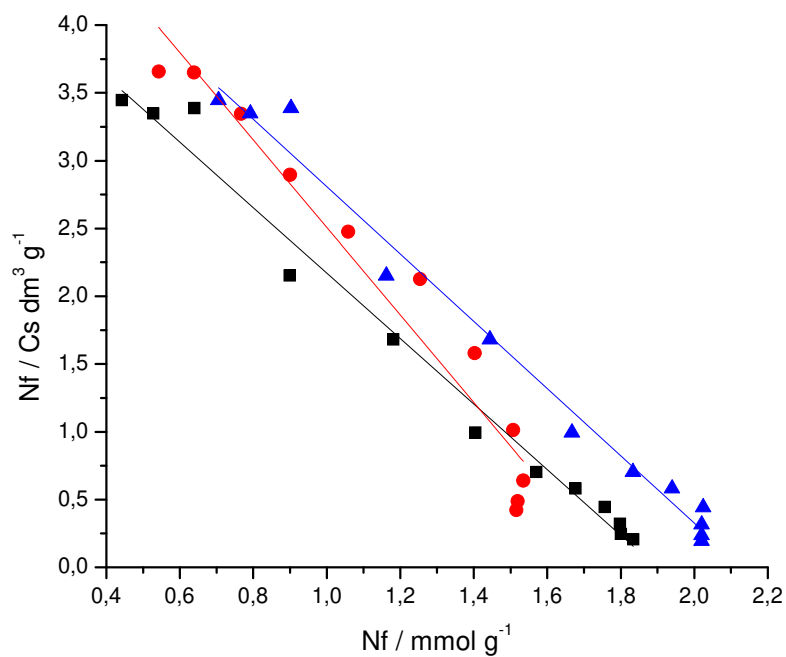


Figura A51. Linearização das isotermas de Langmuir tipo IV para sorção de chumbo com QDET (■), QTT (●) e Ni²⁺ (▲) com QTT a 298 ± 1 K.

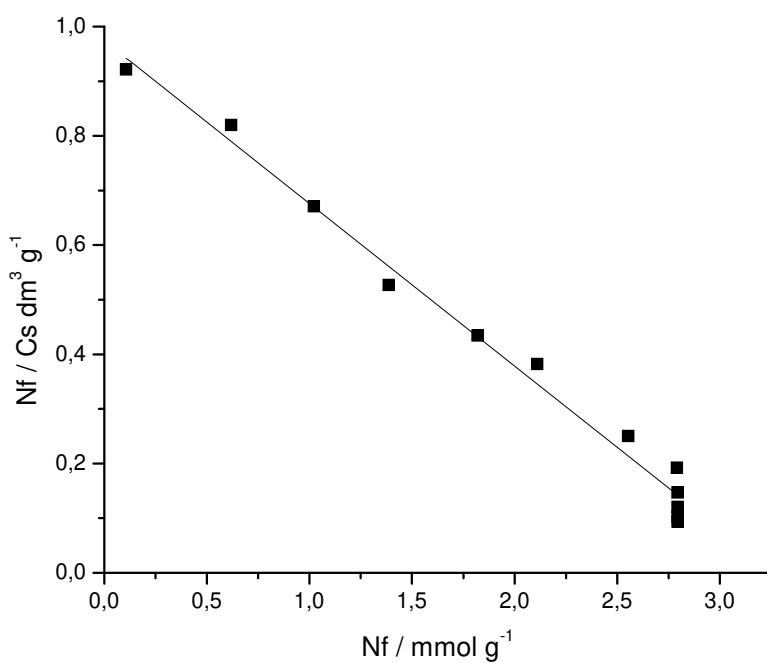


Figura A52. Linearização das isotermas de Langmuir tipo IV para sorção de cobre com QTT a 298 ± 1 K.

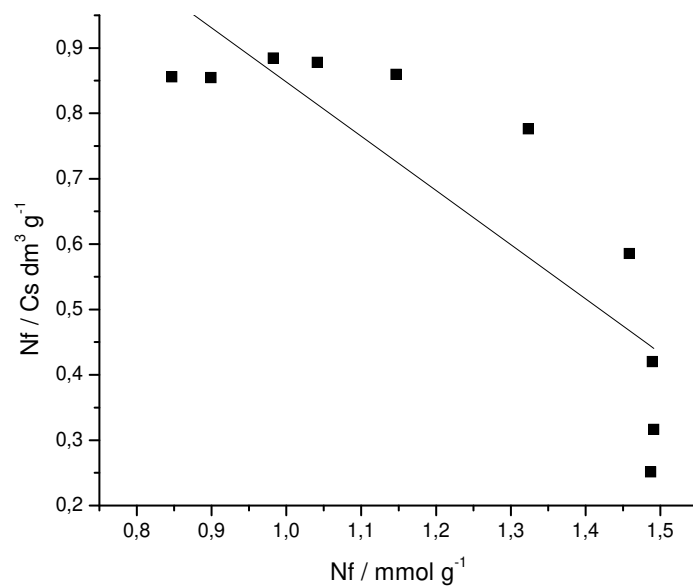


Figura A53. Linearização das isotermas de Langmuir tipo IV para sorção de chumbo com QAN a 298 ± 1 K.

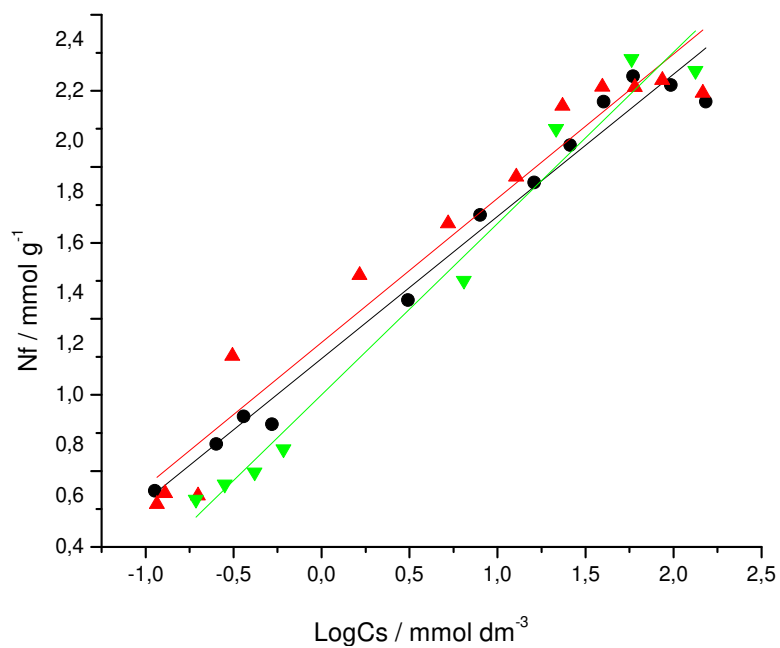


Figura A54. Linearização das isotermas de Temkin para sorção de Cu^{2+} (●), Pb^{2+} (▼) e Cd^{2+} (▼) com QCAD a 298 ± 1 K.

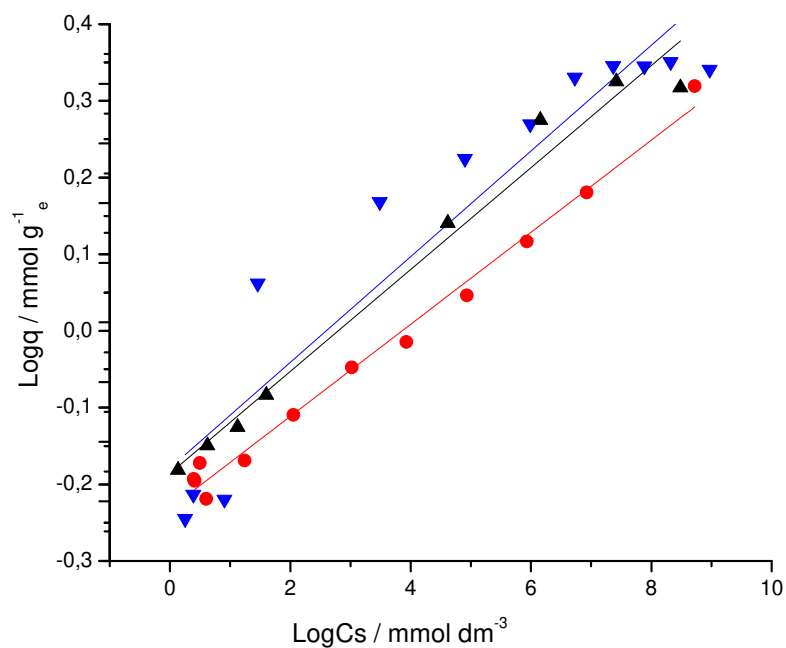


Figura A55. Linearização das isotermas de Freundlich para sorção de Cu^{2+} (●), Pb^{2+} (▼) e Cd^{2+} (▲) com QCAD a 298 ± 1 K.

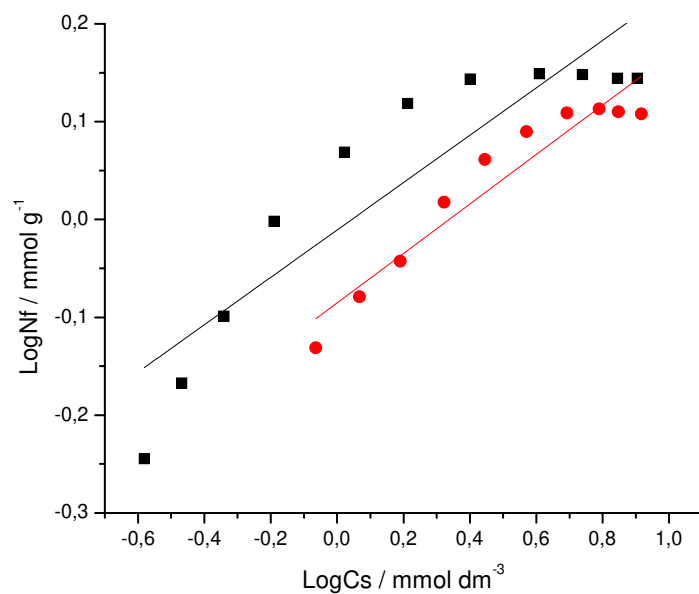


Figura A56. Linearização das isotermas de Freundlich para sorção de Cu^{2+} (■) e Ni^{2+} (●) com Q a 298 ± 1 K.

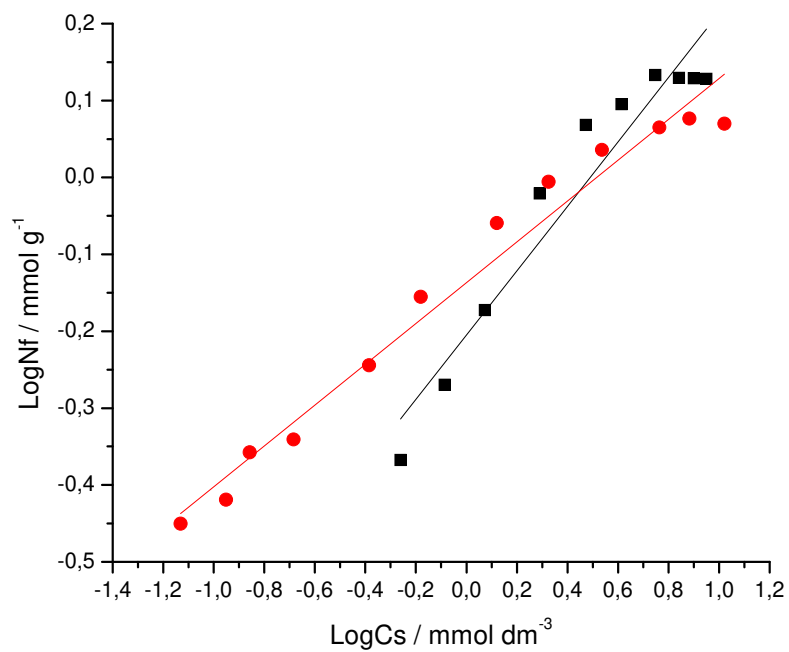


Figura A57. Linearização das isothermas de Freundlich para sorção de Cd^{2+} (■) e Pb^{2+} (●) com Q a 298 ± 1 K.

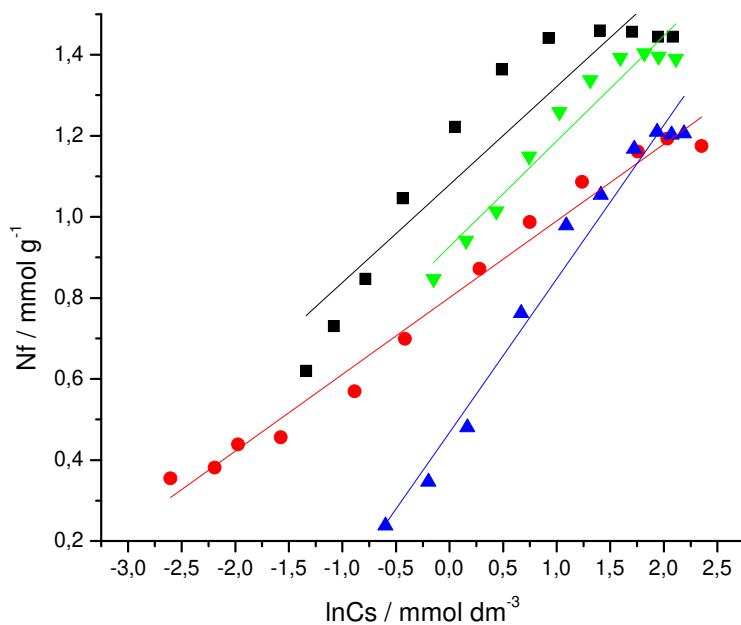


Figura A58. Linearização das isothermas de Temkin para sorção de Cu^{2+} (■), Pb^{2+} (●), Cd^{2+} (▲) e Ni^{2+} (▼) com Q a 298 ± 1 K.

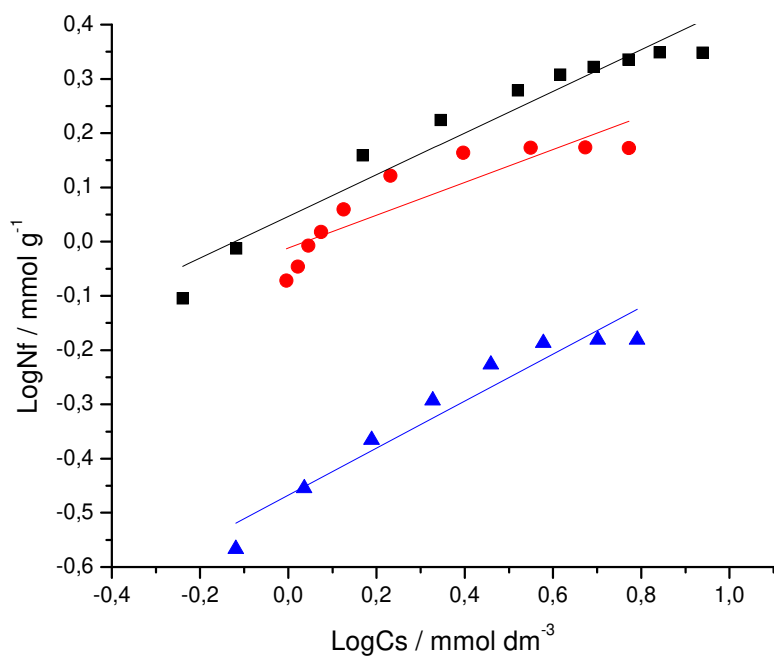


Figura A59. Linearização das isotermas de Freundlich para sorção de Cu^{2+} (■), Pb^{2+} (●) e Cd^{2+} (▲) com QAN a 298 ± 1 K.

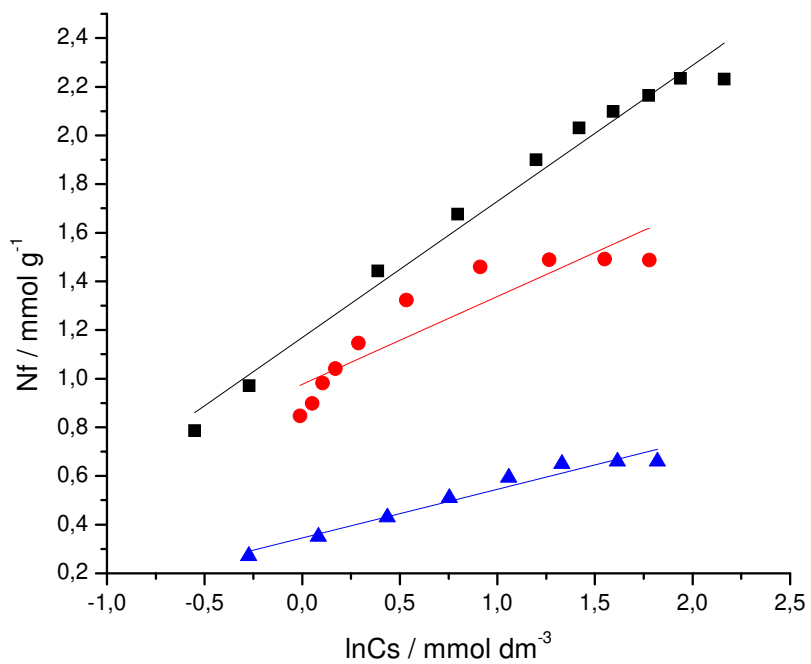


Figura A60. Linearização das isotermas de Temkin para sorção de Cu^{2+} (■), Pb^{2+} (●) e Cd^{2+} (▲) com QAN a 298 ± 1 K.

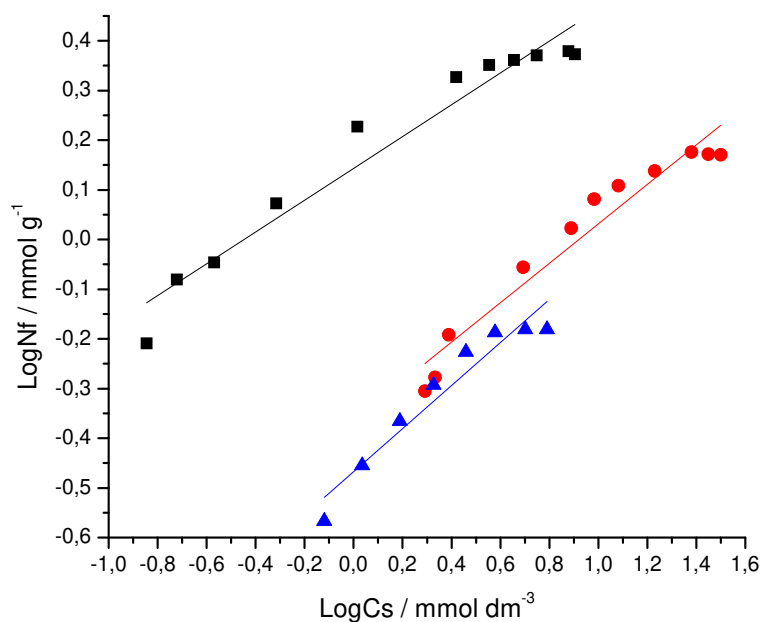


Figura A61. Linearização das isothermas de Freundlich para sorção de Cu^{2+} (■), Pb^{2+} (●) e Cd^{2+} (▲) com QAT a 298 ± 1 K.

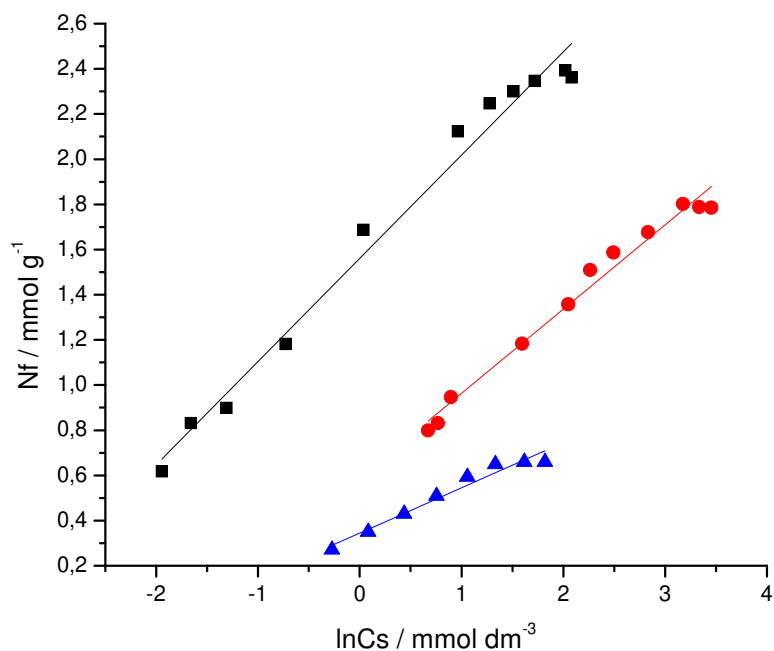


Figura A62. Linearização das isothermas de Temkin para sorção de Cu^{2+} (■), Pb^{2+} (●) e Cd^{2+} (▲) com QAT a 298 ± 1 K.

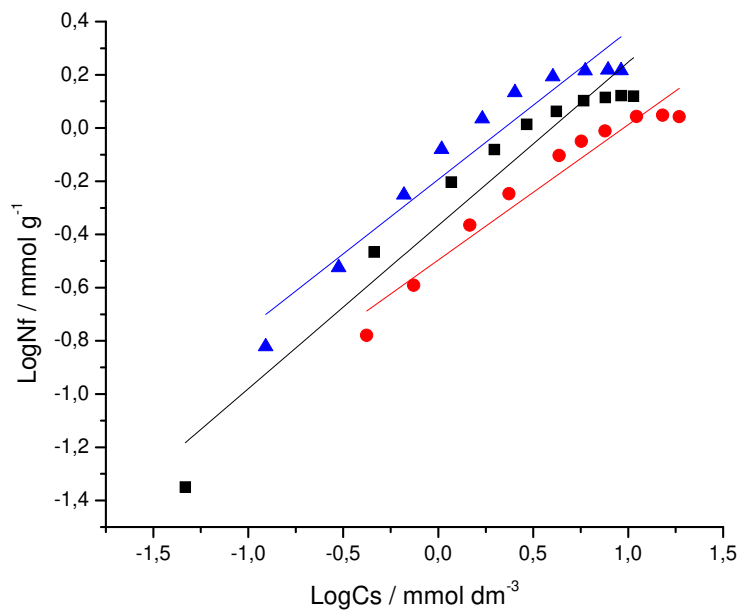


Figura A63. Linearização das isothermas de Freundlich para sorção de Cu^{2+} (■), Pb^{2+} (●) e Cd^{2+} (▲) com QCA a 298 ± 1 K.

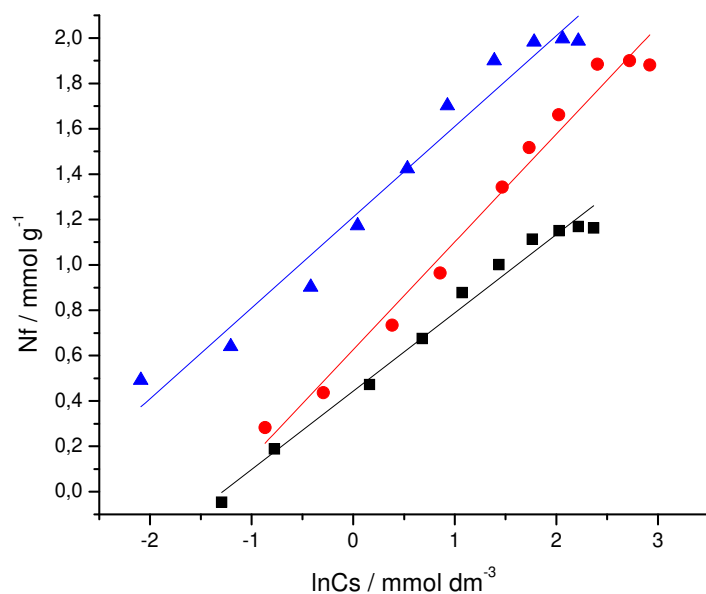


Figura A64. Linearização das isothermas de Temkin para sorção de Cu^{2+} (■), Pb^{2+} (●) e Cd^{2+} (▲) com QCA a 298 ± 1 K.

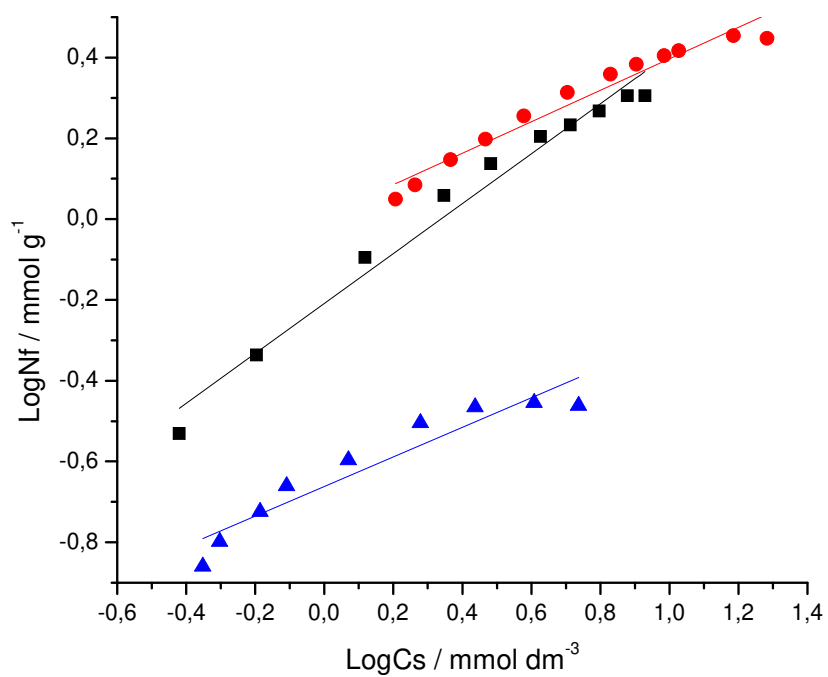


Figura A65. Linearização das isothermas de Freundlich para sorção de Cu²⁺ (■), Pb²⁺ (●) e Cd²⁺ (▲) com QCAN a 298 ± 1 K.

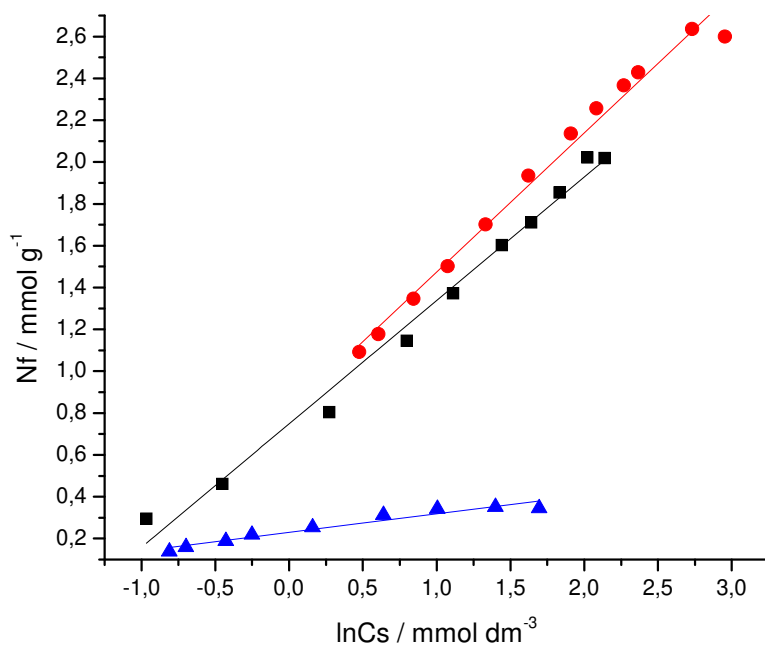


Figura A66. Linearização das isothermas de Temkin para sorção de Cu²⁺ (■), Pb²⁺ (●) e Cd²⁺ (▲) com QCAN a 298 ± 1 K.

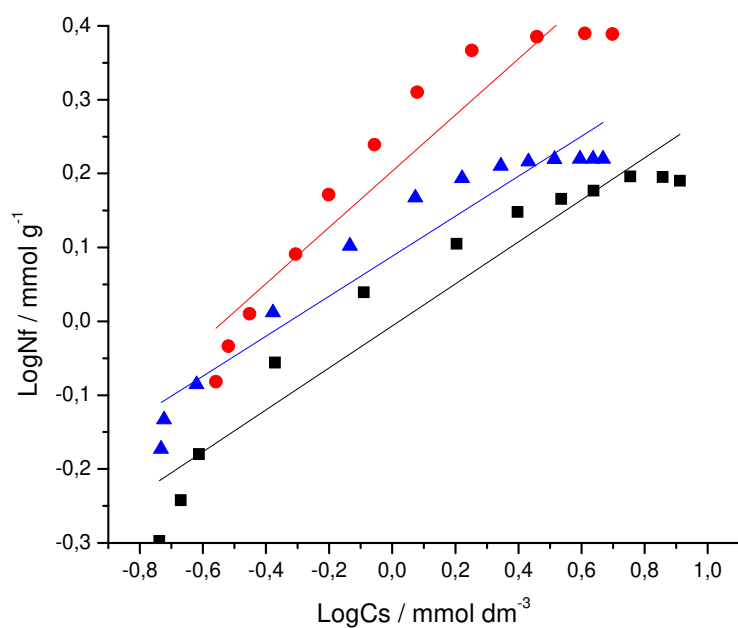


Figura A67. Linearização das isotermas de Freundlich para sorção de Cu^{2+} (■), Pb^{2+} (●) e Cd^{2+} (▲) com QEDL a 298 ± 1 K.

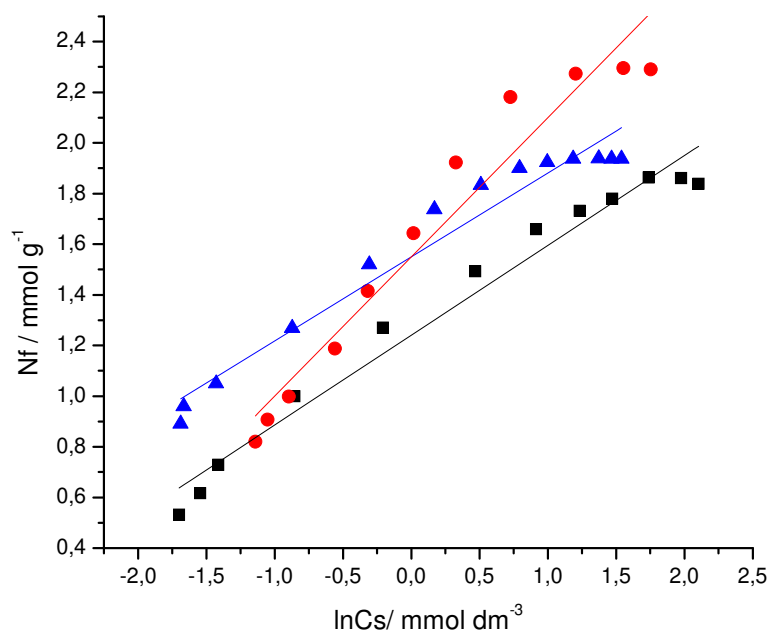


Figura A68. Linearização das isotermas de Temkin para sorção de Cu^{2+} (■), Pb^{2+} (●) e Cd^{2+} (▲) com QEDL a 298 ± 1 K.

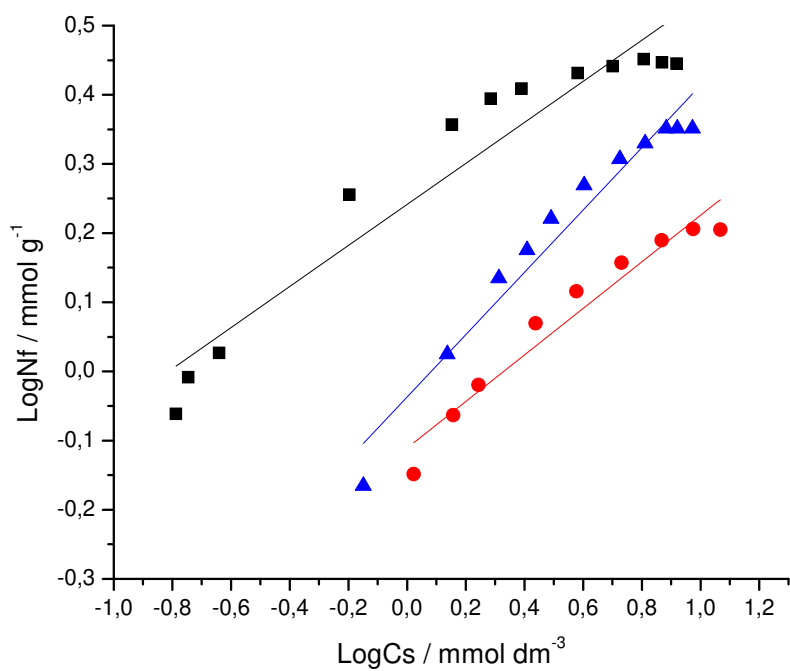


Figura A69. Linearização das isothermas de Freundlich para sorção de Cu^{2+} (■), Pb^{2+} (●) e Cd^{2+} (▲) com QAP a 298 ± 1 K.

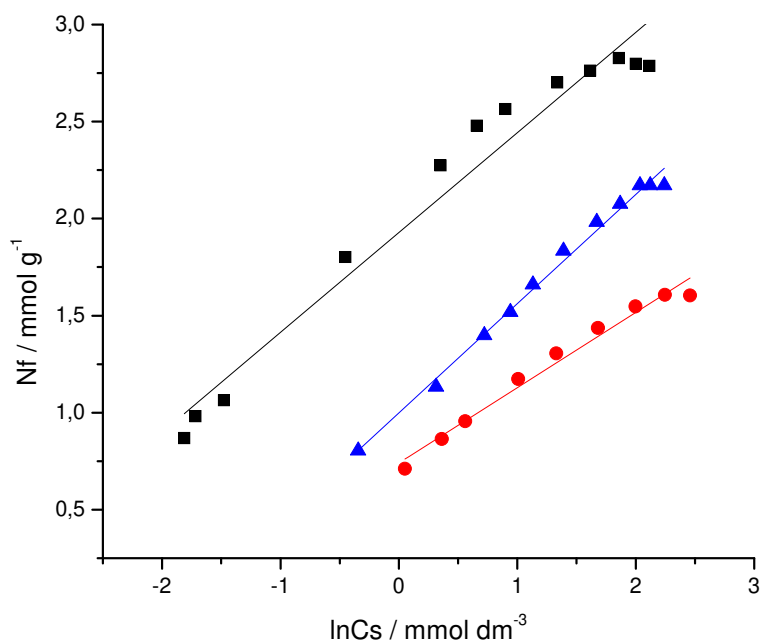


Figura A70. Linearização das isothermas de Temkin para sorção de Cu^{2+} (■), Pb^{2+} (●) e Cd^{2+} (▲) com QAP a 298 ± 1 K.

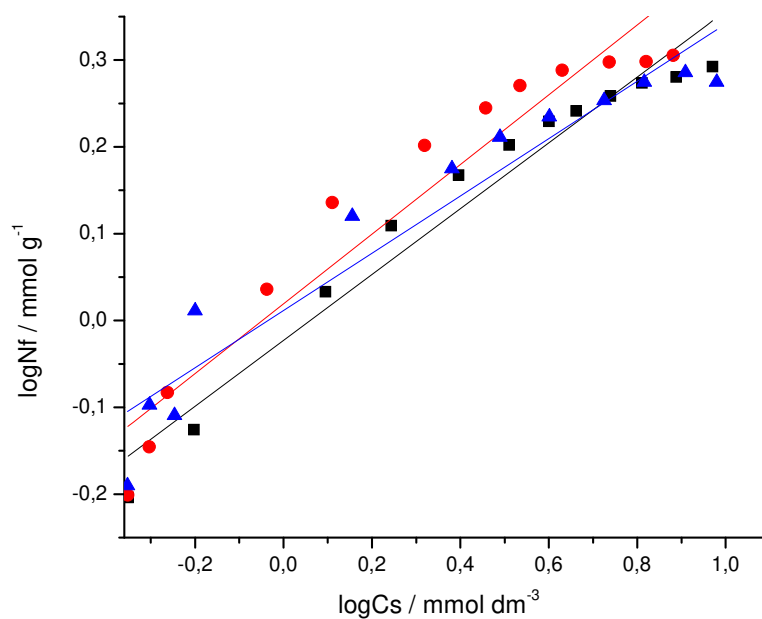


Figura A71. Linearização das isothermas de Freundlich para sorção de Cu^{2+} (■), Pb^{2+} (●) e Cd^{2+} (▲) com QDET a 298 ± 1 K.

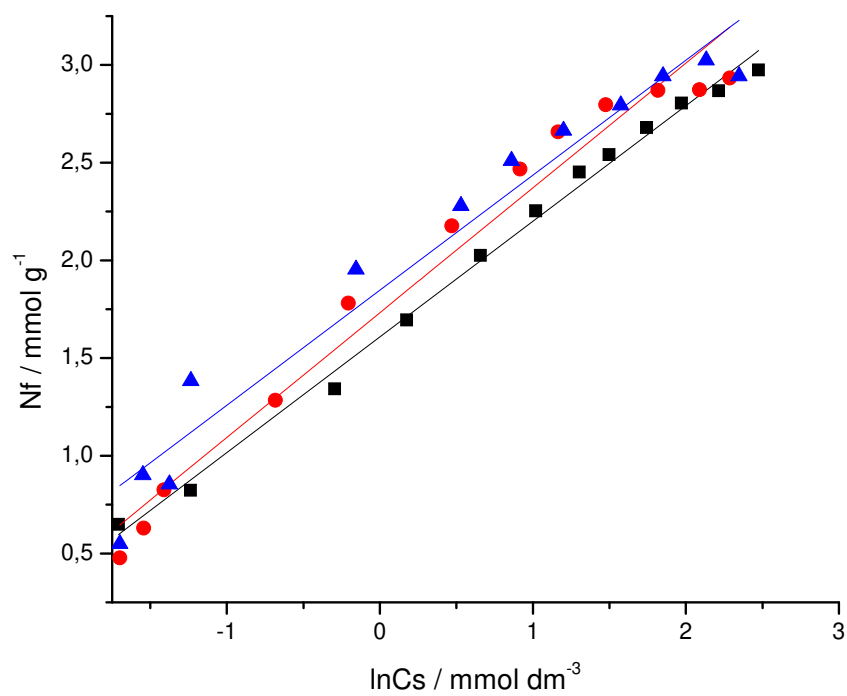


Figura A72. Linearização das isothermas de Temkin para sorção de Cu^{2+} (■), Pb^{2+} (●) e Cd^{2+} (▲) com QDET a 298 ± 1 K.

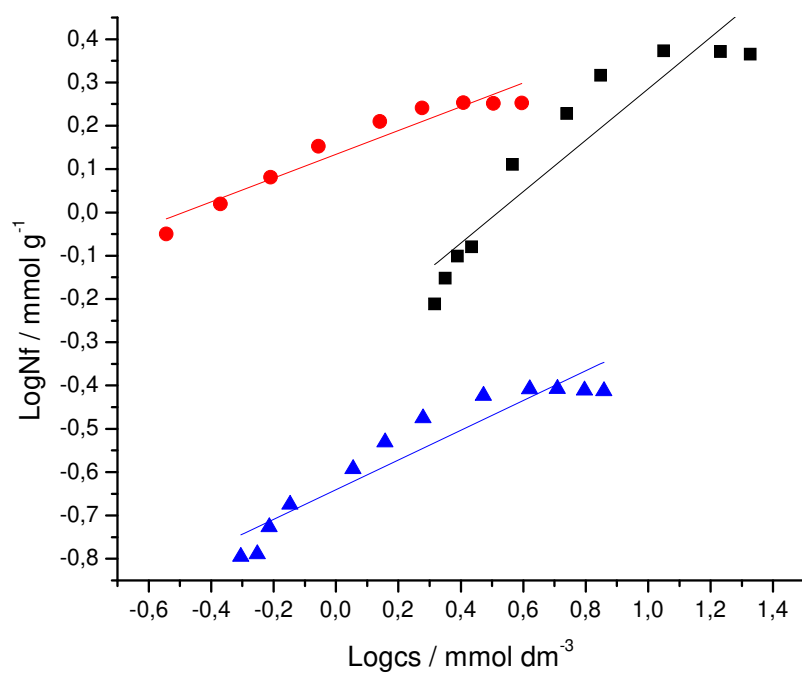


Figura A73. Linearização das isotermas de Temkin para sorção de Cu^{2+} (■), Pb^{2+} (●) e Cd^{2+} (▲) com QEA a 298 ± 1 K.

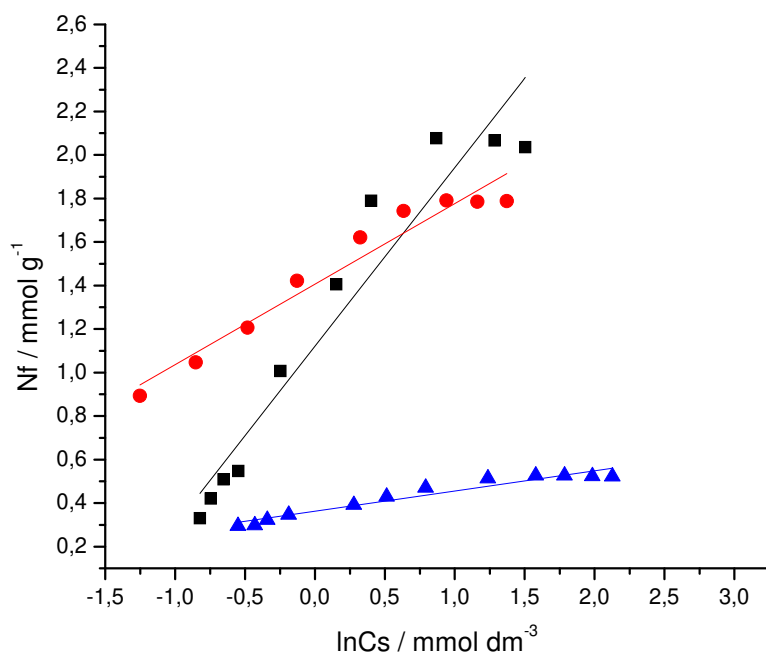


Figura A74. Linearização das isotermas de Temkin para sorção de Cu^{2+} (■), Pb^{2+} (●) e Ni^{2+} (▲) com QEA a 298 ± 1 K.

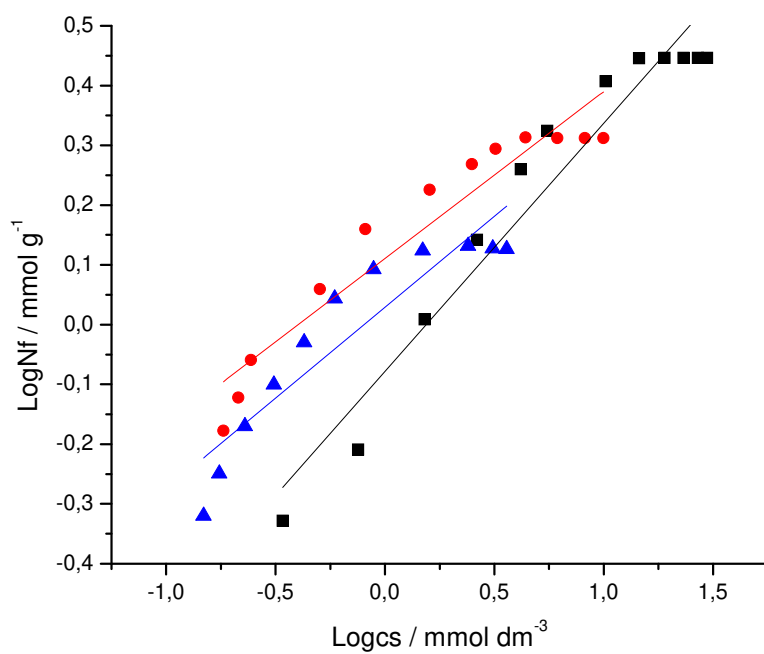


Figura A75. Linearização das isothermas de Freundlich para sorção de Cu^{2+} (■), Pb^{2+} (●) e Ni^{2+} (▲) com QTT a 298 ± 1 K.

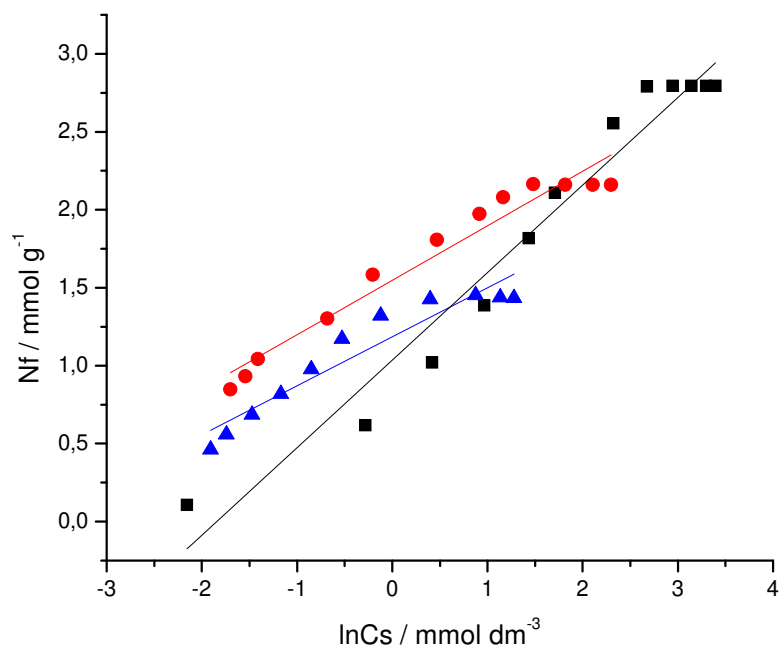


Figura A76. Linearização das isothermas de Temkin para sorção de Cu^{2+} (■), Pb^{2+} (●) e Ni^{2+} (▲) com QTT a 298 ± 1 K.

APÊNDICE B

Isotermas de sorção empregando-se os modelos linear

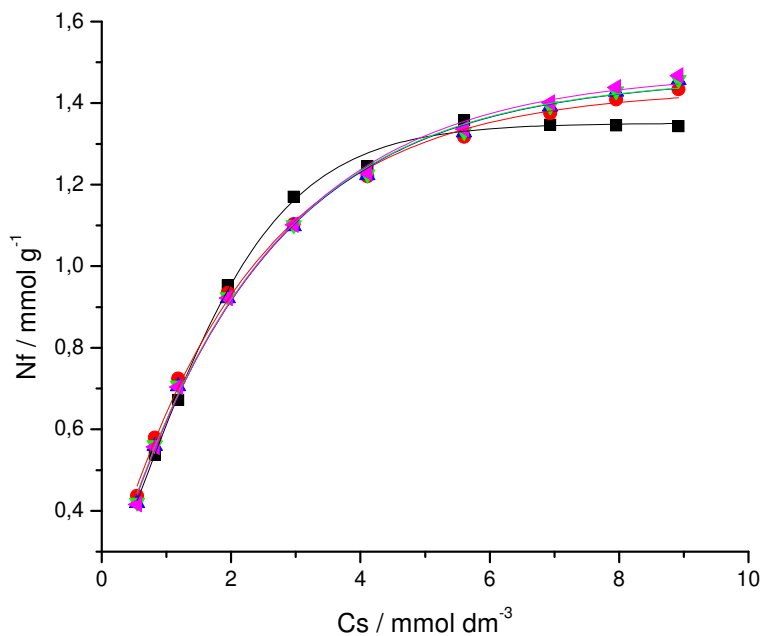


Figura B1. Isotermas de sorção de cádmio com Q (■), Langmuir I (●), Langmuir II (▲), Langmuir III (▼) e Langmuir IV (◀) a 298 ± 1 K.

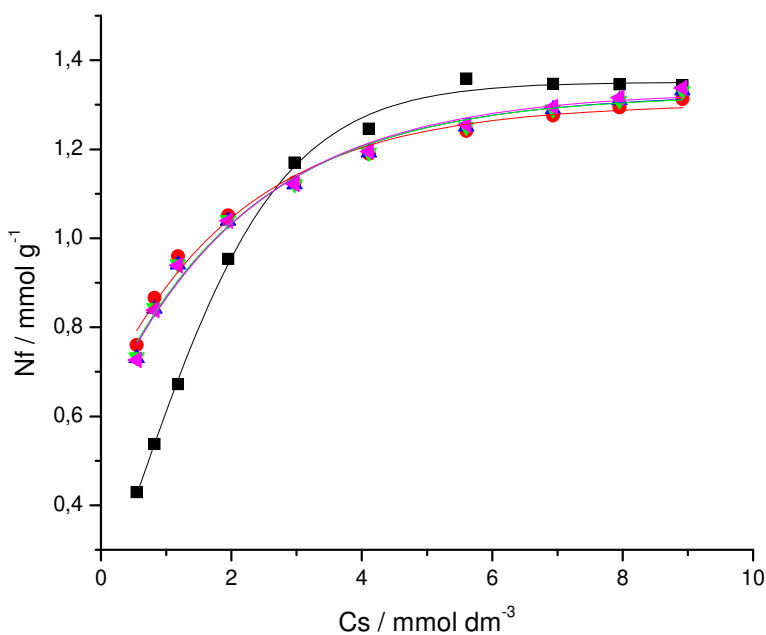


Figura B2. Isotermas de sorção de níquel com Q (■), Langmuir I (●), Langmuir II (▲), Langmuir III (▼) e Langmuir IV (◀) a 298 ± 1 K.

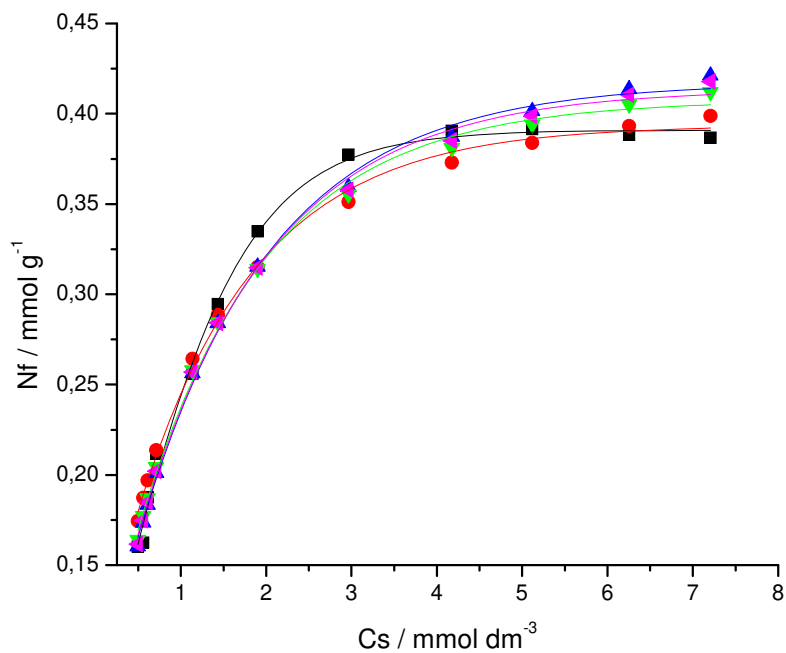


Figura B3. Isotermas de sorção de cádmio com QEA ($\blacksquare$), Langmuir I ($\bullet$), Langmuir II ($\blacktriangle$), Langmuir III ($\blacktriangledown$) e Langmuir IV ($\blacktriangleleft$) a 298 ± 1 K.

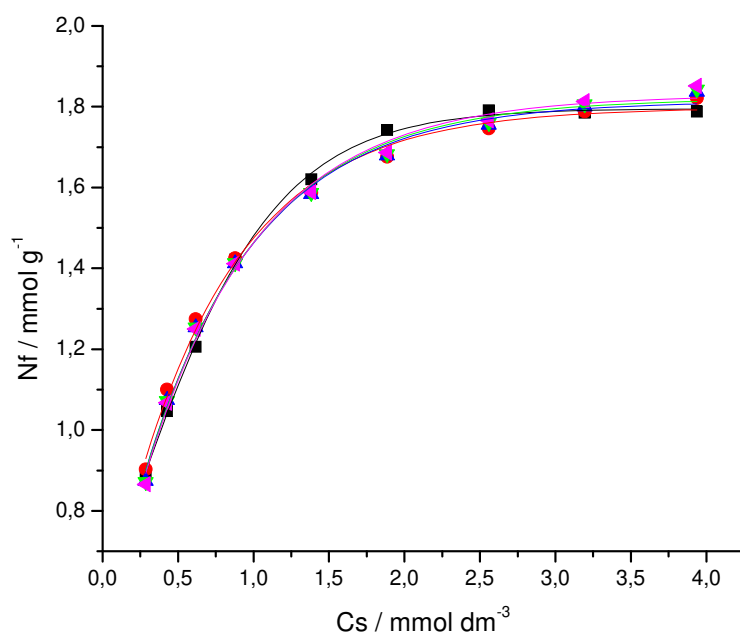


Figura B4. Isotermas de sorção de chumbo com QEA ($\blacksquare$), Langmuir I ($\bullet$), Langmuir II ($\blacktriangle$), Langmuir III ($\blacktriangledown$) e Langmuir IV ($\blacktriangleleft$) a 298 ± 1 K.

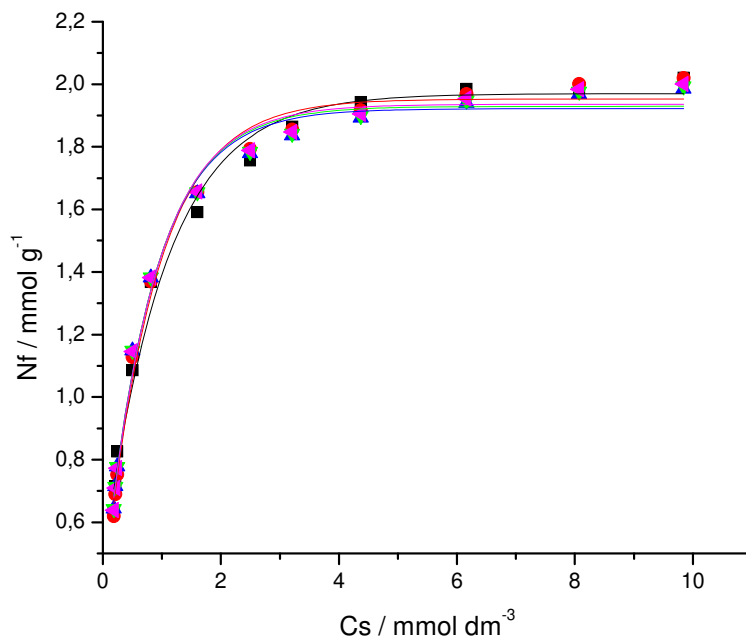


Figura B5. Isotermas de sorção de chumbo com QDET (■), Langmuir I (●), Langmuir II (▲), Langmuir III (▼) e Langmuir IV (◄) a 298 ± 1 K.

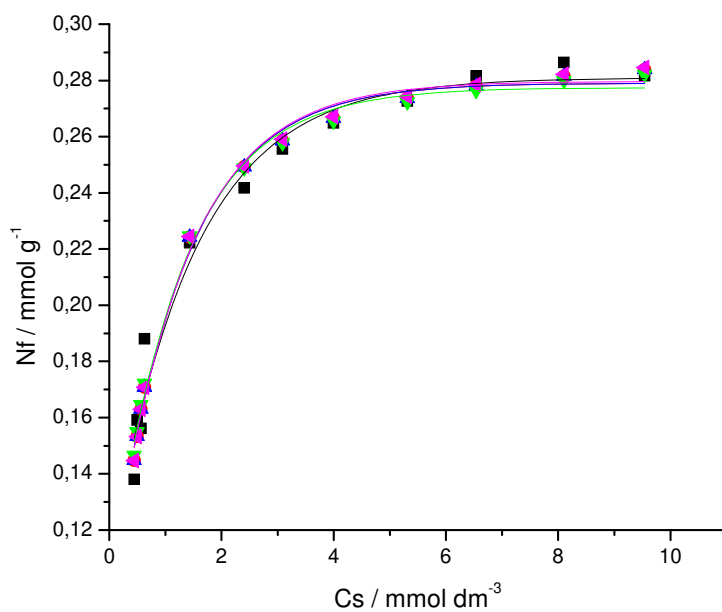


Figura B6. Isotermas de sorção de cádmio com QDET (■), Langmuir I (●), Langmuir II (▲), Langmuir III (▼) e Langmuir IV (◄) a 298 ± 1 K.

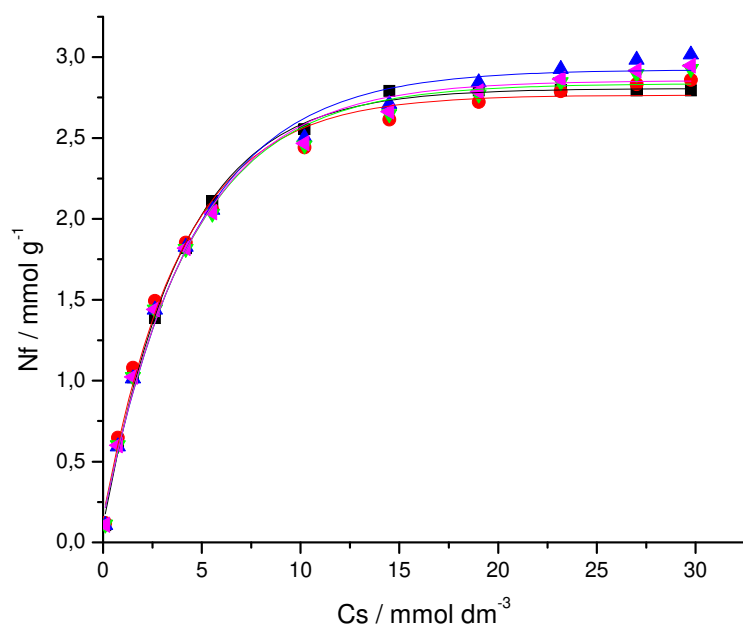


Figura B7. Isotermas de sorção de cobre com QTT (■), Langmuir I (●), Langmuir II (▲), Langmuir III (▼) e Langmuir IV (◄) a 298 ± 1 K.

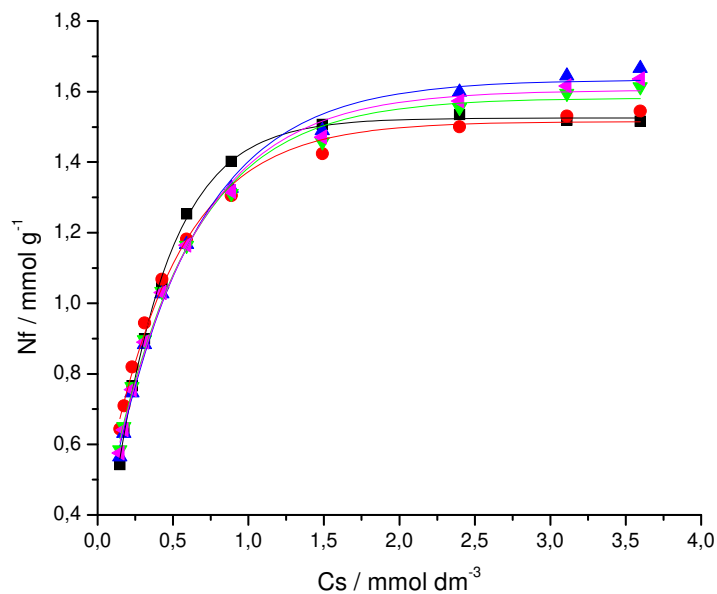


Figura B8. Isotermas de sorção de níquel com QTT (■), Langmuir I (●), Langmuir II (▲), Langmuir III (▼) e Langmuir IV (◄) a 298 ± 1 K.

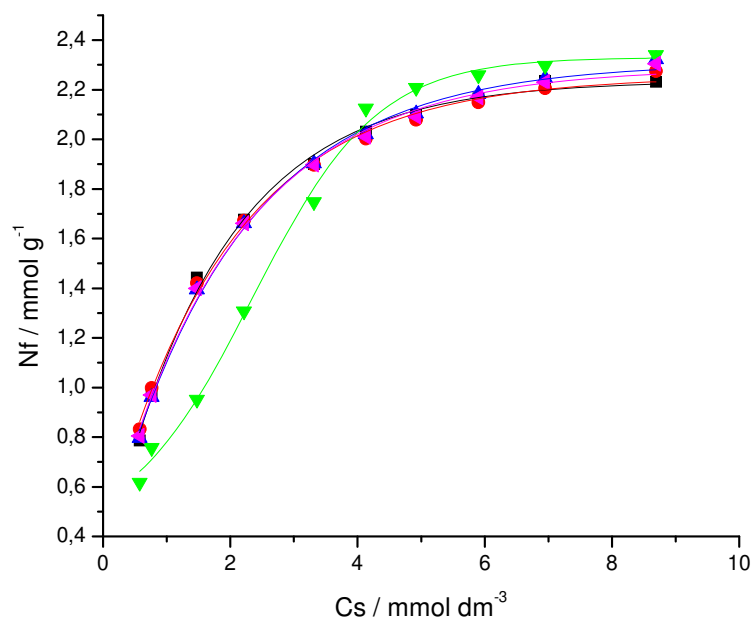


Figura B9. Isotermas de sorção de cobre com QAN (■), Langmuir I (●), Langmuir II (▲), Langmuir III (▼) e Langmuir IV (◄) a 298 ± 1 K.

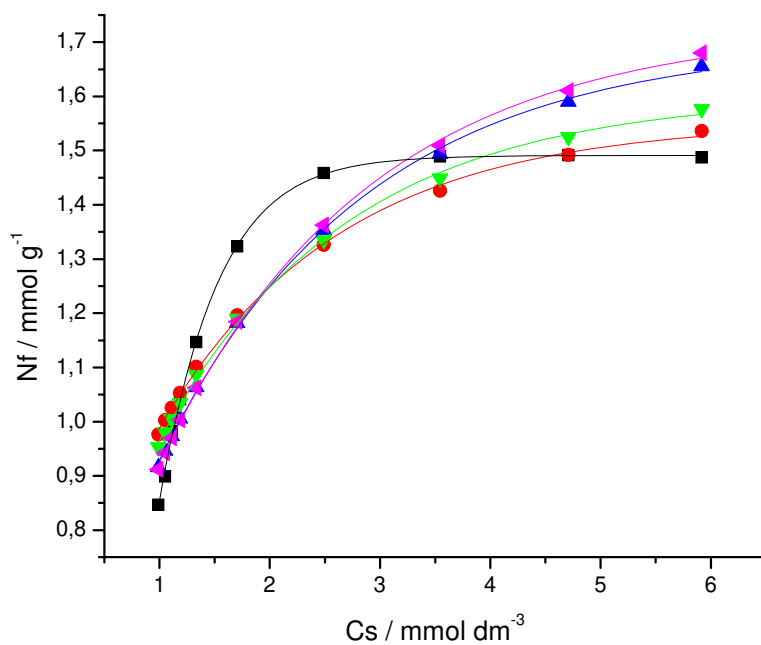


Figura B10. Isotermas de sorção de chumbo com QAN (■), Langmuir I (●), Langmuir II (▲), Langmuir III (▼) e Langmuir IV (◄) a 298 ± 1 K.

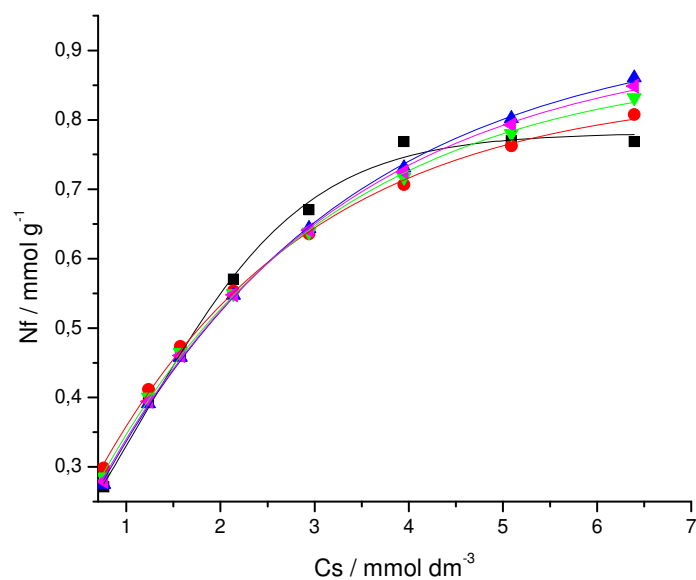


Figura B11. Isotermas de sorção de cádmio com QAN (■), Langmuir I (●), Langmuir II (▲), Langmuir III (▼) e Langmuir IV (◀) a 298 ± 1 K.

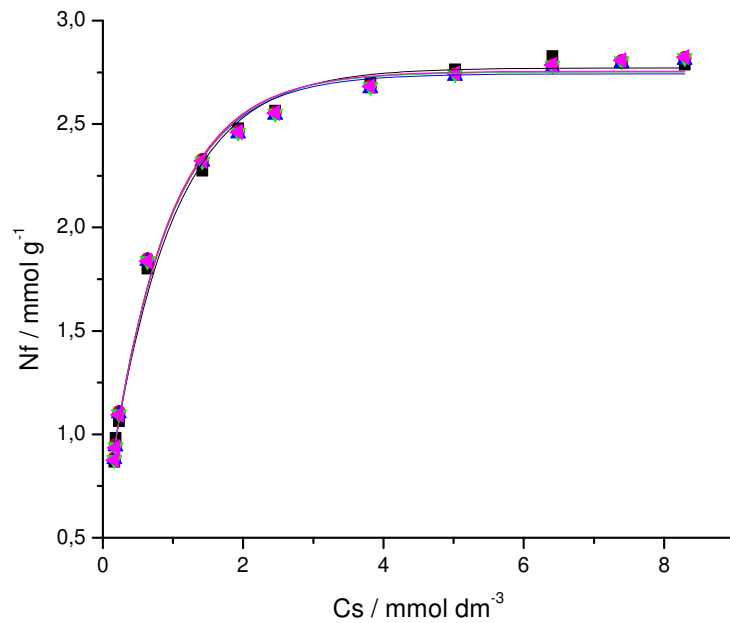


Figura B12. Isotermas de sorção de cobre com QAP (■), Langmuir I (●), Langmuir II (▲), Langmuir III (▼) e Langmuir IV (◀) a 298 ± 1 K.

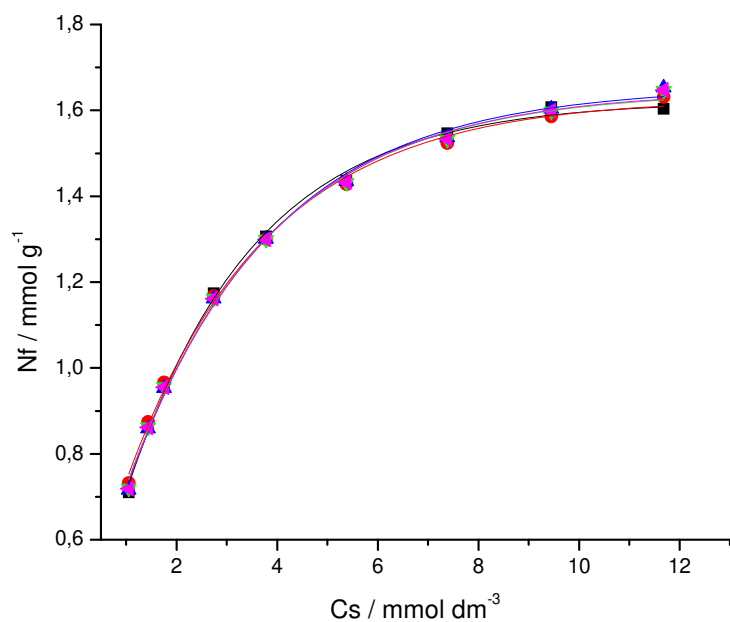


Figura B13. Isotermas de sorção de chumbo com QAP (■), Langmuir I (●), Langmuir II (▲), Langmuir III (▼) e Langmuir IV (◀) a 298 ± 1 K.

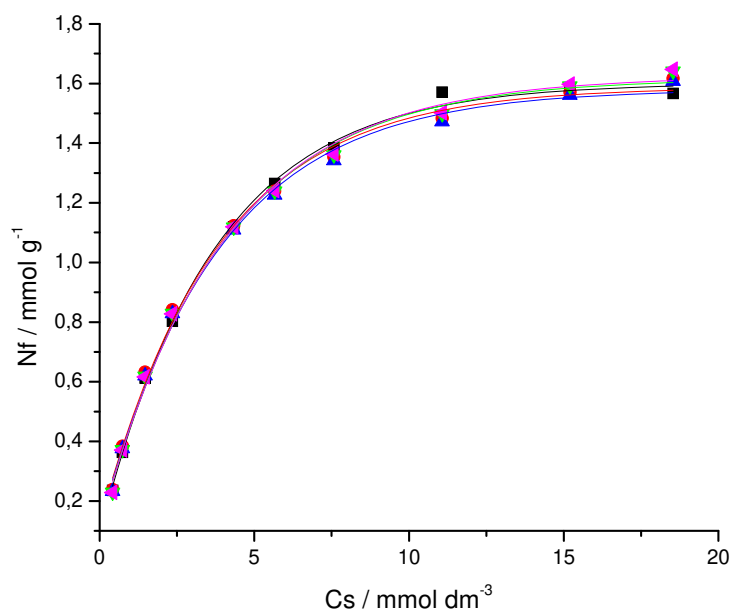


Figura B14. Isotermas de sorção de chumbo com QCA (■), Langmuir I (●), Langmuir II (▲), Langmuir III (▼) e Langmuir IV (◀) a 298 ± 1 K.

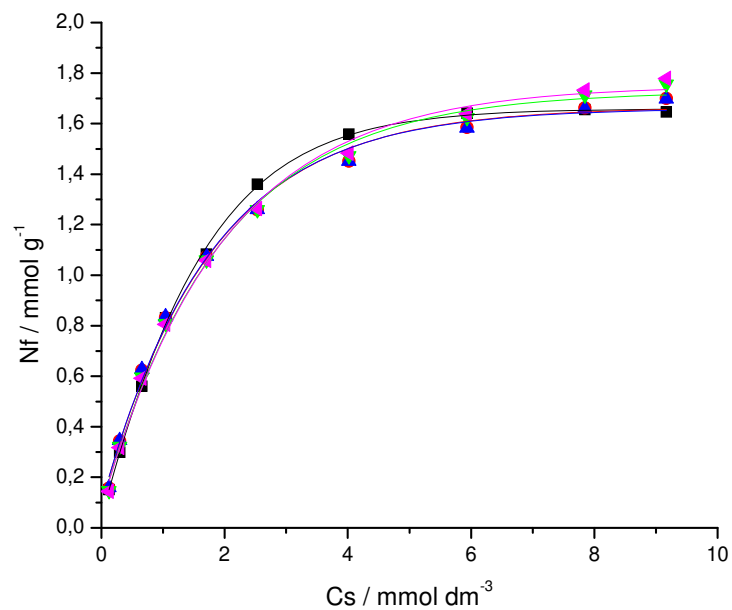


Figura B15. Isotermas de sorção de cádmio com QCA (■), Langmuir I (●), Langmuir II (▲), Langmuir III (▼) e Langmuir IV (◄) a 298 ± 1 K.

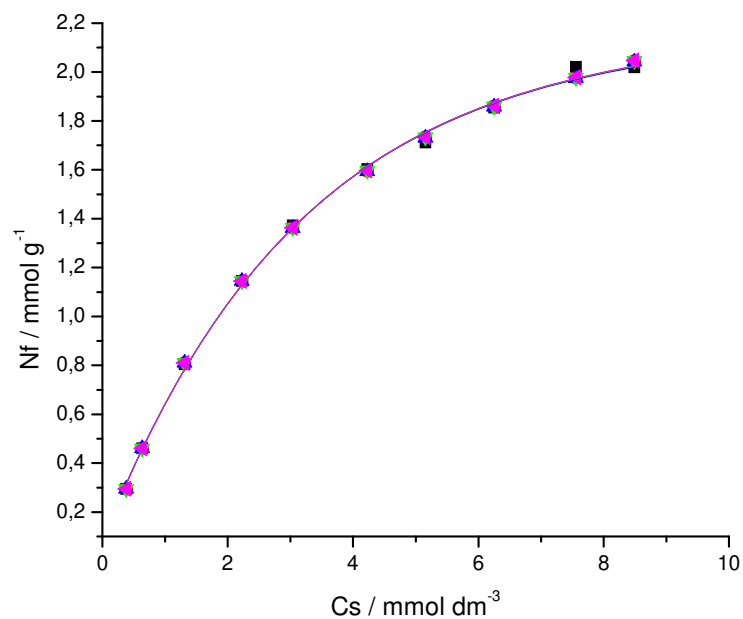


Figura B16. Isotermas de sorção de cobre com QCAN (■), Langmuir I (●), Langmuir II (▲), Langmuir III (▼) e Langmuir IV (◄) a 298 ± 1 K.

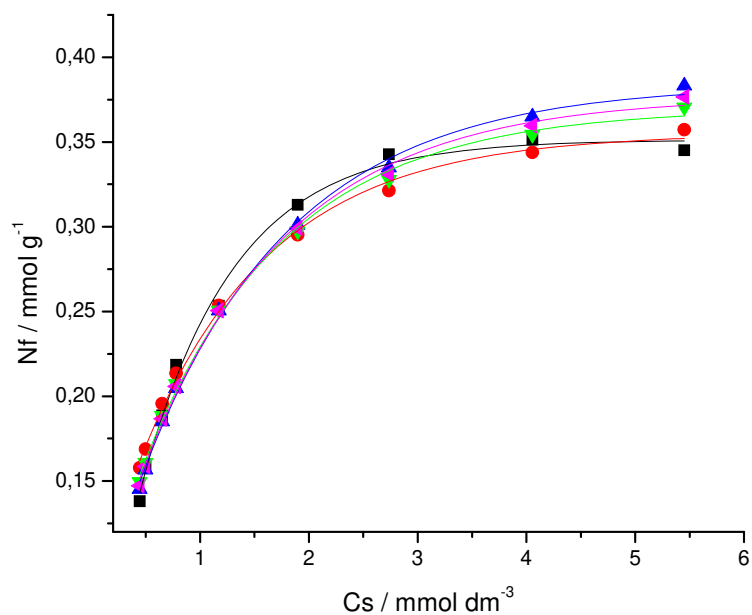


Figura B17. Isotermas de sorção de cádmio com QCAN (■), Langmuir I (●), Langmuir II (▲), Langmuir III (▼) e Langmuir IV (◄) a 298 ± 1 K.

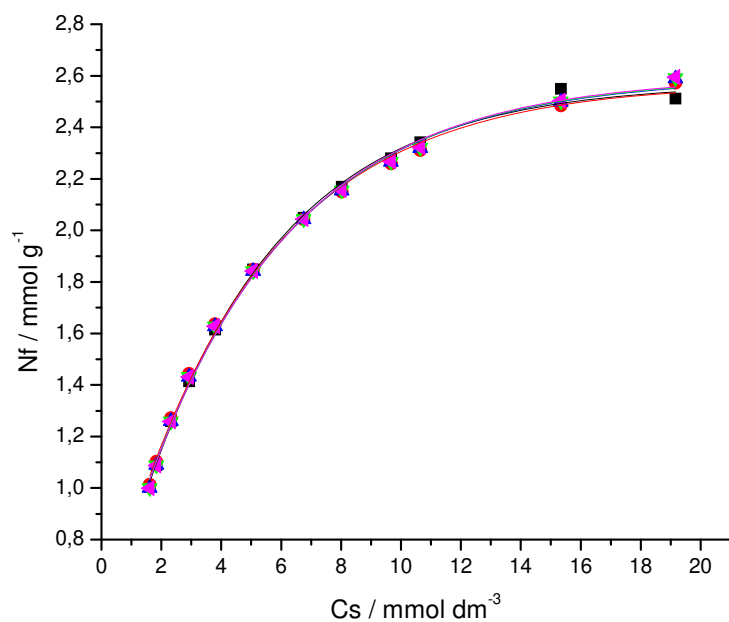


Figura B18. Isotermas de sorção de chumbo com QCAN (■), Langmuir I (●), Langmuir II (▲), Langmuir III (▼) e Langmuir IV (◄) a 298 ± 1 K.

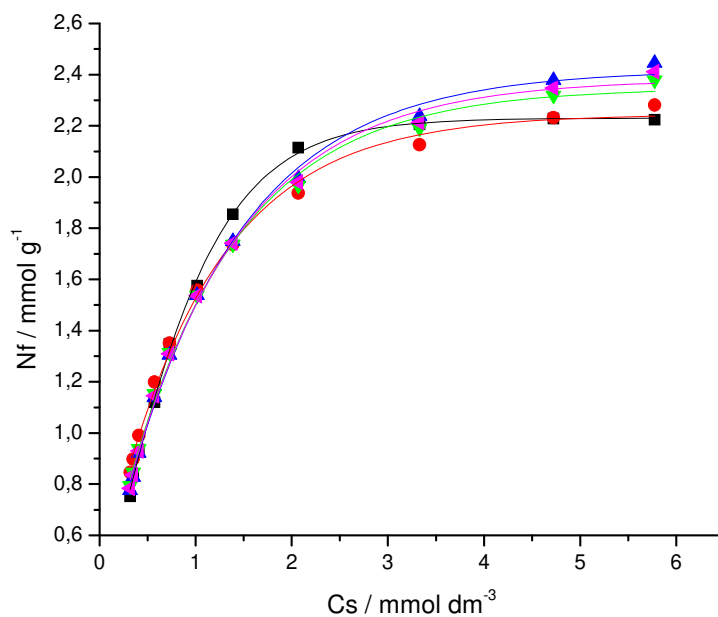


Figura B19. Isotermas de sorção de chumbo com QEDL (■), Langmuir I (●), Langmuir II (▲), Langmuir III (▼) e Langmuir IV (◄) a 298 ± 1 K.

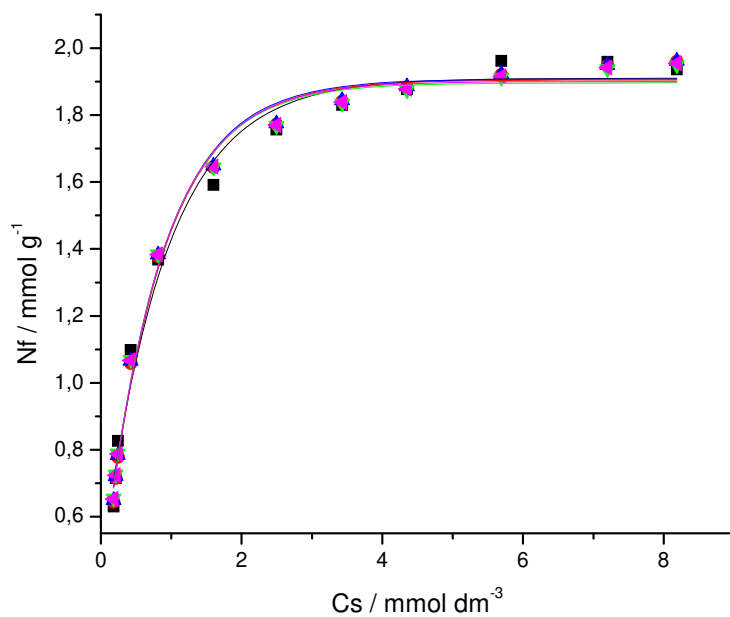


Figura B20. Isotermas de sorção de cobre com QEDL (■), Langmuir I (●), Langmuir II (▲), Langmuir III (▼) e Langmuir IV (◄) a 298 ± 1 K.

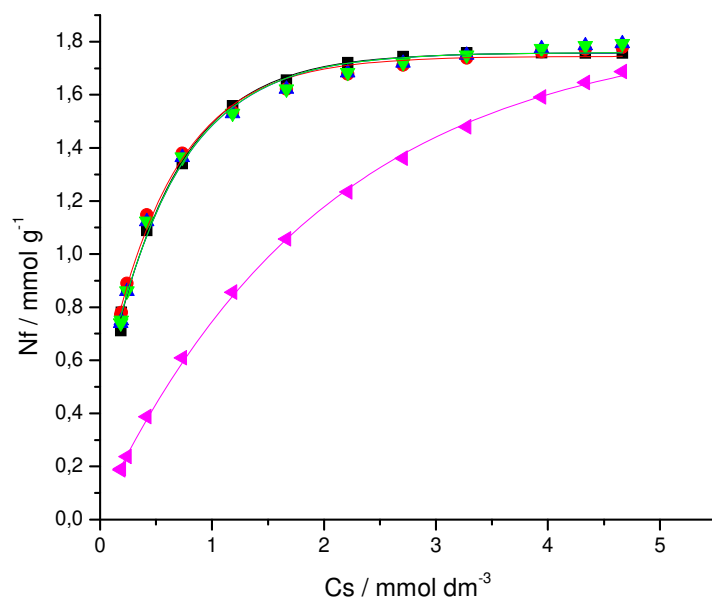


Figura B21. Isotermas de sorção de cádmio com QEDL (■), Langmuir I (●), Langmuir II (▲), Langmuir III (▼) e Langmuir IV (▲) a 298 ± 1 K.

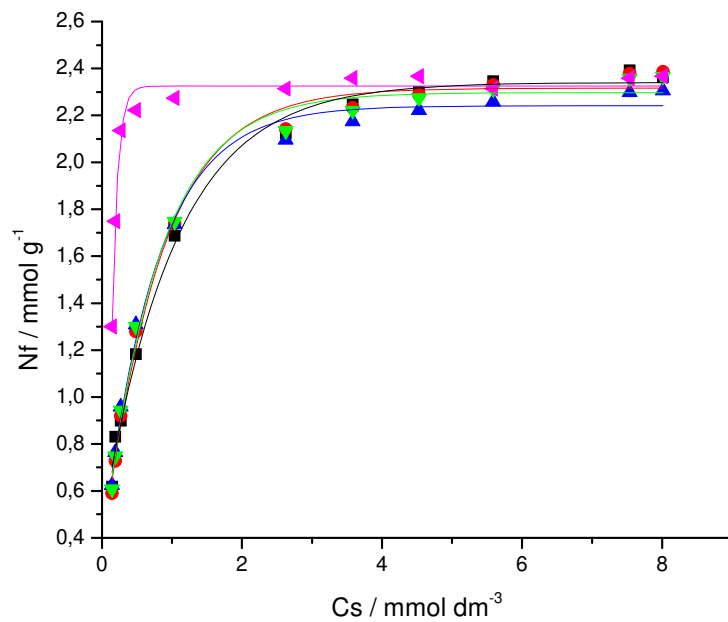


Figura B22. Isotermas de sorção de cobre com QAT (■), Langmuir I (●), Langmuir II (▲), Langmuir III (▼) e Langmuir IV (▲) a 298 ± 1 K.

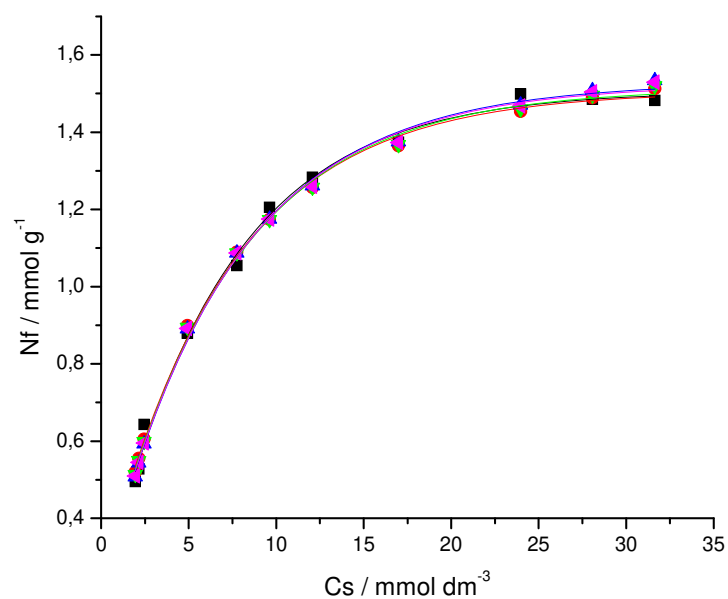


Figura B23. Isotermas de sorção de chumbo com QAT (■), Langmuir I (●), Langmuir II (▲), Langmuir III (▼) e Langmuir IV (▲) a 298 ± 1 K.

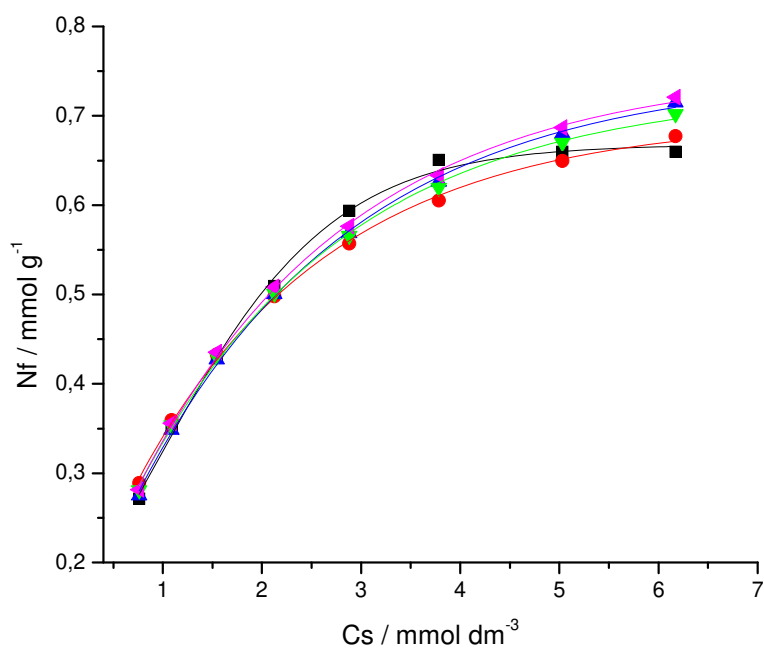


Figura B24. Isotermas de sorção de cádmio com QAT (■), Langmuir I (●), Langmuir II (▲), Langmuir III (▼) e Langmuir IV (▲) a 298 ± 1 K.

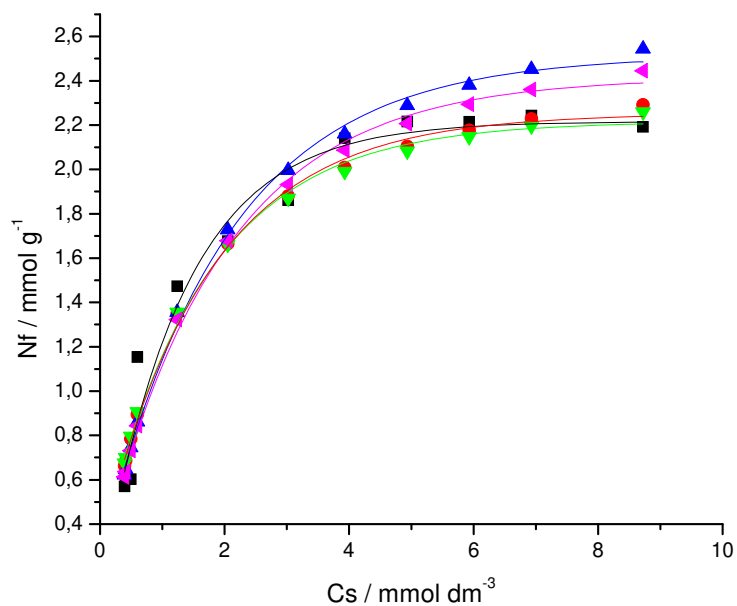


Figura B25. Isotermas de sorção de chumbo com QCAD (■), Langmuir I (●), Langmuir II (▲), Langmuir III (▼) e Langmuir IV (▲) a 298 ± 1 K.

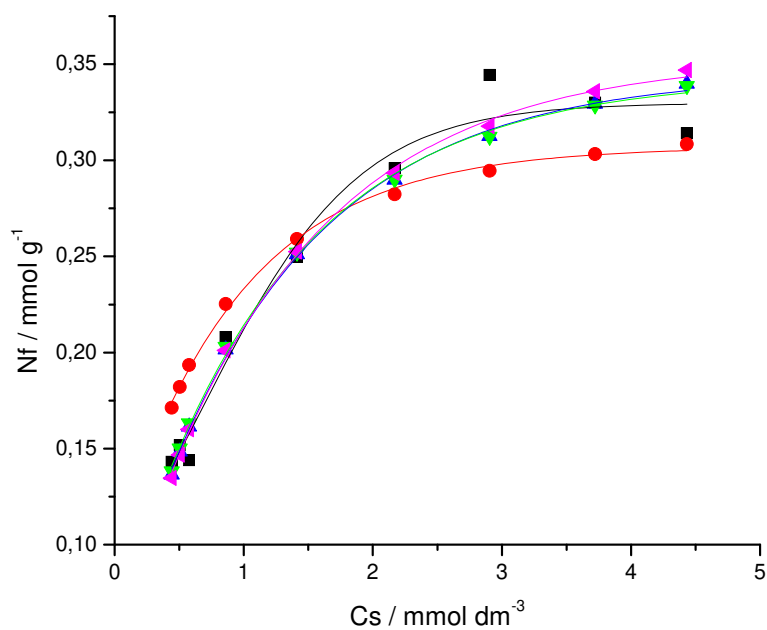


Figura B26. Isotermas de sorção de cádmio com QCAD (■), Langmuir I (●), Langmuir II (▲), Langmuir III (▼) e Langmuir IV (▲) a 298 ± 1 K.

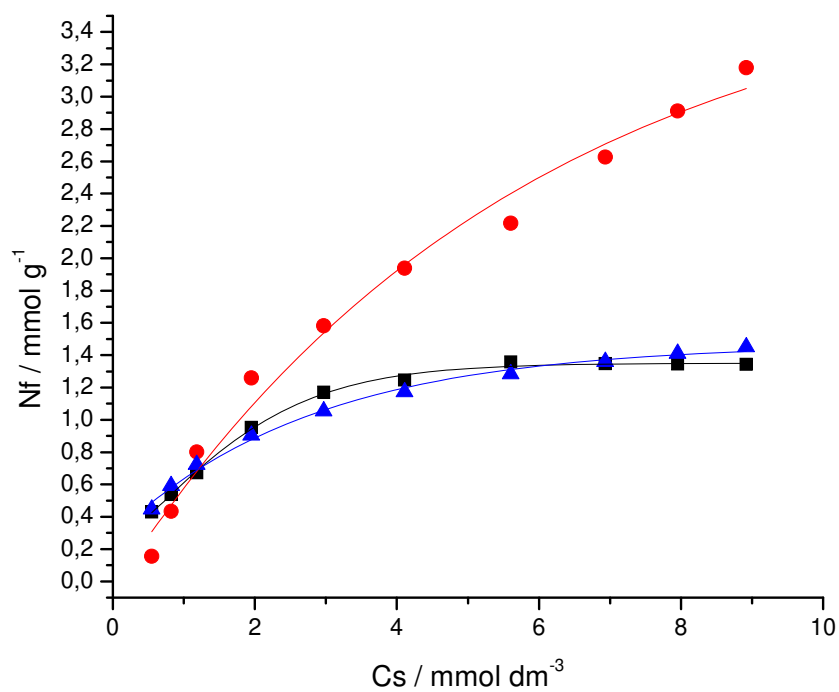


Figura B27. Isotermas de sorção de cádmio com Q (■), Freundlich (●) e Temkin (▲) a 298 ± 1 K.

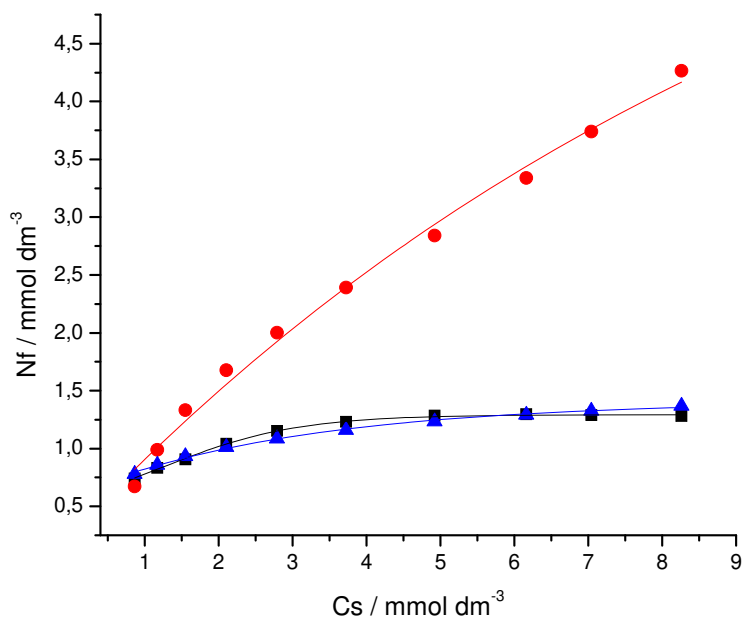


Figura B28. Isotermas de sorção de níquel com Q (■), Freundlich (●) e Temkin (▲) a 298 ± 1 K.

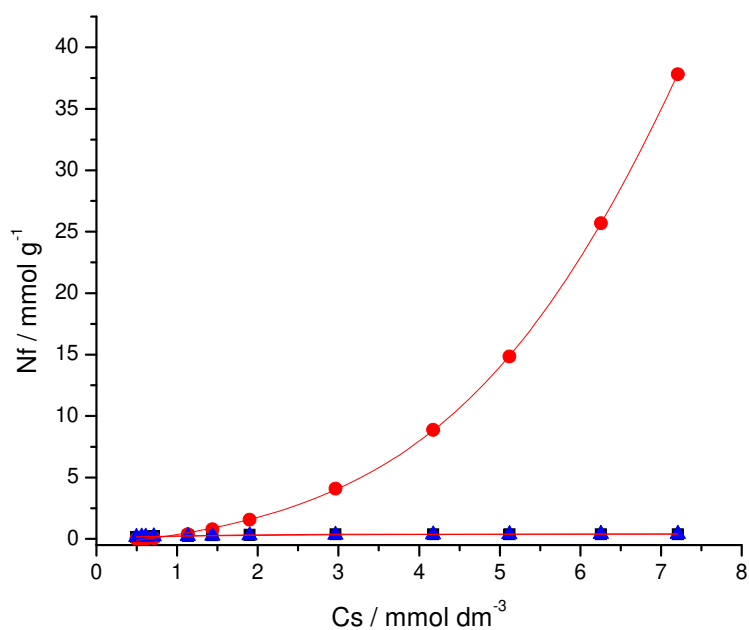


Figura B29. Isotermas de sorção de cádmio com QEA (■), Freundlich (●) e Temkin (▲) a 298 ± 1 K.

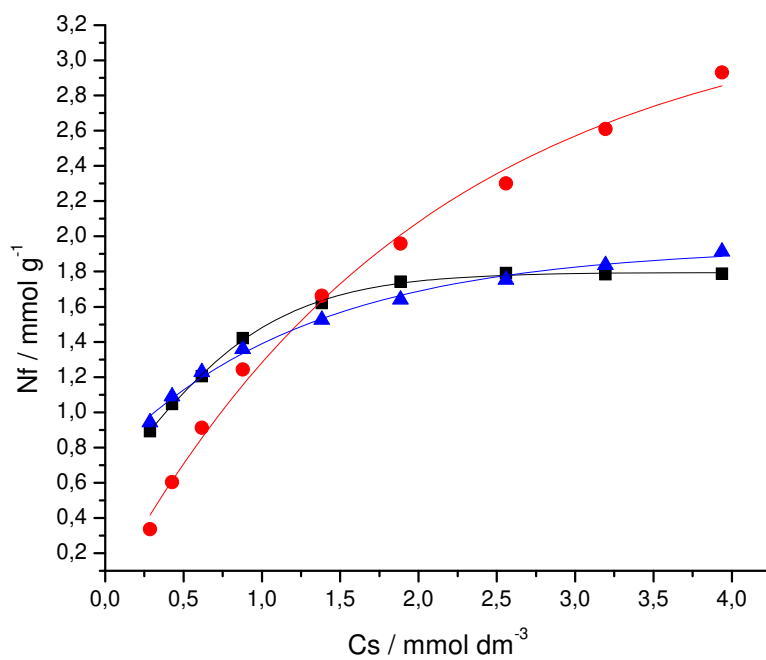


Figura B30. Isotermas de sorção de chumbo com QEA (■), Freundlich (●) e Temkin (▲) a 298 ± 1 K.

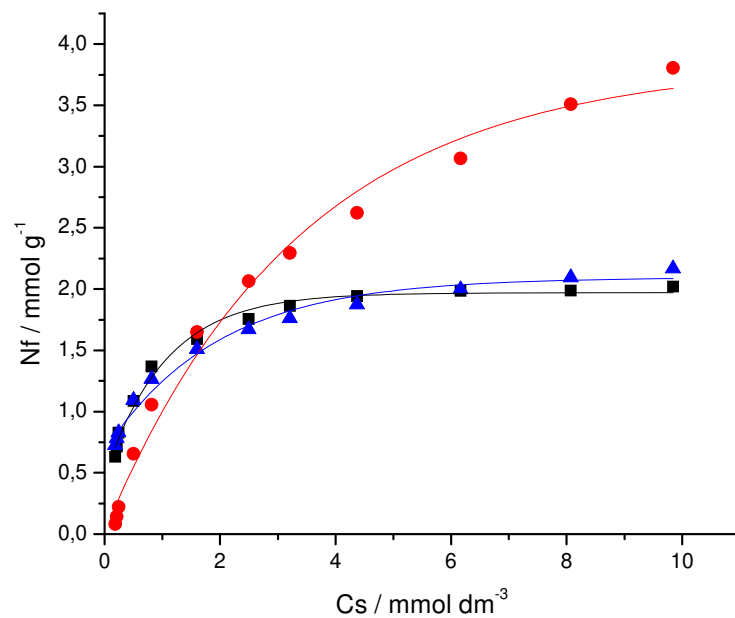


Figura B31. Isotermas de sorção de chumbo com QDET (■), Freundlich (●) e Temkin (▲) a 298 ± 1 K.

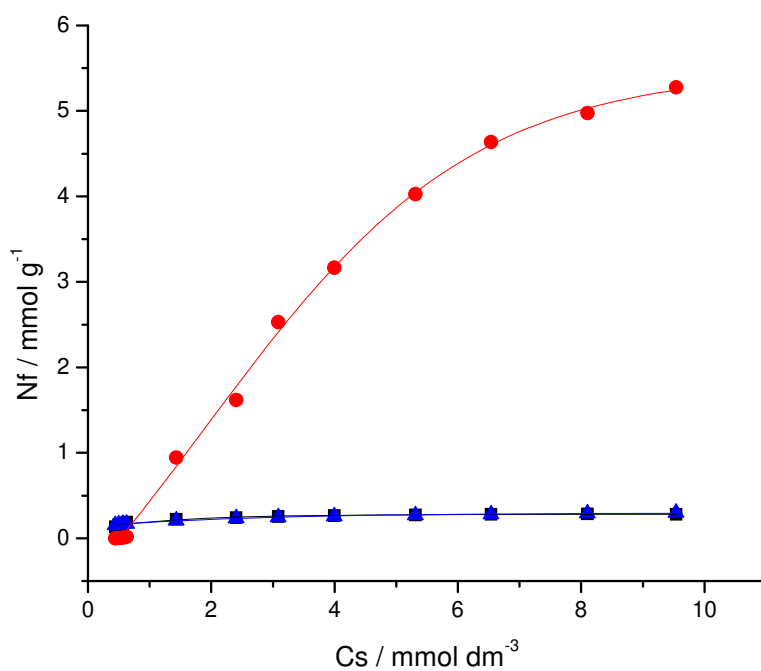


Figura B32. Isotermas de sorção de cádmio com QDET (■), Freundlich (●) e Temkin (▲) a 298 ± 1 K.

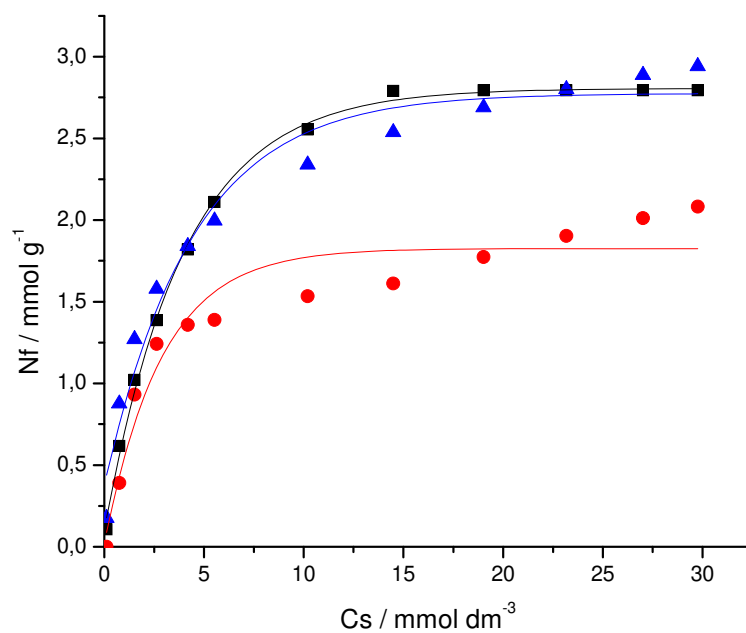


Figura B33. Isotermas de sorção de cobre com QTT (■), Freundlich (●) e Temkin (▲) a 298 ± 1 K.

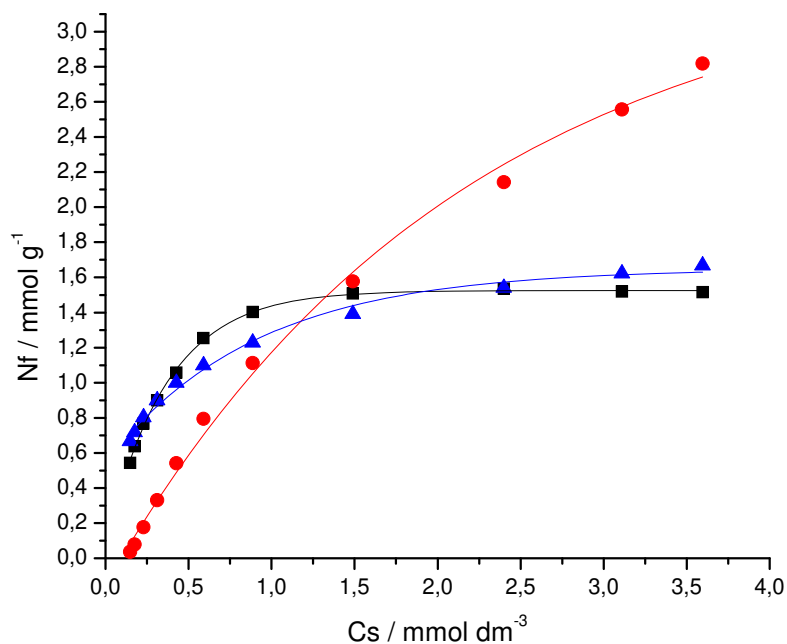


Figura B34. Isotermas de sorção de níquel com QTT (■), Freundlich (●) e Temkin (▲) a 298 ± 1 K.

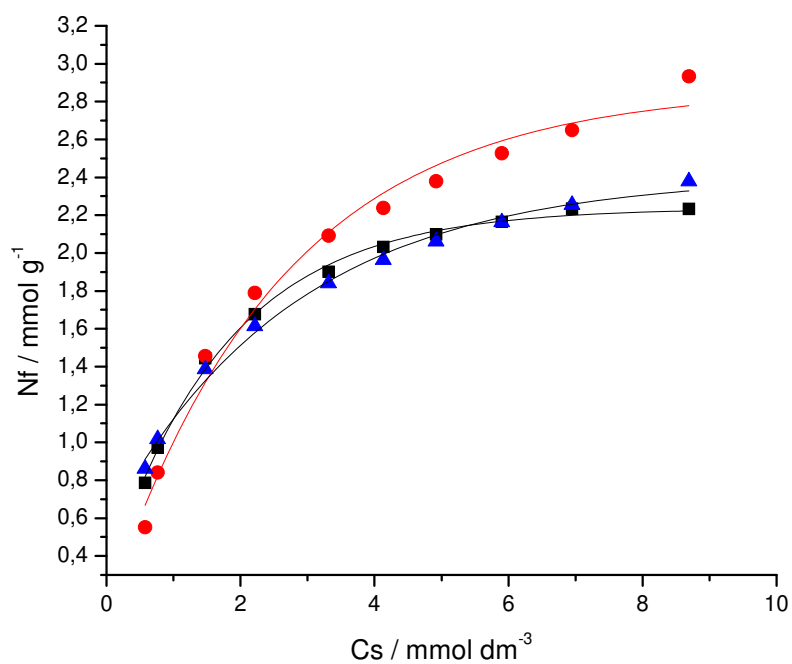


Figura B35. Isotermas de sorção de cobre com QAN (■), Freundlich (●) e Temkin (▲) a 298 ± 1 K.

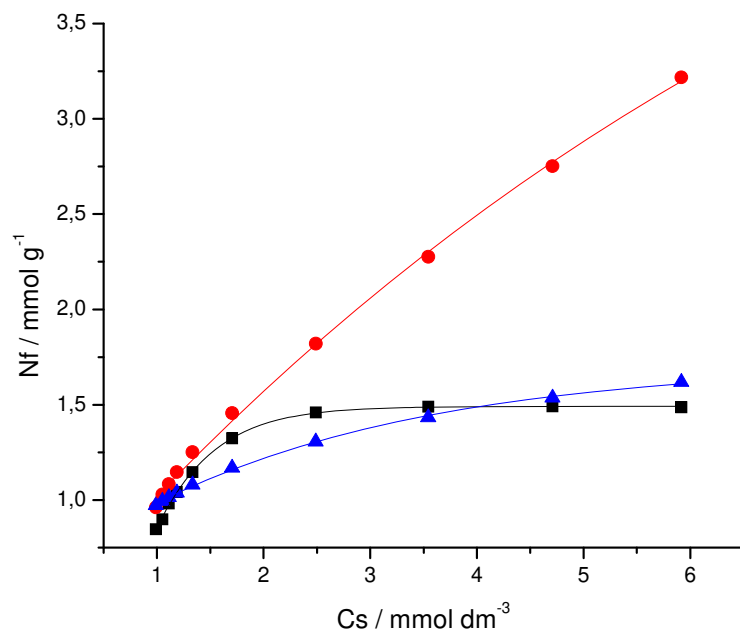


Figura B36. Isotermas de sorção de chumbo com QAN (■), Freundlich (●) e Temkin (▲) a 298 ± 1 K.

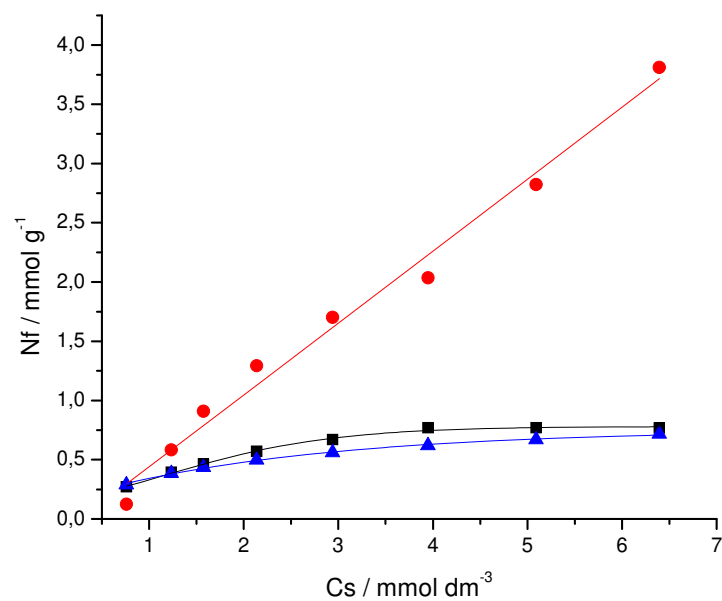


Figura B37. Isotermas de sorção de cádmio com QAN (■), Freundlich (●) e Temkin (▲) a 298 ± 1 K.

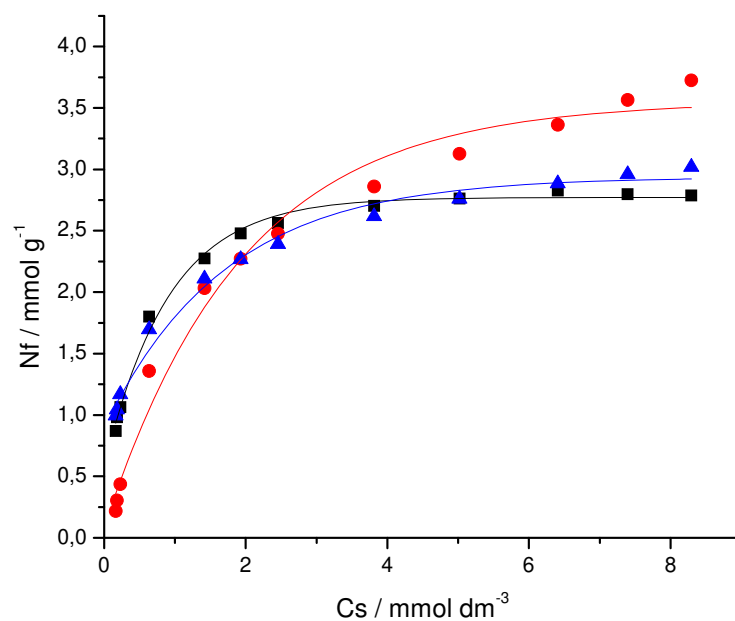


Figura B38. Isotermas de sorção de cobre com QAP (■), Freundlich (●) e Temkin (▲) a 298 ± 1 K.

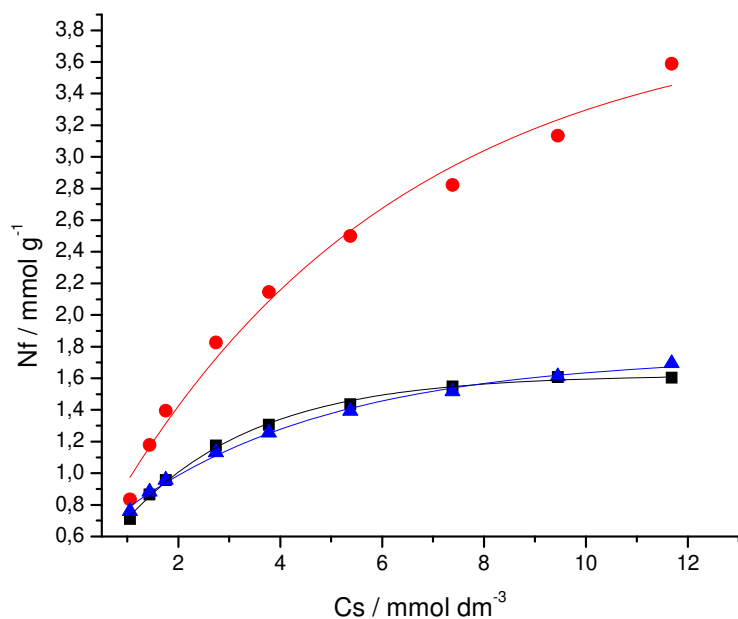


Figura B39. Isotermas de sorção de chumbo com QAP (■), Freundlich (●) e Temkin (▲) a 298 ± 1 K.

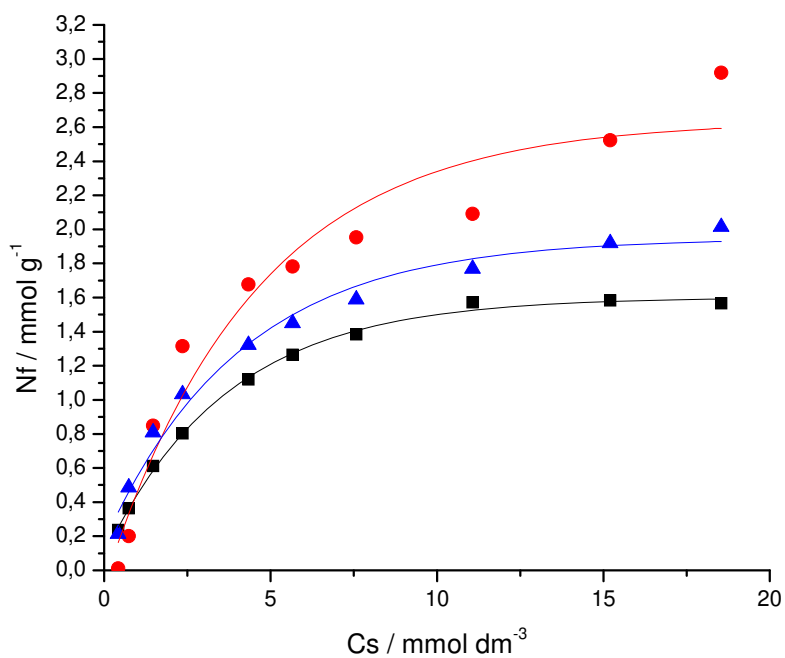


Figura B40. Isotermas de sorção de cádmio com QCA (■), Freundlich (●) e Temkin (▲) a 298 ± 1 K.

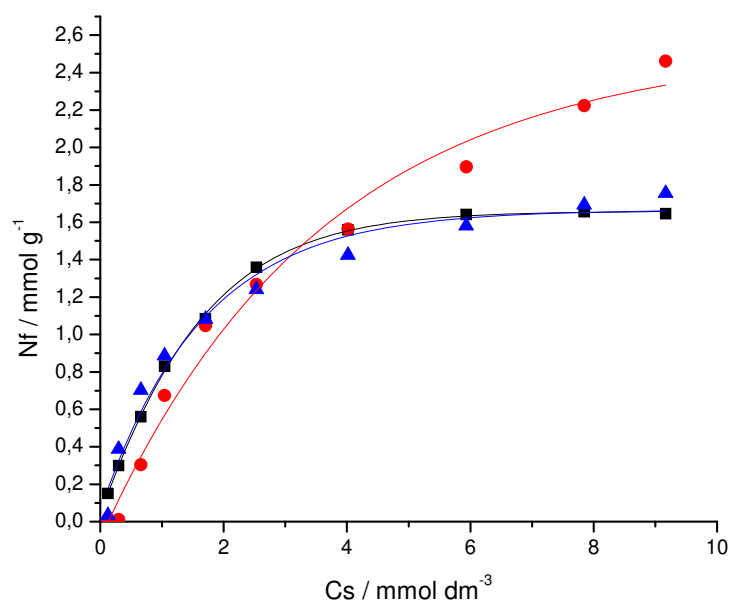


Figura B41. Isotermas de sorção de chumbo com QCA (■), Freundlich (●) e Temkin (▲) a 298 ± 1 K.

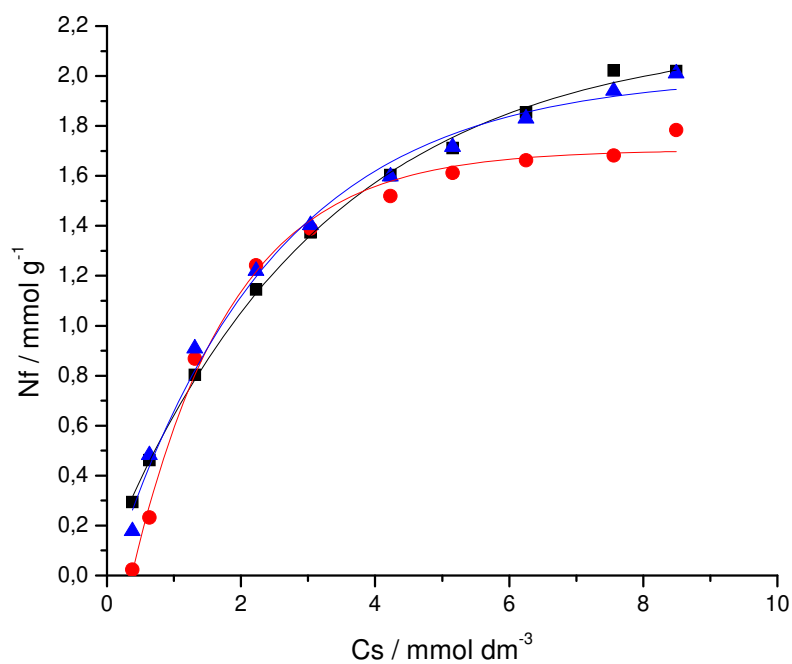


Figura B42. Isotermas de sorção de cobre com QCAN (■), Freundlich (●) e Temkin (▲) a 298 ± 1 K.

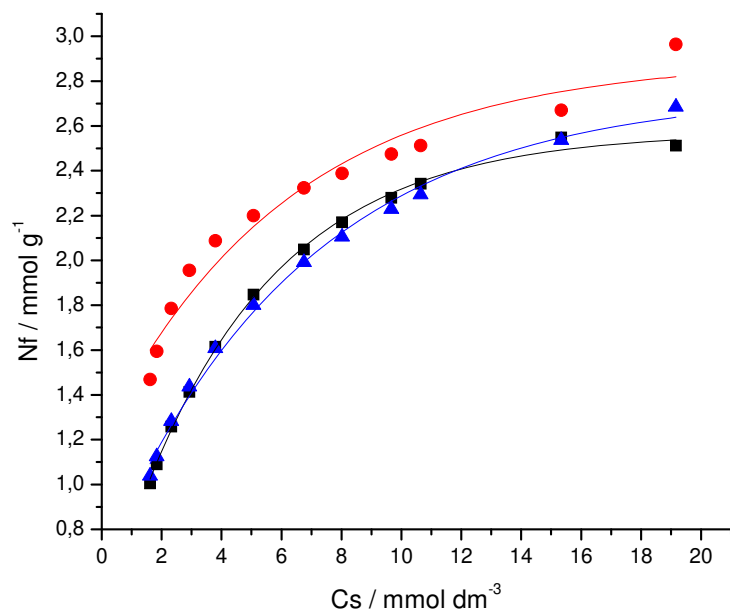


Figura B43. Isotermas de sorção de chumbo com QCAN (■), Freundlich (●) e Temkin (▲) a 298 ± 1 K.

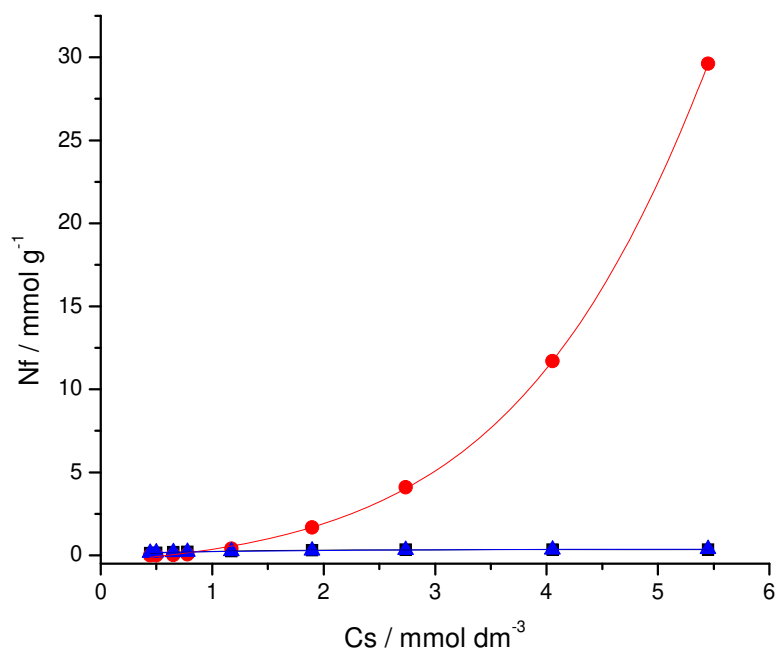


Figura B44. Isotermas de sorção de cádmio com QCAN (■), Freundlich (●) e Temkin (▲) a 298 ± 1 K.

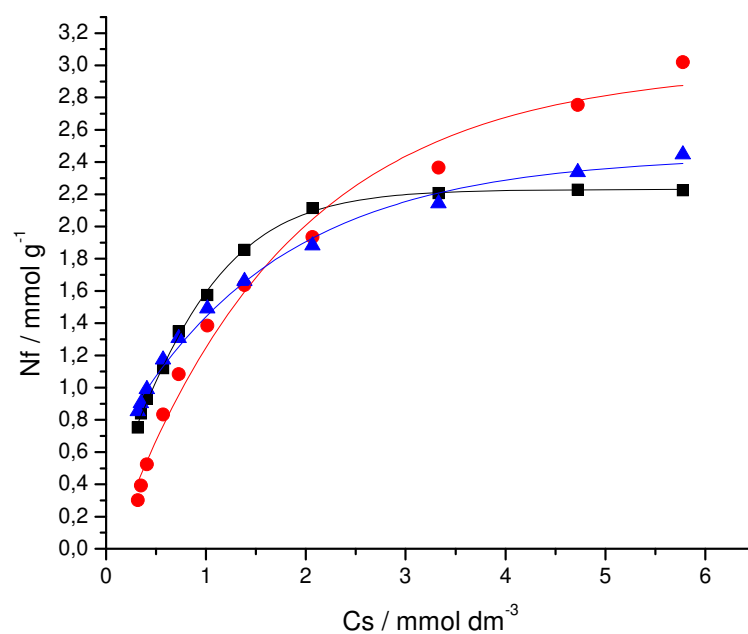


Figura B45. Isotermas de sorção de chumbo com QEDL (■), Freundlich (●) e Temkin (▲) a 298 ± 1 K.

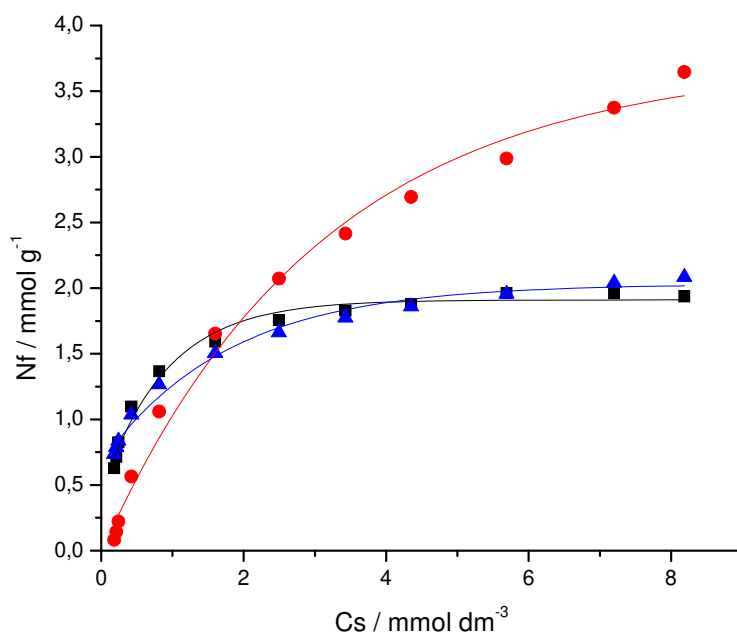


Figura B46. Isotermas de sorção de cobre com QEDL (■), Freundlich (●) e Temkin (▲) a 298 ± 1 K.

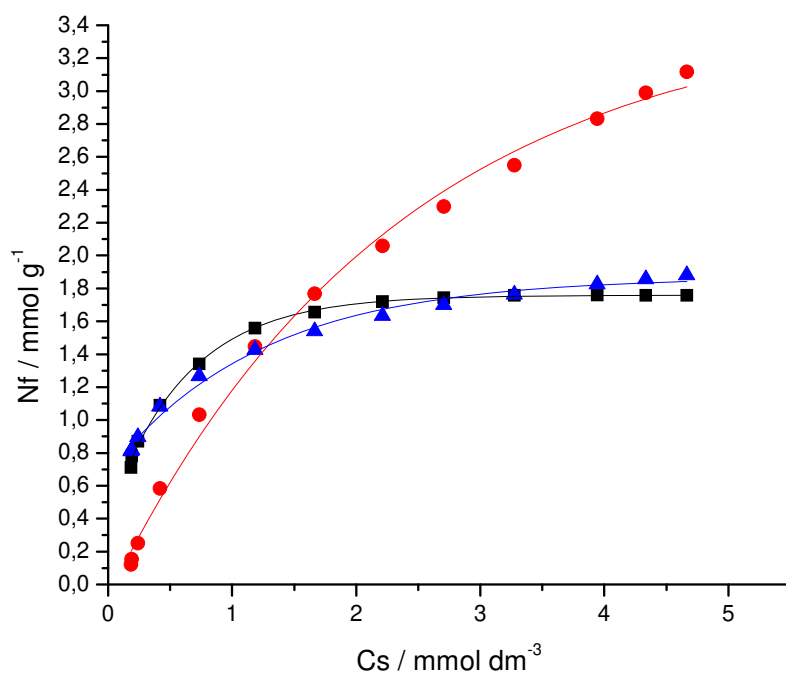


Figura B47. Isotermas de sorção de cádmio com QEDL (■), Freundlich (●) e Temkin (▲) a 298 ± 1 K.

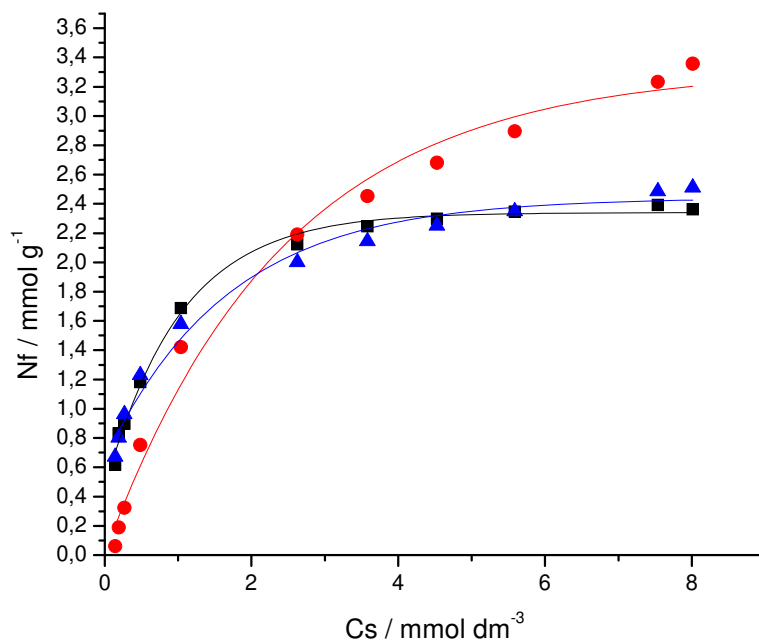


Figura B48. Isotermas de sorção de cobre com QAT (■), Freundlich (●) e Temkin (▲) a 298 ± 1 K.

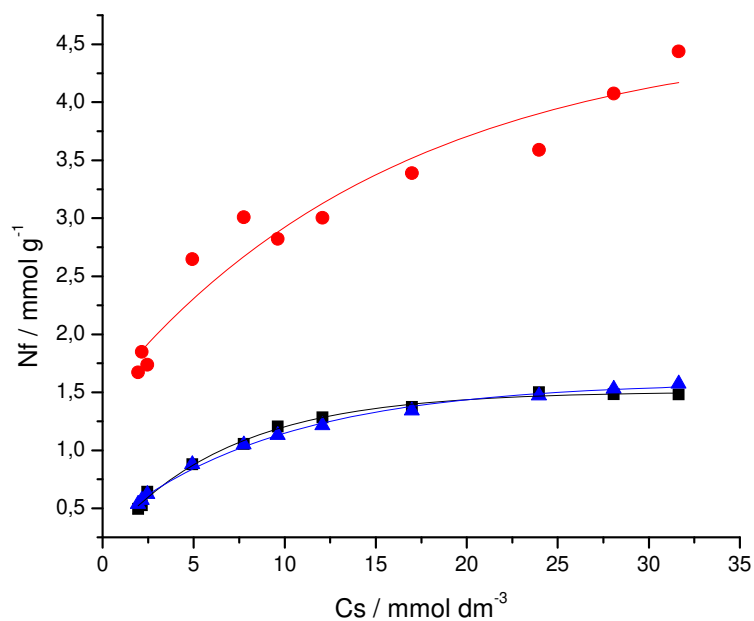


Figura B49. Isotermas de sorção de chumbo com QAT (■), Freundlich (●) e Temkin (▲) a 298 ± 1 K.

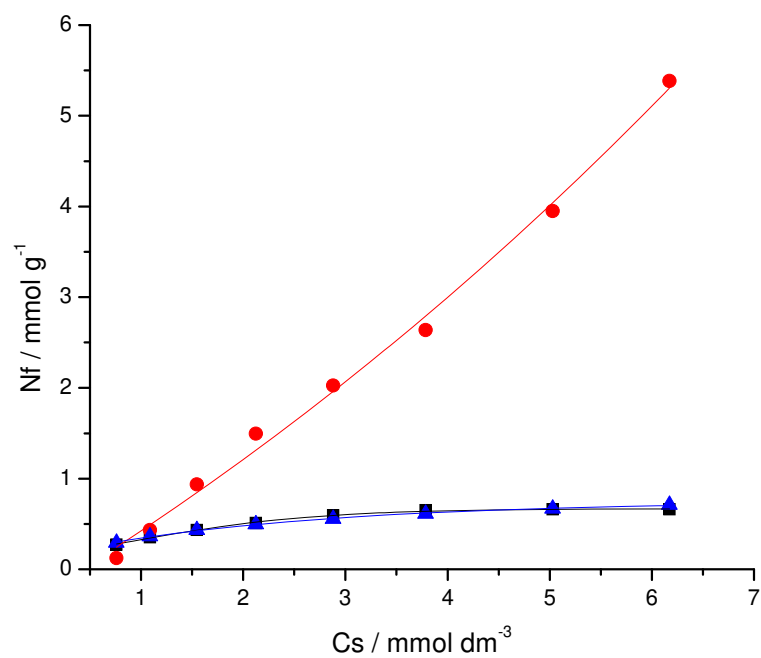


Figura B50. Isotermas de sorção de cádmio com QAT (■), Freundlich (●) e Temkin (▲) a 298 ± 1 K.

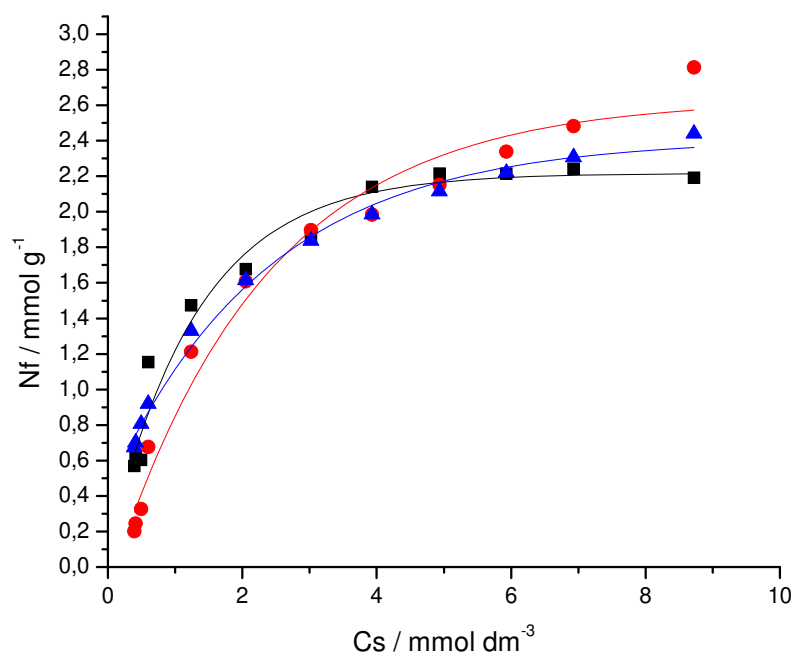


Figura B51. Isotermas de sorção de chumbo com QCAD (■), Freundlich (●) e Temkin (▲) a 298 ± 1 K.

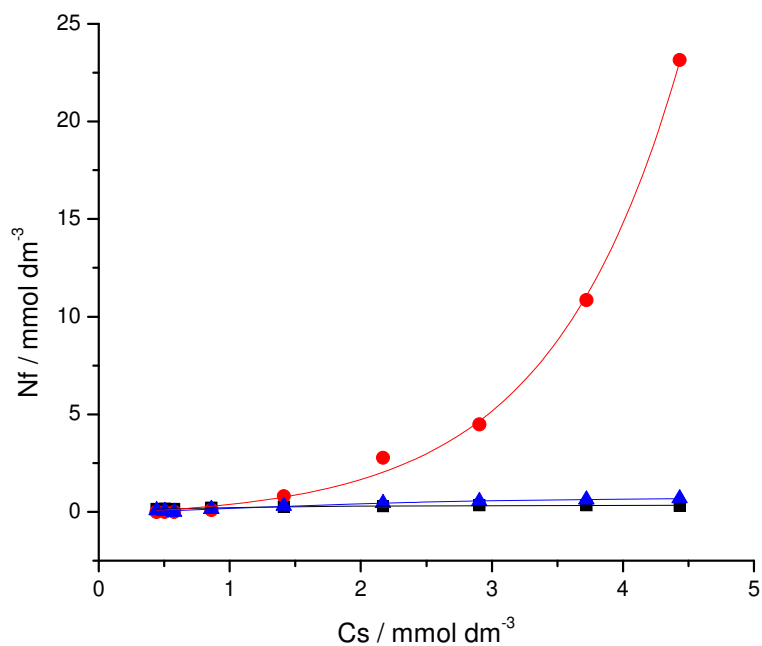


Figura B52. Isotermas de sorção de cádmio com QCAD (■), Freundlich (●) e Temkin (▲) a 298 ± 1 K.

APÊNDICE C

Isotermas de sorção empregando-se os modelos não linear

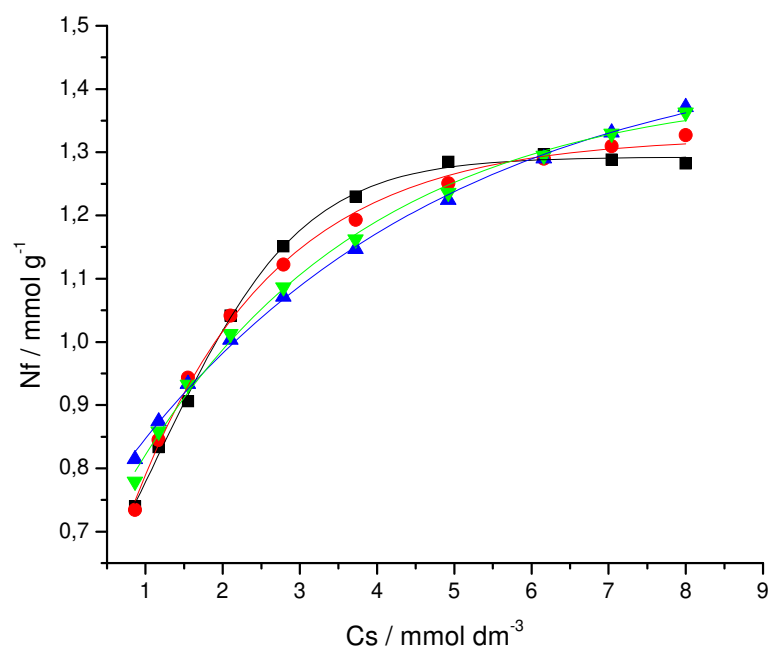


Figura C1. Isotermas de sorção de níquel com Q (■), Langmuir (●), Freundlich (▲) e Temkin (▼) não-linear a 298 ± 1 K.

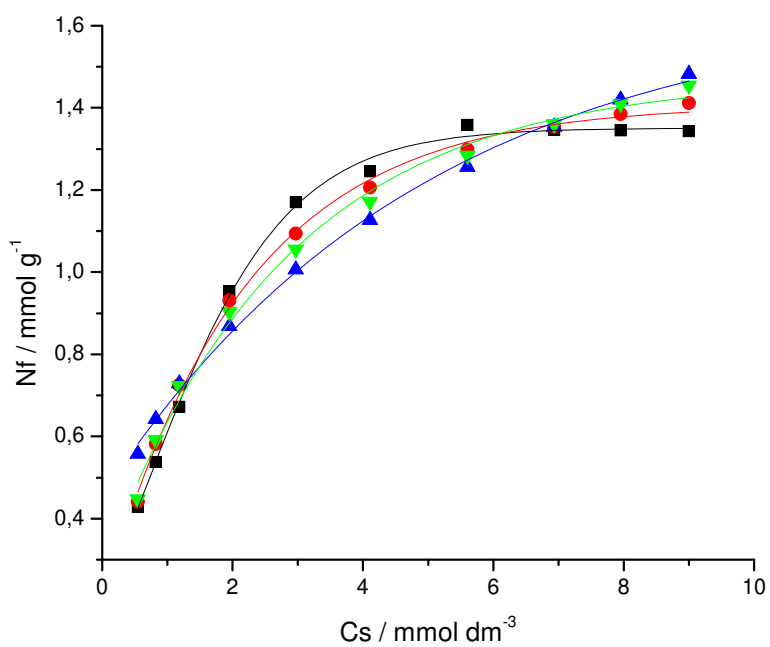


Figura C2. Isotermas de sorção de cádmio com Q (■), Langmuir (●), Freundlich (▲) e Temkin (▼) não-linear a 298 ± 1 K.

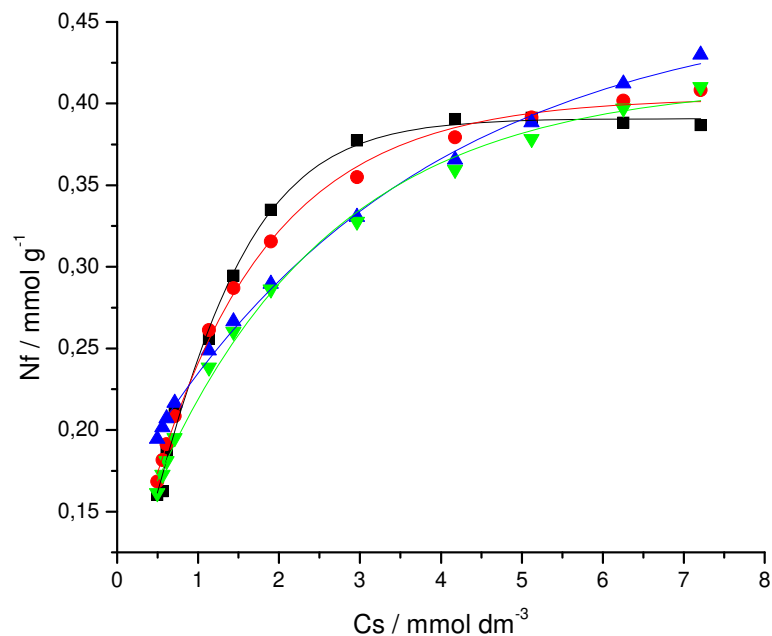


Figura C3. Isotermas de sorção de cádmio com QEA (■), Langmuir (●), Freundlich (▲) e Temkin (▼) não-linear a 298 ± 1 K.

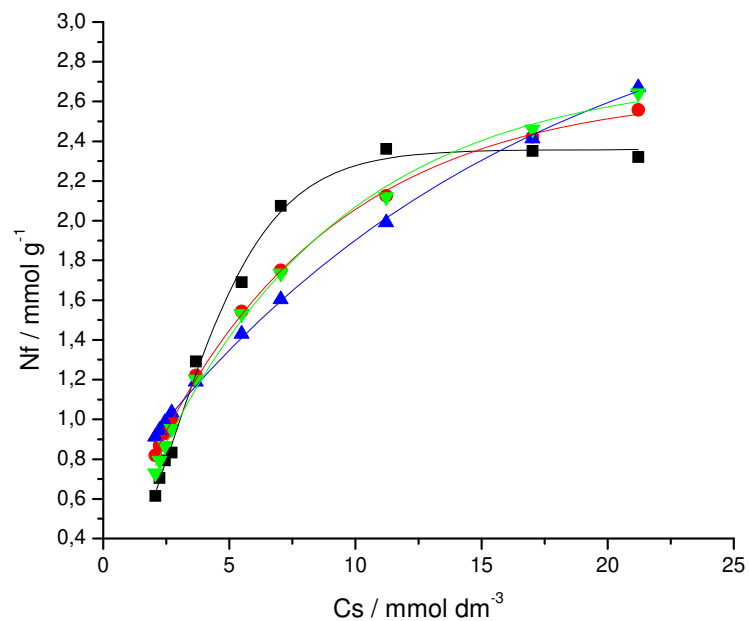


Figura C4. Isotermas de sorção de cobre com QEA (■), Langmuir (●), Freundlich (▲) e Temkin (▼) não-linear a 298 ± 1 K.

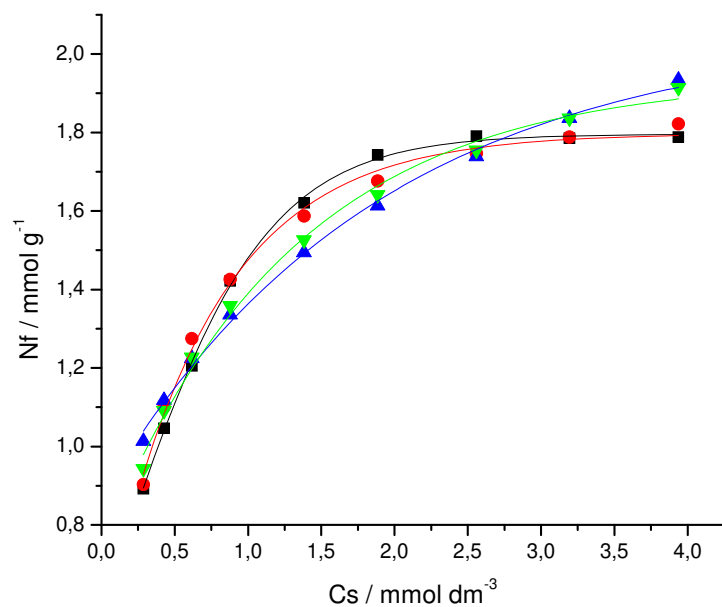


Figura C5. Isothermas de sorção de chumbo com QEA (■), Langmuir (●), Freundlich (▲) e Temkin (▼) não-linear a 298 ± 1 K.

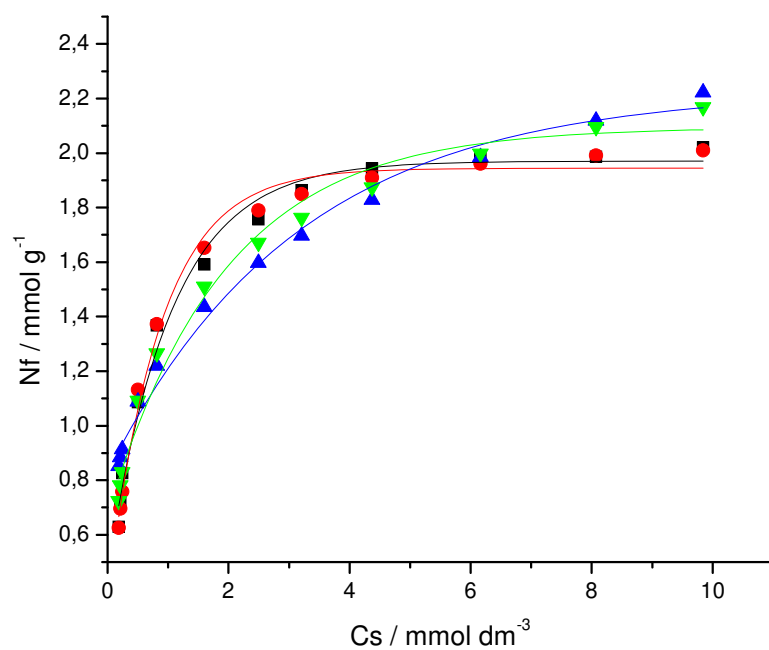


Figura C6. Isothermas de sorção de chumbo com QDET (■), Langmuir (●), Freundlich (▲) e Temkin (▼) não-linear a 298 ± 1 K.

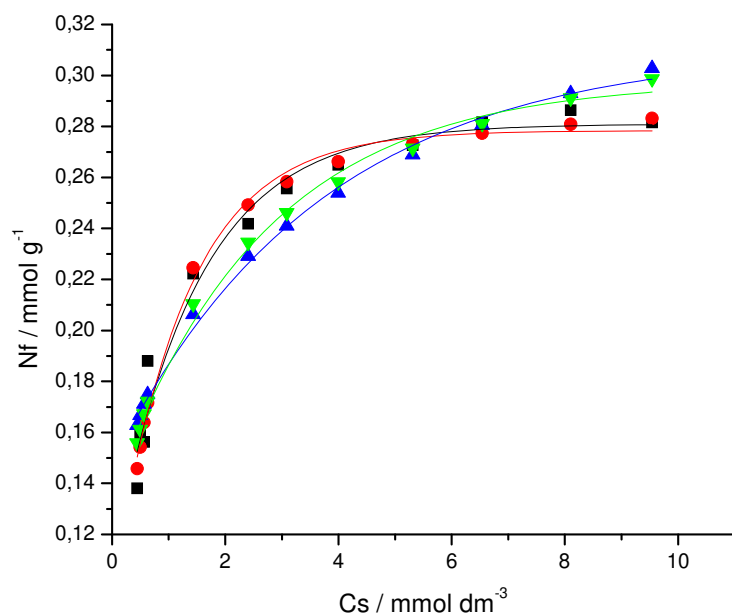


Figura C7. Isotermas de sorção de cádmio com QDET (■), Langmuir (●), Freundlich (▲) e Temkin (▼) não-linear a 298 ± 1 K.

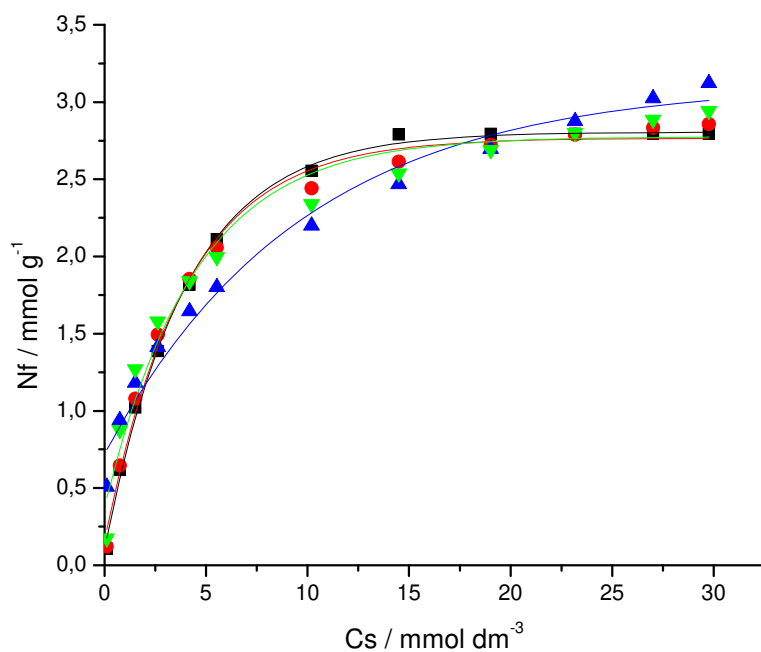


Figura C8. Isotermas de sorção de cobre com QTT (■), Langmuir (●), Freundlich (▲) e Temkin (▼) não-linear a 298 ± 1 K.

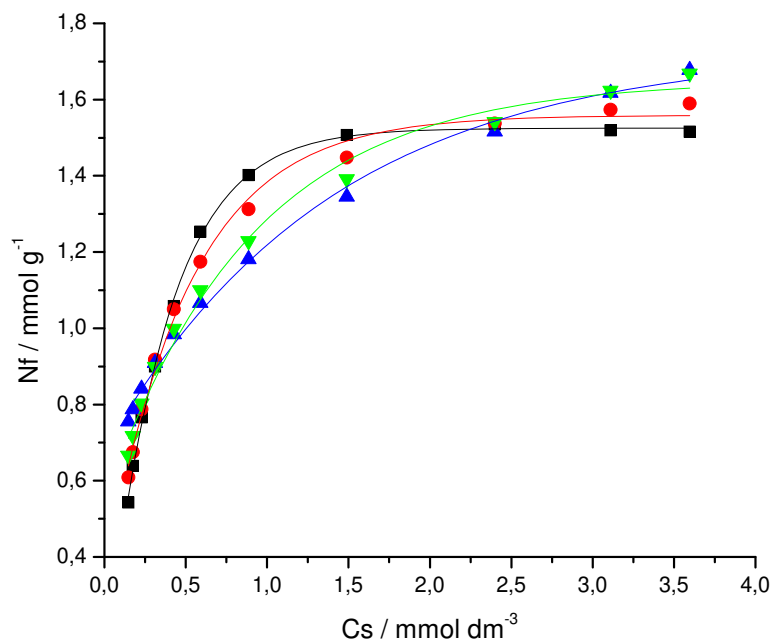


Figura C9. Isotermas de sorção de níquel com QTT (■), Langmuir (●), Freundlich (▲) e Temkin (▼) não-linear a 298 ± 1 K.

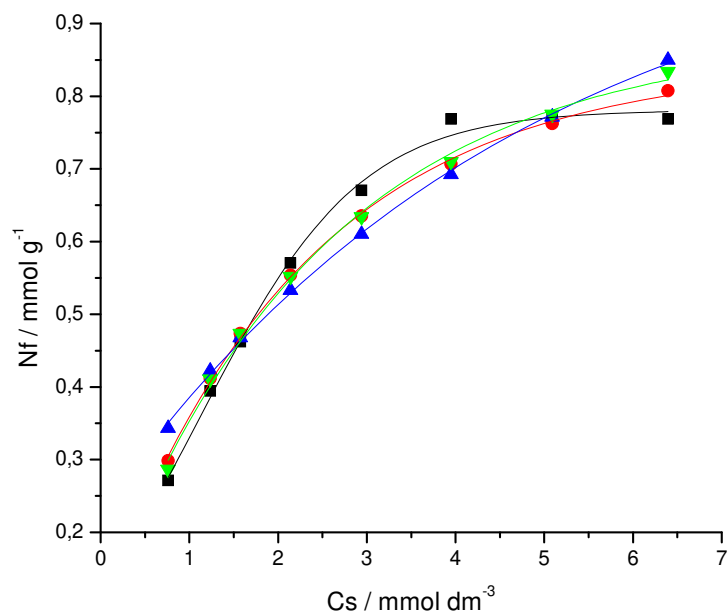


Figura C10. Isotermas de sorção de cádmio com QAN (■), Langmuir (●), Freundlich (▲) e Temkin (▼) não-linear a 298 ± 1 K.

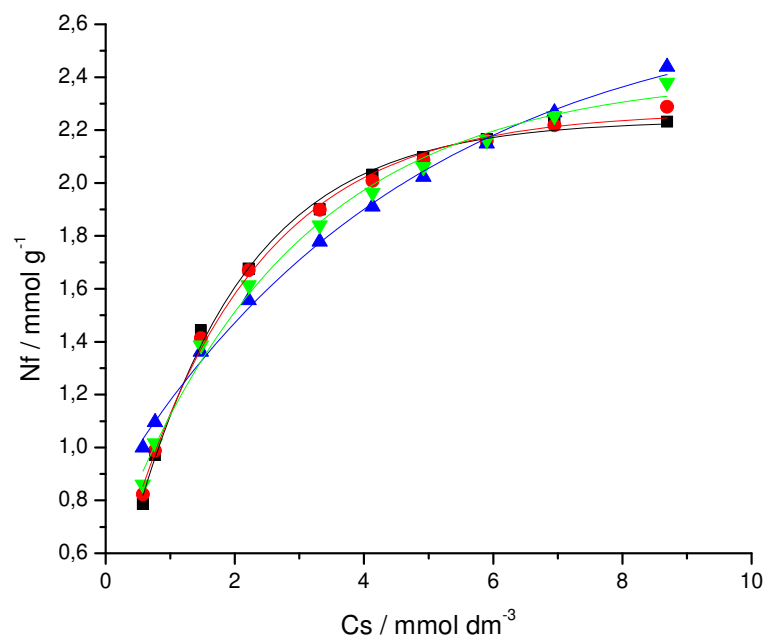


Figura C11. Isotermas de sorção de cobre com QAN (■), Langmuir (●), Freundlich (▲) e Temkin (▼) não-linear a 298 ± 1 K.

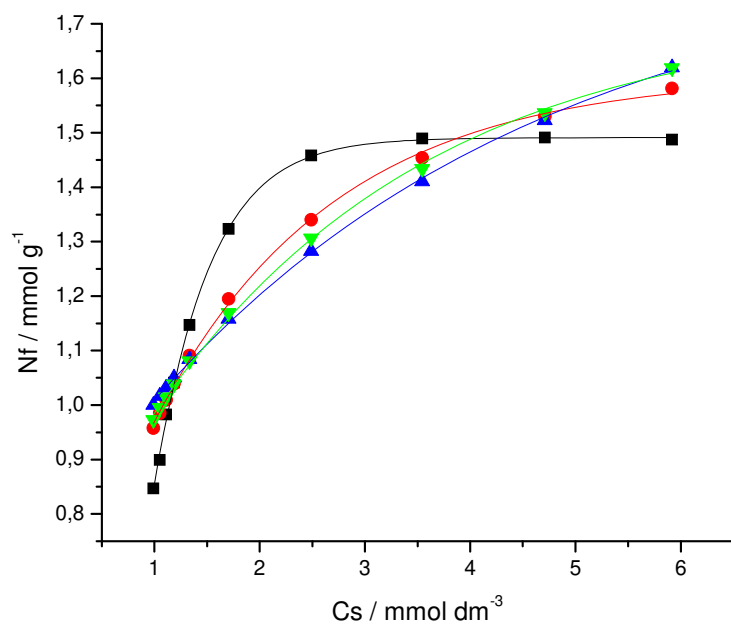


Figura C12. Isotermas de sorção de chumbo com QAN (■), Langmuir (●), Freundlich (▲) e Temkin (▼) não-linear a 298 ± 1 K.

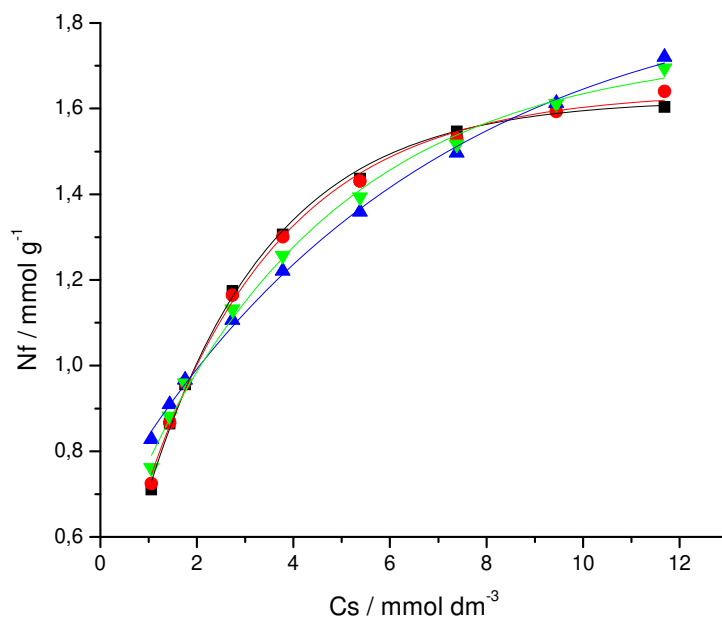


Figura C13. Isotermas de sorção de chumbo com QAP (■), Langmuir (●), Freundlich (▲) e Temkin (▼) não-linear a 298 ± 1 K.

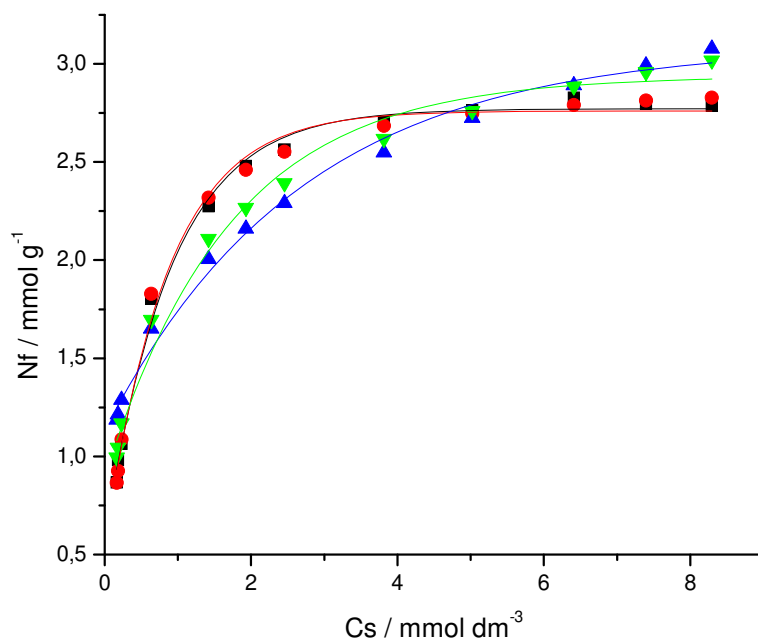


Figura C14. Isotermas de sorção de cobre com QAP (■), Langmuir (●), Freundlich (▲) e Temkin (▼) não-linear a 298 ± 1 K.

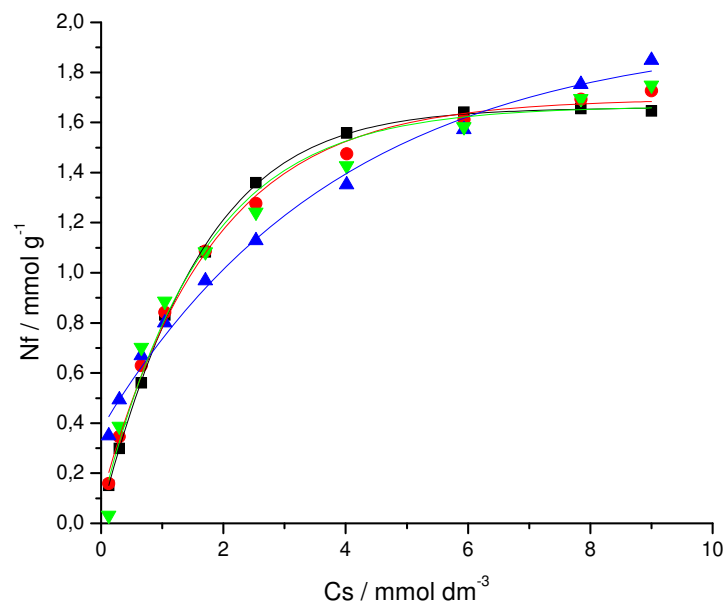


Figura C15. Isotermas de sorção de cádmio com QCA (■), Langmuir (●), Freundlich (▲) e Temkin (▼) não-linear a 298 ± 1 K.

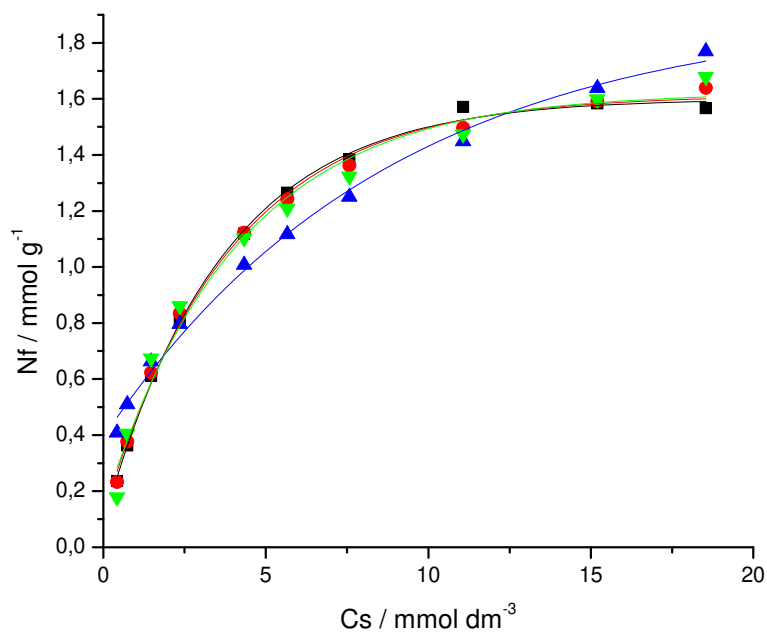


Figura C16. Isotermas de sorção de chumbo com QCA (■), Langmuir (●), Freundlich (▲) e Temkin (▼) não-linear a 298 ± 1 K.

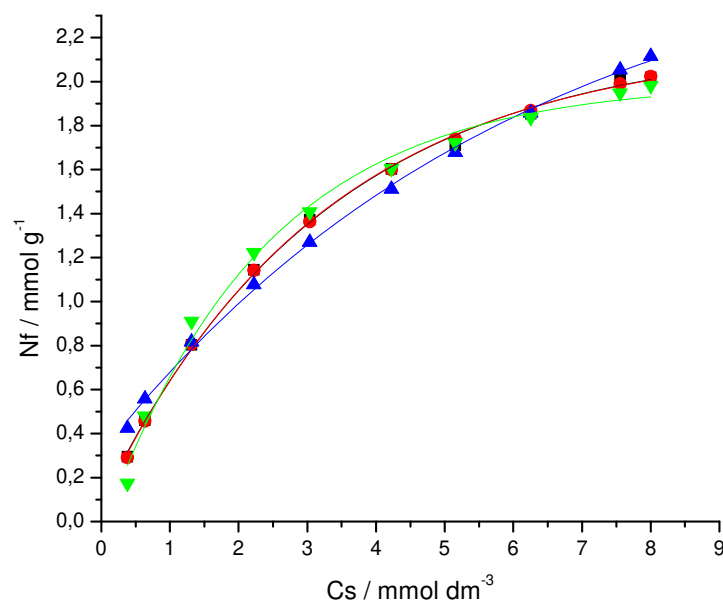


Figura C17. Isotermas de sorção de cobre com QCAN (■), Langmuir (●), Freundlich (▲) e Temkin (▼) não-linear a 298 ± 1 K.

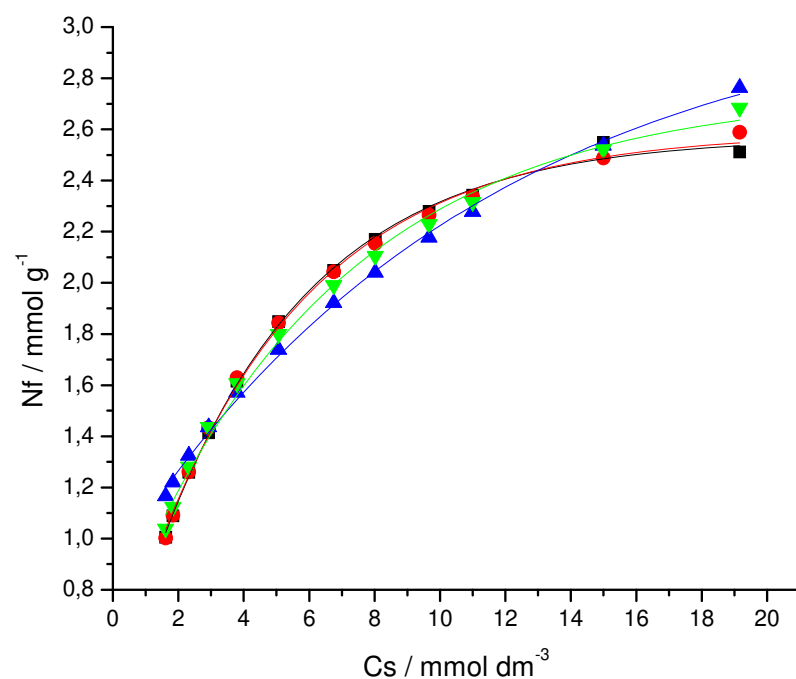


Figura C18. Isotermas de sorção de chumbo com QCAN (■), Langmuir (●), Freundlich (▲) e Temkin (▼) não-linear a 298 ± 1 K.

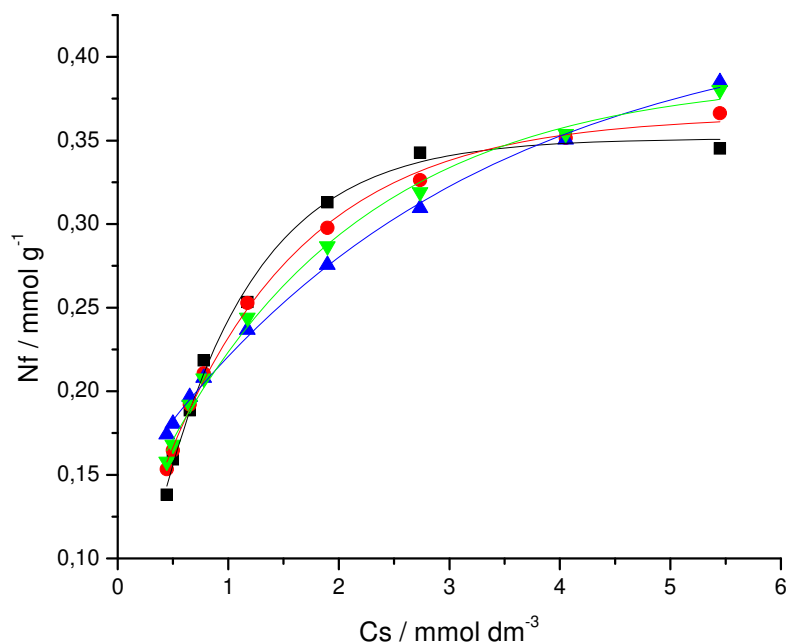


Figura C19. Isotermas de sorção de cádmio com QCAN (■), Langmuir (●), Freundlich (▲) e Temkin (▼) não-linear a 298 ± 1 K.

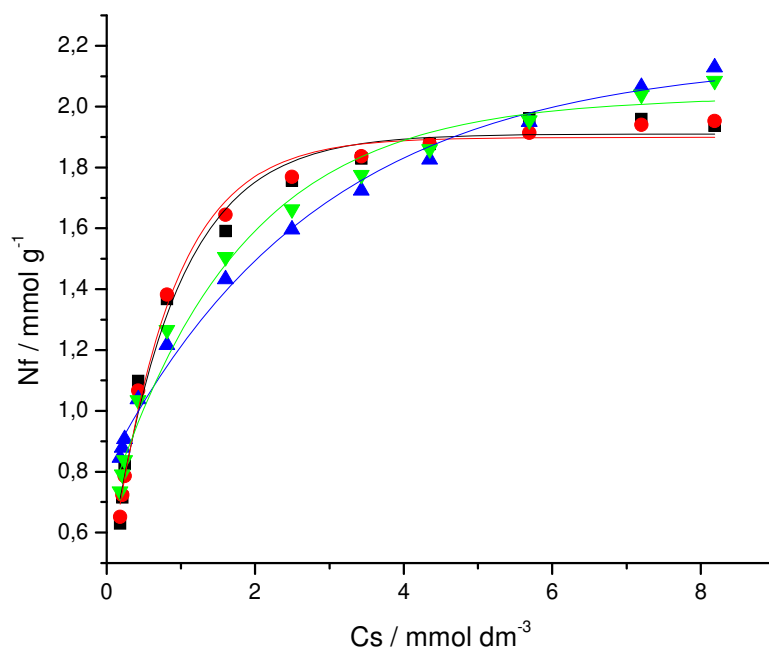


Figura C20. Isotermas de sorção de cobre com QEDL (■), Langmuir (●), Freundlich (▲) e Temkin (▼) não-linear a 298 ± 1 K.

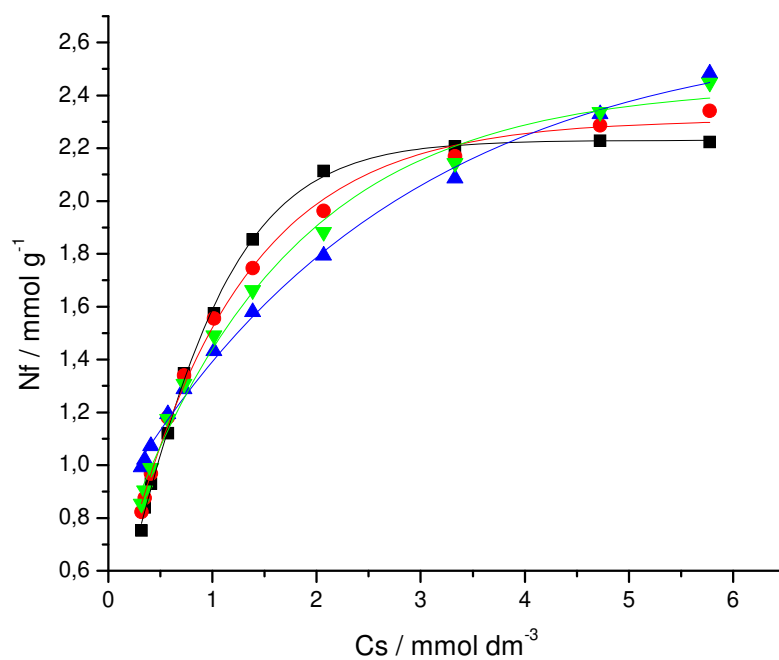


Figura C21. Isotermas de sorção de chumbo com QEDL (■), Langmuir (●), Freundlich (▲) e Temkin (▼) não-linear a 298 ± 1 K.

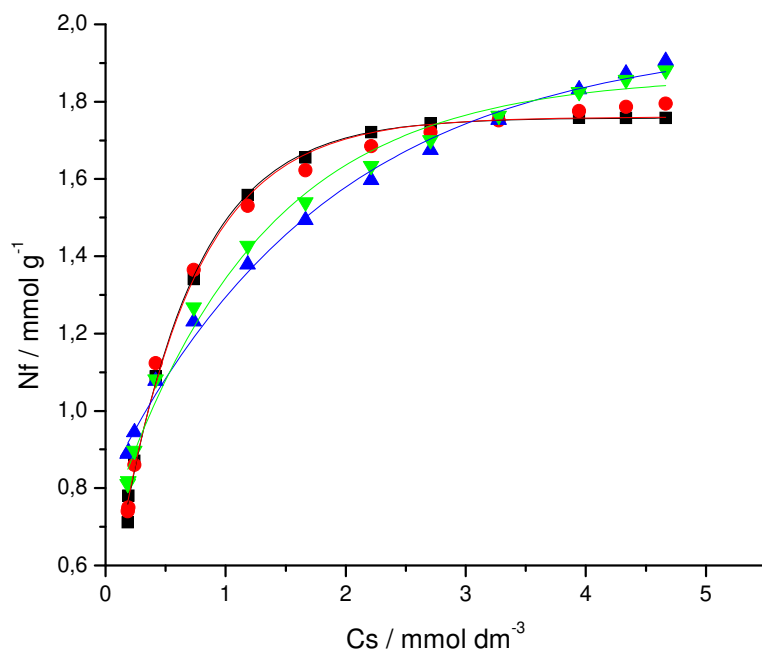


Figura C22. Isotermas de sorção de cádmio com QEDL (■), Langmuir (●), Freundlich (▲) e Temkin (▼) não-linear a 298 ± 1 K.

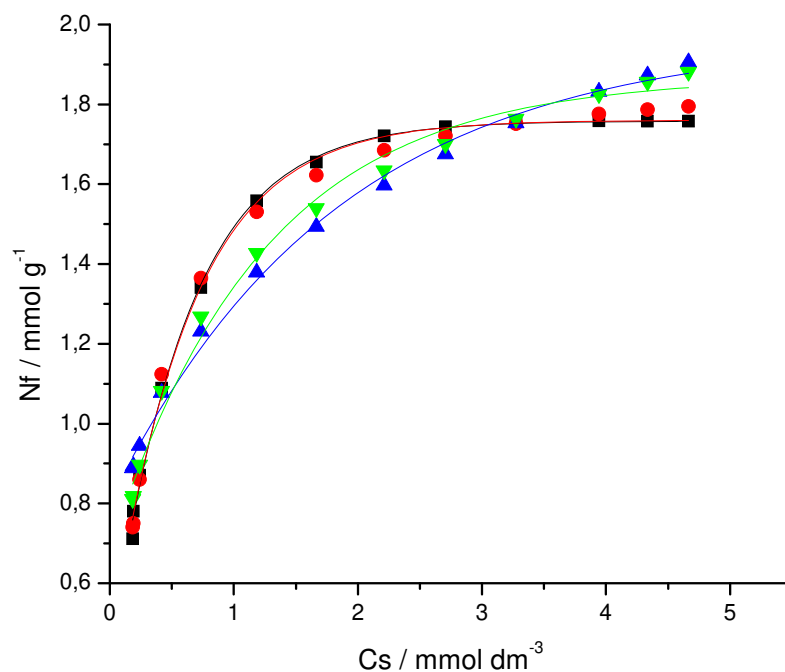


Figura C23. Isotermas de sorção de cádmio com QAT (■), Langmuir (●), Freundlich (▲) e Temkin (▼) não-linear a 298 ± 1 K.

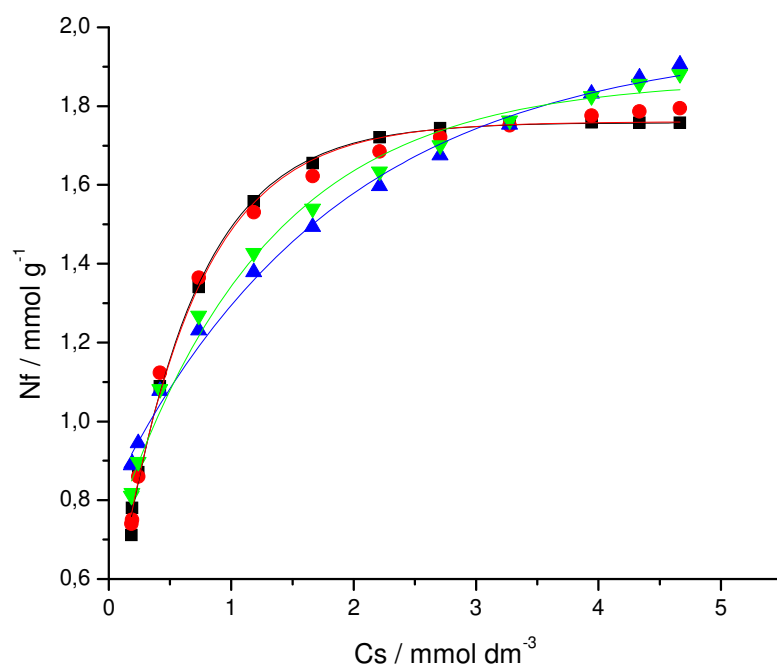


Figura C24. Isotermas de sorção de cádmio com QAT (■), Langmuir (●), Freundlich (▲) e Temkin (▼) não-linear a 298 ± 1 K.

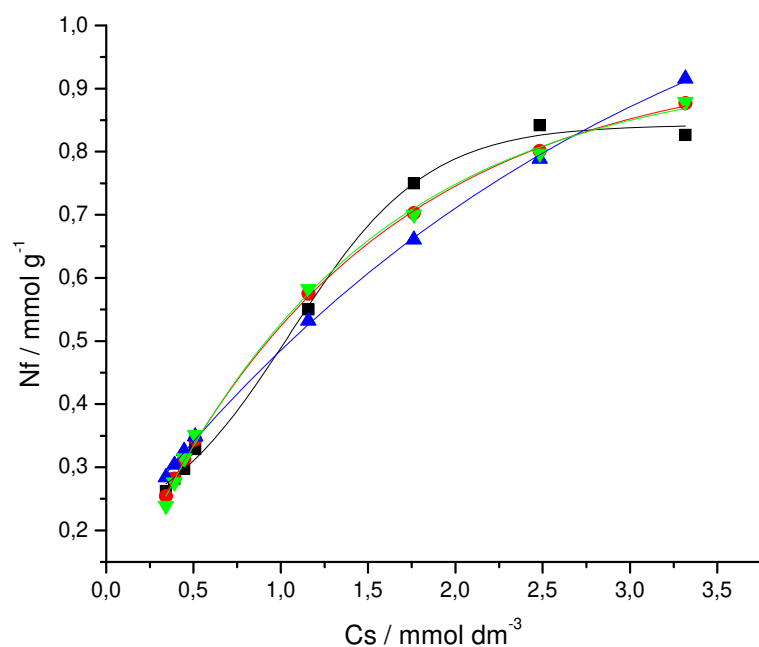


Figura C25. Isotermas de sorção de cádmio com QCAD (■), Langmuir (●), Freundlich (▲) e Temkin (▼) não-linear a 298 ± 1 K.

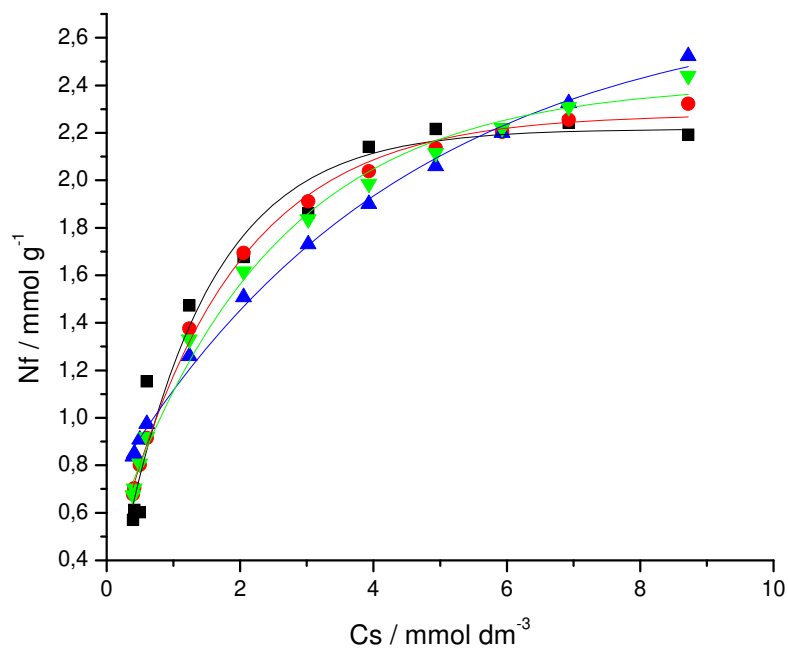


Figura C26. Isotermas de sorção de chumbo com QCAD (■), Langmuir (●), Freundlich (▲) e Temkin (▼) não-linear a 298 ± 1 K.

APÊNDICE D

Dados de sorção empregando-se os modelos linear e não linear

Tabela D1. Quantidade sorvida (Nf), parâmetros das equações de Langmuir (Ns e b), coeficientes de determinação (r^2) e os respectivos erros para a interação de metais bivalentes com a quitosana Q, QDET e QTT a 298 ± 1 K, empregando-se os modelos linear.

Material	Isoterma	Constante	Tipo I	Tipo II	Tipo III	Tipo IV
Q	Ni^{2+}	Nf (mmol g ⁻¹)	1,29	1,29	1,29	1,29
		Ns (mmol g ⁻¹)	1,43±0,05	1,47±0,01	1,47±0,02	1,48±0,07
		b (g mmol ⁻¹)	1,30±0,01	1,13±0,02	1,14±0,05	1,11±0,07
		r^2	0,997	0,986	0,965	0,965
		SE	0,035	0,031	0,031	0,031
		χ^2	0,009	0,006	0,006	0,006
	Cd^{2+}	Nf (mmol g ⁻¹)	1,35	1,35	1,35	1,35
		Ns (mmol g ⁻¹)	1,68±0,08	1,73±0,02	1,73±0,04	1,75±0,03
		b (g mmol ⁻¹)	0,63±0,01	0,57±0,02	0,58±0,1	0,56±0,03
		r^2	0,992	0,992	0,966	0,966
		SE	0,054	0,041	0,041	0,043
		χ^2	0,030	0,012	0,012	0,013
QDET	Pb^{2+}	Nf (mmol g ⁻¹)	2,02	2,02	2,02	2,02
		Ns (mmol g ⁻¹)	2,10±0,01	2,06±0,01	2,07±0,01	2,08±0,14
		b (g mmol ⁻¹)	2,27±0,01	2,47±0,01	2,45±0,02	2,41±0,09
		r^2	0,999	0,993	0,984	0,984
		SE	0,034	0,041	0,036	0,038
		χ^2	0,013	0,012	0,012	0,011
	Cd^{2+}	Nf (mmol g ⁻¹)	0,28	0,28	0,28	0,28
		Ns (mmol g ⁻¹)	0,29±0,1	0,29±0,09	0,29±0,01	0,29±0,03
		b (g mmol ⁻¹)	2,06±0,02	2,13±0,08	2,21±0,03	2,11±0,14
		r^2	0,999	0,968	0,950	0,950
		SE	0,010	0,007	0,006	0,007
		χ^2	0,005	0,003	0,0029	0,003
QTT	Cu^{2+}	Nf (mmol g ⁻¹)	2,79	2,79	2,79	2,79
		Ns (mmol g ⁻¹)	3,13±0,07	3,37±0,01	3,25±0,05	3,27±0,02
		b (g mmol ⁻¹)	0,34±0,01	0,28±0,01	0,30±0,11	0,29±0,01
		r^2	0,997	0,999	0,985	0,985
		SE	0,086	0,10	0,062	0,086
		χ^2	0,036	0,042	0,027	0,029
	Ni^{2+}	Nf (mmol g ⁻¹)	1,53	1,53	1,53	1,53
		Ns (mmol g ⁻¹)	1,64±0,01	1,81±0,02	1,73±0,05	1,77±0,29
		b (g mmol ⁻¹)	4,33±0,01	3,04±0,01	3,39±0,02	3,22±0,24
		r^2	0,997	0,987	0,944	0,944
		SE	0,069	0,080	0,063	0,069
		χ^2	0,046	0,039	0,028	0,031

Tabela D2. Quantidade sorvida (Nf), parâmetros das equações de Langmuir (Ns e b), coeficientes de determinação (r^2) e os respectivos erros para a interação de metais bivalentes com a quitosana QEA, QAN e QAP a 298 ± 1 K, empregando-se os modelos linear.

Material	Isoterma	Constante	Tipo I	Tipo II	Tipo III	Tipo IV
QEA	Cu^{2+}	Nf (mmol g ⁻¹)	2,35	2,35	2,35	2,35
		Ns (mmol g ⁻¹)	1,97±0,01	5,53±0,05	3,26±0,57	4,66±0,04
		b (g mmol ⁻¹)	2,92±0,01	0,06±0,02	0,15±0,20	0,08±0,02
		r^2	0,999	0,956	0,501	0,501
		SE	0,70	0,41	0,22	0,31
		χ^2	2,55	0,50	0,26	0,354
	Pb^{2+}	Nf (mmol g ⁻¹)	1,79	1,79	1,79	1,79
		Ns (mmol g ⁻¹)	1,97±0,01	2,08±0,01	2,01±0,03	2,03±0,22
		b (g mmol ⁻¹)	2,92±0,01	2,61±0,01	2,64±0,02	2,58±0,15
		r^2	0,997	0,989	0,973	0,973
		SE	0,047	0,041	0,041	0,041
		χ^2	0,011	0,008	0,008	0,008
	Cd^{2+}	Nf (mmol g ⁻¹)	0,39	0,39	0,39	0,39
		Ns (mmol g ⁻¹)	0,44±0,17	0,47±0,08	0,46±0,01	0,47±0,02
		b (g mmol ⁻¹)	1,32±0,04	1,01±0,08	1,10±0,06	1,04±0,07
		r^2	0,995	0,982	0,942	0,942
		SE	0,014	0,017	0,010	0,014
		χ^2	0,009	0,008	0,007	0,007
QAN	Cu^{2+}	Nf (mmol g ⁻¹)	2,23	2,23	2,23	2,23
		Ns (mmol g ⁻¹)	2,59±0,02	2,68±0,01	2,47±0,03	2,65±0,04
		b (g mmol ⁻¹)	0,82±0,01	0,73±0,01	2,32±0,04	0,75±0,02
		r^2	0,998	0,997	0,991	0,991
		SE	0,029	0,037	0,067	0,031
		χ^2	0,005	0,006	0,028	0,004
	Pb^{2+}	Nf (mmol g ⁻¹)	1,48	1,48	1,48	1,48
		Ns (mmol g ⁻¹)	1,73±0,06	1,97±0,04	1,81±0,13	2,02±0,21
		b (g mmol ⁻¹)	1,30±0,02	0,87±0,06	1,11±0,18	0,82±0,17
		r^2	0,985	0,889	0,710	0,710
		SE	0,094	0,075	0,083	0,073
		χ^2	0,062	0,063	0,055	0,069
	Cd^{2+}	Nf (mmol g ⁻¹)	0,76	0,76	0,76	0,76
		Ns (mmol g ⁻¹)	1,04±0,19	1,20±0,04	1,12±0,07	1,17±0,03
		b (g mmol ⁻¹)	0,52±0,05	0,38±0,07	0,45±0,28	0,41±0,05
		r^2	0,975	0,990	0,898	0,898
		SE	0,036	0,044	0,036	0,040
		χ^2	0,013	0,015	0,011	0,013
QAP	Cu^{2+}	Nf (mmol g ⁻¹)	2,82	2,82	2,82	2,82
		Ns (mmol g ⁻¹)	2,94±0,01	2,93±0,01	2,95±0,02	2,95±0,14
		b (g mmol ⁻¹)	2,63±0,01	2,62±0,01	2,59±0,01	2,57±0,06
		r^2	0,999	0,996	0,993	0,993
		SE	0,034	0,034	0,031	0,031
		χ^2	0,007	0,007	0,006	0,006
	Pb^{2+}	Nf (mmol g ⁻¹)	1,60	1,60	1,60	1,60
		Ns (mmol g ⁻¹)	1,85±0,03	1,89±0,01	1,88±0,01	1,88±0,01
		b (g mmol ⁻¹)	0,61±0,01	0,57±0,01	0,58±0,04	0,58±0,01
		r^2	0,998	0,998	0,995	0,995
		SE	0,016	0,016	0,016	0,016
		χ^2	0,002	0,001	0,001	0,001

Tabela D3. Quantidade sorvida (Nf), parâmetros das equações de Langmuir (Ns e b), coeficientes de determinação (r^2) e os respectivos erros para a interação de metais bivalentes com a quitosana QCAN, QEDL e QCA a 298 ± 1 K, empregando-se os modelos linear.

Material	Isoterma	Constante	Tipo I	Tipo II	Tipo III	Tipo IV
QCAN	Cu^{2+}	Nf (mmol g ⁻¹)	2,02	2,02	2,02	2,02
		Ns (mmol g ⁻¹)	2,83±0,02	2,82±0,01	2,83±0,02	2,84±0,01
		b (g mmol ⁻¹)	0,30±0,01	0,30±0,01	0,30±0,05	0,30±0,01
		r^2	0,998	0,999	0,997	0,997
		SE	0,019	0,019	0,019	0,019
		χ^2	0,001	0,001	0,001	0,001
	Pb^{2+}	Nf (mmol g ⁻¹)	2,54	2,54	2,54	2,54
		Ns (mmol g ⁻¹)	2,99±0,03	3,03±0,01	3,03±0,02	3,04±0,01
		b (g mmol ⁻¹)	0,31±0,01	0,30±0,01	0,30±0,07	0,30±0,01
		r^2	0,998	0,999	0,994	0,994
		SE	0,031	0,031	0,031	0,031
		χ^2	0,005	0,004	0,004	0,004
	Cd^{2+}	Nf (mmol g ⁻¹)	0,35	0,35	0,35	0,35
		Ns (mmol g ⁻¹)	0,40±0,19	0,44±0,13	0,42±0,01	0,43±0,02
		b (g mmol ⁻¹)	1,45±0,07	1,07±0,10	1,21±0,07	1,14±0,10
		r^2	0,992	0,980	0,932	0,932
		SE	0,011	0,016	0,011	0,011
		χ^2	0,006	0,006	0,004	0,005
QEDL	Cu^{2+}	Nf (mmol g ⁻¹)	1,96	1,96	1,96	1,96
		Ns (mmol g ⁻¹)	2,05±0,01	2,05±0,01	2,04±0,02	2,04±0,12
		b (g mmol ⁻¹)	2,50±0,01	2,52±0,01	2,58±0,01	2,55±0,07
		r^2	0,999	0,994	0,989	0,989
		SE	0,030	0,030	0,030	0,030
		χ^2	0,007	0,007	0,007	0,007
	Pb^{2+}	Nf (mmol g ⁻¹)	2,22	2,22	2,22	2,22
		Ns (mmol g ⁻¹)	2,53±0,02	2,79±0,01	2,69±0,08	2,74±0,14
		b (g mmol ⁻¹)	1,57±0,01	1,20±0,01	1,30±0,05	1,25±0,08
		r^2	0,995	0,992	0,951	0,951
		SE	0,088	0,10	0,088	0,094
		χ^2	0,051	0,047	0,037	0,040
	Cd^{2+}	Nf (mmol g ⁻¹)	1,75	1,75	1,75	1,75
		Ns (mmol g ⁻¹)	1,88±0,01	1,90±0,01	1,90±0,02	2,52±0,16
		b (g mmol ⁻¹)	3,75±0,01	3,42±0,01	3,43±0,01	0,43±0,11
		r^2	0,999	0,992	0,987	0,987
		SE	0,036	0,028	0,025	0,025
		χ^2	0,012	0,007	0,007	8,41
QCA	Cd^{2+}	Nf (mmol g ⁻¹)	1,65	1,65	1,65	1,65
		Ns (mmol g ⁻¹)	1,96±0,05	1,95±0,04	2,06±0,07	2,10±0,04
		b (g mmol ⁻¹)	0,70±0,01	0,71±0,01	0,61±0,11	0,59±0,04
		r^2	0,993	0,996	0,959	0,959
		SE	0,065	0,065	0,067	0,071
		χ^2	0,032	0,033	0,027	0,029
	Pb^{2+}	Nf (mmol g ⁻¹)	1,58	1,58	1,58	1,58
		Ns (mmol g ⁻¹)	1,86±0,10	1,86±0,01	1,91±0,03	1,92±0,01
		b (g mmol ⁻¹)	0,34±0,01	0,33±0,02	0,32±0,11	0,32±0,01
		r^2	0,995	0,998	0,986	0,986
		SE	0,15	0,044	0,040	0,040
		χ^2	0,265	0,012	0,009	0,009

Tabela D4. Quantidade sorvida (Nf), parâmetros das equações de Langmuir (Ns e b), coeficientes de determinação (r^2) e os respectivos erros para a interação de metais bivalentes com a quitosana QAT e QCAD a 298 ± 1 K, empregando-se os modelos linear.

Material	Isoterma	Constante	Tipo I	Tipo II	Tipo III	Tipo IV
QAT	Cu^{2+}	Nf (mmol g ⁻¹)	2,39	2,39	2,39	2,39
		Ns (mmol g ⁻¹)	2,52±0,01	2,42±0,01	2,49±0,05	2,49±0,26
		b (g mmol ⁻¹)	2,12±0,01	2,42±,01	2,25±0,02	2,24±0,14
		r^2	0,999	0,984	0,966	0,962
		SE	0,053	0,080	0,057	0,057
		χ^2	0,026	0,037	0,026	0,026
	Pb^{2+}	Nf (mmol g ⁻¹)	1,49	1,49	1,49	1,49
		Ns (mmol g ⁻¹)	1,73±0,13	1,76±0,02	1,74±0,03	1,76±0,01
		b (g mmol ⁻¹)	0,21±0,01	0,20±0,09	0,21±0,24	0,20±0,01
		r^2	0,997	0,989	0,973	0,973
		SE	0,032	0,032	0,031	0,031
		χ^2	0,010	0,009	0,009	0,009
	Cd^{2+}	Nf (mmol g ⁻¹)	0,65	0,65	0,65	0,65
		Ns (mmol g ⁻¹)	0,83±0,10	0,92±0,04	0,88±0,03	0,92±0,02
		b (g mmol ⁻¹)	0,69±0,03	0,55±0,06	0,60±0,15	0,57±0,05
		r^2	0,995	0,992	0,940	0,940
		SE	0,026	0,028	0,022	0,028
		χ^2	0,007	0,007	0,006	0,007
QCAD	Cd^{2+}	Nf (mmol g ⁻¹)	0,84	0,84	0,84	0,84
		Ns (mmol g ⁻¹)	1,19±0,07	0,40±0,19	40±0,02	0,42±0,03
		b (g mmol ⁻¹)	0,78±0,04	1,13±0,15	1,17±0,10	1,06±0,13
		r^2	0,977	0,959	0,891	0,891
		SE	0,11	0,13	0,14	0,13
		χ^2	0,011	0,015	0,018	0,012
	Pb^{2+}	Nf (mmol g ⁻¹)	2,24	2,24	2,24	2,24
		Ns (mmol g ⁻¹)	2,59±0,05	2,97±0,05	2,54±0,19	2,84±0,21
		b (g mmol ⁻¹)	0,87±0,01	0,67±0,04	0,92±0,19	0,69±0,12
		r^2	0,988	0,926	0,733	0,733
		SE	0,07	0,18	0,13	0,15
		χ^2	0,035	0,056	0,044	0,048

Tabela D5. Quantidade sorvida (Nf), parâmetros das equações de Freundlich (n e K_f) e Temkin (n_T e K_T), coeficientes de determinação (r^2) e os respectivos erros para a interação de Ni^{2+} e Cd^{2+} com a quitosana Q a 298 ± 1 K, empregando-se os modelos linear.

Isoterma	Constante	Ni(II)	Cd(II)
Freundlich	K_f (mmol g ⁻¹)	0,82±0,01	0,62±0,02
	n	3,95±0,02	2,38±0,04
	r^2	0,910	0,921
	SE	1,73	1,13
	χ^2	7,12	3,82
Temkin	K_T (mmol dm ⁻³)	23,20±0,03	6,27±0,02
	b (kJ mol ⁻¹)	0,65±0,02	0,89±0,02
	r^2	0,931	0,972
	SE	0,05	0,08
	χ^2	0,044	0,021

Tabela D6. Quantidade sorvida (Nf), parâmetros das equações de Freundlich (n e K_f) e Temkin (n_T e K_T), coeficientes de determinação (r^2) e os respectivos erros para a interação de Pb^{2+} e Cd^{2+} com a quitosana QDET a 298 ± 1 K, empregando-se os modelos linear.

Isoterma	Constante	Cd(II)	Pb(II)
Freundlich	K_f (mmol g ⁻¹)	0,18±0,01	1,22±0,01
	n	4,54±0,01	3,49±0,02
	r^2	0,917	0,920
	SE	0,86	0,85
	χ^2	118,05	10,15
Temkin	K_T (mmol dm ⁻³)	63,98±0,01	40,51±0,02
	b (kJ mol ⁻¹)	0,12±0,01	0,90±0,01
	r^2	0,955	0,669
	SE	0,01	0,08
	χ^2	0,006	0,059

Tabela D7. Quantidade sorvida (Nf), parâmetros das equações de Freundlich (n e K_f) e Temkin (n_T e K_T), coeficientes de determinação (r^2) e os respectivos erros para a interação de Ni^{2+} e Cu^{2+} com a quitosana QTT a 298 ± 1 K, empregando-se os modelos linear.

Isoterma	Constante	Ni(II)	Cu(II)
Freundlich	K_f (mmol g ⁻¹)	1,21±0,02	0,61±0,05
	n	3,28±0,04	1,83±0,05
	r^2	0,844	0,896
	SE	0,74	0,78
	χ^2	16,07	3,19
Temkin	K_T (mmol dm ⁻³)	56,04±0,03	6,32±0,08
	b (kJ mol ⁻¹)	0,78±0,03	1,39±0,03
	r^2	0,903	0,956
	SE	0,11	0,20
	χ^2	0,113	0,215

Tabela D8. Quantidade sorvida (Nf), parâmetros das equações de Freundlich (n e K_f) e Temkin (n_T e K_T), coeficientes de determinação (r^2) e os respectivos erros para a interação de Cu^{2+} e Cd^{2+} com a quitosana QAP a 298 ± 1 K, empregando-se os modelos linear.

Isoterma	Constante	Cu(II)	Cd(II)
Freundlich	K_f (mmol g ⁻¹)	1,74±0,01	0,80±0,02
	n	3,37±0,02	2,46±0,03
	r^2	0,916	0,951
	SE	0,59	0,35
	χ^2	5,12	0,60
Temkin	K_T (mmol dm ⁻³)	42,32±0,04	4,08±0,02
	b (kJ mol ⁻¹)	1,27±0,03	1,39±0,01
	r^2	0,960	0,991
	SE	0,15	0,04
	χ^2	0,111	0,010

Tabela D9. Quantidade sorvida (Nf), parâmetros das equações de Freundlich (n e K_f) e Temkin (n_T e K_T), coeficientes de determinação (r^2) e os respectivos erros para a interação de Pb^{2+} e Cd^{2+} com a quitosana QCA a 298 ± 1 K, empregando-se os modelos linear.

Isoterma	Constante	Pb(II)	Cd(II)
Freundlich	K_f (mmol g ⁻¹)	0,45±0,03	0,64±0,03
	n	1,96±0,04	1,79±0,05
	r^2	0,941	0,927
	SE	0,73	0,39
	χ^2	6,40	7,97
Temkin	K_T (mmol dm ⁻³)	2,73±0,04	8,79±0,03
	b (kJ mol ⁻¹)	1,17±0,02	1,00±0,02
	r^2	0,980	0,965
	SE	0,26	0,18
	χ^2	0,393	0,507

Tabela D10. Quantidade sorvida (Nf), parâmetros das equações de Freundlich (n e K_f) e Temkin (n_T e K_T), coeficientes de determinação (r^2) e os respectivos erros para a interação de Pb^{2+} e Cd^{2+} com a quitosana QCAD a 298 ± 1 K, empregando-se os modelos linear.

Isotherm	Constant	Pb (II)	Cd (II)
Freundlich	K_f (mmol g ⁻¹)	1,04±0,02	0,48±0,01
	n	2,24±0,05	1,77±0,03
	r^2	0,875	0,975
	SE	0,30	0,15
	χ^2		
Temkin	K_T (mmol dm ⁻³)	8,33±0,05	6,83±0,01
	b (kJ mol ⁻¹)	1,41±0,03	0,70±0,01
	r^2	0,948	0,975
	SE	0,24	0,13

Tabela D11. Quantidade sorvida (Nf), parâmetros das equações de Freundlich (n e K_f) e Temkin (n_T e K_T), coeficientes de determinação (r^2) e os respectivos erros para a interação de Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} com a quitosana QAT a 298 ± 1 K, empregando-se os modelos linear.

Isotherm	Constant	Cu(II)	Pb (II)	Cd (II)
Freundlich	K_f (mmol g ⁻¹)	1,39±0,01	0,43±0,03	0,34±0,02
	n	3,12±0,02	2,51±0,03	2,30±0,04
	r^2	0,946	0,940	0,921
	SE	0,62	2,12	2,59
	χ^2	9,41	12,85	10,50
Temkin	K_T (mmol dm ⁻³)	30,48±0,02	2,15±0,03	5,60±0,01
	b (kJ mol ⁻¹)	1,13±0,01	0,93±0,01	0,50±0,01
	r^2	0,982	0,980	0,955
	SE	0,09	0,05	0,03
	χ^2	0,044	0,024	0,010

Tabela D12. Quantidade sorvida (Nf), parâmetros das equações de Freundlich (n e K_f) e Temkin (n_T e K_T), coeficientes de determinação (r^2) e os respectivos erros para a interação de Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} com a quitosana QCAN a 298 ± 1 K, empregando-se os modelos linear.

Isoterma	Constante	Cu(II)	Pb(II)	Cd(II)
Freundlich	K_f (mmol g ⁻¹)	0,61±0,01	0,91±0,02	0,21±0,01
	n	1,61±0,03	2,56±0,02	2,72±0,04
	r^2	0,975	0,954	0,891
	SE	0,21	0,42	11,96
	χ^2	3,55	0,928	86,13
Temkin	K_T (mmol dm ⁻³)	3,55±0,03	2,96±0,04	14,22±0,007
	b (kJ mol ⁻¹)	1,46±0,02	1,64±0,02	0,219±0,01
	r^2	0,987	0,984	0,936
	SE	0,03	0,05	0,02
	χ^2	0,099	0,021	0,012

Tabela D13. Quantidade sorvida (Nf), parâmetros das equações de Freundlich (n e K_f) e Temkin (n_T e K_T), coeficientes de determinação (r^2) e os respectivos erros para a interação de Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} com a quitosana QEA a 298 ± 1 K, empregando-se os modelos linear.

Isoterma	Constante	Cu(II)	Pb(II)	Cd(II)
Freundlich	$K_f (\text{mmol g}^{-1})$	1,22±0,01	1,36±0,01	0,22±0,01
	n	1,68±0,03	3,64±0,02	2,91±0,03
	r^2	0,862	0,918	0,894
	SE	0,85	0,64	15,28
	χ^2	15,07	2,21	103,55
Temkin	$K_T (\text{mmol dm}^{-3})$	40,51±0,03	44,45±0,02	11,44±0,01
	b (kJ mol^{-1})	0,90±0,02	0,92±0,03	0,23±0,01
	r^2	0,987	0,944	0,933
	SE	0,08	0,08	0,02
	χ^2	2,23	0,030	0,028

Tabela D14. Quantidade sorvida (Nf), parâmetros das equações de Freundlich (n e K_f) e Temkin (n_T e K_T), coeficientes de determinação (r^2) e os respectivos erros para a interação de Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} com a quitosana QAN a 298 ± 1 K, empregando-se os modelos linear.

Isoterma	Constante	Cu(II)	Pb(II)	Cd(II)
Freundlich	$K_f (\text{mmol g}^{-1})$	1,11±0,02	0,97±0,02	0,34±0,02
	n	2,60±0,03	3,30±0,05	2,30±0,04
	r^2	0,933	0,780	0,921
	SE	0,36	0,82	2,59
	χ^2	0,48	1,92	6,19
Temkin	$K_T (\text{mmol dm}^{-3})$	8,07±0,03	14,95±0,05	5,60±0,01
	b (kJ mol^{-1})	1,38±0,02	0,82±0,05	0,50±0,01
	r^2	0,979	0,819	0,955
	SE	0,07	0,08	0,03
	χ^2	0,027	0,082	0,089

Tabela D15. Quantidade sorvida (Nf), parâmetros das equações de Freundlich (n e K_f) e Temkin (n_T e K_T), coeficientes de determinação (r^2) e os respectivos erros para a interação de Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} com a quitosana QEDL a 298 ± 1 K, empregando-se os modelos linear.

Isoterma	Constante	Cu(II)	Pb(II)	Cd(II)
Freundlich	$K_f (\text{mmol g}^{-1})$	1,23±0,01	1,37±0,01	1,29±0,01
	n	3,52±0,02	2,63±0,04	3,69±0,02
	r^2	0,918	0,893	0,920
	SE	0,91	0,44	0,76
	χ^2	10,33	2,05	9,43
Temkin	$K_T (\text{mmol dm}^{-3})$	43,56±0,02	14,78±0,04	62,39±0,02
	b (kJ mol^{-1})	0,88±0,01	1,36±0,04	0,82±0,02
	r^2	0,970	0,941	0,953
	SE	0,08	0,14	0,08
	χ^2	0,603	0,0106	0,061

Tabela D16. Quantidade sorvida (Nf), parâmetros das equações de Langmuir (Ns e b), Freundlich (n e K_f) e Temkin (n_T e K_T), coeficientes de determinação (r^2) e os respectivos erros para a interação de Ni^{2+} e Cd^{2+} com Q a 298 ± 1 K, empregando-se os modelos não-linear.

Isoterma	Constante	Ni(II)	Cd(II)
Langmuir	Nf (mmol g ⁻¹)	1,29	1,35
	Ns (mmol g ⁻¹)	1,47±0,02	1,64±0,05
	b (g mmol ⁻¹)	1,15±0,08	0,66±0,07
	r^2	0,981	0,981
	χ^2	0,002	0,002
Freundlich	K_f (mmol g ⁻¹)	0,84±0,03	0,68±0,05
	n	4,26±0,50	2,85±0,39
	r^2	0,909	0,905
	χ^2	0,004	0,014
Temkin	K_T (mmol dm ⁻³)	22,54±8,43	6,29±1,39
	b (kJ mol ⁻¹)	3,81±0,33	2,77±0,20
	r^2	0,942	0,959
	χ^2	0,002	0,006

Tabela D17. Quantidade sorvida (Nf), parâmetros das equações de Langmuir (Ns e b), Freundlich (n e K_f) e Temkin (n_T e K_T), coeficientes de determinação (r^2) e os respectivos erros para a interação de Pb^{2+} e Cd^{2+} com QDET a 298 ± 1 K, empregando-se os modelos não-linear.

Isoterma	Constante	Pb(II)	Cd(II)
Langmuir	Nf (mmol g ⁻¹)	2,02	0,28
	Ns (mmol g ⁻¹)	2,09±0,02	0,29±0,004
	b (g mmol ⁻¹)	2,32±0,10	2,17±0,13
	r^2	0,995	0,983
	χ^2	0,0014	0,00005
Freundlich	K_f (mmol g ⁻¹)	1,28±0,05	0,19±0,01
	n	4,15±0,45	4,94±0,46
	r^2	0,918	0,929
	χ^2	0,025	0,0002
Temkin	K_T (mmol dm ⁻³)	40,5±0,01	63,94±20,47
	b (kJ mol ⁻¹)	2,76±0,01	21,47±1,40
	r^2	0,972	0,959
	χ^2	0,007	0,001

Tabela D18. Quantidade sorvida (Nf), parâmetros das equações de Langmuir (Ns e b), Freundlich (n e K_f) e Temkin (n_T e K_T), coeficientes de determinação (r^2) e os respectivos erros para a interação de Cu^{2+} e Ni^{2+} com a quitosana QTT a 298 ± 1 K, empregando-se os modelos não-linear.

Isoterma	Constante	Cu(II)	Ni(II)
Langmuir	Nf (mmol g ⁻¹)	2,79	1,53
	Ns (mmol g ⁻¹)	3,20±0,05	1,70±0,04
	b (g mmol ⁻¹)	0,32±0,02	3,73±0,34
	r^2	0,993	0,977
	χ^2	0,006	0,003
Freundlich	K_f (mmol g ⁻¹)	1,02±0,12	1,21±0,04
	n	3,06±0,40	3,99±0,61
	r^2	0,920	0,847
	χ^2	0,082	0,024
Temkin	K_T (mmol dm ⁻³)	6,31±1,57	56,03±22,0
	b (kJ mol ⁻¹)	1,78±0,11	3,17±0,32
	r^2	0,960	0,913
	χ^2	0,041	0,014

Tabela D19. Quantidade sorvida (Nf), parâmetros das equações de Langmuir (Ns e b), Freundlich (n e K_f) e Temkin (n_T e K_T), coeficientes de determinação (r^2) e os respectivos erros para a interação de Cu^{2+} e Pb^{2+} com a quitosana QAP a 298 ± 1 K, empregando-se os modelos não-linear.

Isoterma	Constante	Cu(II)	Pb(II)
Langmuir	Nf (mmol g ⁻¹)	2,82	1,60
	Ns (mmol g ⁻¹)	2,96±0,01	1,87±0,01
	b (g mmol ⁻¹)	2,53±0,07	0,59±0,01
	r^2	0,998	0,997
	χ^2	0,001	0,0003
Freundlich	K_f (mmol g ⁻¹)	1,84±0,08	0,81±0,04
	n	4,12±0,51	3,28±0,32
	r^2	0,904	0,945
	χ^2	0,062	0,007
Temkin	K_T (mmol dm ⁻³)	42,32±11,40	6,76±1,20
	b (kJ mol ⁻¹)	1,94±0,11	2,57±0,31
	r^2	0,964	0,980
	χ^2	0,023	0,002

Tabela D20. Quantidade sorvida (N_f), parâmetros das equações de Langmuir (N_s e b), Freundlich (n e K_f) e Temkin (n_T e K_T), coeficientes de determinação (r^2) e os respectivos erros para a interação de Cd^{2+} e Pb^{2+} com a quitosana QCA a 298 ± 1 K, empregando-se os modelos não-linear.

Isoterma	Constante	Pb(II)	Cd(II)
Langmuir	N_f (mmol g ⁻¹)	1,58	1,65
	N_s (mmol g ⁻¹)	1,90±0,04	2,00±0,06
	b (g mmol ⁻¹)	0,33±0,02	0,69±0,07
	r^2	0,994	0,990
	χ^2	0,001	0,003
Freundlich	K_f (mmol g ⁻¹)	0,57±0,06	0,78±0,07
	n	2,58±0,32	2,57±0,36
	r^2	0,930	0,917
	χ^2	0,020	0,031
Temkin	K_T (mmol dm ⁻³)	3,73±0,51	8,76±1,64
	b (kJ mol ⁻¹)	2,52±0,11	2,49±0,15
	r^2	0,982	0,970
	χ^2	0,005	0,011

Tabela D21. Quantidade sorvida (N_f), parâmetros das equações de Langmuir (N_s e b), Freundlich (n e K_f) e Temkin (n_T e K_T), coeficientes de determinação (r^2) e os respectivos erros para a interação de Cd^{2+} e Pb^{2+} com a quitosana QCAD a 298 ± 1 K, empregando-se os modelos não-linear.

Constant	Pb (II)	Cd (II)
N_f (mmol g ⁻¹)	2,24	0,84
Langmuir isotherm		
N_s (mmol g ⁻¹)	2,62±0,10	1,22±0,07
b (g mmol ⁻¹)	0,90±0,12	0,77±0,11
r^2	0,968	0,983
χ^2	0,016	0,001
Freundlich isotherm		
K_f (mmol g ⁻¹)	1,16±0,08	0,49±0,02
n	2,80±0,37	1,93±0,19
r^2	0,893	0,953
χ^2	0,054	0,003
Temkin isotherm		
K_T (mmol dm ⁻³)	8,33±1,75	6,83±0,01
b (kJ mol ⁻¹)	1,41±0,12	0,70±0,08
r^2	0,953	0,979
χ^2	0,024	0,001

Tabela D22. Quantidade sorvida (Nf), parâmetros das equações de Langmuir (Ns e b), Freundlich (n e K_f) e Temkin (n_T e K_T), coeficientes de determinação (r^2) e os respectivos erros para a interação de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} com a quitosana QAT a 298 ± 1 K, empregando-se os modelos não-linear.

Isoterma	Constante	Cu(II)	Pb(II)	Cd(II)
Langmuir	Nf (mmol g ⁻¹)	2,39	1,49	0,65
	Ns (mmol g ⁻¹)	2,52±0,03	1,74±0,02	0,86±0,03
	b (g mmol ⁻¹)	2,08±0,11	0,21±0,01	0,65±0,08
	r^2	0,994	0,994	0,977
	χ^2	0,002	0,0009	0,0005
Freundlich	K_f (mmol g ⁻¹)	1,45±0,06	0,49±0,04	0,36±0,02
	n	3,62±0,37	2,92±0,29	2,64±0,36
	r^2	0,943	0,938	0,914
	χ^2	0,031	0,010	0,002
Temkin	K_T (mmol dm ⁻³)	30,48±5,26	2,15±0,29	5,60±1,21
	b (kJ mol ⁻¹)	2,18±0,09	2,67±0,12	4,99±0,40
	r^2	0,983	0,982	0,961
	χ^2	0,008	0,002	0,001

Tabela D23. Quantidade sorvida (Nf), parâmetros das equações de Langmuir (Ns e b), Freundlich (n e K_f) e Temkin (n_T e K_T), coeficientes de determinação (r^2) e os respectivos erros para a interação de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} com a quitosana QCAN a 298 ± 1 K, empregando-se os modelos não-linear.

Isoterma	Constante	Cu(II)	Pb(II)	Cd(II)
Langmuir	Nf (mmol g ⁻¹)	2,02	2,54	0,35
	Ns (mmol g ⁻¹)	2,87±0,03	3,02±0,03	0,41±0,01
	b (g mmol ⁻¹)	0,29±0,01	0,30±0,01	1,30±0,13
	r^2	0,999	0,996	0,977
	χ^2	0,0002	0,001	0,0002
Freundlich	K_f (mmol g ⁻¹)	0,70±0,04	0,98±0,06	0,22±0,01
	n	1,89±0,12	2,87±0,22	3,16±0,44
	r^2	0,982	0,948	0,889
	χ^2	0,007	0,017	0,0009
Temkin	K_T (mmol dm ⁻³)	3,52±0,32	2,96±0,32	13,37±3,71
	b (kJ mol ⁻¹)	1,68±0,06	1,50±0,05	11,27±1,03
	r^2	0,988	0,986	0,944
	χ^2	0,005	0,004	0,0004

Tabela D24. Quantidade sorvida (Nf), parâmetros das equações de Langmuir (Ns e b), Freundlich (n e K_f) e Temkin (n_T e K_T), coeficientes de determinação (r^2) e os respectivos erros para a interação de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} com a quitosana QEA a 298 ± 1 K, empregando-se os modelos não-linear.

Isoterma	Constante	Cu(II)	Pb(II)	Cd(II)
Langmuir	Nf (mmol g ⁻¹)	2,35	1,79	0,39
	Ns (mmol g ⁻¹)	3,32±0,34	2,02±0,03	0,45±0,01
	b (g mmol ⁻¹)	0,15±0,03	2,63±0,18	1,17±0,10
	r^2	0,925	0,987	0,977
	χ^2	0,045	0,001	0,0002
Freundlich	K_f (mmol g ⁻¹)	0,65±0,12	1,37±0,04	0,23±0,01
	n	2,16±0,37	4,05±0,51	3,37±0,41
	r^2	0,839	0,911	0,887
	χ^2	0,098	0,012	0,001
Temkin	K_T (mmol dm ⁻³)	1,17±0,23	44,46±15,55	13,36±3,54
	b (kJ mol ⁻¹)	1,21±0,12	2,69±0,23	10,75±0,86
	r^2	0,925	0,951	0,939
	χ^2	0,050	0,006	0,0006

Tabela D25. Quantidade sorvida (Nf), parâmetros das equações de Langmuir (Ns e b), Freundlich (n e K_f) e Temkin (n_T e K_T), coeficientes de determinação (r^2) e os respectivos erros para a interação de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} com a quitosana QAN a 298 ± 1 K, empregando-se os modelos não-linear.

Isoterma	Constante	Cu(II)	Pb(II)	Cd(II)
Langmuir	Nf (mmol g ⁻¹)	2,23	1,48	0,76
	Ns (mmol g ⁻¹)	2,61±0,02	1,81±0,10	1,07±0,06
	b (g mmol ⁻¹)	0,79±0,03	1,12±0,20	0,50±0,08
	r^2	0,997	0,894	0,970
	χ^2	0,0008	0,008	0,001
Freundlich	K_f (mmol g ⁻¹)	1,19±0,06	1,00±0,05	0,38±0,03
	n	3,04±0,33	3,70±0,67	2,34±0,34
	r^2	0,935	0,795	0,909
	χ^2	0,020	0,015	0,003
Temkin	K_T (mmol dm ⁻³)	8,07±1,28	14,94±7,94	4,0±0,78
	b (kJ mol ⁻¹)	1,78±0,08	2,76±0,43	3,89±0,32
	r^2	0,981	0,839	0,961
	χ^2	0,0050	0,012	0,001

Tabela D26. Quantidade sorvida (N_f), parâmetros das equações de Langmuir (N_s e b), Freundlich (n e K_f) e Temkin (n_T e K_T), coeficientes de determinação (r^2) e os respectivos erros para a interação de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} com a quitosana QEDL a 298 ± 1 K, empregando-se os modelos não-linear.

Isoterma	Constante	Cu(II)	Pb(II)	Cd(II)
Langmuir	N_f (mmol g ⁻¹)	1,96	2,22	1,75
	N_s (mmol g ⁻¹)	2,04±0,01	2,62±0,07	1,90±0,01
	b (g mmol ⁻¹)	2,56±0,09	1,43±0,12	3,42±0,13
	r^2	0,996	0,981	0,995
	χ^2	0,0009	0,007	0,0008
Freundlich	K_f (mmol g ⁻¹)	1,27±0,05	1,42±0,07	1,32±0,03
	n	4,11±0,43	3,15±0,41	4,23±0,45
	r^2	0,924	0,882	0,912
	χ^2	0,021	0,045	0,016
Temkin	K_T (mmol dm ⁻³)	43,55±9,99	14,78±3,52	62,39±17,65
	b (kJ mol ⁻¹)	2,81±0,14	1,81±0,14	3,01±0,19
	r^2	0,973	0,946	0,957
	χ^2	0,007	0,020	0,007