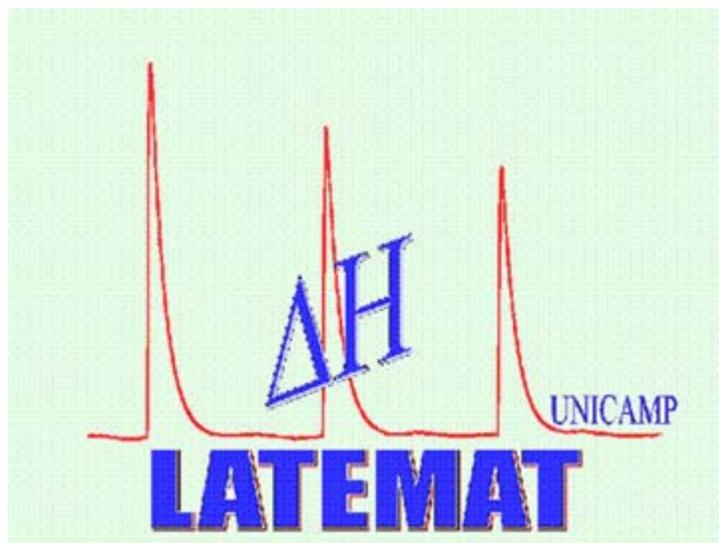


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS – UNICAMP
INSTITUTO DE QUÍMICA – IQ



LABORATÓRIO DE TERMOQUÍMICA DE MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO

QUITOSANAS E QUITOSANAS QUÍMICA E
MORFOLOGICAMENTE MODIFICADAS COM ANDRIDO
SUCCÍNICO – PROPRIEDADES, ADSORÇÃO E TERMOQUÍMICA

Aluno: Ilauro de Souza Lima
Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi

CAMPINAS / SP
FEVEREIRO / 2005

Pensamentos

Na mente:

*"Enquanto não sair o cheiro da maresia,
a quitosana não estará neutralizada...
Ah! Minha João Pessoa".*

Na Ciência:

*Ser Pesquisador é otimizar o seu grau
de humildade, sem erros: nem para
mais (a prepotência), nem para
menos (a mediocridade).*

Na Vida:

*Nós somos semeadores do nosso próprio
futuro:
Semeando o carinho, o fruto será a
compreensão;
Distribuindo a fé, cultivaremos a paz que
vem de Deus;
Com as sementes do respeito, colheremos
as amizades;
E se plantamos a caridade, o Amor brotará
em nós.*

DEDICATÓRIA

*Dedico esta tese ao meu filho
Lauro Michel.
Ele é a razão principal desta
batalha.*

AGRADECIMENTOS

-  Ao Deus Uno e Trino, pelas suas manifestações e mistérios;
-  À minha mãe Darcy, pelo deleite de suas ações;
-  Ao Professor Doutor Claudio Airoidi, pelos ensinamentos dentro e fora da química;
-  À Maria Lúcia, pelos momentos de compreensão;
-  À Margarete, Almir e Angélica, pela amizade;
-  Aos meus colegas de trabalho: Alzira, André, Andréa, Camila, Débora, Denis, Denise, Eduardo, Emerson, Fábio, Fernando, Flávio, Gesley, Gilberto, Giovanni, Hérica, Maurício, Muftah, Rafael, Suzana, Thaís, Vanusa, Victor e William;
-  Ao Prof. Dr. José de Alencar Simoni (Cajá), pelas sugestões;
-  Ao Prof. Dr. Fred Yokio Fujiwara, pelo auxílio na interpretação de espectros de RMN ¹³C;
-  Às profissionais: Sônia e Helena, pelas medidas de RMN ¹³C e ICP-AES, respectivamente;
-  À profissional e amiga de todos, Neusa Couto, pelo apoio e conselhos, principalmente fora da química;
-  Ao pessoal da CPG: Isabel, Rodrigo, André e Elias, pelo apoio;
-  Aos demais funcionários e funcionárias que colaboraram direta e indiretamente para a concretização deste trabalho;
-  À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa concedida.

CURRÍCULO RESUMIDO DO AUTOR

Dados Pessoais

Ilauro de Souza Lima.

NASCIMENTO: 14 / 02 / 1969.

COR: negra.

NATURALIDADE: João Pessoa / Pb.

RELIGIÃO: católico progressista.

ESTADO CIVIL: separado.

DEPENDENTES: 1 filho.

ENDEREÇO: Rua Visconde de Itaparica, n. 107, varadouro, CEP.: 5010-290
João Pessoa / Pb – Brasil.

Formação

⇒ Doutorando em Química.

Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

ANO DE INÍCIO: 2001.

⇒ Mestre em Físico-química .

Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

ANO DE CONCLUSÃO: 2000.

⇒ Licenciado em Química.

Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

ANO DE CONCLUSÃO: 1999.

⇒ Químico Industrial.

Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

ANO DE CONCLUSÃO: 1996.

⇒ Bolsista de Iniciação Científica do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica PIBIC / UFPB / CNPq.

ANO DE CONCLUSÃO: 1996.

⇒ Técnico em Estradas .

Escola técnica Federal da Paraíba (denominação atual: CEFET).

ANO DE CONCLUSÃO: 1987.

Artigos Publicados

1. Lima, I. S.; Airoidi, C., "A thermodynamic investigation on chitosan-divalent cation interactions", *Thermochim. Acta*, 2004, 421, 125.
2. Pavan, F. A.; Lima, I. S.; Benvenutti, E. V.; Gushikem, Y.; Airoidi, C., "Hybrid aniline/silica xerogel cation adsorption and thermodynamics of interaction", *J. Colloid Interface Sci.*, 2004, 275, 386.
3. Lima, I. S.; Airoidi, C., "Interaction of copper with chitosan and succinic anhydride derivative - a factorial design evaluation of the chemisorption process", *Colloid Surf. A.*, 2003, 229, 129.
4. Lazarin, A. M.; Lima, I. S. and Airoidi, C., "An energetic view of some aliphatic amine intercalation in layered crystalline barium phenylphosphonate", *J. Mater. Sci.*, aceito para publicação.

Artigos Submetidos

1. Lima, I. S., Lazarin, A. M and Airoidi, C., "Favorable chitosan-cellulose filme combinations for Copper Removal from aqueous solution", *Int. J. Biol. Macromol.*
2. Pavan, F. A.; Lima, I. S.; Airoidi, C. and Gushikem, Y., "Peel of ponkan mandarin (*Citrus reticulata*) fruit - an efficient and inexpensive adsorbent to cation removal from aqueous solution", *Sep. Technol. and Pur.*

Experiência Profissional

- ✓ Auxiliar Didático do Programa de Estágio Docente do Curso de Pós-Graduação em Química da UNICAMP, no período de março a julho de 2003.
- ✓ Professor de Química da Rede Privada de Ensino de agosto a dezembro / 2000 – Colégio Millennium / João Pessoa / PB.
- ✓ Professor de Biologia da Rede Pública Estadual de Ensino de janeiro a dezembro / 2000 - João Pessoa / PB.
- ✓ Estagiário do Laboratório de Química de Superfície e Compostos de Coordenação da UFPB durante seis meses em 1995.
- ✓ Estagiário da SAELPA (Sociedade de Eletrificação da Paraíba) durante seis meses em 1988.

Trabalhos apresentados em congressos no último ano

1. Lima, I. S., Pavan, F. A., Airoidi, C., "Fruit peel of ponkan mandarin (*Citrus reticulata*) – an efficient adsorbent for removal copper from aqueous solution", 5th International Symposium on Natural Polymers and Composites, 12 a 15 de setembro, São Pedro / SP, CD de resumos página 425, 2004.
2. Lazarin, A. M., Lima, I. S., Airoidi, C., "Crystalline barium phenylphosphonate – thermodynamic on n-allyldiamine intercalations", XII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 8 a 11 de setembro, São Carlos / SP, Livro de resumos página 312, 2004.
3. Ambiel, G., Lima, I. S., Airoidi, C., "Termodinâmica de interação de cobre com quitosana modificada com anidrido fólico", IV Congresso Latinoamericano de Química e 27^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 30 de maio a 02 de junho, Salvador, QI-071, 2004.
4. Lima, I. S., Airoidi, C., "Termodinâmica da interação da quitosana com os íons divalentes cobalto, níquel, cobre e zinco", IV Congresso Latinoamericano de Química e 27^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 30 de maio a 02 de junho, Salvador, QM-112, 2004.
5. Lazarin, A. M., Lima, I. S., Airoidi, C., "Intercalação de n-alquildiaminas no composto lamelar fenilfosfonato de bário hidratado", IV Congresso Latinoamericano de Química e 27^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 30 de maio a 02 de junho, Salvador, QM-002, 2004.
6. Lima, I. S., Airoidi, C., "Efeito térmico e grau de desacetilação de quitosanas", II Congresso Pan-americano de Análise Térmica e Calorimetria, 11 a 14 de abril, Poços de Caldas / MG, Livro de resumos pág. 73, 2004.

Resumo

Título: Quitosanas e quitosanas química e morfologicamente modificadas com anidrido succínico – propriedades, adsorção e termoquímica

Aluno: Ilauro de Souza Lima.

Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi.

Palavras chave: quitosana, quitina, caracterização, adsorção, anidrido succínico, microcalorimetria.

O método de titulação calorimétrica e as técnicas ressonância magnética nuclear de carbono 13 no estado sólido e difratometria de raios X foram usadas para diferenciar os dois tipos mais comuns de quitosana, as formas α e β . Outras técnicas foram utilizadas para o estudo das propriedades e adsorção de nitrato de cobre, corante azul de metileno e dodecilsulfato de sódio sobre as quitosanas, quitosana modificada com anidrido succínico e morfologicamente modificadas. O estudo destinou-se à busca de um material com alta capacidade de adsorção.

A adsorção de cobre mostrou-se excelente com o híbrido acetato de celulose/quitosana β , dando $2,80 \pm 0,01$ mmol g⁻¹ e muito boas para as esferas α , β , e membrana β , cujos valores de capacidade máxima de adsorção são: $2,16 \pm 0,02$, $2,04 \pm 0,03$ e $2,17 \pm 0,01$ mmol g⁻¹, respectivamente. Para as quitosanas modificadas com anidrido succínico, utilizou-se o modelo de Giles, que se baseado no contorno das isotermas para fornecer resultados qualitativos. O processo de adsorção permitiu, ainda, relacionar a hidrofobicidade com o grau de desacetilação e propor a matriz Chitsuc-2,6 como material adsorvente para azul de metileno.

Os valores de energia livre mostram a espontaneidade de todos os sistemas, enquanto que a variação de entropia é negativa apenas para a esfera e membrana β , mostrando que a associação do tipo de morfologia com a forma β influencia na diminuição do grau de liberdade. A variação de entalpia resultante para as quitosanas α e β em pó, esferas α , β , membrana β e híbrido acetato de celulose/quitosana β , são $-39,10 \pm 0,01$, $-33,63 \pm 0,02$, $-26,39 \pm 0,04$, $-14,44 \pm 0,01$, $-14,40 \pm 0,03$, $-2,10 \pm 0,13$ kJ mol⁻¹, respectivamente.

ABSTRACT

Title: Chitosans and chemical and morphological modified chitosans with succinic anhydride – properties, adsorption and thermochemistry.

Author: Ilauro de Souza Lima.

Advisor: Prof. Dr. Claudio Airoidi.

Key words: chitosan, chitin, characterization, adsorption, succinic anhydride microcalorimetry.

The calorimetric titration method and carbon 13 nuclear magnetic resonance in the solid state and X ray diffractometry techniques were used to distinguish the two more common chitosans types in α and β forms. Other techniques were also used to study the properties and copper nitrate, methylene blue dye and sodium dodecylsulfate adsorption on chitosans, chemical modified with succinic anhydride and also morphologically modified. The aim of the is to search new materials with high adsorption capacity.

The copper adsorption showed excellent behavior on cellulose acetate/chitosan β , given $2.80 \pm 0.01 \text{ mmol g}^{-1}$ and also very good for α and β spheres, and β membrane, with maximum adsorption capacities: 2.16 ± 0.02 , 2.04 ± 0.03 and $2.17 \pm 0.01 \text{ mmol g}^{-1}$, respectively. For succinic anhydride modified chitosans the Giles model was used, based on the isotherm sharp inflection to a plateau, to give qualitative results. The adsorption process enabled to relate the hydrophobicity with the degree of deacetylation and to purpose to Chitsuc-2,6 matrix as an adsorbent material for methylene blue dye.

The Gibbs free energy values showed the spontaneity of all systems studied, while the variation in entropy is negative only for β sphere and membrane, indicating that the association of the type of morphology with the β form influences the decreasing of the degree of freedom. The resulting variation of the enthalpy for powdered α and β chitosans, α and β sphere, β membrane and cellulose acetate/chitosan β gave the values -39.10 ± 0.01 , -33.63 ± 0.02 , -26.39 ± 0.04 , -14.44 ± 0.01 , -14.40 ± 0.03 , $-2.10 \pm 0.13 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectively.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xv
LISTA DE TABELAS	xvii
LISTA DE FIGURAS	xix
APÊNDICE	xxv
1.0. INTRODUÇÃO	1
1.1. Os biopolímeros quitina e quitosana.....	1
1.2. Características químicas, físicas e biológicas da quitina e quitosana.....	3
1.3. Grau de Desacetilação.....	5
1.4. Reações nos biopolímeros.....	8
1.5. Mudanças Morfológicas.....	9
1.5.1. Gelatinização e Conformação.....	10
1.5.2. Desacetilação e Despolimerização.....	12
1.6. Modelos de Adsorção e Isotermas.....	13
1.6.1. Adsorção Química.....	13
1.6.2. Adsorção Física.....	14
1.7. Adsorção e calorimetria.....	16
1.8. A Quitosana como Adsorvente.....	19
1.9. Rumo das Pesquisas.....	20
1.9.1. Aplicações.....	22
1.10. Calorimetria.....	23
2.0. OBJETIVOS	28

3.0. PARTE EXPERIMENTAL	29
2.1. Materiais e Técnicas Instrumentais.....	29
3.1.1. Materiais, solventes e reagentes.....	29
3.1.2. Técnicas Intrumentais.....	29
3.2. Sínteses.....	31
3.2.1. Sínteses a partir de pó.....	31
3.3. N-succinação e N,O-succinação de quitosana.....	32
3.3.1. N-succinação na posição 2 a partir do pó de quitosana X.....	32
3.3.2. N,O-succinação nas posições 2 e 6 a partir do pó de quitosana X.....	33
3.3.3. N,O-succinação nas posições 2,3 e 6 a partir do pó de quitosana X.....	34
3.4. Síntese de esferas.....	34
3.4.1. Esfera do tipo I.....	34
3.4.2. Esfera do tipo II.....	35
3.5. Síntese de membrana a partir do pó de quitosana Y.....	36
3.6. Síntese do híbrido acetato de celulose/quitosana Y.....	37
3.7. Ensaio de adsorção em batelada.....	37
3.7.1. Estudo de pH.....	37
3.7.2. Construção de isotermas de tempo.....	38
3.7.3. Isotermas de concentração.....	39
3.7.3.1. Isotermas com nitrato de cobre.....	39
3.7.3.2. Isotermas com dodecilsulfato de sódio.....	39
3.7.3.3. Isotermas com azul de metileno.....	40
3.8. Dessorção do azul de metileno.....	40
3.9. Isoterma com o híbrido acetato de celulose/quitosana Y.....	40

3.10. Titulação calorimétrica.....	41
3.10.1. Ensaio de adsorção com nitrato de cobre.....	41
3.10.2. Ensaio de adsorção com azul de metileno.....	43
3.10.3. Ensaio de adsorção com dodecilsulfato de sódio.....	43
3.10.4. Ensaio de adsorção com acetato de celulose/quitosana Y.....	43
3.11. Ensaio de voltametria cíclica.....	43
3.11.1. Construção dos eletrodos de trabalho.....	43
3.11.2. Obtenção dos voltamogramas.....	44
4.0. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	45
4.1. Espectroscopia na região do infravermelho e grau de desacetilação.....	45
4.2. Ressonância Magnética Nuclear de próton.....	47
4.3. Espectroscopia Vibracional das quitosanas modificadas.....	49
4.4. Espectroscopia Vibracional do híbrido acetato de celulose/quitosana Y.....	50
4.5. Difractometria de raios X.....	51
4.6. Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13.....	54
4.6.1. Diferenciação de quitinas e quitosanas.....	54
4.6.2. Quitosanas modificadas.....	55
4.7. Ensaio de adsorção.....	59
4.7.1. Determinação do pH.....	59
4.7.2. Construção das isotermas tempo.....	60
4.8. Isotermas de concentração.....	61
4.8.1. Adsorção de cobre em quitosana α e β	61
4.8.2. Adsorção de cobre em quitosanas modificadas morfologicamente.....	62

4.8.3. Titulação calorimétrica com o nitrato de cobre.....	65
4.8.4. Adsorção no híbrido acetato de celulose/quitosana β	69
4.8.5. Adsorção em quitosanas modificadas quimicamente.....	71
4.9. Adsorção com dodecilsulfato de sódio.....	75
4.10. Adsorção com azul de metileno.....	81
4.11. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	87
4.12. Análise Elementar.....	91
4.12.1. Análise elementar e número de sítios.....	91
4.13. Voltametria Cíclica.....	94
5.0. CONCLUSÕES.....	97
6.0. BIBLIOGRAFIA.....	99
APÊNDICE I – Dados sobre a preparação de materiais.....	104
APÊNDICE II – Dados Cristalográficos.....	107
APÊNDICE III – Isotermas de tempo para o método em batelada.....	111
APÊNDICE IV – Isoterma de concentração para a Adsorção de azul de metileno sobre quitosana α à temperatura de $298 \pm 1K$.....	114
APÊNDICE V – Dados Calorimétricos.....	123

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

\overline{M}_w = Massa viscosimétrica ou massa molar média em massa

\overline{M}_n = Massa molar média em número

LDL = Low Density Lipoprotein

GD = Grau de desacetilação

A_{CH_3} = Integral da área do grupo metila

A_{H_2} = Integral da área dos dois hidrogênios acoplados

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

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

$C_4O_3H_4$ = Fórmula molecular do anidrido succínico

PVC = Cloreto de polivinila

BET = Brunauer, Emmet & Teller

VPA = Vapor ou fase gasosa

CLA = Líquidos compostos

SSA = Adsorção de soluto sólido

S = Curva “S” ou classe S

L = Curva “L” ou isoterma de Langmuir

H = Curva “H” ou classe Alta afinidade

C = Curva “C” ou classe Partição

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

RMN 1H = Ressonância magnética nuclear de próton

MAS = Rotação do ângulo mágico

CP = Polarização cruzada

FTIR = Espectroscopia na região infravermelho com transformada de Fourier

ICP-AES = Espectroscopia de emissão atômica de plasma induzido

N_S = Quantidade máxima de cátions adsorvidos por grama de matriz

C_S = Concentração de cátions remanescentes

b = Parâmetro associado com o equilíbrio termodinâmico das reações $\sum_{iii} Q =$

Somatório dos efeitos térmicos de titulação

$\sum_{dil} Q =$ Somatório dos efeitos térmicos de diluição

$\sum_r Q =$ Somatório do efeito térmico resultante

$\Delta_{INT}H =$ Entalpia de interação

$\Delta_r H =$ Entalpia final do processo

$\Delta H =$ Variação de entropia

$\Delta G =$ Variação de energia livre de Gibbs

$\Delta S =$ Variação de entropia

$K =$ Constante de equilíbrio de um sistema heterogêneo

$X =$ Fração molar

$T =$ Temperatura em Kelvin

$R =$ Constante dos gases ideais

SIAQ = Simpósio ibero-americano de quitina

DNA = Ácido desoxi-ribonucléico

$I_{110} =$ Índice de difração cristalina no plano 110

$I_{am} =$ Índice de material amorfo

SDS = Dodecilsulfato de sódio

$E_m =$ Potencial médio de pico

$I_p =$ Corrente de pico versus raiz quadrada da velocidade de varredura

$V^2 =$ Velocidade de varredura

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Origem dos tipos de quitina natural.....	2
Tabela 2. Tipos de conformações de biopolímeros.....	11
Tabela 3. Características das classes do sistema SSA.....	15
Tabela 4. Rumo das pesquisas sobre quitina e quitosana ao longo dos anos.....	21
Tabela 5. Algumas aplicações dos biopolímeros quitina e quitosana e dos seus derivados.....	22
Tabela 6. Dados comparativos entre espectroscopia de infravermelho (IV) e ressonância magnética nuclear de próton (RMH ^1H) para quitosanas obtidas da quitina do tipo X.....	49
Tabela 7. Valores de índice de cristalinidade (CrI%) da quitina X (Chit-X), quitosana X (Chitan-X) e as formas modificadas nos carbonos 2 (Chitsuc-2), 2 e 6 (Chitsuc2,6), 2,3 e 6 (Chitsuc2,3,6), índice de material amorfo (I_{am}) e índice de difração cristalina (I_{110}).....	54
Tabela 8. Parâmetros do processo de adsorção do cobre com as quitosanas em pó na forma α (chitan- α) e β (chitan- β) e para esfera α (E- α), esfera β (E- β) e membrana β (MB- β) à temperatura de 298 ± 1 K.....	64
Tabela 9. Parâmetros termodinâmicos: constante de equilíbrio (K), logaritmo neperiano de K ($\ln K$), entalpia de adsorção (ΔH), energia livre de Gibbs (ΔG) e entropia do processo (ΔS) resultantes da interação do cobre com os biopolímeros	

(biopol) quitosana α (Chitan- α), quitosana β (Chitan- β), esfera α (E- α), esfera β (E- β) e membrana β (MB- β).....68

Tabela 10. Valores de entalpia resultante (ΔH) para as quitosanas com: GD =74 % (α -1 e β -1), GD = 80% (α -2 e β -2), GD = 85% (α -3 e β -3) e suas respectivas capacidades de adsorção (Ns).....76

Tabela 11. Valores de entalpia resultante (ΔH) da interação de dodecilsulfato de sódio com as quitosanas α e β e suas respectivas capacidades de adsorção (Ns).....79

Tabela 12. Áreas superficiais (S) dos biopolímeros (Biopol) da quitina α (Chit- α), quitosana α (Chitan- α), quitosana modificada com anidrido succínico nas posições 2 e 6 (α -Chitsuc-2,6) e carvão ativado (CA).....82

Tabela 13. Percentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio para os biopolímeros (Biopol) quitina α (Chit- α), quitina β (Chit- β), quitosana α (Chitan- α), quitosana β (Chitan- β), acetato de celulose (Acel), seus derivados, membrana de acetato de celulose / quitosana β (ChitaCel- β), e suas modificações a partir da forma α e modificada com anidrido succínico nos carbonos 2 (Chitsuc-2), 2 e 6 (Chitsuc-2,6) e 2,3 e 6 (Chitsuc-2,3,6).....91

Tabela 14. Percentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio para os biopolímeros (Biopol) para quitosana α (Chitan- α), quitosana β (Chitan- β) e seus derivados, modificados com anidrido succínico nos carbonos 2 (α -Chitsuc-2), 2 e 6 (α -Chitsuc-2,6) e 2,3 e 6 (α -Chitsuc-2,3,6), acompanhados dos seus respectivos número de sítios obtidos através da análise elementar (Se) e número de sítios obtidos a partir da adsorção (Sa).....92

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Representação da quitina, podendo ser $R_1 = \text{NHCOCH}_3$ e $R_2 = \text{NH}_2$1
- Figura 2. Reação de neutralização da quitosana.....7
- Figura 3. Tipos de reações possíveis na quitina e quitosana, sendo R um radical orgânico ou inorgânico.....9
- Figura 4. Representação do pseudo-gel de quitosana com grau de desacetilação $\text{GD} = 80\%$12
- Figura 5. Sistema de Classificação de Isotermas de Adsorção proposto por Charles H. Giles, David Smith e Alan Huitson.....16
- Figura 6. Diagrama do microcalorímetro isotérmico de condução de calor do tipo LKB 2277 sendo: 1) cilindro de medida, 2) banho de água termostaticado, 3) recipiente de medida, 4) termopilhas, 5) bloco metálico termostaticado e 6) trocador de calor.....24
- Figura 7. Cella de titulação do calorímetro LKB 2277, onde: (A) motor de agitação, (B) entrada da cânula de ouro, a qual está acoplada uma microseringa, (C) trocadores de calor, (D) agitadores do tipo hélice D1 e tubular D2 e (e) ampola de reação.....25
- Figura 8. Sistema montado para a realização N,O-succinação.....33
- Figura 9. Coluna de vidro com 80 cm de altura para confecção da esfera do Tipo I35
- Figura 10. Sistema montado para a confecção da esfera do tipo II.....36

Figura 11. Agitador com banho termostatzado.....	38
Figura 12. Microcalorímetro Isotérmico de condução de calor LKB 2277.....	42
Figura 13. Sistema utilizado para medidas de voltametria cíclica.....	44
Figura 14. Espectros na região do infravermelho das quitinas X (a) e Y (b) e das quitosanas X c) e Y (d).....	45
Figura 15. Espectros na região do infravermelho para quitosanas com grau de desacetilação: 74 (a), 80 (b) e 85 % (c).....	46
Figura 16. Ressonância Magnética Nuclear de ^1H para as quitosanas com diferentes graus de desacetilação: α -1 (a), α -2(b) e α -3 (C).....	48
Figura 17. Espectros na região do infravermelho das quitosanas modificadas: Suc-2 (a), Suc-2,6 (b) e Suc-2,3,6 (c).....	49
Figura 18. Espectros na região do infravermelho do (a) acetato de celulose, (b) quitosana Y e (c) híbrido acetato de celulose/quitosana Y.....	51
Figura 19. Difração de raios X para as quitinas x (a) e y (b), as partes inseridas: determinação do valor da largura a meia altura das quitinas.....	52
Figura 20. Difração de raios X para quitosana x (a) e quitosanas modificadas no carbono 2 (b), carbonos 2 e 6 (c) e carbonos 2,3 e 6 (d).....	53
Figura 21. Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13 para Chit-X (a) e Chit-Y (b).....	56
Figura 22. Ressonância magnética nuclear de carbono-13	

para a Chitan-X (a) e Chitan-Y (b)..... 57

Figura 23. Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13 para as quitosanas modificadas com anidrido succínico nas posições: i) 2 ii) 2,6 e iii) 2,3,6.....58

Figura 24. Capacidade máxima de adsorção de quitosana β em pó (), quitosanas α (\blacktriangle) e β (\blacklozenge) sob a forma de esfera e quitosana β (\bullet) na forma de membrana em diferentes valores de pH.....59

Figura 25. Isotermas tempo para a interação de $1,0236 \text{ mmol dm}^{-3}$ dodecilsulfato de sódio com $0,050 \text{ g}$ de quitosana α () e β (\bullet), ambas com $\text{GD} = 80\%$ e a temperatura de $298 \pm 1 \text{ K}$60

Figura 26. Isotermas de concentração para a adsorção de $0,9290 \text{ mmol dm}^{-3}$ de cobre divalente sobre $0,050 \text{ g}$ de quitosana α (Δ) e quitosana β () à temperatura de $298 \pm 1 \text{ K}$61

Figura 27. Formas linearizadas a partir das isotermas de adsorção da quitosana α (Δ) e quitosana β ()......62

Figura 28. Isoterma de adsorção de $1,1429 \text{ mmol dm}^{-3}$ de nitrato de cobre sobre $0,050 \text{ g}$ da esfera de quitosana α63

Figura 29. Isoterma de adsorção de $1,1429 \text{ mmol dm}^{-3}$ de nitrato de cobre sobre $0,050 \text{ g}$ da esfera de quitosana β63

Figura 30. Isoterma de adsorção de $1,1429 \text{ mmol dm}^{-3}$ de nitrato de cobre sobre $0,050 \text{ g}$ da membrana de quitosana β64

Figura 31. Curva potência-tempo para a titulação de $0,0547 \text{ mol dm}^{-3}$ de nitrato de cobre sobre $0,050 \text{ g}$ quitosana α com $\text{GD} = 80 \%$ à temperatura de $298 \pm 0,02 \text{ K}$	66
Figura 32. Efeito térmico resultante de $0,1453 \text{ mol dm}^{-3}$ de nitrato de cobre sobre $0,050 \text{ g}$ da quitosana α	67
Figura 33. Efeito térmico resultante de $0,1453 \text{ mol dm}^{-3}$ de nitrato de cobre sobre $0,050 \text{ g}$ da quitosana β	67
Figura 34. Isoterma de adsorção de $0,0504 \text{ mol dm}^{-3}$ de nitrato de cobre sobre $0,10 \text{ g}$ do híbrido acetato de celulose/quitosana β pelo método em batelada e sua linearização.....	69
Figura 35. Isoterma de adsorção de $0,3043 \text{ mol dm}^{-3}$ de nitrato de cobre sobre $0,010 \text{ g}$ de acetato de celulose/quitosana β pelo método de titulação calorimétrica e sua linearização.....	70
Figura 36. Isoterma de adsorção de $5,26 \text{ mmol dm}^{-3}$ de nitrato de cobre sobre $0,050 \text{ g}$ de quitosana modificada na posição 2.....	71
Figura 37. Efeito térmico resultante de $0,054 \text{ mol dm}^{-3}$ de nitrato de cobre sobre $0,050 \text{ g}$ de quitosana modificada na posição 2.....	72
Figura 38. Isoterma de adsorção de $5,26 \text{ mmol dm}^{-3}$ de nitrato de cobre sobre $0,050 \text{ g}$ de quitosana modificada nas posições 2 e 6.....	72
Figura 39. Efeito térmico resultante de $0,054 \text{ mol dm}^{-3}$ de nitrato de cobre sobre $0,050 \text{ g}$ de quitosana modificada nas posições 2 e 6.....	73

- Figura 40. Isotherma de adsorção de $5,26 \text{ mmol dm}^{-3}$ de nitrato de cobre sobre $0,050 \text{ g}$ de quitosana modificada nas posições 2,3 e 6.....73
- Figura 41. Efeito térmico resultante de $0,054 \text{ mol dm}^{-3}$ de nitrato de cobre sobre $0,050 \text{ g}$ de quitosana modificada nas posições 2,3 e 6.....74
- Figura 42. Adsorção de $1,0236 \text{ mmol dm}^{-3}$ de dodecilsulfato de sódio sobre $0,05 \text{ g}$ de quitosana α à temperatura de $298 \pm 1 \text{ K}$ com os graus de desacetilação: (∇) 74, (\bullet) 80 e (\square) 85 %.....75
- Figura 43. Curva potência-tempo da diluição do SDS em água a 298 K77
- Figura 44. Curva potência-tempo da titulação do SDS em quitosana α com $\text{GD} = 74$ %.....77
- Figura 45. Curva potência-tempo da titulação do SDS em quitosana α com $\text{GD} = 80$ %.....78
- Figura 46. Curva potência-tempo da titulação do SDS em quitosana α com $\text{GD} = 85$ %.....78
- Figura 47. Correlação do grau de desacetilação da quitosana α com a hidrofobicidade.....80
- Figura 48. Correlação entre o grau de desacetilação da quitosana β com a hidrofobicidade.....81
- Figura 49. Isotherma parcial para $5,5401 \text{ mmol dm}^{-3}$ de azul de metileno sobre $0,05 \text{ g}$ de carvão ativado a) e α -Chitsuc-2,6 b) com o azul de metileno à $298 \pm 1 \text{ K}$ 83

Figura 50. Isoterma global de adsorção para 5,5401 mmol dm ⁻³ de azul de metileno sobre 0,05 g de carvão ativado a) e α -Chitsuc-2,6 b) com azul de metileno a 298 \pm 1 K.....	83
Figura 51. Espectros Eletrônicos para o azul de metileno em soluções aquosas: 1 = 2,0 x 10 ⁻⁴ , 2 = 5,0 x 10 ⁻⁵ e 3 = 1,25 x 10 ⁻⁵ mol dm ⁻³	84
Figura 52. Efeito térmico de titulação de 4,3489 mmol dm ⁻³ de azul de metileno sobre 0,050 g de α -Chitsuc-2,6.....	85
Figura 53. Micrografia eletrônica: quitina α (a); quitina β (b); quitosana α (c); quitosana β (d).....	88
Figura 54. Microscopia eletrônica: esfera α de quitosana (a), esfera β (b) e membrana β	89
Figura 55. Microscopia Eletrônica de Varredura das quitosanas modificadas quimicamente nas posições: 2 (a, b); 2, 6 (c, d) e 2, 3, 6 (e, f).....	90
Figura 56. Proposta de coordenação do cátion cúprico a matriz polimérica de quitosana.....	93
Figura 57. Voltamograma cíclico do eletrodo da matriz Chitsuc-2,3,6 (a) e Chitsuc-2,3,6 + Cu (b) em argônio, KCl 1,0 mol dm ⁻³ e velocidade de varredura de 10 mVs ⁻¹	94
Figura 58. Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura (5, 10, 15, 20 e 30 mVs ⁻¹). A parte inserida mostra a corrente de pico, I _p , vs. raiz quadrada da velocidade de varredura, v, para o eletrodo chitsuc-2,3,6+Cu. Tendo o eletrólito suporte: KCl 1,0 mol dm ⁻³	95
Figura	

59. Gráfico de potencial versus pH para o eletrodo chitsuc-2,3,6-Cu. Eletrólito suporte: KCl 1,0 mol dm ⁻³ . Velocidade de varredura: 10 mVs ⁻¹	96
---	----

APÊNDICE

APÊNDICE I – Dados sobre a preparação de materiais

Preparação do compósito acetato de celulose/óxido de alumínio.....	107
Procedimento padrão para a confecção da membrana de diálise a partir da tripa suína ou bovina.....	108

APÊNDICE II – Dados Cristalográficos

Ficha cristalográfica da celulose.....	111
Ficha cristalográfica da quitina.....	112
Ficha cristalográfica da quitosana.....	113

APÊNDICE III – Isotermas de tempo para o método em batelada

Figura III.1. Isoterma de tempo para 0,050 g do híbrido acetato de celulose/quitosana β com 0,0504 mol dm ⁻³ de nitrato de cobre.....	112
Figura III.2. Isoterma de tempo para 0,050 g de quitosana α (GD=80%) com 5,5401 mmol dm ⁻³ de azul de metileno.....	113

APÊNDICE IV – Isoterma de concentração para a adsorção de azul de metileno sobre quitosana α

Figura IV. Adsorção de azul de metileno $5,5401 \text{ mmol dm}^{-3}$ sobre $0,050 \text{ g}$ de quitosana α à temperatura de $298 \pm 1 \text{ K}$115

APÊNDICE V – Dados calorimétricos

Figura V. Integração da curva potência-tempo resultante da interação da quitosana β com nitrato de cobre em água.....117

Tabela V.1. Dados calorimétricos em mJ da interação de nitrato de cobre (II) $0,1453 \text{ mol dm}^{-3}$, por adição de $10 \text{ }\mu\text{L}$ em água e membrana de quitosana β em suspensão, sendo representados os efeitos térmicos integrais da titulação, $\Sigma_{tit}Q$, da diluição, $\Sigma_{dil}Q$ e resultante, Σ_rQ 118

Tabela V.2. Dados calorimétricos em mJ da interação de nitrato de cobre (II) $0,1453 \text{ mol dm}^{-3}$, por adição de $10 \text{ }\mu\text{L}$ em água e esfera de quitosana α em suspensão, sendo representados os efeitos térmicos integrais da titulação, $\Sigma_{tit}Q$, da diluição, $\Sigma_{dil}Q$ e resultante, Σ_rQ 118

Tabela V.3. Dados calorimétricos em mJ da interação de nitrato de cobre (II) $0,1453 \text{ mol dm}^{-3}$, por adição de $10 \text{ }\mu\text{L}$ em água e esfera de quitosana β em suspensão, sendo representados os efeitos térmicos integrais da titulação, $\Sigma_{tit}Q$, da diluição, $\Sigma_{dil}Q$ e resultante, Σ_rQ 119

1.0 INTRODUÇÃO

1.1 Os biopolímeros quitina e quitosana

A quitina (do grego khitón = caixa de proteção) é um polissacarídeo denominado poli β -(1 4)-2-acetamida-2-desoxi-D-glicopiranosose) e constitui o segundo polímero orgânico natural mais abundante do planeta [1,2]. É um heteropolissacarídeo, formando copolímero com a quitosana, cuja denominação é poli β -(1 4)-2-amino-2-desoxi-D-glicopiranosose). Como se trata de um polímero encontrado na natureza, dependendo da maneira de como é extraído, a quitina pode apresentar percentual de grupos amino próximo a 50% e ser facilmente confundida com quitosana. Este fato realmente ocorreu com o pesquisador pioneiro Braconnot, em 1811, que envolvido no trabalho com fungos isolou pela primeira vez a quitina [3]. A estrutura da quitosana formando copolímero com a quitina é apresentada na Figura 1.

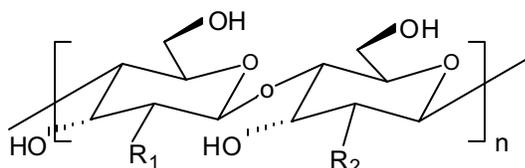


Figura 1- Representação da quitina e quitosana, podendo ser $R_1 = \text{NHCOCH}_3$ e $R_2 = \text{NH}_2$.

Esse polissacarídeo pode ser extraído de algas marinhas e exoesqueletos dos artrópodes como crustáceos, insetos e aracnídeos [4], enquanto que a quitosana é extraída da parede celular de fungos [5]. Entretanto, a quitina também pode ser obtida artificialmente [6], a partir da abertura do anel do grupo exazolina de um derivado de açúcar ou por biosíntese a partir da glicose [7], que é convertida inicialmente em amino-açúcares por via enzimática, sendo em seguida acetilada e finalmente polimerizada por enzima.

Na natureza a quitina pode ser encontrada em três diferentes formas de arranjo estrutural: alfa, beta e gama [8], sendo esta última de difícil ocorrência [9]. Estas formas guardam relações estreitas com as suas duplas fitas poliméricas, pois suas associações com outros materiais não alteram esta conformação, mas

refletem nos seus estados de cristalinidade [10]. Tais formas são originárias dos tipos diferentes de seres vivos, podendo ser animal, vegetal ou fungo, como nos exemplos apresentados na tabela 1.

Tabela 1 – Origem dos tipos de quitina natural

Origem	Tipo	Referência
Casca de caranguejo	á	[11]
Pele de lula	â	[12]
Casca de camarão	á	[13]
Carapaça de lagosta	â	[14]
cutícula de cefalopoda	γ	[15]
thalassiosira weissflogii (alga marinha)	â	[16]

Do ponto de vista de como está associada aos artrópodes, a quitina pode ser vista como um mucopolissacarídeo [17,18], pois vem acompanhada de proteínas, glucanas, carbonato de cálcio [19] e pigmentos, como os carotenóides [20]. Ainda dependendo do grau de associação com as glucanas [21] ou com os demais constituintes, as diferenças cristalinas se acentuam.

Caso levemos em consideração o conjunto de todo o material natural extraído, o percentual de quitina isolado geralmente está contido na faixa de 20 a 50% [22]. Tem participação neste conjunto a quitosana que como se sabe, origina da própria quitina natural.

O isolamento e tratamento químico da quitina, visando à produção em escala industrial, são necessários também ter o acompanhamento do controle rigoroso das condições de trabalho. Esta condição é dificultada devido à origem diversa do material que acaba também comprometendo a caracterização dos biopolímeros, como grau de desacetilação e despolimerização [23,24].

1.2 Características químicas, físicas e biológicas da quitina e quitosana

A estrutura química da quitina e da quitosana é muito semelhante à da celulose, diferindo pelo substituinte do carbono 2 do anel glicopiranosídeo, ou seja, a presença do grupo acetamida, no caso da quitina, do grupo amino na quitosana e do grupo hidroxila na celulose. Neste último caso, sendo tanto R_1 como R_2 o grupo OH na Figura 1. No entanto, o arranjo das cadeias, tipo de célula unitária e o grau de cristalinidade contribuem definitivamente para diferenciar estes tipos de materiais.

Um aspecto físico importante a se comentar, é que apesar do polimorfismo, a quitosana apresenta atividade óptica à 25⁰C [25]. Após aumento de temperatura ocorre mudança do ângulo de rotação. No entanto, a literatura não identifica qual o tipo de quitosana, nem a sua origem.

O aumento da temperatura também favorece a ocorrência de interação hidrofóbica e novas ligações de hidrogênio inter e intramolecular já existentes na quitosana [26]. Sabe-se que a quitosana α forma ligação de hidrogênio intermolecular forte, enquanto que a quitosana β é caracterizada por efeitos intermoleculares mais fracos [27].

A presença de novas ligações de hidrogênio não altera a ordenação das cadeias, porém quando o biopolímero é posto em solução de ácido mineral, aumenta a desordem no sistema. O estudo da conformação é interessante para mostrar que ocorre mudança na entalpia do sistema, convertendo o efeito térmico exotérmico para o endotérmico, devido às características peculiares deste sistema, com conseqüente aumento de entropia [28].

A orientação das cadeias e o tipo de célula unitária que forma o retículo são atributos importantes para diferenciar as formas α , β e γ . A quitosana α apresenta cadeias que são orientadas de forma antiparalela, pois tem campo magnético mais forte [29], enquanto que a quitosana β apresenta as cadeias orientadas de forma paralela [30], já a quitosana γ tem a orientação mista. Com relação ao tipo de célula unitária que forma o retículo das quitosanas, é sabido que a quitosana α apresenta

a forma ortorrômbica [31], enquanto que a quitosana β é constituída de células monoclinicas [32], mas quanto a quitosana γ não há estudo relacionado.

Do ponto de vista estrutural, acredita-se que o tipo de célula unitária que forma o retículo da quitosana e a maneira de orientação das cadeias, além do grau de desacetilação, conferem a estes materiais diferentes estágios de hidrofobicidade.

Sabe-se que a quitosana modificada hidrofobicamente [33] apresenta regiões de associação hidrofóbica intermolecular, cujas áreas são de alta afinidade na interação com surfatantes e, conseqüentemente, quando da adição do mesmo, o que se observa é o aparecimento de um efeito drástico sobre a estrutura, afetando as características dinâmicas e reológicas [34]. O estudo de agregação ou associação de um polímero, iônico ou aniônico, com um surfatante, consiste em duas etapas: interação surfatante-surfatante e interação polímero-surfatante. O resultado é influenciado pela estrutura do surfatante e pelo grau de hidrofobicidade do polímero [35].

O estudo desses sistemas é importante para os setores industriais, farmacêuticos, cosméticos e agricultura, com a devida e crescente necessidade de se conhecer bem o processo para controle e manipulação desses produtos [36].

Através do estudo hidrodinâmico com o uso de espalhamento de luz estático ou dinâmico, ultracentrifugação e viscosimetria, foi determinado que a quitosana apresenta polidispersividade, devido à relação não linear entre a massa viscométrica ou massa molar média em massa, \overline{M}_w , e massa molar média em número, \overline{M}_n [37]. A polidispersividade da quitosana se deve a sua auto-associação.

O estudo da viscosidade dos polissacarídeos passa pela despolimerização da cadeia polimérica. A despolimerização no caso da quitina e quitosana, significa o rompimento da ligação α -glicosídica por meio de um ácido mineral [38], base [39] ou enzima [40]. O controle do grau de polimerização é muito importante para o controle da melhor viscosidade, solubilidade e atividade biológica, especialmente, para as aplicações biomédicas e biológicas, como cicatrização de enxerto de pele [41] e carreadores de drogas [42].

Com relação ao campo biológico, há dois destaques primordiais a se comentar. A adsorção de enzimas, que atualmente constitui em alvo de investidas acadêmicas, como o uso de enzima lipase suportada em quitosana reticulada para a produção de biodiesel em meio não aquoso. O outro aspecto se refere ao uso da quitosana para o controle do LDL (low density lipoprotein), que apesar da atual ceticismo da comunidade científica no país, o medicamento genérico Xenical, que utiliza a quitosana como matéria prima principal, vem sendo comercializado com a aprovação do Ministério da Saúde. E sua pesquisa rendeu até o ano de 1998 um total de cinco patentes.

1.3 Grau de Desacetilação

O grau de desacetilação, grau de esterificação, grau de metilação, ou ainda, grau de substituição, juntamente com a determinação da massa molecular, são parâmetros primordiais para a caracterização de um polímero, pois através deles é possível diferenciar e, muitas vezes explicar as propriedades físico-químicas dos polímeros com estrutura química similar.

O parâmetro que diferencia quitosana e quitina é sem dúvida, o grau de desacetilação ou grau de acetilação, que são complementares entre si para o valor de 100% do grau determinado, ou seja, se uma quitosana apresenta 75% de grau de desacetilação, implica dizer que esta tem 25% de grupos acetilados no substituinte do carbono número 2 ou 25% de grau de acetilação. O GD identifica a quitosana como copolímero com a quitina conforme estrutura comumente utilizada e representada na Figura 1. O percentual de grupos amino deve ser superior a metade dos grupamentos acetamido presentes no carbono número 2 do copolímero.

A desacetilação da quitina é promovida por meio de reação alcalina com hidróxidos de sódio ou potássio à quente por período superior a 1 h para obtenção de diferentes tipos de quitosana, sendo que a temperatura, o tempo de exposição da quitina ao álcali e a concentração deste influencia no grau de desacetilação. O controle do grau de desacetilação (GD) é importante e imprescindível para se ter

uniformidade no tipo de quitosana obtida. Entretanto, há divergências dos pesquisadores quanto ao grau de desacetilação da quitina após seu isolamento e também quanto ao grau de desacetilação da quitosana obtida, bem como quanto à técnica de caracterização recomendada para este procedimento. As técnicas utilizadas para este fim são: ressonância magnética nuclear de carbono-13 [43], espectroscopia eletrônica ultravioleta [44], titulação potenciométrica [45], titulação condutimétrica [46], ressonância magnética nuclear de próton [47], na qual se faz uso da equação 1 para a determinação do GD. No entanto, a espectroscopia na região do infravermelho, é a mais tradicionalmente aceita [48].

$$\%GD = 1 - \left[\frac{A_{CH_3}}{A_{H_2}} \right] \times 100 \quad (\text{equação 1})$$

Sendo A_{CH_3} e A_{H_2} as áreas do grupo metila e dos dois hidrogênios acoplados, respectivamente, obtidas a partir do espectro de ${}^1\text{H}$ rmn.

Torna-se importante comentar que as divergências geradas em torno deste assunto são críticas, pois autor algum pode garantir com certeza o grau de desacetilação da quitosana quando obtida da quitina natural. Como se sabe, trata-se de um copolímero, que é formado por unidades contendo os grupos acetamido e amino. Assim, o grau de desacetilação inicial deste copolímero não é zero, como alguns autores afirmam e sim, o copolímero é considerado quitosana quando $GD > 50\%$ [49]. Ademais, a utilização de hidróxido de sódio no processo de desproteínização para o isolamento da quitina pode modificar o grau de desacetilação ou acetilação inicial deste heteropolímero, o qual pode ser estimado pelo uso da equação 2 [50], a partir de informações obtidas pela técnica de infravermelho.

$$DD = 97,67 - [26,486(A_{1655}/A_{3450})] \quad (\text{equação 2})$$

Sendo A_{1655} e A_{3450} os valores das absorvâncias principais oriundas do espectro da quitosana nas freqüências de 1655 e 3450 cm^{-1} . Enquanto que 97,67 é o grau máximo de desacetilação obtido pelo método empírico proposto, o valor 26,486 é a constante obtida pela razão entre as principais absorvâncias e o grau máximo de desacetilação.

O grau de desacetilação é importante para o estudo iônico na adsorção de cátions metálicos, hidrofobicidade [51] e estudo reológico [52], pois se o grau de desacetilação for elevado, a quitosana transforma-se em polieletrólito, devido a um aumento do caráter hidrofílico do grupo amino pendente no carbono 2 do anel glicopiranosídeo. À medida que se aumenta a desacetilação, ocorre a solubilização deste biopolímero, impossibilitando a adsorção de metais, por exemplo.

Por outro lado, sabe-se que em $\text{pH}=3$ [53], o efeito interativo do biopolímero em meio ácido torna gel a quitosana em forma de pó, fenômeno que se manifesta com maior intensidade quando o biopolímero está em contacto com solução de metais, já que a acidez de Lewis do cátion em água é bastante pronunciada. Este fato acontece devido ao comportamento básico do grupo amino que retira o próton do íon hidroxônio disperso no meio reacional, conforme mostra a reação na Figura 2. Embora a definição de polieletrólito pressuponha na dissociação do mesmo no $\text{pH}=6,5$, a quitosana é um polieletrólito “sui generis”, porque se torna solúvel apenas em $\text{pH} < 3,0$, ou quando o grau de desacetilação é maior que 85%, tornando a cadeia polimérica predominantemente hidrofílica e acarreta assim a dissociação em pH em torno de 6,5.

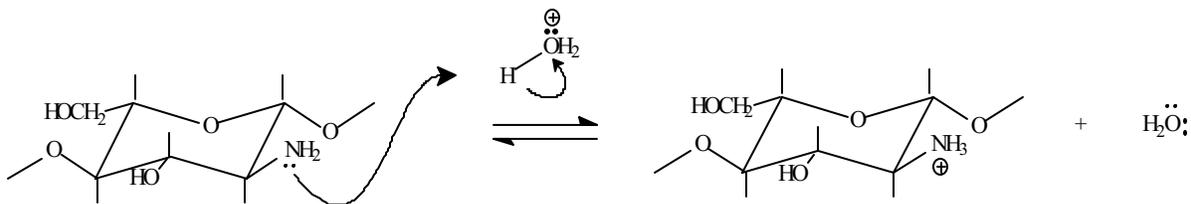


Figura 2- Reação de neutralização da quitosana

1.4 Reações nos biopolímeros

Um grande número de modificações pode ser realizado no anel glicopiranosídeo da quitina e quitosana, conferindo a estes materiais possibilidades acadêmicas surpreendentes [54,55]. É possível distinguir basicamente duas rotas experimentais de síntese: homogênea e heterogênea [56].

No rota homogênea torna-se imprescindível solubilizar a quitina e quitosana, utilizando solução de cloreto de lítio em N,N'-dimetilacetamida e ácido acético 10 % ($1,75 \text{ mol dm}^{-3}$), respectivamente. Enquanto que na rota heterogênea a reação é feita com o biopolímero em suspensão.

A modificação química da quitosana com anidridos orgânicos leva a acetilação do grupo amino [57], ligado ao carbono 2 do anel glicopiranosídeo, e recebe o nome particular de N-acetilação. Porém, se ocorrer uma reação regioseletiva, com ataque preferencial no substituinte ligado ao carbono 6, esta será denominada de O-acilação. Podendo ser empregado aqui como material de partida tanto a quitina como a quitosana.

Estas modificações químicas podem ser realizadas de forma concomitante ou em etapas. Assim, a modificação simultânea da quitosana pode acontecer através de reações nos substituintes ligados aos carbonos 2 e 6 [58], ou em etapas, envolvendo o substituinte 2, seguido daquele existente no carbono 6 [59]. As modificações são indistintamente denominadas de N,O-acetilação.

Do ponto de vista operacional, existe certa facilidade no uso da rota homogênea em realizar reações do tipo N,O-acetilação de forma simultânea nas posições 3 e 6 para a quitina e 2, 3 e 6 para a quitosana [60]. As várias possibilidades de obtenção de novos materiais a partir das rotas descritas podem ser melhor visualizadas na Figura 3.

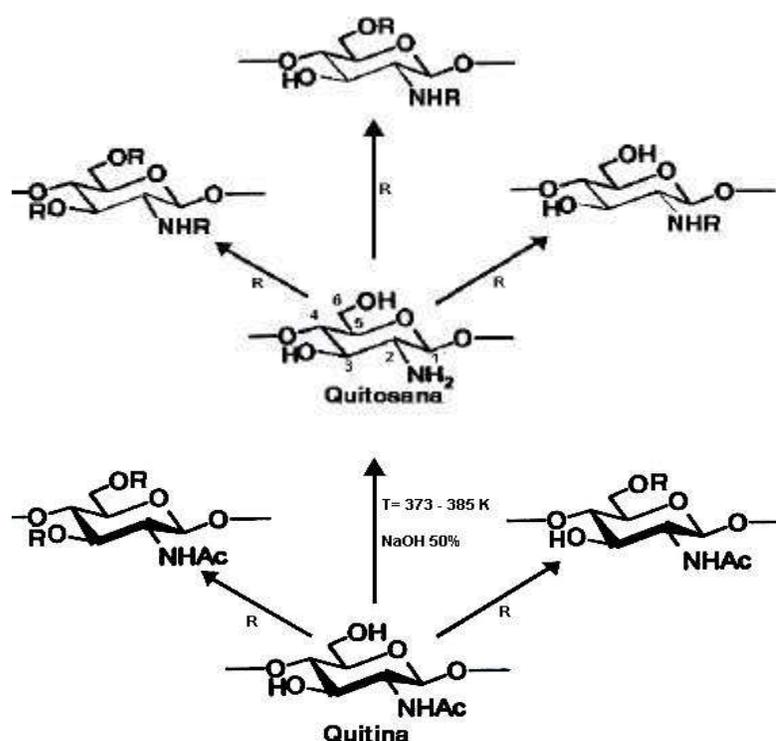


Figura 3 – Tipos de reações possíveis na quitina e quitosana, sendo R um radical orgânico ou inorgânico.

As rotas de síntese descritas estão baseadas na reatividade do grupos substituintes da quitina e quitosana, nos carbonos 2, 3 e 6. A reatividade do grupo pendente ligado aos carbonos do anel obedece à ordem decrescente $C_2 > C_6 > C_3$, referentes, respectivamente, ao grupo amino da quitosana, ao grupo hidroxil primário, de caráter mais instável e ao grupo hidroxil secundário, que requer um agente desprotonante para ficar pré-disponível à reação [61].

1.5 Mudanças Morfológicas

As mudanças morfológicas podem ser realizadas na quitina, tendo como melhor solvente a mistura N, N'- dimetilacetamida (DMA)-cloreto de lítio [62], e na quitosana, as soluções diluídas de ácido fórmico, ácido acético ou ácido láctico podem ser usadas [63].

Os sistemas gelificados a partir do gel de quitosana como veiculadores de princípios ativos em produtos alimentícios [64] e farmacêuticos [65] requer o conhecimento prévio da compatibilidade do substrato a ser incorporado à estrutura polimérica, pois poderá provocar intumescimento, que significa a expansão da estrutura do pseudo-gel. No entanto, na confecção de esferas ou membranas, muitas vezes, o intumescimento é desejado, para a promoção da liberação do princípio ativo.

A membrana de quitosana torna-se atrativa se utilizada como biosensor, incorporando a esta os elementos de transição interna, ou simplesmente com a realização de estudos eletroquímicos, tal como com o cloreto de polivinila (PVC) [66].

Outros fatores importantes quando da realização da mudança morfológica são: tempo de gelificação, agente reticulante, pH, concentração do gel e temperatura [67].

As pesquisas pioneiras para desenvolver esferas porosas de quitosana para atuação como cápsulas para aplicações biomédicas [68] datam de 1989. Um pouco mais de duas décadas, em 2001, microesferas de quitosana foram reticuladas com glutaraldeído, também com vistas em aplicações em medicamentos, nos quais a liberação controlada de um ou mais componentes seja desejada [69].

As esferas de quitosana com alginato de sódio, ou mais precisamente, microcápsulas em condições fisiológicas, isto é, pH 7 e cloreto de sódio $0,9 \text{ mol dm}^{-3}$, também pode ser usado para aplicações em medicamentos. Como é de se esperar, o alto grau de cooperatividade entre o grupo $-\text{COO}^-$ do alginato e o $-\text{NH}_3^+$ da quitosana conferem alta estabilidade da microcápsula [70].

1.5.1 Gelatinização e Conformação

As cadeias poliméricas de vários biopolímeros podem apresentar-se sob as formas conformacionais: hélice, dupla hélice, dupla fita estendida, hiper-novelo ou conformação aleatória [71], conforme listagem da tabela 2. A maioria dessas

conformações necessita de um estudo mais criterioso, bem como o uso de técnicas apropriadas para a devida identificação.

Tabela 2 – Tipos de conformações de biopolímeros

Biopolímeros	Conformação
Ácido hialurônico	Espiral aleatória
Agarose	Dupla hélice
Alginato	Modelo caixa de ovo
Carragenina	Dupla hélice
Goma gelana	Dupla hélice
Goma xantana	Hélice simples
Glucanas	Tripla hélice
Pectina	Modelo caixa de ovo
Quitina e Quitosana	Dupla fita estendida

Independentemente do tipo de conformação, o gel ou membrana formados apresenta estados de agregação que podem ser subdivididos em três classes: 1) géis químicos, assim denominados por causa da natureza covalente das ligações cruzadas, as quais, supostamente, dão origem à rede tridimensional rígida do polímero; 2) pseudo-géis, que são géis em que as cadeias poliméricas ligam-se através de interações específicas, ou por entrelaçamento ou ainda quando o gel, enquanto soluto, forma solução concentrada e sofre diluição [72]. Enquanto os géis químicos sofrem intumescimento quando da adição de excesso de solvente, os pseudo-géis transformam-se em solução diluída; 3) géis físicos, que devido as suas características peculiares, podem ser situados numa classe intermediária. Nesses géis, a rede tridimensional é formada por ligações cruzadas não-covalentes e estabilizada por interações tão variadas quanto o número e posição delas. Estas interações, que flutuam com o tempo e temperatura, são as eletrostáticas, ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo etc [73].

O pseudo-gel de quitosana ou de quitina, para a confecção de esferas e membranas, pode formar ligações cruzadas com glutaraldeído, formaldeído, etileno

glicol ou epícloridrina. Entretanto, com a utilização desta última, o processo é mais vantajoso se considerarmos a adsorção de cátions de dureza considerável, competindo com o solvente pelo centro básico do grupo amino da quitosana ou pelos grupos acetamido da quitina. O reagente epícloridrina [74] promove ligações entre cadeias, apenas entre as hidroxilas do carbono 6 do anel glicopiranosídeo da quitosana ou quitina, enquanto que para os demais, as ligações cruzadas também ocorrem com o grupo amino da quitosana.

1.5.2 Desacetilação e Despolimerização

O pseudo-gel derivado da quitosana, com um GD proposto de 80 %, tem a forma estrutural representada na Figura 4. O gel é formado após ter a cadeia protonada com solução $0,30 \text{ mol dm}^{-3}$ de ácido acético, entretanto cuidados com a concentração do ácido devem ser tomados para prevenir à despolimerização desordenada da cadeia. A despolimerização do pseudo-gel quitosana também pode ser efetivada com a utilização de bases fortes ou de enzimas como a “salmosalar” ou lisozima, que degrada quitina e quitosana em condições adequadas de temperatura, força iônica e pH [75]. No caso da despolimerização promovida por bases, gera produtos com alta polidispersividade e requer condições drásticas de temperatura e concentração da base [76].

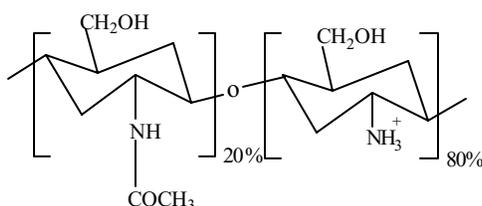


Figura 4 - Representação do pseudo-gel de quitosana com grau de desacetilação GD = 80%.

A despolimerização da quitosana também pode ser promovida pelo uso de ácidos minerais, tais como: nítrico, fluorídrico e acético [77], sendo este último o mais utilizado atualmente.

1.6 Modelos de Adsorção e Isotermas

Geralmente, os modelos de adsorção só incluem sistemas onde o adsorvente é um sólido e o adsorbato encontra-se no estado gasoso, em detrimento ao estado líquido. Contudo, podemos assumir que para soluções diluídas, os íons dissolvidos estão muito dispersos, tal como numa massa gasosa, constituindo-se numa aproximação de um sistema sólido-gás.

Nos modelos de adsorção, os dados coletados são ajustados a isothermas, que geralmente recebe tratamento matemático para a obtenção dos parâmetros de adsorção. Então, de modo conveniente, sempre os resultados experimentais são representados sob a forma de isothermas. Para tal, representamos os resultados na forma de um gráfico, que reproduz o comportamento do sistema em experiências realizadas à temperatura constante. Este comportamento reflete as condições de equilíbrio do processo dinâmico ocorrido, embora os resultados experimentais tenham sido obtidos em condições de equilíbrio estático.

1.6.1 Adsorção Química

A adsorção química pode ser considerada como o passo seguinte da adsorção física, muito embora não exista uma divisão clara entre estes dois processos de adsorção, o que leva a uma alta complexidade do assunto. Mas, primordialmente, o estudo de adsorção deve atender às teorias básicas dos modelos de adsorção, para explicação do fenômeno físico-químico ocorrido.

Na adsorção química, os efeitos interativos provocados pelas ligações entre os sítios ativos ou disponíveis e o adsorbato ocorrem na superfície do adsorvente e geralmente são menos intensas que aquelas que acontecem em uma reação química. A diferenciação entre adsorção química e física pode ser distinguida facilmente pela determinação do efeito térmico resultante obtido a partir de um microcalorímetro.

Porquanto, o estudo das isothermas de adsorção química está baseado, primordialmente, no modelo da monocamada proposto por Langmuir. O referido

modelo prevê que todos os centros ativos em que ocorrerão as interações químicas são equivalentes e que a capacidade de uma molécula unir-se à superfície é independente de ter-se ou não posições próximas ocupadas.

Entretanto, quando a camada inicial atuar como substrato para adsorções posteriores, teremos o modelo de adsorção física, que geralmente forma multicamadas, tais como os modelos de BET e Giles.

1.6.2 Adsorção Física

A adsorção física pode ocorrer em monocamada, como na adsorção de N_2 gasoso sobre sílica e, em camadas múltiplas, quando se adsorve benzeno sobre gel de óxido férrico à temperatura de 320 K, por exemplo. Caso o adsorvente seja poroso, ocorrerá o fenômeno da condensação capilar se o adsorbato for gasoso. Se líquido, ocorre fenômeno similar, pois o adsorbato aquoso ou não-aquoso ficará impregnado na superfície ou mais eventualmente dentro dos poros.

Muitas vezes a isoterma obtida experimentalmente resulta de sobreposição de vários fenômenos, e sua forma, assim como sua interpretação, pode ser complexa. Neste sentido, foram realizadas uma série de experimentos em que as isotermas obtidas sofreram uma classificação quanto ao seu contorno geométrico [78], e a partir daí, os autores chegaram a algumas conclusões importantes, quando consideraram as propriedades físicas e químicas dos adsorbatos e adsorventes, tais como: hidrofobicidade, forma de adsorção, competição espécie-espécie ou espécie-solvente, cristalinidade das superfícies e intensidade de adsorção.

O sistema de classificação prediz a existência de três tipos diferentes de sistemas: VPA (vapor ou fase gasosa), CLA (líquidos compostos) e SSA (adsorção de soluto sólido). Estes sistemas podem ser estudados pela teoria cinética, termodinâmica, potencial e condensação capilar [78]. O sistema VPA já é utilizado na indústria, enquanto que o sistema CLA é pouco investigado, pois neste sistema são empregados dois líquidos completamente imiscíveis que abrangem o intervalo das possíveis concentrações dos referidos líquidos. Porém, quando se forma

multicamadas e um conseqüente aumento de concentração na superfície adsorvente, o processo em questão segue a classificação do sistema SSA [79]. Tais efeitos são raramente observados no sistema CLA. O sistema SSA é ainda dividido em quatro classes: S ou curva S, curva L ou isoterma de Langmuir, curva H ou “alta afinidade” e curva C “partição”, cujas características principais são descritas na Tabela 3.

Tabela 3 – Características das classes do sistema SSA [79]

Classes	Característica principal
S	Indica orientação vertical das moléculas do adsorbato sobre a superfície
L	Usualmente indica que as moléculas são adsorvidas completamente ou algumas vezes os íons são adsorvidos verticalmente, com forte atração intermolecular
H	Ocorre quando solutos são adsorvidos como micelas iônicas ou ocorre troca iônica, sendo que os íons com baixa afinidade são trocados pelos de alta afinidade
C	A curva é linear e ocorre quando o soluto penetra no poro mais facilmente.

O sistema SSA é melhor compreendido a partir da Figura 5 que mostra os contornos das isotermas obtidas para uma série de experimentos realizados para esse fim e são conhecidos como curvas de Giles e colaboradores [79].

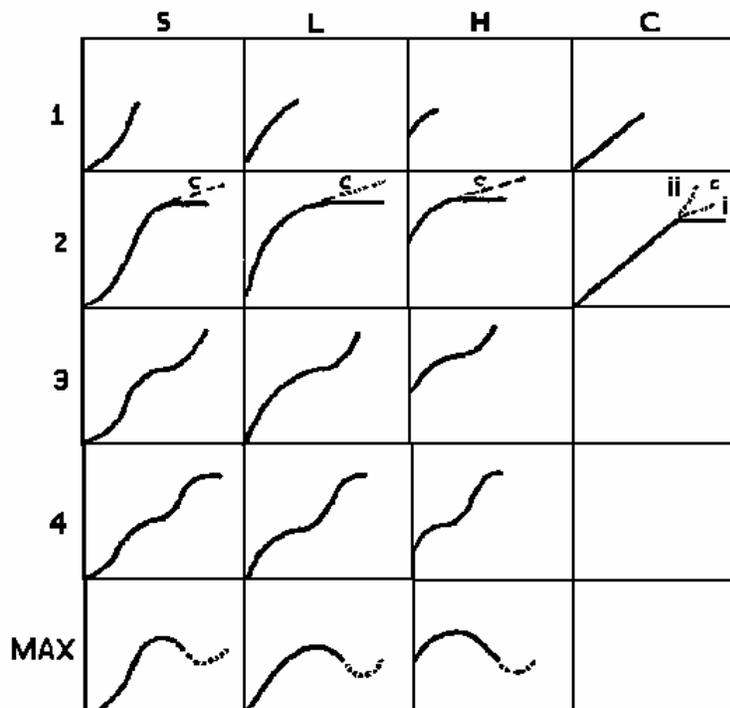


Figura 5 – Sistema de Classificação de Isotermas de Adsorção proposto por Charles H. Giles, David Smith e Alan Huitson.

Estas classes dividem-se em subgrupos (1,2, 3.... máximo) de acordo com a formação de patamares e acentos. Na classe 1, por exemplo, tem-se a formação de acento e não de patamar; na classe seguinte, um acento, seguida de um patamar, com a formação teórica de uma monocamada completa; na classe 3, a monocamada não é completamente formada, pois surge um segundo acento, e assim por diante até o surgimento do subgrupo máximo das classes S, L e H, excluindo este comportamento para a classe C. Nesta classe o subgrupo 2 é o último.

1.7 Adsorção e calorimetria

O processo de adsorção em batelada consiste em aumentar de forma gradativa a quantidade de número de moles adicionados ao sistema até que atinja a saturação dos sítios disponíveis no material adsorvente, isto é, que todos os

sítios disponíveis interajam com o adsorvente. Sendo que a construção da Isoterma, que reflete este processo a uma mesma temperatura, é obtida mediante a equação 3. Os valores pontuais do número de moles fixos (N_f), condição em que satura a quantidade de sítios ativo, é o valor obtido a partir da subtração do número de moles adicionados (n_a) ao sistema subtraindo do número de moles sobrenadante (n_s), e ainda normalizada com a massa (m) do adsorvente utilizado.

$$N_f = \frac{n_a - n_s}{m} \quad (\text{equação 3})$$

A equação 4 é a forma original da equação de Langmuir [80]. Ela fornece os valores de capacidade máxima de adsorção, N_s , obtido após a construção da isoterma, a partir da concentração sobrenadante, C_s , e do número de moles fixos, N_f , sendo b uma constante que engloba a constante de equilíbrio do processo sólido-líquido.

$$N_f = \frac{N_s b C_s}{1 + b C_s} \quad (\text{equação 4})$$

A partir da equação 4 pode-se, por artifícios matemáticos, chegar à forma linearizada da isoterma de adsorção quando ocorre a formação da monocamada, preconizada por Langmuir.

Multiplicando o denominador da fração do segundo membro por N_f e invertendo numerador e denominador, obtemos:

$$\frac{C_s}{N_f + N_f b C_s} = \frac{1}{N_s b}$$

Isolando N_f e rearranjando os dois membros da equação, obtemos:

$$\frac{C_s}{N_f} = \frac{1}{N_s b} + \frac{C_s}{N_s} \quad (\text{equação 5})$$

A equação 5 é a forma linearizada da equação de Langmuir. Sendo que $1 / N_s b$ é o coeficiente linear da isoterma e $1 / N_s$ é o coeficiente angular no gráfico C_s / N_f versus C_s .

Também, por artifícios matemáticos, podemos correlacionar os parâmetros do método em batelada com os parâmetros termoquímicos da titulação calorimétrica.

Então, se dividirmos os membros da equação 5 por $\Delta_{INT}H$, que é a variação de entalpia de interação, e considerarmos que a fração molar possa ser representada por $X = \frac{N_f}{N_s}$ e a concentração sobrenadante valha $C_s = \frac{N_s}{V}$,

teremos como verdadeira a equação seguinte:

$$\frac{\frac{N_s}{V}}{N_s \Delta_{INT}H} = \frac{1}{N_s b \Delta_{INT}H} + \frac{\frac{N_s}{V}}{N_s \Delta_{INT}H} \quad (\text{equação 6})$$

Rearranjando:

$$\frac{N_s}{N_f V \Delta_{INT}H} = \frac{N_s}{N_s V \Delta_{INT}H} + \frac{1}{N_s b \Delta_{INT}H} \quad (\text{equação 7})$$

Entretanto, como a fração molar $X = \frac{N_f}{N_s}$ pode ser reescrita sob a forma $X = \frac{N_s}{N_s V}$, portanto, a equação anterior torna-se:

$$\frac{X}{V \Delta_{INT}H} = \frac{X}{\Delta_{INT}H} + \frac{1}{N_s b \Delta_{INT}H} \quad (\text{equação 8})$$

Sendo que o termo $V \Delta_{INT}H$ corresponde a $\Delta_r H$, denominada entalpia do processo reacional.

Assim, a equação modificada de Langmuir para a determinação da entalpia resultante é:

$$\frac{x}{\Delta_r H} = \frac{X}{\Delta_{INT} H} + \frac{1}{Nsb \Delta_{INT} H} \quad (\text{equação 9})$$

Esta é a forma linearizada da Equação de Langmuir para fins calorimétricos, que foi utilizada anteriormente por outros pesquisadores [81].

1.8 A Quitosana como Adsorvente

Quando coexistem duas fases que são denominadas, adsorbato e adsorvente, e uma delas é insolúvel, formando uma suspensão, sempre ocorre a adsorção na interface do sistema. O processo de acumulação do adsorbato sobre a superfície adsorvente denomina-se adsorção.

O adsorbato, que é a espécie que adsorve sobre a superfície, é via de regra, um gás ou um soluto dissolvido num solvente que competirá pelos sítios ativos do adsorvente.

Devido às grandes possibilidades de aplicação do processo de adsorção, é apropriado tecer algumas considerações a respeito desse fenômeno. A adsorção de gases em superfícies sólidas como carvão ativado ou sílica gel e suas formas modificadas merecem destaque, pois são amplamente utilizados na área industrial, por exemplo, a purificação de soluções de açúcar com carvão ativado, ou a remoção de metais indesejáveis por derivados de sílica gel. No entanto, atualmente, há outros materiais adsorventes, que se apresentam como alternativas, muito embora com custos que oneram o produto final.

Um material adsorvente deve reunir algumas propriedades importantes, tais como: uma grande área interfacial, ser inerte e possuir centros básicos quando se tratar de adsorção de cátions. Porém, estes atributos tornam-se irrelevantes, se o produto final proposto para tal finalidade, tornar o processo de custo elevado.

A quitosana sob este ponto de vista é muito atraente, porque constitui material de rejeito da indústria pesqueira, além de ser biodegradável e com capacidade de adsorção, apenas, dez vezes inferior, quando o pó da quitosana é comparado à adsorção da sílica gel modificado com agentes sililantes [82] ou

ponkan mandarim [83], e comparável à sílica modificada com ácido 2,4-diclorofenoxiacético [84], amberlita XAD modificada com tiron [85] ou ainda com a sílica funcionalizada com ditiocarbamato [86] que obviamente encarecem o processo. Este e outros fatores, como a ausência de toxicidade, a biocompatibilidade no implante em animais, ou ainda, a facilidade de se moldar sob a forma de esferas, membranas ou pastilhas torna a quitosana um produto *sui generis*, considerado pela escola de pesquisa japonesa como material do século XXI.

Resta a comunidade acadêmica, conhecer mais das propriedades da quitosana ou da quitina que lhe dá origem. E no caso do processo de adsorção, se inteirar acerca dos benefícios da mudança morfológica ou/e química na capacidade de adsorção. Por outro lado, a constante busca por esses novos materiais não devem encarecer o fim a que se destinam.

1.9 Rumo das Pesquisas

O nosso grupo de pesquisa visualiza uma ampla área a ser explorada no estudo termoquímico interativo de quitosana modificada química e morfológicamente para a adsorção de cátions de diferentes durezas e de corantes. Sempre atentos aos aspectos físico-químicos que elucidem uma devida caracterização e compreensão das reais propriedades desse biopolímero, no sentido de diminuir as divergências que dificultam o rumo das pesquisas.

Há pelo menos dois aspectos ou critérios que incorre em divergência na comunidade científica que estuda os biopolímeros quitina e quitosana. O primeiro aspecto constitui na forma pouco metódica da maioria dos pesquisadores que não investigam a origem da quitina que dá origem à quitosana, ou simplesmente, omitem a fonte de onde foi extraída. O segundo aspecto, de cunho mais grave, influencia sobremaneira no critério de caracterização da quitosana. O fato é devido às divergências quanto à melhor técnica ou as “mais adequadas” para a caracterização do grau de desacetilação da quitosana obtida. Este, certamente,

tem origem na identificação do grau de desacetilação ou acetilação da quitina sintetizada.

A Tabela 4 mostra que há um esforço organizado dos pesquisadores da área para a pesquisa da quitina e quitosana a nível mundial, com conferências internacionais trianuais e simpósios ibero-americanos bianuais nos anos pares.

Tabela 4– Rumo das pesquisas sobre quitina e quitosana ao longo dos anos

Data	Acontecimento
1811	Braconnot isola a quitina a partir de cogumelos
1977	Lançamento do livro: Chitin e 1ª Conferência Internacional sobre Quitina (EUA)
1978	Lançamento do livro da 1ª Conferência
1986	Livro: Chitin in Nature and Technology
1995	Criação da European Chitin Society
1997	Lancamento do livro Chitin Handbook e 7ª Conferência Internacional sobre Quitina e Quitosana (Lyon/França)
2000	1º Simpósio Ibero-americano de Quitina (Havana/Cuba)
2001	Preparação para o 2º Simpósio Ibero-americano através de propostas pela Internet
2002	2º Simpósio Ibero-americano de Quitina (SIAQ) (Acapulco/México)
2003	9ª Conferência Internacional sobre Quitina (Montreal/Canadá)
2004	3º SIAQ (Córdoba/Espanha)

1.9.1 Aplicações

O biopolímero quitosana apresenta vantagens peculiares face sua obtenção, utilização e reaproveitamento. A pesquisa em adsorção desse biopolímero estende a diversas áreas, envolvendo vários campos de atividades profissionais como medicina, agricultura, biotecnologia, odontologia, indústria alimentícia, farmacêutica e na pesquisa acadêmica. De forma surpreendente, a quitosana e os seus derivados são exemplos de materiais que contemplam várias áreas, como pode ser observado em algumas aplicações listadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Algumas aplicações dos biopolímeros quitina e quitosana e dos seus derivados

Biopolímero	Aplicação	Referências
Membrana de quitosana	Tratamento periodontal	[87]
Híbrido de quitosana com alginato, pectina e carragenina	Agentes coagulantes para o queijo Cheddar	[88]
Quitina fosfata	Agente anti-inflamatório	[89]
Oligômero de quitosana	Agente antimicrobial	[90]
Quitina funcionalizada	Pré-concentração de Co(II) e Ni(II)	[91]
Quitosana em pó	Separação e determinação de traços de metais em água do mar	[92]
Quitosana e quitina	Adsorção de ácido húmico	[93]
Eletrodo de platina quimicamente modificado com quitosana	Detecção de seqüência específica do DNA	[94]
Quitosana intercalada na montmorilonita sódica	Biossensor para ânions	[95]
Filme híbrido quitosana-sulfato dextrana	Imobilizador da enzima glicoamilase	[96]
Imobilização de índigo carmino	Tratamento de resíduo industrial	[97]

Então, devido à extraordinária facilidade de obtenção da quitosana, bem como a sua capacidade de adsorção para cátions e corantes, com destaque para o cobre, além do desejo de conhecer um pouco mais das surpreendentes propriedades deste biopolímero, é que nos motivou ao estudo termoquímico e de adsorção com as suas formas modificadas química e morfologicamente.

1.10 Calorimetria

A calorimetria é uma técnica capaz de detectar as trocas de energia de processos químicos, físicos e biológicos com o ambiente [98]. Ela constitui umas das técnicas clássicas, porém é atualmente pouco utilizada, pois implica em custos elevados na aquisição de aparelhos e acessórios, quando se busca a cada tempo um aumento gradativo na sua sensibilidade.

A calorimetria passou a ser um dos métodos mais importantes desde o surgimento da termodinâmica para a investigação das propriedades e estruturas dos materiais [99].

Os calorímetros que são bastante sensíveis no acompanhamento de efeitos térmicos associados as microquantidades de materiais são freqüentemente chamados de microcalorímetros [100]. No entanto, esta terminologia é bastante discutida [101,102]. Um microcalorímetro moderno possui uma sensibilidade variando entre 10 a 100 μW , com capacidade do vaso reator variando de 1,0 a 25,0 cm^3 [103]. Esta sensibilidade dos calorímetros modernos, tal como num microcalorímetro isotérmico de condução de calor, é conseguida por meio de termopilhas, que são componentes microeletrônicos compostos de semicondutores que permitem detectar pequenos eventos térmicos.

Estudos calorimétricos devem ser baseados no efeito térmico liberado e/ou absorvidos por um dado sistema, seja ele químico, físico, ou biológico, que é proporcional à quantidade de matéria envolvida [104], atendendo, portanto, a primeira lei da termodinâmica. Então, quando a potência térmica (P) de uma dada interação é medida sob pressão constante, o efeito térmico de interação (Q) pode ser determinado [105], ao qual é expresso por:

$$P = d(\Delta Q)/d t \quad (\text{equação 10})$$

É imprescindível conhecer o sistema a ser estudado, pelo menos a quantidade de componentes envolvidos na possível interação química, física ou biológica, como por exemplo, o número de moles (n), possibilitando estimar a entalpia (ΔH°), energia livre de Gibbs (ΔG°) e a entropia (ΔS°) a partir de considerações termodinâmicas, conforme as equações.

$$\Delta H^\circ = Q / n \quad (\text{equação 11})$$

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K \quad (\text{equação 12})$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{equação 13})$$

Os microcalorímetros de condução de calor são montados com diversas partes mecânicas e elétricas de tecnologias diferentes. Algumas destas podem ser visualizada na Figura 6.

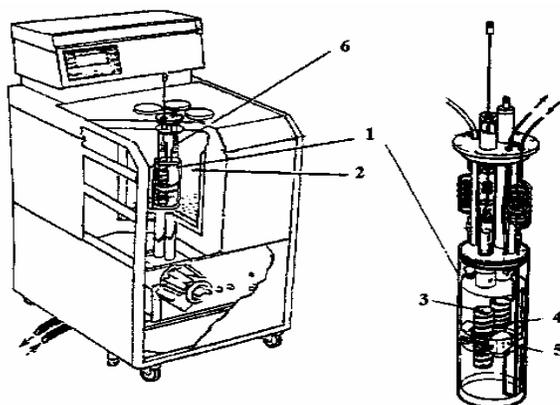


Figura 6 – Diagrama do microcalorímetro isotérmico de condução de calor do tipo LKB 2277 sendo: 1) cilindro de medida, 2) banho de água termostaticado, 3) recipiente de medida, 4) termopilhas, 5) bloco metálico termostaticado e 6) trocador de calor.

Entre elas encontram-se as termopilhas, que são componentes microeletrônicos compostos de semicondutores que se destacam por serem responsáveis pelo aumento de sensibilidade dos calorímetros mais modernos, permitindo por isto detectar pequenos eventos térmicos.

Freqüentemente, as termopilhas, também são conhecidas como placas termopares ou placas de efeito Peltier, que funcionam como sensor de potência térmica do vaso do microcalorímetro e o bloco termostatizado de escoamento de calor, que normalmente é metálico, como visto na Figura 6. Outrossim, o sistema de titulação calorimétrica consiste de uma torre de titulação, local em que estão localizados um motor de agitação removível e a ampola de reação, como ilustrado na Figura 7.

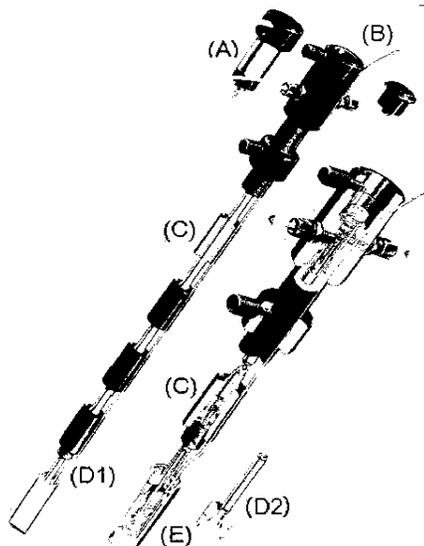


Fig. 7 – Cella de titulação do calorímetro LKB 2277, onde: (A) motor de agitação, (B) entrada da cânula de ouro, a qual está acoplada uma microseringa, (C) trocadores de calor, (D) agitadores do tipo hélice D1 e tubular D2 e (e) ampola de reação.

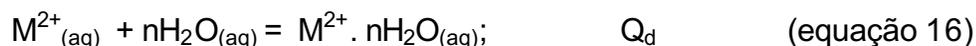
A titulação calorimétrica tem sido usada em estudos de interações em macrosistemas biológicos [106]. Os trabalhos publicados na literatura têm mostrado que a velocidade de produção de calor em processos metabólicos tanto de crescimento quanto de respiração pode ser útil de diversas maneiras na

pesquisa acadêmica e em aplicações industriais. As correlações gerais entre efeito térmico e vários outros parâmetros sugerem que a velocidade de produção de calor pode ser usada para monitorar, em tempo real, fermentações e outros processos, consumo de oxigênio ou a produção de CO₂ [107].

A técnica consiste em acompanhar ponto a ponto o efeito térmico total da interação. É conduzida por injeções sucessivas da solução titulante no sistema contido no vaso calorimétrico. Este procedimento é levado até o término da reação ou qualquer outro ponto desejado. É bom frisar que, a solução titulante antes de entrar em contato com o titulado é previamente termostaticada à mesma temperatura. O efeito térmico total de interação é então determinado pelo somatório dos efeitos térmicos obtidos durante a titulação calorimétrica [108].

Os procedimentos necessários para a determinação do efeito térmico resultante de sistemas químicos realizados no microcalorímetro LKB 2277 são de simples execução e consolidados na literatura [109-111].

A partir do efeito térmico resultante do sistema é possível determinar a entalpia do processo por considerações do efeito joule. A partir do conhecimento das possíveis interações do sistema estudado, estabelecendo-se uma relação entre o efeito térmico e a energia de acordo com conceito de Hess. Sua lei, que é um caso particular do primeiro princípio da termodinâmica, pode ser entendida pelo uso do ciclo termoquímico, que pode ser exemplificado para a medida calorimétrica envolvendo materiais. No caso específico explora-se a interação com cátions M²⁺ em meio aquoso que interage com o polímero (Pol) na interface sólido/líquido. Para tanto, o ciclo é visualizado pelas equações:



Em que Q_r , Q_h e Q_d , representam os efeitos térmicos da reação do titulante com o adsorvente, da solvatação do adsorvente e da diluição do titulante. Para o caso particular deste trabalho, o titulante é a solução metálica de cobre divalente (M^{2+}), solução de dodecilsulfato de sódio ou solução de azul de metileno.

Com as determinações dos efeitos térmicos seria possível em uma única etapa determinar a constante de equilíbrio e a variação de entalpia do sistema, entretanto, a impossibilidade de determinar a concentração sobrenadante após cada volume adicionado nos remete aos ensaios de adsorção em batelada. Através do valor da constante de equilíbrio, determina-se a variação de energia livre de Gibbs, que juntamente com a variação de entalpia possibilita a determinação da variação de entropia. Neste tipo de sistema heterogêneo, os dados são ajustados ao modelo de Langmuir, na formação de adsorção em monocamada sobre a superfície do material polimérico.

A microcalorimetria é uma poderosa ferramenta para a determinação de parâmetros termodinâmicos a partir das constantes primárias, obtidas pelo método em batelada nos ensaios de adsorção. Ela, algumas vezes, não fica restrita a análises de sistemas calorimétricos convencionais.

No trabalho aqui apresentado, o polímero é o polissacarídeo quitosana, quitosana modificada com anidrido succínico e quitosana modificada morfologicamente, que foram devidamente caracterizadas, sendo tituladas com adsorbatos como cátions, corante e surfactante. As grandezas termodinâmicas obtidas ilustram os efeitos térmicos obtidos na interface sólido/líquido.

2.0 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Utilizar o método em batelada e titulação incremental microcalorimétrica para a obtenção de materiais de adsorção apreciável, utilizando para a adsorção o nitrato de cobre divalente, dodecil-sulfato de sódio e azul de metileno em meio aquoso tendo como materiais adsorventes a quitosana e suas formas modificadas química e morfológicamente.

2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Diferenciar os tipos mais comuns de quitosana;
- ✓ Modificar química e morfológicamente a quitosana para a adsorção de sal de cobre e azul de metileno;
- ✓ Investigar as estruturas e propriedades macromoleculares desses biopolímeros;
- ✓ Estudar o processo de adsorção a partir de modelos de adsorção e isotermas;
- ✓ Buscar relação entre hidrofobicidade e grau de desacetilação;
- ✓ Determinar as constantes termodinâmicas para os sistemas estudados através do método em batelada e titulação calorimétrica.
- ✓ Construir um eletrodo a partir de quitosanas modificadas quimicamente.

3.0 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiais e Técnicas Instrumentais

3.1.1 Materiais, solventes e reagentes

A quitina X, extraída de carapaças de caranguejo, foi obtida da empresa Kito Química, Distrito Industrial de Palhoça/SC e a quitina Y, extraída de cascas de lagosta, foi obtida da empresa Primex, cuja página eletrônica é <http://www.primex.is/chtininni.htm> (acessada em 24/02/2002). Esses materiais não sofreram purificação prévia.

A membrana bovina que sofreu tratamento conforme apêndice I foi utilizada para a realização de diálise de produtos.

Os demais reagentes e solventes utilizados nas sínteses da quitosana e derivados química e morfologicamente modificados, bem como para os ensaios de adsorção, calorimetria e voltametria, foram o hidróxido de sódio, metanol, etanol, álcool isopropílico, nitrato de cobre, anidrido succínico, ácido acético, ácido clorídrico, ácido nítrico, óxido de zinco, ácido etilenodiamino tetracético (EDTA), carvão ativado, diclorometano, azul de metileno, álcool polivinílico, fosfato ácido de potássio, brometo de potássio, fosfato ácido dissódico, acetona, trietilamina, são todos de grau analítico, sendo utilizados sem quaisquer purificações prévias.

3.1.2 Técnicas Instrumentais

As análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizadas em um instrumento da Perkin Elmer modelo PE 2400.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ^{13}C foram obtidos mediante espectrômetro AC300/P Bruker com ângulo mágico, operando em CP/MAS em 75,47 MHz, com tempo de relaxação de 4 s e tempo de contato de 1 ms.

Para a ressonância magnética do núcleo de hidrogênio, as amostras eram colocadas em água deuterada, adicionando-se uma gota de HCl concentrado, sendo em seguida levadas ao ultra-som. Os espectros foram obtidos à temperatura de 80°C, pulso 90° (8,2μS) e 16 pulsos de varredura.

A solubilização das partículas para a análise de RMN de ¹H foi promovida pelo uso de um ultra-som modelo Thornton da Inpec Eletrônica S. A.

Para a espectroscopia de absorção na região do infravermelho as amostras foram misturadas com brometo de potássio, sempre com 2% de amostra e prensadas sob a forma de pastilhas. Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro Bomem, modelo MB, em 40 varreduras.

As medidas de área foram realizadas num equipamento micromeritics flowsorb I. As amostras foram inicialmente aquecidas a 80°C e em seguida uma mistura gasosa de 10 % de nitrogênio em hélio percorreu a amostra esfriada à temperatura do nitrogênio líquido.

Na difratometria de raios X utilizou-se uma fonte de Cu-Kα em 2θ = 3 – 50° num difratômetro Shimadzu modelo XD3A.

A espectroscopia eletrônica na região do UV-visível foi realizada em um aparelho da Beckman DU 640. O comprimento de onda máximo utilizado foi 660 nm.

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada por detecção de elétrons secundários no microscópio Jeol JSTM-6360/LV, sendo as imagens obtidas pela dispersão das amostras numa fita condutora de dupla face fixada sobre um suporte de grafite e recobertas com filme condutor de carbono através de um metalizador Balzer, modelo MED 20.

Foram realizadas as medidas voltamétricas em um potenciostato/galvanostato PAR, modelo 273 A, interfaciado com um microcomputador. As medidas ciclovoltagemétricas foram feitas em uma cela de três eletrodos: eletrodo de trabalho, eletrodo de platina como contra eletrodo e eletrodo de calomelano saturado como eletrodo de referência.

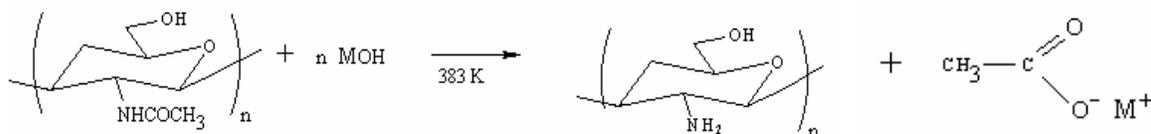
A espectroscopia de emissão atômica de plasma induzido foi utilizada para a determinação do conteúdo metálico das amostras sobrenadantes, com o aparelho Perkin-Elmer 3000 DV.

O moinho de facas marca Thomas Scientific foi utilizado para promoção de partículas com aproximadamente 0,5 mm de diâmetro.

O estudo termoquímico foi realizado com o microcalorímetro isotérmico de condução de calor, modelo LKB 2277, TAM (Thermal Activity Monitor), interfaciado a um microcomputador.

3.2 Sínteses

A síntese das quitosanas X e Y ocorre mediante a reação alcalina com Hidróxido de sódio a 50% e à quente por período 2h, conforme Esquema 1:



Esquema 1- Reação de desacetilação da quitina.

3.2.1 Sínteses a partir de pó

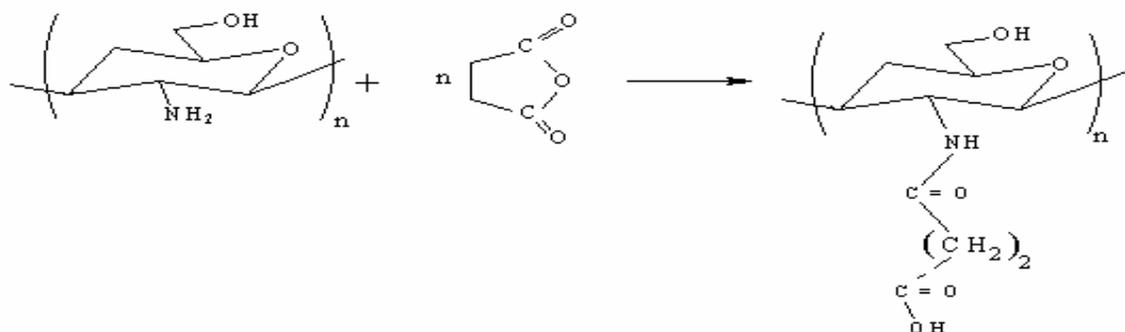
A quitina do tipo X foi inicialmente triturada num moinho de facas até atingir diâmetro médio de partículas de 0,50 cm, sendo a seguir peneirada com a finalidade de obter partículas mais uniformes, com granulometria na faixa de 80 – 200 mesh. Cerca de 3,0 g da quitina assim preparada foi colocada num recipiente de Teflon contendo 600 cm³ de NaOH 12,50 mol dm⁻³ (50% p/v), mantendo-se o sistema sob agitação por 2 h, a temperatura de 383 ± 1 K. Logo que o sistema atingiu a temperatura de 323 ± 1 K, o sólido foi filtrado em funil de Buchner e lavado com água desionizada, até atingir pH neutro. Este produto foi denominado Chitan-X. A quitina do tipo Y, de granulometria mais uniforme, apenas sofreu a desacetilação com solução alcalina à quente, semelhantemente ao procedimento

anterior, sendo denominada Chitan-Y. Com este procedimento, ambos tipos de quitosana apresentou grau de desacetilação de $80 \pm 1 \%$.

A quitina do tipo X também foi desacetilada com NaOH a 50%, à temperatura de 373 K e agitação de 2h para dar um GD de $74 \pm 1 \%$. A quitosana X com GD = $80 \pm 1\%$ foi novamente desacetilada para a obtenção de quitosana com GD superior, ou seja, GD = $85 \pm 1 \%$.

3.3 N-succinação e N,O-succinação da quitosana

Em princípio, a reação com anidrido succínico pode ser realizada nas várias posições do anel glicopiranosídeo. No Esquema 2 é mostrada a reação de N-succinação na posição 2, que é o caso mais simples.



Esquema 2 – Reação de quitosana com anidrido succínico na posição 2 do anel glicopiranosídeo.

3.3.1 N-succinação na posição 2 a partir do pó de quitosana X

Cerca de 3,0 g de quitosana foram agitados à temperatura de $298 \pm 1 \text{ K}$ com $30,0 \text{ cm}^3$ de ácido acético $1,75 \text{ mol dm}^{-3}$ (10% v/v) num balão de duas bocas. Após a formação do pseudo-gel foram adicionados $80,0 \text{ cm}^3$ de metanol e 1,90 g de anidrido succínico, mantendo-se a agitação por 30 h. Transcorrido este tempo, foram introduzidos 110 cm^3 de acetona, deixando-se por mais 12 h sob agitação. O produto final foi filtrado e lavado com éter etílico e seco em linha de vácuo, sendo denominado Chitsuc-2 [57].

3.3.2 N,O-succinação nas posições 2 e 6 a partir do pó de quitosana X

Cerca de 3,0 g de quitosana foram agitados em 70,0 cm³ de solução 1,2 mol dm⁻³ de cloreto de lítio em N,N'-dimetilacetamida, por 15 minutos, em um balão de duas bocas, conforme Figura 8, à temperatura de 298 ± 1 K. A seguir 1,20 g de anidrido succínico dissolvido no mesmo solvente foi acrescentada à mistura, agitando-se por mais 30 min. Seguiu-se a adição de 2,8 cm³ de trietilamina com mais um período de agitação de 24 h. Após adição de 30 cm³ de metanol a agitação continuou por mais 30 min. Ao término da reação, o conteúdo do balão foi transferido para um béquer contendo 100 cm³ de água desionizada, ao qual se adicionou uma solução de ácido clorídrico 2,0 mol dm⁻³. À suspensão formada foram acrescentadas gotas da solução 0,1 mol dm⁻³ de Na₂HPO₄ seguida da diálise contra água desionizada por 3 dias. Finalmente, o sólido foi filtrado em funil de Buchner e seco em linha de vácuo por 8 h, recebendo a denominação de Chitsuc-2,6 [58].



Figura 8 - Sistema montado para a realização N,O-succinação.

3.3.3 N,O-succinação nas posições 2, 3 e 6 a partir do pó de quitosana X

Aproximadamente 0,50 g de quitosana foi adicionado a 50,0 cm³ de hidróxido de sódio 11,25 mol dm⁻³ (45% p/v), seguindo-se a adição de 0,50 g de dodecilsulfato de sódio num balão de duas bocas que foi mantido à temperatura de 277 ± 1 K. Após 6 h, o balão foi levado ao resfriamento em freezer e lá permaneceu por 2 dias. Em seguida, no sistema sob agitação, foram introduzidos 32,0 cm³ de 2-propanol e 0,020 g do reagente anidrido succínico. O precipitado formado foi disperso em 150,0 cm³ de metanol, filtrado em funil de buchner e lavado com o mesmo solvente. O produto foi dissolvido em água desionizada, o pH ajustado com gotas de ácido clorídrico 1,0 mol dm⁻³ e submetido à diálise contra água desionizada por 3 dias. O sólido foi separado por filtração disperso em 100 cm³ de água deionizada com 1,0 cm³ de ácido clorídrico 0,50 mol dm⁻³, permanecendo em repouso por 15 min. Após nova etapa de filtração adicionou-se ao sólido 50,0 cm³ de acetona. A solução foi centrifugada por 10 min, o produto foi filtrado e seco em linha de vácuo, sendo denominado Chitsuc-2,3,6 [60].

3.4 Síntese de esferas

3.4.1 Esfera do tipo I

Inicialmente, 2,0 g de quitosana do tipo X foram agitados em 50,0 cm³ de ácido acético 0,10 mol dm⁻³ em um balão reacional, por 24 h à temperatura ambiente. O pseudo-gel, após adquirir consistência, foi transferido para um funil de separação e, com o auxílio de uma ponteira plástica, gotejado sobre uma solução 0,10 mol dm⁻³ de hidróxido de sódio, contida numa coluna de vidro (ver Figura 9) de 2,0 cm de diâmetro e 80,0 cm de comprimento, tendo em sua base um erlemeyer de 250,0 cm³. Logo após a sua formação, as esferas foram lixiviadas com água desionizada contida em um béquer, sendo depois mantida em um recipiente contendo água desionizada. O produto foi denominado E-X.



Figura 9 – Coluna de vidro com 80 cm de altura para confecção da esfera do tipo I.

3.4.2 Esfera do tipo II

Aproximadamente 100 cm^3 de uma solução de dodecilsulfato de sódio $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ ficaram sob agitação constante em um balão de três bocas (ver Figura 10). Numa das bocas acoplou-se um funil de adição, com ponteira plástica, contendo 50 cm^3 do pseudo-gel de quitosana do tipo Y de consistência adequada,

e na outra 50,0 cm³ de uma solução de álcool polivinílico 0,10 %, também num funil de adição com ponteira plástica. Ambas soluções foram gotejadas lentamente para a formação das esferas.

As esferas formadas foram transferidas para um béquer contendo água desionizada para a realização da diálise por três dias, sendo finalmente secas em linha de vácuo. O produto foi denominado E-Y.



Figura 10 – Sistema montado para a confecção da esfera do tipo II.

3.5 Síntese de membrana a partir do pó de quitosana Y

Cerca de 0,30 g de quitosana do tipo Y foram colocados em um balão reacional contendo 50,0 cm³ de ácido acético 0,10 mol dm⁻³. O sistema foi mantido

sob agitação por 24 h à temperatura ambiente, até que a mistura adquirisse consistência de gel. O pseudo-gel foi transferido para placa de vidro plana e levado à estufa a temperatura de 333 ± 1 K por 12 h. Este produto foi denominado MB-Y.

3.6 Síntese do híbrido acetato de celulose/quitosanaY

Inicialmente foi adquirido o compósito acetato de celulose/óxido de alumínio, que é o resultado de uma solução de acetato de celulose, previamente preparada, denominada xarope, misturada com o precursor metálico isopropóxido de alumínio, que foi dissolvido em ácido trifluoro-acético, conforme procedimento apresentado no apêndice I. Este procedimento e sua caracterização já são descritos na literatura [112].

Foram feitas três membranas com os biopolímeros quitosana Y e acetato de celulose nas seguintes proporções: i) 0,50 / 1,0; ii) 1,0 / 0,10 e iii) 1,0 [grau de desacetilação (GD) = 80%] / 0,50 [grau de acetilação (GA) = 2,5]. As misturas dos biopolímeros, para cada proporção referida, foram imersas em 25,0 cm³ de ácido acético glacial 0,10 mol dm⁻³ e agitadas por 24 h, à temperatura ambiente.

Após a formação do gel, cada mistura foi colocada numa placa de vidro plano e levada à estufa por 2 h a $333 \pm K$ para evaporar o solvente. E finalmente foi lavada com água desionizada e seca a $333 \pm 1K$.

3.7 Ensaios de adsorção em batelada

3.7.1 Estudo de pH

Uma série de frascos contendo 40,0 cm³ de solução aquosa de nitrato de cobre de concentração 0,9290 mol dm³ e 0,050 g de pó de quitosana tiveram o pH ajustado de 4 a 8, através de adição de solução de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio, ambos de concentração 0,1 mol dm⁻³. Os frascos foram agitados por um período de 2 h, à temperatura de 298 ± 1 K. As alíquotas da solução sobrenadante

foram retiradas e o seu conteúdo metálico foi analisado. Este procedimento foi repetido para esferas e membrana de quitosana. Ao término de cada batelada, o pH final das soluções foi determinado.

3.7.2 Construção de isotermas de tempo

Em vários frascos de polietileno foram adicionados $50,0 \text{ cm}^3$ de uma solução de nitrato de cobre divalente de concentração conhecida, seguida de $0,050 \text{ g}$ do adsorvente (quitosana em pó, esfera ou membrana) e levados a um agitador orbital com banho termostatizado a $298 \pm 1 \text{ K}$. A cada período de 30 min , um frasco era retirado do agitador e analisado o teor metálico da solução sobrenadante por espectroscopia de emissão atômica de plasma induzido (ICP – AES), até que o conteúdo metálico no seio da solução permanesse constante.



Figura 11 – Agitador com banho termostatizado.

3.7.3 Isotermas de concentração

3.7.3.1 Isotermas com nitrato de cobre

Aos frascos de polietileno foram adicionadas soluções em concentrações crescentes, obtidas a partir da solução estoque de nitrato de cobre com concentração 0,9290 mmol para o pó e de 1,1429 mmol para a esfera e membrana.

Para a construção das isotermas de adsorção com variação dos valores de pH todos os produtos da adsorção foram secos em linha de vácuo, menos a esfera do tipo 1, que foi pesada após o experimento.

Conhecida a condição de tempo que proporciona a adsorção máxima, através da isoterma de tempo, procedeu-se à construção das isotermas de concentração. Para tanto, 0,050 g de cada um dos adsorventes (ou 1 cm² no caso das membranas) foram agitados em soluções de adsorbato, com concentrações crescentes, obtidas a partir das soluções estoque já mencionadas. A concentração do cátion cúprico no equilíbrio com a fase sólida foi determinada pela análise da solução sobrenadante, por espectroscopia de emissão atômica.

3.7.3.2 Isotermas com dodecilsulfato de sódio

Semelhantemente ao procedimento com os adsorbatos metálicos, foram adicionados aos frascos de polietileno volumes de soluções cujas concentrações eram crescentes, obtidas a partir da solução estoque de dodecilsulfato de sódio com concentração na ordem de 10⁻³ mol dm⁻³. Assim, os pós de quitosana do tipo X com graus de desacetilação 74, 80 e 85%, foram adicionados aos tubos e após 2 h, foram recolhidas alíquotas das soluções sobrenadantes e analisadas como anteriormente.

3.7.3.3 Isoterma com azul de metileno

A adsorção de azul de metileno sobre os adsorventes Chitsuc-2,6 e carvão ativado foi realizada pelo método em batelada com a utilização de erlemeyers previamente providos de concentrações diferentes e crescentes do corante dissolvido em água desionizada, mas com igual volume final da solução de trabalho de 50,0 cm³, sendo concentração máxima de 5,5401 mmol dm⁻³. Os erlemeyers foram providos num primeiro momento com cerca de 0,050 g de Chitsuc-2 e depois, para outra série em batelada com a mesma massa de carvão ativado. Então os sistemas foram levados a um agitador orbital por 2 h à temperatura de 298 ± 1 K. As amostras do sobrenadante foram retiradas para análise espectrofotométrica, utilizando um comprimento de onda máximo (λ_{max}) de 660 nm.

3.8 Dessorção do azul de metileno

Através de filtração simples, lixiviou-se o corante fixado dos adsorventes carvão ativado e Chitsuc-2, tendo como eluente o cloreto de sódio 0,1 mol dm⁻³. A concentração do corante extraída ou recuperada do Chitsuc-2 foi de 92 % mmol dm⁻³, para uma solução de trabalho de 1,6863 mmol dm⁻³, enquanto que para o carvão ativado este valor foi de 42 %.

3.9 Isoterma com o híbrido acetato de celulose/quitosana Y

Para cada membrana nas referidas proporções mencionadas anteriormente, foi utilizado aproximadamente 0,10 g de material e 50,0 cm³ de solução estoque de nitrato de cobre 0,0504 mol dm⁻³. Semelhantemente aos casos anteriores, o sistema em batelada foi montado e cada sistema ficou sob agitação por 2 h, à temperatura de 298 ± 1 K.

Alíquotas do sobrenadante foram recolhidas e o teor metálico da solução sobrenadante foi analisado por espectroscopia de emissão atômica de plasma induzido (ICP – AES).

Cada membrana também foi neutralizada com solução de hidróxido de sódio $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ e lavada em seguida, ou apenas lavada com água e seca. Nenhum desses procedimentos contribuiu para o aumento na adsorção do cátion metálico. Para estes casos, determinou-se, também por ICP-AES, o conteúdo fixado nas membranas.

3.10 Titulação calorimétrica

Os efeitos térmicos das interações dos adsorbatos com os biopolímeros foram determinados em um ciclo de experimentos calorimétricos, com no mínimo três repetições para cada experimento, quais sejam: efeito térmico de reação, Q_r , de hidratação, Q_h e de diluição, Q_d . Estes efeitos foram determinados ponto a ponto para cada incremento da titulação calorimétrica. Assim, o efeito térmico resultante (Q_{int}) para cada sistema estudado é obtido aplicando a Equação 17.

$$Q_{int} = Q_r - Q_h - Q_d \quad (\text{equação 17})$$

Pelo fato de o efeito térmico de hidratação ter sido nulo, $Q_h = 0$, em todos os sistemas, a Equação 17 ficou reduzida a Equação 18:

$$Q_{int} = Q_r - Q_d \quad (\text{equação 18})$$

3.10.1 Ensaios de adsorção com nitrato de cobre

Uma amostra de aproximadamente $0,050 \text{ g}$ das quitosanas X e Y sob a forma de pó e esferas, membrana de quitosana Y e quitosanas modificadas com anidrido succínico foi suspensa em $12,0 \text{ cm}^3$ de água deionizada e agitada à K.

Este $298,15 \pm 0,02$ K. Este mesmo procedimento foi repetido para constituir em uma série de bateladas. Depois da estabilização da linha base calorimétrica, o titulante, que é a solução do sal de cobre, foi adicionada por meio de uma seringa conectada a uma cânula de microespessura, que é acoplada à torre de agitação. O efeito térmico resultante de cada adição da solução é medido por efeito joule e expressa num gráfico potência versus tempo. Então, após a medida do efeito do titulante, foi repetido o processo para a determinação do efeito de diluição, em que no vaso reacional tem-se apenas a água e um último procedimento em que o biopolímero nas formas utilizadas é suspenso em água e titulado com o solvente.



Figura 12 – Microcalorímetro Isotérmico de condução de calor LKB 2277.

3.10.2 Ensaio de adsorção com azul de metileno

Uma solução de azul de metileno de concentração $5,3489 \text{ mmol dm}^{-3}$ foi adicionada incrementalmente ao biopolímero quitosana por meio de uma seringa conectada a uma cânula de microespessura, que é acoplada à torre de titulação calorimétrica. Assim, os efeitos térmicos resultantes da interação titulante e titulado foram medidos, quais sejam: o efeito térmico da adição do titulante sobre o solvente, do titulante sobre o biopolímero suspenso em água, e o efeito térmico da adição do solvente sobre o biopolímero suspenso em água. Este procedimento foi repetido para o produto Chitsuc-2,6.

3.10.3. Ensaio de adsorção com dodecilsulfato de sódio

Semelhantemente ao procedimento anterior, foram determinados os efeitos térmicos de titulação, diluição e de hidratação de uma solução $1,0236 \text{ mol dm}^{-3}$ de dodecilsulfato de sódio com as quitosanas do tipo X e Y.

3.10.4 Ensaio de adsorção com acetato de celulose/quitosana Y

Conforme procedimentos anteriores, foi determinado o efeito térmico resultante, utilizando amostras de aproximadamente $0,010 \text{ g}$ do híbrido acetato de celulose/quitosana Y, quando foi suspensa em $2,0 \text{ cm}^3$ de água desionizada e agitado à temperatura de $298,15 \pm 0,02 \text{ K}$.

3.11 Ensaio de voltametria cíclica

3.11.1 Construção dos eletrodos de trabalho

Foi construído um eletrodo de pasta de carbono [113] para cada tipo de quitosana modificada quimicamente, entretanto, apenas a matriz Chitsuc-2,3,6

permaneceu fixa no eletrodo. A pasta de carbono foi formada pela mistura de 0,020 g de cada uma das quitosanas modificadas e grafite, na proporção 1:1, previamente seca em estufa a 423 ± 1 K, por 4 h e uma gota de Nujol. A pasta obtida foi inserida na extremidade de um tubo de 5 mm de diâmetro interno, o qual contém uma placa de platina com um nicho de 2 mm de profundidade para a colocação da pasta. À placa foi soldado um fio de platina e a este um fio de cobre, que serviu para o contato elétrico. O eletrodo que funcionou foi denominado de EChitsuc-2,3,6.

3.11.2 Obtenção dos voltamogramas

Os experimentos de voltametria cíclica visaram obter um eletrodo com o intuito de utilizá-lo em processos de electrocatálise. Os ensaios ciclovolamétricos com o eletrodo EChitsuc-2,3,6 foram efetuados numa cela eletroquímica, com mais dois eletrodos, um contra eletrodo de platina e um eletrodo de prata-cloreto de prata saturado com cloreto de potássio como referência e 20,0 cm³ de solução de eletrólito suporte com concentrações 0,10; 0,50 e 1,0 mol dm⁻³. Os voltamogramas foram obtidos para o estudo de concentração de eletrólito suporte, pH e velocidade de varredura.

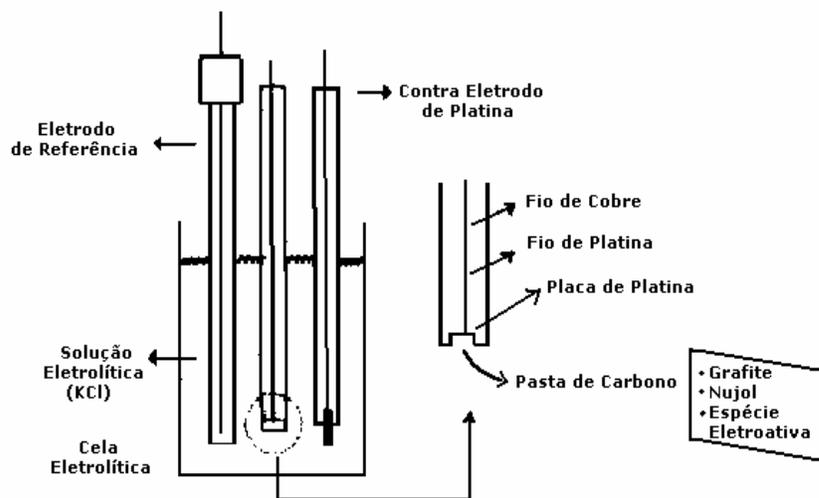


Figura 13 – Sistema utilizado para medidas de voltametria cíclica.

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Espectroscopia na região do infravermelho e grau de desacetilação

Todos os espectros com a quitina, quitosana e derivados seguiram uma única metodologia que consistiu em 2% de amostra para confecção das pastilhas com KBr e 40 varreduras de acumulações. Os espectros na região do infravermelho para quitinas e quitosanas, X e Y, mostrado na Figura 14 apresenta uma banda característica dos biopolímeros quitina e quitosana em 3500 cm^{-1} como consequência dos grupos OH ligados à estrutura e às ligações intra e intermoleculares presentes na própria cadeia e entre os filamentos dela. Outras absorções comuns a ambos os tipos de polissacarídeos podem ser destacadas, como a banda forte em 1051 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao estiramento C O C do anel glicopiranosídeo [114]. A absorção referente à ligação beta glicosídica entre os carbonos 1 e 4 ocorre em 1161 cm^{-1} [115], ou ainda, as absorções em 1420 e 1380 cm^{-1} representam as torções de CH_2 e CH, respectivamente [116]. Sendo esta última mais intensa na quitosana do tipo X.

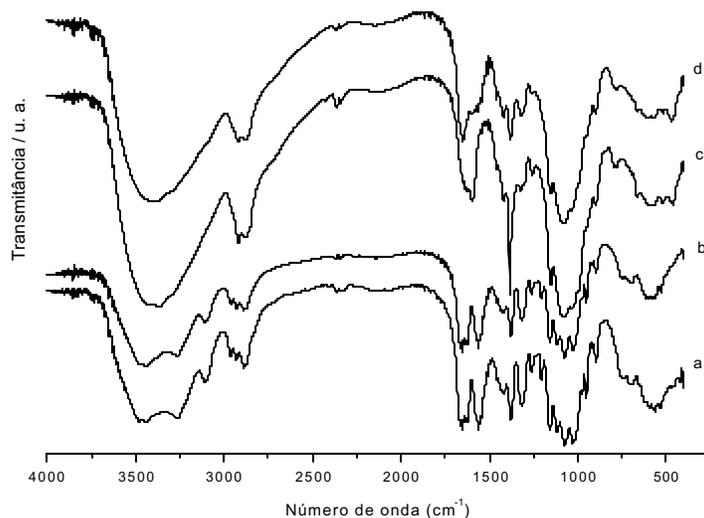


Figura 14 - Espectros na região do infravermelho das quitinas X (a) e Y (b) e das quitosanas X (c) e Y (d).

As absorções entre 1100 e 1200 cm^{-1} são encontradas em todos os espectros. Elas não são explicadas na literatura, mas talvez representem o estiramento C N presente no carbono 2 do anel glicopiranosídeo, em consequência, provavelmente, oriundas da competição das conformações gouche, cadeira e barco que ocorrem com este tipo de anel.

O desaparecimento das duas bandas entre as regiões de 3300 e 3100 cm^{-1} está relacionado a desacetilação do grupamento NHCOCH_3 , transformando a amida em amina primária. Entretanto, nota-se a permanência das bandas nas regiões em torno de 3400 cm^{-1} que é associada ao grupo hidroxila. A banda em 2900 cm^{-1} está relacionada à ligação CH. Existe, ainda, duas absorções importantes para diferenciar os biopolímeros quitina e quitosana: enquanto que a absorção em 3100 cm^{-1} indica a presença do agrupamento N H da acetamida da quitina, a absorção em 3260 cm^{-1} , é o resultado da formação de ligações de hidrogênio intra e intermolecular, que para a quitosana é sobreposto pela presença do grupo OH [117].

A espectroscopia vibracional FTIR além de diferenciar os biopolímeros quitina e quitosana, também é responsável pela identificação do grau de desacetilação (GD) da quitosana através do uso da equação 2, já apresentada. Os espectros com diferentes GD podem ser vistos na Figura 15.

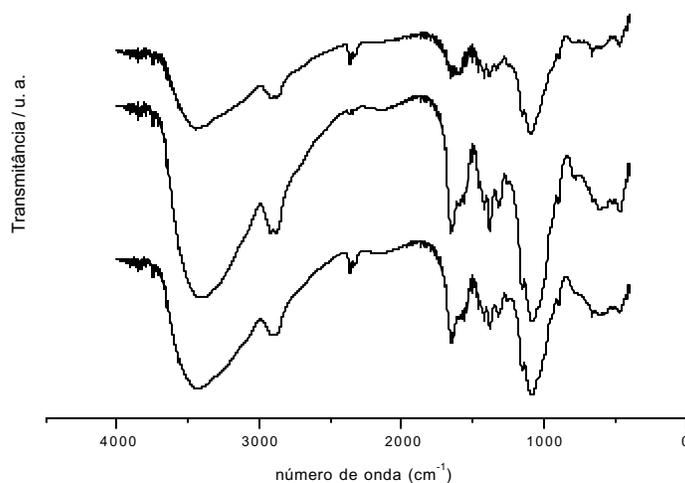


Figura 15 – Espectros na região do infravermelho para as quitosanas com grau de desacetilação: 74 (a), 80 (b) e 85 % (c).

As bandas, denominadas de amida I, na faixa de 1650 e 1670 cm^{-1} e amida II, entre 1550 e 1600 cm^{-1} [118] estão presentes no espectro a com 74 % de GD, porém, a banda amida II desloca-se para comprimentos de ondas maiores nos espectros de maior valores de GD, como mostrado em b e c. E a banda que ocorre próximo a 3400 cm^{-1} [119] engloba os grupos OH e N-H do grupo acetilado.

Uma absorção de extrema importância é a que ocorre em 1159 cm^{-1} , pois atesta que na desacetilação promovida na quitina do tipo X não houve comprometimento da estrutura macromolecular dos tipos de quitosana obtidas, isto é, a idêntica absorção que permanece em todas as quitosanas indica que não ocorreu despolimerização [120]

As bandas em 1655 e 3450 cm^{-1} que estão associadas à carbonila dos grupos N-acetil e hidroxila, respectivamente, conforme a Figura 14, apresentam valores de absorbâncias para a quitosana Y de 0,056 e 0,036 e para a quitosana do tipo X, os valores 0,054 e 0,035, ambos com $\text{GD} = 80 \pm 1\%$. Enquanto que, na Figura 15, as mesmas bandas de absorção apresentam os seguintes valores: 0,050 e 0,044, para o espectro a, e o par 0,057 e 0,028 referente ao espectro c. Estes valores levados diretamente à equação 2 fornecem os valores de GD de 74 ± 1 e $85 \pm 1\%$, respectivamente. No espectro b da Figura 15, os valores são 0,054 e 0,035, para o $\text{GD} = 80 \pm 1\%$. Portanto, o procedimento experimental adotado deve ser considerado confiável, pois para quitosanas obtidas a partir de quitinas de origens diferentes foi obtido um grau de desacetilação semelhante.

A metodologia de obtenção do GD por espectroscopia na região do infravermelho é tradicionalmente aceita e usada [121-123], no entanto os autores não comparam com outras técnicas para verificar sua validade ou eficiência.

4.2 Ressonância Magnética Nuclear de próton

Dentre as técnicas menos utilizadas para a determinação do GD, está a ressonância magnética nuclear de próton, cujos espectros dos diferentes tipos de quitosana encontram-se na Figura 16, para a quitosana α , cujos espectros são denominados α -1, α -2 e α -3 para os diferentes graus de desacetilação. A

metodologia para a determinação do grau de desacetilação consiste em integrar os grupos acetamida próximo a 2 ppm, referente ao H do grupo metila, e o H ligado ao carbono 2 do anel, em 3,1 ppm, cujos valores integrados são usados na equação 1.

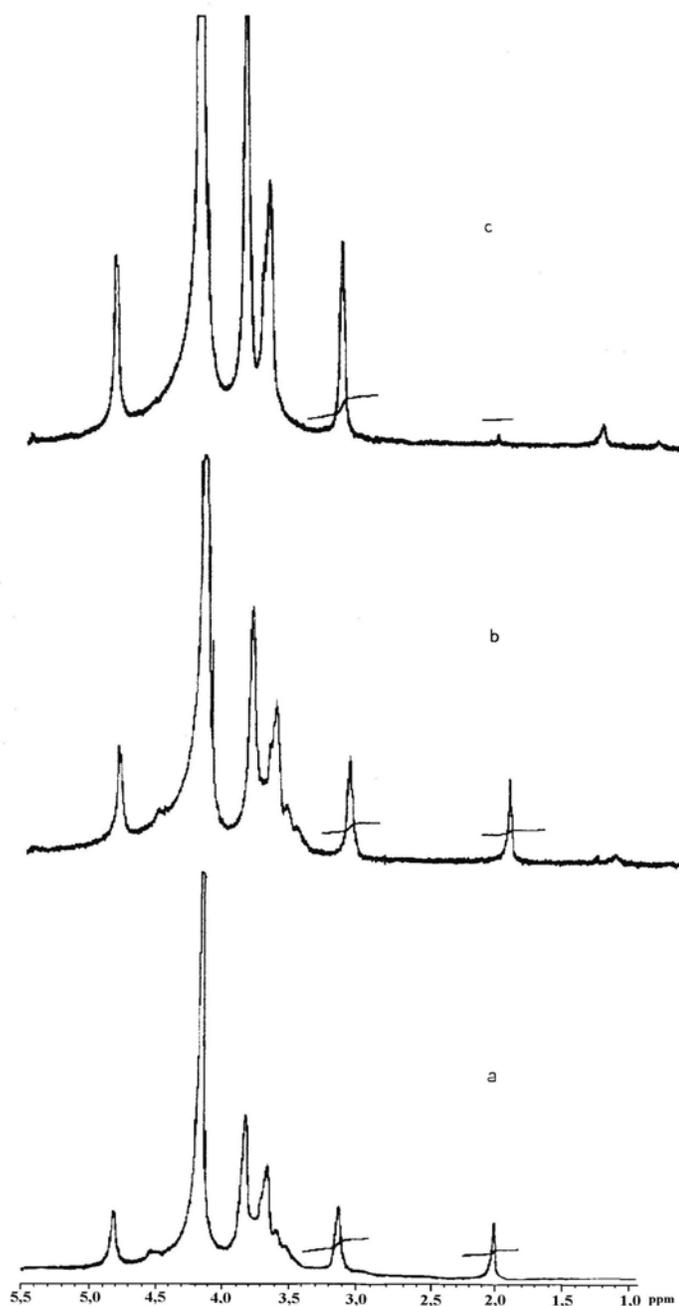


Figura 16 – Ressonância Magnética Nuclear de ^1H para as quitosanas com diferentes graus de desacetilação: α -1 (a), α -2 (b) e α -3 (C).

Os valores de GD obtidos para as quitosanas com graus de desacetilação 74, 80 e 85% são expressos na tabela 6 a seguir e comparados com a técnica de infravermelho, que é a mais tradicionalmente utilizada para este fim.

Tabela 6 – Dados comparativos entre espectroscopia de infravermelho (IV) e ressonância magnética nuclear de próton (RMN ^1H) para as quitosanas obtidas da quitina do tipo X.

Tipo de quitosanas	IV	RMN ^1H
α -1	74	82
α -2	80	85
α -3	85	90

Nota-se que os valores de GD são sempre maiores para a técnica de ressonância, quando é comparado aos valores obtidos por infravermelho, isto se deve, provavelmente, ao fato de que a integração pressupõe um valor máximo de 100% no grau de desacetilação, enquanto que a fórmula utilizada a partir da técnica infravermelho prevê um GD máximo de 97,67 %.

4.3 Espectroscopia Vibracional das quitosanas modificadas

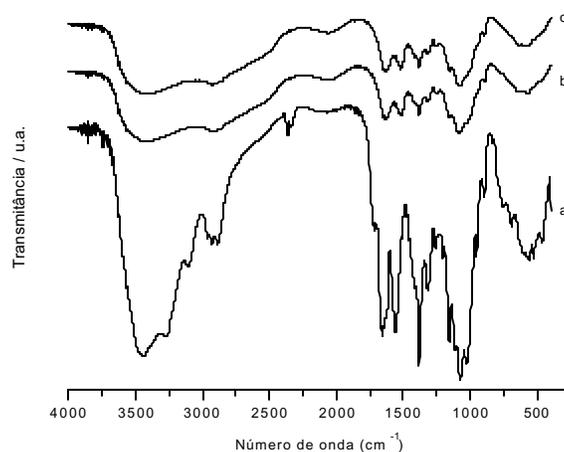


Figura 17 – Espectros na região do infravermelho das quitosanas modificadas: Suc-2 (a), Suc-2,6 (b) e Suc-2,3,6 (c).

Inicialmente, na Figura 17, podemos destacar o desdobramento da banda que ocorre aproximadamente em 1600 cm^{-1} para todos os espectros. A banda foi desdobrada em 1660 e 1625 cm^{-1} devido às ligações intermoleculares que ocorre com a molécula da água. A primeira é atribuída às ligações de hidrogênio dos grupos C=O e N-H, enquanto que a segunda está associada às ligações de hidrogênio do grupo C=O. As absorções presentes na região de deformação axial de 2800 a 3000 cm^{-1} , comum no polissacarídeo quitina, aparecem apenas no espectro da quitosana modificada na posição 2, como também a absorção em 2855 cm^{-1} devido ao estiramento do agrupamento CH_2 , obviamente oriundo da presença do anidrido succínico. Entretanto, nos demais espectros essas bandas não ocorrem. Ocorrendo uma diminuição na banda em 3400 cm^{-1} para as quitosanas modificadas nas posições 2,6 e 2,3,6. Outro fato que deve ser mencionado é a presença e diferença de intensidade no pico em 1300 cm^{-1} para os materiais preparados, que é indicativo do estiramento C–O.

4.4 Espectroscopia vibracional do híbrido acetato de celulose/quitosana Y

Os espectros na região do infravermelho da quitosana Y, acetato de celulose e da membrana híbrida formada presentes na figura 18 evidencia uma banda larga em 3400 cm^{-1} como consequência dos grupos OH ligados ao esqueleto da glicopiranoose, como substituintes da cadeia de seis membros. A banda mais evidente na quitosana do tipo Y com GD = 80 %, é devido ao estiramento C O C do anel glicopiranosídeo em 1051 cm^{-1} . Uma outra banda forte em 1750 cm^{-1} é devido a deformação axial de C=O da carbonila, que normalmente está presente no acetato de celulose [124] e ausente na quitina e quitosana. O espectro c, obtido pela combinação das bandas observadas indicam a formação do suposto híbrido formado.

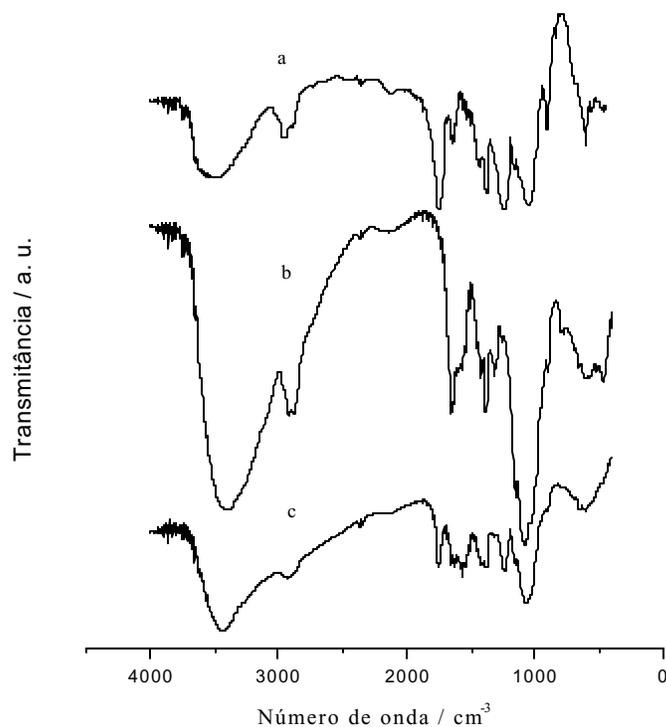


Figura 18 – Espectros na região do infravermelho do (a) acetato de celulose, (b) quitosana Y e (c) híbrido acetato de celulose/quitosana Y.

4.5 Difractometria de raios X

Os difratogramas das quitinas X e Y, mostrados na figura 19, são bastante semelhantes. Eles apresentam em comum um pico de intensidade forte próximo ao ângulo de 20° , que é o de maior intensidade. A diferenciação dos tipos de quitina poderá ser feita, utilizando a largura da meia altura deste pico, que é um conceito utilizado por Sherrer na construção da equação que determina a distância interplanar [125].

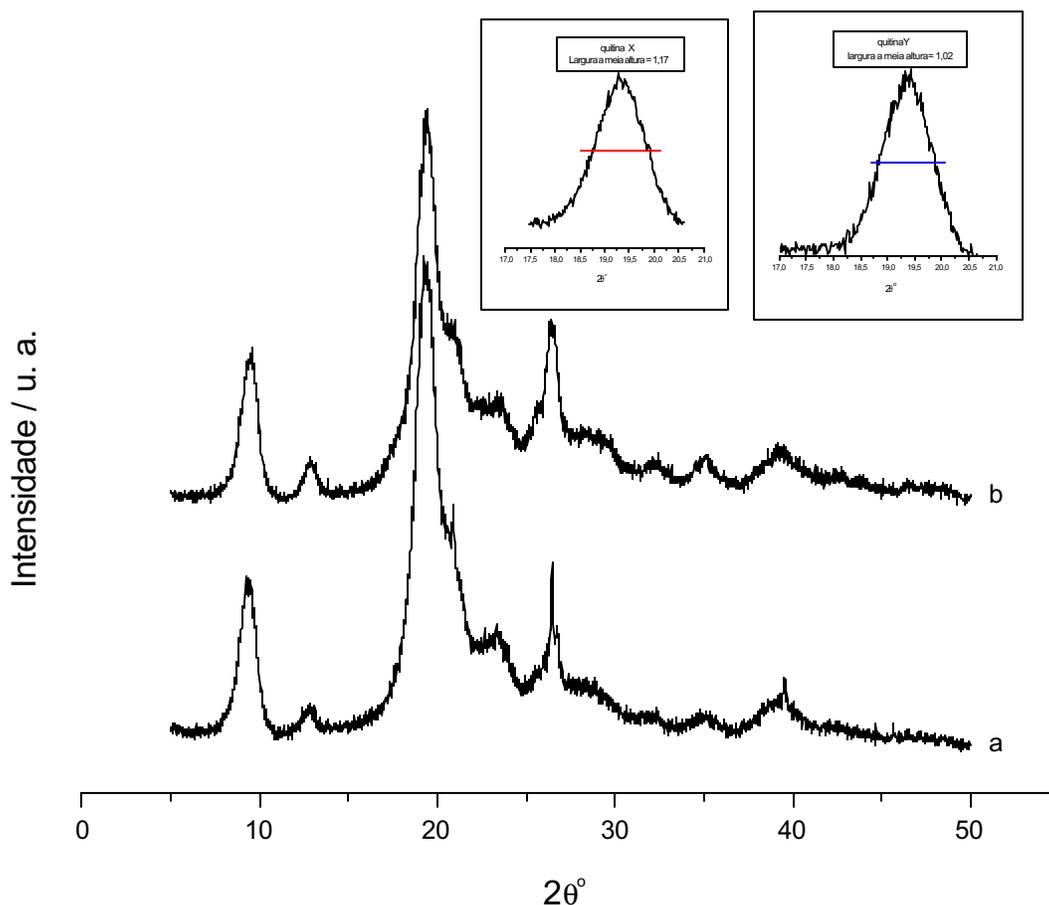


Figura 19- Difração de raios X para as quitinas x (a) e y (b), as partes inseridas:determinação do valor da largura a meia altura das quitinas.

A largura a meia altura foi determinada pelo uso do programa microcal-origin, a partir da seleção do pico de maior intensidade. Não foi utilizada a decomposição dos picos, pois já é observado que o valor maior para a quitina do tipo X (1,17), indica que esta apresenta estrutura reticular mais desorganizada que a do tipo Y (1,02), ou seja, os parâmetros de rede, que diz das características cristalinas do polímero, se afastam com maior intensidade para a quitina X do que para a quitina Y.

Tanto a quitina como a quitosana não apresentam padrão de cristalinidade absoluta. Por isso, a partir de dois picos do difratômetro da quitosana e dos seus

derivados, foi calculado o índice de cristalinidade, pelo uso da equação 19 e da Figura 20.

$$CrI = \frac{I_{110} - I_{am}}{I_{110}} \times 100\% \quad (\text{equação 19})$$

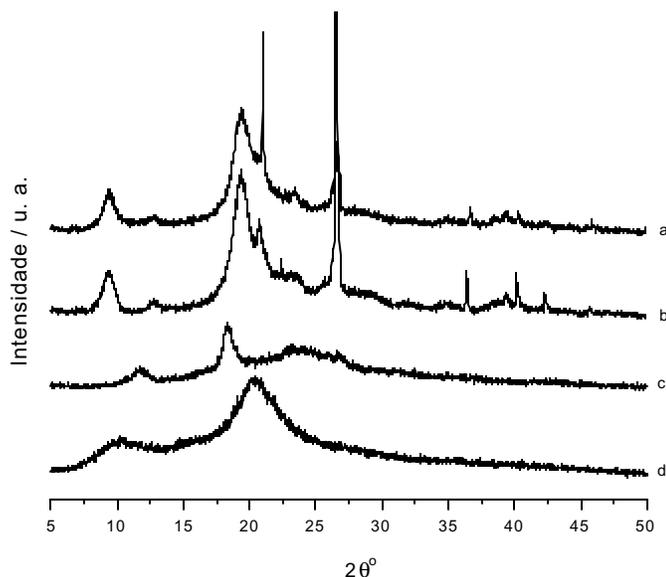


Figura 20 – Difração de raios X para quitosana x (a) e quitosanas modificadas no carbono 2 (b), carbonos 2 e 6 (c) e carbonos 2,3 e 6 (d).

Na determinação do índice de cristalinidade, o método seguido foi o mesmo utilizado para a celulose, que neste caso serviu como padrão de cristalinidade [126]. Assim, com o uso de equação 19, calculou-se o índice de cristalinidade relativa da quitina, quitosana e seus derivados. Certamente é o alomorfismo ou polimorfismo [127] da quitina que conduz a baixa cristalinidade da quitosana e derivados, bem como os tratamentos químicos promovidos.

O índice de cristalinidade mede o grau de cristalinidade [128] com o uso do ângulo no plano 110, pico de maior intensidade, e o valor do ângulo que corresponde ao índice de material amorfo (I_{am}) para cada tipo de polímero, que é o plano próximo ao valor de ângulo de 9° , conforme método utilizado para a celulose. Os valores calculados dos índices de cristalinidade encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7- Valores de índice de cristalinidade (Crl%) da quitina X (Chit-X), quitosana X (Chitan-X) e as formas modificadas nos carbonos 2 (Chitsuc-2), 2 e 6 (Chitsuc2,6), 2,3 e 6 (Chitsuc2,3,6), índice de material amorfo (I_{am}) e índice de difração cristalina (I_{110}).

Biopolímeros	I_{am}	I_{110}	Crl (%)
Chit-X	9,3	19,3	52
Chitan-X	9,3	20,3	54
Chitsuc-2	9,3	20,3	54
Chitsuc-2,6	---	18,5	---
Chitsuc-2,3,6	---	21,0	---

Os valores dos índices de cristalinidade da quitina, quitosana e quitosana modificada com anidrido succínico na posição 2 são bem próximos, indicando que o tratamento químico com hidróxido de sódio e a reação com anidrido succínico não afetou significativamente o grau de cristalinidade, e sim, de alguma forma, promoveu certa organização entre os filamentos de cadeia. Para os demais produtos, não foi possível calcular o índice de cristalinidade, pois estes não apresentaram pico de difração de material amorfo, conforme Figura 20.

4.6 Ressonância magnética nuclear de Carbono 13

4.6.1 Diferenciação de quitinas e quitosanas

A Figura 21 mostra espectros semelhantes com intensidade já conhecidas na literatura, salvo pelo maior número de bandas laterais e outros picos de menor intensidade que provavelmente são referentes as glucanas associadas à quitina X, que se acredita tratar da quitina α . Enquanto que o tipo Y, obviamente é cogitado como sendo a quitina β , visto que, não se têm informações de estudos e nem a ocorrência natural do tipo γ por toda a bibliografia correlata.

Na Figura 22, os sinais referentes aos carbonos C_1 , C_2 , C_4 , C_6 e $C_{3,5}$ com os deslocamentos 105, 55, 85, 60 e 75 ppm, respectivamente, são característicos destes biopolímeros [129]. Observa-se que o sinal em 22 ppm, que é

referente ao grupo metila, apresenta-se menos intenso no caso da quitosana Y, no entanto este sinal é relativo ao pico da carbonila em 175 ppm.

Por outro lado, a Chitan-X apresenta picos próximos a 175 ppm, provavelmente devido à associação com glucanas, enquanto a Chitan-Y parece ser oriunda da quitina β , que é isenta dessa associação. Sendo que os picos próximos ao deslocamento de 75 ppm para a Chitan-X, cujas intensidades se invertem entre os carbonos 3 e 5, quando comparado ao espectro da quitina α , indicando que esta dá origem a quitosana α [130], enquanto que para Chitan-Y surge apenas um único pico, provavelmente, devido ao deslocamento do carbono 3 para região de campo desprotegido (campo baixo), após a interação com resíduo glicosamino (hexamino).

4.6.2 Quitosanas modificadas

Os espectros de ressonância magnética nuclear de carbono 13 no estado sólido para as quitosanas modificadas com anidrido succínico nas posições 2; 2 e 6; e 2, 3 e 6 são apresentados na Figura 23.

As quitosanas modificadas oriundas do tipo α só puderam ser convenientemente caracterizadas por esta técnica. Conforme estruturas, temos que para o espectro i, ocorre apenas uma carbonila próximo a 175 ppm, entretanto, a funcionalização com anidrido succínico prevê duas, este fato nos leva a crê que o método de preparação a partir da quitosana teve influência na conformação da cadeia e possibilitou interações que culminaram em um mesmo deslocamento químico para as referidas carbonilas. No espectro 2i, a quitosana foi modificada nos carbonos 2 e 6, tal como evidenciado no espectro com a presença de 4 carbonila que se agruparam próximo ao deslocamento de 175 ppm, como pode ser verificado. No entanto, para o espectro 3i, o agrupamento das carbonilas tornou deficiente a verificação do sucesso da reação, quando da funcionalização simultânea nos carbonos 2, 3 e 6.

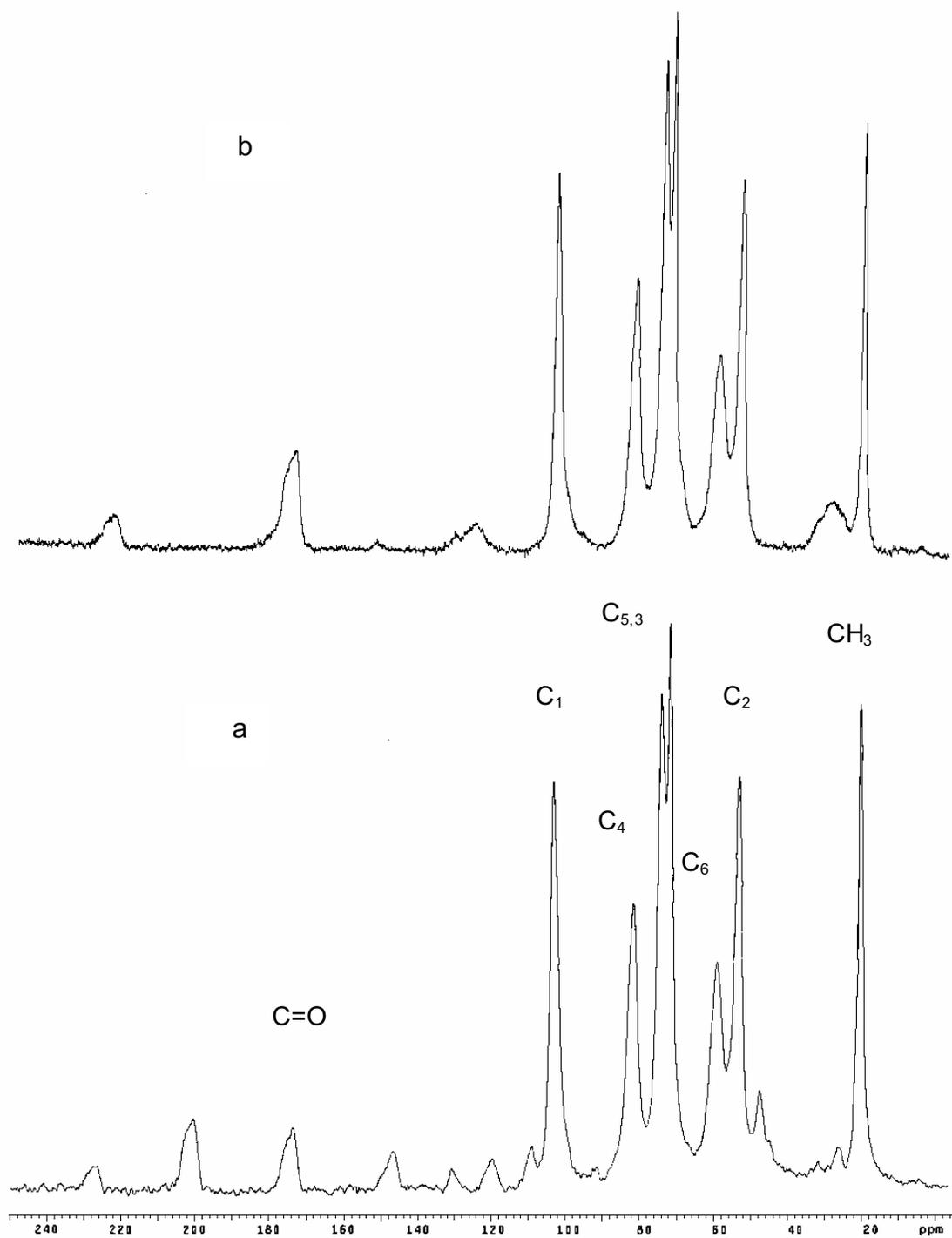


Figura 21 - Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13 para Chit-X (a) e Chit-Y (b).

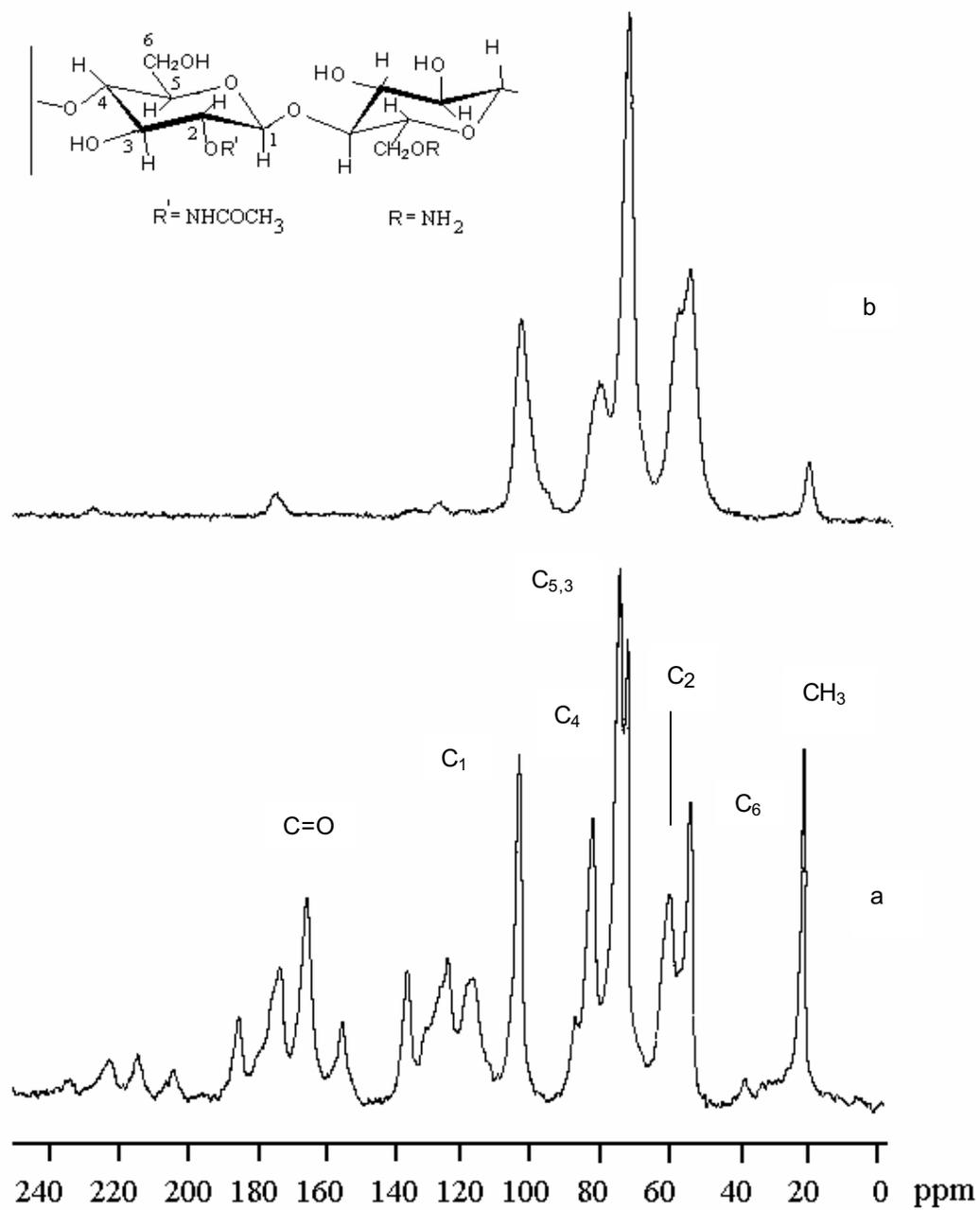


Figura 22- Ressonância magnética nuclear de carbono-13 para a Chitan-X (a) e Chitan-Y (b).

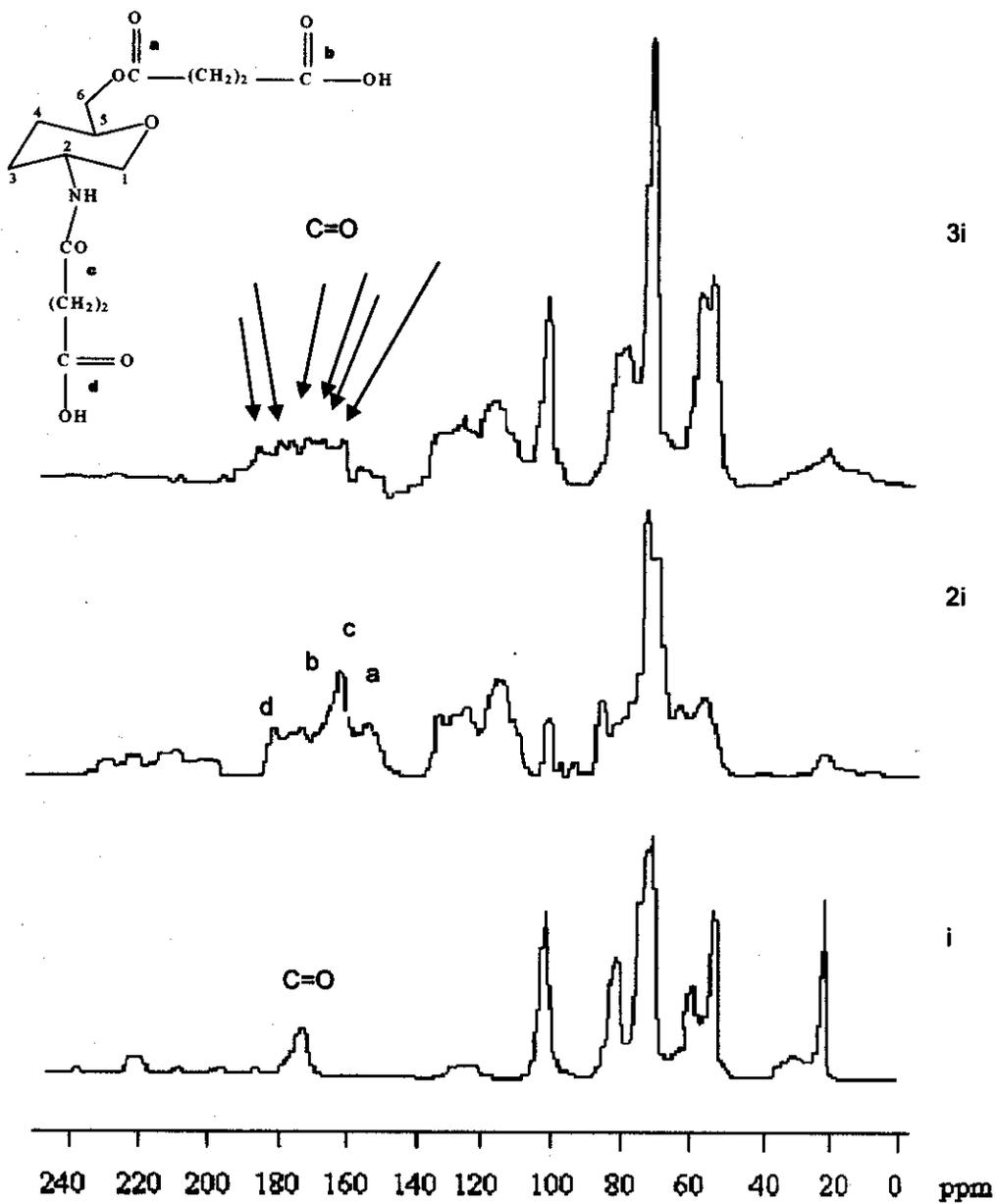


Figura 23 – Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13 para as quitosanas modificada com anidrido succínico nas posições: i) 2 ii) 2,6 e iii) 2,3,6.

4.7 Ensaios de adsorção

Preliminarmente, foi determinado o pH para a realização dos experimentos em batelada e titulação microcalorimétrica, seguido da determinação do tempo ótimo para a adsorção, através das isotermas-tempo. Os ensaios de adsorção foram realizados à temperatura de 298 ± 1 K.

A isoterma de adsorção buscada é aquela que atende ao modelo da monocamada de Langmuir, ou seja, que tem a forma da hipérbole eqüilátera. Este objetivo foi perseguido também por titulação microcalorimétrica na construção das curvas potência-tempo e de efeito térmico resultante.

4.7.1 Determinação do pH

As matrizes de quitosana sob a forma de pó, esfera e membrana foram conjuntamente analisadas no processo em batelada para se conhecer o pH ótimo no solvente água com o nitrato de cobre divalente. O gráfico obtido pelo uso da equação 3 revela que o pH = 6,5, corresponde à água desionizada, é o melhor para os ensaios de adsorção e comum a todas as matrizes.

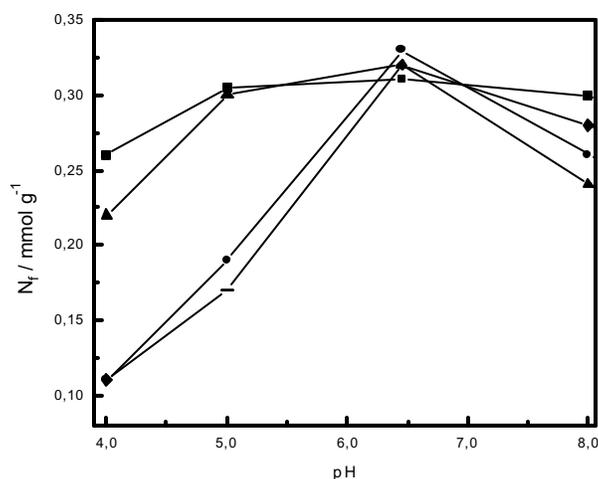


Figura 24 - Capacidade máxima de adsorção de quitosana β em pó (□), quitosanas α (▲) e β (◆) sob a forma de esfera e quitosana β (●) na forma de membrana em diferentes valores de pH.

4.7.2 Construção das isotermas tempo

As isotermas de tempo fornecem o tempo ótimo para a interação completa dos adsorbatos com as quitosanas α e β e seus derivados. As isotermas tempo da adsorção do dodecilsulfato de sódio com quitosana α e β com GD = 80 % são apresentadas na Figura 25. A saturação é alcançada também para a interação do azul de metileno com a quitosana α . No entanto, a interação com carvão ativado e quitosana modificada nas posições 2 e 6, conduz ao modelo de adsorção em multicamadas. Semelhantemente, ocorre o mesmo para todas as quitosanas modificadas quando interagem com o cátion cúprico.

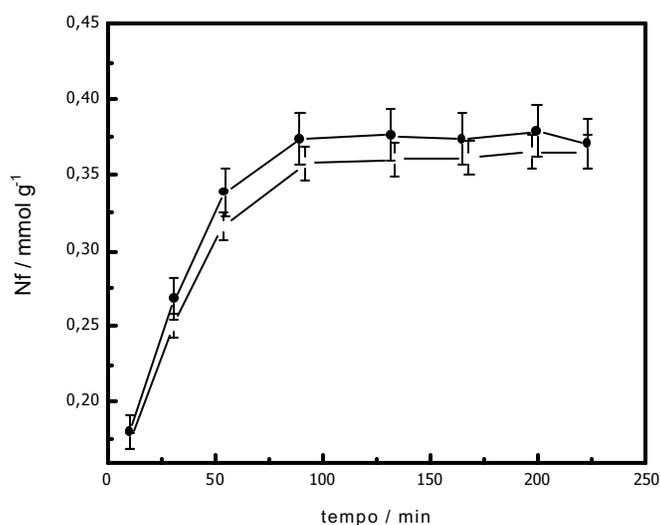


Figura 25 – Isotermas tempo para a interação de $1,0236 \text{ mmol dm}^{-3}$ dodecilsulfato de sódio com $0,050 \text{ g}$ de quitosana α (Δ) e β (\bullet), ambas com GD= 80% e a temperatura de $298 \pm 1 \text{ K}$.

As isotermas de tempo são importantes para o estudo preliminar do processo de adsorção pelo método em batelada. A Figura 25 mostra que o tempo ótimo para a saturação ocorre a partir de 2 h e que o número de moles fixos (Nf) de sódio são bastante semelhantes para ambas as quitosanas com GD = 80 %.

Isotermas de tempo também foram construídas para os sistemas quitosana/cátion cúprico e quitosana/azul de metileno. Para ambos os sistemas, o tempo para a saturação da superfície ocorre a partir de 2 h.

4.8 Isotermas de concentração

4.8.1 Adsorção de cobre em quitosana α e β

A adsorção de nitrato de cobre foi feita através do método em batelada no pH = 6,5, com tempo de agitação de 2 h e na temperatura de 298 ± 1 K. As isotermas obtidas para as formas α e β , ambas com 80 % de grau de desacetilação, encontram-se na figura 26 e as formas linearizadas dessas curvas, após aplicação da equação de Langmuir na forma linearizada, foram graficadas e apresentadas na figura 27.

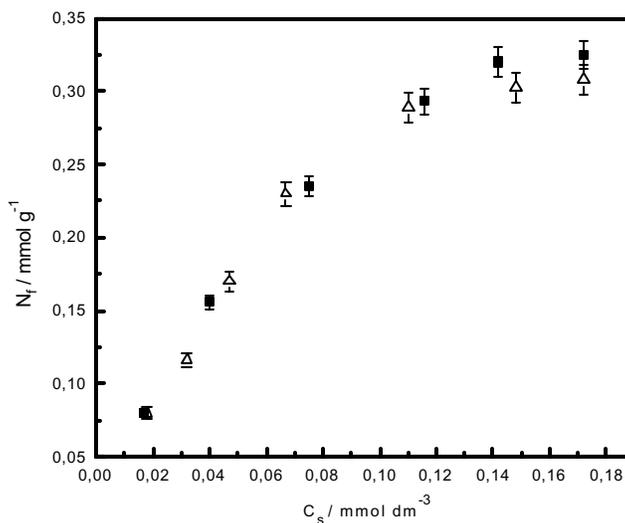


Figura 26 - Isotermas de Concentração para a adsorção de $0,9290 \text{ mmol dm}^{-3}$ de cobre divalente sobre $0,050 \text{ g}$ de quitosana α (Δ) e quitosana β (\square) à temperatura de 298 ± 1 K.

Os ensaios de adsorção contribuem para a diferenciação dos tipos de quitosana α e β através da observância dos patamares de saturação alcançados por esses biopolímeros. Apesar da diferença nos valores de número de moles fixos

por grama para a quitosana α e quitosana β não ser considerável. No entanto, esta comparação é melhor visualizada se linearizarmos as curvas isotérmicas através da Equação 5 e assim obter o gráfico da Figura 27.

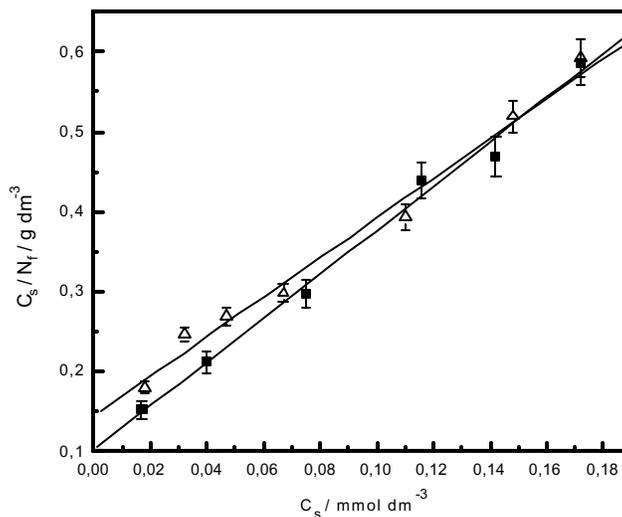


Figura 27 - Formas linearizadas a partir das isotermas de adsorção da quitosana α (Δ) e quitosana β (\square).

A linearização das isotermas de adsorção fornece por meio da equação de Langmuir, além da constante que representa o equilíbrio heterogêneo, o valor da capacidade máxima de adsorção, N_s . Para a quitosana α o valor é $0,40 \text{ mmol g}^{-1}$, enquanto que a quitosana na forma β apresentou o valor de $0,49 \text{ mmol g}^{-1}$.

4.8.2 Adsorção de cobre em quitosanas modificadas morfologicamente

O método em batelada também foi utilizado para comparar a adsorção das formas modificadas morfologicamente a partir da linearização das isotermas. As curvas isotérmicas estão apresentadas nas figuras 28 a 30.

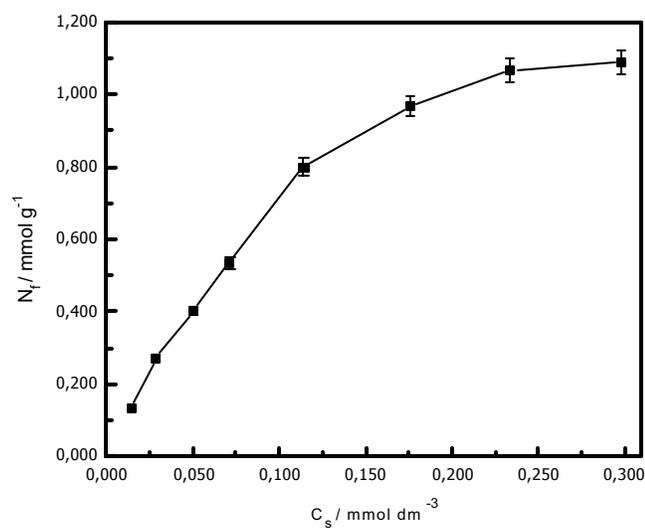


Figura 28- Isotherma de adsorção de $1,1429 \text{ mmol dm}^{-3}$ de nitrato de cobre sobre $0,050 \text{ g}$ de da esfera de quitosana α .

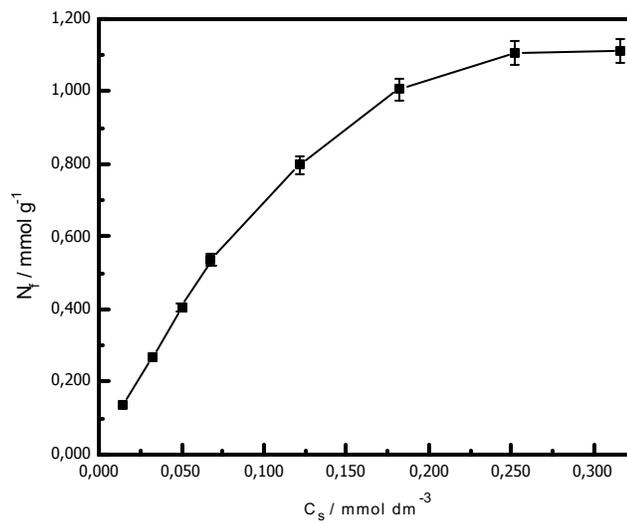


Figura 29 – Isotherma de adsorção de $1,1429 \text{ mmol dm}^{-3}$ de nitrato de cobre sobre $0,050 \text{ g}$ de da esfera de quitosana β .

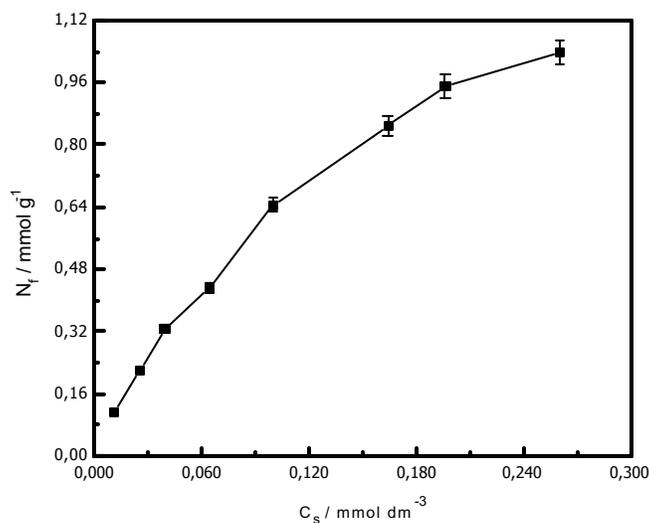


Figura 30– Isotherma de adsorção de $1,1429 \text{ mmol dm}^{-3}$ de nitrato de cobre sobre $0,050 \text{ g}$ de membrana de quitosana β .

Linearizando as isotermas anteriores e ajustando à equação 5, podemos determinar, respectivamente, a partir dos coeficientes angular e linear das retas, a capacidade máxima de adsorção e a constante de equilíbrio de todos os sistemas heterogêneos estudados até o momento. Estes valores são listados na Tabela 8.

Tabela 8- Parâmetros do processo de adsorção do cobre com as quitosanas em pó na forma α (chitan- α) e β (chitan- β) e para esfera α (E- α), esfera β (E- β) e membrana β (MB- β) à temperatura de $298 \pm 1 \text{ K}$.

Produtos	$N_s / \text{mmol g}^{-1}$	K
Chitan- α	$0,40 \pm 0,01$	1736 ± 8
Chitan- β	$0,49 \pm 0,01$	1162 ± 14
E- α	$2,16 \pm 0,02$	1513 ± 15
E- β	$2,04 \pm 0,03$	837 ± 7
MB- β	$2,17 \pm 0,01$	824 ± 6

O processo de adsorção em batelada constitui mais um critério na diferenciação dos dois tipos de quitosana estudados. Se compararmos a adsorção

entre a quitosana em forma de pó, verificamos que a quitosana β apresenta-se mais promissora para a adsorver o cobre, que é o metal de transição mais propício para a adsorção com este biopolímero, dentre os mais tóxicos e abundantes [131]. Comparando a forma em pó com aquelas modificadas morfológicamente, verifica-se uma surpreendente diferença nos valores de capacidade de adsorção, justificando a mudança morfológica proposta. Os valores indicam ainda que, as formas modificadas morfológicamente apresentam capacidades de adsorção compatíveis entre si, no entanto, o método de preparação que deu origem à esfera α é mais simples e mais rápido que os demais, sendo, portanto, a forma preferida para uma possível aplicação.

O método em batelada foi corroborado pelo método de titulação calorimétrica, que consistiu na construção da curva potência tempo para cada sistema estudado, bem como, da supressão dos efeitos térmicos que não são inerentes à interação centro básico-metal, de acordo com o ciclo termoquímico. Este procedimento teve por objetivo a determinação da curva de efeito térmico resultante.

4.8.3 Titulação calorimétrica com o nitrato de cobre

A titulação calorimétrica, de início, conduz a curva potência-tempo e sua integração fornece os valores dos efeitos térmicos. Ela dá indício da provável saturação dos sítios ativos, confirmando os ensaios realizados pelo método em batelada. A curva potência-tempo para a quitosana α , que pode ser visualizada na figura 31.

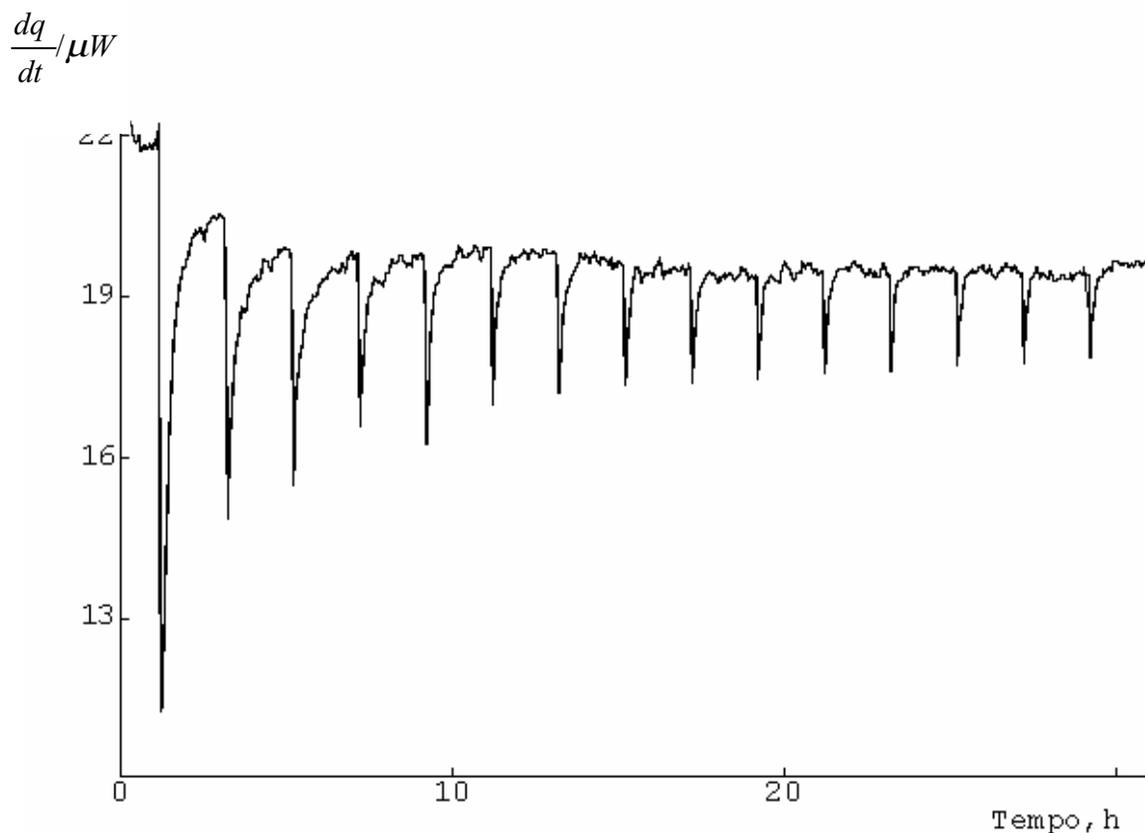


Figura 31– Curva potência-tempo para a titulação de $0,0547 \text{ mol dm}^{-3}$ de nitrato de cobre sobre $0,050 \text{ g}$ quitosana α com $\text{GD} = 80 \%$ à temperatura de $298 \pm 0,02\text{K}$.

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

As curvas de efeito térmico das quitosanas α e β , que foram construídas baseando-se no ciclo termoquímico, mostrado para o biopolímero nas Equações 14 a 16, são apresentadas nas figuras 32 e 33.

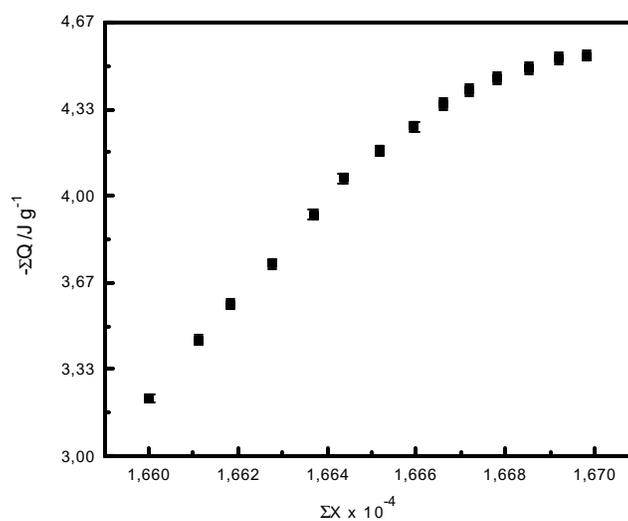


Figura 32 – Efeito térmico resultante de $0,1453 \text{ mol dm}^{-3}$ de nitrato de cobre sobre $0,050 \text{ g}$ da quitosana α .

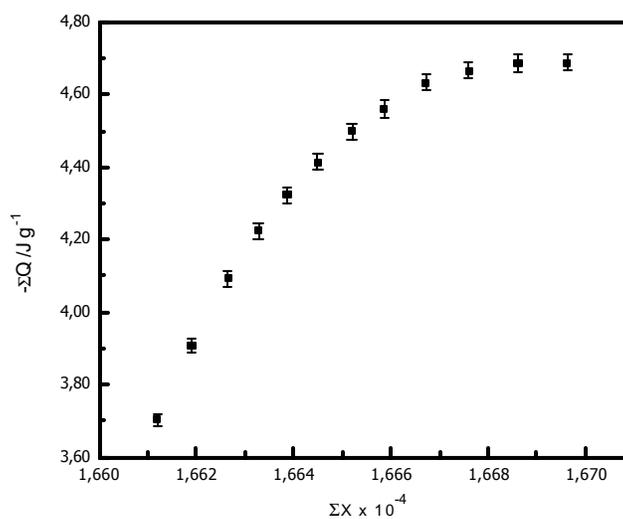


Figura 33 – Efeito térmico resultante de $0,1453 \text{ mol dm}^{-3}$ de nitrato de cobre sobre $0,050 \text{ g}$ da quitosana β .

A linearização da isoterma do efeito térmico resultante nos fornece a entalpia de interação do cátion cúprico com o centro básico da quitosana, a partir do coeficiente angular da reta formada. A normalização deste valor a partir da Equação 11 conduz ao valor da entalpia do processo estudado.

Os valores das entalpias de interação para cada sistema, a capacidade de adsorção, obtida pelos ensaios em batelada, e os parâmetros termoquímicos, oriundos da titulação incremental calorimétrica, estão contidos na Tabela 9.

Tabela 9 – Parâmetros termodinâmicos: constante de equilíbrio (K), logaritmo neperiano de K (ln K), entalpia de adsorção (ΔH), energia livre de Gibbs (ΔG) e entropia do processo (ΔS) resultantes da interação do cobre com os biopolímeros (biopol) quitosana α (Chitan- α), quitosana β (Chitan- β), esfera α (E- α), esfera β (E- β) e membrana β (MB- β)

Biopol	K	ln K	$-\Delta H/\text{kJmol}^{-1}$	$-\Delta G/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S/\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
Chitan- α	1736 ± 8	7,45	$39,10 \pm 0,01$	$18,5 \pm 0,1$	69 ± 1
Chitan- β	1162 ± 14	7,06	$33,63 \pm 0,02$	$17,5 \pm 0,1$	54 ± 1
E- α	1513 ± 15	7,32	$26,39 \pm 0,04$	$18,1 \pm 0,1$	28 ± 1
E- β	827 ± 7	6,72	$14,44 \pm 0,01$	$16,7 \pm 0,1$	-7 ± 1
MB- β	824 ± 6	6,71	$14,40 \pm 0,03$	$16,6 \pm 0,1$	-7 ± 1

Os parâmetros acima demonstram que todos os processos são espontâneos e governados entalpicamente. Para a esfera e membranas, oriundo da quitosana β , ocorreu um decréscimo do grau de liberdade, refletido pelos valores negativos de entropia. Isto se deve, provavelmente, a organização nas fitas poliméricas do biopolímero inerente a forma β . Podemos apontar pelo menos dois fatores que influenciam no processo global e somam-se a influência do solvente e adsorbato para a obtenção do resultado final da entropia, tornando-a negativa para a esfera β e membrana β , quais sejam: o tipo de quitosana e o estado atual do material adsorvente, que certamente influenciou na capacidade de adsorção e na posição relativa das fitas poliméricas. Os valores exotérmicos, obviamente já eram esperados. No entanto, a microcalorimetria mostrou ser uma ferramenta analítica poderosa para diferenciar os tipos de quitosana α e β . Diante dos resultados obtidos, esta técnica mostrou-se eficaz quanto à proximidade do valor entálpico encontrado anteriormente para o sistema quitosana/Cu(II) [132]. Porém, este valor é próximo àquele encontrado para o derivado da quitosana, o que leva a conclusão que os autores provavelmente trabalharam com a forma α .

4.9.4 Adsorção no híbrido acetato de celulose/quitosana β

Procedimento idêntico foi realizado na adsorção do nitrato de cobre (II) sobre o híbrido confeccionado na proporção de 1:0,5. Tanto no que se refere ao método em batelada quanto ao procedimento padrão de titulação microcalorimétrica.

A isoterma obtida para o híbrido acetato de celulose/quitosana β e sua linearização pelo método em batelada são visualizadas na figura 34. Tendo como parâmetros de equilíbrio os valores de $\ln K = 11,20$ e $N_s = 2,8 \pm 0,1 \text{ mmol g}^{-1}$.

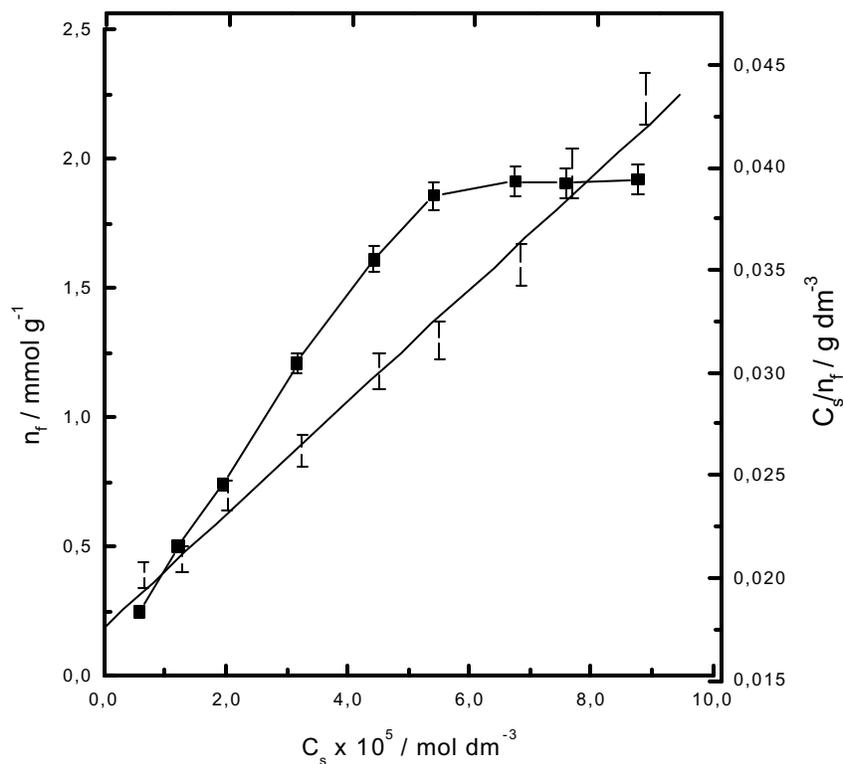


Figura 34 – Isoterma de adsorção de $0,0504 \text{ mol dm}^{-3}$ de nitrato de cobre sobre $0,10 \text{ g}$ do híbrido acetato de celulose/quitosana β pelo método em batelada e sua linearização.

A capacidade máxima de adsorção (N_s) do híbrido é superior tanto ao da quitosana na forma de pó quanto aos da quitosana modificada morfológicamente.

Portanto, podemos afirmar que o material na forma de membrana é mais eficaz para a adsorção do cobre, e ainda, que a associação com o acetato de celulose foi benéfico, provavelmente porque está ocorrendo adsorção nas regiões amorfas do híbrido.

Nos ensaios de titulação microcalorimétrica foi obtido a partir da isoterma da entalpia resultante e de sua linearização, vista na figura 35, a entalpia resultante para o sistema híbrido/cobre (II) à temperatura de $298 \pm 0,02$ K.

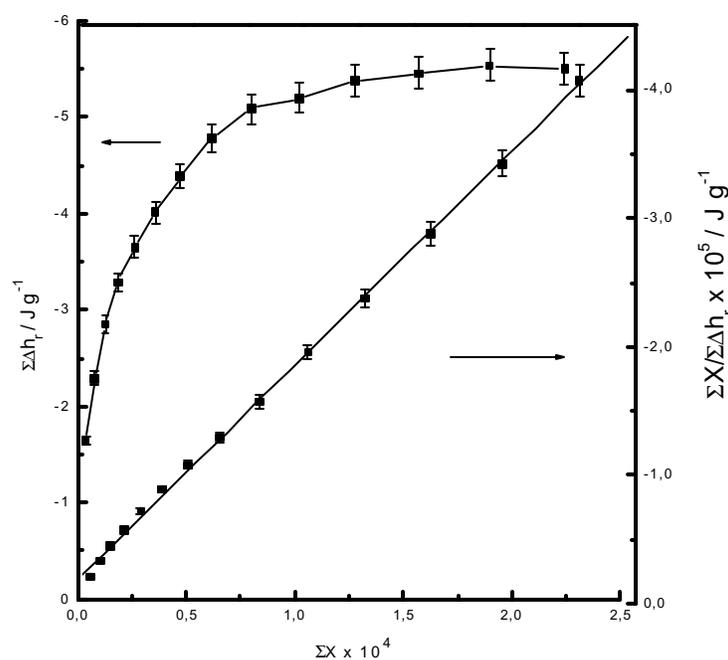


Figura 35 - Isotherma de adsorção de $0,3043 \text{ mol dm}^{-3}$ de nitrato de cobre sobre $0,010 \text{ g}$ de acetato de celulose/quitosana β pelo método de titulação calorimétrica e sua linearização.

A partir das equações 11, 12 e 13, da capacidade máxima de adsorção e da constante de equilíbrio do processo foram determinados os parâmetros termodinâmicos: energia livre de Gibbs, entalpia e entropia.

O processo é espontâneo como evidencia o valor da energia livre de Gibbs, sendo favorável tanto pela entropia, como pela entalpia, conforme os valores: $\Delta G = -27,80 \pm 0,01 \text{ k J mol}^{-1}$, $\Delta H = -2,10 \pm 0,03 \text{ k J mol}^{-1}$ e $\Delta S = 86 \pm 1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

4.8.5 Adsorção em quitosanas modificadas quimicamente

As isotermas das Figuras 36, 38 e 40 para as quitosanas modificadas quimicamente não atenderam ao modelo de Langmuir, pois a curva hipérbole equilátera que é característica para estes sistemas não foi obtida nos ensaios em batelada, nem tão pouco foi alcançado nas titulações calorimétricas, conforme figuras 37, 39 e 41. Assim, as isotermas obtidas não podem ser estudadas pelo modelo de Langmuir. Este fato impede a determinação das constantes de equilíbrio e parâmetros termoquímicos. Entretanto, se analisarmos o número de moles fixados para estes produtos em relação aos valores das quitosanas sob a forma de pó, constataremos que houve um aumento, porém não subjuga o fato de tratar-se de uma adsorção física.

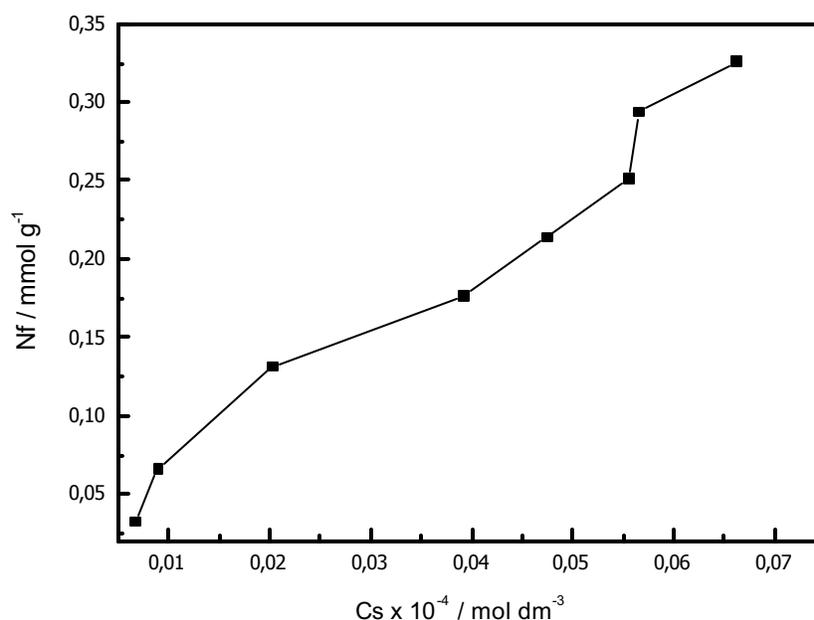


Figura 36 – Isotherma de adsorção de $5,26 \text{ mmol dm}^{-3}$ de nitrato de cobre sobre $0,050 \text{ g}$ de quitosana modificada na posição 2.

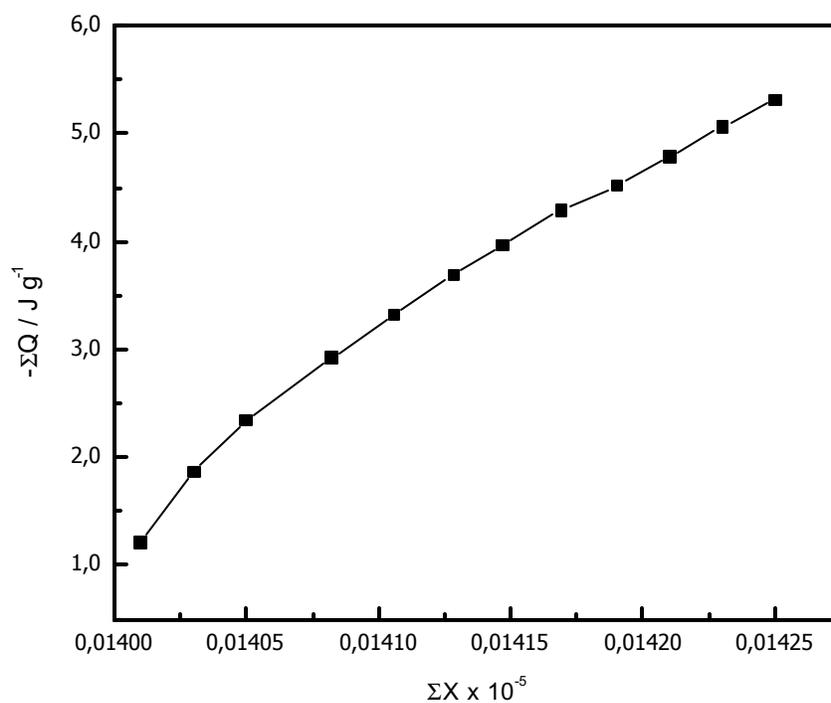


Figura 37 – Efeito térmico resultante de $0,054 \text{ mol dm}^{-3}$ de nitrato de cobre sobre $0,050 \text{ g}$ de quitosana modificada na posição 2.

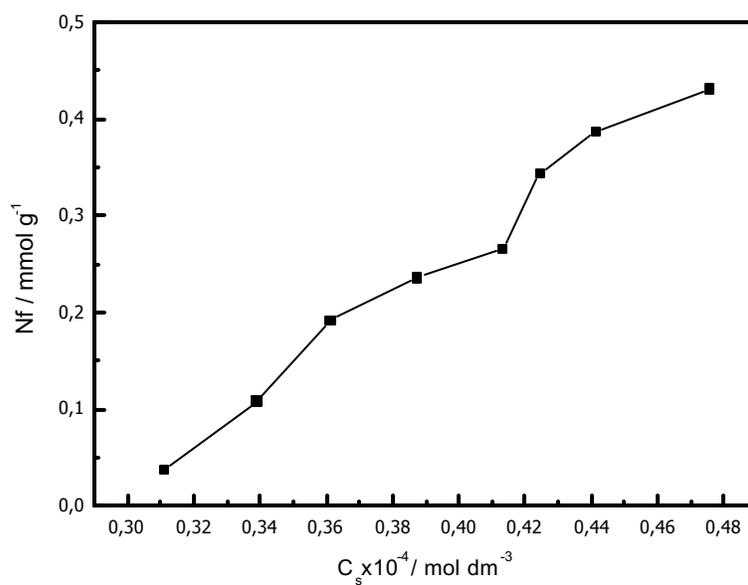


Figura 38 – Isotherma de adsorção de $5,26 \text{ mmol dm}^{-3}$ de nitrato de cobre sobre $0,050 \text{ g}$ de quitosana modificada nas posições 2 e 6.

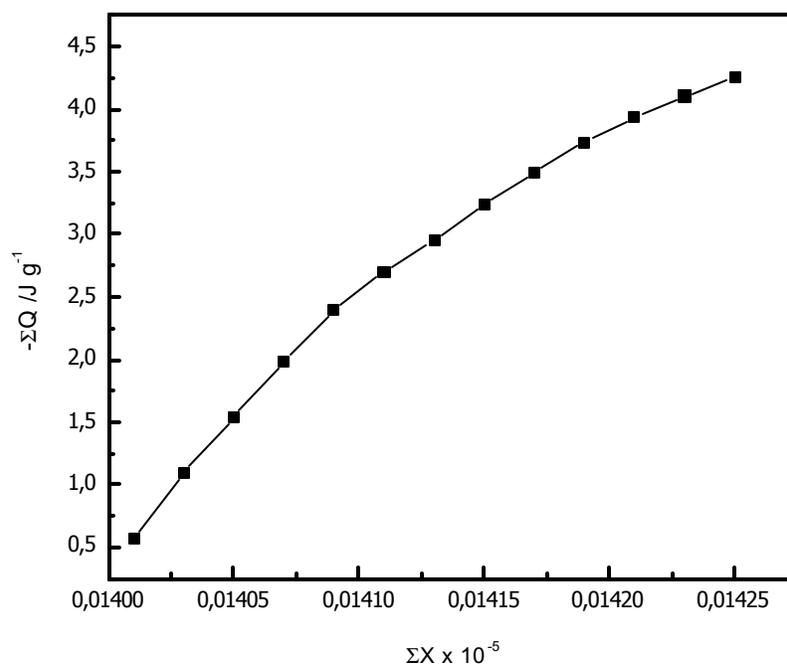


Figura 39 – Efeito térmico resultante de $0,054 \text{ mol dm}^{-3}$ de nitrato de cobre sobre $0,050 \text{ g}$ de quitosana modificada nas posições 2 e 6.

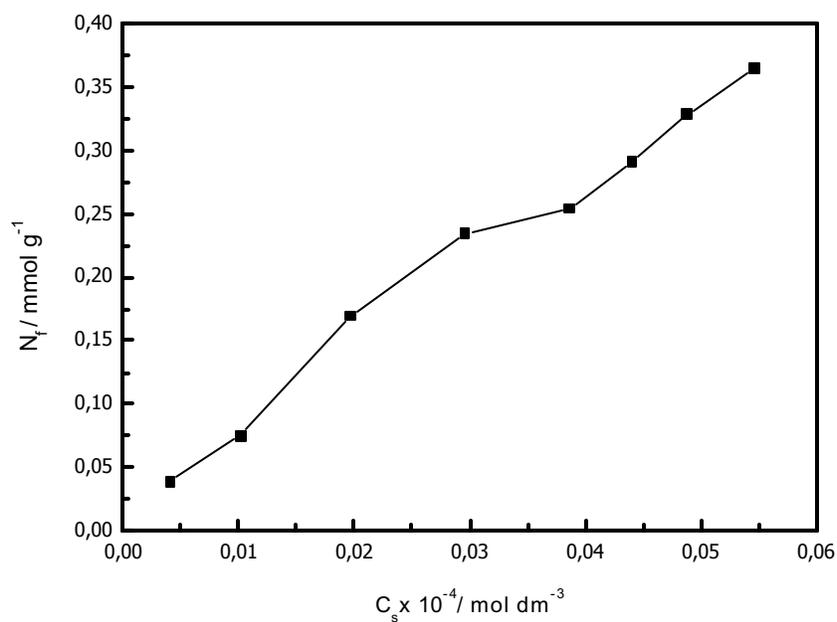


Figura 40 – Isoterma de adsorção de $5,26 \text{ mmol dm}^{-3}$ de nitrato de cobre sobre $0,050 \text{ g}$ de quitosana modificada nas posições 2,3 e 6.

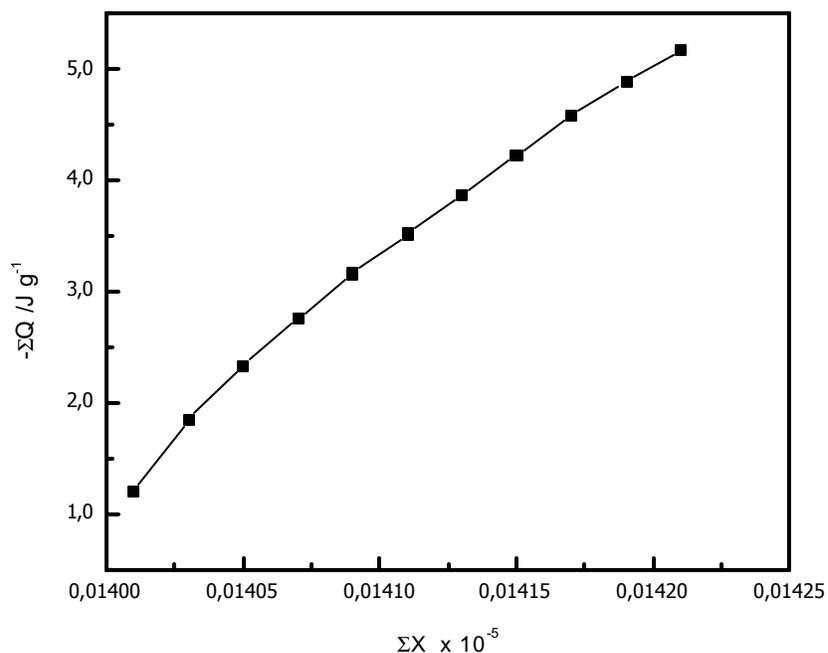


Figura 41 – Efeito térmico resultante de $0,054 \text{ mol dm}^{-3}$ de nitrato de cobre sobre $0,050 \text{ g}$ de quitosana modificada nas posições 2,3 e 6.

Buscou-se, desta forma, estudar esses sistemas de modo qualitativo. Então, recorreremos ao modelo de Giles de multicamadas para classificar as isotermas e diferenciá-las entre si, conforme modelo.

A partir dos contornos das curvas as isotermas das quitosanas modificadas quimicamente foram classificadas nas classes e subgrupos do sistema SSA de Giles. A quitosana modificada na posição 2 pertence à classe L e subgrupo 4, enquanto que as quitosanas modificadas nas posições 2,6 e 2,3,6 são enquadradas na classe S e subgrupo 3 do citado modelo.

A classe S indica que o a matriz é monofuncional, isto é, apresenta grande resíduo hidrofóbico, além de moderada atração intermolecular. Se a classe é L3, a espécie é facilmente adsorvida e há pouca competição com o solvente.

4.9 Adsorção com dodecilsulfato de sódio

As isotermas obtidas dos ensaios de adsorção com a quitosana α com GD = 74, 80 e 85 %, tendo como adsorbato o dodecilsulfato de sódio (SDS) são mostrados na Figura 42.

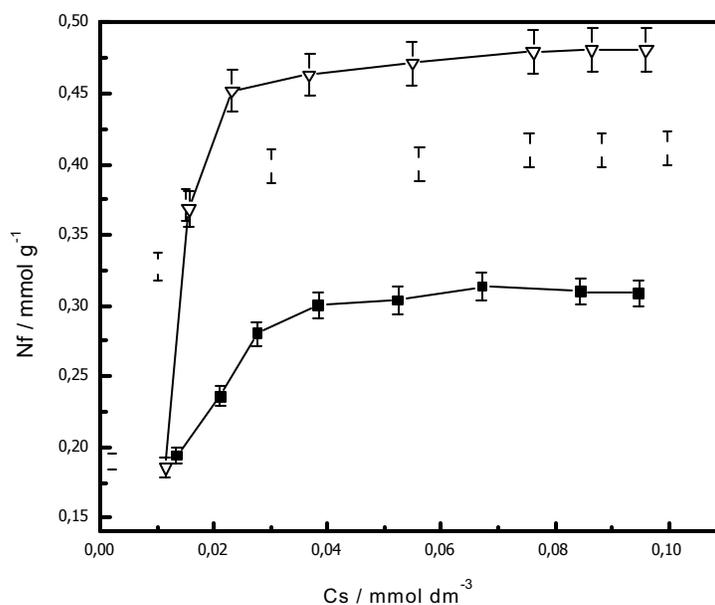


Figura 42- Adsorção de $1,0236 \text{ mmol dm}^{-3}$ de dodecilsulfato de sódio sobre $0,050 \text{ g}$ de quitosana α à temperatura de $298 \pm 1 \text{ K}$ com os graus de desacetilação: (∇) 74, (\bullet) 80 e (\square) 85 %.

Este resultado não era por nós esperado, pois um maior grau de desacetilação deveria implicar num maior número de moles fixos por grama de matriz. Em outras palavras, um aumento no grau de desacetilação implica num aumento no número de centros básicos do biopolímero, que estariam disponíveis para interação com o cátion sódio. Os ensaios com a quitosana β não apresentou comportamento semelhante, conforme pode ser visto na tabela 10, onde são apresentados os valores de capacidade máxima de adsorção para ambas as formas de quitosanas e os respectivos graus de desacetilação.

Tabela 10 – Valores de entalpia resultante (ΔH) para as quitosanas: com GD =74 % (α -1 e β -1), GD = 80% (α -2 e β -2), GD = 85% (α -3 e β -3) e suas respectivas capacidades de adsorção (Ns).

Tipo de quitosana	Ns (mmol g ⁻¹)	GD (%)
α -1	0,51 ± 0,03	74 ± 1
α -2	0,42 ± 0,02	80 ± 1
α -3	0,32 ± 0,01	85 ± 1
β -1	0,40 ± 0,01	74 ± 1
β -2	0,41 ± 0,02	80 ± 1
β -3	0,43 ± 0,01	85 ± 1

A análise dos valores da tabela mostra que existe uma relação inversa entre a capacidade máxima de adsorção (Ns) e o grau de desacetilação da quitosana α . No entanto, três fatores devem ser considerados na análise dos dados da tabela 10: a maior capacidade de adsorção da quitosana na forma β , a associação da quitina α e a própria hidrofobicidade dessas formas de quitosanas.

Este fato interessante deve ser confrontado com os resultados da titulação calorimétrica para se tentar relacionar o grau de desacetilação com a hidrofobicidade por meio de conceitos básicos de termodinâmica de agregação micelar.

A teoria de termodinâmica de agregação micelar infere que as curvas potência-tempo fornecem efeitos térmicos endotérmicos tanto para o sistema SDS/água como para o sistema biopolímero/SDS. Este fato é válido para polímeros iônicos e não-iônicos [133]. Sendo a hidrofobicidade a medida da intensidade desses efeitos.

Dando prosseguimento, pode-se aprofundar os resultados da tabela 10 através das titulações calorimétricas com o sistema quitosana/SDS. Os resultados das titulações são apresentados nas curvas potência-tempo das Figuras de 43 a 46.

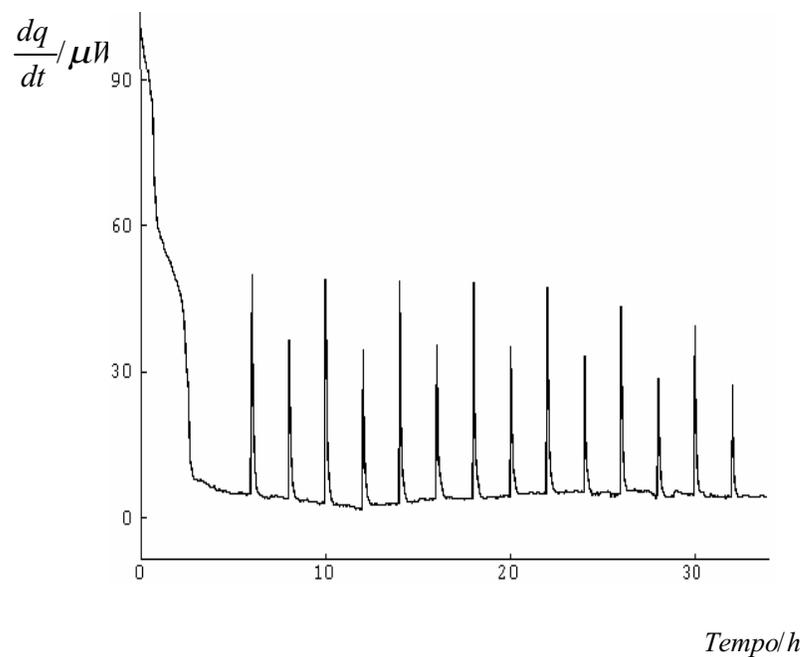


Figura 43 – Curva potência-tempo da diluição do SDS em água a 298 K.

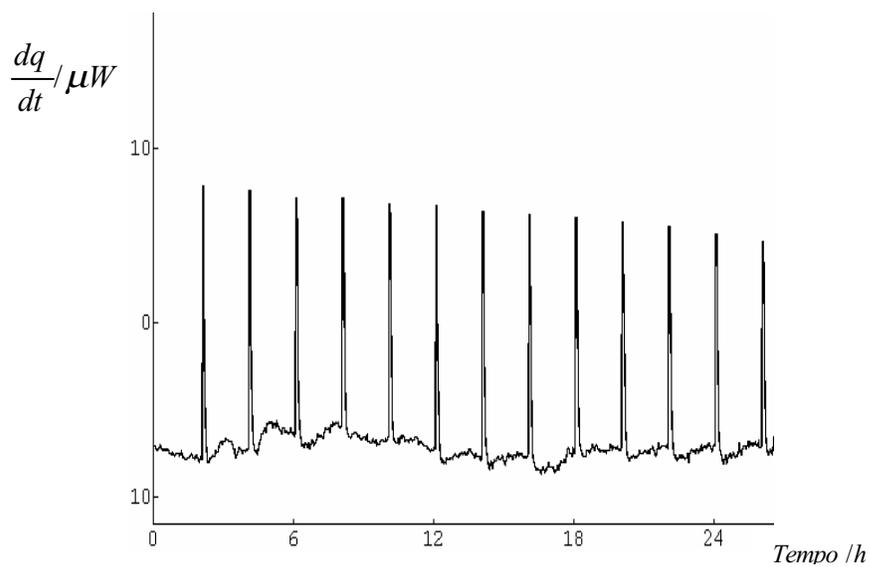


Figura 44 – Curva potência-tempo da titulação do SDS em quitosana α com GD = 74 %.

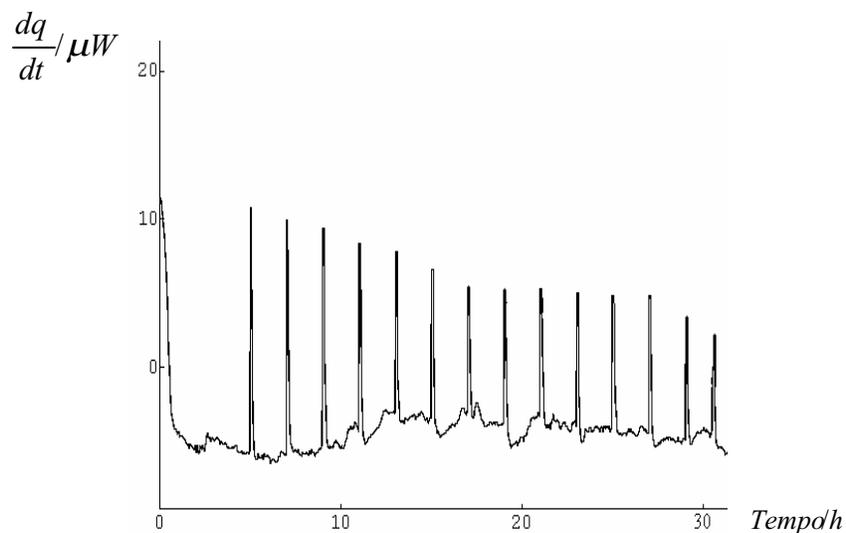


Figura 45 – Curva potência-tempo da titulação do SDS em quitosana α com GD = 80 %.

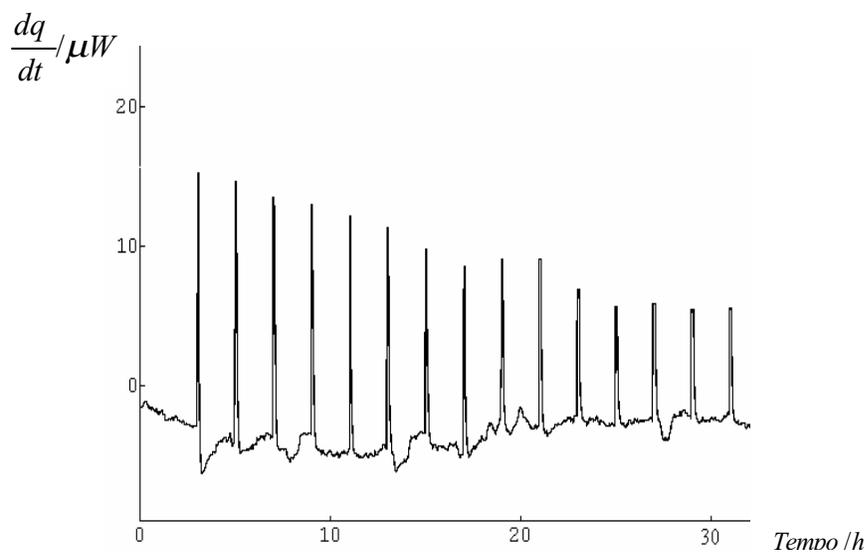


Figura 46– Curva potência-tempo da titulação do SDS em quitosana α com GD = 85 %.

Sendo que, a entalpia final do processo é endotérmica, visto que o processo é eminentemente endotérmico, conforme mostram as figuras 43 a 46.

Mais uma vez, a integração das áreas das curvas potência-tempo das Figuras de 43 a 46 nos propiciou determinar o efeito térmico do evento ocorrido.

Os valores de efeitos térmicos de interação sódio-centro básico, é sempre exotérmico e promove uma competição com a interação biopolímero/SDS, que é

endotérmico, conforme pode ser visto. Subtraindo o efeito interativo SDS/água do efeito de agregação Biopolímero/SDS, obtém-se o efeito resultante cátion-centro básico, pois este efeito é complementar ao efeito de agregação Biopolímero/SDS.

O efeito térmico resultante para os sistemas SDS/quitosana α e SDS/quitosana β , obtido pelo método de titulação microcalorimétrica, bem como sua linearização, fornece o valor da entalpia de interação ($\Delta_{int}H$), que após normalização com o número de moles máximo adsorvido (N_s) do detergente que interagiu com o centro básico, propicia a determinação da entalpia resultante endotérmica (ΔH) final.

Estes valores são apresentados e confrontados com a capacidade máxima de adsorção dos três tipos de quitosana α e β , e encontram-se na tabela 11.

Tabela 11 - Valores de entalpia resultante (ΔH) da interação de dodecilsulfato de sódio com as quitosanas α e β e suas respectivas capacidades de adsorção (N_s)

Tipo de quitosana	N_s (mmol g ⁻¹)	GD (%)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	Hidrofobicidade
α -1	0,51 ± 0,03	74 ± 1	7,55 ± 0,01	maior
α -2	0,42 ± 0,02	80 ± 1	6,81 ± 0,02	mediana
α -3	0,32 ± 0,01	85 ± 1	6,50 ± 0,01	menor
β -1	0,40 ± 0,01	74 ± 1	6,75 ± 0,03	maior
β -2	0,41 ± 0,02	80 ± 1	4,44 ± 0,02	mediana
β -3	0,43 ± 0,01	85 ± 1	3,80 ± 0,01	menor

O aumento no grau de desacetilação, em princípio, deveria fornecer entalpias resultantes exotérmicas e crescentes. Enquanto que os valores maiores de entalpias endotérmicas são obtidos para polímeros menos hidrofóbicos [134]. Certamente, o grau de hidrofobicidade foi influenciado pelo aumento dos grupamentos amino ou diminuição dos grupos acetamida. Tem-se nestes sistemas, a competição entre as componentes exotérmica e endotérmica. A primeira componente mede o efeito térmico entre o cátion sódio com o centro básico, enquanto que a segunda é a resposta da interação anfifílica biopolímero-SDS.

Assim a Tabela 11 constata o aumento do grau de desacetilação com o decréscimo da hidrofobicidade. Este comportamento é conseguido com a quitosana α no método em batelada e na titulação calorimétrica. No entanto, a capacidade máxima de adsorção (N_s) não é bem comportada para a quitosana β , como no caso calorimétrico. Isto sugere um maior poder de influência da microporosidade para este tipo de quitosana.

Por meio de um gráfico GD versus ΔH , apresentados nas Figuras 47 e 48, podemos relacionar estes dois critérios de diferenciação de quitosanas e confrontar a hidrofobicidade presente nas quitosanas α e β .

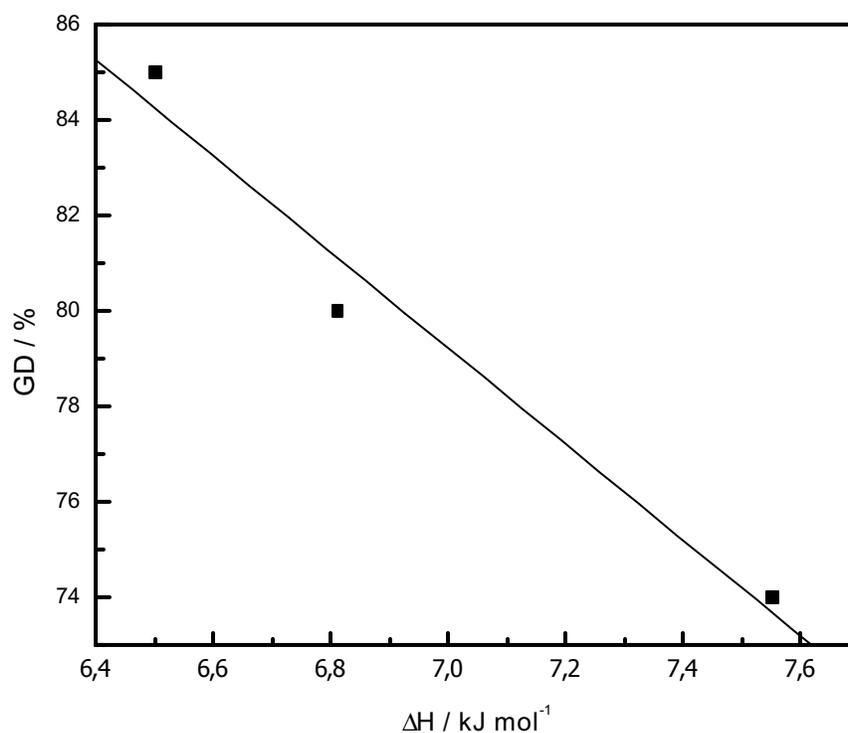


Figura 47 - Correlação do grau de desacetilação da quitosana α com a hidrofobicidade.

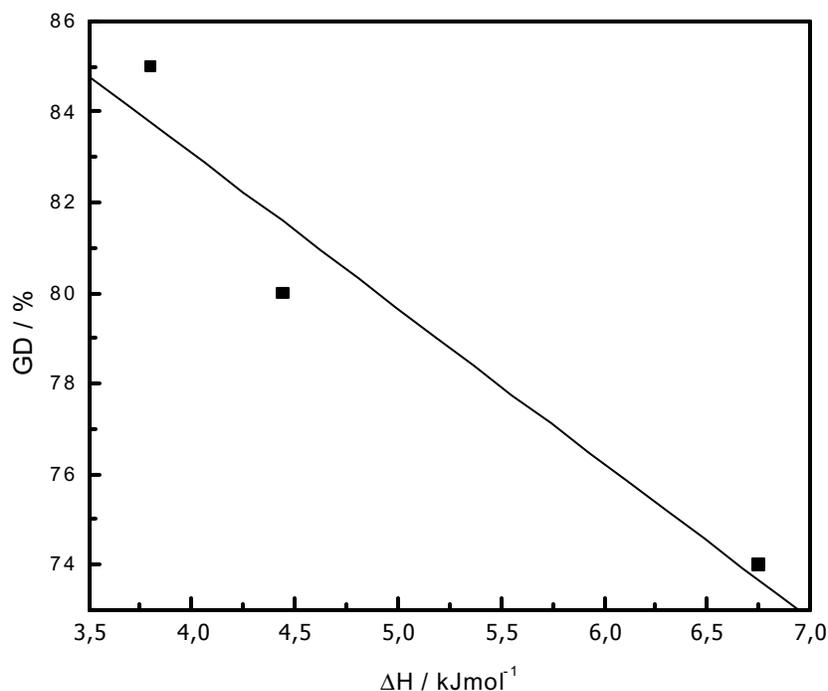


Figura 48 - Correlação entre o grau de desacetilação da quitosana β com a hidrofobicidade.

Os gráficos das Figuras 47 e 48 apresentam coeficientes de correlação das retas e coeficientes angulares das quitosanas : $R = 0,9839$ e $10,04 \pm 2$; $R = 0,9655$ e $3,43 \pm 1$, respectivamente.

Os valores dos coeficientes angulares das retas revelam informações sobre o comportamento da hidrofobicidade das quitosanas α e β . Podemos, a partir das Figuras 47 e 48, concluir que a quitosana β é mais hidrofóbica que a α , pois apresenta menor valor de coeficiente angular.

4.10 Adsorção de azul de metileno

A adsorção de azul de metileno foi comparado com os adsorventes carvão ativado e α -Chitsuc-2, para verificar a real capacidade do adsorvente preparado para a adsorção deste corante catiônico.

Como o fenômeno de adsorção está associado a superfície, logo o direcionamento comparativo levou às determinações das áreas das matrizes Chitan- α e Chitsuc-2,6 e de um material de características bem conhecidas que é o carvão ativo. Esses resultados estão listados na Tabela 12.

Tabela 12 – Áreas superficiais (S) dos biopolímeros (Biopol) da quitina α (Chit- α), quitosana α (Chitan- α), quitosana modificada com anidrido succínico nas posições 2 e 6 (α -Chitsuc-2,6) e carvão ativo (CA).

Biopol	S / m ² g ⁻¹
Chit- α	0,50
Chitan- α	0,90
α -Chitsuc-2,6	1,0
CA	576

Os valores mostram que carvão ativado tem área superficial pelo menos 500 vezes superior a da matriz α -Chitsuc-2,6. Este resultado, à priori, afasta a possibilidade de considerarmos o α -Chitsuc-2,6 como um material adsorvente eficiente.

As isotermas parcial e total do carvão ativado e α -Chitsuc-2,6, podem ser visualizadas na figura 49 e 50, respectivamente. Elas, inicialmente, mostram uma tendência de saturação para a formação de uma iminente primeira camada, contudo, surge uma nova camada, que provavelmente é devido a forças de interação mais amenas, conduzindo ao modelo de adsorção de Giles em detrimento ao modelo de monocamada completa de Langmuir.

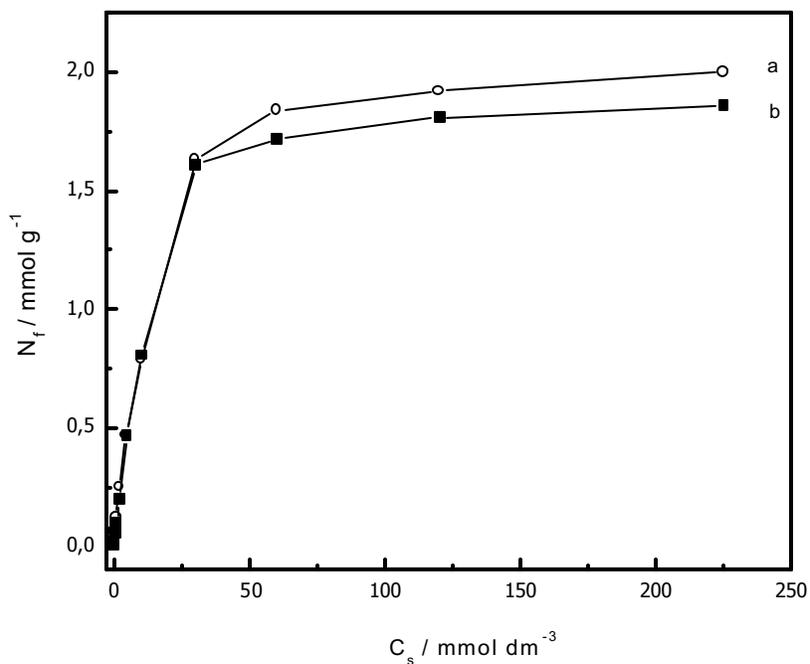


Figura 49 – Isoterma parcial para $5,5401 \text{ mmol dm}^{-3}$ de azul de metileno sobre $0,050 \text{ g}$ de carvão ativado (a) e α -Chitsuc-2,6 (b) com o azul de metileno a $298 \pm 1 \text{ K}$.

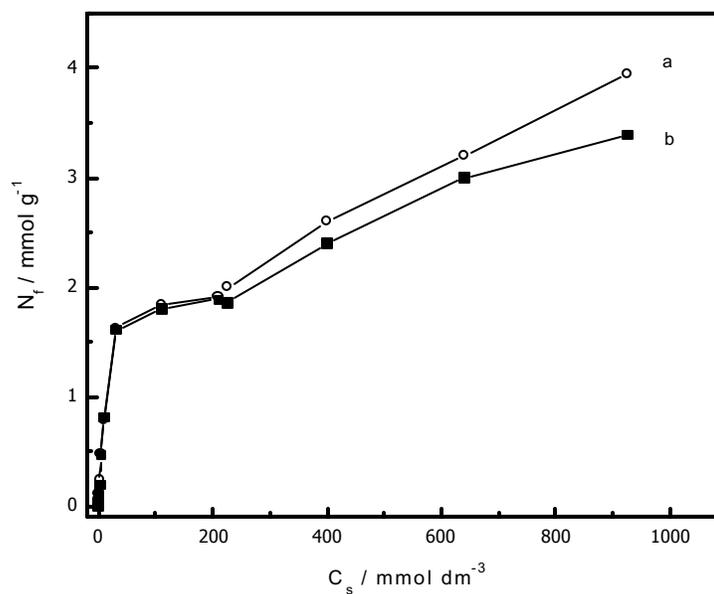


Figura 50 – Isoterma global de adsorção para $5,5401 \text{ mmol dm}^{-3}$ de azul de metileno sobre $0,050 \text{ g}$ de carvão ativado (a) e α -Chitsuc-2,6 (b) com azul de metileno a $298 \pm 1 \text{ K}$.

Os ensaios em batelada realizados indicam um comportamento similar das isotermas para ambos os adsorventes, cujo valor de adsorção na primeira camada é cerca de $1,70 \text{ mmol g}^{-1}$ para a matriz α -Chitsuc-2,6, que é superior à adsorção com a quitosana α . O carvão ativado utilizado apresenta boa capacidade de adsorção, seu valor é cerca do dobro de outra fonte [135].

As isotermas obtidas podem ser classificadas no sistema SSA do átado modelo, mais precisamente, na classe L do subgrupo 3 [79]. O contorno da curva obtida indica, a partir desse modelo, que não há forte competição das moléculas do azul de metileno com o solvente, pois as moléculas do corante adsorvem verticalmente [75]. Por outro lado, a não formação de uma única camada se deve a dimerização ou formação de agregados do azul de metileno que ocorre para concentrações superiores a $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ [136,137], conforme pode ver verificado na Figura 51, onde são exibidos espectros eletrônicos na fase líquida com diferentes concentrações do azul de metileno.

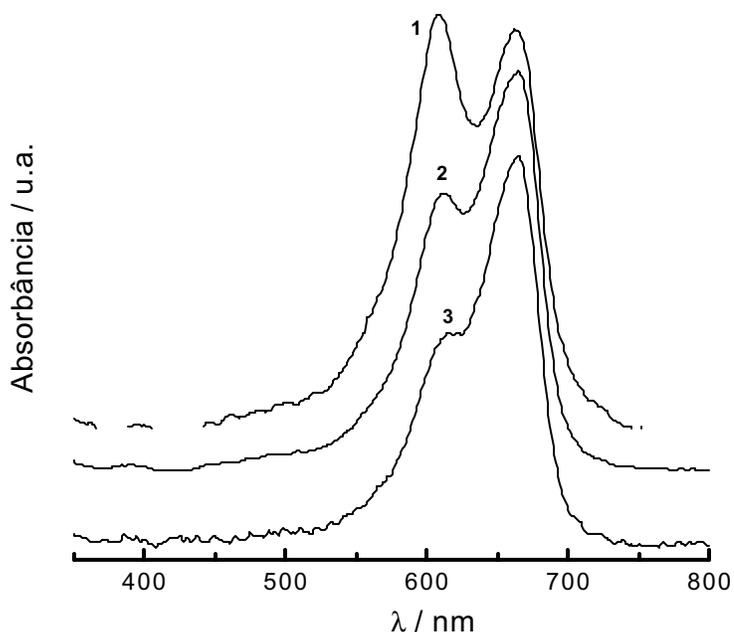


Figura 51 – Espectros Eletrônicos para o azul de metileno em soluções aquosas: **1** = $2,0 \times 10^{-4}$, **2** = $5,0 \times 10^{-5}$ e **3** = $1,25 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.

O pico em menor comprimento de onda, aproximadamente em 610 nm, é devido às espécies diméricas e em maior comprimento de onda, aproximadamente em 660 nm, corresponde às espécies monoméricas [136,137]. Esse comportamento observado para as interações soluto-soluto que aparecem preferencialmente em solução aquosa, persistem quando o corante é adsorvido na superfície á-Chitsuc-2,6.

Uma vez comprovada a não formação da monocamada sobre a matriz, torna-se impossível determinar os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção. Assim, o sistema á-Chitsuc-2,6/azul de metileno não atende ao modelo de Langmuir, como também, a determinação do efeito térmico resultante fica inviável, pois o efeito térmico de diluição só poderá ser medido em condições experimentais mais adequadas, sugerindo um nanocalorímetro, em virtude da limitação do aparelho utilizado para valores mais baixos de detecção, conforme Figura 52.

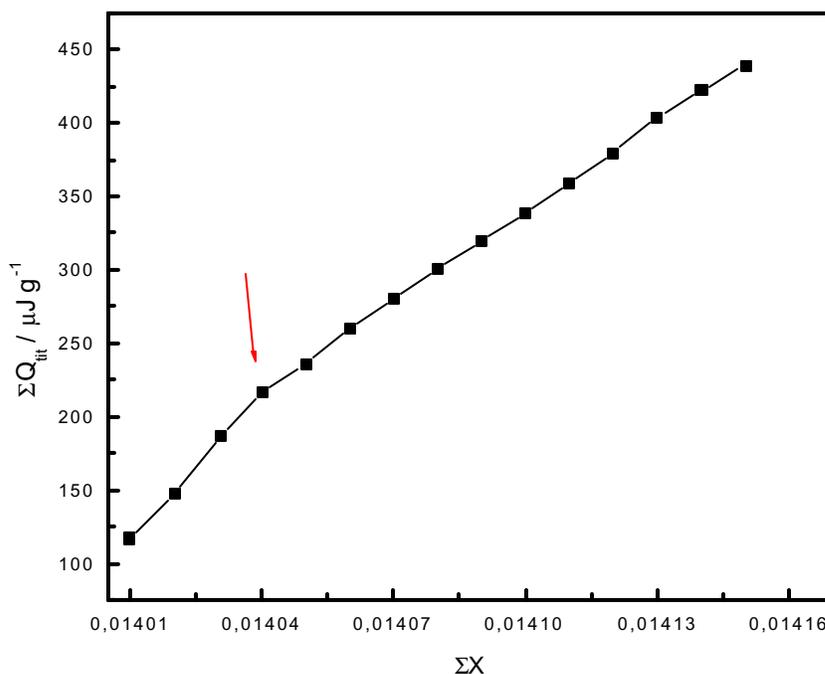


Figura 52 – Efeito térmico de titulação de 4,3489 mmol dm^{-3} de azul de metileno sobre 0,050 g de á-Chitsuc-2,6.

Os ensaios de adsorção em batelada e por titulação calorimétrica comprovam que não ocorre a formação de uma única camada do corante azul de metileno sobre o carvão ativo e quitosana modificada com anidrido succínico (α -Chitan-2,6). Ambos processos são movidos por forças que são acompanhadas da dimerização do corante.

Os sistemas estudados foram explicados pelo modelo de Giles, o qual prediz que as isotermas obtidas são pertencentes ao sistema SSA, da classe L e do subgrupo 3, para o carvão ativado, e subgrupo 4, para a nossa matriz. Apesar da impossibilidade operacional na titulação, esta foi eficaz na contribuição do resultado final.

O novo adsorvente aqui proposto mostrou-se tão eficiente quanto o carvão ativo, sendo que os testes preliminares utilizando como eluente a solução de cloreto de sódio mostrou que 97 % da quantidade azul de metileno é retirado de α -Chitan-2,6, enquanto que no carvão ativo, apenas 42 % é recuperado. O processo de obtenção de ambos os materiais tem custo elevado, entretanto, o α -Chitan-2,6 é biodegradável e permite recuperar mais corante.

10. Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia, distribuição e tamanho das partículas das quitinas e quitosanas α e β com GD = 80 %, na forma de pó, e as quitosanas modificadas química e morfologicamente foram obtidas através de um microscópio eletrônico, como mostram as Figuras 53 a 55.

A submissão da quitina α ao moinho de facas e peneiramento tornou as partículas de tamanho homogêneo, porém, irregulares quando comparadas à quitina β , que não sofreu tratamento granulométrico. A quitina β parece ser regular e esférica, também a olho nu, porém, o tratamento com hidróxido de sódio à quente fez esta adquirir a forma plana, talvez organizando sua estrutura polimérica.

Esta técnica foi interessante para a diferenciação das quitinas e quitosanas, demonstra o sucesso da confecção das esferas e membrana. A esfera α apresenta diâmetro médio de 1,46 μm , enquanto que na esfera β o diâmetro médio é 3,70 μm . Nesta esfera foi feita uma ruptura para mostrar que é oca. E a membrana, confeccionada a partir da quitosana β , tem espessura de 50 μm , superfície e arestas regulares, embora apresente irregularidades após a ruptura mecânica.

As micrografias para as quitosanas modificadas quimicamente com anidrido succínico mostrou uma similaridade na morfologia daquelas quitosanas modificadas nas posições 2,6 e 2,3,6, mesmo elas tendo sido preparadas por rotas de síntese muito diferentes. Enquanto que a primeira foi preparada pelo método heterogêneo, a segunda seguiu a rota de síntese cujo método é homogêneo, isto é, requer a solubilização da quitosana. Ambas apresentam superfícies mais irregulares que a quitosana modificada na posição 2. A quitosana modificada nas posições 2,3,6 mostrou-se mais regular quanto ao tamanho médio das partículas.

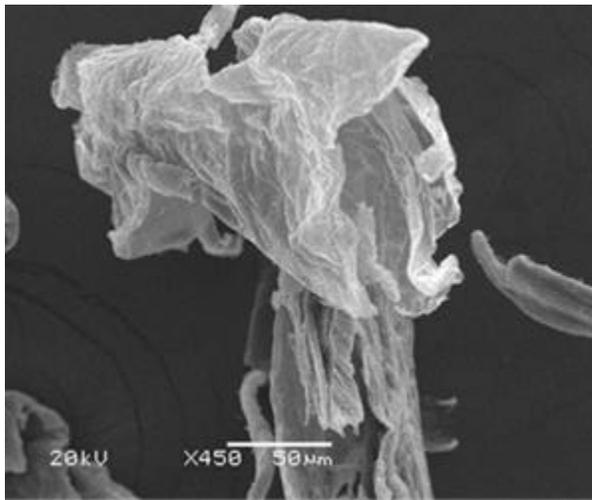
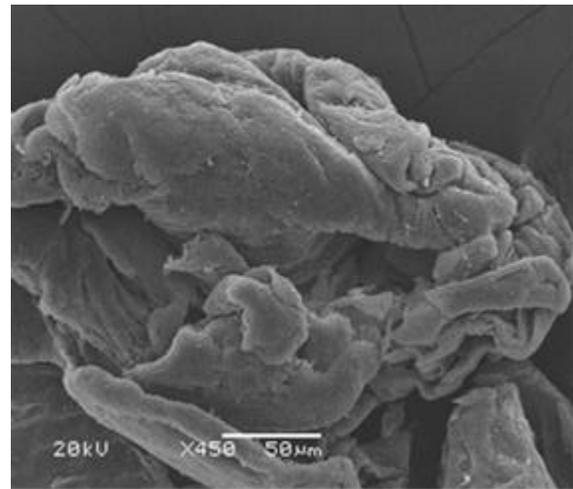
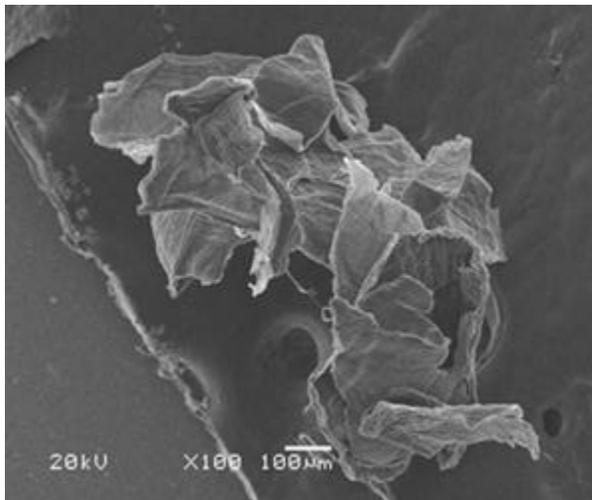
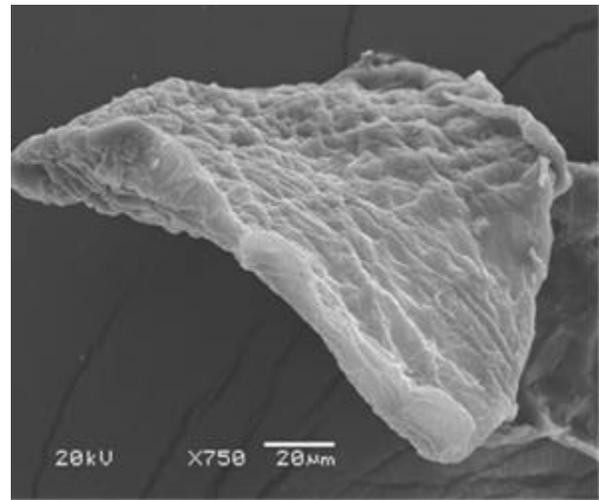
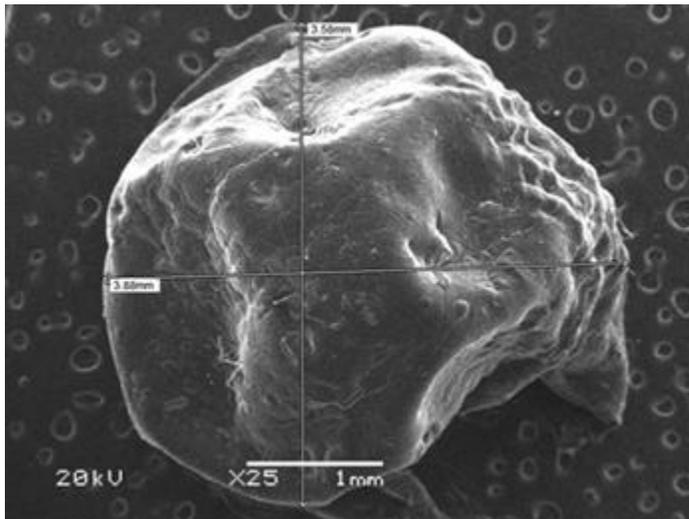
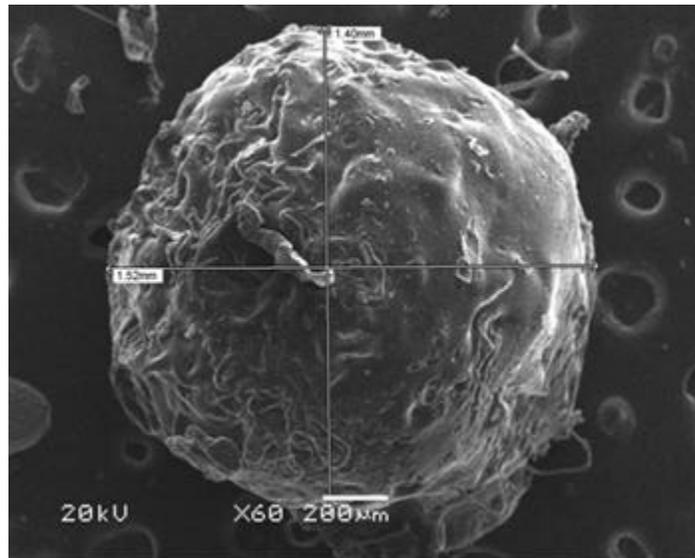
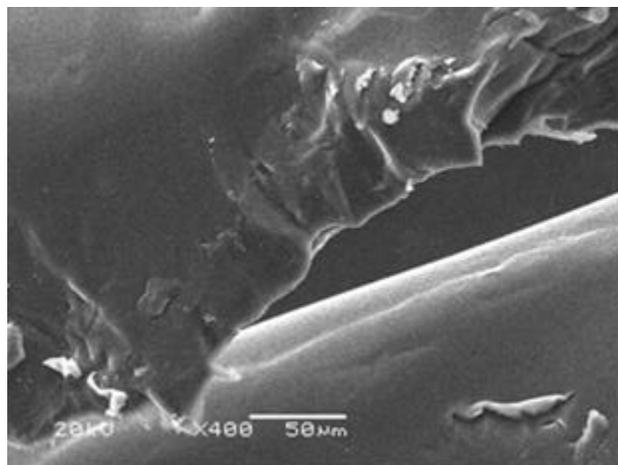
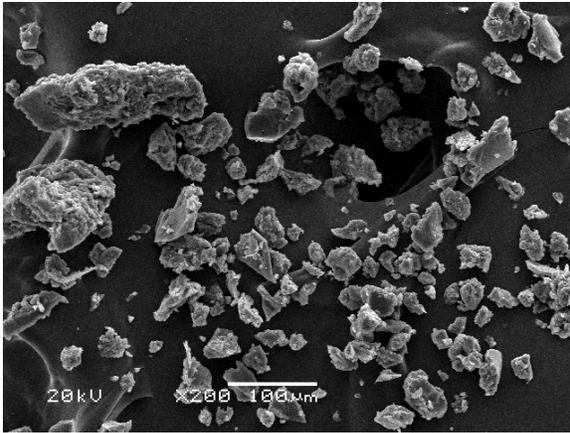
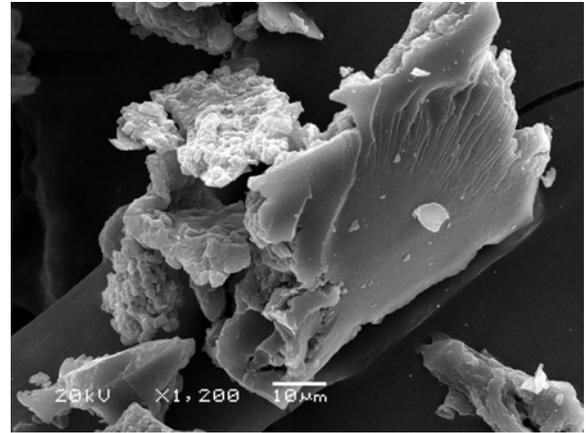
a) quitina α b) quitina β c) quitosana α d) quitosana β

Figura 53 – Micrografia eletrônica: quitina α (a); quitina β (b); quitosana α (c); quitosana β (d).

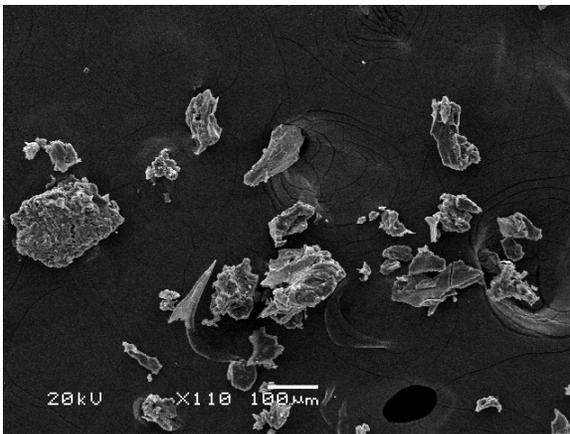
a) E- α (compacta)b) E- β (oca)c) MB- β 



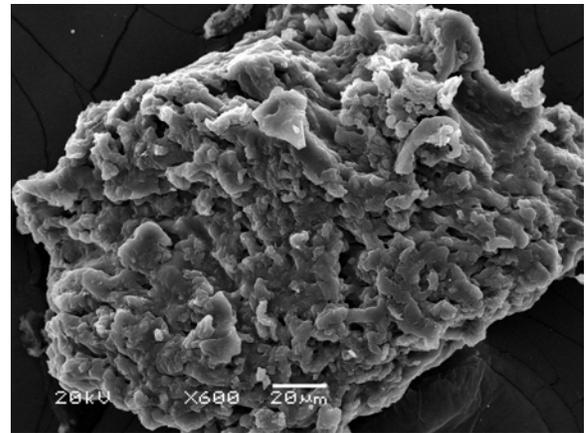
a) várias partículas



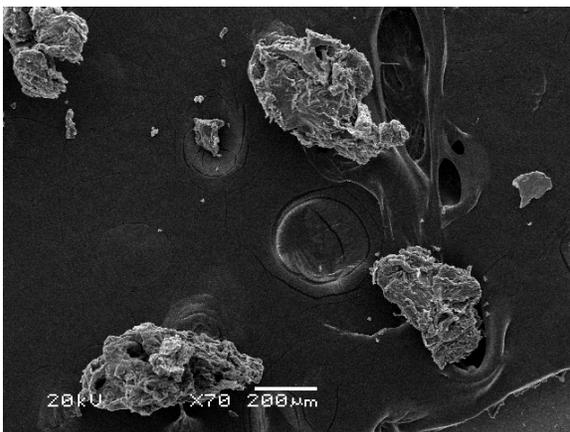
b) uma partícula



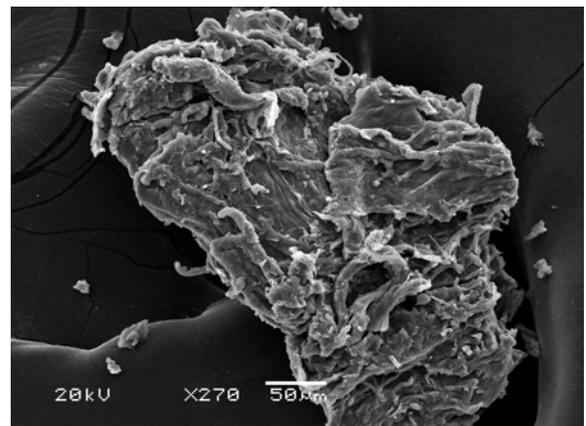
c) várias partículas



d) uma partícula



e) várias partículas



f) uma partícula

Figura 55 - Microscopia Eletrônica de Varredura das quitosanas modificadas quimicamente nas posições: 2 (a, b); 2, 6 (c, d) e 2, 3, 6 (e, f).

4.12 Análise Elementar

4.12.1 Análise elementar e número de sítios

A análise elementar das quitosanas e dos seus derivados foi realizada e os valores determinados são apresentados na Tabela 13. Os dados obtidos são indicativos para se chegar ao conhecimento do número de sítios totais ou disponíveis, e também constitui mais um subsídio para diferenciar os tipos de quitinas e quitosanas.

Tabela 13 – Percentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio para os biopolímeros (Biopol) quitina α (Chit- α), quitina β (Chit- β), quitosana α (Chitan- α), quitosana β (Chitan- β), acetato de celulose (Acel), seus derivados, membrana de acetato de celulose / quitosana β (ChitaCel- β), e suas modificações a partir da forma α e modificada com anidrido succínico nos carbonos 2 (Chitsuc-2), 2 e 6 (Chitsuc-2,6) e 2,3 e 6 (Chitsuc-2,3,6)

Biopol	C (%)	H(%)	N(%)
Chit- α	27,85	3,64	4,36
Chit- β	42,73	6,04	6,30
Chitan- α	41,54	6,15	6,36
Chitan- β	39,75	8,55	7,90
Chitsuc-2	44,05	6,20	6,26
Chitsuc-2,6	39,66	5,98	5,78
Chitsuc-2,3,6	39,47	6,34	7,06
ChitaCel- β	39,10	6,70	4,68

A análise elementar é uma técnica clássica e quantitativa, possibilitando o conhecimento de determinações estequiométricas. Muitas vezes é questionada quando aplicada a polímeros, principalmente quando apresentam polidispersividade. No entanto, não deixa de ser aplicada por ser um critério rápido e fácil para se comparar diferentes tipos de polímeros quanto, por exemplo, o número de sítios totais.

Os valores dos percentuais de nitrogênio da tabela 13 mostram que a quitina β possui maior teor de centros básicos, como também apresenta quantidade maior de grupos acetamida pendente no carbono 2. Isto nos leva a acreditar que a quitina β tem massa molar maior. Após a desacetilação, as quitinas geraram quitosanas, obviamente, com capacidade de adsorção para cátions diferentes, sendo que a quitosana β apresenta maior capacidade, o que concorda, perfeitamente, com os resultados obtidos pelo método em batelada.

Após a confecção da membrana acetato de celulose/quitosana β verificou-se, também pelo método em batelada que a adsorção com cobre divalente é muito superior, por exemplo, ao valor da capacidade de adsorção do pó de quitosana β . Provavelmente, podemos supor que a confecção da membrana tornou os sítios totais com disponibilidade maior para a adsorção com o cobre, ou ainda, que a interação com o acetato de celulose fez surgir regiões não-cristalinas que permitiu aumentar a capacidade de adsorção do híbrido formado. Isto pode ser melhor avaliado se observarmos a Tabela 14.

Tabela 14 – Percentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio para os biopolímeros (Biopol) para quitosana α (Chitan- α), quitosana β (Chitan- β) e seus derivados, modificados com anidrido succínico nos carbonos 2 (α -Chitsuc-2), 2 e 6 (α -Chitsuc-2,6) e 2,3 e 6 (α -Chitsuc-2,3,6), acompanhados dos seus respectivos número de sítios obtidos através da análise elemental (Se) e número de sítios obtidos a partir da adsorção (Sa)

Biopol	N (%)	Se (mmol g ⁻¹)	Sa (mmol g ⁻¹)
Chitan- α	6,36	4,54	0,40
Chitan- β	7,90	5,64	0,49
α -Chitsuc-2	6,26	4,47	(*)
α -Chitsuc-2,6	5,78	2,06	(*)
α -Chitsuc-2,3,6	7,06	1,68	(*)
ChitaCel- β	4,68	3,34	2,28

(*) valor não calculado

Os valores de número de sítios obtidos pelo cálculo de análise elemental (Se) foram calculados pela razão do percentual de nitrogênio da coluna 2 pela

massa atômica de um nitrogênio, enquanto que os valores de S_a , calculados através da adsorção, corresponde à capacidade máxima de adsorção dos biopolímeros (N_s) que foi obtido pelo método em batelada.

Se compararmos o número de sítios S_e para as quitosanas α e β da Tabela 14 com adsorventes tradicionalmente pesquisados, observaremos, por exemplo, que os valores são da ordem de grandeza da sílica modificada organicamente [138] e aproximadamente dez vezes superiores aos da celulose modificada [139]. No entanto, os valores experimentais, obtidos pelo método em batelada com as quitosanas, são aproximadamente dez vezes menores que os valores de S_e , o que conduz a prerrogativa de que os números de sítios esperados e calculados são incompatíveis entre si, muito mais se tratando de um heteropolissacarídeo. Este fato pode ser devido às mudanças conformacionais da fita dupla da quitina α [140]. Assim, à posteriori, é imprescindível a realização de cálculos semi-empíricos com o intuito de verificar a posição relativa espacial entre as duas fitas de quitina, bem como as interações possíveis de ligação de hidrogênio através de cálculos de estabilidade energética.

A proposta de coordenação envolvendo os grupos aminos já foi feita anteriormente em nosso grupo de pesquisa [141]. Porém, é de se esperar que os grupos aminos sejam mais favoráveis na coordenação com o íon cobre. Desta forma, a quitosana possui por volta de 20 % de grupos acetilados, que devem participar menos intensamente na coordenação. Realmente, a proposta da Figura 56 mostra uma maior participação dos grupos aminos, que eventualmente também devem estar dispostos entre as fitas que não participam da coordenação.

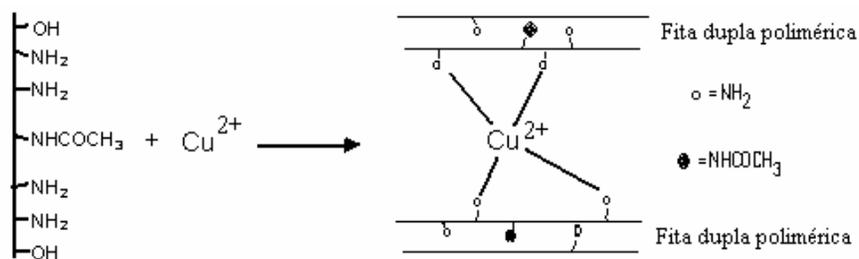


Figura 56 - Proposta de coordenação do cátion cúprico a matriz polimérica de quitosana.

Como mostrou a Figura 56, os dez grupos nitrogenados, quatro grupos aminos ligam-se diretamente ao cobre e os demais se distribuem nas fitas não coordenantes.

4.12 Voltametria Cíclica

Os voltamogramas cíclicos obtidos em água para os eletrodos de pasta de carbono, no intervalo de potencial $-0,8$ a $0,2$ V, sob argônio, estão mostrado nas Figura 57. Nenhuma corrente de pico foi observada quando o eletrodo da matriz Chitsuc-2,3,6 foi usado, entretanto, foi observado um pico ao se usar o eletrodo Chitsuc-2,3,6 com cobre adsorvido ao se utilizar o cloreto de potássio como eletrólito suporte. Neste caso, a corrente de pico foi observada com um potencial médio (E_m) igual $-0,25$ V, que corresponde ao potencial de oxidação $\text{Cu(I)} - \text{Cu(II)}$ [142].

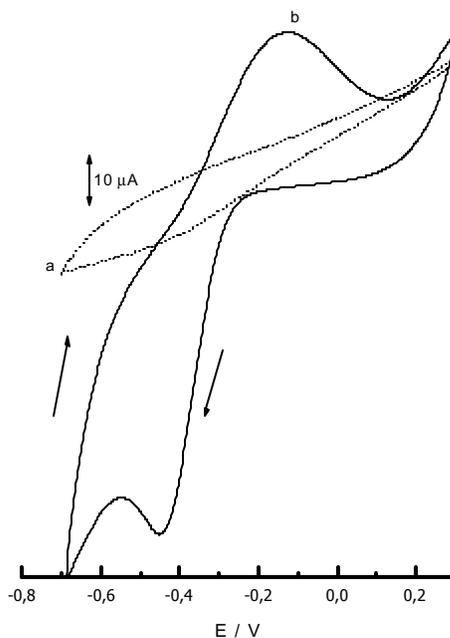


Figura 57 -Voltamograma cíclico do eletrodo da matriz Chitsuc-2,3,6 (a) e Chitsuc-2,3,6 + Cu (b) em argônio, KCl $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ e velocidade de varredura de 10 mVs^{-1} .

A Figura 58 a seguir mostra os voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura. Na parte inserida apresenta uma relação linear da corrente de pico (I_p) em função da raiz quadrada de varredura ($v^{1/2}$). Os dados demonstram que as espécies eletroativas neste caso estão fortemente adsorvidas na superfície da matriz.

O estudo da influência do eletrólito suporte foi realizado variando-se a concentração da solução salina (0,1; 0,5; 1,0 mol dm⁻³), entretanto, nenhuma mudança nas ondas voltamétricas foi observada.

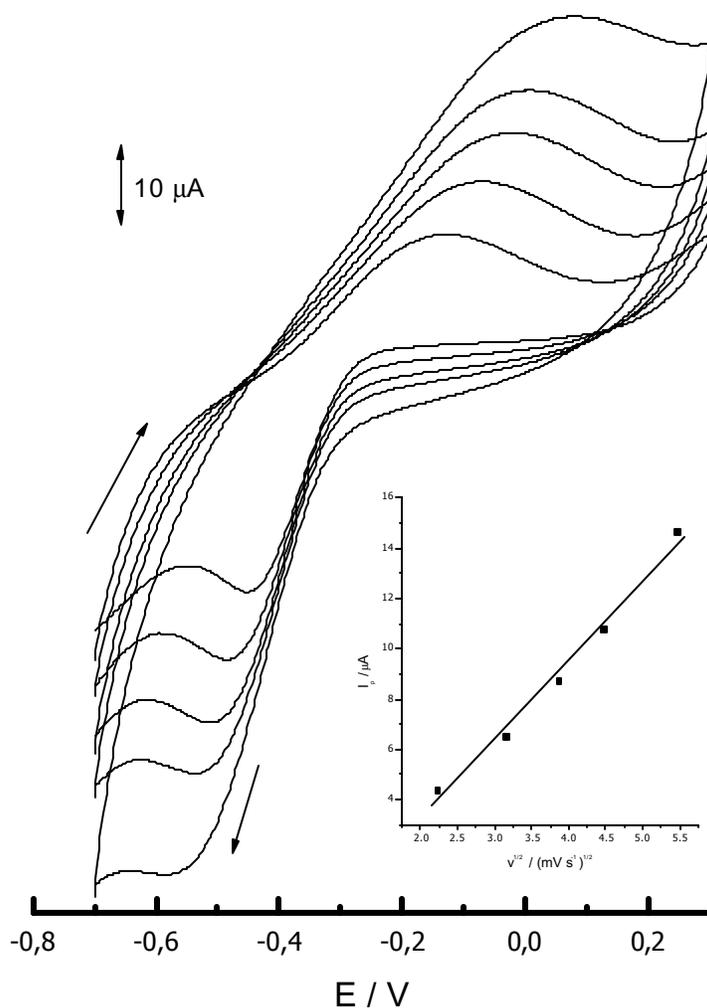


Figura 58 - Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura (5, 10, 15, 20 e 30 mVs⁻¹). A parte inserida mostra a corrente de pico, I_p , vs. raiz quadrada da velocidade

de varredura, v , para o eletrodo chitsuc-2,3,6+Cu. Tendo o eletrólito suporte: KCl 1,0 mol dm^{-3} .

Não foi observada nenhuma dependência do potencial em relação ao pH para o eletrodo chitsuc-2,3,6-Cu no intervalo estudado (6,0 a 12,0) conforme Figura 59. Entretanto, não se tem uma definição da corrente de pico para valores de $\text{pH} < 5$, isto é devido provavelmente à desorganização da estrutura polimérica neste valor de pH, visto que a protonação da quitosana já ocorre em $\text{pH} = 3$, o que a conduz a forma de gel. No nosso caso, a formação de gel não foi verificada, porém um comportamento uniforme já não é mais obtido.

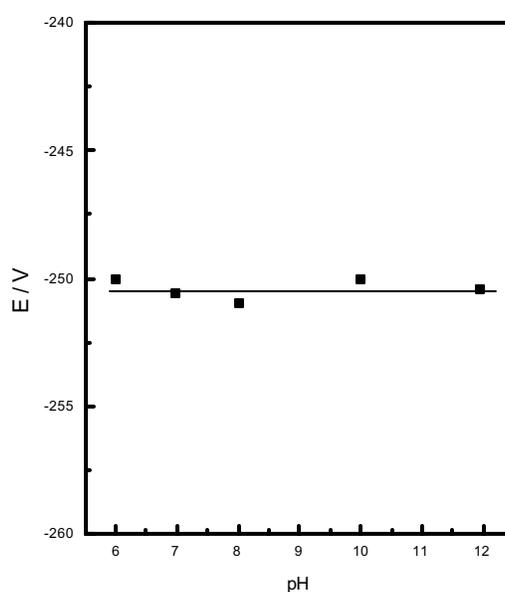


Figura 59 - Gráfico de potencial versus pH para o eletrodo chitsuc-2,3,6-Cu. Eletrólito suporte: KCl 1,0 mol dm^{-3} . Velocidade de varredura: 10 mVs^{-1} .

O eletrólito chitsuc-2,3,6, confeccionado a partir do pó do material e testado no intervalo de pH estudado, mostrou-se estável com o eletrólito suporte de concentração 1,0 mol dm^{-3} e velocidade de varredura 10 mVs^{-1} , conforme a Figura 58. No entanto, apesar da intensidade da corrente correlacionar-se linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura, há deslocamento do potencial de pico de corrente com a velocidade de varredura, conforme mostra a Figura 58. Assim, o sistema não é totalmente reversível.

5.0 CONCLUSÕES

As quitosanas X e Y, obtidas da desacetilação, respectivamente, das quitinas X e Y e caracterizadas pela técnica de infravermelho, teve seu grau de desacetilação (GD) comparado com técnica de ressonância magnética nuclear de próton, cuja correspondência foi satisfatória. A técnica de infravermelho se mostrou mais reprodutível na caracterização quando desejamos um $GD = 80 \pm 1\%$ e comparamos o percentual de desacetilação obtido para as quitosanas X e Y. Assim, podemos considerar que o procedimento realizado em nosso laboratório é satisfatório, podendo ser adotado como padrão.

As técnicas: ressonância magnética de carbono-13, difratometria de raios X e microcalorimetria, mostraram-se eficientes na identificação e diferenciação das quitosanas X e Y, as quais são identificadas como sendo as formas α e β , respectivamente.

A ressonância magnética nuclear de carbono-13 foi importante para atestar que a quitina α está associada às glucanas e esta, por sua vez, às proteínas, enquanto que a forma β parece não apresentar essas associações.

A partir da difratometria de raios X, verificou-se o alomorfismo comum às formas estudadas, como também, concluímos que a quitosana β apresenta maior organização reticular.

Os processos de quimissorção, estudados por adsorção em batelada e por titulação incremental microcalorimétrica, permitiu diferenciar e identificar, mais uma vez, os tipos de quitosanas obtidas. Por outro lado, a forma β -quitosana apresenta capacidade de adsorção para o cobre divalente superior a forma α -quitosana quando os processos são conduzidos em ambiente aquoso. A quitosana β apresentou adsorção surpreendente quando associado ao acetato de celulose, formando membrana.

Para as quitosanas modificadas química e morfológicamente, o modelo de adsorção utilizado para explicar o fenômeno ocorrido foi o Giles, em detrimento ao modelo da monocamada de Langmuir. Entretanto, as formas modificadas a partir

da quitosana do tipo α , tanto química como morfologicamente, tiveram adsorção superior a forma não modificada sob a forma de pó.

Também, a partir de conceitos de Langmuir e de considerações da associação anfífila de polímeros com surfactantes, foi possível relacionar o grau de desacetilação das quitosanas com as propriedades hidrofóbicas dos biopolímeros e concluir que a β -quitosana é mais hidrofóbica que a forma α e que esta propriedade está relacionada com o grau de desacetilação.

O estudo do processo de adsorção, aliado à análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio, permitiram propor que o cobre se aloja entre as duplas fitas poliméricas, em coordenação com os dois sítios aminos, e devido à relação N/Cu aproximadamente igual a dez, os demais sítios básicos encontram-se entre as fitas não coordenantes.

A adsorção da quitosana modificada com anidrido succínico nas posições 2 e 6 do anel glicopiranosídeo α -Chitsuc-2,6 foi comparada com a do carvão ativado. Os resultados mostram que a formação de dímeros sobre a superfície de ambos os adsorventes, detectada por calorimetria, trata-se de uma adsorção fraca. A surpreendente capacidade de adsorção do adsorvente α -Chitsuc-2,6 frente ao azul de metileno é compatível com a adsorção do carvão ativado, além de permitir recuperar 97 % do corante, enquanto o carvão ativado recupera 42 %. Assim, sugere-se que esse adsorvente é material alternativo na adsorção do corante azul de metileno.

O uso da titulação microcalorimétrica associada ao método em batelada permitiu concluir que todos os sistemas são espontâneos e governados entalpicamente, cuja escala para as quitosanas modificadas morfologicamente é: esfera α > esfera β > membrana β .

Apenas o eletrodo α -Chitsuc-2,3,6 com cobre adsorvido foi passível de estudo de voltametria cíclica, mostrando-se estável por aproximadamente um mês e podendo ser aplicado na faixa de pH de 6 a 12, o sistema α -Chitsuc-2,3,6 + Cu deve ser testado para posterior aplicação em eletrocatalise, inclusive com a utilização de outros metais, visto que o referido sistema não é totalmente reversível.

6.0 BIBLIOGRAFIA

1. MacCarthy, M., Pratum, T., Hedges, J., Benner, R., *Nature*, 390 (1997) 150.
2. Bathia, S. C., Ravi, N., *Biomacromolecules*, 1 (2000) 413.
3. Roberts, G. A. F., *Chitin Chemistry*, London, MacMillan, (1992), p. 349.
4. Becker, T., Schlaak, M., Strasdeit, H., *React. Func. Polym.*, 44 (2000) 289.
5. Chatterjee, S., Adhya, M., Guha, A. K., Chatterjee, B. P., *Process Biochem.*, 40 (2005) 345.
6. Kobayashi, S., Kiyosada, T., Shoda, S., *J. Am. Chem. Soc.*, 118 (1996) 13113.
7. Carib, E., *Adv. Enzymol.*, 59 (1987) 59.
8. Zang, M., Haga, A., Sekiguchi, H., Hirano, S., *Int. J. Biol. Macromol.*, 27 (2000) 99.
9. Focher, B., Naggi, A., Torri, G., Cosani, A., Terbojevich, M., *Carbohydr. Polym.*, 17 (1992) 97.
10. Rundall, K. M., *Biochem. Soc. Symp.*, 25 (1965) 83.
11. Brimacombe, J. S., Webber, J. M., "Mucopolysaccharides, chemical, structure, distribution and isolation", Elsevier, Amsterdam, (1964).
12. Ravi Kumar, M. N. V., *React. Func. Polym.*, 46 (2001) 1.
13. Mathur, N. K., Narang, C. K., *J. Chem. Educ.*, 67 (1990) 938.
14. Deuchi, K., Kanauchi, O., Shizukuchi, M., Kobayashi, E., *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 59 (1995) 1211.
15. Solier, P., Denuzière, A., Christophe, V., Domard, A., *Biomacromolecules*, 2 (2001) 765.
16. Kurita, K., *Prog. Polym. Sci*, 26 (2001) 1921.
17. Rege, P. R., Garnise, R. J., Block, L. H., *Carbohydr. Res.*, 252 (2003) 41.
18. Holme, H. K., Foros, H., Pettersen, H., Dornish, M., Smidsrød, O., *Carbohydr. Polym.*, 46 (2001), 287.
19. Duarte, M. L., Ferreira, M. C., Marvão, M. R., Rocha, J., *Int. J. Biol. Macromol.*, 31 (2002) 1.
20. No, H. K., Meyers, S. P., Lee, K. S., *J. Agric. Food Chem.*, 37 (1989) 575.
21. Sannan, T., Kurita, K., Iwakura, Y., *Makromol. Chem.*, 177, (1976) 3589.
22. Argüelles-Monal, W., Cabrera, G., Peniche, C., Rinaudo, M., *Polymer*, 41 (2000) 2373.
23. Guibal, E., *Sep. Pur. Technol.*, 38 (2004) 43.
24. Noichiki, Y. Cakami, H., Nishiyama, Y., Wada, M., Okada, S., Kuga, S., *Biomacromolecules*, 4 (2003) 896.
25. Muzzarelli, R. A. A., *Chitin*, Pergamon: New York, (1997).
26. Kurita, K., Kaji, Y., Mori, T., Nishiyama, Y., *Carbohydr. Polym.*, 42 (2002) 19.
27. Gardner, K. H.; Blackwell, J., *Bipolymers*, 14 (1975) 1581.
28. Tanford, C., *Physical Chemistry of Macromolecules*, cap. 8, Wiley, New York, (1961).
29. Minke, R., Blackwell, J., *J. Mol. Biol.*, 120 (1978) 167.

30. Ramakrishnan, C. Prosad, N., *Biochim. Biophys. Acta*, 261 (1972) 123.
31. Saito, Y., Okano, T., Chanzy, H., Sugiyama, J., *J. Struct. Biol.*, 114 (1995) 218.
32. Blackwell, J., *Biopolymers*, 7 (1969) 281.
33. Nakajuka, S., Andrady, A. L., *J. Appl. Polym. Sci.*, 44 (1992) 17.
34. Nystrom, B., Kjomiksen, A. L., Iversen, C., *Adv. Colloid Interface Sci.*, 79 (1999) 81.
35. Thuresson, K., Nystroöm, B., Wang, G., Lindman, B., *Langmuir*, 11 (1995) 3730.
36. Carreño-Gomez, B., Duncan, R., *Int. J. Pharm.*, 148 (1997) 231.
37. Cölfen, H.; Beth, G., Dautzenberg, H., *Carbohydr. Polym.*, 45 (2001) 373.
38. Nagasawa, K., Yohira, Y., Inoue, Y., Tanoura, N., *Carbohydr. Res.*, 18 (1971) 95.
39. Moorjani, M. N., Achutha, V., I. Khasim, D., *J. Food Sci. Technol.*, 12 (1975) 187.
40. Amano, K., Ito, E, *Eur. J. Biochem.*, 85 (1978) 97.
41. Loke, W-K., Lau, S-K., Yong, L. L., Khor, E., Sum, C. K., *J. Biomed. Mater. Res.*, 53 (2000) 8.
42. Denkbas, E. B., Odabas, M., *J. Appl. Polym. Sci.*, 76 (2000) 1637.
43. Raymond, L., Morin, F. G., Marchessault, R. H., *Carbohydr. Res.*, 246 (1993) 331.
44. Kurita, K., Tomita, K., Toda, T., Ishii, S. Nishimura, S. I., Shimoda, K., *J. Polym. Sci., Part A*, 31 (1993) 485.
45. Terayama, H., *J. Polym. Sci.*, 8 (1952) 243.
46. Kurita, K., Hayakawa, M., Harata, M., *Carbohydr. Polym.*, 47 (2002) 7.
47. Hirai, A., Odani, H., Nakajima, A., *Polym. Bull.*, 26 (1991) 87.
48. Min, B., Lee, S. W., Lim, J. N., You, Y., Lee, T. S., Kang, P. H., Park, W. H., *Polymer*, 45 (2004) 7137.
49. Brugnerott, J., Lizardi, J., Goycoolea, F. M., Argüerlles-Monal, W., Desbrières, J., Rinaudo, M., *Polymer*, 42 (2001) 3569.
50. Sabnis, S., block, L. H., *Polym. Bull.*, 39 (1997) 67.
51. Wang, G., Olofsson, G., *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 5588.
52. Schatz, C., Viton, C., Delair, T., Pichot, C., Domard, A., *Biomacromolecules*, 4 (2003) 641.
53. Rinaudo, M., Pavlov, G., Desbrières, J., *Polymer*, 40 (1999) 7029.
54. Hardy, J. J. E., Hubert, S., Macquarrie, D. J., Wilson, A. J., *Green Chem.*, 6 (2004) 53.
55. Knaul, J. Z., Kasaai, M. R., Tambui, V., Creber, K. A. M., *Can. J. Chem.*, 76 (1998) 1699.
56. Grant, S., Blair, H. S., Mckay, G., *Polym. Comm.*, 31 (1990) 267.
57. Hirano, S., Ohe, Y. Ono, J., *Carbohydr. Res.*, 47 (1976) 315.
58. Shigemasa, Y., Usui, H., Morimoto, M., Saimoto, H., Okamoto, Y., Minami, S., Sashiwa, H., *Carbohydr. Polym.*, 39 (1999) 237.
59. Kurita, K., Mori, S., Nishiyama, Y., Harata, M., *Polym. Bull.*, 48 (2002) 159.
60. Shigemasa, Y., Ishida, A., Sahiwa, H., Saimoto, H., Okamoto, Y.; Minami, S., Matsushashi, A., *Chem. Lett.*, 1 (1995) 623.
61. Xu, J., McCarthy, S. P., Gross, R. A., *Macromolecules*, 29 (1996) 3436.

62. Tharanathan, R. N., Kittur, F. S., *Critical Rev. Food Sci. Nutrition*, 43 (2003) 61.
63. Rutherford, F. A., Austin, P. R. In: Muzzarelli, R. A. A., Pariser, E. R. (Ed.) *Proceedings of the 1st International Conference on Chitin/Chitosan*, 1978, p. 182.
64. Knorr, D., *Food Technol.*, 44 (1991) 114.
65. Shantha, K. L., Uldaya, B., Panduranga, K. R., *Eur. Polym. J.*, 31 (1995) 377.
66. Vyas, P. V., Shah, B. G., Trivedi, G. S., Ray, P., Adhikary, S. K., Rangarajan, R., *React. Func. Polym.*, 44 (2000) 101.
67. Vachoud, L., Zydowick, N., Domard, A., *Carbohydr. Res.*, 326 (2000) 295.
68. Bodmeier, R., Paeratakul, O., *J. Pharm. Sci.*, 78, (1989) 964.
69. Gupta, K. C., Ravi Kumar, M. N. V., *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 12 (2001) 753.
70. Bartkowiak, A., Hunkeler, D., *Chem. Mater.*, 11 (1999) 2486.
71. Gagnaire, D., Tran, S. P., *Carbohydr. Polym.*, 2 (1982) 171.
72. Lapasin, R., Prici, S., *Rheology of Polysaccharide Systems*, p. 374, (1999).
73. Lapasin, R., Prici, S., *The Polysaccharides: sources and structures*, Chapman Hall Food Science Book, Gaithersburg, Maryland, p. 83, 1999.
74. Ngah, W. S. W., Endud, C. S., Mayanar, R., *React. Func. Polym.*, 58 (2002) 181.
75. Hirano, S., Tsuchida, H., Nagao, N., *Biomaterials*, 10 (1989) 574.
76. Bough, W. A., Salter, W. L., Wu, A. C. M., Perkins, B. E., *Biotech. Bioeng.*, 20 (1978) 1931.
77. Roberts, G. A. F., Domszy, J. G., *Int. J. Biol. Macromolecules*, 4 (1982) 374.
78. Giles, C. H., Macewan, T. H., Nakhwa, S. N., Smith, D. J., *J. Chem. Soc.*, 1 (1960) 3973.
79. Giles C. H., Smith, D., Huitson, A., *J. Colloid Interface Sci.*, 47 (1974) 755.
80. Chiron, N. Guilet, R., Deydier, E., *Water Res.*, 37 (2003) 3079.
81. Jaroniec, M., Madey, R. *Physical Adsorption on heterogeneous Solid*, Elsevier, New York, (1988).
82. Sales, J. A. A., Airoidi, C., *J. Non-Cryst. Solids*, 330 (2003) 142.
83. Pavan, F. A., Lima, I. S., Airoidi, C., Gushikem, Y., *Resultados não publicados*.
84. Prado, A. G. S., Airoidi, C., *Anal. Chim. Acta*, 432 (2001) 201.
85. Kumar, M., Rathore, D. P. S., Singh, A. K., *Analyst*, 125 (2000), 1221.
86. Mahmoud, M. E., *Anal. Chim. Acta*, 398 (1999) 297.
87. Knorr, E., Lim, L. Y., *Biomaterials*, 24 (2003) 2339.
88. Savant, V. D., Torres, J. A., *Biotechnol. Prog.*, 16 (2000) 1091.
89. Khnal, D. R., Okamoto, Y., Miyatake, K., Shinobu, T. Shigemasa, Y., Tokura, S., Minami, S., *Carbohydr. Polym.*, 44 (2001) 99.
90. Papineau, A. M. Hoover, D. G., Knorr, D., Farkas, D. f., *Food Biotechnol.*, 5 (1991) 45.
91. Minamisawam, H., Arai, N., Okutani, T., *Anal. Sci.*, 11 (1995) 961.
92. Muzzarelli, R. A. A., Raith, G., Tubertini, O., *J. Chromatogr.*, 47 (1970) 414.
93. Ngah, W. S. W., Musa, A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 69 (1998) 2305.
94. Xu, C., Cai, H., Xu, Q., He, P., Fang, Y. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 369 (2001) 428.

95. Darder, M., Colila, M., Ruiz-Hitzky, E., *Chem. Mater.*, 15 (2003) 3774.
96. Yamaguchi, R., Arai, Y., Hirano, S., Ito, T., *Agric. Biol. Chem.*, 42 (1978) 1297.
97. Anjos, F. S. C., Vieira, E. F. S., Cestari, A. R., *J. Colloid Interface Sci.*, 253 (2002) 24.
98. Critter, S. A. M., Freitas, S. S., Airoidi, C., *Thermochim. Acta*, 410 (2004) 35.
99. Ruiz, J. A. C., Ruiz, V. S. O., Airoidi, C., Pastore, H. O., *Thermochim. Acta*, 411 (2004) 133.
100. Cestari, A. R., Airoidi, C., *J. Colloid Interface Sci.*, 195 (1997) 338.
101. Cesàro, A., Delben, F., Paoletti, S., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 84 (1998) 2573.
102. Airoidi, C., Alcântrara, E. F. C., *J. Chem. Thermodyn.*, 259 (1995) 95.
103. Airoidi, C., Alcântrara, E. F. C., *J. Chem. Thermodyn.*, 27 (1995) 623.
104. Wadsö, I., *Chem. Sci. Rev.*, 26 (1997) 79.
105. Fonseca, M. G., Airoidi, C., *Thermochim. Acta*, 1 (2000) 359.
106. Rettori, D., Volpe, P. L. O., *Quim. Nova*, 23 (2000) 257.
107. Volpe, P. L. O., *Quim. Nova*, 20 (1997) 528.
108. Nunes, L. M., Airoidi, C., *Langmuir*, 16 (2000) 1436.
109. Crescenzi, V., Airoidi, C., Dentini, M., Pietrelli, L., Rizzo, R., *Makromol. Chem.*, 182 (1981) 219.
110. Fonseca, M. G., Simoni, J. A., Airoidi, C., *Thermochim. Acta*, 17 (2000) 369.
111. Pavan, F. A., Lima, I. S., Benvenuto, E. V., Gushikem, Y., Airoidi, C., *J. Colloid Interface Sci.*, 275 (2004) 386.
112. Lazarin, A. M., Landers, R., Kholin, Y. V., Gushikem, Y., *J. Colloid Interface Sci.*, 254 (2002) 31.
113. Lazarin, A. M., Airoidi, C., *Anal. Chim. Acta*, 523 (2004), 89.
114. Kurokawa, Y., Ohta, H., Okubo, M., Takahashi, M., *Carbohydr. Polym.*, 23 (1994) 1.
115. Pearson, F. G., Marchessault, R. H., Liang, C. Y., *J. Polym. Sci.*, 43 (1960) 101.
116. Angell, C. L., *Trans. Faraday Soc.*, 52 (1956) 1178.
117. Domszy, J. G., Roberts, A. F., *Makromol. Chem.*, 186 (1985) 1671.
118. Kweon, H. Y., Um, I. C., Park, Y. H., *Polymer*, 42 (2001) 6651.
119. Baxter, A., Dillon, M., Taylor, K. D. A., Roberts, G. A. F., *Int. J. Biol. Macromol.* 14 (1992) 166.
120. Holme, H. K., Foros, H., Pettersen, H., Dornish, M., Smidsrød, O., *Carbohydr. Polym.*, 46 (2001) 287.
121. Ferreira, M. C., Marvão, M. R., Duarte, M. L., Nunes, T., *Chitin World*. Bremerhaven: Wirtschachtsverlag, N. W., 1994, p.480.
122. Ferreira, M. C., Duarte, M. L., Marvão, M. R., *EUCMOS XXIV – book of abstracts*. Prague: ICT Press, (1998) 116.
123. Duarte, M. L., Marvão, M. R., Ferreira, C., Rocha, J., *Int. J. Biol. Macromol.*, 28 (2001) 359.
124. Kurokawa, Y., Ohta, H., Okubo, M., Takahashi, M., *Carbohydr. Polym.*, 23 (1994) 1.

125. Focher, B., Beltrame, P. L., Naggi, A., Torri, G., *Carbohydr. Polym.*, 12 (1990) 405.
126. Segal, L., Creely, J. J., Martin, A. E., Conrad, C. H., *Text. Res. J.*, 29 (1959) 786.
127. Noishiki, Y., Nishiyama, Y., Wada, M., Okada, S., Kuga, S., *Biomacromolecules*, 4 (2003) 944.
128. Struszczyk, H., *J. Appl. Polym. Sci.*, 33 (1987) 177.
129. Heux, L., Brugnerotto, J., Desbrières, J., Versali, M. F., Rinaudo, M., *Biomacromolecules* 1 (2000) 746.
130. Skjåk-Braek, G., Anthonsen, T., Sandford, P., *Chitin and Chitosan*, Ed. Elsevier Science Publishers Ltd, New York, (1989), p. 438.
131. Lima, I. S., Airoidi, C., *Thermochim. Acta*, 421 (2004) 133.
132. Delben, F., Muzzarelli, R. A. A., *Carbohydr. Polym.* 11 (1989) 221.
133. Singh, S. K., Nilsson, S., *J. Colloid Interface Sci.*, 213 (1999) 133.
134. Wan, Y., Han, B., Yan, H., *Langmuir*, 13 (1997) 3119.
135. Lin, Y. Teng, H., *Micropor. Mesopor. Mater.*, 54 (2002) 167.
136. Antonov, L., Gergov, G., Petrov, V., Kubista, M., Nygren, J., *Talanta*, 49 (1999) 99.
137. Jockush, S., Turro, N. J., Tomalia, D. A., *Macromolecules*, 28 (1995) 7416.
138. Costa, C. M. M., Pesco, C., *Quim. Nova*, 16 (1993) 18.
139. Lazarin, A. M., Gushikem, Y., Castro, S. C., *J. Mater. Chem.*, 10 (2000) 2526.
140. Landoll, L. M., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 20 (1982) 443.
141. Monteiro Jr., O. A. C., Airoidi, C., *J. Colloid Interface Sci.*, 212 (1999) 212.
142. Lazarin, A. M., Borgo, C. A., Gushikem, Y., *J. Membr. Sci.*, 221 (2003) 175.

Apêndice I

Dados sobre a preparação de materiais

Preparação do compósito acetato de celulose/óxido de alumínio

As fibras de acetato de celulose foram preparadas a partir de um xarope com o qual reage o precursor metálico. Este xarope é uma solução 10 % (m/v) acetato de celulose em ácido acético e acetona.

A proporção dos componentes no xarope foram: 10,0 g de acetato de celulose; 37,0 g de acetona e 53,0 de ácido acético.

Ao se adicionar acetato de celulose na solução de acetona/ácido acético não há dissolução instantânea. É preciso aproximadamente 12 h de agitação para que se obtenha um xarope branco homogêneo.

Pesou-se 40,0 g do xarope e colocou-se num erlenmeyer com tampa. Em outro recipiente, dissolveu-se 7,0 g do precursor metálico isopropóxido de alumínio (Aldrich) em aproximadamente 5 cm³ de ácido trifluoro-acético (Nuclear).

Após a dissolução do precursor, adicionou-se a solução resultante ao erlenmeyer contendo o xarope. Deixou-se a mistura com agitação até homogeneização;

Em seguida, adicionou-se à mistura lentamente à água sob forte agitação, promovendo-se a precipitação do acetato de celulose. As fibras foram filtradas, lavadas com água e etanol e finalmente seca em linha de vácuo durante 5 h. Obteve-se uma substância de cor branca na forma de pequenos flocos.

**Procedimento Padrão para a Confecção da Membrana de Diálise a partir da
Tripa Suína ou Bovina**

1. Cortar a pele bovina ou suína no tamanho desejado;
2. Colocar as peles cortadas em água destilada fervida;
3. Lavar por 5 (cinco) vezes com NaOH $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$;
4. Lavar com água destilada e ferver por 2 (duas) vezes ou até a total retirada do material gorduroso;
5. Lavar com CH_3COOH $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$;
6. Fechar os poros, fervendo com CH_3COOH a 10% por 10 minutos;
7. Conservar em água destilada e $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

Apêndice II

Dados Cristalográficos

Ficha Cristalográfica da Celulose

03-0226		Wavelength= 1.54056			
(C ₆ H ₁₀ O ₅) _x	2 θ	Int	h	k	l
Cellulose	11.711	80	1	0	1
	17.137	60	0	2	0
	17.238	90	1	0	2
	20.004	80	0	2	1
	20.639	100	0	0	2
Rad.: CuK α 1; 1.5406 Filter: d-sp:	20.736	80	1	0	1
Cut off: Int.: Estimation I/cor.:	22.262	20	0	1	2
Ref: Barry et al., J. Am. Chem. Soc., 58, 333 (1936)	23.516	20	2	0	2
	26.188	60	0	3	0
	26.749	20	2	0	0
	27.593	20	0	3	1
Sys.: Monoclinic S.G.:	28.126	70	2	1	0
a: 7.87 b: 10.31 c: 10.13 A: 0.7633 C: 0.9825	29.454	20	2	2	2
α : β : 122.0 γ : Z: mp:	30.916	40	0	0	3
Ref: Barry, Peterson, King, J. Am. Chem. Soc., 58, 333 (1936)	31.474	5	1	3	2
	32.778	20	0	1	3
	33.407	60	1	3	1
	35.164	20	2	3	2
	36.190	20	0	4	1
Dx: Dm: SS/FOM: F ₂₄ = 2 (0.117, 96)	36.649	60	3	1	3
	36.962	20	3	1	1
CAS #: 9004-34-6. Form III. C.D. Cell: a=8.948, b=10.310,	40.226	20	1	0	3
c=7.870, β =106.24, a/b=0.8679, c/b=0.7633, S.G.=, Mwt:	40.796	20	0	4	2
0.00. Volume[CD]: 697.05.	43.915	20	0	5	0



Ficha Cristalográfica da Quitina

35-1974					Wavelength= 1.54056									
(C ₈ H ₁₃ NO ₅) _x					2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
α-Chitin					9.302	80	0	2	0	73.327	30	0	0	8
					9.711	20	0	1	1					
					17.170	80	0	0	2					
					18.015	80	0	1	2					
					19.279	100	1	1	0					
Rad.:	λ:	Filter:	d-sp:		20.884	10	1	2	0					
Cut off:	Int.:	I/cor.:		20.884	10	1	0	1						
Ref: Paralikar, K., Balasubramanya, R., J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 22, 543 (1984)					22.490	20	0	3	2					
					23.707	80	1	3	0					
					25.879	100	0	0	3					
					26.831	10	1	4	0					
Sys.: Orthorhombic S.G.:					27.857	20	0	2	3					
a: 4.74	b: 18.86	c: 10.32	A: 0.2513	C: 0.5472	29.159	20	1	3	2					
α:	β:	γ:	Z:	mp:	32.655	20	1	1	3					
Ref: Ibid.					34.742	10	1	5	2					
					34.742	10	0	0	4					
					35.307	20	1	3	3					
					38.783	80	[0	6	3]					
					39.491	20	[1	7	1]					
Dx: Dm: SS/FOM: F ₂₃ = 1(0.104, 307)					40.990	10	[1	2	4]					
					42.401	10	1	3	4					
					43.915	30	0	0	5					
Electron diffraction. C.D. Cell: a=10.320, b=18.860, c=4.740, a/b=0.5472, c/b=0.2513, S.G.=. Mwt: 0.00. Volume[CD]: 922.57.					45.305	30	[0	6	4]					
					53.210	30	0	0	6					



Ficha Cristalográfica da Quitosana

39-1894						Wavelength= 1.54056					
(C ₆ H ₁₁ NO ₄) _x											
Chitosan											
2 θ	Int	h	k	l		2 θ	Int	h	k	l	
13.612	10	1	0	1		34.195	50	3	0	1	
13.612	10	0	2	1		34.195	50	0	6	1	
15.185	100	1	2	0		35.307	20	2	4	2	
16.971	10b	0	0	2		35.743	20	2	2	3	
17.688	10	1	2	1		35.743	20	1	4	3	
20.305	100	1	0	2		36.342	50	1	0	4	
20.305	100	0	2	2		36.342	50	0	2	4	
21.290	100	2	0	0		37.933	10	1	2	4	
21.290	100	0	4	0		37.933	10	0	3	4	
23.022	50	1	2	2							
23.901	100	2	2	0							
23.901	100	1	4	0							
25.576	50	2	2	1							
25.576	50	1	4	1							
26.188	10b	0	1	3							
27.946	20	2	0	2							
27.946	20	0	4	2							
28.126	50	1	0	3							
28.126	50	0	2	3							
29.960	70	1	2	3							
31.936	20	2	4	1							
33.928	50	1	5	2							
33.928	50	3	2	0							
Rad.: CuK α λ : 1.5418 Filter: Ni Beta d-sp: Diff.											
Cut off: Int.: Estimation l/cor.:											
Ref: Ogawa, K et al., Macromolecules, 17, 973 (1984)											
Sys.: Orthorhombic S.G.:											
a: 8.24 b: 16.48 c: 10.39 A: 0.5000 C: 0.6305											
α : β : γ : Z: 8 mp:											
Ref: Ibid.											
Dx: 1.520 Dm: 1.440 SS/FOM: F ₂₀ = 2 (0.178, 66)											
C.D. Cell: a=10.390, b=16.480, c=8.240, a/b=0.6305, c/b=0.5000, S.G. = Mwt: 0.00. Volume[CD]: 1410.91.											



Apêndice III

Isotermas de tempo para o método em batelada

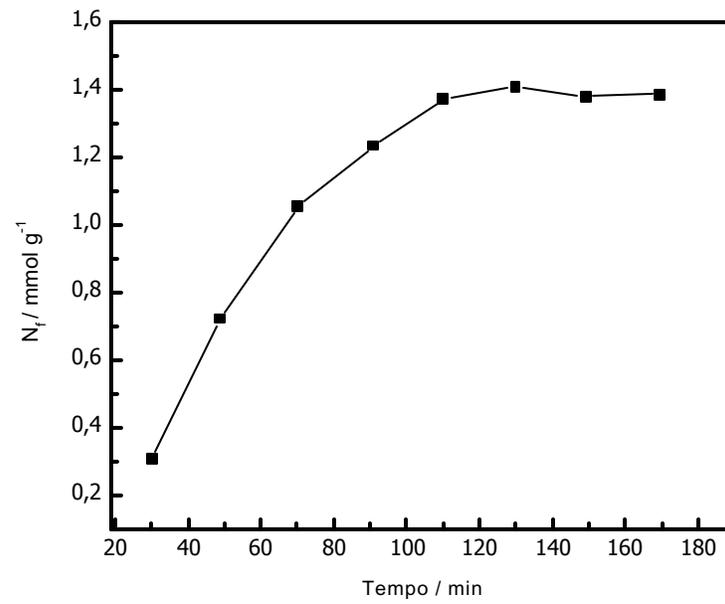


Figura III.1 – Isotherma tempo para o híbrido acetato de celulose/quitosana β com $0,0504 \text{ mol dm}^{-3}$ de nitrato de cobre.

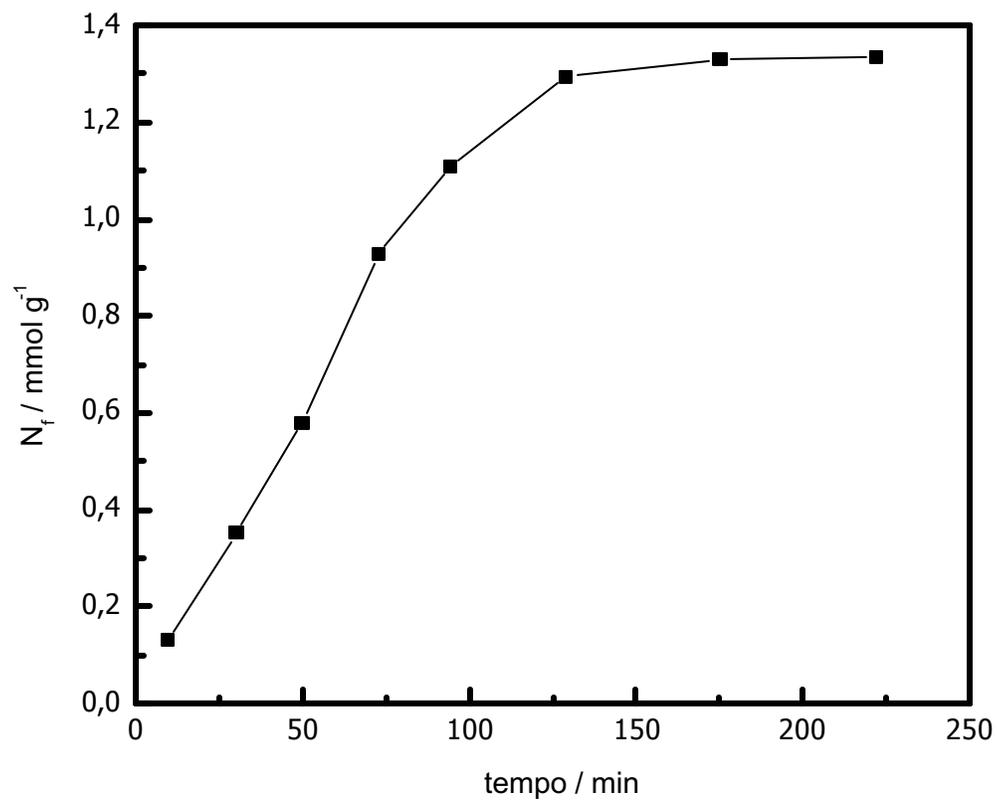


Figura III.2 – Isoterma tempo da quitosana α (GD = 80%) com $5,5401 \text{ mmol dm}^{-3}$ de azul de metileno.

Apêndice IV

Isoterma de Concentração para a Adsorção de Azul de Metileno
sobre Quitosana α

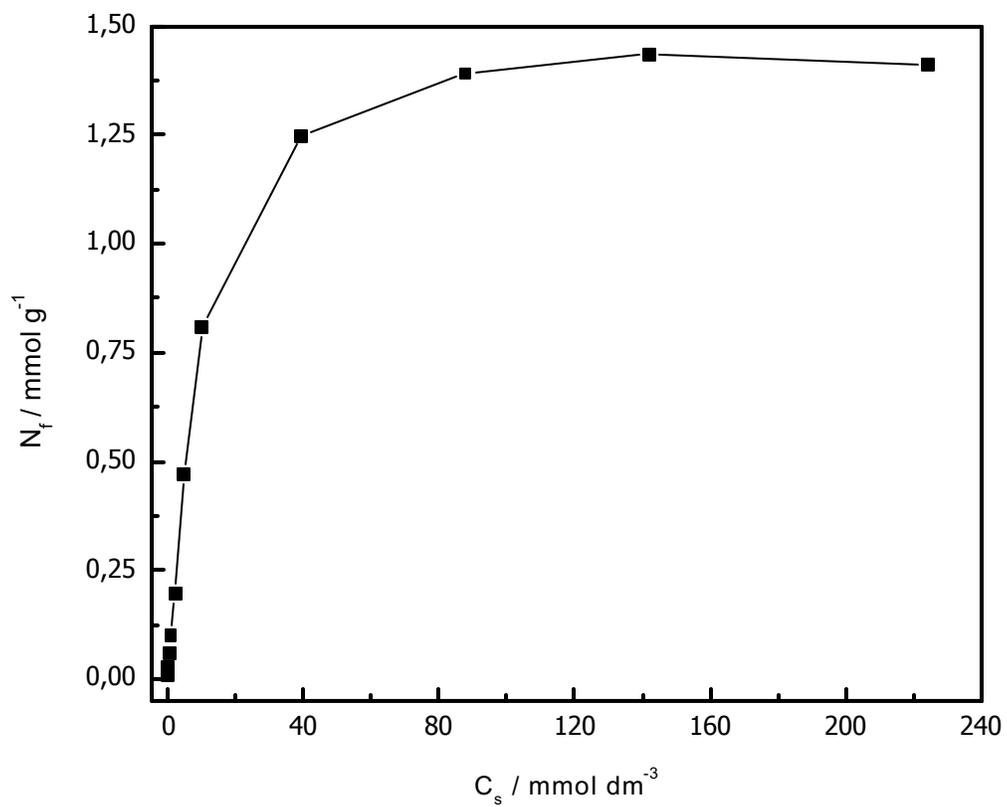


Figura IV – Adsorção de azul de metileno $5,5401 \text{ mmol dm}^{-3}$ sobre $0,050 \text{ g}$ de quitosana α à temperatura de $298 \pm 1\text{K}$.

Apêndice V

Dados Calorimétricos

View Results Report

12 September 2001 18:00:59

Pin[1] = "C:\Program versão 4.1\TM\Digitam\results\Claudio\ILAURO-
2TitchitosabetaCu0,05M30microVi2mL.xpt",RAW,NA,NI,F,E

Pin[2] = ""

Pin[3] = ""

Pin[4] = ""

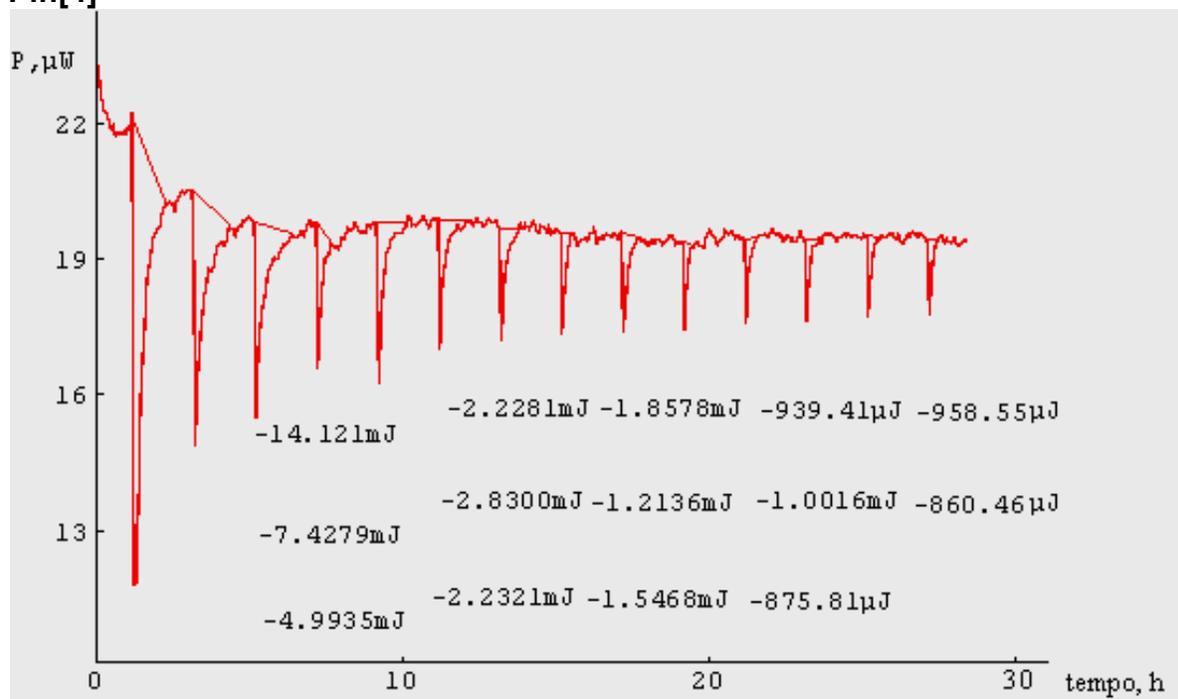


Figura V – Integração da curva potência-tempo resultante da interação da quitosana β com nitrato de cobre(II) em água.

Tabela V.1 – Dados calorimétricos em mJ da interação de nitrato de cobre (II) 0,1453 mol dm⁻³, por adição de 10 μL em água e membrana de quitosana β em suspensão, sendo representados os efeitos térmicos integrais da titulação, $\Sigma_{tit}Q$, da diluição, $\Sigma_{dil}Q$ e resultante, Σ_rQ .

$-\Sigma_{dil}Q$	$-\Sigma_{tit}Q$	$-\Sigma_rQ$
6,973	10,405	3,432
12,757	24,226	11,469
17,461	36,551	19,089
20,821	46,421	25,599
24,100	55,960	31,860
27,203	65,865	38,661
30,253	74,352	44,099
33,032	81,489	48,457
35,538	88,675	53,137
37,887	95,057	57,169

Tabela V.2 – Dados calorimétricos em mJ da interação de nitrato de cobre (II) 0,1453 mol dm⁻³, por adição de 10 μL em água e esfera de quitosana α em suspensão, sendo representados os efeitos térmicos integrais da titulação, $\Sigma_{tit}Q$, da diluição, $\Sigma_{dil}Q$ e resultante, Σ_rQ .

$-\Sigma_{dil}Q$	$-\Sigma_{tit}Q$	$-\Sigma_rQ$
6,973	0,468	6,504
12,757	0,860	11,896
17,461	1,231	16,229
20,821	1,593	19,227
24,100	1,901	22,199
27,203	2,207	24,996
30,253	2,495	27,758
33,032	2,780	30,251
35,538	3,025	32,512
37,887	3,258	34,628
40,080	3,484	36,595
42,014	3,687	38,326

Tabela V.3 – Dados calorimétricos em mJ da interação de nitrato de cobre (II) 0,1453 mol dm⁻³, por adição de 10 μL em água e esfera de quitosana β em suspensão, sendo representados os efeitos térmicos integrais da titulação, $\Sigma_{tit}Q$, da diluição, $\Sigma_{dil}Q$ e resultante, Σ_rQ .

$-\Sigma_{dil}Q$	$-\Sigma_{tit}Q$	$-\Sigma_rQ$
6,973	0,60868	6,36432
12,757	1,21423	11,54277
17,4613	1,73131	15,72999
20,8217	2,24786	18,57384
24,1001	2,71829	21,38181
27,2034	3,12151	24,08189
30,2538	3,49323	26,76057
33,0321	3,85356	29,17854
35,5383	4,20633	31,33197
37,8878	4,5519	33,3359
40,080	4,87038	35,20962
42,0144	5,12315	36,8913