

### UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS



INSTITUTO DE QUÍMICA



## LABORATÓRIO DE TERMOQUÍMICA DE MATERAIS

## **TESE DE DOUTORADO**

TÍTULO: O USO DO POLISSACARÍDEO NATURAL QUITOSANA QUIMICAMENTE MODIFICADO NA REMOÇÃO DE CÁTIONS E TERMOQUÍMICA DE INTERAÇÃO NA INTERFACE SÓLIDO/LÍQUIDO

> Aluna: Kaline Soares de Sousa Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoldi

Campinas Outubro/2009

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

Sof	Sousa, Kaline Soares de. 1u O uso do polissacarídeo natural quitosana quimicamente modificado na remoção de cátions e termoquímica de interação na interface sólido/líquido / Kaline Soares de Sousa Campinas, SP: [s.n], 2009.
	Orientador: Claudio Airoldi.
	Tese – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.
	1. Quitosana. 2. Sorção. 3. Cátions. 4. Calorimetria.

I. Airoldi, Claudio. II. Universidade de Campinas.

**Título em inglês:** The use of natural polysaccharide chitosan chemically modified for cation removal and thermochemistry of interactions at the solid/liquid interface

Palavras-chaves em inglés: Chitosan, Sorption, Cations, Calorimetry

Instituto de Química. III. Título.

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Doutor em Ciências

**Banca examinadora:** Claudio Airoldi (orientador), Sirlane Aparecida Abreu Santana (DQ-UFMA), Sérgio Paulo Campana Filho (IQ-USP-São Carlos), Pedro Luiz Onófrio Volpe (IQ-UNICAMP), Isabel Cristina Sales Fontes Jardim (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 23/10/2009

## DEDICATÓRIA

Dedico esta tese aos meus pais Francisca e Antonio.

### **AGRADECIMENTOS**

- A Deus;
- À minha mãe Francisca, meu pai Antonio, aos meus irmãos e sobrinhos;
- Ao meu namorado, amigo e companheiro, Hércules, pela paciência, incentivo e amor;
- Ao Professor Doutor Claudio Airoldi;
- À professora Gardênnia e à Luiza e todos os amigos do LCCQS;
- À Josivânia Marisa Dantas, pelos momentos de amizade, descontração e incentivo;
- À Margarete, pelas contribuições e pela amizade;
- À Elaine C. N. L. de Lima, pelas contribuições, carinho, orações e todas as horas boas e difíceis sempre ao meu lado;
- Aos meus colegas de trabalho: Júlio, Fernando, Edson, Andréa, Maurício, Alane, Ricardo, Vaeudo, Ramon, Syed, Adnan, Thaís, Adriana, Sérgio e especialmente a Lucas pelo auxílio na apresentação.
- Aos meus amigos Hérica, Eduardo e Mariana (cats), por terem me recebido de braços abertos em Campinas, obrigada pela amizade e almoços (Hérica), momentos de autismo (Du) e baladas (Mari).
- Aos amigos: Kristerson, Cleverton, Luiz Pereira, Kátia, Zeique, Nicola, Glauciene, Olivaine, Denise, Lucy, Nádia, Adriano, Jonathan, Sílvio, em especial à Zeine (Paraguai) pela amizade e ciladas de viagens.
- Aos amigos: Jesús e Ricardo (espanõlitos do coração).
- Aos amigos de João Pessoa: Katyane, Michele Amaral, Michelle Salles, Marcos, Diana, Dilma, Daíze, Élida, Tamara, Danuza, Rita, Alessandra, Albinha e Ana Paula.
- Ao Prof. Dr. José de Alencar Simoni (Cajá), pela ajuda na calorimetria;
- Aos profissionais: Anderson e Fábio, pelas medidas de RMN <sup>13</sup>C;
- Às profissionais: Helena e Raquel, pelas medidas ICP-AES;
- Ao pessoal da CPG, especialmente à Bel;
- Aos demais funcionários e funcionárias que colaboraram direta e indiretamente para a concretização deste trabalho;
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa concedida.

## **CURRÍCULO RESUMIDO DO AUTOR**

### Formação

 $\Rightarrow$  Doutoranda em Química. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). ANO DE INÍCIO: 2005.

⇒ Mestre em Química. Universidade Federal da Paraíba (UFPB). ANO DE CONCLUSÃO: 2005.

 $\Rightarrow$  Químico Industrial. Universidade Federal da Paraíba (UFPB). ANO DE CONCLUSÃO: 2003.

⇒ Bolsista de Iniciação Científica do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica PIBIC / UFPB / CNPq. ANO DE CONCLUSÃO: 2002.

## **Artigos Publicados**

- 1. K. S. Sousa, E. C. Silva Filho, C. Airoldi, *Ethylenesulfide as a useful agent for incorporation into the biopolymer chitosan in a solvent-free reaction for use in cation removal*, Carbohydrate Research 344 (2009) 1716–1723.
- 2. E. C.N. Lopes, **K.S. Sousa**, C. Airoldi, *Chitosan–cyanuric chloride intermediary* as a source to incorporate molecules-Thermodynamic data of copper/biopolymer interactions, Thermochimica Acta 483 (2009) 21–28.
- M. O. Machado, E. C.N. Lopes, K. S. Sousa, C. Airoldi, The effectiveness of the protected amino group on crosslinked chitosans for copper removal and the thermodynamics of interaction at the solid/liquid interface, Carbohydrate Polymers 77 (2009) 760–766.
- K. S. Sousa, V. L. S. Augusto Filha, V. H. A. Pinto, M. G. Fonseca, J. G. P. Espínola, L. N. H. Arakaki, Quimissorção de cátions divalentes em sílica gel modificada com ácido tioglicólico a influência do pH e força iônica, *Química. Nova* 30 (2007) 528-534.

- 5. D. L. Guerra, C. Airoldi, **K. S. Sousa**, *Adsorption and thermodynamic studies of Cu(II) and Zn(II) on organofunctionalized-kaolinite*, Applied Surface Science 254 (2008) 5157–5163.
- A. L.P. Silva, K. S. Sousa, A. F.S. Germano, V. V. Oliveira, J.G.P. Espinola, M. G. Fonseca, C. Airoldi, T. Arakaki, L.N.H. Arakaki, A new organofunctionalized silica containing thioglycolic acid incorporated for divalent cations removal-A thermodyamic cation/basic center interaction, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 332 (2009) 144–149.
- L. N.H. Arakaki, V. L. S. Augusto Filha, K. S. Sousa, F. P. Aguiar, M. G. Fonseca, J. G.P. Espínola, *Silica gel ethyleneimine and its adsorption capacity for divalent Pb, Cd, and Hg*, Thermochimica Acta 440 (2006) 176–180.
- 8. V.L.S. Augusto Filha, A. F. Wanderley, **K. S. Sousa**, J.G.P. Espínola, M.G. Fonseca, T. Arakaki, L.N.H. Arakaki, *Thermodynamic properties of divalent cations complexed by ethylenesulfide immobilized on silica gel*, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 279 (2006) 64–68.
- M. G. Fonseca, A.F. Wanderley, K. S. Sousa, L. N.H. Arakaki, J.G.P. Espínola, *Interaction of aliphatic diamines with vermiculite in aqueous solution*, Applied Clay Science 32 (2006) 94–98.
- L. N.H. Arakaki, M. G. Fonseca, E. C. Silva Filho, A.P. M. Alves, K. S. Sousa, A. L. P. Silva, *Extraction of Pb(II), Cd(II), and Hg(II) from aqueous solution by nitrogen and thiol functionality grafted to silica gel measured by calorimetry*, Thermochimica Acta 450 (2006) 12–15.

### Trabalhos apresentados em congressos científicos

- SOUSA, Kaline Soares de; SILVA FILHO, Edson Cavalcanti da; AIROLDI, Claudio. Synthesis of ethylenedissulfide-chitosan derivative under solvent-free route. In: 8<sup>th</sup> Conference on Solid State Chemistry, 2008, Bratislava, Eslováquia.
- 2. **SOUSA, Kaline Soares de**; AIROLDI, Claudio. Synthesis, adsorption and calorimetry of ftalic anhydride chitosan derivatives. In: Chemical Reactions at Surfaces Conference, **2009, Ventura, Estados Unidos**.
- SOUSA, Kaline Soares de; AIROLDI, Claudio. Termoquímica da Interação de cobre em quitosana quimicamente modificada com anidrido succínico e etilenodiamina. In: IV SIMPÓSIO IBEROAMERICANO DE QUITINA. 2007, Natal, Brasil.

- SOUSA, Kaline Soares de; MACHADO, M. Oliveira; AIROLDI, Claudio, Quitosanas reticuladas com epicloridrina e glutaraldeído: Caracterização e adsorção. In: IV SIMPÓSIO IBEROAMERICANO DE QUITINA. 2007, Natal, Brasil.
- SOUSA, Kaline Soares de; AIROLDI, Claudio. Adsorção de cobre em quitosana quimicamente modificada com anidrido succínico e etilenodiamina. In: 30A REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2007, Águas de Lindóia, Brasil.SOUSA,
- Kaline Soares de ; SILVA, A. L. P.; ; FONSECA, Maria Gardênnia da ; ARAKAKI, Luiza N H ; AIROLDI, Cláudio. Nitrogen, Oxygen, and Thiol Functionally grafted to Sílica gel and its Properties in Extracting Copper from Aqueous Solution. In: 13<sup>TH</sup> BRAZILIAN MEETING ON INORGANIC CHEMISTRY, 2006, Fortaleza, Brasil.
- 7. SOUSA, Kaline Soares de ; SILVA, A. L. P.; ; FONSECA, Maria Gardênnia da ; ARAKAKI, Luiza N H ; AIROLDI, Cláudio. Nitrogen and Thiol Functionally Grafted to Sílica gel and its Properties in Extracting heavy Cations from Aqueous Solution determined by Calorimetric Technique. In: 2<sup>ND</sup> INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CALORIMETRY AND CHEMICAL THERMODYNAMICS, 2006, São Pedro, Brasil.
- 8. **SOUSA, Kaline Soares de** ; SILVA FILHO, E. C. da; FONSECA, Maria Gardênnia da ; ARAKAKI, Luiza N H ; AIROLDI, Cláudio. Caracterização Térmica de Sílicas Modificadas com Propildietilenotriaminotrimetoxissilano e Ácido Tioglicólico. In: V CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA. **2006, Poços de Caldas, Brasil.**
- SOUSA, Kaline Soares de; SILVA FILHO, Edson Cavalcanti da; AIROLDI, Claudio. Obtenção de um derivado de quitosana com etilenossulfeto, na ausência de solvente, para adsorção de cátions em solução aquosa. In: 32A REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2009, Fortaleza, Brasil.
- 10. SOUSA, Kaline Soares de ; OLIVEIRA, Valdir Mendes S. de ; AUGUSTO FILHA, Vera L S; FONSECA, Maria Gardênnia da ; ARAKAKI, Luiza N H ; ESPÍNOLA, Jose Geraldo Paiva. Termoquímica da interação de cátions Cu(II) e Ni(II) em solução aquosa, na superfície de sílica contendo centros básicos de enxofre. In: 28A REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2005, Poços de Caldas, Brasil.

### Cursos

- Escuela de materiales nanoestructurados Caracterización mediante El empleo de luz sincrotrón. INIFTA / UNLP / CONICET, La Plata, Argentina, novembro, 2007.
- 2) Calorimetry Summer School. CNFETP, Lyon, França, julho, 2008.
- 3) Workshop International on nanomaterials and functional materials Unicamp, Campinas, agosto, **2009**.
- 4) Vibros II Curso de Espectroscopia vibracional Prof. Oswaldo Sala, USP, São Paulo, julho, **2009**.

#### Resumo

Título: O uso do polissacarídeo natural quitosana quimicamente modificado na remoção de cátions e termoquímica de interação na interface sólido/líquido.

Aluno: Kaline Soares de Sousa

Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoldi

Palavras chave: quitosana, sorção, cátions, calorimetria

A quitosana sofreu uma série de modificações químicas para se obter novos derivados, que contém centros básicos de nitrogênio, oxigênio e enxofre. Foram utilizados nas modificações os anidridos succínico, ftálico e malêico, com e sem a utilização de solvente, com reação posterior com etilenodiamina ou dietilenotriamina. Também foram utilizados nas modificações etilenossulfeto e acetilacetona, bem como a reticulação da quitosana com os agentes glutaraldeído, tripolifosfato de sódio e epicloridrina, na forma de pó ou esferas. Todos os materiais foram caracterizados através de análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de carbono 13, difração de raios x e termogravimetria. Estas matrizes foram utilizadas na sorção de cátions metálicos de solução aquosa e determinados os parâmetros termodinâmicos dessas interações.

A quitosana não modificada apresenta a seguinte ordem de sorção dos cátions metálicos em sua superfície:  $Cu^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+} > Pb^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+}$ . Esta seqüência reflete uma concordância com a série de Irving-Williams, que demonstra uma estabilidade de formação desses complexos metálicos. O cobre apresentou excelentes valores de sorção, sendo o maior valor encontrado para o material QMN, quitosana modificada com anidrido malêico e etilenodiamina, sendo de 2,36 ± 0,05 mmol g<sup>-1</sup>, refletindo a melhora na capacidade de sorção através dessa modificação química, já que o valor de sorção de cobre na quitosana não modificada foi de 1,39 ± 0,04 mmol g<sup>-1</sup>. A quitosana QES, modificada com etilenossulfeto, apresentou boas capacidades de sorver chumbo e cádmio de solução aquosa, sendo essas capacidades de 1,80 ± 0,01 e 1,95 ± 0,02 mmol g<sup>-1</sup>, respectivamente. Também foram obtidas esferas de quitosana, EQ e QTPP, que apresentaram uma capacidade de

sorção superior ao pó de quitosana não modificada, além disso, as esferas mostraram uma maior estabilidade e facilidade quanto à manipulação. Todos os dados de sorção ajustaram-se bem ao modelo de Langmuir.

Os valores de energia livre mostram a espontaneidade de todos os sistemas, os quais apresentaram valores negativos de entropia para alguns casos. A variação de entalpia resultante para a interação entre o cobre e a quitosana modificada QMN apresentou-se como o maior valor para este metal, sendo de -51,64±0,03 kJ mol<sup>-1</sup>, bem como a quitosana QES que apresentou os valores -52,37±0,01 e -63,52±0,02 kJ mol<sup>-1</sup> para as interações com chumbo e cádmio, respectivamente.

### ABSTRACT

**Title:** The use of natural polysaccharide chitosan chemically modified for cation removal and thermochemistry of interactions at the solid/liquid interface.

Author: Kaline Soares de Sousa

Advisor: Prof. Dr. Claudio Airoldi

Key words: Chitosan, Sorption, Cations, Calorimetry

Chitosan was submitted to a series of chemical modifications to obtain new derivatives that contains basic centers nitrogen, oxygen and sulfur. They were used in the modifications succinic, phthalic and maleic anhydrides, with and without solvent, with subsequent reaction with ethylenediamine or diethylenetriamine. Ethylene sulfide and acetylacetone were also used in the modifications, as well as the crosslinking of the chitosan with glutaraldehyde, sodium tripolyphosphate and epichlorohydrin, in the powder or beads form and these materials were characterized through elemental analysis, infrared spectroscopy, carbon 13 nuclear magnetic resonance, x-ray diffraction and thermogravimetry. These surfaces were used to metallic cation sorption from aqueous solution, and the thermodynamic parameters for these interactions were determined.

Unmodified chitosan presents the following sorption order for metallic cations on its surface:  $Cu^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+} > Pb^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+}$ . This sequence is in agreement with the Irving-Williams series, which demonstrates a stability of formation of those metallic compounds. The copper presented excellent values of sorption, being the largest value found for the QMN material, chitosan modified with maleic anhydride and ethylenediamine, being of 2,36 ± 0,05 mmol g<sup>-1</sup>, reflecting the improvement in the sorption capacity through chitosan chemical modification, since the copper sorption capacity for non modified chitosan was found to be 1,39 ± 0,04 mmol g<sup>-1</sup>. The chitosan QES, modified with ethylene sulfide, presented good capacity to sorbs lead and cadmium from aqueous solution, being that capacity of 1,80±0,01 and 1,95 ± 0,02 mmol g<sup>-1</sup>, respectively. Chitosan beads presented a larger sorption capacity to the unmodified chitosan powder and the beads showed a larger stability and easiness as for the manipulation. All the sorption data were well adjusted to the Langmuir model.

The values of free energy show the spontaneity of all systems, which presented negative values for entropy in some cases. The variation of resulting enthalpy for the interaction between copper and the modified chitosan QMN gave the highest value for this metal,  $-51,64\pm0,03$  kJ mol<sup>-1</sup>, as well as the chitosan QES that presented the values  $-52,37\pm0,01$  and  $-63,52\pm0,02$  kJ mol<sup>-1</sup> for lead and copper interactions, respectively.

# **SUMÁRIO**

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xxi
LISTA DE TABELAS	xxiii
LISTA DE FIGURAS	xxv
APÊNDICE	xxxii

1.0 INTRODUÇÃO1
1.1 Breve histórico da quitina e quitosana2
1.2 Fontes4
1.3 Extração de quitina e quitosana5
1.4 Os biopolímeros quitina e quitosana6
1.5 Interação com metais10
1.6 Modificação química da superfície da quitosana12
1.7 Modelos de sorção e Isotermas17
1.8 Sorção e calorimetria21
1.9. Calorimetria23
1.10 Direção das Pesquisas26
1.11 Aplicações28

IETIVOS	31
	<u> </u>
BJ	BJETIVOS

3.1 Reagentes e solventes
3.2 Modificações da quitosana32
3.2.1 Modificações com anidridos
3.2.2 Obtenção de esferas35
3.2.3 Modificação com etilenossulfeto
3.2.4 Modificação com acetilacetona36
3.2.5 Modificação com agentes reticulantes
3.2.5.1 Glutaraldeído
3.2.5.2 Epicloridrina
3.2.5.3 Tripolifosfato de sódio
3.3 Caracterização dos materiais40
3.4 Ensaios de sorção41
3.4.1 Estudo de pH41
3.4.2 Cinética de sorção42
3.4.3 Isotermas de concentração43
3.5 Titulações calorimétricas44

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO	.47
4.1 Análise elementar	.47
4.2 Espectroscopia na região do infravermelho	.48
4.3 Ressonância magnética nuclear no estado sólido	.55
4.4 Termogravimetria	.60
4.5 Difração de raios X	.68
4.6. Sorção de cátions metálicos	.73

4.6.1 Determinação do pH	73
4.6.2 Cinética de sorção	74
4.6.3 Isotermas de concentração	75
4.7 Calorimetria	81
5.0 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	88
6.0 REFERÊNCIAS	91
APÊNDICE A. Dados de sorção	101
APÊNDICE B. Dados calorimétricos	107

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- GD = Grau médio de desacetilação
- A<sub>1655 =</sub> Absorbância em 1655 cm<sup>-1</sup>
- A<sub>3400 =</sub> Absorbância em 3400 cm<sup>-1</sup>
- 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 <sup>13</sup>C = Ressonância magnética nuclear de carbono 13
- MAS = Rotação do ângulo mágico (magic angle spinning)
- CP = Polarização cruzada (cross polarization)

FTIR = Espectroscopia na região infravermelho com transformada de Fourier (Fourier transform infrared spectroscopy)

- ICP-AES = Espectroscopia de emissão atômica de plasma induzido
- N<sub>i</sub> = Número de mols adicionados
- N<sub>S</sub> = Número de mols na solução sobrenadante
- N<sup>S</sup> = Quantidade máxima de mols de cátions adsorvidos por grama de matriz
- C<sub>S</sub> = Concentração de cátions remanescentes
- N<sub>f</sub> = Número de mols de cátion fixados ao biopolímero
- b = Parâmetro associado com o equilíbrio termodinâmico das reações
- $\Sigma Q_t$  = Somatório dos efeitos térmicos de titulação
- $\Sigma Q_d$  = Somatório dos efeitos térmicos de diluição
- $\Sigma Q_r =$  = Somatório do efeito térmico resultante
- $\Delta_{int}H = Variação de entalpia de interação$
- $\Delta H = Variação de entalpia$
- $\Delta G$  = Variação de energia livre de Gibbs
- $\Delta S = Variação de entropia$
- K = Constante de equilíbrio
- X = Fração molar

- T = Temperatura em Kelvin
- R = Constante dos gases ideais
- HSAB = Teoria de bases e ácidos duros e moles
- Q = Quitosana não modificada
- QS = Quitosana modificada com anidrido succínico
- QAS = Quitosana modificada com anidrido succínico sem utilizar solvente
- QSN = Quitosana modificada com anidrido succínico e etilenodiamina
- QSDT = Quitosana modificada com anidrido succínico e dietilenotriamina
- QF = Quitosana modificada com anidrido ftálico
- QAF = Quitosana modificada com anidrido ftálico sem utilizar solvente
- QFN = Quitosana modificada com anidrido ftálico e etilenodiamina
- QFDT = Quitosana modificada com anidrido ftálico e dietilenotriamina
- QM = Quitosana modificada com anidrido malêico
- QAM = Quitosana modificada com anidrido malêico sem utilizar solvente
- QMN = Quitosana modificada com anidrido malêico e etilenodiamina
- QMDT = Quitosana modificada com anidrido malêico e dietilenotriamina
- EQ = Esferas de quitosana reticuladas com hidróxido de sódio
- QTPP = Esferas de quitosana reticuladas com tripolifosfato de sódio
- QGD = Quitosana modificada com glutaraldeído
- QEP = Quitosana modificada com epicloridrina
- QES = Quitosana modificada com etilenossulfeto
- Qacac = Quitosana modificada com acetilacetona
- Qacen = Quitosana modificada com acetilacetona e etilenodiamina

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Algumas fontes de quitina e quitosana5
<b>Tabela 2</b> . Origem dos tipos de quitina natural7
<b>Tabela 3</b> . Características das classes das isotermas de sorção segundo Giles20
<b>Tabela 4</b> . Direção das pesquisas sobre quitina e quitosana desde 181127
Tabela 5. Principais propriedades da quitosana em relação ao seu uso para aplicações
biomédicas29
Tabela 6. Algumas aplicações dos biopolímeros quitina e quitosana e dos seus
derivados
Tabela 7. Percentuais de carbono (C) e nitrogênio (N), quantidades molares desses
elementos e as respectivas razões (C/N) entre essas quantidades para a quitosana e
seus derivados48

Tabela	12.	Valores	termodinâmic	os para	a a	interação	dos	cátions	com	OS	derivados	de
quitosa	na a	298,15	± 0,20 K									.86

## **LISTA DE FIGURAS**

Figura 1. Esquema simplificado da extração da quitina e quitosana5
Figura 2. Representação da quitina (NHCOCH <sub>3</sub> > NH <sub>2</sub> ) e quitosana (NH <sub>2</sub> > NHCOCH <sub>3</sub> )
Figura 3. Esquema de reação da desacetilação da quitina9
Figura 4. Reação de protonação da quitosana10
Figura 5. Esquema da formação de complexos entre o biopolímero quitosana e o íon de cobre12
Figura 6. Tipos de reações possíveis na quitina e quitosana, sendo R um radical orgânico ou inorgânico
Figura 7. Esquema de reticulação da quitosana com glutaraldeído16
Figura 8. Sistema de Classificação de Isotermas de sorção proposto por Charles H. Giles, David Smith e Alan Huitson

Figura 12. Esferas de quitosana úmida (a) e seca (b)......35

Figura 16. Esquema de reação para a reticulação utilizando tripolifosfato de sódio.....39

Figura 17. Resumo das reações de modificação da quitosana não modificada (Q).....40

Figura 18. Agitador mecânico utilizado nos experimentos de sorção......42

Figura 20. Calorímetro LKB 2277 utilizado para as titulações calorimétricas......44

**Figura 23**. Espectros na região do infravermelho da quitosana não modificada Q e das formas quimicamente modificadas, QM, QAM, QMN e QMDT.......51

**Figura 32**. Espectro de ressonância magnética nuclear de <sup>13</sup>C de Q e QES......59

Figura 33. Espectro de ressonância magnética nuclear de <sup>13</sup> C de Q, QGD, QTPP e
QEP60
Figura 34. Curvas termogravimétricas e derivadas de Q, QS, QAS, QSN e QSDT61
Figura 35. Curvas termogravimétricas e derivadas de Q, QF, QAF, QFN e QFDT62
Figura 36. Curvas termogravimétricas e derivadas de Q, QM e QMN63
Figura 37. Curvas termogravimétricas e derivadas de Q, Qacac e Qacen64
Figura 38. Curvas termogravimétricas e derivadas de Q e QES64
<b>Figura 39</b> Curvas termogravimétricas e derivadas de O. OGD e OEP 65
Figura 40. Curvas termogravimetricas e derivadas de EQ, EQAS, EQAF e EQAM66

Figura 41. Curvas termogravimétricas e derivadas de EQ e QTPP......66

**Figura 42**. Difratogramas de raios x de Q, QS, QAS, QSN e QSDT......68

Figura 43. Difratogramas de raios x de Q, QF, QAF, QFN e QFDT......69

Figura 44. Difratogramas de raios x de Q, QM, QAM, QMN e QMDT69
Figura 45. Difratogramas de raios x de EQ, EQAS, EQAF e EQAM70
Figura 46. Difratogramas de raios x de Q e QES71
Figura 47. Difratogramas de raios x de Q, Qacac e Qacen72
Figura 48. Difratogramas de raios x de EQ, QTPP, QEP e QGD73
Figura 49. Capacidade máxima de sorção de cobre com Q(■), QS(●) e QSN(▲) em diferentes valores de pH
Figura 50. Isoterma de tempo da sorção de Cu <sup>2+</sup> em quitosana (Q) a 298 ± 1 K75
Figura 51. Isotermas de sorção de Pb <sup>2+</sup> (∎)e Cd <sup>2+</sup> (▲) em Q e Pb <sup>2+</sup> (●) e Cd <sup>2+</sup> (▼) em
QES a 298 ± 1 K76
Figura 52. Isotermas de sorção de Cu <sup>2+</sup> com Q(■), QFDT(●), QFN(▲), QSDT(▼),
QSN(●), QMDT(◀) e QMN(►) a 298 ± 1 K76
Figura 53. Isotermas de sorção de Cu <sup>2+</sup> com Q(■), Qacac(●) e Qacen(▲) a 298 ± 1
К77

**Figura 54**. Isotermas de sorção de  $Cu^{2+}$  com Q e linearização a 298 ± 1 K......77

Figura 5	5. Titulação	calorimétrica	de 0,0206 g	g de Qacen	com solı	ução 0,101	7 mol o	dm⁻³
de Cu <sup>2+</sup>	à 298,15 ± 0	,20 K						82

Figura 56. Efeito térmico resultante das isotermas de sorção de Cu <sup>2+</sup> em Qacen a	
298,15 ± 0,20 K, mostrando $Q_t(\bullet)$ , $Q_d(\bullet) \in Q_r(\blacktriangle)$	83

Figura	57.	Isoterma	de	sorção	de	Cu <sup>2+</sup>	em	Qacen	sua	forma	linearizada	а	298,	15	±
0,20														8	4

# APÊNDICE

### APÊNDICE A. Dados de sorção

Figura A1. Isotermas de sorção de Cu <sup>2+</sup>	em Q( $\blacksquare$ ), QGD( $\bullet$ ), QEP( $\blacktriangle$ ) e QTPP( $\triangledown$ ) a 298
± 1 K	

Figura A2. Isotermas de sorção	o de Cu <sup>2+</sup> (∎),	Ni <sup>2+</sup> (●), C	co <sup>2+</sup> (▲) e Zn <sup>2+</sup>	( <b>▼</b> ) em C	)ES a 298
± 1 K					103

Figura	<b>A3</b> .	Isotermas	de	sorção	de	Ni <sup>2+</sup>	com	Q(∎),	QFDT(ullet),	$QFN(\blacktriangle),$	$QSDT(\mathbf{V}),$
QSN(•)	, QM	IDT(◀) e C	2MN	(►) a 29	98 ±	: 1 K.					104

**Figura A4**. Isotermas de sorção de  $Co^{2+}$  com Q(**a**), QFDT(**•**), QFN(**A**), QSDT(**V**), QSN(**•**), QMDT(**4**) e QMN(**>**) a 298 ± 1 K.....104

**Figura A5**. Isotermas de sorção de  $Zn^{2+}$  com Q(**a**), QFDT(**•**), QFN(**A**), QSDT(**V**), QSN(**•**), QMDT(**4**) e QMN(**>**) a 298 ± 1 K.....105

**Figura A7**. Isotermas de sorção de  $Cu^{2+}$  com Q( $\blacksquare$ ), QS( $\bullet$ ), QAS( $\blacktriangle$ ), QF( $\triangledown$ ), QAF( $\bullet$ ), QM ( $\blacktriangleleft$ ) e QAM( $\triangleright$ ) a 298 ± 1 K......106

#### **APÊNDICE B. Dados calorimétricos**

## 1.0 INTRODUÇÃO

A contaminação do meio ambiente, em especial de águas e solos, por metais pesados é um assunto que desperta a preocupação e interesse de muitos pesquisadores. Isso se justifica pelos efeitos adversos que esses metais provocam no ambiente em que se encontram, pois além de não serem degradáveis, mostram uma alta toxicidade para os organismos vivos, mesmo em baixas concentrações. Essa preocupação tem conduzido à busca de novos materiais que sejam renováveis e tenham aplicações para pré-concentrar metais pesados. Devido a essas razões, nos últimos anos muitas pesquisas foram realizadas envolvendo a recuperação de efluentes contaminados por íons metálicos e corantes, muitas vezes provenientes de indústrias têxteis, de couro ou curtumes, papéis, plásticos etc [1]. Neste sentido, têm sido utilizados materiais naturais ou sintéticos, cujas superfícies poliméricas, aparentemente inertes, podem sofrer reações simples ou complexas, causando modificações das propriedades físicas e químicas dos materiais resultantes, com a finalidade de torná-los úteis em aplicações tecnológicas. Dentre os materiais de características poliméricas destacam-se os orgânicos: celulose, poliéster, poliamina, uretana, dextrana, quitosana, agarose, entre outros e os inorgânicos: zeólitos, argilas, silicatos, hidroxiapatitas e uma variedade de óxidos inorgânicos [2,3].

As reações de modificação desses polímeros, também denominados suportes, têm a finalidade de promover uma ligação efetiva entre a superfície do polímero e o agente modificador, desde que esta não comprometa a estrutura polimérica, e a escolha do agente modificador vai depender da aplicação proposta para a superfície [4].

As novas superfícies obtidas destas reações de modificação podem ser utilizadas na pré-concentração de íons metálicos em solução, sendo que as superfícies poliméricas inorgânicas são usadas na remoção de metais de efluentes industriais [5]. No entanto, as superfícies modificadas de biopolímeros como suportes apresentam vantagens em relação às inorgânicas, e isso tem contribuído para chamar atenção aos biopolímeros ao invés dos polímeros sintéticos. Assim, observa-se um direcionamento de pesquisas aos polissacarídeos, uma vez que eles existem em abundância, são nãotóxicos, têm baixo custo e possuem facilidade no que diz respeito à modificação de suas superfícies [6].

Dentre os polissacarídeos mais utilizados nesses estudos, pode-se aqui destacar os naturais: quitina, quitosana e celulose. Da extração da quitina e após tratamento alcalino sob certas condições obtém-se a quitosana, que devido ao grupo amino disposto na cadeia polimérica pode sofrer uma série de reações, com conseqüente modificação covalente da superfície [7]. Por outro lado, o polissacarídeo celulose, muito mais abundante na natureza e menos reativo, desperta atenção, principalmente pelo baixo custo. Mesmo assim, possui capacidade de sofrer reações de modificação, através de grupos funcionais introduzidos na sua estrutura [4,8].

Além da sorção de íons metálicos [9], esses biopolímeros podem ter uma variedade de aplicações, principalmente quando modificados quimicamente, no estudo de sorção de corantes [10], liberação de drogas [11], imobilização de enzimas e proteínas [12,13], construção de sensores [14], entre muitas outras.

Um aspecto que dificulta o trabalho com polissacarídeos é a escassez de estudos que contemplem uma boa caracterização, no entanto, esses materiais despertam mais interesse quando quimicamente modificados. Este tipo de trabalho é mais complicado quando comparado às superfícies poliméricas inorgânicas, contudo, devem-se avaliar as vantagens dos polissacarídeos modificados em relação às superfícies inorgânicas.

#### 1.1 Breve histórico da quitina e quitosana

A quitina foi isolada pela primeira vez em 1811, quando Braconnot trabalhava com fungos, sendo que a análise química do material obtido identificou a substância obtida como uma mistura de quitina e poliglucano não nitrogenado. Odier isolou em 1823 uma substância insolúvel a partir das carapaças dos insetos em solução alcalina, que passou a chamar de quitina(do grego khitón = caixa de proteção), no entanto não detectou a presença de nitrogênio na sua estrutura, concluindo que a quitina estava melhor relacionada com os vegetais do que com o reino animal, ainda afirmou que a encontrou em carapaças de insetos e em vegetais [15]. Posteriormente, o mesmo autor observou a presença de quitina também nas carapaças desmineralizadas de caranguejos, por isso sugeriu que ela fosse o material básico na formação dos exoesqueletos dos artrópodes. O resultado da pesquisa de Children em 1834 mostrou a

presença de nitrogênio na estrutura da quitina. Odier e Children purificaram quitina e atribuíram-na uma fórmula empírica de aproximadamente C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>, admitindo a existência de duas unidades do monômero, fórmula essa que se aproxima mais da quitosana C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, que a da quitina C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>10</sub>N<sub>2</sub>. Eles trabalharam com múltiplas extrações utilizando soluções concentradas de hidróxido de potássio, o que fez Roberts [16] deduzir que estas investigações isolaram preferencialmente quitosana. Rouget, em 1859 reportou que tratando quitina com hidróxido de potássio concentrado obtivera um novo produto que chamou de "quitina modificada", que era solúvel em ácidos orgânicos. A quitosana foi descrita em 1894 por Hoppe-Seyler, quando a quitina foi submetida a um refluxo a 453 K em hidróxido de potássio concentrado, obtendo um produto bastante solúvel em ácido acético e ácido clorídrico. Além disso, o produto solubilizado precipitava por adição de álcalis e a este produto solubilizado se denominou quitosana, sendo assim obtida uma substância que possuía quantidade de nitrogênio igual à quitina original [16].

Devido às semelhanças estruturais, uma confusão se estabeleceu entre celulose, quitina e quitosana até o início do século XX, quando as pesquisas comprovaram que se tratavam de substâncias diferentes. Assim nas cinco primeiras décadas foram reportadas publicações referentes aos estudos de quitina e seus derivados. Os pesquisadores Heyn, Van Iterson e colaboradores mostraram em 1936 que existia similaridade entres os espectros de raios X de quitinas obtidas a partir de crustáceos, fungos e insetos. Posteriormente, Heller em 1959 obteve espectros no infravermelho idênticos para as quitinas que foram isoladas a partir de diversos fungos e insetos [16].

O efetivo estudo e aplicação da quitina só veio a se intensificar por volta de 1970, quando se começou a perceber seu grande potencial de aplicação e iniciou-se a produção em escala industrial no Japão. Atualmente, esses polissacarídeos são bastante utilizados devido à grande versatilidade e campos de aplicações que eles oferecem, sendo considerados os mais promissores. Além do Japão, os Estados Unidos também produzem esses biopolímeros em grande escala, sendo esses países os maiores produtores, consumidores e pesquisadores desses polissacarídeos e derivados, seguidos da China, Noruega, Islândia, Canadá, Itália, Brasil e outros [17].

O mercado mundial de quitina e quitosana relacionado aos segmentos de tratamento de água, cosméticos, alimentos, saúde, agroquímicos, biotecnologia, papel,
têxtil, fotografia etc, está distribuído em empresas localizadas nos EUA, no Canadá, no Japão, na Europa, na Ásia-Pacífico e no resto do mundo. As empresas que mais têm se destacado são Advanced Biopolymers AS (Noruega), Biothera Inc. (EUA), CarboMer Inc. (EUA), Dalian Xindie Chitin Co. Ltd. (China), Heppe GmbH (Alemanha), Kunpoong Bio Co. Ltd. (Coréia do Sul), Meron Biopolymers (Índia), Navamedic ASA (Noruega) e Primex Ehf (Islândia) [17].

#### 1.2 Fontes

A quitina é o componente orgânico mais abundante na estrutura dos exoesqueletos de muitas das classes dos invertebrados, como dos artrópodes e moluscos. Também se encontra em alguns fungos como ascomicetos e basidiomicetos. Por ser um produto natural, não se pode esperar uma composição única, como ocorre para o número de grupos acetamida em sua cadeia, que é variável. A quitina obtida a partir de diatomáceas constitui uma exceção, pois sua análise química confirma que nela todos os grupos amino estão acetilados [16,18].

Nas diversas fontes, a quitina se associa de maneiras diferentes, podendo estar associada a proteínas e polihidroxifenóis nos exoesqueletos de insetos e crustáceos, no caso de fungos se combina com polissacarídeos, como celulose. Nos crustáceos, a quitina se associa formando complexos com proteínas, pigmentos e sais inorgânicos, principalmente o carbonato de cálcio [19,20,21].

Devido à baixa ocorrência natural, que consiste em apenas em alguns microorganismos, a quitosana é normalmente obtida por desacetilação da quitina. A fonte mais viável economicamente para a obtenção da quitina e, conseqüentemente, da quitosana são os rejeitos industriais dos processamentos de crustáceos, principalmente de caranguejos, camarões e lagostas, já que a produção de quitina e quitosana por microorganismos ainda é complexa, devido ao alto custo e problemas técnicos. Entretanto, para evitar problemas futuros, cada vez mais crescem as investigações em busca de novas fontes para obtenção de quitina e quitosana. Alguns exemplos de fontes desses biopolímeros estão listados na Tabela 1 [18,22,23].

Animais marinhos	Insetos	Microorganismos	
Anelídeos	Escorpião	Alga verde	
Moluscos	Aranha	Levedura (tipo β)	
Celenterados	Brachiopoda	Fungos (parede celular)	
Crustáceos :	Formiga	Mycelia penicillium	
<ul> <li>Lagosta</li> </ul>	Barata	Alga marrom	
Caranguejo	Besouro	Esporos	
Camarão		Ascomicetos	

Tabela 1. Algumas fontes de quitina e quitosana

# 1.3 Extração de quitina e quitosana

A extração de quitina e quitosana a partir de crustáceos envolve basicamente três etapas: desproteinização, desmineralização e desacetilação [16,24]. Esta última envolve somente a obtenção da quitosana, conforme o fluxograma apresentado pela Figura 1.



Figura 1. Esquema simplificado da extração da quitina e quitosana.

Na desproteinização, o resíduo é tratado com uma solução de hidóxido de sódio diluída (1-10%) sob temperatura elevada (338-373 K). Na etapa da desmineralização dissolve-se o carbonato de cálcio associado à quitina, utilizando para isso uma solução de ácido clorídrico diluída (<10 %) à temperatura ambiente. A etapa de desacetilação tem como objetivo converter a quitina obtida em quitosana, utilizando para isso hidróxidos de sódio ou potássio concentrados (40-50 %) em temperatura elevada (373-383 K), para remover os grupos acetil presentes na quitina.

Devido às diferenças químicas e físicas das composições dos exoesqueletos das espécies de crustáceos, essas operações variam e são ajustadas de acordo com a matéria prima, para que as altas condições de concentração e temperatura e longos períodos de tratamento não causem danos à quitina e quitosana [16].

#### 1.4 Os biopolímeros quitina e quitosana

A quitosana é um polímero linear, obtido geralmente pela desacetilação alcalina da quitina, que é um polissacarídeo constituído de unidades 2-acetamido-2-desoxi-D-glicopiranose, ligadas através de ligação  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4). A quitina é um polissacarídeo de ocorrência natural e o segundo polissacarídeo mais abundante do planeta, sendo somente superado pela celulose. É o principal componente de exoesqueletos e cutículas de crustáceos e insetos, ocorrendo também nas paredes celulares da maioria dos fungos, podendo, ainda, ser encontrada em algumas algas marinhas [18,25].

A quitina é considerada um mucopolissacarídeo, pois vem acompanhada de proteínas, glucanas, carbonato de cálcio e pigmentos, como os carotenóides. Dependendo do grau de associação com as glucanas ou com os demais constituintes, as diferenças cristalinas se acentuam [19,20,21].

Na natureza a quitina pode ser encontrada sob três diferentes formas de arranjo estrutural: alfa, beta e gama [16,18,26], sendo esta última de difícil ocorrência e a  $\alpha$ -quitina é a mais comum e por isso a mais estudada. Estas formas têm relações estreitas com suas duplas fitas poliméricas e são originárias de diferentes seres vivos como nos exemplos apresentados na Tabela 2.

Origem	Тіро	Referência
Casca de camarão	α	[27]
Tentáculo de lula	β	[28]
cutícula de cefalopoda	γ	[6]

Tabela 2. Origem dos tipos de quitina nativa

A quitina é um material biodegradável, não tóxico, insolúvel em água e em muitos solventes orgânicos, sendo despolimerizada na presença de ácidos minerais fortes. É parcialmente solúvel em solução de N,N-dimetilacetamida com 5 % de cloreto de lítio [18,29]. Assemelha-se à celulose em sua solubilidade e reatividade química, devido às semelhanças estruturais, pois, diferem apenas quanto ao grupamento ligado ao carbono dois, que é uma hidroxila na celulose e um grupo acetamido (NHCOCH<sub>3</sub>) na quitina [30]. Já a quitosana é solúvel em ácidos diluídos, sendo possível solubilizá-la em soluções de ácido clorídrico e de ácidos orgânicos como acético, fórmico, oxálico e lático [29].

A quitosana é uma base fraca com pK<sub>a</sub> entre 6,2 – 7,0, insolúvel em pH neutro e alcalino, no entanto, em meio ácido os grupos amino são carregados positivamente, conferindo ao biopolímero uma alta densidade de carga [31]. Devido a essas semelhanças, os mesmos tipos de modificações químicas como eterificação e esterificação, que são muito importantes na celulose, podem ser realizadas nas hidroxilas dos carbonos 6 e 3 da quitina [32]. Além disso, a quitosana possui a conformação de uma dupla hélice estabilizada por ligações de hidrogênio intramoleculares, envolvendo as hidroxilas das posições C3 e C5 [33].

É importante observar que quitosana e quitina têm exatamente a mesma estrutura e o que irá diferenciar uma da outra é a porcentagem de grupos amino ou acetamido presentes no polímero. O principal parâmetro que influencia as características da quitosana é o grau médio de desacetilação, que representa a quantidade de grupos amino livres [34]. A desacetilação da quitina é promovida por meio de reação alcalina com hidróxidos de sódio ou potássio a quente para obtenção de diferentes tipos de quitosana, sendo que a temperatura, o tempo de exposição da quitina ao álcali e a concentração do mesmo influencia no grau de desacetilação, além disso,  $\alpha$ - e  $\beta$ -quitina não reagem nas mesmas condições, pois diferem também quanto

Introdução

a reatividade [35]. Para a quitina, as unidades acetiladas ocupam cerca de 90% do polissacarídeo, enquanto que na quitosana, o grupo amino (-NH<sub>2</sub>) ocorre em uma maior porcentagem em relação ao grupo acetamido. Os centros ativos propícios para a modificação química estão nos carbonos 2, 3 e 6 do anel glicopiranosídico.

A estrutura do copolímero, que constitui quitina ou quitosana, depende da proporção de unidades desacetiladas, como está representada na Figura 2.



**Figura 2**. Representação da quitina (NHCOCH<sub>3</sub> > NH<sub>2</sub>) e quitosana (NH<sub>2</sub> > NHCOCH<sub>3</sub>).

O grupo acetamido é menos reativo do que o grupo amino, o que torna a quitosana mais atraente sob o aspecto de síntese de materiais modificados, pois permite modificações seletivas, graças às diferentes reatividades desse grupo na posição C-2 e das hidroxilas nas posições C-3 e C-6 [36]. Um direcionamento para essas modificações tem sido os estudos sobre a capacidade de sorção do biopolímero, destacando o seu comportamento frente a cátions divalentes [37,38]. A excelente capacidade de sorção da quitosana se deve principalmente à presença dos grupos amino dispostos em sua cadeia polimérica, devido aos pares de elétrons livres do átomo de nitrogênio [39].

Como já foi mencionado, os grupos N-acetamido da quitina podem ser removidos através de hidrólise alcalina [29], como mostra a Figura 3, para fornecer como produto a quitosana, que pode ter graus de desacetilação entre 70 a 95 %. Para determinar o grau de desacetilação diversas técnicas são empregadas, como calorimetria diferencial exploratória [40], titulação condutimétrica [41], titulação potenciométrica [42], espectroscopia eletrônica ultravioleta [43], ressonância magnética nuclear de próton [44], sendo que o infravermelho [34,45] é a técnica tradicionalmente mais usada.



Figura 3. Esquema de reação da desacetilação da quitina.

O grau médio de desacetilação, que se traduz no conteúdo de grupos amino livres, quando determinado através da espectroscopia na região do infravermelho, se baseia na relação entre os valores das absorbâncias (A) em 1655 cm<sup>-1</sup>, atribuído ao grupo carbonila e o valor da banda da hidroxila em 3450 cm<sup>-1</sup>. A primeira banda varia conforme o grau de desacetilação da quitina, diminuindo de intensidade da quitina para a quitosana e a segunda está presente tanto no espectro da quitina quanto no da quitosana e, portanto, não sofre variação. O grau médio de desacetilação (GD) pode ser obtido através da equação 1:

O valor 97,67 é o grau máximo de desacetilação, que foi obtido pelo método empírico proposto, e 26,486 é a constante obtida pela razão entre as absorbâncias relacionadas para o máximo grau de desacetilação [46].

Na prática não se pode garantir com certeza qual o teor de desacetilação da quitosana obtida através da desacetilação da quitina natural. Como se sabe, trata-se de um copolímero, que é formado por unidades contendo os grupos acetamido e amino, sendo 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 % [34].

O grau de desacetilação é importante para o estudo iônico na sorção de cátions metálicos, pois se o grau de desacetilação for elevado, a quitosana se transformará em polieletrólito, devido a um aumento do caráter hidrofílico do grupo amino pendente no carbono 2 do anel glicopiranosídeo, ocorrendo também solubilização deste biopolímero à medida que se aumenta a desacetilação, impossibilitando a sua utilização na sorção de metais [35,47].

A quitosana em pó em pH = 3 [31], torna-se um gel, devido ao comportamento básico do grupo amino que retira o próton do íon hidroxônio disperso no meio reacional, conforme mostra a reação na Figura 4. A quitosana se torna solúvel apenas em pH < 4,0, ou quando o grau de desacetilação for maior que 85 %, tornando a cadeia polimérica predominantemente hidrofílica, acarretando assim a sua dissociação em pH em torno de 6,5.



Figura 4. Reação de protonação da quitosana

#### 1.5 Interação com metais

Os processos tradicionais de tratamento de água incluem precipitação com carbonatos ou hidróxidos, tratamentos eletroquímicos, filtração, troca iônica, entre outros. Esses métodos são, em sua maioria, caros e inadequados para a remoção de traços dos metais e corantes. Contudo, os processos de sorção têm se mostrado eficientes em separação, assim a biossorção é uma alternativa benéfica, além de ser economicamente viável, podendo ser efetuada através de diversos materiais biológicos de baixo custo, como alguns biopolímeros, destacando-se a quitina e quitosana [48,49,50].

Em sua maioria, os polissacarídeos de ocorrência natural são neutros ou ácidos, porém, quitina e quitosana, ao contrário, apresentam caráter básico e habilidade em formar complexos estáveis com íons metálicos, graças à coordenação com o átomo de nitrogênio, o que lhes tem garantido uma destacada atenção em estudos envolvendo a sorção [38, 51-53].

Muitos estudos têm demonstrado que a quitosana é um excelente sorvente para íons metálicos, com maior capacidade de sorção que a maioria das resinas quelantes comerciais [54,55]. A alta afinidade da quitosana por íons metálicos se deve

principalmente aos grupos amino (-NH<sub>2</sub>) e hidroxila (-OH) distribuídos na matriz polimérica, que servem como sítios de coordenação e interação eletrostática, respectivamente [51]. A grande habilidade em formar complexos com diversos íons metálicos é favorecida pela estrutura flexível da cadeia polimérica da quitosana, que possibilita ao polímero adotar uma configuração adequada para a complexação [54].

O comportamento de sorção da quitosana mostra uma preferência pela interação com espécies carregadas positivamente, contudo, as propriedades ácido-base do grupo amina na quitosana também conduzem à possibilidade de ser protonada. Assim, surgem propriedades que tornam o polímero eficiente em atrair grupos carregados negativamente, possibilitando a remoção também de ânions, os quais são sorvidos através de um mecanismo de atração eletrostática, envolvendo a troca dos contra-íons fixados na amina protonada [56-59]. A sorção de íons metálicos pode ocorrer por diferentes mecanismos: os cátions metálicos são sorvidos pelo processo de quelação, enquanto as espécies aniônicas podem ser removidas por reações de troca iônica. Em soluções ácidas, os ânions metálicos podem ser trocados com os contra-íons dos grupos amino protonados [59].

O comportamento de sorção da quitosana é sensível às variações de pH. Estudos com cátions demonstram que as suas retiradas pela quitosana apresentam um aumento quando o pH varia de 4 para 7. Isto porque em baixos valores de pH os íons metálicos que deveriam ser coordenados ao nitrogênio, através do par de elétrons, têm que competir com o íon hidroxônio, pelos sítios de coordenação [60].

A capacidade de sorção é também dependente do grau de desacetilação da quitosana, da natureza do íon metálico, do pH da solução [22,61,62], do tamanho das partículas e de íons interferentes [63-65]. Um menor tamanho de partícula aumenta a área de contato, o que favorece a reação tanto do ponto de vista cinético, como de equilíbrio.

Estudos demonstraram que, além de se coordenar com o grupo amino da quitosana, o cobre também é capaz de interagir com o grupo hidroxila do carbono 3. Na estrutura do complexo quitosana-Cu, o metal liga-se a três oxigênios e um ligante nitrogênio em uma possível geometria quadrado-planar ou tetraédrica, como pode ser observado na Figura 5. Nesse processo, o metal pode coordenar-se a apenas uma

unidade repetitiva ou a dois monômeros distintos do biopolímero, para formar complexos estáveis [66].



**Figura 5**. Esquema da formação de complexos entre o biopolímero quitosana e o íon de cobre.

#### 1.6 Modificação Química da Superfície da Quitosana

A possibilidade de se modificar quimicamente a quitosana permite que ela se torne ainda mais atraente do ponto de vista da aplicação. A presença de um elevado percentual de grupos amino reativos distribuídos nessa matriz polimérica possibilita inúmeras alterações das características químicas. A modificação pode ser plenamente justificada com o intuito de melhorar suas propriedades, como tamanho de poros, resistência mecânica, estabilidade química, como para prevenir a dissolução do biopolímero, quando o mesmo se encontra em soluções ácidas ou para aumentar a reatividade ou a sua seletividade e capacidade de sorção de vários íons metálicos [67]. Pode-se obter um grande número de derivados através da imobilização de novos grupos funcionais na cadeia polimérica, para atingir as finalidades desejadas. Nessa operação, podem ser feitas várias reações de modificação, dentre as quais se destacam as reações de acilação, alquilação, formação de base de Schiff, N-ftaloilação, sililação, tosilação etc [68].

Introdução

A modificação da superfície do polímero através da introdução de novos grupos complexantes resulta na obtenção de diferentes biopolímeros com cadeias pendentes com propriedades quelantes, podendo aumentar a capacidade de sorção e a seletividade em relação aos íons metálicos em solução [54,61,69].

A seletividade para um íon metálico é dependente do tipo de grupo funcional que é introduzido na cadeia do polímero. De acordo com a teoria de bases e ácidos duros e moles (HSAB) descrita por Pearson, os íons metálicos têm preferência para complexar com ligantes que possuem átomos doadores compatíveis. Assim, os íons metálicos moles preferem ligantes com átomos doadores moles e íons metálicos duros têm preferência por átomos doadores duros [22,70]. Outros fatores que influenciam na afinidade entre ligantes e íons metálicos são a geometria, o tamanho, o número de coordenação do íon metálico, bem como a presença de grupos estericamente volumosos no ligante [55,61,70-72].

O nitrogênio presente na quitosana encontra-se majoritariamente na forma de grupos amino livres, fazendo com que ela apresente as reações típicas das aminas primárias. Mediante reação com um aldeído ou uma cetona pode originar bases de Schiff ou iminas, compostos que apresentam pelo menos um grupo R<sub>2</sub>=N-, formados pela condensação de uma amina primária com uma carbonila [44].

Um grande número de modificações pode ser realizado no anel glicopiranosídeo da quitina e quitosana, conferindo a estes materiais novas possibilidades de aplicação [4,73,74]. Existem basicamente duas rotas experimentais de síntese: homogênea e heterogênea [74].

Na rota homogênea a quitina ou quitosana são solubilizadas, utilizando solução de cloreto de lítio em N,N'-dimetilacetamida e ácido acético 10 % (1,75 mol dm<sup>-3</sup>), respectivamente [50]. Enquanto 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, ligado ao carbono 2 do anel glicopiranosídeo, sendo denominada N-acetilação. No entanto, se a reação ocorrer com ataque preferencial ao substituinte ligado ao carbono 6, esta será denominada O-acilação.

Estas modificações químicas podem ocorrer concomitantemente ou em etapas de forma que a modificação da quitosana pode acontecer através de reações nos

substituintes ligados aos carbonos 2 e 6 [75], ou em etapas, uma envolvendo o substituinte no carbono 2, seguido daquele existente no carbono 6 [76]. As modificações são indistintamente denominadas N,O-acetilação.

As possibilidades de obtenção de novos polímeros a partir das rotas descritas podem ser visualizadas na Figura 6.





Essas rotas de síntese são baseadas na reatividade dos grupos funcionais 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 ao grupo amino da quitosana, ao grupo hidroxil primário e ao grupo hidroxil secundário, respectivamente [76,77].

Visto que soluções ácidas provocam a dissolução da quitosana, esta pode ser modificada com agentes reticulantes, que irão tornar o polímero insolúvel em meio ácido [67,69]. A quitosana pode formar uma rede tridimensional, através da formação de ligações cruzadas ou reticulação. Portanto, na reticulação de um polímero as fitas poliméricas adjacentes são interconectadas através de um agente denominado reticulante, originando então a rede em três dimensões. A quitosana na forma reticulada é estável e resistente em soluções ácidas e básicas, entretanto, a reticulação normalmente diminui a capacidade de sorção do polímero, sendo este efeito dependente da extensão do processo de reticulação [67]. Esta diminuição na habilidade de sorção é resultado da redução da flexibilidade da cadeia polimérica e principalmente, do comprometimento dos sítios aminos pela reação com o agente reticulante [55]. Esse processo pode ocorrer através dos grupos amino ou das hidroxilas, e pode influenciar a quitosana nas suas propriedades mecânicas, na seletividade para reações posteriores ou na capacidade de sorção, podendo ainda prevenir sua dissolução em meio ácido. São reações importantes e utilizam um método relativamente fácil para preparar polissacarídeos modificados. Os agentes reticulantes como glutaraldeído, epicloridrina, tripolifosfato de sódio e etilenoglicoldiglicidiléter são largamente utilizados para essa finalidade [67,78-80].

A reticulação com glutaraldeído é um exemplo típico de modificação química de quitosana. O glutaraldéido é um reticulante muito utilizado devido principalmente ao seu baixo custo e a facilidade no procedimento de reticulação [81]. O mecanismo proposto para a reação do glutaraldeído com os grupos amino da quitosana ocorre através da formação de duas bases de Schiff, como acontece em ligações imina, C=N, ou seja, envolve uma molécula de glutaraldeído e duas unidades de quitosana [67,82]. A reticulação da quitosana pode ser realizada em condições homogêneas, ou seja, quando o polímero é dissolvido em ácido acético e reage com o glutaraldeído na forma de gel [66], ou heterogêneas, que normalmente envolve microesferas de quitosana [67,82]. A reticulação homogênea pode produzir um aumento na capacidade de sorção de íons metálicos, como resultado do aumento da hidrofilicidade, que é causado pela destruição parcial da cristanilidade do polímero, quando comparada à reticulação heterogênea [55]. Esta reação previne a dissolução da quitosana em soluções ácidas [67], devido às ligações imina covalentes via reação de base de Schiff. A Figura 7 ilustra a reação da quitosana com o glutaraldeído.



Figura 7. Esquema de reticulação da quitosana com glutaraldeído.

Diversas moléculas já foram utilizadas na modificação da quitosana, como a etilenodiamina [9], tiouréia [83], ácido cianúrico [84], entre outras, as quais merecem destaque a inserção de anidridos orgânicos ou de haletos de acila, que conduzem à acetilação do grupo amino ligado ao carbono 2 do anel glicopiranosídico [85,86].

Muitos estudos são realizados para encontrar novas aplicações para esses biopolímeros e suas formas modificadas, devido ao seu alto potencial, superando a celulose em muitos aspectos como, por exemplo, maior reatividade. Nesse sentido percebe-se que a modificação tem sido a solução para os problemas mais complexos, ampliando ainda mais o campo de aplicação destes materiais [4,87,88].

Introdução

#### 1.7 Modelos de sorção e Isotermas

A sorção pode ser definida como o enriquecimento de um ou mais componentes em uma camada interfacial, podendo ocorrer de acordo com as interações que unem as espécies envolvidas nessa camada, a quimissorção ou a fisissorção [89,90].

O processo de sorção ocorre geralmente quando um sólido sorvente é colocado em contato com a espécie a ser sorvida, o sorbato. O sorbato é um gás ou um soluto que está dissolvido num solvente pelo qual a matriz possua certa afinidade [89,90]. No processo de sorção, a interação das ligações envolvidas entre o sorbato (átomos ou moléculas) que estão sendo sorvidas e o sorvente (superfície) caracteriza o processo ocorrido.

O mecanismo de sorção de íons metálicos (sorbatos) em uma superfície sólida (sorvente) pode ser de ordem física ou química.

Na sorção física, o sorbato é sorvido sem que haja mudanças em sua natureza química, ou seja, não ocorre a formação e nem o rompimento de ligações químicas e a interação entre sorbato e sorvente ocorre através de interações fracas do tipo van der Waals ou interações dipolo-dipolo, com valores de entalpia de sorção na faixa de 20 kJ mol<sup>-1</sup>. A pequena variação de entalpia ( $\Delta$ H) é insuficiente para romper as ligações químicas [91].

Na sorção química ou quimissorção, o sorbato se une ao sorvente através de ligações químicas covalentes e se acomodam em sítios com o maior número de coordenação. Por isso, o sorvente e o sorbato devem ser vistos juntos como uma nova entidade única [89,90]. Este tipo de sorção ocorre quando um átomo ou molécula é preso (a) à superfície de um sólido sorvente através de recobrimento, envolvendo a transferência ou emparelhamento de elétrons com formação de ligações químicas, que são menos intensas do que aquelas que acontecem em uma reação química.

A sorção química pode ser considerada como o passo seguinte da sorção física, embora não exista uma divisão clara entre este dois processos, o que conduz a uma complexidade do assunto. A diferenciação entre sorção química e física pode ser obtida facilmente pela determinação do efeito térmico resultante obtido a partir de medidas em um microcalorímetro.

A entalpia da sorção química é muito maior do que na sorção física, com valores na ordem de -200 kJ mol<sup>-1</sup>. De um modo geral, a sorção química é um processo exotérmico e espontâneo em temperatura constante, portanto, a energia livre ( $\Delta$ G) do sistema é negativa. Uma vez que a liberdade do sorbato que caracteriza a desordem do sistema é reduzida na sorção, a variação de entropia ( $\Delta$ S) é negativa e, para que  $\Delta$ G =  $\Delta$ H - T $\Delta$ S seja negativa, é necessário que  $\Delta$ H do sistema predomine com valor negativo. Podem ocorrer exceções, quando o sorbato tem elevada mobilidade, com maior grau de desordem do sistema, ou seja,  $\Delta$ S é suficientemente positivo para superar a pequena variação de entalpia. Portanto, a entalpia depende do grau de cobertura da superfície do sorvente e, é um indicativo do tipo de interação entre sorbato e sorvente [91].

O estudo das isotermas de sorção química está baseado no modelo da monocamada proposto por Langmuir. Este modelo prevê que todos os centros ativos em que ocorrerão as interações químicas são equivalentes .

Vários são os modelos propostos para descrever os fenômenos de sorção, resultando em expressões matemáticas distintas. A mais antiga das equações isotermas para o sistema sólido/gás é a isoterma de Freundlich. Porém, as mais empregadas são as isotermas de Langmuir [92] e BET (Brunauer, Emmett e Teller) [93].

A teoria de Langmuir é baseada na suposição fundamental de que a camada de sorção é monomolecular, ou seja, mesmo em completa cobertura da superfície, o número de moléculas sorvidas não pode exceder o número de sítios ativos. A monocamada de sorção protege completamente a ação das interações de sorção e assim inibe a formação de uma outra camada.

Geralmente, os modelos de sorção só incluem sistemas onde o sorvente é um sólido e o sorbato encontra-se no estado gasoso. Contudo, pode-se assumir que para soluções diluídas, os íons dissolvidos estão muito dispersos, constituindo-se numa aproximação do modelo usado para o sistema sólido-gás. Até o momento, uma isoterma de sorção de aplicação geral ainda não está disponível para sistemas sólido/solução. O modelo monomolecular de Langmuir, embora tenha aplicações limitadas, tem sido bastante utilizado e, geralmente, serve como base para estudos mais detalhados [94].

Nos modelos de sorção, os dados obtidos recebem um tratamento matemático e os resultados experimentais são representados sob a forma de isotermas, que reproduzem o comportamento do sistema em experiências realizadas à temperatura constante [95].

As principais formas de isotermas de sorção para o sistema sólido/solução são convencionalmente agrupadas em quatro classes características, S, L, H e C, identificadas com base no formato da parte inicial da isoterma como mostra a Figura 8. Os subgrupos estão relacionados ao comportamento para concentrações mais altas [96,97].



**Figura 8.** Sistema de classificação de isotermas de sorção proposto por Charles H. Giles, David Smith e Alan Huitson [96].

Giles e colaboradores [97] relacionam o mecanismo de sorção e a orientação de moléculas à forma da isoterma em quatro classes, como se observa na Tabela 3.

Classes	Característica principal
	A curva inicial é convexa ao eixo de concentração, e isso é
-	freqüentemente seguido por um ponto de inflexão levando a
S	uma isoterma na forma S. Indica orientação vertical das
	moléculas do sorbato sobre a superfície
	Caracterizada por uma região inicial côncava ao eixo de
	concentração, denominada Langmuir. São as mais comuns e
L	representam sorção em monocamadas. Geralmente indica que
	as moléculas são sorvidas completamente ou algumas vezes
	os íons são sorvidos verticalmente, com forte atração
	intermolecular
	A classe H indica alta afinidade, resulta de uma sorção
	extremamente forte em concentrações muito baixas. Ocorre
Н	quando solutos são sorvidos como micelas iônicas ou ocorre
	troca iônica, sendo que os íons com baixa afinidade são
	trocados pelos de alta afinidade
	Tem inicialmente uma porção linear que indica partição
	constante do soluto entre solução e sorvente, e ocorre com
С	sorventes microporosos.
	A curva é linear e ocorre quando o soluto penetra no poro mais
	facilmente.

**Tabela 3**. Características das classes das isotermas de sorção segundo Giles [97].

#### 1.8 Sorção e calorimetria

O processo de sorção em batelada consiste em verificar como se comporta o material sorvente com o aumento do número de mols adicionados ao sistema até que se atinja a saturação dos sítios disponíveis nesse material, ou seja, que todos os sítios disponíveis interajam com o sorbato.

O equílibrio de sorção é a relação entre a quantidade de soluto sorvido e a concentração deste remanescente na solução, sendo descrito matematicamente por uma isoterma, que indica a capacidade ou afinidade do sorvente pelo sorbato.

A construção da isoterma é realizada através da equação 2. Os valores do número de mols fixos ( $N_f$ ), condição em que satura a quantidade de sítios ativos, é o valor obtido a partir da diferença entre o número de mols adicionados ( $N_i$ ) ao sistema e o número de moles na solução sobrenadante ( $N_s$ ), normalizada com a massa (m) do sorvente.

$$N_{f} = (N_{i} - N_{s})/m$$
 Equação 2

A forma original da equação de Langmuir [98] é representada pela equação 3 que fornece os valores de capacidade máxima de sorção, N<sup>s</sup>, obtido após a construção da isoterma, a partir da concentração sobrenadante, C<sub>s</sub>, e do número de mols fixos, N<sub>f</sub>, sendo b uma constante relacionada à constante de equilíbrio do processo sólidolíquido. Langmuir assumiu que a superfície do sorvente é uniforme com sítios de sorção energeticamente idênticos. A equação proposta por Langmuir para a sorção homogênea é o modelo mais importante de sorção em monocamada:

$$Nf = \frac{N^{s} b C_{s}}{1 + b C_{s}}$$
 Equação 3

Rearranjando-se a Equação 3 pode-se chegar à forma linearizada da isoterma de sorção de Langmuir, como representado pela equação 4.

Introdução

$$\frac{C_s}{N_f} = \frac{1}{N^s b} + \frac{C_s}{N^s} \qquad \text{Equação 4}$$

Pode-se também relacionar os parâmetros do método em batelada com os parâmetros termoquímicos da titulação calorimétrica. Para isso, dividindo os membros da equação 4 por  $\Delta_{int}H$  que é a variação de entalpia de interação e considerando que a

fração molar seja representada por  $X = \frac{N_f}{N^s}$  e a concentração do sobrenadante seja

$$C_{s} = \frac{N^{s}}{V}$$
, obtém-se a equação:  
$$\frac{\frac{N^{s}}{V}}{N_{f} \Delta_{int} H} = \frac{1}{N^{s} b \Delta_{int} H} + \frac{\frac{N^{s}}{V}}{N^{s} \Delta_{int} H}$$
Equação 5

Rearranjando:

$$\frac{N^{s}}{N_{f} V \Delta_{int} H} = \frac{N^{s}}{N^{s} V \Delta_{int} H} + \frac{1}{N^{s} b \Delta_{int} H}$$
Equação 6

E como a fração molar  $X = \frac{N_f}{N^s}$  pode ser reescrita sob a forma  $X = \frac{N^s}{N^s V}$ , a

equação anterior torna-se:

$$\frac{X}{V\Delta_{\rm int}H} = \frac{X}{\Delta_{\rm int}H} + \frac{1}{N^{s} b \Delta_{\rm int}H}$$
 Equação 7

O termo  $V\Delta_{int}H$  corresponde a  $\Delta_RH$ , denominado entalpia do processo reacional.

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

Introdução

$$\frac{X}{\Delta_R H} = \frac{X}{\Delta_{\text{int}} H} + \frac{1}{N^s b \Delta_{\text{int}} H}$$
 Equação 8

Sendo que  $\Delta_R H = \frac{\sum Q_r}{m}$  e  $\Delta H = \frac{\Delta_{int} H}{N^s}$ . O valor de  $\Delta_{int} H$  é o inverso do coeficiente angular obtido quando se constrói o gráfico de  $\frac{X}{\Delta_R H}$  versus X.

A equação 8 é a forma linearizada da Equação de Langmuir para a calorimetria, que foi utilizada anteriormente em outros sistemas [99].

### 1.9 Calorimetria

A calorimetria é uma ferramenta fundamental para o estudo da termodinâmica química. Muitas propriedades termodinâmicas das soluções líquidas de eletrólitos e de não eletrólitos são obtidas através de titulações calorimétricas [100]. É uma técnica capaz de detectar as trocas de energia de processos químicos, físicos e biológicos com o ambiente [101].

A titulação calorimétrica combina termoquímica e aplicação analítica. O método pode permitir conhecer não somente a variação de entalpia, mas também, a constante de equilíbrio e, conseqüentemente a variação de energia de Gibbs e a variação de entropia do sistema [101].

Estudos calorimétricos são baseados no efeito térmico liberado e/ou absorvidos por um dado sistema, seja ele químico, físico, ou biológico, sendo proporcional à quantidade de matéria envolvida [102].

Quando a potência térmica (P) de uma dada interação é medida sob pressão constante, o efeito térmico de interação (Q) pode ser determinado [103], e é expresso por:

$$P = d (\Delta Q)/d t$$
 Equação 9

O microcalorímetro isotérmico TAM (Thermal Activity Monitor) LKB 2277 vem sendo utilizado pelo grupo do Prof. Dr. Claudio Airoldi no monitoramento de diferentes processos interativos envolvendo diferentes tipos de sistemas [5,38,46,84,95,101,103]. Um diagrama do aparelho pode ser visualizado na Figura 9.



**Figura 9**. Diagrama do microcalorímetro isotérmico de condução de calor do tipo LKB 2277 sendo: 1) cilindro de medida, 2) banho de água termostatizado, 3) recipiente de medida, 4) termopilhas, 5) bloco metálico termostatizado e 6) trocador de calor.

Os sensores térmicos dos modernos calorímetros isotérmicos de condução de calor são as termopilhas, componentes microeletrônicos feitos de semicondutores que são muito sensíveis. As termopilhas são conhecidas como placas termopares ou placas

de efeito Peltier que funcionam como sensor de potência térmica do vaso do microcalorímetro.

O sistema de titulação calorimétrica consiste de uma torre de titulação, na qual estão localizados um motor de agitação removível e um vaso de reação, como ilustrado na Figura 10.



**Figura 10**. Cela de titulação do calorímetro LKB 2277: (A) motor de agitação, (B) entrada da cânula de ouro, a qual está acoplada uma microsseringa, (C) trocadores de calor, (D) agitadores do tipo hélice D1 e tubular D2 e (E) vaso de reação.

A técnica da titulação calorimétrica consiste em acompanhar ponto a ponto o efeito térmico da interação entre o titulante e o titulado. É realizada através de injeções sucessivas da solução titulante no sistema contido no vaso calorimétrico. A solução titulante antes de entrar em contato com o titulado é termostatizada à mesma temperatura. O efeito térmico total de interação é então determinado pelo somatório dos efeitos térmicos das várias adições realizadas durante a titulação calorimétrica [104].

Com a obtenção 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 se determinar a concentração no vaso de reação após cada volume de titulante adicionado nos remete aos ensaios de sorção 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 sorção em monocamada sobre a superfície do biopolímero.

#### 1.10 Direção das pesquisas

Desde a sua descoberta a quitina e a quitosana têm sido amplamente discutidas e estudadas com diversas finalidades. As vantagens e potencialidades desses biopolímeros conduzem a um aumento das pesquisas relacionadas a diversas áreas. O nosso grupo de pesquisa tem como enfoque uma ampla área a ser explorada no estudo termoquímico interativo de quitosana modificada química e morfologicamente para a sorção em solução de cátions e de corantes.

A Tabela 4 mostra que há um esforço dos pesquisadores da área direcionada para a pesquisa da quitina e quitosana a nível mundial, com a realização de conferências internacionais e simpósios em períodos regulares.

Ano	Evento
1811	Braconnot isola a quitina
1977	Lançamento do livro: Chitin
	1 <sup>ª</sup> Conferência Internacional sobre Quitina (EUA)
1986	Livro: Chitin in Nature and Technology
1995	Criação da European Chitin Society
1997	7ª Conferência Internacional de Quitina e Quitosana
	(Lyon/França)
2000	1º Simpósio Ibero-americano de Quitina (SIAQ)
	(Havana/Cuba)
2002	2º SIAQ
	(Acapulco/México)
2003	9ª Conferência Internacional sobre Quitina
	(Montreal/Canadá)
2004	3º SIAQ
	(Córdoba/Espanha)
2007	4º SIAQ
	(Natal/Brasil)
2009	11º International conference on chitin and chitosan
	(Taipei/Taiwan)
2010	5º SIAQ
	(Santiago/Chile)

**Tabela 4**. Direção das pesquisas sobre quitina e quitosana desde 1811

Introdução

#### 1.11 Aplicações

O biopolímero quitosana apresenta um amplo campo de aplicação graças a sua versatilidade, já que pode ser obtido como membranas, esferas, fibras etc, bem como devido as suas vantagens. Recentemente, as atenções têm se voltado para as potencialidades da quitosana como alimento funcional, sendo proclamada sua eficiência na redução da hipercolesterolemia, hipertensão e como auxiliar em regimes de emagrecimento, o que tem estimulado a produção industrial de tabletes de quitosana, embora não estejam devidamente esclarecidas as interações que ocorrem com a quitosana no organismo humano [105,106].

Os campos de aplicação que se destacam são o uso da quitosana na biomedicina e na área farmacêutica. O aumento do interesse nas aplicações biomédicas da quitosana tem gerado oportunidades de produção de biomateriais com novas modificações químicas e físicas, as quais promovem novas atividades biológicas para fins específicos. Nessas aplicações, ocorre em alguns casos a combinação da quitosana com outros polímeros e materiais inorgânicos para produzir materiais compósitos.

das aplicacões biomédicas biopolímero Algumas deste envolvem 0 desenvolvimento de biossensores para diagnósticos clínicos, a liberação de fármacos e a engenharia de tecidos. Esse último interesse se deve entre outras características, a sua natureza catiônica, a propriedade de formar filmes e a atividade biológica. A liberação de fármacos inclui a administração oral, nasal e transdermal, implantes e liberação de genes. A administração transdermal de fármacos é possível devido à propriedade de mucoadesividade da quitosana e derivados catiônicos, que aumenta a sorção de drogas, principalmente em pH 7,0. Algumas dessas aplicações biomédicas [107] dependem de algumas propriedades da guitosana, como pode ser visto na Tabela 5.

 Tabela 5. Principais propriedades da quitosana em relação ao seu uso para aplicações biomédicas

Potencial em aplicações biomédicas	Principais características	
Suturas cirúrgicas	Biocompatível	
Implantes dentários	Biodegradável	
Pele artificial	Renovável	
Enxertos ósseos	Formação de filmes	
Lentes de contato	Formação de filmes	
Liberação de fármacos	Não tóxico, tolerância biológica	
Encapsulante	Hidrolisado pela lizosima, eficiente	
	contra bactérias, vírus e fungos.	

A pesquisa desse biopolímero se estende para diversas áreas, como medicina, biotecnologia, agricultura, odontologia, indústria alimentícia, farmacêutica e na pesquisa acadêmica. Algumas aplicações estão listadas na Tabela 6.

Considerando todas as vantagens que a quitosana oferece e seguindo uma tendência de trabalhar com materiais naturais, com processo de isolamento barato, para promover modificações químicas através de reações simples, este trabalho tem como foco a sorção de metais pesados de solução aquosa. Para isso a quitosana foi submetida a uma série de modificações com o intuito de aumentar a sua já conhecida capacidade de sorver metais. Também se buscou a determinação de alguns parâmetros termodinâmicos relativos às interações na interface sólido / liquido. Além disso, foram feitas reações sem o uso de solventes para fazer um estudo comparativo com as outras reações a fim de fornecer informações acerca da necessidade ou não de seu uso, sendo um estudo aliado aos princípios da Química Verde [108].

Tabela 6. Algumas aplicações dos biopolímeros quitina e quitosana e dos seus derivados

Biopolímero	Aplicação	Referências
Nanopartículas de quitosana	Cosméticos	[109]
Nanopartículas de quitosana	Sensor de pesticida	[110]
com óxido de ferro		
Micropartículas de	Agente anti-inflamatório	[111]
quitosana/alginato de cálcio		
Complexo tiouréia/ quitosana/	Agente antimicrobiano	[112]
prata		
Filmes de quitosana	Agente antimicrobiano para	[113]
	alimentos	
Quitosana intercalada na	Biossensor para ânions	[114]
montmorilonita sódica		
Quitosana em pó	Tratamento de resíduo industrial	[115]
Hidrogel de quitosana	Liberação de fármaco	[116]
Filme de quitosana	Imobilização de proteínas	[117]
modificados		

# 2.0 OBJETIVOS

-Obter a quitosana modificada com:

- Os anidridos succínico, ftálico e malêico, na presença e ausência de solvente e posterior reação com etilenodiamina ou dietilenotriamina para os materiais que utilizaram solvente na síntese.
- Os anidridos succínico, ftálico e malêico nas esferas de quitosana obtidas através da reticulação com hidróxido de sódio.
- Etilenossulfeto, sem a utilização de solvente.
- Acetilacetona e posterior reação com etilenodiamina.
- Os agentes reticulantes glutaraldeído epicloridrina na forma de pó
- O agente reticulante tripolifosfato de sódio na forma de esferas.

-Estudar a capacidade de sorção das quitosanas modificadas com metais divalentes, determinando as constantes termodinâmicas destas interações através da titulação calorimétrica.

# 3.0 PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 Reagentes e Solventes

A quitosana de grau médio de desacetilação 78% foi obtida da Primex (Islândia), extraída de carapaça de caranguejo. Os reagentes acetilacetona (ac) (VETEC), 1,2etilenodiamina (en) (VETEC), foram utilizados sem prévia purificação. O solvente N,N'dimetilformamida (DMF) (VETEC) com grau analítico foi utilizado também sem tratamento prévio. Também foram utilizados nas modificações químicas os reagentes: etilenossulfeto (Aldrich), glutaraldeído (Aldrich), epicloridrina (Fluka) e tripolifosfato de sódio (Aldrich). Os demais reagentes, como anidrido succínico (Aldrich), ftálico (Vetec) e malêico (Vetec) são todos de grau analítico. Os nitratos (Vetec) divalentes de cobre, níquel, cobalto, zinco, chumbo e cádmio foram utilizados nas preparações das soluções em água desionizada.

### 3.2. Modificações da Quitosana

#### 3.2.1 Modificações com Anidridos

Na modificação foram usados 4,0 g de quitosana (Q) suspensa em 200 cm<sup>3</sup> do solvente DMF, sob agitação constante, a uma temperatura de 393 K, com 10,0 g do anidrido succínico por 12 h, sob atmosfera de nitrogênio e refluxo. Em seguida, o sólido foi filtrado e lavado com etanol e seco sob vácuo à temperatura ambiente. Em uma etapa seguinte, a quitosana modificada com o anidrido succínico (QS) reagiu com a etilenodiamina através da adição de 10,0 cm<sup>3</sup> da diamina em 200 cm<sup>3</sup> de DMF, sob agitação constante, a uma temperatura de 393 K, por 12 h. O produto obtido denominado QSN foi lavado com etanol e seco sob vácuo à temperatura ambiente.

A reação da quitosana com o anidrido ftálico e etilenodiamina ocorreu de maneira similar a do anidrido succínico descrita acima, resultando nas quitosanas quimicamente modificadas QF e QFN, respectivamente. O mesmo procedimento foi utilizado para a reação com o anidrido malêico, obtendo-se assim QM e QMN.

As quitosanas modificadas com dietilenotriamina foram obtidas de forma semelhante às reações com etilenodiamina e as quitosanas resultantes denominadas QSDT, QFDT e QMDT.

A obtenção da quitosana modificada com o anidrido succínico sem solvente foi realizada utilizando-se 7,5 g de anidrido para 1,0 g de quitosana. Primeiramente, o anidridido foi fundido a 403 K em um balão de fundo redondo, sob agitação e a quitosana foi adicionada. Depois de 1 h, o produto foi filtrado em funil de Büchner, lavado com DMF e seco em linha de vácuo a 368 K, o que foi denominado QAS.

A quitosana modificada com os anidridos ftálico e malêico na ausência de solvente foi obtida da mesma forma que o QAS, sendo denominados QAF e QAM.

A reação da quitosana com os anidridos succínico, ftálico e malêico seguida da imobilização com etilenodiamina ocorre conforme esquema apresentado na Figura 11.





**Figura 11.** Reação dos anidridos succínico, ftálico e malêico com quitosana, seguida da imobilização com etilenodiamina.

# 3.2.2 Obtenção de esferas

Para a obtenção de esferas preparou-se uma solução de 2,0 g de quitosana em 50,0 cm<sup>3</sup> de solução de ácido acético 0,10 mol dm<sup>-3</sup>, que permaneceu sob agitação por 24 h à temperatura ambiente. O gel formado foi gotejado com auxílio de uma bureta contendo uma ponteira plástica, sobre uma solução de hidróxido de sódio 0,10 mol dm<sup>-3</sup> em agitação constante. As esferas de quitosana formadas (EQ) foram lavadas repetidas vezes com água desionizada e secas à temperatura ambiente.

Para as esferas de quitosana modificadas com o anidrido succínico, seguindo o procedimento anterior, 1,0 g de EQ foram adicionadas a 15,0 g do anidrido fundido, sob agitação, durante 1 h. Logo após, as esferas foram lavadas com DMF, obtendo-se o produto denominado EQAS. Seguindo o mesmo procedimento foram obtidas as esferas de quitosana modificadas com os anidridos ftálico e malêico, EQAF e EQAM. A Figura 12 ilustra as esferas de quitosana não modificada, EQ úmida (a) e seca (b).



Figura 12. Esferas de quitosana úmida (a) e seca (b).

## 3.2.3 Modificação com etilenossulfeto

A quitosana também reagiu com a molécula de etilenossulfeto, na ausência de solvente, sendo que para isso 5,6 cm<sup>3</sup> de etilenossulfeto reagiu com 2,0 g de quitosana, sob agitação magnética durante 3 h, cujo sólido foi seco e denominado QES. O esquema que resume esta reação é mostrado na Figura 13.



Figura 13. Reação da quitosana com etilenosulfeto na ausência de solvente.

# 3.2.4 Modificação com acetilacetona

Na ausência de solvente, 2,0 g de quitosana reagiu com 7,8 cm<sup>3</sup> de acetilacetona, sob refluxo e agitação magnética, durante 4 h a 396 K, sendo o sólido seco denominado Qacac. Posteriormente, Qacac reagiu num sistema idêntico com 5,0 cm<sup>3</sup> de etilenodiamina, sendo esse polímero modificado seco e denominado Qacen. O esquema que ilustra a reação é mostrado na Figura 14.



**Figura 14.** Reação da quitosana com acetilacetona seguida da reação com etilenodiamina, na ausência de solvente.

## 3.2.5 Modificação com agentes reticulantes

## 3.2.5.1 Glutaraldeído

A reação com o glutaraldeído (12 mmol) foi realizada primeiramente com a proteção dos grupos amino da quitosana. Dessa forma, a reação ocorreu na presença de ácido clorídrico (12 mmol) em acetona (100 cm<sup>3</sup>), com objetivo de direcionar as ligações cruzadas para os grupos OH, permitindo obter uma quitosana reticulada, que após uma etapa de remoção do próton, tenha um alto teor de NH<sub>2</sub> livre. Na etapa seguinte efetuou-se a remoção do próton, fazendo-se reagir a quitosana reticulada em presença de hidróxido (0,24 mol dm<sup>-3</sup>) de sódio em mistura de acetona/água (1:1) por 24 h, sob agitação à temperatura ambiente. O sólido obtido, denominado QGD foi separado por filtração, lavado repetidas vezes com água desionizada e seco em estufa a 333 K. A reticulação utilizando o agente glutaraldeído pode ser visualizada na Figura 15.

Parte experimental

# 3.2.5.2 Epicloridrina

A obtenção do pó de quitosana reticulado, QEP, foi feita através da adição de 3,0 g de quitosana a uma solução de epicloridrina em hidróxido de sódio 1,0 x 10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup> sob agitação magnética por 3 h a 318 K. O sólido obtido foi filtrado e seco a 333 K. A reticulação utilizando o agente epicloridrina está ilustrada na Figura 15.



**Figura 15**. Esquema de reações para as reticulações utilizando glutaraldeído e epicloridrina.

### 3.2.5.3 Tripolifosfato de Sódio

A obtenção das esferas porosas de quitosana foi feita através da dissolução de 3,0 g de quitosana em 100 cm<sup>3</sup> de ácido acético 0,10 mol dm<sup>-3</sup>. Esta solução foi gotejada com o auxílio de uma bureta com uma ponteira plástica em uma solução de tripolifosfato de sódio 10 %. As esferas de quitosana formadas (QTPP) foram lavadas com água desionizada e secas à temperatura ambiente. A Figura 16 mostra a reticulação entre o tripolifosfato e a quitosana, sendo que neste caso o agente reticulante interage eletrostaticamente com as cadeias do biopolímero.





Tendo em mente todo o processo preparativo, um esquema geral das modificações químicas da quitosana pode ser sumarizado na Figura 17. Como se nota a quitosana reage inicialmente com os anidridos seguida de reações posteriores. Da mesma forma é mostrada a formação de esferas, além da reação da quitosana com etilenossulfeto, acetilacetona e os reticulantes. Os novos polímeross formados estão representados pelas siglas descritas na parte experimental.


Figura 17. Resumo das reações de modificação da quitosana não modificada (Q).

## 3.3. Caracterização dos materiais

## Instrumentação

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

Os espectros de ressonância magnética de carbono 13 foram obtidos em um espectrômetro AC400/P Brucker com rotação do ângulo mágico, em 75,47 MHz, com tempo de relaxação de 5 s e tempo de contato de 1 ms.

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos utilizando

pastilhas de KBr com 1 % de amostra, na faixa de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, com 32 acumulações, em um espectrômetro Bomem-Hartmann & Braun MB, com transformada de Fourier.

As curvas termogravimétricas foram obtidas através do aparelho DuPont, modelo 9900, com fluxo de aquecimento de 0,17 K s<sup>-1</sup>, em atmosfera de argônio, da temperatura ambiente a 1273 K.

Os difratogramas de raios X foram obtidos com fonte de Cu-K $\alpha$  (0,154 nm) em 2 $\theta$  = 3-50<sup>o</sup> num difratômetro Shimadzu modelo XD3A.

A espectrometria de emissão atômica de plasma induzido (ICP) foi utilizada para a determinação do conteúdo metálico presente no sobrenadante das amostras dos ensaios de sorção, com o aparelho de ICP-OES da Perkin-Elmer 3000 DV.

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

## 3.4 Ensaios de sorção

#### 3.4.1 Estudo de pH

Foram preparadas soluções aquosas de nitrato de cobre de concentração 7,0x10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup> na faixa de pH de 3 a 7 para investigar o comportamento da sorção de cobre na quitosana não modificada. Em frascos individuais de polietileno foram adicionados 25,0 cm<sup>3</sup> das soluções aquosas de nitrato de cobre, os quais foram colocados em banho termostatizado a 298 ± 1 K. A cada frasco foram adicionados aproximadamente 20 mg de quitosana não modificada, Q, que foram agitados por um período de 4 h. Posteriormente, foram retiradas alíquotas das soluções sobrenadantes para analisar o teor metálico por espectroscopia de emissão atômica de plasma induzido (ICP).

#### 3.4.2 Cinética de sorção

Em vários frascos de polietileno foram adicionados 25,0 cm<sup>3</sup> de uma solução de

nitrato de cobre de concentração 7,0x10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup>, seguida de 20 mg do sorvente, quitosana em pó, Q, e levados a um agitador orbital com banho termostatizado a 298 ± 1 K. A cada período de 30 min, um frasco era retirado do agitador e analisado o teor metálico da solução sobrenadante por espectroscopia de emissão atômica de plasma induzido (ICP – OES), até que o conteúdo metálico no seio da solução permanecesse constante. A Figura 18 ilustra o agitador mecânico utilizado para a realização dos experimentos de sorção, contendo os frascos com as soluções em agitação, mostrando o controle de temperatura.



Figura 18. Agitador mecânico utilizado nos experimentos de sorção.

## 3.4.3 Isotermas de concentração

O método de batelada foi usado para sorção de cátions em meio aquoso na quitosana e nas quitosanas quimicamente modificadas. Para isso, aproximadamente 20 mg do sólido foram suspensas em 25,0 cm<sup>3</sup> das soluções aquosas de cátions

divalentes, com concentrações variando de 7,0 x 10<sup>-4</sup> a 7,0 x 10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup>. As suspensões foram mecanicamente agitadas no agitador mecânico termostatizado a 298 ± 1 K, conforme mostra a Figura 18, durante 4 h, cujo tempo de equilíbrio foi alcançado no experimento de cinética. Alíquotas foram retiradas do sobrenadante e a quantidade do metal remanescente foi determinada por ICP-OES. O número de mols adsorvidos por grama de material (*N<sub>f</sub>*) foi calculado aplicando a equação 2:  $N_f = (N_i - N_s)/m$ 

Aplicando para o sistema em estudo o modelo de sorção gás-sólido de Langmuir, ajustado para o equilíbrio em solução, que é explicitado através da equação 4 :  $\frac{C_s}{N_f} = \frac{1}{N^s b} + \frac{C_s}{N^s}$  pode-se chegar ao valor da constante de equilíbrio [118,119]. A equação fornece os valores da capacidade máxima de sorção, N<sup>s</sup>, que será utilizado posteriormente. Através do gráfico de C<sub>s</sub>/N<sub>f</sub> versus C<sub>s</sub>, obtém-se a forma linearizada da equação de Langmuir. Sendo que 1/N<sup>s</sup>b é o coeficiente linear da isoterma e 1/N<sup>s</sup> é o coeficiente angular. O quociente entre o coeficiente angular e o linear desta curva permite a determinação da constante b, sendo este valor equivalente ao valor da constante de equilíbrio K, para um processo de formação da monocamada. A Figura 19 ilustra um experimento de batelada para sorção de cobre em alguns dos polímeross utilizados nesse trabalho na forma de pó (a) e esferas (b).





**Figura 19**. Batelada para sorção de cobre em alguns dos polímeross utilizados nesse trabalho na forma de pó (a) e esferas (b).

# 3.5 Titulações Calorimétricas

Os efeitos térmicos resultantes da quimissorção dos cátions metálicos com as quitosanas foram acompanhados via titulação calorimétrica. Neste procedimento uma massa de aproximadamente 20 mg de quitosana não modificada ou quimicamente modificada foi suspensa em 2,0 cm<sup>3</sup> de água desionizada, sob agitação a 298,15  $\pm$  0,20 K. Após a obtenção da linha base, a solução aquosa do titulante do íon metálico de 0,10 mol dm<sup>-3</sup> na seringa foi adicionada através de uma cânula de ouro, acoplada à torre de agitação, com incrementos sucessivos de 10 µL. A Figura 20 ilustra o calorímetro LKB 2277 utilizado para as titulações calorimétricas, mostrando a conexão das soluções titulantes nas seringas com as torres de titulação.



Figura 20. Calorímetro LKB 2277 utilizado para as titulações calorimétricas.

Cada efeito térmico resultante da adição da solução titulante é eletronicamente ampliado e registrado em um gráfico potência versus tempo, obtendo-se assim os efeitos térmicos individuais de cada ponto da titulação (**Q**<sub>t</sub>). Esses valores são somados

através da integração de cada efeito obtido, para que se tenha o efeito resultante de um experimento de titulação. Nas mesmas condições de titulação foi feita a diluição do titulante no solvente da titulação, obtendo o valor ( $\mathbf{Q}_d$ ). Também deve ser considerado neste sistema, o efeito de hidratação  $\mathbf{Q}_h$  do biopolímero no solvente. Pelo fato de o efeito térmico de hidratação ser nulo,  $\mathbf{Q}_h = 0$ , para os sistemas utilizados nesse estudo, já que esse efeito ocorre antes dos eventos serem medidos, em todos os sistemas o efeito térmico liberado nas reações ( $\mathbf{Q}_r$ ) foi determinado fazendo-se a diferença entre  $\mathbf{Q}_t$  e  $\mathbf{Q}_d$ , de acordo com a equação 10, tendo em mente que cada etapa representa o somatório dos efeitos térmicos individuais:

$$\sum Q_r = \sum Q_t - \sum Q_d.$$
 Equação 10

Cada incremento de volume do titulante foi monitorado através do computador e posteriormente foram realizados os cálculos da energia do processo através da integração da área da curva obtida da titulação calorimétrica. A integração é realizada através do uso do programa DIGITAM, que fornece os efeitos térmicos de titulação e diluição pontualmente em experimentos separados, os quais são utilizados para o cálculo do efeito térmico resultante.

Os sistemas em estudo foram formalmente ajustados ao modelo de sorção de Langmuir. Partindo do fato de que esse processo é acompanhado por um correspondente efeito térmico a cada adição do titulante, sendo ajustado a uma equação de Langmuir modificada [95].

Assim, as entalpias molares de sorção (ΔH) são funções da fração molar (X) do soluto em equilíbrio na solução após a sorção e podem ser expressas através da

equação 8:  $\frac{X}{\Delta H} = \frac{X}{\Delta_{int}H} + \frac{1}{N^s b \Delta_{int}H}$ , onde ΔH é a entalpia integral de adsorção, X é a fração molar do íon metálico na solução no equilíbrio do processo após cada adição do titulanto. A H ó a variação do ontalpia integral para a formação do uma

do titulante,  $\Delta_{int}H$  é a variação de entalpia integral para a formação de uma monocamada de sorbato por grama de sorvente e N<sub>s</sub> e b são parâmetros retirados dos experimentos de sorção em batelada.

45

Os dados termoquímicos foram extraídos da forma linearizada da isoterma calorimétrica de forma análoga ao método da batelada. Os coeficientes angular e linear correspondem aos valores de  $1/\Delta_{int}H$  e  $1/N^{s}b\Delta_{int}H$ , respectivamente. Através dos valores de  $\Delta_{int}H$  e b é possível calcular os outros parâmetros termodinâmicos da interação dos íons metálicos com as superfícies modificadas em suspensão:

$$\Delta H = \Delta_{int} H / N^{s}$$
 Equação 11

A partir do valor de K (b), a energia livre de Gibbs pode ser calculada pela expressão seguinte:

$$\Delta G = -RT \ln K$$
 Equação 12

e assim, a entropia pode ser calculada através da equação 13.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$
 Equação 13

# 4.0 **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### 4.1. Análise Elementar

Todos os resultados de análise elementar de carbono e nitrogênio obtidos para quitosana e seus derivados estão listados na Tabela 7. Os valores de cada elemento são também expressos em termos de número de mols de cada elemento em 1,0 g do composto (mmol g<sup>-1</sup>) e em termos da razão molar entre carbono e nitrogênio (C/N). Para a quitosana modificada com etilenossulfeto, QES, a partir do percentual de enxofre 20,39 foi calculada a quantidade molar de enxofre, 6,73 mmol g<sup>-1</sup>, fornecendo a relação S/N 1,94, o que melhor traduz a estequiometria desse produto.

Os resultados da análise elementar refletem o aumento da razão carbono/nitrogênio devido à entrada dos anidridos como se observa para QS, QF e QM, bem como para QAS, QAF e QAM. Os polímeros quimicamente modificados com os anidridos com reação posterior com etilenodiamina e dietilenotriamina mostram o aumento do teor de nitrogênio. As esferas de quitosana modificadas com os anidridos também mostram um aumento na relação carbono/nitrogênio, porém menor quando comparado com o pó de quitosana modificada com os mesmos anidridos, sugerindo que houve uma menor incorporação dos anidridos nesse caso, ocorrendo possivelmente a modificação apenas na superfície das esferas. A superfície Qacac também apresenta um aumento na relação C/N em relação à quitosana não modificada, e com a introdução de etilenodiamina a essa superfície (Qacen) observa-se um aumento no teor de nitrogênio desse polímero. A quitosana modificada com etilenossulfeto apresentou uma diminuição no teor de nitrogênio quando comparada com a matriz precursora, o que concorda com a incorporação de duas moléculas de etilenossulfeto dando uma razão molar de S/N de 1,94. As guitosanas reticuladas QGD e QEP apresentam um aumento na relação C/N, já que ocorre a incorporação dos agentes reticulantes que não possuem nitrogênio nas suas estruturas. Como se nota, em todos os casos existe uma coerência bem clara das respectivas incorporações, com aumento ou diminuição da relação C/N, de acordo com a molécula adicionada à cadeia pendente do material.

47

**Tabela 7**. Percentuais de carbono (C) e nitrogênio (N), quantidades molares desses elementos e as respectivas razões (C/N) entre essas quantidades para a quitosana e seus derivados.

Amostra	<b>C</b> (%)	N (%)	C (mmol g <sup>-1</sup> )	N (mmol g <sup>-1</sup> )	C/N
Q	40,43	7,69	33,69	5,49	6,13
QS	42,60	4,20	35,50	3,00	11,83
QSN	40,80	11,20	34,00	8,00	4,25
QF	41,28	5,32	34,40	3,80	9,05
QFN	42,84	8,82	35,70	6,30	5,67
QM	41,33	3,83	34,44	2,74	12,57
QMN	40,09	18,61	33,41	13,29	2,51
QAS	42,36	3,92	35,30	2,80	12,61
QAF	50,88	5,64	42,40	4,02	10,55
QAM	44,18	4,15	36,82	2,96	12,44
QSDT	40,21	9,63	33,51	6,88	4,87
QFDT	38,63	8,49	32,19	6,06	5,31
QMDT	38,67	11,56	32,22	8,26	3,90
EQ	39,74	7,13	33,11	5,09	6,50
EQAS	38,86	6,59	32,38	4,71	6,87
EQAF	39,49	7,32	32,91	5,22	6,30
EQAM	39,04	6,79	32,53	4,85	6,71
Qacac	46,98	5,25	39,15	3,75	10,44
Qacen	42,01	7,93	35,00	5,66	6,18
*QES	40,49	4,59	33,74	3,28	10,28
QTPP	39,02	11,76	32,51	8,40	3,87
QGD	41,12	6,48	34,26	4,63	7,39
QEP	39,79	6,61	33,16	4,70	7,05

\*Para QES, a partir do percentual de enxofre 20,39 foi calculada a quantidade molar de enxofre, 6,73 mmol g-1, fornecendo a relação S/N 1,94.

## 4.2. Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho além de diferenciar os biopolímeros quitina e quitosana através da determinação do grau de desacetilação (GD) da quitosana, através do uso da equação 1, também pode ser utilizada para identificar a inserção de novos grupos funcionais que reagiram com a quitosana.

A quitosana apresenta bandas características de estiramento C-H, simétricos e

assimétricos, próximo a 2900 cm<sup>-1</sup> e uma banda intensa e larga na região de 3400 cm<sup>-1</sup> que é atribuída às vibrações de estiramento dos grupos OH das hidroxilas da estrutura, além da umidade que acompanha o biopolímero. Por outro lado, essa absorção envolve também os grupos N—H das unidades acetiladas do copolímero [48]. Outras absorções características do polissacarídeo são a banda intensa em 1051 cm<sup>-1</sup> atribuída ao estiramento C—O—C do anel glicopiranosídeo, a absorção em 1161 cm<sup>-1</sup>, associada à ligação beta glicosídica entre os carbonos 1 e 4, e em 1420 e 1380 cm<sup>-1</sup>, atribuídas às deformações de CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>, respectivamente, como pode ser observado na Figura 21. Quando a quitosana é quimicamente modificada com o anidrido succínico, com obtenção do material QS apresenta uma banda em 1720 cm<sup>-1</sup> relativa à carbonila do anidrido, e em 2850 cm<sup>-1</sup> devido ao estiramento do grupo CH<sub>2</sub>, proveniente do anidrido succínico [120]. No entanto, quando esse polímero sofre outras modificações químicas com obtenção de QAS, QSN e QSDT, os espectros se apresentam bastante similares a QS e são apresentados na Figura 21.



**Figura 21**. Espectros na região do infravermelho da quitosana não modificada Q e das formas quimicamente modificadas, QS, QAS, QSN e QSDT.

O espectro de QF apresentou bandas em 2875 cm<sup>-1</sup> e em 2915 cm<sup>-1</sup> correspondentes a estiramentos simétricos e assimétricos de grupos metilênicos, como

mostra a Figura 22. No espectro também aparecem bandas em torno de 1637 cm<sup>-1</sup> correspondente à vibração de C=O e 1402 cm<sup>-1</sup> de vibração C=O acoplada com deformação OH de ácido. As vibrações da estrutura do anel aromático são responsáveis pelas bandas em 1518 cm<sup>-1</sup>, já em 760 cm<sup>-1</sup> aparecem as deformações de C-H fora do plano do anel [121]. Da mesma forma, os espectros de QAF, QFN e QFDT apresentam bandas nas mesmas regiões que o polímero QF.





Um fato marcante diz respeito a síntese dos materiais modificados sem solvente, que muito embora apresentaram pouca diferença daqueles nos quais foi utilizado solvente na síntese, pode-se observar na quitosana QS que as bandas referentes à incorporação do anidrido em torno de 1720 cm<sup>-1</sup> apresentaram-se bem mais intensas e também mais definidas em relação a QAS. O mesmo foi observado para a QAF, que mostra mais claramente as bandas em 2500 e 2600 cm<sup>-1</sup>.

A quitosana quimicamente modificada com anidrido malêico QAM apresentou as mesmas bandas que o QM, que apareceram em 2573 cm<sup>-1</sup> e 1720 cm<sup>-1</sup>, correspondentes aos estiramentos de C=O de ácidos carboxílicos. Como mostra a Figura 23, ocorreu uma intensificação da banda em 1158 cm<sup>-1</sup> relativa à deformação O=C-O-R, que sugere a presença de éster com a carbonila conjugada com uma insaturação. A banda em 1634 cm<sup>-1</sup> foi atribuída ao estiramento C=C [122]. Como para os outros dois anidridos, também os espectros de QMN e QMDT apresentam bandas nas mesmas regiões que a quitosana QM. Sendo que as quitosanas QM, QAM e QMN apresentaram a banda em 1720 cm<sup>-1</sup> bem definida e de grande intensidade.



**Figura 23**. Espectros na região do infravermelho da quitosana não modificada Q e das formas quimicamente modificadas, QM, QAM, QMN e QMDT.

Para as quitosanas modificadas com posterior reação com a amina, QSN, QFN e QMN as absorções características de vibração de NH<sub>2</sub> livre ocorrem entre 3500 – 3000 cm<sup>-1</sup>, no entanto, trata-se da mesma região de vibração de OH. Já as bandas de N-H de aminas secundárias mostram suas bandas de vibração entre 3500 e 3300 cm<sup>-1</sup> e de

deformação ocorrem entre 1660 e 1550 cm<sup>-1</sup>, regiões essas que apresentam outras bandas referentes aos grupos dos anidridos que foram incorporados à quitosana.

O espectro da quitosana modificada com etilenossulfeto, QES, é mostrado na Figura 24, a qual apresenta também o espectro da quitosana não modificada. Observaram-se as bandas características da quitosana no espectro de QES, que apresentou mudanças leves quando comparado ao espectro de quitosana não modificada. A banda SH tem uma intensidade muito baixa, mas pode ser vista em QES em torno de 2550 cm<sup>-1</sup>[123], quando se amplia o espectro nessa região.



**Figura 24**. Espectros na região do infravermelho da quitosana não modificada Q e da forma quimicamente modificadas QES.

O espectro da quitosana modificada com acetilacetona mostra um aumento de intensidade na banda em 1630 cm<sup>-1</sup>, que é atribuída aos grupos carbonila de cetonas. O alargamento dessa banda e o aparecimento de um ombro em 1610 cm<sup>-1</sup> no espectro da Qacen ocorre geralmente quando há grupos amina próximos de grupos carbonila de

52

cetonas, devido à ressonância, uma vez que as vibrações dessa natureza ocorrem na região entre 1600 e 1730 cm<sup>-1</sup> [121,124], como pode ser visto na Figura 25.





O espectro das quitosanas reticuladas não mostrou diferenças significativas quando comparadas a quitosana não modificada, o que já era esperado levando-se em conta as estruturas dos agentes reticulantes utilizados que contém basicamente grupos carbonila, hidroxila e CH<sub>2</sub>, como mostra a Figura 26, O mesmo aconteceu para as esferas de quitosana modificadas com os anidridos, que reflete a pouca ou superficial incorporação dos mesmos, apresentada na análise elementar, como pode ser visto na Figura 27.

53



**Figura 26**. Espectros na região do infravermelho da quitosana não modificada, Q e das formas reticuladas QGD, QTPP e QEP.



**Figura 27**. Espectros na região do infravermelho das esferas de quitosana não modificada EQ e das formas quimicamente modificadas EQAS, EQAF e EQAM.

## 4.3. Ressonância magnética nuclear no estado sólido

O espectro da quitosana não modificada, ilustrado na Figura 28, apresenta os deslocamentos característicos em 105, 55, 85 e 60 ppm, referentes aos carbonos C1, C2, C4, C6, respectivamente, conforme a numeração na estrutura e em 75 ppm referente aos carbonos C3 e C5 e, ainda, os sinais em 22 e 175 ppm, associados aos grupos metila e carbonila, remanescentes da quitina, como é esperado, devido à desacetilação incompleta [125]. A superfície QS apresenta um sinal mais alargado em 174 ppm relacionado aos carbonos C7 e C10 e um sinal em 26 ppm relacionado aos carbonos C9 e C8, cujos deslocamentos são os mesmos para a superfície QAS, que apresenta o sinal da carbonila bem mais intenso, conforme mostra a Figura 28 com a estrutura numerada em anexo. Os polímeros que sofreram reações posteriores com aminas, QSN e QSDT apresentaram basicamente sinais nas mesmas regiões que a quitosana não modificada, porém se observa uma separação dos carbonos C6 e C2.



**Figura 28**. Espectro de ressonância magnética nuclear de <sup>13</sup>C de Q, QS, QAS, QSN e QSDT.

O espectro da QF encontra-se na Figura 29, que apresenta sinais em 173 ppm correspondente ao carbono C7, e na região entre 137 e 122 ppm os sinais correspondentes aos carbonos do anel aromático [126], como mostra a numeração da estrutura em anexo. A superfície QAF apresenta os mesmos sinais da QF, no entanto, mostra maiores intensidades, bem como uma menor separação entre os sinais, com um sinal em 131 ppm e um ombro em 124 ppm relativos aos carbonos do anel aromático. Os polímeros QFN e QFDT apresentaram sinais na mesma região que os sinais da quitosana não modificada.



**Figura 29**. Espectro de ressonância magnética nuclear de <sup>13</sup>C de Q, QF, QAF, QFN e QFDT.

O espectro de QM é mostrado na Figura 30, conforme estrutura em anexo, mostra picos em 135 e 126 ppm relacionados aos carbonos C8 e C9. Também aparece um sinal em 170 ppm atribuído aos carbonos C7 e C10. Na superfície QAM o sinal em 170 ppm aparece separado em dois sinais, um em 168 e o outro em 166 ppm devido aos carbonos C7 e C10 [127]. Além disso, os carbonos C6 e C2 aparecem

completamente separados para QM e QAM. Os polímeros QMN e QMDT apresentaram sinais na mesma região que os sinais da quitosana não modificada, no entanto, observa-se que para o material QMN os sinais dos carbonos C6 e C2 aparecem completamente separados para QMN, já no polímero QMDT esses sinais aparecem como um único sinal largo.





Conforme numeração da estrutura em anexo, o espectro da Qacac na Figura 31 mostra o aparecimento de um sinal em 174 ppm dos carbonos C7 e C10, e embora possam ocorrer deslocamentos nessa região devido à ressonância na estrutura da molécula, esse deslocamento refere-se ao carbono ligado ao nitrogênio que forma a base de Schiff (C=N) e a carbonila da estrutura da acetilacetona, bem como o sinal que aparece próximo a 197 ppm. Em 20 ppm encontram-se sinais correspondentes aos carbonos dos grupos CH<sub>3</sub> terminais da acetilacetona, além de grupos metila da

quitosana [121], além disso, os carbonos C6 e C2 aparecem como um único sinal intenso e estreito. A superfície Qacen apresenta os sinais na mesma região que os sinais da Qacac, sendo que os sinais relativos aos carbonos C6 e C2 aparecem separados e bem definidos.



Figura 31. Espectro de ressonância magnética nuclear de <sup>13</sup>C de Q, Qacac e Qacen.

O espectro da QES encontra-se na Figura 32, com a estrutura devidamente numerada, onde se pode observar o aparecimento de sinais próximo a 25 ppm relativo aos carbonos C7 C8 e C9 do grupo CH<sub>2</sub>, devido à contribuição das moléculas de etilenossulfeto na nova estrutura polimérica. Também se observa uma separação dos sinais dos carbonos C6 e C2, devido a mudança no ambiente químico desses carbonos, como se observa entre 50-70 ppm, já o sinal do C10 aparece bem intenso em 35 ppm [128].





Os espectros para as quitosanas reticuladas são mostrados na Figura 33. Para a QEP observa-se que ocorreu o alargamento dos sinais C1, C3, C5 e C6 devido à sobreposição com a vizinhança em C4, conforme a estrutura em anexo. Os sinais na região entre 30-50 ppm são devido aos grupos CH<sub>2</sub> da molécula de epicloridrina. A QGD mostra o sinal em C4 bem definido e ocorre uma separação dos carbonos C6 e C2, indicando uma modificação do ambiente químico devido à introdução de novos fragmentos a cadeia polimérica da quitosana [129]. A QTPP apresentou sinais bem definidos e em comparação a quitosana não modificada mostrou uma separação entre os carbonos C6 e C2 e o quase desaparecimento do sinal da carbonila remanescente da quitosana em 175 ppm.



**Figura 33.** Espectro de ressonância magnética nuclear de <sup>13</sup>C de Q, QGD, QTPP e QEP.

#### 4.4. Termogravimetria

Os métodos térmicos de análise, como a termogravimetria (TG), têm sido bastante utilizados como técnicas para monitorar a estabilidade térmica em polímeros de origem natural ou sintética, podendo sugerir quanto à efetividade de uma determinada reação.

Na Figura 34 são apresentadas as curvas termogravimétricas e derivadas da quitosana não modificada, Q e quimicamente modificadas QS, QAS, QSN e QSDT. O perfil da degradação mostra que o processo de decomposição envolve mais de um evento, e isto é claramente confirmado através das curvas diferenciais que apresentam dois picos distintos para quitosana e dois ou três para as quitosanas modificadas. Para a quitosana não modificada, o primeiro estágio de perda de massa, compreende as

temperaturas de 298 até 473 K, e é atribuído à perda de água, sendo a etapa seguinte de 473 a 1000 K correspondente à degradação térmica do biopolímero [129]. A curva TG da quitosana, Q, mostra o primeiro pico de perda de água em 335 K, com perda de massa de 7 % e o segundo pico referente à degradação térmica em 568 K, com perda de 56 % de massa.



Figura 34. Curvas termogravimétricas e derivadas de Q, QS, QAS, QSN e QSDT.

As quitosanas modificadas QS e QAS apresentaram dois eventos de perda de massa, como mostra a Figura 34, o primeiro relativo à perda de água, praticamente nas mesmas temperaturas que a quitosana não modificada, Q, a segunda perda de massa ocorre numa menor temperatura, em comparação a Q. A quitosana QS apresenta uma porcentagem de 15 % para o seu primeiro estágio de perda de massa e 47 % para o segundo estágio. A quitosana QSN apresentou 3% de perda para o primeiro estágio de perda de massa e 48 % para o segundo estágio de perda.

Como se pode observar nas derivadas, as quitosanas QSN e QSDT apresentaram três estágios de perda de massa, sendo o primeiro em temperaturas similares a da quitosana não modificada Q. A quitosana QSN apresentou porcentagens de perda de massa de 3, 14 e 47 %, para esses três estágios. A quitosana QSDT mostrou porcentagens de 6, 7 e 55 % para os seus três estágios de perda de massa. O que se observa, é que para esses casos, a modificação química conduziu os eventos de decomposição térmica para temperaturas ligeiramente superiores comparadas com a quitosana, Q, como se pode observar analisando os resultados na Tabela 8, além de levar a obtenção de materiais com menores porcentagens de perda de massa, conforme se aumenta a temperatura, sugerindo que essas modificações tornaram o polímero termicamente mais estável.

Como se pode observar pelas derivadas, as etapas da decomposição térmica para QF e QAF ocorrem numa temperatura mais alta que a quitosana Q, em 656 K, já as quitosanas QFN e QFDT mostram essa etapa em temperaturas mais baixas, em 520 e 541 K, respectivamente, como mostra a Figura 35. A quitosana QF apresenta a primeira porcentagem de perda de massa de 3 % e a segunda de 68 %. O material QAF mostrou porcentagens de 4, 29 e 59 % para os seus três estágios de perda de massa. As quitosanas QFN e QFDT mostraram porcentagens para o primeiro evento de perda de massa de 6 e 5 % e para o segundo de 53 e 51 %. O que se observa, é que para as quitosanas QFN e QFDT a modificação química conduziu os eventos de decomposição térmica para temperaturas ligeiramente inferiores, quando comparadas com a quitosana, Q, como se pode observar analisando os dados da Tabela 8, sugerindo que esses materiais são termicamente menos estáveis que a quitosana não modificada.





As quitosanas modificadas com anidrido malêico apresentaram também uma melhora na estabilidade térmica, entretanto, essa foi diminuída depois da reação com a

etilenodiamina, como mostra a Figura 36. As porcentagens das perdas de massa para QM foram de 3, 9, 15 e 49 %. Para QMN as porcentagens de perda de massa foram de 10, 15 e 32 %.



Figura 36. Curvas termogravimétricas e derivadas de Q, QM e QMN.

Os materiais Qacen, QES e QGD apresentaram uma estabilidade térmica bastante semelhante à Q, já a Qacac mostrou-se termicamente mais estável e a quitosana QEP menos estável que a quitosana, Q, como pode ser visto nas Figuras 37, 38 e 39.



Figura 37. Curvas termogravimétricas e derivadas de Q, Qacac e Qacen.



Figura 38. Curvas termogravimétricas e derivadas de Q e QES.



Figura 39. Curvas termogravimétricas e derivadas de Q, QGD e QEP.

As derivadas das curvas termogravimétricas das esferas de quitosana indicam que praticamente não existe mais umidade nesses materiais, devido à ausência dessa decomposição característica em cerca de 330 K, como mostram as Figuras 40 e 41. As esferas modificadas com anidridos e as reticuladas com tripolifosfato QTPP apresentam em geral temperatura de decomposição similar à quitosana, Q em torno de 568 K, no entanto as porcentagens de perda de massa são menores do que a da quitosana Q nessa temperatura.

As esferas de quitosana EQ e QTPP mostram a porcentagem de perda de massa relativa à sua decomposição térmica de 48 % na temperatura de 568 K, mesma temperatura da decomposição da quitosana Q, que reflete que a obtenção de quitosana em esferas conduziu a formação de um material termicamente mais estável.

As esferas de quitosana que sofreram reações com os anidridos apresentaram um perfil de degradação térmica muito similar ao das esferas de quitosana não modificada EQ. As esferas EQAF mostraram a etapa da decomposição com perda de 43 %, EQAM mostraram perda de 50 % e EQAS de 53 %, ilustrando que apesar de ocorrer em uma extensão pequena, a modificação ocorreu nas esferas de quitosana utlizando esses anidridos, mudando os valores das temperaturas de decomposição desses materiais.

65



Figura 40. Curvas termogravimétricas e derivadas de EQ, EQAS, EQAF e EQAM.



Figura 41. Curvas termogravimétricas e derivadas de EQ e QTPP.

A Tabela 8 mostra as temperaturas máximas em que ocorrem todas estas decomposições.

Am	Tm (K)			
_	<b>1</b> ⁰	2º	3º	
Q	335	568	-	
QS	344	484	618	
QSN	335	438	585	
QF	327	656	-	
QFN	337	520	-	
QM	337	415	641	
QMN	340	445	592	
QAS	336	469	585	
QAF	338	477	652	
QSDT	337	456	570	
QFDT	337	440	541	
EQ	-	568	-	
EQAS	-	546	-	
EQAF	-	558	-	
EQAM	-	542	-	
Qacac	328	602	-	
Qacen	334	559	-	
QES	319	569	-	
QTPP	-	567	-	
QGD	322	561	-	
QEP	337	531	-	

**Tabela 8**. Temperaturas máximas de decomposição (Tm), nos estágios 1º, 2º e 3º para as amostras (Am) de quitosana Q e seus derivados.

As quitosanas modificadas com os anidridos sem sofrer reações posteriores com as aminas mostraram-se em geral mais estáveis termicamente que a quitosana não modificada, bem como a Qacac e a QES.

As esferas de quitosana também demonstram que são polímeros com a estabilidade térmica equivalente ou inferior à quitosana, sendo materiais que apresentam uma quantidade de água adsorvida bem pequena em suas estruturas.

Esses resultados mostram que a modificação nem sempre conduz a um material termicamente mais estável. Em geral para alguns dos materiais reticulados aconteceu exatamente o contrário, materiais com menores temperaturas de decomposição foram obtidos, o que não era esperado, já que a reticulação é realizada com algumas finalidades, sendo esta uma delas, no entanto, esses materiais apresentam outras características favoráveis como se verá a seguir.

## 4.5 Difração de raios X

A quitosana não modificada apresenta um padrão de difração pouco cristalino, como se pode perceber no seu difratograma, com dois picos largos característicos em 20 igual a 9 e 20°, como observado na Figura 42. Os difratogramas das quitosanas quimicamente modificadas QS, QAS, QSN e QSDT apresentam em comum um pico próximo ao ângulo de 20 em 20°, que é o de maior intensidade. No entanto, para os polímeros QAS e QS o pico em 20 igual a 9° foi deslocado para ângulos mais baixos, já nas quitosanas QSN e QSDT esse pico desaparece completamente. O que se observa é que ocorre uma diminuição da cristalinidade das quitosanas modificadas em relação à quitosana precursora e isto deve ocorrer provavelmente devido à entrada dos novos grupos funcionais na sua cadeia polimérica que promovem o rompimento de ligações de hidrogênio intermoleculares da estrutura da quitosana [66]. Isto também é ilustrado para os derivados na quitosana modificada com os anidridos ftálico e malêico nas Figuras 43 e 44, respectivamente. Os resultados de raios X corroboram com os resultados de infravermelho e ressonância magnética já apresentados, confirmando a efetiva modificação da quitosana pelos anidridos citados.



Figura 42. Difratogramas de raios X de Q, QS, QAS, QSN e QSDT.

68



Figura 43. Difratogramas de raios X de Q, QF, QAF, QFN e QFDT.



Figura 44. Difratogramas de raios X de Q, QM, QAM, QMN e QMDT.

Os difratogramas das esferas de quitosana modificadas com os anidridos não apresentaram diferenças significativas em relação às esferas de quitosana EQ, com exceção da EQAM que apresentou picos menos intensos do que os das demais esferas. Como já foi observado nas outras análises essas esferas foram modificadas em um grau muito baixo, provavelmente apenas superficialmente, com inserção de poucos grupos anidridos, como mostra a Figura 45. Por isso, esses materiais foram utilizados apenas para alguns testes de sorção com cobre.



Figura 45. Difratogramas de raios X de EQ, EQAS, EQAF e EQAM.

A quitosana QES apresentou também o desaparecimento do pico em 2θ igual a 9º, como pode ser visto na Figura 46, refletindo a diminuição da cristalinidade da quitosana com a introdução da molécula de etilenossulfeto na sua superfície.



Figura 46. Difratogramas de raios X de Q e QES.

Os difratogramas dos materiais Qacac e Qacen, na Figura 47, mostraram além do deslocamento de seu pico em 20 igual a 9º para ângulos mais baixos, em 6 e 7º um pronunciado aumento e afinamento desse pico, o mesmo se observa para o pico em 20 igual a 20º, sugerindo um aumento da cristalinidade desses materiais, que pode estar associada com a formação de novos padrões cristalinos e uma maior organização das fitas desses polímeros, conforme ocorre a modificação e a acetilacetona é incorporada à cadeia de quitosana.



Figura 47. Difratogramas de raios X de Q, Qacac e Qacen.

As quitosanas reticuladas EQ, QTPP, e QEP apresentaram difratogramas bastante semelhantes entre si, com os picos característicos de quitosana, no entanto, apresentam picos mais estreitos e intensos. A reticulação da quitosana com a epicloridrina conduz a formação de um polímero um pouco mais cristalino, o que pode ocorrer provavelmente devido ao seu tamanho curto de cadeia, produzindo um material mais compacto e organizado. A reticulação com o tripolifosfato provoca o mesmo comportamento de aumento de cristalinidade na quitosana. O polímero QGD mostrou que esse material diminuiu bruscamente a sua cristalinidade, como pode ser visto na Figura 48, como já foi observado na literatura para outro método de reticulação de quitosana utilizando glutaraldeído [66].



Figura 48. Difratogramas de raios X de EQ, QTPP, QEP e QGD.

# 4.6 Sorção de cátions metálicos

#### 4.6.1 Determinação do pH

A quitosana Q e as quitosanas modificadas quimicamente QS e QSN foram conjuntamente analisadas no processo de batelada para se conhecer o pH ótimo na solução aquosa de nitrato de cobre. Na Figura 49 é apresentado o estudo de sorção de cobre em quitosana não modificada e seus derivados em função do pH utilizando solução 7,0 mmol dm<sup>-3</sup> de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O. O gráfico obtido pelo uso da equação 2 revela que em pH 6,0, que corresponde à água desionizada, ocorre a melhor condição para os ensaios de sorção. Em pH maior que 6,0 ocorre precipitação do metal na forma de hidróxido.



**Figura 49**. Capacidade máxima de sorção de cobre com Q(■), QS(●) e QSN(▲) em diferentes valores de pH.

# 4.6.2 Cinética de sorção

As isotermas de tempo são importantes para o estudo preliminar do processo de sorção pelo método em batelada, pois fornecem o tempo ótimo para a interação completa dos sorbatos com a quitosana e seus derivados. A isoterma de tempo de sorção do Cu<sup>2+</sup> com a quitosana, Q é apresentada na Figura 50. Nota-se que a saturação é alcançada a partir de 2 h.



**Figura 50**. Isoterma de tempo da sorção de  $Cu^{2+}$  em quitosana (Q) a 298 ± 1 K.

## 4.6.3 Isotermas de concentração

A quitosana e quitosanas modificadas foram aplicadas na remoção de cátions metálicos de soluções aquosas de nitratos de cobre, cobalto, níquel, zinco, chumbo e cádmio através do método da batelada.

As isotermas de sorção dos cátions Pb<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup> na Q e QES são mostradas na Figura 51 e as isotermas de sorção de Cu<sup>2+</sup> na quitosana Q e quitosanas modificadas com os anidridos com posterior reação com etilenodiamina e dietilenotriamina são mostradas na Figura 52. As isotermas de sorção de Cu<sup>2+</sup> na Q, Qacac e Qacen são mostradas na Figura 53 e a forma linearizada para a sorção de Cu<sup>2+</sup> na quitosana Q é mostrada na Figura 54, a partir da equação modificada de Langmuir. Utilizando-se os dados da linearização, obtêm-se os parâmetros N<sup>s</sup> e b, assim como o coeficiente de correlação (r) a este modelo, dados esses que se encontram nas Tabelas 9 e 10.


Figura 51. Isotermas de sorção de Pb<sup>2+</sup>(■) e Cd<sup>2+</sup>(▲) em Q e Pb<sup>2+</sup>(●) e Cd<sup>2+</sup>(▼) em QES a 298 ± 1 K.



Figura 52. Isotermas de sorção de Cu<sup>2+</sup> com Q(■), QFDT(●), QFN(▲), QSDT(▼), QSN(●), QMDT(◀) e QMN(►) a 298 ± 1 K.



**Figura 53**. Isotermas de sorção de Cu<sup>2+</sup> com Q( $\blacksquare$ ), Qacac( $\bullet$ ) e Qacen( $\blacktriangle$ ) a 298 ± 1 K.



**Figura 54**. Isotermas de sorção de  $Cu^{2+}$  com Q e linearização a 298 ± 1 K.

**Tabela 9.** Número de mols sorvidos (N<sub>f</sub>), capacidade máxima de sorção ( $N^{s}$ ), constante de equilíbrio (*b*) e coeficiente de correlação (*r*) para a interação de nitratos de metais divalentes (M) com as amostras a 298 ± 1 K.

Amostra	Μ	N <sub>f</sub> (mmol g⁻¹)	N <sup>S</sup> (mmol g <sup>-1</sup> )	b x 10 <sup>3</sup>	r
	Cu	1,39±0,04	1,75±0,03	4,91	0,9934
	Ni	1,31±0,04	1,50±0,07	13,90	0,9901
Q	Co	0,79±0,03	1,12±0,01	3,75	0,9923
	Zn	0,54±0,07	1,14±0,03	4,40	0,9984
	Pb	1,20±0,02	1,39±0,02	2,67	0,9955
	Cd	1,38±0,05	1,43±0,04	3,61	0,9949
	Cu	2,12±0,01	2,63±0,01	74,61	0,9990
	Ni	2,04±0,04	3,47±0,03	429,34	0,9933
QSN	Co	1,38±0,07	1,77±0,02	141,49	0,9914
	Zn	0,89±0,05	1,59±0,07	237,99	0,9981
	Cu	1,83±0,02	1,97±0,03	37,79	0,9979
	Ni	1,77±0,06	2,88±0,05	43,04	0,9975
QSDT	Co	1,25±0,03	2,07±0,02	24,58	0,9916
	Zn	0,78±0,01	1,48±0,07	9,99	0,9958
	Cu	1,69±0,02	1,98±0,02	4,63	0,9987
	Ni	1,55±0,08	2,69±0,09	7,94	0,9825
QFN	Co	1,05±0,02	1,79±0,04	5,32	0,9871
	Zn	0,78±0,05	1,54±0,08	5,17	0,9845
	Cu	1,54±0,03	1,72±0,06	2,04	0,9961
	Ni	1,49±0,06	2,69±0,07	3,36	0,9805
QFDT	Co	0,95±0,07	1,78±0,04	1,53	0,9891
	Zn	0,67±0,09	1,44±0,01	1,12	0,9804
	Cu	2,36±0,05	3,49±0,03	76,88	0,9922
	Ni	2,25±0,08	4,02±0,04	134,59	0,9951
QMN	Co	1,52±0,08	2,45±0,07	72,40	0,9983
	Zn	1,12±0,04	1,88±0,01	87,55	0,9966
	Cu	2,26±0,08	2,50±0,07	53,64	0,9981
	Ni	2,12±0,03	3,55±0,06	35,24	0,9964
QMDT	Co	1,39±0,05	2,69±0,01	17,33	0,9942
	Zn	0,99±0,06	1,45±0,09	24,59	0,9923

**Tabela 10.** Número de mols sorvidos (N<sub>f</sub>), capacidade máxima de sorção ( $N^{s}$ ), constante de equilíbrio (*b*) e coeficiente de correlação (*r*) para a interação de nitratos de metais divalentes (M) com as amostras a 298 ± 1 K.

Amostra	Μ	N <sub>f</sub> (mmol g <sup>-1</sup> )	N <sup>S</sup> (mmol g⁻¹)	bx10 <sup>3</sup>	r
	Cu	1,54±0,02	1,73±0,02	296,59	0,9993
	Ni	1,25±0,03	1,34±0,01	540,37	0,9988
	Co	1,13±0,01	1,29±0,07	362,22	0,9990
QES	Zn	0,83±0,03	0,90±0,04	400,31	0,9986
	Pb	1,80±0,01	2,13±0,05	179,87	0,9989
	Cd	1,95±0,02	2,47±0,01	442,41	0,9927
EQ	Cu	1,46±0,02	1,55±0,01	55,32	0,9965
QTPP	Cu	1,68±0,01	2,81±0,04	16,45	0,9869
QGD	Cu	1,30±0,05	1,74±0,08	76,12	0,9946
QEP	Cu	0,96±0,22	2,92±0,18	121,78	0,9773
QAS	Cu	1,43±0,02	1,42±0,01	51,53	0,9918
QS	Cu	1,24±0,02	1,31±0,02	30,95	0,9925
EQAS	Cu	1,39±0,01	1,61±0,03	50,42	0,9956
QAF	Cu	0,87±0,05	1,05±0,02	4,27	0,9861
QF	Cu	0,74±0,05	0,98±0,04	2,92	0,9897
EQAF	Cu	1,08±0,02	1,52±0,08	35,73	0,9974
QAM	Cu	1,35±0,02	1,42±0,05	19,57	0,9962
QM	Cu	1,17±0,04	1,22±0,02	14,33	0,9987
EQAM	Cu	1,31±0,05	1,45±0,01	44,37	0,9947
Qacen	Cu	1,04±0,05	1,09±0,02	1,44	0,9871

Através das isotermas de sorção e dos dados obtidos nas Tabelas 9 e 10, podese observar que a quitosana não modificada apresenta a seguinte ordem de adsorção dos cátions metálicos em sua superfície:  $Cu^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+} > Pb^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+}$ . Desprezando os cátions cádmio e chumbo que não pertencem à primeira série de transição, a seqüência reflete uma concordância com a série de Irving-Williams [46], que relaciona a constante de estabilidade de formação desses complexos metálicos. Para todas as quitosanas modificadas o comportamento foi semelhante, com valores de sorção bem próximos para o cobre e o níquel. Observa-se que a inserção de moléculas que possuem centros básicos na quitosana acarreta um aumento na sua capacidade de sorção, como se pode observar comparando a quitosana não modificada com as modificadas, no entanto, comparando-se as quitosanas modificadas entre si, verifica-se que embora a QSN, QFN e QMN sejam modificadas com etilenodiamina, sorveram mais cátions do que a QSDT, QFDT e QMDT que foram modificadas com dietilenotriamina, refletindo os resultados de análise elementar, que apresentam maior teor de nitrogênio para as quitosanas modificadas com etilenodiamina. Além disso, observou-se que o material QMN foi o que apresentou as melhores capacidades de sorção, com excelentes valores, praticamente dobrando essa capacidade em relação à quitosana não modificada.

A quitosana modificada QAF, obtida sem solvente, mostra uma baixa capacidade de sorção pelo cobre em relação à quitosana não modificada, enquanto que os materiais QAS e QAM mostraram uma capacidade de sorção de cobre com valores bem próximo ao da quitosana, Q.

Os valores de sorção das esferas de quitosana modificadas com os anidridos, EQAS, EQAM e EQAF são muito próximos aos valores das EQ, sugerindo que a entrada dos anidridos nessas esferas foi realmente pouca, ou apenas superficial. A QES mostrou uma capacidade de sorção superior em relação à quitosana não modificada, através da adição de centros básicos de enxofre, que também são capazes de sorver cátions de solução aquosa, no entanto, possuem uma maior afinidade por cátions mais moles como o chumbo e o cádmio [46].

As esferas de quitosana não modificada, EQ são capazes de sorver mais cobre de solução aquosa em relação ao pó de quitosana não modificada, Q. O mesmo acontece para as esferas de quitosana porosas, QTPP, que apresentaram um valor de sorção bem maior que para o pó de quitosana não modificada. A sorção de QGD é ligeiramente mais baixa que a da quitosana não modificada, como era de se esperar, já que são estruturas que possuem valores próximos de centros básicos, diferindo principalmente quanto ao cruzamento das ligações de suas cadeias para o caso da QGD. A QEP inesperadamente mostrou valores baixos de sorção, comparadas a Q [129]. A quitosana modificada com acetilacetona, Qacac, mostrou uma brusca diminuição na capacidade de sorção em relação à quitosana não modificada, provavelmente devido ao fato de ter havido formação de uma ligação C=N, com o bloqueio dos seus centros básicos. A Qacen adsorveu cobre, devido à inserção de grupos amino na estrutura, no entanto, ainda apresentou uma capacidade de sorção inferior à quitosana não modificada.

Estas interações podem ser interpretadas como as transferências de cátions da solução para os centros básicos das moléculas, com a complexação dos cátions com os grupos tiol, amino e/ou oxigenados pendentes, na interface sólido/líquido, constituindo um sistema heterogêneo.

A grande vantagem destes polímeros modificados é a grande quantidade de centros básicos ancorados, além da utilização de síntese sem solvente. O estudo da remoção de metais de soluções aquosas, através do processo de sorção (complexação) com polímeros modificadas quimicamente, aumentando estas propriedades, é de extrema importância ambiental, onde estes polímeros mostraram-se eficientes e promissores na remoção de cátions de solução aquosa.

A partir dos coeficientes lineares e angulares obtidos com a linearização das isotermas de sorção e através da equação de Langmuir (Eq. 4), pode-se obter a constante b que engloba a constante de equilíbrio e o valor de N<sup>s</sup> corresponde ao número de moles necessário para formação da monocamada. Estes valores serão utilizados no experimento de calorimetria.

#### 4.7 Calorimetria

Os efeitos térmicos resultantes da interação entre os cátions metálicos e os polímeros modificados foram calculados considerando a energética das interações dos íons metálicos (ácidos de Lewis) e sítios básicos das matrizes (centros básicos de Lewis), que estão presentes nas cadeias pendentes, no intuito de obterem-se informações energéticas sobre o sistema através dos dados termodinâmicos dessa interação. As interações ácido-base envolvem um valor de energia e podem ser determinadas através da calorimetria de solução, utilizando a técnica de titulação calorimétrica [130-134].

A titulação calorimétrica, de início, conduz a curva potência-tempo e a integração dessa curva para cada adição da titulação fornece o somatório dos efeitos térmicos. Essa curva dá indício da provável saturação dos sítios ativos, confirmando os ensaios realizados pelo método em batelada. A curva potência-tempo para a quitosana modificada, Qacen, pode ser visualizada na Figura 55.



**Figura 55.** Titulação calorimétrica de 0,0206 g de Qacen com solução 0,1017 mol dm<sup>-3</sup> de Cu<sup>2+</sup> à 298,15  $\pm$  0,20 K.

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

Os efeitos térmicos resultantes das interações dos cátions com a quitosana e quitosanas quimicamente modificadas foram determinados em experimentos calorimétricos separados para poder subtrair os efeitos térmicos de diluição dos cátions e dos polímeros ( $Q_r = Q_t - Q_d$ ). Para a determinação final destas interações foram realizados três experimentos, representados pelas equações 14-16 e através destes pode-se obter o efeito térmico resultante (Eq. 17), onde o primeiro experimento (Eq. 14) envolve o efeito térmico da interação do metal em solução com a matriz, no segundo é medido o efeito de hidratação da matriz (Eq. 15), que é nulo e desconsiderado e na terceira é medido o efeito da diluição (Eq. 16).

$$Biopol_{(sp)} + Cu^{2+}_{(aq)} = Biopol \cdot Cu^{2+}_{(sp)}; \qquad \qquad Q_t \qquad (14)$$

$$Biopol_{(sp)} + nH_2O = Biopol \cdot nH_2O_{(sp)}; \qquad Q_h \qquad (15)$$

$$Cu^{2+}_{(aq)} + nH_2O = Cu^{2+} \cdot nH_2O_{(aq)}; \qquad Q_d \qquad (16)$$

 $Biopol_{(sp)} + Cu^{2+} \cdot nH_2O_{(aq)} = Biopol \cdot Cu^{2+}_{(sp)} + nH_2O; \qquad Q_r. \qquad (17)$ 

Foram realizadas titulações calorimétricas com soluções de cobre, níquel, cobalto, zinco, chumbo e cádmio com os polímeros e a Figura 56 mostra um exemplo para a interação do Cu<sup>2+</sup> com a superfície Qacen, e sua isoterma com a respectiva linearização encontra-se na Figura 57.



**Figura 56.** Efeito térmico resultante das isotermas de sorção de Cu<sup>2+</sup> em Qacen a 298,15 ± 0,20 K, mostrando  $Q_t(\bullet)$ ,  $Q_d(\bullet)$  e  $Q_r(\blacktriangle)$ .



**Figura 57.** Isoterma de sorção de Cu<sup>2+</sup> em Qacen sua forma linearizada a 298,15 ± 0,20 K.

Através dos coeficientes angular e linear obtidos no processo de linearização foi possível calcular a entalpia envolvida na formação de uma monocamada  $\Delta_{int}H$ , que permite o cálculo da entalpia molar, através da Equação 11, e o valor da constante K, através dos dados de batelada. Com o valor da constante de equilíbrio, calcula-se a energia livre de Gibbs e a entropia, através das equações 12 e 13, cujos dados encontram-se nas Tabelas 11 e 12.

**Tabela 11.** Valores termodinâmicos para a interação dos cátions (M) com quitosana nãomodificada e seus derivados a 298,15  $\pm$  0,20 K.

Amostra	Μ	-Δ <sub>int</sub> Η /	- <b>ΔH</b> /	InK	-∆G /	ΔS/	r
		Jmol <sup>-1</sup>	kJmol⁻¹		kJmol⁻¹	Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	
	Cu	50,13±0,07	28,64±0,05	8,50	21,1 ± 0,1	-26±1	0,9986
	Ni	31,73±0,02	21,15±0,02	9,54	23,6± 0,1	8±1	0,9951
Q	Co	21,78±0,04	19,45±0,07	8,23	20,4±0,1	3±1	0,9937
	Zn	25,51±0,01	22,38±0,03	8,39	20,8±0,1	-5±1	0,9942
	Pb	47,72±0,05	34,33±0,08	7,89	19,6±0,1	-50±1	0,9876
	Cd	64,68±0,07	45,23±0,03	8,19	20,3±0,1	-83±1	0,9884
QSN	Cu	148,52±0,02	56,47±0,01	11,22	27,8±0,1	-96±1	0,9912
	Ni	108,54±0,01	31,28±0,04	12,97	32,1±0,1	3±1	0,9954
	Co	44,80±0,07	25,31±0,07	11,86	29,4±0,1	14±1	0,9978
	Zn	45,78±0,03	28,79±0,01	12,38	30,7±0,1	6±1	0,9945
QSDT	Cu	87,74±0,09	44,54±0,02	10,54	26,1±0,1	-62±1	0,9949
	Ni	78,79±0,02	27,36±0,04	10,67	26,4±0,1	-3±1	0,9977
	Co	48,58±0,02	23,47±0,01	10,11	25,0±0,1	5±1	0,9963
	Zn	36,35±0,04	24,56±0,03	9,21	22,8±0,1	-6±1	0,9991
QFN	Cu	74,37±0,07	37,56±0,02	8,44	20,9±0,1	-55±1	0,9822
	Ni	81,88±0,05	30,44±0,01	8,98	22,2±0,1	-27±1	0,9868
	Co	45,39±0,04	25,36±0,04	8,58	21,3±0,1	-14±1	0,9867
	Zn	28,39±0,02	18,44±0,02	8,55	21,2±0,1	9±1	0,9882
QFDT	Cu	57,74±0,02	33,57±0,01	7,62	18,9±0,1	-49±1	0,9814
	Ni	77,87±0,06	28,95±0,03	8,12	20,1±0,1	-29±1	0,9842
	Co	38,05±0,01	21,38±0,06	7,33	18,2±0,1	-11±1	0,9856
	Zn	26,31±0,03	18,27±0,03	7,02	17,4±0,1	-3±1	0,9874
QMN	Cu	180,22±0,07	51,64±0,03	11,25	27,9±0,1	-80±1	0,9923
	Ni	144,39±0,02	35,92±0,07	11,81	29,3±0,1	-22±1	0,9975
	Co	55,05±0,09	22,47±0,01	11,19	27,7±0,1	17±1	0,9969
	Zn	47,62±0,08	25,33±0,06	11,38	28,2±0,1	10±1	0,9994
QMDT	Cu	111,35±0,05	44,54±0,01	10,89	26,9±0,1	-59±1	0,9947
	Ni	128,54±0,07	36,21±0,07	10,47	25,9±0,1	-34±1	0,9919
	Co	52,59±0,03	19,55±0,03	9,76	24,2±0,1	15±1	0,9947
	Zn	26,63±0,02	18,37±0,02	10,11	25,0±0,1	22±1	0,9968

Amostra	Μ	-∆ <sub>mon</sub> H /	-∆H /	InK	-∆G /	<b>∆S</b> /	r
		J g⁻¹	kJ mol⁻¹		kJ mol⁻¹	J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	
	Cu	74,42 ± 0,06	43,02 ± 0,03	12,6	31,2±0,1	-39±1	0,9989
	Ni	38,51 ± 0,07	$28,72 \pm 0,02$	13,2	32,7 ± 0,1	13±1	0,9956
QES	Со	34,01±0,03	26,27±0,04	12,8	31,7±0,1	18±1	0,9886
	Zn	15,58±0,07	17,32±0,02	12,9	32,2±0,1	49±1	0,9943
	Pb	111,55±0,01	52,37±0,01	12,1	29,9±0,1	-75±1	0,9991
	Cd	156,89±0,03	63,52±0,02	13,0	32,2±0,1	-105±1	0,9923
QGD	Cu	11,62±0,02	6,68±0,04	11,24	27,8±0,1	71±1	0,9984
QEP	Cu	3,03±0,13	0,65±0,23	11,71	29,0±0,1	95±1	0,9872
QAS	Cu	47,55±0,07	33,49±0,03	10,85	26,9±0,1	-22±1	0,9877
QS	Cu	39,87±0,02	30,44±0,04	10,34	25,6±0,1	-16±1	0,9895
QAF	Cu	16,52±0,03	15,73±0,07	8,36	20,7±0,1	16±1	0,9845
QF	Cu	11,13±0,04	11,36±0,02	7,98	19,7±0,1	28±1	0,9889
QAM	Cu	42,07±0,08	29,63±0,03	9,88	24,5±0,1	-17±1	0,9916
QM	Cu	35,06±0,07	28,74±0,07	9,57	23,7±0,1	-17±1	0,9932
Qacen	Cu	7,10±0,03	6,92± 0,04	7,27	18,0±0,1	37± 1	0,9981

**Tabela 12.** Valores termodinâmicos para a interação dos cátions (M) com os derivados de quitosana a 298,15 ± 0,20 K.

A partir dos dados obtidos, pode-se afirmar que nas interações metais/centros básicos houve um favorecimento entálpico, uma vez que todos os sistemas apresentaram valores exotérmicos. Este favorecimento segue a ordem:  $Cd^{2+} > Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+}$  para a quitosana não modificada [46], sendo que para a QES essa ordem é um pouco alterada, já que o zinco passa a ser o metal com a entalpia mais baixa dos metais estudados. Todos os outros materiais apresentaram valores negativos de entalpia de interação com o cobre, sendo que as quitosanas reticuladas apresentaram os menores valores, bem como a quitosana modificada com acetilacetona.

As quitosanas modificadas com anidrido ftálico também mostraram valores mais baixos de entalpia e energia livre de Gibbs, que podem estar associados à dificuldade de acesso aos sítios reativos desses polímeros modificados. Muito embora, em todos os casos os valores foram negativos, o que indica a espontaneidade das interações.

Em geral o cobre foi o metal que apresentou os maiores valores de entalpia para as quitosanas modificadas, comparado com zinco, níquel e cobalto. Não foi possível calcular os parâmetros termodinâmicos para a interação dos metais com as esferas, já que esses materiais apresentaram um alto ruído no calorímetro, impedindo assim as medidas.

Os valores de entropia não seguiram um comportamento idêntico para todos os casos estudados. Como se sabe, a origem desses dados está relacionada com desordem do meio, após a efetivação da reação. Durante a formação dos complexos, a dessolvatação perturbou a estrutura original do solvente, causando uma desorganização do sistema com um conseqüente aumento de unidades livres do solvente, o que acarreta uma mudança na entropia. Por outro lado, outra contribuição para o valor de entropia vem do deslocamento das moléculas de água da ligação de hidrogênio com os centros básicos presos às cadeias pendentes [103].

Quando as cadeias com seus centros básicos coordenam o metal, também pode acontecer um decréscimo de entropia e isso ocorre quando a estrutura do ligante precisa se reorganizar em uma conformação adequada para ocorrer a ligação com o metal, envolvendo a absorção de energia [135], como observado para alguns sistemas conforme as Tabelas 11 e 12.

Embora estes valores de entropia negativos sejam desfavoráveis para a complexação, todos os outros dados termodinâmicos estão de acordo com a sorção desses cátions na interface sólido/líquido, sugerindo assim uma aplicação destes polissacarídeos modificados na remoção de cátions. Nesses processos prevalecem os efeitos entálpicos, o que conduz a valores negativos para a energia livre de Gibbs, indicando processos espontâneos de complexação, sendo os valores maiores para a interação dos cátions com a QES, indicando uma maior espontaneidade na formação desses complexos. Em suma, o conjunto de dados termodinâmicos é favorável à interação cátion/centro básico na interface sólido líquido.

#### **5.0 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS**

As modificações da quitosana (Q) para obter novos derivados foram realizadas fornecendo materiais que contém centros básicos de nitrogênio, oxigênio e enxofre. Esses materiais foram caracterizados através das técnicas de análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de carbono 13, entre outras técnicas, onde se comprovaram as modificações químicas do biopolímero.

Estas matrizes foram utilizadas na sorção dos cátions metálicos cobre, cobalto, níquel, zinco, chumbo e cádmio de solução aquosa, sendo que foram determinados os parâmetros termodinâmicos destas interações.

As isotermas de sorção permitiram calcular o número de mols que foram fixados covalentemente nos materiais preparados, utilizando a equação modificada de Langmuir. Observou-se, a partir dos dados obtidos pelas isotermas, que as quitosanas modificadas apresentaram uma boa capacidade de sorção, com os maiores valores atribuídos aos polímeros que mostraram a maior quantidade de centros básicos, como refletido pelos resultados de análise elementar.

Para quase todos os sistemas estudados, o modelo de isoterma de Langmuir correlacionou muito bem, como se pode perceber pelos valores dos coeficientes de correlação linear, r, maiores que 0,99, o que indica que ocorreram processos de sorção de maneira homogênea, ou seja, na formação de monocamada sobre os centros ativos dos polímeros.

Comparando todos os materiais utilizados nesse trabalho, QMN, QMDT, QSN e QSDT foram os que melhor sorveram cátions metálicos de solução aquosa, apresentado excelentes valores, principalmente para cobre e níquel, sendo QMN o melhor material obtido, pois além de ter mostrado mais claramente a sua modificação nas caracterizações, foi o polímero que apresentou os melhores valores de sorção, praticamente dobrando a capacidade de sorção em relação à quitosana não modificada. O que só reforça a importância da modificação química da quitosana para torná-la mais efetiva nesse processo. Esses altos valores de sorção podem ser atribuídos aos altos teores de nitrogênio dessas matrizes, de acordo com os dados de análise elementar.

Comparando os materiais obtidos com e sem a utilização de solvente, as quitosanas modificadas sem solvente, QAS, QAF e QAM, mostraram maior capacidade de sorção de cobre em relação as que foram modificadas utilizando solvente na síntese, QS, QF e QM, o que foi um resultado muito positivo, já que se podem comparar dois métodos de obtenção de quitosanas modificadas.

As modificações das esferas de quitosana com os anidridos aconteceram apenas superficialmente, não fornecendo muitas vantagens em relação às esferas de quitosana não modificada como se pode observar pelos baixos valores de sorção para esses polímeros.

A quitosana Qacac apresentou um brusco decréscimo na capacidade de sorção em relação à quitosana não modificada, provavelmente devido à formação de uma ligação C=N, e esse problema pode ser resolvido através da redução dessa ligação, ou esse fato ocorreu devido à superfície estar protonada, com conseqüente impedimento da interação entre o cátion e os centros básicos dessa superfície.

Os parâmetros termodinâmicos dos sistemas se mostraram favoráveis entalpicamente. Entropicamente houve um comportamento bem diversificado, no entanto, todos os valores de energia livre de Gibbs se mostraram negativos, levando a conclusão de que todos os processos foram espontâneos, como também refletem os valores das constantes de equilíbrio.

Os dados comprovam que as quitosanas modificadas quimicamente têm, na maioria dos casos, uma capacidade superior, quando comparada ao biopolímero original em sorver metais dispersos em solução aquosa, o que propicia a estes materiais uma efetiva aplicabilidade na retirada de metais que causam efeitos tóxicos em um ecossistema.

Como perspectivas para esse estudo têm-se:

- Fazer estudos de dessorção desses materiais modificados;

Utilizar outros cátions metálicos para os estudos de sorção;

-Promover reações subseqüentes, quando possível nas matrizes quimicamente modificadas, com o intuito de aumentar a capacidade de sorção de cátions metálicos;

- Testar os materiais que apresentaram as melhores capacidades de sorção em amostras reais;

-Identificar os sítios ativos dos materiais modificados;

-Fazer testes de sorção de misturas de cátions;

-Fazer um estudo cinético das interações dos metais com os materiais modificados;

-Caracterizar os materiais com o metal sorvido em suas superfícies.

Enfim, o trabalho de pesquisa desenvolvido nessa tese abre novas perspectivas para o avanço do conhecimento envolvendo essa classe promissora de materiais que são os biopolímeros.

### 6.0 REFERÊNCIAS

1. C. Airoldi, Química de coordenação fundamentos e atualidades, Campinas, Editora Átomo, **2009**.

2. S. Babel, T.A. Kurniawan, J. Hazard. Mater., B97 (2003) 219.

3. P.K. Jal, S. Patel, B.K. Mishra, *Talanta* 62, (2004) 1005.

4. V.K. Mourya, N.N. Inamdar, *React. Funct. Polym.*, 68 (2008) 1013.

5. J.A.A. Sales, C. Airoldi, *Thermochim. Acta*, 427 (2005) 77.

6. P. Sorlier, A. Denuzière, C. Viton, A. Domard, Biomacromolecules, 2 (2001) 765.

7. P. Methacanon, M. Prasitsilp, T. Pothsree, J. Pattaraarchachai, *Carbohydr. Polym.*, 52 (2003) 119.

8. M. Baiardo, G. Frisoni, M. Scandola, A. Licciardello, *J. Appl. Polym. Sci.*, 83 (2002) 38.

9. C. Jeon, W.H. Holl, Water Res., 37 (2003) 4770.

10. G. Crini, Biores. Technol., 97 (2006) 1061.

11. K. C. Gupta, M.N.V.R. Kumar, *Biomaterials*, 21 (2000) 1115.

12. G. D. Altun, S. A. Cetinus, *Food Chem.*, 100 (2007) 964.

13. V. Tangpasuthadol, N. Pongchaisirikul, V. P. Hoven, *Carbohydr. Res.*, 338 (2003) 937.

14. M. Darder, M. Colilla, E. Ruiz-Hitzky, Appl. Clay Sci., 28 (2005) 199.

15. S. Hirano, Chitin and Chitosan, Elsevier, New York 1989.

16. A. P. de Abram, Quitina Y Quitosano, Pontifícia Universidad Católica Del Peru 2004.

17. M. C. M. Laranjeira, V. T. de Fávere, *Quim. Nova,* 32 (2009) 672.

18. M. Rinaudo, Prog. Polym. Sci., 31 (2006) 603.

19. P. R. Rege, R. J. Garnise, L. H. Block, Int. J. Pharm., 252 (2003) 41.

20. H. K. Holme, H. Foros, H. Pettersen, M. Dornish, O. Smidsrod, *Carbohydr. Polym.*, 46 (2001) 287.

21. M. L. Duarte, M. C. Ferreira, M. R. Marvão, J. Rocha, Int. J. Biol. Macromol., 31 (2002) 1.

22. E. Guibal, Sep. Pur. Technol., 38 (2004) 43.

23. Y. Noichiki, H. Cakami, Y. Nishiyama, M. Wada, S. Okada, S. Kuga, *Biomacromolecules*, 4 (2003) 896.

24. H.K. No, S.P. Meyers, J. Aquatic Food Prod. Technol., 4 (1995) 27.

25. S. C. Bathia, N. Ravi, *Biomacromolecules*, 1 (2000) 413.

26. M. Zang, A. Haga, H. Sekiguchi, S. Hirano, Int. J. Biol. Macromol., 27 (2000) 99.

27. N. K. Mathur, C. K. Narang, J. Chem. Educ., 67 (1990) 938.

28. R. L. Lavall, O. B.G. Assis, S. P. Campana-Filho, *Biores. Technol.*, 98 (2007) 2465.

29. K. Kurita, Progr. Polym. Sci., 26 (2001) 1921.

30. M.N.V.R. Kumar, *React. Funct. Polym.*, 46 (2000) 1.

31. M. Rinaudo, G. Pavlov, J. Desbrières, Polymer, 40 (1999) 7029.

32. M. Yalpani, *Polysaccharides, Syntesis, Modifications and Structure/Property Relations*, Amsterdam, Elsevier, **1988**, 234.

33. S. Chatterjee, M. Adya, A.K. Guha, B.P. Chaterjee, *Process. Biochem.*, 40 (2005) 395.

34. J. Brugnerotto, J. Lizardi, F. M. Goycoolea, W. Argüerlles-Monal, J. Desbrières, M. Rinaudo, *Polymer*, 42 (2001) 3569.

35. C. Schatz, C. Viton, , T. Delair, C. Pichot, A. Domard, *Biomacromolecules*, 4 (2003) 641.

36. Y.L. Liu, Y.H. Su, J.Y. Lai, Polymer, 45 (2004) 6831.

37. M. Rhazi, J. Desbrières, A. Tolaimate, M. Rinaudo, P. Vottero, A. Alagui, *Polymer,* 43 (2002) 1267.

38. O.A.C. Monteiro Jr., C. Airoldi, J. Colloid Interface Sci., 282 (2005) 32.

39. S. Vasiliu, M. Popa, M. Rinaudo, Eur. Polym. J., 41 (2005) 127.

40. L.S. Guinesi, E.T.G. Cavalheiro, Thermochim. Acta, 444 (2006) 128.

41. K. Kurita, M. Hayakawa, Y. Nishiyama, M. Harata, Carbohydr. Polym., 47 (2002) 7.

42. A. Tolaimate, J. Desbrières, M. Rhazi, A. Alagui, M. Vincendon, P. Vottero, *Polymer*, 41 (2000) 2463.

43. K. Kurita, K. Tomita, T. Toda, S. Ishii, S. I. Nishimura, K. Shimoda, *J. Polym. Sci., Part A*, 31 (1993) 485.

44. C.K.S. Pillai, W. Paul, C.P. Sharma, Progr. Polym. Sci., 34 (2009) 641.

45. B.M. Min, S.W. Lee, J.N. Lim, Y. You, T.S. Lee, P.H. Kang, W.H. Park, *Polymer,* 45 (2004) 7137.

46. I.S. Lima, C. Airoldi, *Thermochim. Acta*, 421 (2004) 133.

47. G. Wang, G. Olofsson, J. Phys. Chem., 99 (1995) 5588.

48. N.Sakkayawong, P. Thiravetyan, W. Nakbanpote, *J. Colloid Interface Sci.*, 286 (2005) 36.

49. S. E. Bailey, T. J. Olin, R. M. Bricka, D. Adrian, Wat. Res., 33 (1999) 2469.

50. G. Crini, Prog. Polym. Sci., 30 (2005) 38.

51. F. Wu, R. Tseng, R. Juang, *Water Res.*, 35 (2001) 613.

52. K. R. Krishnapriya, M. Kandaswamy, Carbohydr. Res., 344 (2009) 1632.

53. N. G. Kandile, A. S. Nasr, Carbohydr. Polym., 78 (2009) 753.

54. K. Inoue, K. Yoshizuka, K. Ohto, Anal. Chim. Acta, 388 (1999) 209.

55. A. J. Varma, S. V. Deshpande, J. F. Kennedy, *Carbohydr. Polym.*, 55 (2004) 77.

56. M. Anthonsen, O. Smidsrod, *Carbohydr. Polym.*, 26 (1995) 303.

57. G. Berth, H. Dautzenberg, *Carbohydr. Polym.*, 47 (2002) 39.

58. P. Chassary, T. Vincent, E. Guibal, *React. Funct. Polym.*, 60 (2004) 137.

59. J. Gusmán, I. Saucedo, R. Navarro, J. Revilla, E. Guibal, Langmuir, 18 (2002) 1567.

60. N. Fang, V. Chan, H.Q. Mao, K. W. Leong, *Biomacromolecules*, 2 (2001) 1161.

61. T. Becker, M. Schlaak, H. Strasdeit, React. Funct. Polym., 44 (2000) 289.

62. K. H. Chu, J. Hazard. Mater., B90 (2002) 77.

63. J. C. Y. NG, W. H. Cheung, G. Mckay, J. Colloid Interface Sci., 255 (2002) 64.

64. J. C. Y. NG, W. H. Cheung, G. Mckay, Chemosphere, 52 (2003) 1021.

65. S. Pradhan, S. S.Shukla, K.L. Dorris, J. Hazard. Mater., 125 (2005) 201.

66. O.A.C. Monteiro Jr, C. Airoldi, J. Colloid Interface Sci., 212 (1999) 212.

67. W. S. W. Ngah, C. S. Endud, R. Mayanar, *React. Funct. Polym.*, 50 (2002) 181.

68. K. Kurita, Mar. Biotechnol., 8 (2006) 203.

69. K. Kondo, S. Nakagawa, M.Matsumoto, J. Chem. Eng. Japan., 30 (1997) 846.

70. A. E. Martell, R. D. Hancock, Metal complexes in aqueous solutions, New York, Plenum Press, **1996**.

71. Y. Baba, K. Masaaki, Y. Kawano, *React. Funct. Polym.*, 36 (1998) 167.

72. M. M. Beppu,; E. J. Arruda,; R. S. Vieira,; N. N. Santos, *J. Memb. Sci.*, 240 (2004) 227.

73. J. J. E. Hardy, S. Hubert, D. J. Macquarrie, A. J. Wilson, Green Chem., 6 (2004) 53.

74. S. Grant, H. S. Blair, G. Mckay, Polym. Comm., 31 (1990) 267.

75. Y. Shigemasa, H. Usui, M. Morimoto, H. Saimoto, Y. Okamoto, S. Minami, H. Sashiwa, *Carbohydr. Polym.*, 39 (1999) 237.

76. K. Kurita, S. Mori, Y. Nishiyama, M. Harata, Polym. Bull., 48 (2002) 159.

77. J. Xu, S. P. McCarthy, R. A. Gross, *Macromolecules*, 29 (1996) 3436.

78. T.C. Coelho, R. Laus, A.S. Mangrich, V.T. de Fávere, M.C.M. Laranjeira, *React. Funct. Polym.*, 67 (2007) 468.

79. F. Mi, S. Shyu, C. Chen, J. Schoung, *Biomaterials*, 20 (1999) 1603.

80. B. C. Janegitz, L. H. Marcolino-Junior, S. P. Campana-Filho, R. C. Faria, O. Fatibello-Filho, Sens. Actuat., 142 (2009) 260.

81. E. Guibal, A. Larkin, T. Vincent, J. M. Tobin, Ind. Eng. Chem. Res., 38 (1999) 4011.

82. T-Y. Hsien, G. Rorrer, Ind. Eng. Chem. Res., 36 (1997) 3631.

83. L. Zhou, Y. Wang, Z. Liu, Q. Huang, J. Hazard. Mater., 161 (2009) 995.

84. E.C.N. Lopes, K.S. Sousa, C. Airoldi, Thermochim. Acta, 483 (2009) 21.

85. C.L. Tien, M. Lacroix, P.I. Szabo, M.A. Mateescu, J. Controll. Rel., 93 (2003) 1.

86. C. Zhang, Q. Ping, H. Zhang, J. Shen, *Eur. Polym. J.*, 39 (2003) 1629.

87. R. Jayakumar, M. Prabaharan, R.L. Reis, J.F. Mano, *Carbohydr. Polym.*, 62 (2005) 142.

88. S. Senel, Susan J. McClure, Adv. Drug Deliv. Rev., 56 (2004) 1467.

89. R. Ciola, Fundamentos da Catálise, EDUSP, São Paulo, 1981.

90. A. Clarck, *The Chemisortive Bond-Basic Concepts*, Academic Press, New York, **1974**.

91. P. W. Atkins, *Físico-Química*, Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, **1999**.

92. I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc., 38 (1916) 2221.

93. S. Brunauer, P. Emmet, E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 60 (1938) 309.

94. I. X. García-Zubiri, G. González-Gaitano, J. R. Isasi, *J.Colloid Interface Sci.*, 337 (2009) 11.

95. F.J.V.E. Oliveira, E. C. da Silva Filho, M. A. Melo Jr., C. Airoldi, *Surface Sci.*, 603 (2009) 2200.

96. C.H. Giles, T.H. MavEvan, S.W. Nakhawa, D. Smith, J. Chem. Soc., (1960) 3973.

97. C.H. Giles, D. Smith, A. Huitson, J. Colloid Interface Sci., 47 (1974) 755.

98. N. Chiron, R. Guilet, E. Deydier, Water Res., 37 (2003) 3079.

99. J. A. A. Sales, C. Airoldi, J. Non-Cryst. Solids, 330 (2003) 142.

100. K.N. Marsh, P.A.G. O'Hare, Solution Calorimetry, Blackwell Scientific Publications, London, **1994**.

101. J. A. C. Ruiz, V. S. O. Ruiz, C. Airoldi, H. O.Pastore, *Thermochim. Acta*, 411 (2004) 133.

102. I. Wadsö, Chem. Sci. Rev., 26 (1997) 79.

103. M. G. Fonseca, C. Airoldi, Thermochim. Acta, 1 (2000) 359.

104. F. A. Pavan, I. S. Lima, E. V. Benvenutti, Y. Gushikem, C. Airoldi, *J. Colloid Interface Sci.*, 275 (2004) 386.

105. Y. Okamoto, M. Nose, K. Miyatake, J. Sekine, R. Oura, Y. Shigemasa, S. Minami, *Carbohydr. Polym.*, 44 (2001) 211.

106. R.A.R. Muzzarelli, N. Frega, M. Miliani, C. Muzzarelli, M. Cartolari, *Carbohydr. Polym.*, 43 (2000) 263.

107. M. Rinaudo, Prog. Polym. Sci., 31 (2006) 603.

108. J. C. Warner, A. S. Cannon, K. M. Dye, Environ. Imp. Asses. Rev., 24 (2004) 775.

109. D. Kim, Y. Jeong, C. Choi, S. Roh, S. Kang, M. Jang, J. Nah, *Int. J. Pharm.*, 319 (2006) 130.

110. A. Kaushik, P. R. Solanki, A. A. Ansari, B. D. Malhotra, S. Ahmad, *Biochem. Eng. J.*, 46 (2009) 132.

111. K. Mladenovska, R.S. Raicki, E.I. Janevik, T. Ristoski, M.J. Pavlova, Z. Kavrakovski, M.G. Dodov, K. Goracinova, *Int. J. Pharm.*, 342 (2007) 124.

112. S. Chen, G. Wu, H. Zeng, *Carbohydr. Polym.*, 60 (2005) 33.

113. P.K. Dutta, S. Tripathi, G.K. Mehrotra, J. Dutta, Food Chem., 114 (2009) 1173.

114. M. Darder, M. Colila, E. Ruiz-Hitzky, Chem. Mater., 15 (2003) 3774.

115. F. S. C. Anjos, E. F. S. Vieira, A. R. Cestari, J. Colloid Interface Sci., 253 (2002) 24.

116. H.H. Sokker, A.M. Abdel Ghaffar, Y.H. Gad, A.S. Aly, Carbohydr. Polym., 75 (2009) 222.

117. V. Tangpasuthadol, N. Pongchaisirikul, V. P. Hoven, Carbohydr. Res., 338 (2003) 937.

118. T.L. Vigo, D.J. Daigle, *Carbohydr. Res.*, 21 (1972) 369.

119. E.C. da Silva Filho, J.C.P. de Melo, C. Airoldi, Carbohydr. Res., 341 (2006) 2842.

120. A.C. Wibowo, S.M. Desai, A.K. Mohanty, L.T. Drzal, M. Misra, *Macromol. Mater. Eng.*, 291 (2006) 90.

121. R. M. Silvertein, G. C. Bassler, T. C. Morrel, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Wiley, London, **1991.** 

122. S.T. Chang, H.T. Chang, Polym. Degrad. Stab., 71 (2001) 261.

123. A.L.P. Silva, K.S. Sousa, A.F.S. Germano, V. V. Oliveira, J.G.P. Espínola, M.G. Fonseca, C. Airoldi, T. Arakaki, L.N.H. Arakaki, *Colloids Surf.*, 332 (2009) 144.

124. G.R. Castro, I.L. Alcântara, P.S. Roldan, D.F. Bozano, P.M. Padilha, A.O. Florentino, J.C. Rocha, *Mater. Res.*, 7 (2004) 329.

125. K.V.H. Prashanth, F.S. Kittur, R.N. Tharanathan, Carbohydr. Polym., 50 (2002) 27.

126. R. Sun, X.R. Sun, *Carbohydr. Res.*, 47 (2002) 323.

127. L. Yang, F. Zhang, T. Endo, T. Hirotsu, *Macromolecules*, 36 (2003) 4709.

128. I.S. Lima, A.M. Lazarin, C. Airoldi, Carbohydr. Polym., 64 (2006) 385.

129. M.O. Machado, E.C.N. Lopes, K.S. Sousa, C. Airoldi, *Carbohydr. Polym.*, 77 (2009) 760.

130. V.S.O. Ruiz, G.C. Petrucelli, C. Airoldi, J. Mater, Chem., 16 (2006) 2338.

131. J. A.A. Sales, A. G.S. Prado, C. Airoldi, Surface Sci., 590 (2005) 51.

132. R. F. de Farias, C. Airoldi, *Thermochim. Acta*, 390 (2002) 213.

133. G. C. Petrucelli, M. A. Meirinho, T. R. Macedo, C. Airoldi, *Thermochim. Acta*, 450 (2006) 16.

134. C. B. A. Lima,, C. Airoldi, *Thermochim. Acta*, 400 (2003) 51.

135. C. J. Jones, A Química dos Elementos dos Blocos d e f, Porto Alegre, Bookman, **2002.** 

## Apêndice A

Dados de sorção



Figura A1. Isotermas de sorção de Cu<sup>2+</sup> em Q(■), QGD(●), QEP(▲) e QTPP(▼) a 298 ± 1 K.



**Figura A2.** Isotermas de sorção de  $Cu^{2+}(\bullet)$ ,  $Ni^{2+}(\bullet)$ ,  $Co^{2+}(\blacktriangle)$  e  $Zn^{2+}(\checkmark)$  em QES a 298 ± 1 K.



Figura A3. Isotermas de sorção de Ni<sup>2+</sup> com Q(■), QFDT(●), QFN(▲), QSDT(▼), QSN(●), QMDT(◀) e QMN(►) a 298 ± 1 K.



Figura A4. Isotermas de sorção de Co<sup>2+</sup> com Q(■), QFDT(●), QFN(▲), QSDT(▼), QSN(●), QMDT(◀) e QMN(►) a 298 ± 1 K.



Figura A5. Isotermas de sorção de Zn<sup>2+</sup> com Q(■), QFDT(●), QFN(▲), QSDT(▼), QSN(●), QMDT(◀) e QMN(►) a 298 ± 1 K.



Figura A6. Isotermas de sorção de Cu<sup>2+</sup> com Q(■), EQ(●), EQAS(▲), EQAF(▼), e EQAM(●) a 298 ± 1 K.



Figura A7. Isotermas de sorção de Cu<sup>2+</sup> com Q(■), QS(●), QAS(▲), QF(▼), QAF(●), QM (◀) e QAM(►) a 298 ± 1 K.

# Apêndice B

Dados calorimétricos

**Tabela B1**. Dados calorimétricos em mJ da interação de nitrato de cobre (II) 0,1017 mol dm<sup>-3</sup>, por adição de 10  $\mu$ L em água e aproximadamente 20mg de pó de quitosana quimicamente modificada Qacen em suspensão, sendo representados os efeitos térmicos integrais da titulação,  $\Sigma Q_t$ , da diluição,  $\Sigma Q_d$  e resultante,  $\Sigma Q_r$ .

$-\Sigma Q_t$	$-\Sigma Q_d$	$-\Sigma Q_r$
31,252	0,3	30,952
69,791	0,85637	68,93463
90,972	1,65816	89,31384
100,5116	2,68637	97,82523
106,9614	3,93987	103,0215
116,0069	5,36733	110,6396
124,6564	6,97599	117,6804
130,2348	8,75857	121,4762
134,9875	10,72092	124,2666
139,0985	12,85281	126,2457
143,6536	15,13072	128,5229
147,8767	17,5616	130,3151
152,8367	20,12821	132,7085
157,8387	22,83603	135,0027
162,6282	25,68694	136,9413
167,5038	28,69743	138,8064
172,3092	31,83321	140,476
176,4297	35,09868	141,331
180,532	38,46907	142,0629
184,6468	41,95745	142,6894

**Tabela B2.** Dados calorimétricos em mJ da interação de nitrato de cobre (II) 0,1017 mol dm<sup>-3</sup>, por adição de 10  $\mu$ L em água e aproximadamente 20mg de pó de quitosana não modificada Q em suspensão, sendo representados os efeitos térmicos integrais da titulação,  $\Sigma Q_t$ , da diluição,  $\Sigma Q_d$  e resultante,  $\Sigma Q_r$ .

$-\Sigma Q_t$	$-\Sigma Q_d$	$-\Sigma Q_r$
13,262	0,3	12,962
27,239	0,85637	26,38263
40,669	1,65816	39,01084
54,177	2,68637	51,49063
70,67	3,93987	66,73013
85,135	5,36733	79,76767
100,714	6,97599	93,73801
115,945	8,75857	107,1864
130,639	10,72092	119,9181
145,56	12,85281	132,7072
158,734	15,13072	143,6033
172,109	17,5616	154,5474
184,924	20,12821	164,7958
197,324	22,83603	174,488
209,839	25,68694	184,1521
221,443	28,69743	192,7456
232,913	31,83321	201,0798
244,403	35,09868	209,3043
254,2587	38,46907	215,7896
263,8761	41,95745	221,9187



**Figura B1**. Titulação calorimétrica de 0,0204 g de Q com solução 0,1017 mol dm<sup>-3</sup> de Cu<sup>2+</sup> à 298,15  $\pm$  0,20 K.



**Figura B2**. Diluição calorimétrica da solução 0,1017 mol dm<sup>-3</sup> de Cu<sup>2+</sup> em água à 298,15  $\pm$  0,20 K.