



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS
UNIDADE UNIVERSITÁRIA DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS MOLECULARES

ANDREA DE LACERDA BUKZEM

INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS REACIONAIS NA SÍNTESE DE
CARBOXIMETILQUITOSANA E ESTUDO CINÉTICO E TERMODINÂMICO DE SUA
INTERAÇÃO COM ÍONS DE COBRE (II) EM SOLUÇÕES AQUOSAS

Anápolis – GO

2013

ANDREA DE LACERDA BUKZEM

INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS REACIONAIS NA SÍNTESE DE
CARBOXIMETILQUITOSANA E ESTUDO CINÉTICO E TERMODINÂMICO DE SUA
INTERAÇÃO COM ÍONS DE COBRE (II) EM SOLUÇÕES AQUOSAS

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciências Moleculares (nível mestrado) da Universidade Estadual de Goiás como requisito do título de Mestre.

Orientadora: Dra. Roberta Signini

Co-orientador: Dr. Diego Palmiro Ramirez Ascheri

Anápolis – GO

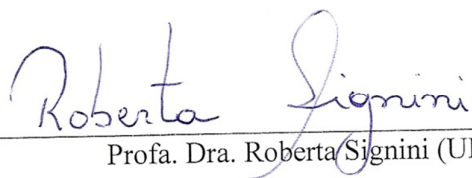
2013

INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS REACIONAIS NA SÍNTESE DE
CARBOXIMETILQUITOSANA, ESTUDO CINÉTICO E TERMODINÂMICO DE SUA
INTERAÇÃO COM ÍONS DE COBRE (II) EM SOLUÇÃO AQUOSA

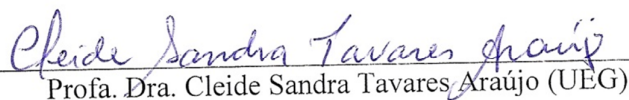
ANDRÉA DE LACERDA BUKZEM

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciências Moleculares da Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas, da Universidade Estadual de Goiás, apresentada como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestra em Ciências Moleculares.

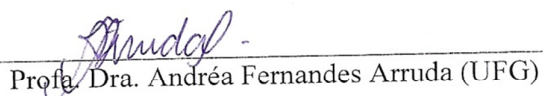
Aprovada por:



Prof.ª. Dra. Roberta Signini (UEG)



Prof.ª. Dra. Cleide Sandra Tavares Araújo (UEG)



Prof.ª. Dra. Andréa Fernandes Arruda (UFG)

AGRADECIMENTOS

À Universidade Estadual de Goiás pelo apoio através do programa de mestrado em Ciências Moleculares.

Agradeço à FAPEG pelo auxílio financeiro para realização deste trabalho.

À coordenação de aperfeiçoamento de pessoal de nível superior (CAPES) pela bolsa concedida.

À professora Dra. Roberta Signini por todo ensinamento, incentivo, amizade, paciência e por tantas oportunidades ao longo da iniciação científica e do mestrado.

Ao professor Dr. Diego Palmiro Ramirez Ascheri pela valiosa ajuda, atenção e amizade.

Ao professor Dr. Luciano Morais Lião pelas análises de RMN.

Ao professor Dr. Sergio Paulo Campana Filho pelas análises térmicas.

Aos meus pais Salmen e Scheila e minhas irmãs Soraya e Flávia por todo incentivo, apoio e amor recebidos ao longo de toda minha vida.

Ao meu noivo Danilo Martins pela amizade, compreensão, carinho e ajuda na realização deste trabalho.

Aos técnicos dos laboratórios de química pela gentileza e ajuda nas análises.

Aos meus amigos de laboratório e das aulas de mestrado: Wanderson, Marcos, Francisco (Chico), Lorena, Suzane, Luciene, Andreza, Erik, Wellington, Weslany, Gabriel, Thatiane e Charles.

À todos que de alguma forma contribuíram e/ou torceram pela concretização deste trabalho.

RESUMO

Quitosana e derivados podem ser utilizados no processo de adsorção. Derivados de quitosana sintetizados através de reações químicas têm sido obtidos para melhorar sua solubilidade em água, na qual pode-se citar a carboximetilquitosana. A carboximetilquitosana é empregada para a remoção de íons de metais, porém, a fim de melhorar sua seletividade de adsorção, modificações químicas têm sido aplicadas, como a reticulação com glutaraldeído, que é utilizada para reforçar a seletividade de adsorção, além de permitir a regeneração e reutilização. No presente trabalho foi otimizado, através de um delineamento composto central 2^3 , o processo de carboximetilação da quitosana, na qual se variou a massa das soluções de ácido monocloroacético e de hidróxido de sódio, além do tempo reacional. As amostras foram caracterizadas quanto ao grau de substituição, solubilidade em água e infravermelho, na qual o melhor resultado obtido foi empregando 23 g de solução NaOH 40%, 17,5 g de solução de ácido monocloroacético : isopropanol 1/1 (g/g) e tempo reacional de 10,6 h, obtendo-se grau de substituição de 1,85 e solubilidade de 99,70%. Após a otimização, foram selecionadas três amostras com valores de grau de substituição (GS) distintos entre si (0,82; 1,61 e 1,09), sendo reticuladas com glutaraldeído, as quais tiveram seu grau de reticulação determinado, para logo depois serem empregadas em um estudo adsorptivo, em que se observou que a adsorção segue mecanismo de pseudo-segunda ordem, isoterma de Langmüir, com valor de $q_{\text{máx}}$ que variaram de 49 a 59,524 mg g⁻¹, e o processo obtido foi exotérmico. Por fim, as amostras foram caracterizadas quanto à solubilidade em diferentes faixas de pH e massa molar viscosimétrica, sendo que quanto maior o grau de substituição (GS), maior foi a solubilidade em diferentes faixas de pH e menor a massa molar viscosimétrica, por espectroscopia vibracional na região do infravermelho, difração de raio-X e análise termogravimétrica, que comprovaram a carboximetilação, reticulação e complexação com íons cobre (II).

Palavras-chave: carboximetilquitosana, otimização, adsorção de metais.

ABSTRACT

Toxic metals are naturally found in mineral deposits, but arise in natural waters due to discharge of industrial effluents. The removal of these metals is indispensable, however, conventional methods become inefficient when these metals are present in trace levels, with the adsorption appears as an interesting alternative. Chitosan and derivatives can be used in the adsorption process. Chitosan derivatives synthesized via chemical reactions have been obtained to improve its solubility in water, in which one can mention the CMC. The CMC is used for the removal of metal ions, however, in order to improve its selectivity for adsorption, chemical modifications have been applied, such as crosslinking with glutaraldehyde, which is used to enhance the selectivity of adsorption, and allow regeneration and reuse. In the present study was optimized using a central composite design 23, the process of carboxymethylation of chitosan, in which the mass of the solutions ranged from monochloroacetic acid and sodium hydroxide, addition of reaction time. The samples were characterized as to degree of substitution, and infrared solubility in water, in which the best result was obtained using 23 g of 40% NaOH solution, 17.5 g of monochloroacetic acid solution: isopropanol 1/1 (g / g) and reaction time of 10.6 h, yielding degree of substitution of 1.85 and solubility of 99.70%. After optimization, three samples with different values of degree of substitution between them (0.82, 1.61 and 1.09) were selected, which were characterized for solubility in different ranges of pH and molar mass viscosimetric, and as GS higher, the higher the solubility at different pH ranges and lower viscosimetric molecular weight. They were then crosslinked with glutaraldehyde, which had its degree of crosslinking determined to be soon after you incorporate adsorptive on a study, which noted that the adsorption follows pseudo-second-order mechanism, the Langmuir isotherm, with a value of Q_{max} that ranging from 49 to 59.524 mg-1 g, and the exothermic process was obtained. Finally, the samples were characterized by vibrational spectroscopy in the infrared, X-ray diffraction and thermogravimetric analysis, which confirmed the carboxymethylation and complexation with copper (II) ions.

Keywords: carboxymethylchitosan; otimization; metal adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1 - Representação da estrutura da quitina e quitosana.	17
Figura 1-2 – Diferentes formas de carboximetilação da quitosana (O, N e N,O-substituição).	18
Figura 3-1 - Mecanismo da reação de carboximetilação da quitosana: (i) alcalinização e (ii) eterificação (R=H ou CH ₂ COONa).....	40
Figura 3-2 - Espectro de RMN ¹ H (amostra T11) característico de carboximetilquitosana em D ₂ O/HCl, sendo R ₁ = -COCH ₃ , -CH ₂ COOD ou H, R ₂ e R ₃ = -CH ₂ COOD ou H.	41
Figura 3-3 - Gráfico de resíduos em função dos valores preditos pelo modelo polinomial para GS (a) e Solubilidade (b).....	44
Figura 3-4 - Superfície de resposta mostrando o efeito das variáveis massa de NaOH 40 %, tempo e massa de solução de Ácido monocloroacético (AMC) sobre o grau de substituição (A, B, C) e a solubilidade (D, E, F).	45
Figura 3-5 - Perfil da otimização da carboximetilação da quitosana em função da quantidade de NaOH 40 %, tempo e quantidade de ácido monocloroacético.	47
Figura 3-6 - Análise de Componentes Principais (CP1 e CP2) do grau de substituição, distribuição dos grupos carboximetila nos carbonos C ₂ , C ₃ e C ₆ e da solubilidade.	48
Figura 3-7 - Espectros de Infravermelho para as amostras de Quitosana (Q), T1, T4, T6 e T8.	50
Figura 4-1 - Grau de Substituição para as amostras: T1-P (a); T2-P (b) e T3-P (c).....	59
Figura 4-2 - Solubilidade das amostras T1-P, T2-P e T3-P em ampla faixa de pH.	61
Figura 4-3 - Representação esquemática da reticulação da N,O-carboximetilquitosana com glutaraldeído.	65
Figura 4-4 - Fotografias das amostras de carboximetilquitosana purificadas: T1 (a), T2 (c) e T3 (e) e reticuladas com glutaraldeído: T1 (b), T2 (d) e T3 (f).....	67
Figura 4-5 - Efeito do tempo de contato na adsorção de íons de cobre (II) em carboximetilquitosana reticulada (T1R, T2R e T3R).	69
Figura 4-6 - Modelo de cinética de pseudo-primeira ordem para as amostras T1R (a); T2R (d) e T3R (g); pseudo-segunda ordem para as amostras T1R (b); T2R (e) e T3R (h) e difusão intrapartícula para as amostras T1R (c); T2R (f) e T3R (i).....	71
Figura 4-7 - Isotermas de Langmüir para as amostras T1R (a); T2R (d) e T3R (g); Freundlich para as amostras T1R (b); T2R (e) e T3R (h) e Temkin para as amostras T1R (c); T2R (e) e T3R (h).	74

Figura 4-8 - Parâmetros Termodinâmicos para adsorção de Cu (II) empregando as amostras T1R, T2R e T3R.	75
Figura 4-9 - Espectro de absorção na região do infravermelho da quitosana e das amostras carboximetiladas (T1P, T2P e T2P) (a) e da T1P, T1R e T1R-Cu ²⁺ (b).....	77
Figura 4-10 - Espectro de absorção na região do infravermelho da T2P, T2R e T2R-Cu ²⁺ (a) e da T3P, T3R e T3R-Cu ²⁺ (b).	80
Figura 4-11 - Padrão de difração de Raio-X de: (a) Quitosana, T1-P, T2-P, T3-P; (b) T1-P, T1R, T1R-Cu ²⁺ ; (c) T2-P, T2R, T2R-Cu ²⁺ ; (d) T3-P, T3R, T3R-Cu ²⁺	81
Figura 4-12 - Curvas de TG para: (a) Quitosana, T1-P, T2-P, T3-P; (b) T1-P, T1R, T1R-Cu ²⁺ ; (c) T2-P, T2R, T2R-Cu ²⁺ ; (d) T3-P, T3R, T3R-Cu ²⁺	84
Figura 4-13 - Curvas de DTG para: (a) Quitosana, T1-P, T2-P, T3-P; (b) T1-P, T1R, T1R-Cu ²⁺ ; (c) T2-P, T2R, T2R-Cu ²⁺ ; (d) T3-P, T3R, T3R-Cu ²⁺	85
Figura A-1 - Espectro de RMN para a amostra obtida no ensaio 1 (T1).	102
Figura A-2 - Espectro de RMN para a amostra obtida no ensaio 2 (T2).	102
Figura A-3 - Espectro de RMN para a amostra obtida no ensaio 3 (T3).	102
Figura A-4 - Espectro de RMN para a amostra obtida no ensaio 4 (T4).	103
Figura A-5 - Espectro de RMN para a amostra obtida no ensaio 5 (T5).	103
Figura A-6 - Espectro de RMN para a amostra obtida no ensaio 6 (T6).	103
Figura A-7 - Espectro de RMN para a amostra obtida no ensaio 7 (T7).	104
Figura A-8 - Espectro de RMN para a amostra obtida no ensaio 8 (T8).	104
Figura A-9 - Espectro de RMN para a amostra obtida no ensaio 9 (T9).	104
Figura A-10 - Espectro de RMN para a amostra obtida no ensaio 10 (T10).	105
Figura A-11 - Espectro de RMN para a amostra obtida no ensaio 11 (T11).	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1 - Níveis das variáveis independentes estudadas na reação de carboximetilação da quitosana.....	35
Tabela 3-2 - Resultados experimentais da determinação do GS, distribuição dos grupos carboximetila em C(6), C(3) e C(2) (% f6, % f3 e % f2, respectivamente), solubilidade em água (Sol. (%)) e rendimento reacional (R(%)).....	42
Tabela 3-3 - Análise de variância para o modelo de regressão polinomial ajustado aos dados experimentais em função da quantidade de NaOH 40%, tempo e quantidade de ácido monocloroacético.....	43
Tabela 4-1 - Parâmetros de síntese, grau de substituição (GS) e distribuição dos grupos carboximetila entre os O-3, O-6 e N-2 nas amostras T1-P, T2-P e T3-P.	60
Tabela 4-2 - Faixa de insolubilidade em função do grau de substituição e distribuição dos grupos carboximetila entre os O-3, O-6 e N-2 nas amostras T1-P, T2-P e T3-P.....	61
Tabela 4-3 - Valores de viscosidade intrínseca ($[\eta]$) e de massa molar média viscosimétrica (Mv) das amostras T1-P, T2-P e T3-P e quitosana em função do grau de substituição e distribuição dos grupos carboximetila entre os O-3, O-6 e N-2.....	63
Tabela 4-4 - Rendimento da síntese das amostras de CMQ-R.	66
Tabela 4-5 - Grau de reticulação (GR) para as amostras T1R, T2R e T3R.	68
Tabela 4-6 - Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo 1ª ordem, pseudo 2ª ordem e difusão intrapartícula obtidos para as amostras T1R, T2R e T3R.....	70
Tabela 4-7 - Parâmetros das Isotermas de Langmüir, Freundlich e Temkin para a remoção de Cu^{2+} por Carboximetilquitosana reticulada.	72
Tabela 4-8 - Parâmetros Termodinâmicos para adsorção de Cu (II) empregando as amostras T1R, T2R e T3R.	75
Tabela 4-9 - Valores da temperatura de máxima degradação ($T_{\text{máx}}$), percentagem de perda de massa da amostra, teor de água e massa residual em cada estágio da decomposição térmica das amostras de Quitosana e Carboximetilquitosanas.	86

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	13
1 REFERENCIAL TEÓRICO	16
1.1 QUITINA E QUITOSANA.....	16
1.2 CARBOXIMETILQUITOSANA (CMQ)	17
1.3 APLICAÇÕES DE QUITOSANA E SEUS DERIVADOS	19
1.4 ADSORÇÃO EMPREGANDO QUITOSANA E CARBOXIMETILQUITOSANA.....	19
1.5 APLICAÇÕES DE QUITOSANA E SEUS DERIVADOS EM ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS	21
1.6 ADSORÇÃO	25
1.6.1 Isotermas de Adsorção	26
1.6.2 Cinética de Adsorção	29
1.6.3 Termodinâmica	31
2 OBJETIVOS	33
2.1 OBJETIVOS GERAIS.....	33
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	33
3 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DOS PARÊMETROS REACIONAIS NO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE CARBOXIMETILQUITOSANA (CMQ).....	35
3.1 METODOLOGIA.....	35
3.1.1 Síntese da carboximetilquitosana (CMQ).....	35
3.1.2 Purificação da carboximetilquitosana (CMQ).....	36
3.1.3 Rendimento real de síntese da carboximetilquitosana (CMQ).....	36
3.1.4 Caracterizações da carboximetilquitosana purificada.....	37
3.1.4.1 <i>Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....</i>	<i>37</i>
3.1.4.2 <i>Determinação do Grau de Substituição por RMN.....</i>	<i>37</i>
3.1.4.3 <i>Solubilidade em água</i>	<i>38</i>
3.1.5 Análise estatística	38
3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
3.2.1 Obtenção, purificação e caracterizações das amostras de carboximetilquitosana (CMQ) 39	
3.2.1.1 <i>Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....</i>	<i>49</i>
4 PROCESSO DE ADSORÇÃO DE ÍONS CU (II) EM CARBOXIMETILQUITOSANA RETICULADA COM GLUTARALDEÍDO.....	52
4.1 METODOLOGIA.....	52

4.1.1	Caracterizações das carboximetilquitosanas purificadas	52
4.1.1.1	<i>Determinação do Grau de Substituição por RMN</i>	52
4.1.1.2	<i>Solubilidade em Diferentes Faixas de pH</i>	53
4.1.1.3	<i>Massa Molar Média Viscosimétrica</i>	53
4.1.2	Reação de Reticulação da carboximetilquitosana purificada	54
4.1.2.1	<i>Grau de reticulação</i>	54
4.1.3	Estudo adsorptivo de íons Cu (II) empregando carboximetilquitosana reticulada.....	55
4.1.3.1	<i>Efeito do tempo de contato na adsorção do íon metálico em carboximetilquitosana</i>	55
4.1.3.2	<i>Equilíbrio de Adsorção dos Íons Metálicos de Cobre (II)</i>	56
4.1.3.3	<i>Efeito da temperatura na adsorção do íon metálico em carboximetilquitosana</i> ...	56
4.1.4	Caracterizações das amostras de carboximetilquitosana purificada, reticulada e/ou complexada com íons Cu (II)	56
4.1.4.1	<i>Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	56
4.1.4.2	<i>Difração de raio-X</i>	57
4.1.4.3	<i>Análise Termogravimétrica</i>	57
4.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
4.2.1	Caracterizações das carboximetilquitosanas purificadas	58
4.2.1.1	<i>Determinação do Grau de Substituição por RMN</i>	58
4.2.1.2	<i>Solubilidade em Diferentes Valores de pH</i>	61
4.2.1.3	<i>Massa Molar Média Viscosimétrica</i>	62
4.2.2	Reação de Reticulação da carboximetilquitosana purificada	64
4.2.2.1	<i>Grau de reticulação</i>	68
4.2.3	Estudo adsorptivo de íons Cu (II) empregando carboximetilquitosana reticulada.....	68
4.2.3.1	<i>Efeito do tempo de contato na adsorção do íon metálico em carboximetilquitosana</i>	68
4.2.3.2	<i>Equilíbrio de Adsorção dos íons metálicos</i>	72
4.2.3.3	<i>Efeito da temperatura na adsorção do íon metálico em carboximetilquitosana</i> ...	74
4.2.4	Caracterizações das amostras de carboximetilquitosana purificada, reticulada e/ou complexada com íons Cu (II)	76
4.2.4.1	<i>Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	76
4.2.4.2	<i>Difração de Raio-X</i>	81
4.2.4.3	<i>Termogravimetria</i>	83
5	CONCLUSÕES	89

6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	91
	APÊNDICE A	102

INTRODUÇÃO

No decorrer dos anos, muitas atividades industriais têm contribuído para um aumento significativo nas concentrações de íons metálicos em águas, gerando condições desfavoráveis ao meio ambiente e conseqüentemente sendo também prejudiciais ao homem. Alguns metais tóxicos, como, por exemplo, o cobre, são encontrados na natureza em solos, ar e água (CAMPANA-FILHO; DESBRIÈRES, 2000; VIRGA; GERALDO; SANTOS, 2007; ANDREAZZA, 2009). O cobre, apesar de ser um elemento essencial a todos os seres vivos, quando ocorre exposição em níveis excessivos pode resultar em vários efeitos à saúde, incluindo danos ao fígado e aos rins, anemia, imunotoxicidade e desenvolvimento da toxicidade (ATSDR, 2004). O tratamento de efluentes contaminado com metais tóxicos pode ser feito por diferentes processos físico-químicos, e um deles é a adsorção, atualmente definida como o enriquecimento de um ou mais componentes em uma região interfacial devido a um não balanceamento de forças (GREGG; SING, 1982), sendo que a quitosana e os seus derivados podem ser empregada como adsorvente (RHAZI et al., 2002; WASIKIEWICZ et al., 2005).

De fato, a capacidade da quitosana e de seus derivados em formar complexos com íons metálicos, desperta muito interesse com relação a sua utilização em processos de adsorção (BARONI *et al.*, 2008; SILVA; ANDRADE JUNIOR; CESTARI, 2010). Assim, a carboximetilquitosana, um derivado da quitosana solúvel em ampla faixa de pH, surge como uma alternativa de adsorvente nesse processo. A carboximetilquitosana podem ser divididos em O-carboximetilquitosana, N, O-carboximetilquitosana e N-carboximetilquitosana de acordo com a posição de substituição do grupo carboximetila (SONG et al., 2011), em que a formação de cada produto pode ser obtido sob condições diferentes de reação, sendo que o rendimento do substituinte nas três posições pode ser determinado por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) (DE FREITAS et al., 2010). Quando se almeja que predomine a derivatização dos grupos hidroxila (O-carboximetilado), utiliza-se quitosana suspensa em isopropanol em presença do ácido monocloroacético a temperatura ambiente. Quando se deseja a predominância da derivatização dos grupos amino (N-carboximetilado) também se utiliza quitosana suspensa em isopropanol em presença do ácido monocloroacético, porém em temperaturas mais elevadas ou realiza-se a reação com ácido glicoxílico na presença de um agente redutor (ABREU; CAMPANA FILHO, 2005).

Contudo, a carboximetilquitosana pode dissolver em água, de modo que a reticulação é utilizada para reforçar a seletividade de adsorção. Portanto, os ligantes reativos, tais como

grupos-COOH e -NH₂, ainda são suscetíveis de modificações químicas para melhorar as suas propriedades físicas (FARAG; MOHAMED, 2012), além de oferecerem o potencial de regeneração e reutilização após adsorção de metais (SUN; WANG; WANG, 2006).

Agentes de reticulação, como glutaraldeído (GA) e etileno glicol (EGDE) são frequentemente utilizados para a modificação (ZHAO; MITOMO, 2004), na qual são formados novos compostos, derivados de carboximetilquitosana com forte capacidade de complexação e uma melhor caracterização de adsorção de íons metálicos (LIU et al., 2007).

A utilização da irradiação de micro-ondas em lugar do aquecimento convencional nas reações orgânicas leva, na maioria dos casos, a uma diminuição dos tempos de reação e redução de produtos indesejáveis (DE SOUZA; MIRANDA, 2011). Estes efeitos podem ser explicados com base nos efeitos térmicos; efeitos específicos de micro-ondas e efeitos não térmicos de micro-ondas (PERREUX; LOUPY, 2001). Neste trabalho foi utilizado irradiação de micro-ondas para obter carboximetilquitosana reticulada para reduzir o tempo de reação, sendo que posteriormente a carboximetilquitosana reticulada foi utilizada no estudo de adsorção.

Para o estudo de adsorção é importante o conhecimento das informações sobre as características do adsorvente, os parâmetros cinéticos da adsorção e as relações de equilíbrio entre o adsorvato e adsorvente. Sendo que estudos cinéticos e termodinâmicos de adsorção devem ser realizados a partir de isotermas de adsorção.

Para um melhor entendimento do que foi realizado neste trabalho, este foi dividido em capítulos, sendo que o primeiro capítulo, intitulado “Referencial Teórico”, traz uma fundamentação teórica sobre o que foi abordado no decorrer do trabalho. O segundo capítulo, intitulado “Objetivos”, apresenta os objetivos gerais e específicos planejados. O terceiro e quarto capítulos são compostos de metodologia e resultados e discussão, sendo que o terceiro capítulo, intitulado “Influência dos parâmetros reacionais no processo de obtenção de carboximetilquitosana (CMQ)”, aborda o processo de avaliação dos parâmetros de síntese da carboximetilquitosana e o quarto capítulo, intitulado “Processo de adsorção”, o estudo adsorptivo de íons cobre (II) por carboximetilquitosana reticulada com glutaraldeído. Por fim, o sexto capítulo, intitulado de “Conclusões”, traz as conclusões gerais obtidas ao longo do trabalho.

CAPÍTULO 1

REFERENCIAL TEÓRICO

1 REFERENCIAL TEÓRICO

1.1 QUITINA E QUITOSANA

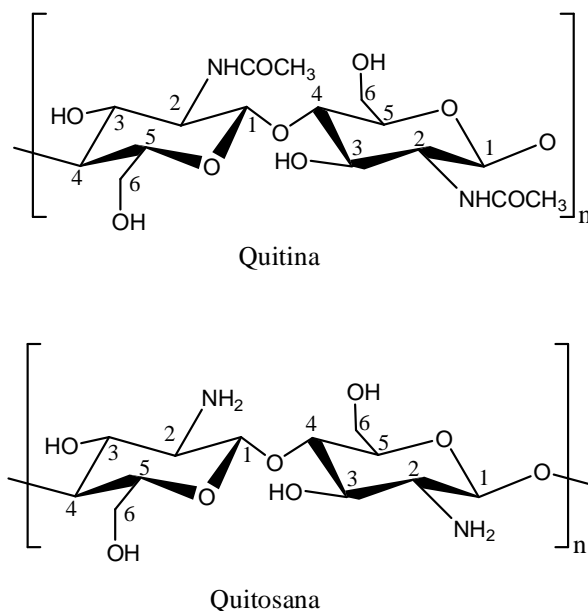
Hidrogéis, em geral, têm a capacidade de inchar em água, mantendo uma fração significativa da água dentro da sua estrutura, sem dissolução. Eles têm sido estudados para diversas aplicações em diferentes áreas: medicina, farmácia, biotecnologia e liberação controlada de drogas. As novas tecnologias da engenharia de tecidos, distribuição de medicamentos e medicina regenerativa destacam a necessidade de novos biomateriais que são biocompatíveis, processáveis e biodegradáveis (FARAG; MOHAMED, 2012).

Assim, o desenvolvimento de biomateriais que utilizam polímeros naturais é um importante e promissor canal de pesquisa. O uso de biopolímeros naturais para diversas aplicações tem vantagens. Seu uso é ecologicamente correto e permite a preparação de derivados quimicamente ou enzimaticamente modificados para usos específicos (DE FREITAS et al., 2010). A quitina, quitosana e seus derivados surgem como um bom exemplo de biopolímero.

A produção industrial de quitina/quitosana cresce devido ao grande estímulo da indústria de processamento de alimentos para a utilização de seu rejeito, principalmente cascas de camarões e caranguejos, devido, principalmente, as propriedades destes polímeros, tais como biocompatibilidade, biodegradabilidade e à sua capacidade de interagir com diferentes substâncias, tais como metais pesados e pesticidas (ABREU; CAMPANA FILHO, 2005).

A quitina (Figura 2-1) é encontrada nos materiais do esqueleto de crustáceos, moluscos, insetos, fungos e leveduras e é um dos polímeros naturais mais abundantes, com um grande potencial comercial (HJERDE et al., 1997). A quitosana (Figura 2-1), produzida através de desacetilação da quitina, é constituída por unidades N-acetil-D-glicosamida e D-glicosamina em proporções variáveis, ao passo que a quantidade de monómeros desacetilados excede os acetilados SEYFARTH, F *et al*, Antifungal effect of high- and low-molecular-weight chitosan hydrochloride, carboxymethyl chitosan, chitosan oligosaccharide and N-acetyl-Ducosamine against *Candida albicans*, *Candida krusei* and *Candida glabrata*., **International journal of pharmaceutics**, v. 353, n. 1-2, p. 139–48, 2008.. A quitosana é um material barato e renovável com muitas aplicações em cosméticos, produtos farmacêuticos, ciência dos alimentos e da biotecnologia (FARAG; MOHAMED, 2012).

Figura 1-1 - Representação da estrutura da quitina e quitosana.



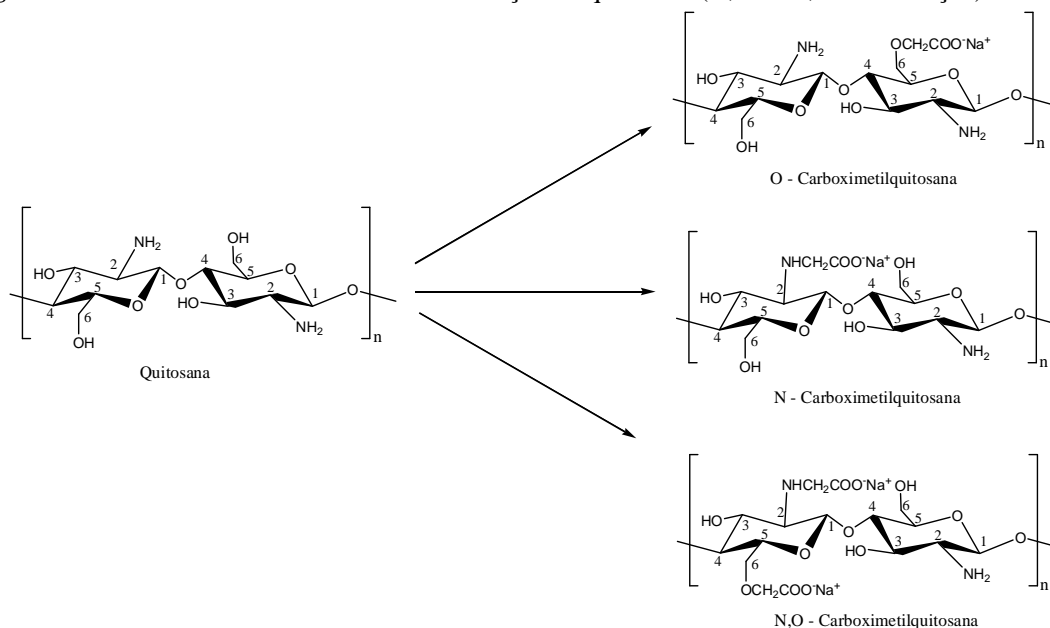
A quitosana, que, ao contrário da quitina, que é conhecida por ser insolúvel em solventes aquosos (HJERDE et al., 1997), é solúvel em quase todos os ácidos aquosos, geralmente variando entre pH 2 a 6,5 devido aos grupos amino da quitosana serem bases fracas, sendo predominantemente protonadas quando o pH < 6,5, o que leva à solubilização do polímero em soluções diluídas de ácido (AN et al., 2009). Para melhorar a solubilidade da quitosana, em geral, uma N-acetilação ou uma modificação química parcial é necessária (CHEN; PARK, 2003).

Derivados de quitosana sintetizados através de reações químicas nos grupos hidroxila ou amina têm sido obtidos para melhorar sua solubilidade em água, podendo-se citar reações de carboximetilação, sulfonação, quaternarização e acetilação (DU; HSIEH, 2008).

1.2 CARBOXIMETILQUITOSANA (CMQ)

A carboximetilquitosana é o derivado de quitosana mais plenamente explorado, sendo um polímero anfótero, com a solubilidade dependente do pH. Estes derivados carboximetilados desenvolvidos podem ser divididos em O-carboximetilquitosana, N, O-carboximetilquitosana e N-carboximetilquitosana de acordo com a posição de substituição do grupo carboximetila (Figura 2-2) (SONG et al., 2011).

Figura 1-2 – Diferentes formas de carboximetilação da quitosana (O, N e N,O-substituição).



Sob condições de reação controladas, obtém-se O-, N- ou N,O- carboximetilação, sendo que o rendimento do substituinte nas três posições pode ser determinado por ressonância magnética nuclear (RMN) (DE FREITAS et al., 2010). Quando se almeja que predomine a derivatização dos grupos hidroxila (O-carboximetilado), utiliza-se quitosana suspensa em isopropanol em presença do ácido monocloroacético a temperatura ambiente. Quando se deseja a predominância da derivatização dos grupos amino (N-carboximetilado) também se utiliza quitosana suspensa em isopropanol em presença do ácido monocloroacético, porém em temperaturas mais elevadas ou realiza-se a reação com ácido glicoxílico na presença de um agente redutor (ABREU; CAMPANA FILHO, 2005).

Outro fator que influencia na posição de substituição é o pH reacional, que em condições neutras, a atividade da reação de NH₂ é mais elevada do que a de OH, por conseguinte, carboximetilação passa apenas a ocorrer predominantemente no grupo NH₂ e o composto N-substituído pode ser obtido (SONG et al., 2011).

Através da variação do grau de desacetilação, grau de substituição e a posição dos grupos carboximetila, pode-se obter carboximetilquitosana (CMQ) com várias propriedades e aplicações, os quais proporcionam produtos com características diferenciadas (AN et al., 2009) possuindo propriedades físico-químicas e bioquímicas especiais (LIU et al., 2007), como biocompatibilidade, fácil degradação, propriedades de sorção (ZHAO et al., 2013), maior viscosidade, grande volume hidrodinâmico, baixa toxicidade, boa capacidade de formação de películas, fibras e hidrogéis (FARAG; MOHAMED, 2012), sensibilidade ao pH,

capacidade bioadesiva, capacidade de absorção, a biodegradabilidade controlável, potencial de liberação controlada e facilidade de administração (VAGHANI et al., 2012).

1.3 APLICAÇÕES DE QUITOSANA E SEUS DERIVADOS

O uso de quitosana e de seus derivados tem aumentado cada vez mais, havendo relatos da sua utilização nas mais diversas áreas, como agricultura, materiais biomédicos, cosméticos, indústria farmacêutica e alimentícia (FARAG; MOHAMED, 2012).

A quitosana é um polímero muito versátil, cuja capacidade de interagir com variada gama de substâncias, tais como proteínas, lipídeos, pesticidas, corantes, íons metálicos e radioisótopos, a qualifica para aplicações voltadas tanto para detecção e análise dessas substâncias como para sua concentração ou recuperação (MOURYA; INAMDAR; TIWARI, 2010). Além disso, a quitosana exibe atividade antimicrobiana e devido a sua atoxicidade, biocompatibilidade e biodegradabilidade (MARTINS, 2010; TAO; QIAN; XIE, 2011; ZHAO et al., 2013; FARAG; MOHAMED, 2012), também tem grande potencial para aplicações na agricultura (BERGER; STAMFORD; STAMFORD, 2011), em medicina (MUZZARELLI et al., 2012; TAO et al., 2013), odontologia e formulações farmacêuticas (MUZZARELLI, 2010; VAGHANI et al., 2012; CASETTARI et al., 2012). As possibilidades de aplicações são ainda enriquecidas pelo fato de que a quitosana e os seus derivados pode ser preparada em diferentes formas, tais como soluções de viscosidade controlada, géis, filmes e membranas, microesferas e nanopartículas (DU; HSIEH, 2008; Tan et al., 2011; DASH et al., 2011; MENDES et al., 2011; REVES; BUMGARDNER; HAGGARD, 2013). Outras propriedades que estão presentes na quitosana incluem: efeito antifúngico, antibacteriano, atividade antiácida e antiúlcera, ação hemostática e hipocolesterolêmica (SEYFARTH et al., 2008; TANG et al., 2010; MARTÍNEZ-CAMACHO et al., 2010; MUZZARELLI, 2011; SENNA et al., 2012; LI et al., 2013).

1.4 ADSORÇÃO EMPREGANDO QUITOSANA E CARBOXIMETILQUITOSANA

A quitina e a quitosana são empregadas para a remoção de íons de metais, pois os grupos amina e hidroxila presentes na cadeia principal podem agir como sítios de quelação de íons metálicos (ZHAO; MITOMO, 2004). Apesar de seu uso abundante, a capacidade de adsorção da quitosana não possui um nível satisfatório (SUN; WANG; WANG, 2006), além

de não mostrar seletividade específica para certos íons de metais tóxicos individuais (YAN et al., 2011).

A fim de melhorar a seletividade de adsorção de quitosana, modificações químicas têm sido aplicadas, e alguns grupos funcionais que têm afinidade diferente com vários íons metálicos são introduzidos na quitosana (YAN et al., 2011). Derivados solúveis são capazes de melhorar as propriedades de sorção para os íons metálicos porque possuem estruturas altamente amorfas quando comparadas às da quitina e quitosana (ZHAO; MITOMO, 2004).

A afinidade de derivados da quitosana para íons metálicos, tais como cobre, chumbo, cádmio, níquel, cobalto e cálcio foi relatada, o que permite a sua aplicação para o tratamento de efluentes industriais, sendo que a carboximetilquitosana apresenta algumas vantagens em relação a quitosana, permitindo uma complexação mais eficaz de íons de cobre (II), apresentando afinidade para um maior número de íons (ABREU; CAMPANA FILHO, 2005).

O aumento da capacidade de adsorção ocorre porque a carboximetilquitosana tem muitos grupos funcionais reativos: grupo amina, grupo carboxila, bem como os grupos de hidroxila primário e secundário nas posições C-3, C-6, respectivamente (SUN; WANG; WANG, 2006), possuindo uma melhor capacidade de reter, com seletividade e estabilidade, vários íons (ZHAO; MITOMO, 2004).

Além disso, como se sabe, os grupos carboxila têm efeitos quelantes com um número de íons metálicos, mas as forças de ligação variam em grande medida, com cada um deles. No entanto, a seletividade de adsorção da carboximetilquitosana não foi estudada em detalhe ainda (YAN et al., 2011).

Contudo, a carboximetilquitosana pode dissolver em água, de modo que a reticulação é utilizada para reforçar a seletividade de adsorção. Portanto, os ligantes reativos, tais como grupos -COOH e -NH₂, ainda são suscetíveis de modificações químicas para melhorar as suas propriedades físicas (FARAG; MOHAMED, 2012), além de oferecerem o potencial de regeneração e reutilização após adsorção de metais (SUN; WANG; WANG, 2006).

Agentes de reticulação, como glutaraldeído (GA) e etileno glicol (EGDE) são frequentemente utilizados para a modificação (ZHAO; MITOMO, 2004), na qual são formados novos compostos, derivados de carboximetilquitosana com forte capacidade de complexação e uma melhor caracterização de adsorção de íons metálicos (LIU et al., 2007).

Na reação da carboximetilquitosana com glutaraldeído, ocorre ataque nucleofílico dos grupos amina da carboximetilquitosana aos grupos carbonilas do glutaraldeído, sendo que a ligação covalente entre os grupos amina do biopolímero e aldeído terminal do glutaraldeído é irreversível e resiste a valores extremos de pH e temperatura (MENDES et al., 2011).

Diferentes mecanismos são propostos para explicar a reação de glutaraldeído com quitosana e derivados. O mecanismo provável proposto explica como sendo uma interação dos grupos amino livres da quitosana e derivados com o grupo aldeído do glutaraldeído formando uma base de *Schiff* (ligação imina). Para interpretar este comportamento, três hipóteses são consideradas: (i) formação de uma base de *Schiff* entre o grupo aldeído com o grupo amino da quitosana e derivados. O outro grupo aldeído livre seria utilizado para uma determinada reação de interesse; (ii) a reticulação é formada entre uma molécula de glutaraldeído e duas unidades de grupo amino, resultando na formação de duas bases de *Schiff* e (iii) a reticulação é formada também por mais de uma molécula de glutaraldeído, devido à sua polimerização em determinadas condições, por exemplo, em altos valores de pH. Após a polimerização, ocorre a reticulação dos grupos amino da quitosana e derivados (MONTEIRO; AIROLDI, 1999).

É importante caracterizar as condições de reticulação, pois sua eficiência é diretamente proporcional à concentração e tipo de agente de reticulação, tempo de contato, temperatura, pH, massa molecular e grau de desacetilação da quitosana. O tempo de contato e a concentração de agente de reticulação são importantes para a determinação da natureza da estrutura produzida, porque o aumento do tempo de reação e o uso de altas concentrações geram extensas reticulações (BERGER et al., 2004).

1.5 APLICAÇÕES DE QUITOSANA E SEUS DERIVADOS EM ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS

Klug et al. (1998) estudando o melhor modelo para descrever as isotermas de adsorção de Cu(II) pela N-(3,4-dihidroxibenzil) quitosana, a fim de ajustar seus dados experimentais, obtiveram valores de K (parâmetro de afinidade) e capacidade máxima de adsorção (M), apresentando menores variações quando a superfície do adsorvente se encontrava completamente saturada com o íon metálico. O método da regressão não linear foi a melhor forma de estimar os parâmetros de adsorção, mesmo para a de Langmüir e Freundlich, pois este método não apresenta desvios sistemáticos da isoterma ajustada. Os valores de capacidade máxima de adsorção calculados pelas isotermas de Langmüir e Tóth mostraram menores variações, enquanto que Langmüir- Freundlich, Redlich-Peterson foram maiores, em uma faixa de concentração que correspondeu a diferentes graus de adsorção na superfície do adsorvente.

Valentini et al. (2000) utilizando cápsulas de quitosana e álcool polivinílico para remoção de cobre (II) observaram que é viável e efetiva a adsorção. Observaram que a capacidade de adsorção do íon Cu(II) aumentou em cerca de dezoito vezes, após a adsorção de EDTA. Os agentes complexantes adsorvidos sobre as cápsulas apresentaram a vantagem de poderem ser facilmente desorvidos quando da eluição do metal da coluna, favorecendo o processo de reutilização das cápsulas. A insolubilidade das cápsulas em meio ácido também foi observada, sendo portanto possível sua utilização em pH no qual a quitosana era previamente solúvel.

Schmuhl, Krieg e Keizer (2001) estudaram a adsorção de Cu (II) em quitosana e verificaram que o processo de adsorção do cobre é descrito pelo modelo de isoterma de Freundlich. Verificaram ainda que o processo de adsorção é dependente da concentração do metal e também por fatores externos, tais como velocidade de agitação. O pH mais eficaz para a remoção de Cu (II) foi o intervalo de 3 a 5.

Sun e Wang (2006) sintetizaram amostras de N,O-carboximetilquitosana com diferentes graus de substituição e avaliaram suas capacidades de adsorção de íons cobre (II), na qual verificaram que o composto é um bom adsorvente. Foi mostrado que as amostras de N, O-carboximetilquitosana tiveram boa correlação com o modelo de isotérmica de Langmüir e que a cinética de adsorção de Cu (II) pode ser melhor descrita pelo modelo de pseudo-segunda-ordem. Observou-se também que a capacidade de adsorção pareceu ser dependente do valor de pH da solução, do grau de substituição das amostras e da força iônica.

Castro et al. (2006) utilizaram catalisadores de cobre por imobilização de Cu (II) em quitosana e poli (4-vinilpiridina) (PVP) para fazer uma comparação entre três suportes utilizados para a heterogeneização de catalisadores homogêneos, poli (4-vinilpiridina) 2% de ligação cruzada, poli (4-vinilpiridina) 25% de ligação cruzadas (PV-25%) e quitosana, utilizando as equações de Langmüir e Freundlich para ver seus comportamentos de adsorção. A partir dos resultados experimentais verificaram uma capacidade de adsorção elevada de PVP-2%, em comparação com PVP-25% e quitosana. Os comportamentos de adsorção dos três materiais demonstraram superfícies de contato, em parte, homogêneas e heterogêneas. O efeito catalítico foi melhor representado por Cu (II)-PVP 25% quando o ar foi usado como fonte de oxigênio.

Guinesi, Esteves e Cavalheiro (2007) estudaram a adsorção de íons Cu (II) em quitosana usando sistema sob fluxo hidrodinâmico. A adsorção foi descrita isotermicamente pelo modelo de Langmüir, que considera a quitosana uma monocamada homogênea com todos os sítios equivalentes em termos de energia e entalpia de reação com o metal.

Cineticamente, a adsorção seguiu uma reação de segunda ordem, com constantes de velocidade distintas em função do conjunto de condições experimentais utilizados. Neste aspecto, a quitosana foi classificada como um bioadsorvente com elevada potencialidade analítica na remoção de cobre (II).

Janegitz et al.(2007) utilizaram a quitosana previamente solubilizada em meio ácido e em meio básico para precipitar com o cátion Cu (II), sendo que o meio básico foi mais eficiente na remoção do cátion estudado, tendo rendimento superior à quitosana sólida empacotada em coluna ou precipitação com solução de hidróxido de sódio. O método proposto foi eficaz para remoção de íons Cu (II), em solução, sendo que as concentrações remanescentes deste cátion ficaram abaixo ou próximas àquelas concentrações estabelecidas pelo CONAMA. Além disso, após a solubilização da quitosana, a precipitação das espécies metálicas em meio básico foi realizada muito mais rápida que a remoção dos íons empregando a quitosana em coluna.

Vitali et al. (2008) realizaram uma microencapsulação do agente quelante sulfoxina (SX) em microesferas de quitosana preparadas por *spray drying* (QTS-SX-Ret) como novo adsorvente para íons Cu (II). Os estudos de caracterização utilizando as técnicas de Raman, MEV e EDX comprovaram que o agente quelante SX foi microencapsulado na superfície da quitosana (QTS) formando um novo material adsorvente. Verificou-se que o processo de adsorção de Cu (II) pela QTS-SX-Ret é dependente do pH da solução, sendo que o pH ótimo de adsorção foi 6,0. A cinética de adsorção seguiu o mecanismo de pseudo segunda-ordem, modelo que promoveu a melhor correlação dos dados experimentais. As quantidades adsorvidas no equilíbrio, calculada e experimental, apresentaram uma boa concordância, desvio menor que 0,3%, o que comprova a precisão do modelo cinético de pseudo segunda-ordem. Os estudos de equilíbrio de adsorção usando a Equação de Langmüir para ajustar os dados experimentais revelaram que a capacidade máxima de adsorção da QTS-SX-Ret (53,8 mg g⁻¹) foi maior que a da QTS-Ret (49,5 mg g⁻¹), mostrando um aumento de cerca de 8,0% (m/m). Os resultados obtidos mostraram que o novo material adsorvente poderia ser testado em processos de separação e pré-concentração de íons metálicos em soluções aquosas e em águas naturais.

Lu et al. (2010) estudaram a adsorção de citrato de cobre por quitosana, na qual variaram as concentrações de citrato de cobre e o valor de pH do meio para determinar a capacidade de adsorção de cobre pela quitosana e obter um modelo matemático para simular o processo. Eles obtiveram um modelo matemático, que justificou as capacidades de adsorção de cobre sobre a quitosana em diferentes proporções de cobre e citrato e pH da solução, que

determinou que três parâmetros influenciaram a capacidade de adsorção de cobre, os quais foram a fração de grupos amina protonados, a fração do complexo formado de íons/citrato de cobre e a fração de complexos de citrato aniônico.

Silva, Andrade Júnior e Cestari (2010) sintetizaram esferas de quitosana e entrecruzaram com epícloridrina para estudo de adsorção de Cr (VI) nas esferas reticuladas. Foram feitos cálculo e análise de novas correlações entre parâmetros cinéticos e termodinâmicos de adsorção que ocorrem nas interfaces sólido/solução. Todos os processos de adsorção foram exotérmicos. Houve a existência de interações binárias importantes entre as variáveis, afetando significativamente os valores numéricos dos tempos dos processos cinéticos e das entalpias de adsorção ($\Delta_{ads}H$). A modelagem cinética mostrou que os processos cinéticos de adsorção ocorreram, tipicamente, com ordens cinéticas fracionárias.

Gupta, Kushwaha e Chattopadhyaya (2011) sintetizaram o compósito hidroxiapatita / quitosana (HApC). O compósito HApC foi testado para a adsorção de chumbo, cobalto e níquel a partir de solução aquosa e comparada com a sua capacidade de remoção de hidroxiapatita (HAp). O efeito de vários parâmetros físico-químicos, tais como o pH, a dose de adsorvente, o tempo de contato, a concentração inicial de íons de metal e da temperatura sobre a adsorção de íons metálicos foi investigado. O processo de adsorção seguiu uma cinética de pseudo-segunda ordem e modelo de difusão intra-partícula. Dados de equilíbrio foram ajustados bem nos modelos de isotermas de Langmüir e Freundlich. Os valores negativos da variação de energia livre de Gibb (ΔG°) mostrou que o processo de adsorção era viável e de natureza espontânea. Os valores positivos da variação de entalpia (ΔH°) indicaram que o processo era endotérmico. Os valores positivos da variação de entropia (ΔS°) mostrou um aumento da aleatoriedade na interface sólido / solução.

Monier e Abdel-Latif (2012) prepararam resinas magnéticas de quitosana reticuladas com feniltiourea (CSTU) que foram utilizadas para investigar as propriedades adsorção de íons metálicos de Hg (II), Cd (II) e Zn (II) em solução aquosa. O grau de adsorção foi investigado em função do pH e a remoção de íons de metal atingiu valor máximo a pH 5,0. Além disso, foram estimados os parâmetros cinéticos e termodinâmicos do processo de adsorção, na qual concluíram que o processo de adsorção é exotérmico, seguiu a cinética de pseudo-segunda ordem e seguiu o modelo de isoterma de Langmüir. As capacidades de adsorção máxima para Hg (II), Cd (II) e Zn (II) foram estimadas como sendo de 135 ± 3 , 120 ± 1 e 52 ± 1 mg g⁻¹, o que demonstrou alta eficiência de adsorção para os íons dos metais estudados.

Wan Ngah et al. (2013) sintetizaram três compostos de zeólita/quitosana diferentes (CZ-0, CZ-1 e CZ-2) e utilizaram para remover íons de Cu (II) em soluções aquosas. A adsorção de Cu (II) foi melhor descrita por modelo cinético de pseudo-segunda ordem para todas as amostras e o modelo de isoterma que melhor descreveu os dados obtidos foi o modelo de isoterma de Langmüir.

1.6 ADSORÇÃO

O fenômeno da adsorção envolve a acumulação entre fases ou de concentração de uma substância em uma superfície ou interface de grande área específica e afinidade física entre a superfície do material adsorvente e o adsorvato (RUBIO, 2003; ATKINS; JONES, 2004).

Os principais elementos da adsorção são o fluido, a superfície (normalmente um sólido poroso) e os componentes retidos pela superfície. O adsorvente é o sólido no qual se dará o fenômeno de adsorção, o fluido em contato com o adsorvente é denominado adsortivo e o analito retido pelo adsorvente de adsorbato (CURBELO, 2002).

A interação entre adsorbato e o adsorvente pode ocorrer através de forças de *Van der Waals*, dipolo-dipolo ou ligações químicas covalentes (HENA, 2010). Segundo as forças envolvidas, a adsorção pode ser dividida em física e química, também denominada quimissorção. Na primeira o adsorvato se liga ao adsorvente apenas por interações de *Van der Waals* ou dipolo-dipolo, o que faz com que uma molécula se desloque sobre a superfície do adsorvente perdendo energia sendo adsorvida. Já na adsorção química ocorre o rompimento e formação de novas ligações químicas, geralmente ligações covalentes, entre as moléculas e a superfície do adsorvente. Essas moléculas de adsorvato se acomodam em sítios favorecendo o número de coordenação máximo (ATKINS; DE PAULA, 2008).

A adsorção de uma espécie em uma superfície sólida ocorre em três etapas consecutivas. Na primeira, ocorre transferência do adsorvato da solução para a superfície do material adsorvente. Na segunda etapa, há a passagem do adsorvente através da película de líquido ligada à superfície sólida. Na terceira, pode ocorrer interação com os átomos da superfície do sólido que conduzem a quimissorção (fortes interações adsorvato-adsorvente equivalentes à formação de uma ligação covalente) ou fracas (fraca interação adsorvato-adsorvente, muito semelhante às forças de *Van der Waals*) de moléculas do soluto (SEN GUPTA; BHATTACHARYYA, 2011).

Os parâmetros preliminares que devem ser verificados para o desenvolvimento de um adsorvente são a capacidade ou afinidade do adsorvente pelo soluto, que é avaliada através de estudos de equilíbrio e a velocidade de adsorção, promovida por estudos cinéticos.

1.6.1 Isotermas de Adsorção

Os modelos de isotermas de adsorção são fundamentais para descrever como o adsorvato interage com o adsorvente, de forma que, compreendendo a natureza da interação, seja possível realizar o melhor uso do adsorvente (DEBRASSI; LARGURA; RODRIGUES, 2011).

As formas lineares das isotermas são mais frequentemente utilizadas por razões práticas, uma vez que oferecem os meios para determinar as constantes e outros parâmetros que descrevem a cinética de adsorção a partir de dados experimentais. A correlação matemática é geralmente representada por gráficos que expressam a quantidade adsorvida na fase sólida contra a sua concentração residual na solução. Esta separação de íons de metal entre as fases aquosa e sólida será descrita por uma ou mais isotermas de adsorção e conduz a resultados empíricos relacionados com o mecanismo de adsorção, tais como a monocamada ou multicamadas de modelos (PATRULEA et al., 2013).

Diferentes modelos têm sido propostos para descrever os processos de adsorção, dentre eles os modelos de Langmüir, Freundlich e Temkin.

A isoterma de Langmüir assume que a adsorção ocorre em sítios de adsorção homogêneos, específicos e limitados dentro do adsorvente. Além disso, assume-se que a adsorção ocorra em monocamada, na qual todos os sítios de adsorção envolvidos são energeticamente idênticos e não dependem da presença ou ausência de outras entidades adsorvidas nos sítios vizinhos, ou seja, a interação entre as moléculas adsorvidas é desprezível (MONIER; ABDEL-LATIF, 2012).

O modelo de Langmüir é representado pela Equação 2-1:

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x}K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (2-1)$$

Sendo q_e a concentração de metal adsorvido no sólido (mg g^{-1}), C_{eq} a concentração residual de metal em solução (g L^{-1}), $q_{m\acute{a}x}$ a adsorção específica correspondente aos locais de saturação

(mg g^{-1}), e K_L a constante de Langmüir (L g^{-1}) e está relacionada com a energia da adsorção e a capacidade de adsorção máxima (SAHA; ORVIG, 2010).

O modelo de Langmüir pode ser escrito de forma linearizada de acordo com a Equação 2-2:

$$\frac{C_{eq}}{q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x}K_L} + \frac{C_{eq}}{q_{m\acute{a}x}} \quad (2-2)$$

Uma característica essencial da isoterma de Langmüir pode ser expressa pelo fator de separação (R_L) como mostra a Equação 2-3:

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad (2-3)$$

Sendo C_0 consiste na concentração inicial mais alta do adsorvato (mg L^{-1}).

Valores de $R_L > 1$ indicam que o processo é desfavorável, $R_L = 1$ indica uma isoterma linear, $0 < R_L < 1$ indica que o processo é favorável e $R_L = 0$ indica que o processo é irreversível (DOTTO et al., 2011), sendo que quanto mais próximo de 0, mais favorável é o processo (YAN et al., 2011).

A isoterma de Freundlich foi desenvolvida em bases empíricas e é normalmente aplicado a sistemas não ideais de adsorção, tanto em superfícies heterogêneas como para adsorção em multicamadas (PATRULEA et al., 2013).

Este modelo matemático conceitualmente adequa-se a descrever a adsorção em superfície energeticamente heterogênea. Esse modelo é apropriado para adsorção em monocamadas e multicamadas. Porém, apresenta baixa aderência aos dados experimentais quando a concentração ou pressão do adsorvato é muito alta (DEBRASSI; LARGURA; RODRIGUES, 2011).

A isoterma de Freundlich é expressa pela Equação 2-4:

$$q_e = K_F C_{eq}^{1/n_F} \quad (2-4)$$

Sendo K_F é a constante de Freundlich e $1/n_F$ é o fator de heterogeneidade.

n_F é uma medida do desvio da linearidade da adsorção. O seu valor indica o grau de não-linearidade entre a concentração da solução e adsorção como se segue: se o valor do n_F é igual à unidade, a adsorção é linear, se o valor for inferior à unidade, isso implica que o

processo de adsorção é química, se o valor é superior à unidade, a adsorção é um processo físico favorável (CRINI et al., 2007).

Uma outra maneira de se avaliar o valor de nF , é se este for menor que 1, indica que a intensidade de adsorção é boa (ou favorável) ao longo de todo o intervalo de concentrações estudada, mas se o valor de nF for maior que 1, significa que a adsorção é favorável a uma concentração elevada, mas desfavorável em menores concentrações (YAN et al., 2011).

O valor de $1/nF$ é importante, pois é uma maneira de descrever a intensidade de adsorção ou a heterogeneidade da superfície. O valor de $1/nF$ deve estar entre 0 e 1, se o processo de adsorção é descrito por quimissorção. Quanto mais próximo de 0 o valor de $1/nF$ é, mais heterogênea é a superfície da fase sólida (PATRULEA et al., 2013).

A Equação 2-4 pode ser expressa da forma linearizada, conforme descrito na Equação 2-5:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{nF} \log C_{eq} \quad (2-5)$$

Os valores de K_F e nF podem ser obtidos a partir da inclinação e intercepção de uma reta construída a partir de $\log q_e$ versus $\log C_{eq}$ (SAHA; ORVIG, 2010).

A isoterma de Temkin considera os efeitos das interações indiretas entre adsorvato-adsorvato e sugere que, devido a essas interações, o calor de adsorção de todas as moléculas na camada diminuiria linearmente com cobertura da superfície do material adsorvente (ZHENG et al., 2009). Outra característica importante do modelo de Temkin é o fato de que a adsorção é descrita por uma distribuição homogênea das energias de ligação de todos os sítios de adsorção (PATRULEA et al., 2013).

A isoterma de Temkin é representada pela Equação 2-6:

$$q_e = \left(\frac{RT}{b}\right) \ln K_T C_{eq} \quad (2-6)$$

sendo R = constante universal dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$); T = temperatura (K); b = calor de adsorção (J mol^{-1}); K_T = constante de equilíbrio de ligação (L g^{-1}) (DOTTO et al., 2011).

A Equação 2-6 pode ser escrita de forma linearizada, conforme Equação 2-7:

$$q_e = \left(\frac{RT}{b}\right) \ln K_T + \left(\frac{RT}{b}\right) \ln C_{eq} \quad (2-7)$$

A construção da curva q_e versus $\ln C_{eq}$ possibilita determinar as constantes K_T e b (MONIER; ABDEL-LATIF, 2012).

1.6.2 Cinética de Adsorção

Qualquer uma das três etapas envolvidas na adsorção pode determinar a taxa global das interações e, conseqüentemente, a cinética do processo. Se a primeira etapa é a mais lenta, a adsorção será um processo de transporte limitado (um processo físico) e as interações reais com a superfície sólida não será importante na determinação da eficiência de adsorção do sólido. Quando a segunda etapa é a mais lenta, o processo físico de difusão através da película líquida influencia o resultado da adsorção e a eficiência do sólido como adsorvente dificilmente pode ser melhorada. Se a terceira etapa é a mais lenta, a adsorção é controlada por um processo químico e a eficiência do adsorvente pode ser influenciada através de um adequado controle das interações. Geralmente, a primeira etapa é o passo limitante da velocidade em sistemas que há baixa agitação, pequena quantidade de adsorbato e pequeno tamanho de partícula do adsorvente. Porém, quando se lida com um adsorvente poroso, a difusão nos poros se torna importante quando o adsorvido está presente em maior concentração, o adsorvente apresenta maior tamanho de partícula e a adsorção é realizada sob agitação mais intensa (SEN GUPTA; BHATTACHARYYA, 2011).

Modelos matemáticos podem descrever o comportamento dos processos de adsorção que operam sob diferentes condições experimentais. Eles são muito úteis para os estudos de otimização de processos. A cinética química dá informações sobre percursos e tempos de reação para atingir o equilíbrio. Cinéticas de adsorção mostram uma grande dependência das características físicas e/ou químicas do material adsorvente. Diferentes modelos têm sido utilizados para investigar o mecanismo de adsorção. A conformidade entre os dados experimentais e os valores do modelo predito é expressa pelo coeficiente de correlação (R^2 , que possui valor entre 0 e 1). Um valor relativamente elevado R^2 indica que o modelo descreve a cinética de adsorção de metal com sucesso (SAHA; ORVIG, 2010).

A cinética de pseudo-primeira ordem, referente à velocidade de adsorção com base na capacidade de adsorção, descreve a cinética do processo de adsorção de fase sólido-líquido (HO; MCKAY, 1998). Ela é apresentada na forma linearizada, segunda a Equação 2-8:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303} t \quad (2-8)$$

sendo: q_e e q_t (mg g^{-1}) as capacidades de adsorção em equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente. K_1 (min^{-1}) é a constante para o modelo cinético de velocidade de pseudo-primeira ordem.

Através da construção do gráfico $\log(q_e - q_t)$ *versus* t da Equação 2-8 obtém-se uma relação linear, a partir da qual os valores das constantes q_e e K_1 são encontrados (WU; TSENG; JUANG, 2001).

A cinética de pseudo-segunda ordem mostra que a etapa limitante pode ser a adsorção química envolvendo forças de valência através do compartilhamento de elétrons entre o adsorvato e os íons metálicos bivalentes. A taxa de adsorção descrita pela Equação 2-9 é dependente da quantidade de adsorvato sobre a superfície do adsorvente, no tempo t de equilíbrio (QIU et al., 2009).

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + K_2 t \quad (2-9)$$

Rearranjando:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{V_0} + \frac{1}{q_e} t \quad (2-10)$$

Em que

$$V_0 = K_2 q_e^2 \quad (2-11)$$

sendo V_0 significa que a taxa de adsorção inicial ($\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}$) e K_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem de adsorção ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Através da construção do gráfico de t/q_t *versus* t da Equação 2-10, obtém-se uma relação linear, a partir da qual q_e , k e h podem ser determinados a partir do declive e da interceptação da trama, não sendo necessário o conhecimento prévio de qualquer parâmetro de antemão (HO; MCKAY, 1998).

O modelo de difusão intrapartícula refere-se à teoria proposta por Weber e Morris (WU; TSENG; JUANG, 2001). A abordagem fracionada a mudanças de equilíbrio varia em função da equação $(D_t/r^2)^{1/2}$, sendo r é o raio da partícula e D_t a difusividade do soluto no interior da partícula.

Se o passo limitante do processo de adsorção é a difusão intrapartícula, a quantidade adsorvida em qualquer momento t deve ser diretamente proporcional à raiz quadrada do tempo de contato t , de acordo com a Equação 2-12 (SAHA; ORVIG, 2010).

$$q_t = K_d t^{1/2} \quad (2-12)$$

Sendo que q_t é a quantidade de metal adsorvido (mg g^{-1}), t é o tempo de contato (min), K_d é o coeficiente de difusão intrapartícula (mg g^{-1}).

A construção de gráfico q_t versus $t^{1/2}$ deve dar uma linha reta com uma interceptação positiva para a difusão intrapartícula no processo de adsorção. O valor de K_d pode ser calculado a partir de intercepção do eixo. Maiores valores de K_d ilustram uma melhor taxa de adsorção (CARVALHO; FUNGARO; IZIDORO, 2010).

1.6.3 Termodinâmica

Os parâmetros termodinâmicos de energia livre de Gibbs (ΔG°), entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°) podem ser calculados utilizando Equações 2-13 e 2-14:

$$\ln \left(\frac{q_{eq} m}{C_{eq}} \right) = \frac{\Delta S^\circ}{R} + \frac{-\Delta H^\circ}{RT} \quad (2-13)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (2-14)$$

sendo m é a massa de adsorvente (g), C_{eq} é a concentração de íons metálicos na solução em equilíbrio (mg L^{-1}), q_{eq} é a quantidade de íons de metais no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente (mg g^{-1}), q_{eq}/C_{eq} é chamado de afinidade de adsorção. ΔH° , ΔS° e ΔG° são a variação de entalpia (kJ mol^{-1}), de entropia (kJ mol K^{-1}) e de energia livre de Gibbs (kJ mol^{-1}), respectivamente. R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), e T é a temperatura (K) (MONIER; ABDEL-LATIF, 2012).

Os valores de ΔH° e ΔS° podem ser obtidos a partir da construção do gráfico de $\ln(q_{eq} m/C_{eq})$ versus $1/T$, e os valores de ΔG° a partir da equação (2-14) (GUPTA; KUSHWAHA; CHATTOPADHYAYA, 2011).

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Avaliar a influência dos parâmetros reacionais na síntese de carboximetilquitosana e realizar o estudo cinético e termodinâmico da interação de carboximetilquitosana reticulada com íons cobre (II).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

-Aplicar planejamento fatorial composto central 2^3 aliado a metodologia de superfície de resposta para avaliar a influência da massa de solução de hidróxido de sódio 40%, proporção de solução de ácido monocloroacético/isoporpanol (1:1) e tempo de reação (min) no grau de substituição das amostras carboximetiladas, solubilidade em água e rendimento reacional;

-Avaliar a distribuição dos grupos carboximetila ao longo das cadeias poliméricas da carboximetilquitosana;

- Selecionar 3 amostras com diferentes valores de grau de substituição, caracterizá-las quanto à solubilidade em diferentes faixas de pH e massa molar viscosimétrica para serem empregadas em processo adsortivo;

-Promover reação de reticulação da carboximetilquitosana com glutaraldeído em reator micro-ondas e caracterizar quanto ao grau de reticulação;

- Realizar estudo cinético e termodinâmico da interação de íons de cobre (II) utilizando como material adsorvente a caboximetilquitosana reticulada;

- Caracterizar as amostras finais obtidas quanto à espectroscopia vibracional na região do infravermelho, difração de raio-x e análise termogravimétrica.

CAPÍTULO 3

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DOS PARÊMETROS REACIONAIS NO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE CARBOXIMETILQUITOSANA (CMQ)

3 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS REACIONAIS NO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE CARBOXIMETILQUITOSANA (CMQ)

3.1 METODOLOGIA

Foi avaliado a influência dos parâmetros reacionais no processo de obtenção da carboximetilquitosana, na qual foram analisadas a influência das variáveis massa de solução de hidróxido de sódio 40%, massa de solução de ácido monocloroacético/isopropanol (1:1) e tempo de reação (min) em relação ao grau de substituição e grau de solubilidade empregando como ferramenta estatística planejamento fatorial composto central aliado à metodologia de superfície de resposta.

3.1.1 Síntese da carboximetilquitosana (CMQ)

Inicialmente 3 g de quitosana (marca Galena, lote 1108001902) foram suspensas em 65 mL de isopropanol e mantidas sob agitação magnética à temperatura ambiente durante 20 minutos. Posteriormente adicionou-se lentamente solução aquosa de hidróxido de sódio 40% seguida da solução de ácido monocloroacético em isopropanol 1/1 (m/m), sendo que a massa desses reagentes e o tempo de reação à temperatura ambiente foram variadas conforme planejamento com composto central 2^3 , totalizando 11 ensaios, sendo oito fatoriais (combinações dos níveis -1 e +1) e três pontos centrais (no nível 0). As variáveis respostas analisadas foram o grau de substituição, distribuição dos grupos carboximetila nos carbonos C2, C3 e C6 e solubilidade em água. Os níveis das variáveis independentes, tanto codificados, como reais, estão apresentadas na Tabela 3-1.

Tabela 3-1 - Níveis das variáveis independentes estudadas na reação de carboximetilação da quitosana.

Variáveis	Níveis		
	-1,00	0,00	1,00
X ₁	6,42	8,50	10,58
X ₂	17,50	20,00	22,50
X ₃	17,03	20,00	22,97

X₁= Tempo (h); X₂= Solução Ácido Monocloroacético:Isopropanol (1:1) (g); X₃= Solução Hidróxido de Sódio 40 % (g).

Após a reação, o resíduo sólido foi filtrado e suspenso em metanol 80%, sendo em seguida neutralizado com ácido acético glacial. O resíduo sólido foi filtrado novamente, lavado várias vezes com etanol 80% e, por fim, com etanol absoluto, sendo em seguida seco a temperatura ambiente (ABREU; CAMPANA-FILHO, 2005).

3.1.2 Purificação da carboximetilquitosana (CMQ)

Em um béquer de 4L foram adicionados 1,5g de carboximetilquitosana em 750 mL de água destilada, sendo a suspensão mantida sob agitação cerca de 24 h e em seguida, a solução resultante foi filtrada sob pressão positiva através de membranas de dimensões médias de poros de 5µm, 1,2µm e 0,8 µm. À solução resultante foram adicionados 18 g de NaCl, permanecendo a solução sob agitação durante cerca de 30 min. Em seguida, foi adicionado etanol 95%, em porções de 100 mL e com forte agitação até que ocorresse a precipitação. Após a precipitação, a solução ficou em repouso até a total decantação da carboximetilquitosana. O precipitado foi filtrado e então lavado com soluções de etanol a 75%, 80%, 90% (v/v), etanol absoluto e seco a temperatura ambiente.

3.1.3 Rendimento real de síntese da carboximetilquitosana (CMQ)

Foi calculado o rendimento de síntese através da equação 3-1:

$$R(\text{síntese}) = \frac{m(\text{CMQ})_{\text{obtida}}}{m(\text{quitosana})} * 100 \quad (3-1)$$

Em seguida, foi calculado o rendimento de purificação d carboximetilquitosana empregando a equação 3-2:

$$R(\text{purificação}) = \frac{m(\text{CMQ purificada})}{m(\text{CMQ obtida})} * 100 \quad (3-2)$$

Por fim, foi calculado o rendimento real seguindo a equação 3-3:

$$R(\text{real}) = \frac{R(\text{síntese}) * R(\text{purificação})}{100} \quad (3-3)$$

3.1.4 Caracterizações da carboximetilquitosana purificada

As amostras foram caracterizadas quanto à rendimento (rendimento de síntese – rendimento de purificação), além de terem sido submetidas às caracterizações de infravermelho, grau de substituição e grau de solubilidade.

3.1.4.1 Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As amostras foram previamente secas em estufa a vácuo a 60 °C por 12 h e pulverizadas com KBr grau espectroscópico na proporção de 1/100 (m/m). As misturas resultantes foram prensadas em formato de pastilhas e secas em estufa a vácuo a 60 °C por 24 h. A análise de todas as amostras foi realizada em espectrofotômetro de infravermelho Perkin-Elmer modelo Spectrum Frontier FT-IR/NIR (Perkin-Elmer Corp., Norwalk, CT), na região espectral entre 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , no laboratório de Análise Instrumental da Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas da Universidade Estadual de Goiás (UnUCET-UEG).

3.1.4.2 Determinação do Grau de Substituição por RMN

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio de alta resolução foi utilizada para a determinação do grau médio de substituição das amostras de carboximetilquitosana. Os espectros foram obtidos no laboratório de RMN da Universidade Federal de Goiás.

Foi adicionado a 1,0 mL de mistura $\text{D}_2\text{O}/\text{HCl}$ (1% v/v) aproximadamente 10 mg de cada amostra e deixou-se sob agitação constante por 24 horas, resultando em solução límpida e viscosa. Parte desta solução foi transferida para um tubo apropriado (Aldrich 527-PP, $\phi = 5\text{mm}$), e para a aquisição dos espectros de carboximetilquitosana foi utilizado supressão de água com sequência de pulsos 1-1, sendo o intervalo entre os pulsos de supressão de 3 segundos, acumulando 32 varreduras e o tempo de relaxação foi de 7 segundos (FIAMINGO, 2012). Os espectros de RMN de ^1H foram adquiridos em espectrômetro Bruker operando a 500 MHz a 80 °C. Os deslocamentos químicos (δ) foram expressos em valores adimensionais (ppm) em relação a um padrão interno de TMS. A visualização dos espectros foi realizada por meio do programa ACD LABS 12.0.

3.1.4.3 Solubilidade em água

As amostras de carboximetilquitosanas foram suspensas em água na proporção de 100 mg de amostra para 100 mL de água e mantidas sob agitação constante por 24 horas à temperatura ambiente, sendo em seguida filtradas, secas e pesadas, permitindo a determinação da porcentagem de material solúvel por diferença de massa (ABREU, 2006) conforme a Equação (3-3):

$$\% \text{ Solubilidade} = \frac{m(\text{CMQ solúvel})}{m(\text{CMQ})} \cdot 100 \quad (3-4)$$

sendo:

$m(\text{CMQ solúvel})$ = massa de CMQ solubilizada em água, obtida conforme a Equação (3-5):

$$m(\text{CMQ solúvel}) = m(\text{CMQ}) - m(\text{CMQ retida}) \quad (3-6)$$

sendo:

$M(\text{CMQ})$ = massa pesada inicialmente;

$m(\text{CMQ retida})$ = massa que ficou retida no papel de filtro.

3.1.5 Análise estatística

O modelo matemático adotado para prever resposta obtida pelo delineamento experimental aplicado foi determinado pela equação 3-7:

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j} b_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (3-7)$$

em que: Y é a função genérica; X é a variável codificada, obtida a partir da variável original; b representa os coeficientes estimados pelos métodos dos mínimos quadrados, e ε é o erro experimental.

Foi realizada Análise de Resíduos a 95% de limite de confiança ($p < 0,05$), que consistiu: no teste de significância do ajuste do modelo, baseados na Análise de Variância (ANOVA), comparando-se a proporção da variação explicada, isto é, pela análise do coeficiente de determinação ajustado ($R^2_{aj.}$). Os coeficientes do modelo foram estimados pelo

método dos mínimos quadrados, sendo sua significância avaliada pelo teste t e valor da probabilidade (valor- p), adotando-se um valor de $p \leq 0,05$, para todos os ensaios.

Superfícies de respostas foram desenhadas por meio do modelo matemático proposto nos níveis reais das variáveis independentes, mantendo-se a resposta em função do eixo Z, com eixos X e Y representando as variáveis independentes ao mesmo tempo em que se mantêm as demais variáveis constantes no ponto central.

Uma vez obtido um modelo polinomial ajustado à resposta, as melhores condições do processo de extração foram definidas através do algoritmo de otimização proposto por Derringer e Suich (1980). Este se baseia na definição de uma função de desejabilidade (D) restrita no intervalo de [0,1], para a qual se adotou como limites inferior, médio e superior nos valores de 0, 0,5 e 1,0, respectivamente. Se a resposta for aquela que se quer, $D = 1$ e se a resposta estiver fora da região aceitável, $D = 0$. Assim, as variáveis independentes são escolhidas de modo a maximizar a desejabilidade global.

Como forma de comparação de resultados e agrupar as amostras de carboximetilquitosana (CMQ) com grau de substituição (GS), distribuição dos grupos carboximetila e solubilidade semelhantes, foi utilizada a Análise de Componentes Principais (ACP).

A estatística e os gráficos de superfície de resposta o foram obtidos por meio do programa *Statistica for Windows* versão 10.0 da *StatSoft* (1984-2011).

3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

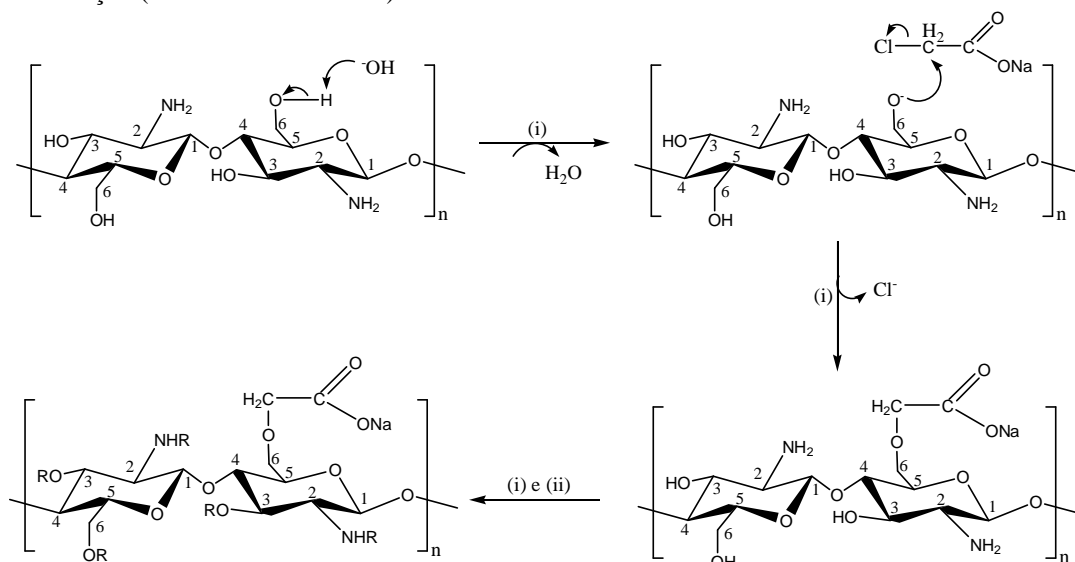
Foram realizadas 11 sínteses de acordo com um delineamento experimental, na qual as amostras obtidas foram purificadas e em seguida caracterizadas em infravermelho, rendimento, grau de substituição (GS) e grau de solubilidade.

3.2.1 Obtenção, purificação e caracterizações das amostras de carboximetilquitosana (CMQ)

A síntese da CMQ foi realizada em duas etapas: a alcalinização e a eterificação. Na etapa de alcalinização, a quitosana foi tratada com solução de hidróxido de sódio na presença de isopropanol que atua simultaneamente como agente intumescedor e diluente facilitando a penetração do NaOH, que age como agente protonante, na estrutura da quitosana. Na segunda

etapa, ácido monocloroacético foi adicionado ao meio reacional promovendo a eterificação do álcali de quitosana (Figura 3-1) (MOURYA; INAMDAR; TIWARI, 2010).

Figura 3-1 - Mecanismo da reação de carboximetilação da quitosana: (i) alcalinização e (ii) eterificação (R=H ou CH₂COONa).

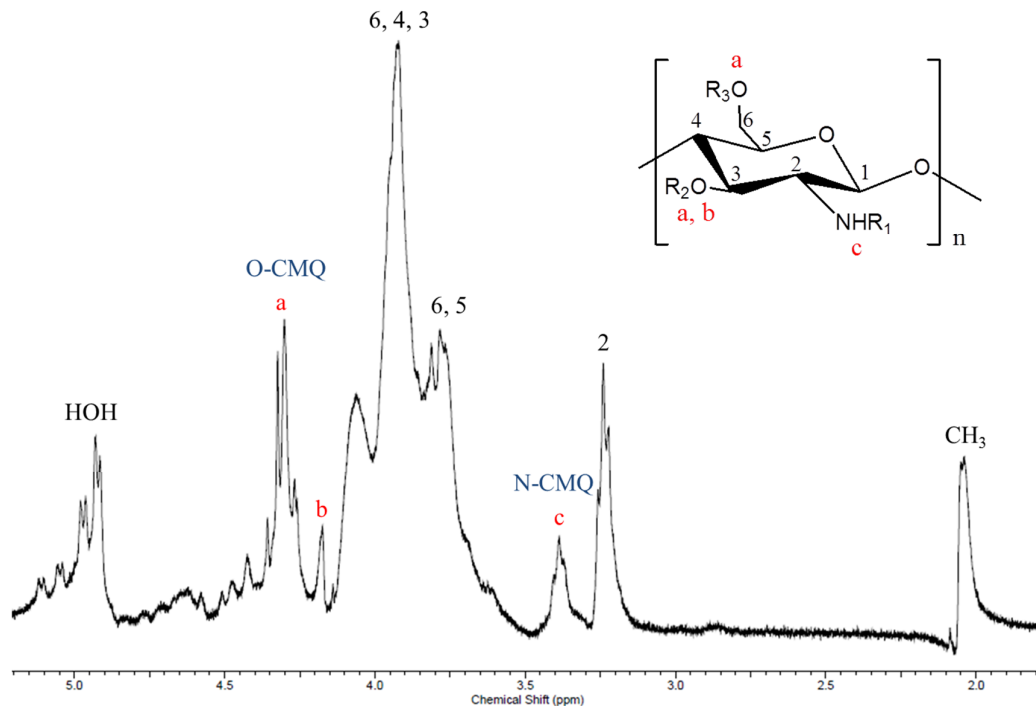


Durante a reação de carboximetilação pode ocorrer paralelamente formação de glicolato de sódio pela reação entre o ácido monocloroacético e o hidróxido de sódio (Equação 3-8). O glicolato é eliminado na etapa de purificação através da lavagem com misturas etanol/água dos derivados carboximetilados.



Através da espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio foi possível determinar o grau médio de substituição além da disposição dos grupos carboximetila ao longo da cadeia polimérica da carboximetilquitosana (CMQ). A Figura 3-2 representa um dos espectros (amostra T11) que foram utilizados no estudo, sendo que “a” corresponde aos dois hidrogênios do grupo carboximetila ligado ao C(6) e ao hidrogênio do grupo carboximetila ligado ao C(3) ($-\text{CH}_2\text{COOD}$ $4,1 < \delta < 4,3$ ppm), a banda “b” corresponde ao hidrogênio do grupo carboximetila ligado ao C(3) ($-\text{CH}_2\text{COOD}$ $3,9 < \delta < 4,1$ ppm), e a banda “c” corresponde aos dois hidrogênios do grupo carboximetila ligado ao nitrogênio do grupo amino ($-\text{ND}_2\text{CH}_2\text{COOD}$ $3,2 < \delta < 3,4$ ppm). No apêndice A está apresentado os demais espectros de RMN-¹H de carboximetilquitosana.

Figura 3-2 - Espectro de RMN ^1H (amostra T11) característico de carboximetilquitosana em $\text{D}_2\text{O}/\text{HCl}$, sendo $\text{R}_1 = -\text{COCH}_3$, $-\text{CH}_2\text{COOD}$ ou H , $\text{R}_2 = \text{R}_3 = -\text{CH}_2\text{COOD}$ ou H .



A determinação do GS por RMN ^1H foi realizada a partir das Equações 3-9, 3-10, 3-11 e 3-12 (HJERDE et al., 1997).

$$f_6 = \left(\frac{1}{2}\right) \frac{A_a - A_b}{A_{H_2}} \quad (3-9)$$

$$f_3 = \frac{A_b}{A_{H_2}} \quad (3-10)$$

$$f_2 = \left(\frac{1}{2}\right) \frac{A_c}{A_{H_2}} \quad (3-11)$$

$$F = f_6 + f_3 + f_2 \quad (3-12)$$

sendo:

A_a = área dos dois hidrogênios do grupo carboximetila ligado ao C-6 e um hidrogênio do grupo carboximetila ligado ao C-3.

A_b = área de um hidrogênio do grupo carboximetila ligado ao C-3.

A_c = área dos dois hidrogênios do grupo carboximetila ligado ao N ligado ao C-2.

A_{H_2} = área do hidrogênio ligado ao carbono C-2.

Os valores obtidos em f_6 , f_3 e f_2 correspondem às frações de carboximetilação nas posições 6-O-, 3-O- e 2-N-, respectivamente. F é a fração total de carboximetilação.

Os resultados obtidos conforme os ensaios estabelecidos pelo delineamento experimental para o grau de substituição, disposição dos grupos carboximetila, solubilidade e rendimento após purificação estão apresentados na Tabela 3-2.

Tabela 3-2 - Resultados experimentais da determinação do GS, distribuição dos grupos carboximetila em C(6), C(3) e C(2) (% f_6 , % f_3 e % f_2 , respectivamente), solubilidade em água (Sol. (%)) e rendimento reacional (R(%)).

Ensaio	NaOH 40% (g)	Tempo (h)	AMC (g)	GS	% f_6	% f_3	% f_2	Sol. (%)	R (%)
1	17,03(-1)	6,42(-1)	17,5(-1)	0,84	69,53	8,73	21,75	85,47	84,68
2	17,03(-1)	6,42(-1)	22,5(+1)	1,73	58,31	19,62	22,07	99,40	146,51
3	17,03(-1)	10,58(+1)	17,5(-1)	1,38	59,34	17,93	22,72	97,82	130,25
4	17,03(-1)	10,58(+1)	22,5(+1)	0,45	40,90	26,80	32,30	55,44	41,15
5	22,97(+1)	6,42(-1)	17,5(-1)	0,82	72,10	6,64	21,27	75,47	159,07
6	22,97(+1)	6,42(-1)	22,5(+1)	1,46	35,98	36,36	27,65	98,64	149,48
7	22,97(+1)	10,58(+1)	17,5(-1)	1,86	59,84	16,34	23,83	99,61	140,89
8	22,97(+1)	10,58(+1)	22,5(+1)	1,61	57,54	21,43	21,02	99,31	121,86
9	20 (0)	8,5 (0)	20 (0)	1,34	60,41	24,08	15,51	93,88	129,36
10	20 (0)	8,5 (0)	20 (0)	1,28	57,97	23,92	18,11	91,27	133,97
11	20 (0)	8,5 (0)	20 (0)	1,13	60,69	22,09	17,22	87,17	133,31

O grau de substituição das amostras variou entre 0,45 e 1,86. Nas reações de síntese de carboximetilquitosana as três posições possíveis para a derivatização na quitosana são os grupos hidroxilas nos carbonos 3 e 6 e o grupo $-NH_2$ no carbono 2 da cadeia polimérica da carboximetilquitosana, sendo observado na Tabela 3-2 que, com exceção da amostra 6, a fração de carboximetilação na posição 6 é maior que as frações na posição 3 e 2. Resultados semelhantes aos encontrados no presente estudo quanto à distribuição dos grupos carboximetila foram relatados por Chen e Park (2003) e Cerrutti et al. (2012). Além disso, verifica-se que há predominância de *o*-carboximetilação em todas as amostras sendo que a soma das frações de substituição nas posições 6 e 3 atinge até 84,49%.

A solubilidade das amostras variou entre 55,44 e 99,61% apresentando forte correlação linear positiva com o grau de substituição (GS) de 0,920, indicando que maior solubilidade é observada em amostra com maior GS. Os rendimentos reacionais após a purificação variaram entre 41,45 e 159,07%. De maneira geral, observa-se que as amostras com maior grau de substituição apresentaram rendimento superior a 120%, porém, as perdas relacionadas à etapa de purificação podem ter comprometido uma possível relação entre ganho de massa e grau de substituição.

Pela ANOVA da Tabela 3-3, constata-se que a variação devido aos parâmetros de regressão para o grau de substituição, solubilidade e rendimento foram estatisticamente significativas no nível de confiança de 95% ($p < 0,05$), mostrando um valor de coeficiente de determinação ajustado (R^2_{aj}) superior a 0,90 explicando, assim, para o modelo polinomial adotado mais de 90% da variação total da variável resposta em torno da média, sendo que menos de 10% foram atribuídos aos resíduos. Com exceção da variável resposta rendimento, não foi evidenciado falta de ajuste dos modelos no nível de significância de 5% (valor- $p > 0,05$).

Tabela 3-3 - Análise de variância para o modelo de regressão polinomial ajustado aos dados experimentais em função da quantidade de NaOH 40%, tempo e quantidade de ácido monocloroacético.

Fator	Grau de substituição (GS)		Solubilidade		Rendimento	
	F	Valor- p	F	Valor- p	F	Valor- p
X ₁	19,35*	0,047	13,29 ^{ns}	0,067	574,39**	0,001
X ₂	2,06 ^{ns}	0,287	0,50 ^{ns}	0,551	224,98**	0,004
X ₃	1,35 ^{ns}	0,365	0,34 ^{ns}	0,618	63,02*	0,015
X ₁ .X ₂	39,05*	0,025	34,77*	0,027	3,95	0,185
X ₁ .X ₃	1,99 ^{ns}	0,294	28,77*	0,033	0,036	0,866
X ₂ .X ₃	76,87*	0,012	69,49*	0,014	518,98**	0,001
X ₁ .X ₂ .X ₃	9,07 ^{ns}	0,095	11,78 ^{ns}	0,075	404,00**	0,002
Falta de ajuste	0,090 ^{ns}	0,790	0,672 ^{ns}	0,498	38,65*	0,0250
R^2_{aj}	0,9541		0,9449		0,9259	

^aX₁= NaOH 40% (g) ; X₂= Tempo (h); X₃= AMC (g) ; n.s. = não significativo ao nível de 5% de probabilidade; ** = significativo ao nível de 1% de probabilidade; * = significativo ao nível de 5% de probabilidade.

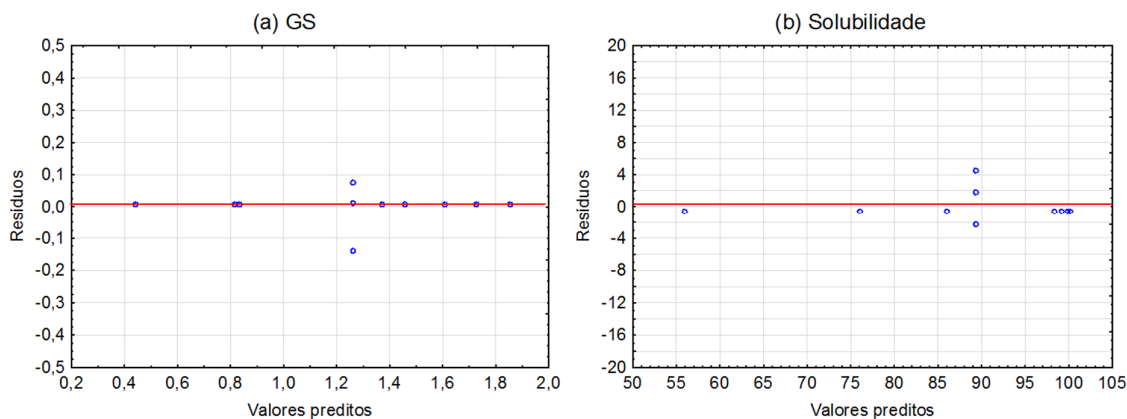
Os modelos polinomiais completos que expressam a relação entre as variáveis dependentes e independentes decodificadas empregadas no presente estudo estão representados pelas Equações 3-13 e 3-14.

$$GS = 0,8598X_1 + 3,5642X_2 + 1,7068X_3 - 0,1117X_1X_2 - 0,0567X_1X_3 - 0,2160X_2X_3 + 0,0075X_1X_2X_3 - 27,5975 \quad (3-13)$$

$$\text{Solubilidade} = 19,147X_1 + 119,467X_2 + 43,074X_3 - 4,094X_1X_2 - 1,360X_1X_3 - 7,113X_2X_3 + 0,261X_1X_2X_3 - 607,385 \quad (3-14)$$

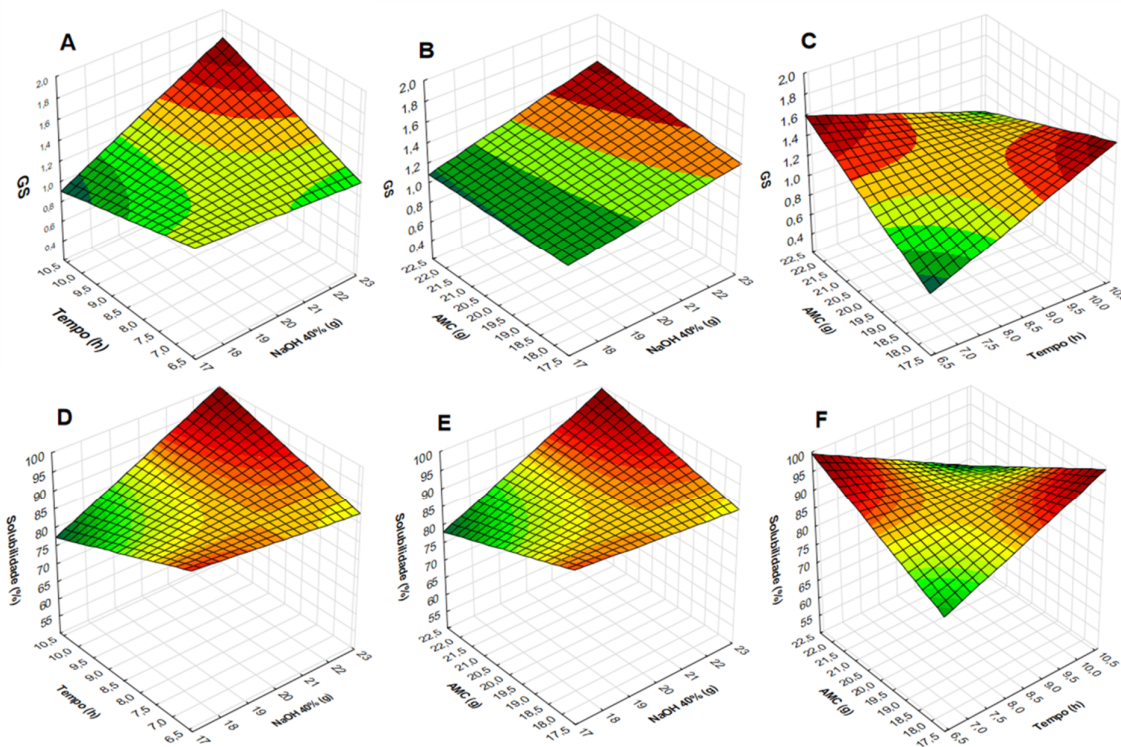
Os modelos selecionados são adequados para o processo, apresentando boa concordância entre os valores experimentais e os valores teóricos previstos pelos modelos como pode ser verificado na Figura 3-3, em que os resíduos (calculado pela diferença entre o valor observado experimentalmente e o valor previsto pelo modelo) apresentam valores próximos a zero e estão distribuídos de forma aleatória.

Figura 3-3 - Gráfico de resíduos em função dos valores preditos pelo modelo polinomial para GS (a) e Solubilidade (b).



Superfícies de resposta (Figura 3-4) foram construídas com base nas Equações 3-13 e 3-14 mantendo-se a resposta em função do eixo Z, com eixos X e Y representando as variáveis independentes ao mesmo tempo em que a terceira variável independente foi fixada no ponto central.

Figura 3-4 - Superfície de resposta mostrando o efeito das variáveis massa de NaOH 40 %, tempo e massa de solução de Ácido monocloroacético (AMC) sobre o grau de substituição (A, B, C) e a solubilidade (D, E, F).



A superfície de resposta descrita pela equação do modelo para o grau de substituição em função do tempo reacional e quantidade de NaOH (Figura 3-4-A) mostra claramente que o aumento no valor do tempo de eterificação aliado a maior quantidade de NaOH 40% resulta em maiores valores de GS. O aumento na quantidade de solução de NaOH empregada possibilita uma melhor alcalinização da quitosana resultando em maior número de grupos hidroxilas desprotonados e, conseqüentemente, melhor eficiência na etapa subsequente de eterificação. O incremento do GS com o aumento do tempo reacional leva a maior difusão e absorção dos reagentes o que resulta em maior contato entre as moléculas de Ácido monocloroacético (AMC) e as hidroxilas da quitosana e, conseqüentemente, maior grau de substituição (SINGH; SINGH, 2013).

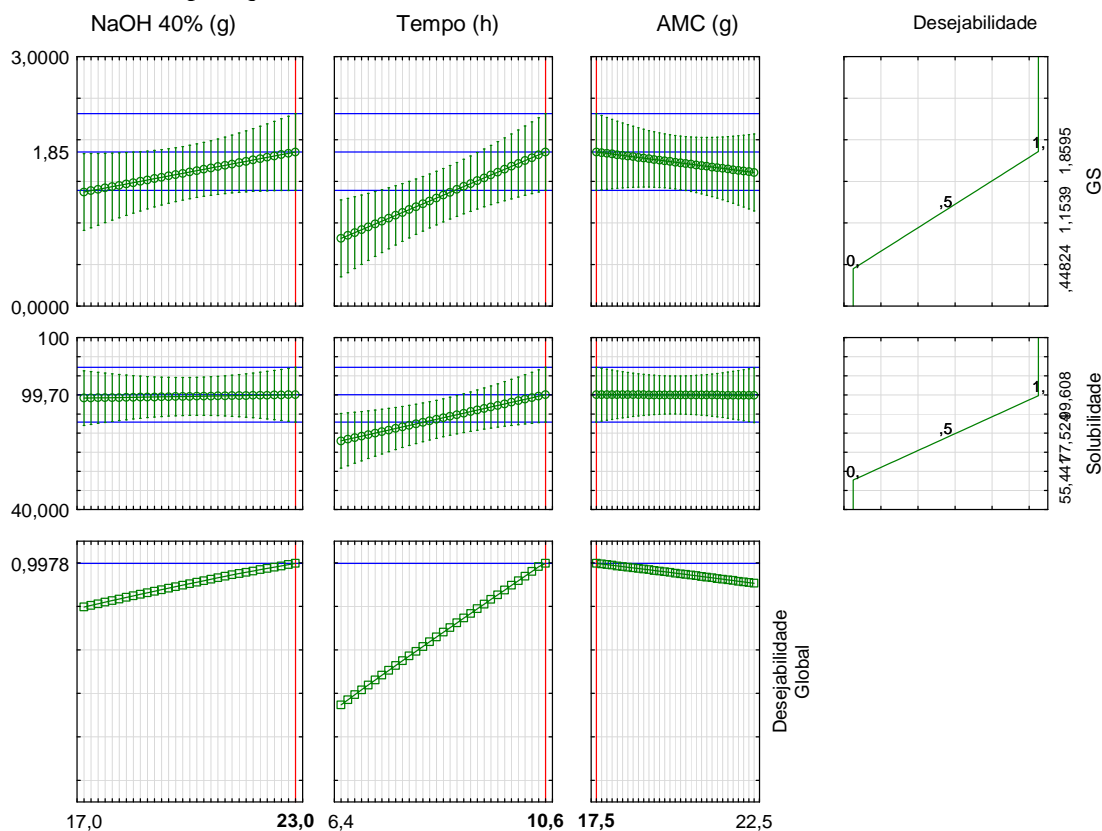
Pela Figura 3-4-B verifica-se que o grau de substituição (GS) aumenta quando há emprego de maior quantidade de ácido monocloroacético (AMC) juntamente com a quantidade de solução de NaOH, porém somente o aumento da quantidade de AMC culmina em redução do GS. O aumento do grau de substituição quando maiores quantidades de solução de NaOH e de AMC são utilizados se deve a maior eficiência na etapa de alcalinização e maior disponibilidade das moléculas de ácido em concentrações mais elevadas

A superfície de resposta para o grau de substituição em função do tempo reacional e da quantidade de ácido monocloroacético (AMC) (Figura 3-4-C) mostra nitidamente que o grau de substituição (GS) aumenta com o tempo reacional utilizando menores concentrações de AMC e em menor tempo reacional empregando maiores quantidades de ácido monocloroacético. O incremento do GS com a maior quantidade de AMC se deve a maior disponibilidade das moléculas de ácido em concentrações mais elevadas. Já o emprego de menor quantidade de ácido em tempo reacional elevado resulta em maior contato entre as moléculas de AMC e as hidroxilas da quitosana e, conseqüentemente, maior grau de substituição (GS).

As superfícies de resposta descritas pela equação do modelo para solubilidade em água (Figura 3-4-D, 3-4-E e 3-4-F) mostram comportamento similar aos demonstrados pelo grau de substituição GS em relação às variáveis independentes em estudo. Esse comportamento era esperado, visto que segundo Mourya, Inamdar e Tiwari (2010), o aumento no grau de substituição resulta em amostras mais solúveis em água.

Foi aplicada a função desejabilidade visando estabelecer as melhores condições do processo de carboximetilação da quitosana. A Figura 3-5 mostra como as respostas variam com cada fator, mantidos fixos os níveis dos fatores nos valores especificados. As linhas tracejadas verticais sinalizam as condições de máxima desejabilidade global, que neste caso chegou a 0,9978, como mostra a última linha de gráficos, e é obtida utilizando 23 g de solução NaOH 40%, 17,5 g de solução de ácido monocloroacético :isopropanol 1/1 (g/g) e tempo reacional de 10,6 h. Nessas condições, o grau de substituição é de 1,85 e a solubilidade de 99,70 %.

Figura 3-5 - Perfil da otimização da carboximetilação da quitosana em função da quantidade de NaOH 40 %, tempo e quantidade de ácido monocloroacético.



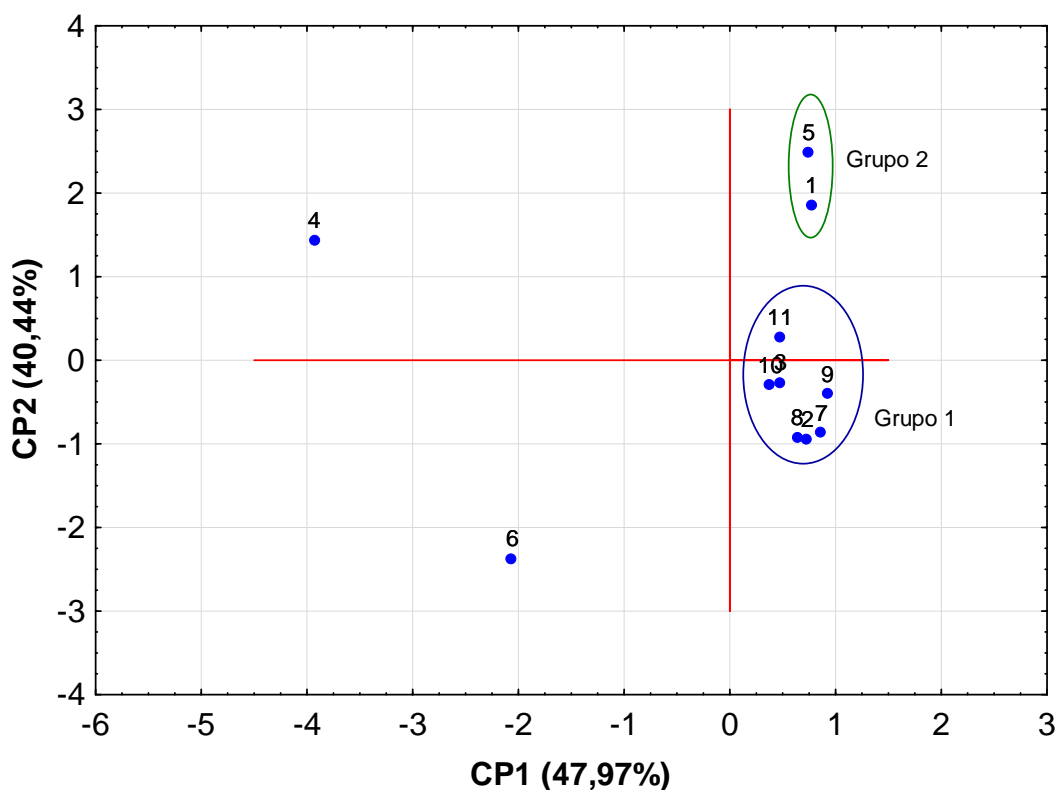
De Abreu e Campana-Filho (2009) obtiveram carboximetilquitosana com grau de substituição de 1,44. Na etapa de alcalinização, 3g de quitosana foi dispersa em 65 mL de isopropanol e 20,4 g de solução de NaOH 40% e mantida sob agitação magnética por 20 minutos. Na etapa eterificação, 14,4 g de solução de ácido monocloroacético/isopropanol 1/1 (g/g) foi adicionado lentamente e o sistema mantido sob agitação magnética por 10 h a temperatura ambiente.

As condições empregadas no presente trabalho podem ser uma adaptação à metodologia empregada para produção de carboximetilquitosana, visto que é possível a obtenção de carboximetilquitosana (CMQ) com elevado grau de substituição quando comparado aos resultados geralmente obtidos através desta metodologia.

Visando agrupar as amostras com grau de substituição, distribuição dos grupos carboximetila e solubilidade semelhantes, foi utilizada a análise de componentes principais (ACP) que consiste em uma ferramenta estatística usada para analisar um pequeno número de combinações lineares, os componentes principais (CP), de um conjunto de variáveis que detém o máximo de informações das variáveis originais quanto possível (MUTIHAC;

MUTIHAC, 2008). Na representação gráfica da ACP, Figura 3-6, cada eixo explica uma porcentagem da variação total que existe entre as amostras. O primeiro eixo explica a maior parte da variabilidade entre as amostras (CP1=47,97%), seguido pelo segundo eixo (CP2=40,44%), que juntos representam 88,41% da variação dos resultados. O restante da variação (11,59%) foi devido a outros componentes principais, que não foram apresentados pelo fato de os dois primeiros componentes explicarem mais de 80% da variação dos resultados (YASUMURA; D'ALMEIDA; PARK, 2012).

Figura 3-6 - Análise de Componentes Principais (CP1 e CP2) do grau de substituição, distribuição dos grupos carboximetila nos carbonos C2, C3 e C6 e da solubilidade.



A Figura 3-6 mostra o gráfico dos escores para as duas primeiras componentes principais. Os escores são as projeções dos objetos originais no espaço das componentes principais, ou seja, são as novas coordenadas dos objetos nas novas variáveis que são as CPs. Quando os escores estão próximos entre si, significa que são similares em relação aos atributos julgados, já quando distantes uns dos outros, apresentam grandes diferenças. Considerando esses aspectos, nota-se que há dois grupos principais. O primeiro é formado pelas amostras obtidas nas condições do ponto central (9, 10, 11) mais as amostras 2, 3, 7 e 8. O segundo grupo é formado pelas amostras nas condições dos tratamentos 1 e 5 que

apresentam grau de substituição de 0,84 e 0,82, respectivamente. Com base na Tabela 3-2 e na análise de componentes verifica-se que o grau de substituição das amostras do primeiro grupo varia entre 1,13 e 1,86 apresentando valores de frações de carboximetilação nas posições 6, 3 e 2 muito próximos. Além disso, observa-se que as amostras do grupo 1 apresentam valores de solubilidade em água próximos e superiores a 90%. As amostras do grupo 2 diferem do grupo 1 em relação ao grau de substituição e à distribuição dos grupos carboximetila ao longo da cadeia polimérica que apresenta maior fração de substituição na posição 6 e baixa carboximetilação na posição 3. Vale ressaltar ainda que as amostras do grupo 2 apresentam menor solubilidade em água que as amostras do grupo 1.

As amostras obtidas nos ensaios 4 e 6 diferem entre si e em relação aos dois grupos observados, sendo que o ensaio 4 possibilitou a obtenção de carboximetilquitosana com grau de substituição (GS) e solubilidade de 0,45 e 55,44%, respectivamente, além possuir padrão de distribuição dos substituintes carboximetila ao longo da cadeia polimérica diferente dos demais, possuindo maior N-substituição (%f6=40,90; %f3=26,80 e %f2=32,30). Já a amostra 6 apresentou valores de GS e solubilidade de 1,46 e 98,64%, respectivamente. Esses valores são próximos aos das amostras do grupo 1, porém no ensaio 6 houve distribuição mais uniforme dos substituintes carboximetila na cadeia polimérica (%f6=35,98; %f3=36,36 e %f2=27,65).

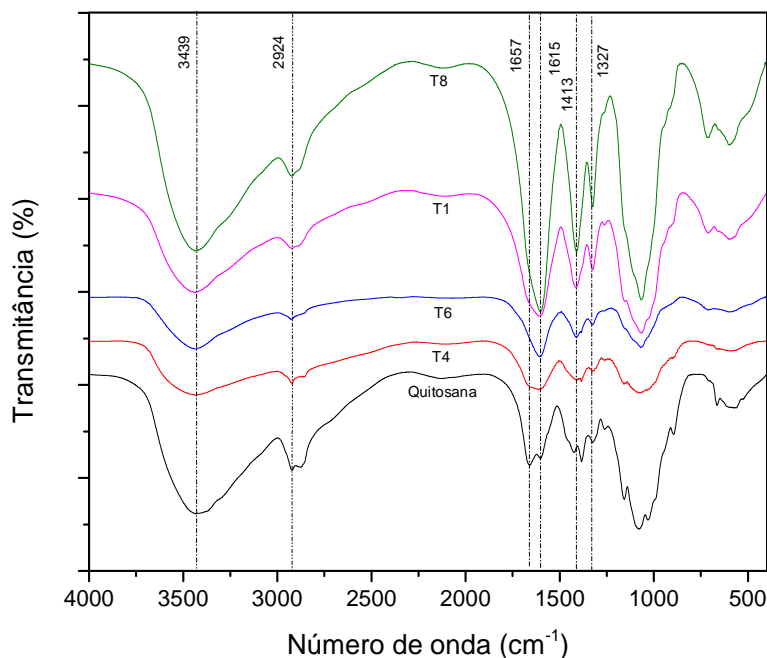
3.2.1.1 *Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)*

Foram obtidos espectros de infravermelho de todas as mostras, porém, a Figura 3-7 traz o espectro da quitosana de partida, das amostras referente ao ensaio 4 (T4) e ensaio 6 (T6), além de uma amostra de cada grupo obtido pela análise de PCA, sendo que a amostra oriunda do ensaio 8 (T8) representa o grupo 1 e a amostra do ensaio 1 (T1) o grupo 2.

A análise comparativa dos espectros de infravermelho do material de partida (quitosana) e de seus derivados carboximetilados permite avaliar as modificações químicas que ocorreram após a carboximetilação. Observa-se que, no espectro da amostra de quitosana, nota-se bandas nos picos: cerca de 3400 cm^{-1} , característica de estiramento axial de O-H e N-H; 2924 cm^{-1} , de estiramento de C-H; em 1659 cm^{-1} , pico característico da banda de estiramento de C=O (banda de amida I); em 1595 cm^{-1} , característico da deformação angular de N-H; em 1384 , característico de deformação angular simétrica de CH_3 ; 1320 , característico

de deformação angular assimétrica de amida III e 1051, deformação angular de C-O (CHEN; PARK, 2003).

Figura 3-7 - Espectros de Infravermelho para as amostras de Quitosana (Q), T1, T4, T6 e T8.



Já nas amostras de carboximetilquitosana purificada (T1, T4, T6 e T8), observa-se a presença de picos em 1609 cm^{-1} e 1404 cm^{-1} , característicos às deformações axiais simétricas e assimétricas de COO, respectivamente, além de um aumento na intensidade do pico em 1327 , correspondente ao estiramento C-O-C, todos comprovando a ocorrência da carboximetilação da quitosana (MIAO et al., 2006). Comportamento semelhante ao observado em outros trabalhos que também analisaram o processo de carboximetilação em quitosana, como foi observado por Ghaee et al. (2010) e Vaghani, Patel e Satish (2012).

Comparando as amostras de carboximetilquitosana purificada (T1, T4, T6 e T8) entre si, pode-se perceber que os picos representantes do processo de carboximetilação são mais intensos para a amostra T8, a mais substituída, seguindo ordem decrescente de intensidade de acordo com o grau de substituição.

CAPÍTULO 4

PROCESSO DE ADSORÇÃO DE

ÍONS Cu (II) EM

CARBOXIMETILQUITOSANA

RETICULADA COM

GLUTARALDEÍDO

4 PROCESSO DE ADSORÇÃO DE ÍONS CU (II) EM CARBOXIMETILQUITOSANA RETICULADA COM GLUTARALDEÍDO

4.1 METODOLOGIA

Foram escolhidas três amostras com valores de grau de substituição (GS) distintos entre si e com um alto valor de grau de solubilidade para realização de novas caracterizações, reações de reticulação com glutaraldeído e estudo adsortivo. As amostras obtidas a partir do ensaio 5 (T5), ensaio 8 (T8) e ensaio 11 (T11) (ver Tabela 3-2 do item 3.3.1) foram selecionadas e renomeadas para **T1-P**, **T2-P** e **T3-P**, respectivamente. As amostras selecionadas passaram por novas caracterizações, sendo estas, solubilidade em diferentes faixas de pH e massa molar viscosimétrica. Em seguida as amostras foram submetidas à um processo de reticulação com solução de glutaraldeído 25% e empregadas para um estudo adsortivo para remoção de íons Cu^{2+} . As amostras de carboximetilquitosana purificadas, carboximetilquitosana purificadas e reticulada e carboximetilquitosana reticula e complexada com cobre (II) foram submetidas a novas caracterizações, sendo estas: grau de reticulação (para as amostras carboximetilquitosana purificadas e reticuladas), análise de Infravermelho, difração de raio-X (DRX) e análise termogravimétrica (TG).

4.1.1 Caracterizações das carboximetilquitosanas purificadas

4.1.1.1 Determinação do Grau de Substituição por RMN

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio de alta resolução foi utilizada para a determinação do grau médio de substituição das amostras de carboximetilquitosana. Os espectros foram obtidos no laboratório de RMN da Universidade Federal de Goiás. O procedimento empregado foi o mesmo relatado no item 3.1.3.1.

Foi adicionado a 1,0 mL de mistura $\text{D}_2\text{O}/\text{HCl}$ (1% v/v) aproximadamente 10 mg de cada amostra e deixou-se sob agitação constante por 24 horas, resultando em solução límpida e viscosa. Parte desta solução foi transferida para um tubo apropriado (Aldrich 527-PP, $\phi = 5\text{mm}$), e para a aquisição dos espectros de carboximetilquitosana foi utilizado supressão de água com sequência de pulsos 1-1, sendo o intervalo entre os pulsos de supressão de 3 segundos, acumulando 32 varreduras e o tempo de relaxação foi de 7 segundos (FIAMINGO,

2012). Os espectros de RMN de ^1H foram adquiridos em espectrômetro Bruker operando a 500 MHz a 80 °C. Os deslocamentos químicos (δ) foram expressos em valores adimensionais (ppm) em relação a um padrão interno de TMS. A visualização dos espectros foi realizada por meio do programa ACD LABS 12.0.

4.1.1.2 Solubilidade em Diferentes Faixas de pH

A determinação da solubilidade da carboximetilquitosana em água foi baseada na turbidez de suas soluções. As amostras foram dissolvidas em água deionizada e o pH das soluções ajustados com soluções aquosas de HCl e NaOH 0,5%. A transmitância das soluções foi registrada em um espectrômetro *Spectrum Frontier UV-VIS LAMBDA 25/35/45* (Perkin-Elmer Corp., Norwalk, CT) (SASHIWA; SHIGEMASA, 1999), no laboratório de Análise Instrumental da Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas da Universidade Estadual de Goiás (UnUCET-UEG).

4.1.1.3 Massa Molar Média Viscosimétrica

Para a determinação da viscosidade intrínseca da Quitosana, aproximadamente 50 mg de amostra (previamente seca em estufa a vácuo, a 30°C por 24h) foram suspensos em 25 mL de solução de ácido acético 0,6 mol L⁻¹ sob agitação magnética constante durante 24 horas. Em seguida foram adicionados 25 mL de acetato de sódio 0,4 mol L⁻¹ e a agitação procedeu por mais 24 horas. A solução resultante foi filtrada sob pressão positiva em membrana com diâmetro dos poros de 0,45 μm (Millipore – White SCWP). As medidas do tempo de escoamento foram realizadas a 25,00 \pm 0,01 °C em tampão ácido acético 0,3 mol L⁻¹/acetato de sódio 0,2 mol L⁻¹ (pH = 4,5) empregada para as sucessivas diluições.

Para a determinação da viscosidade intrínseca de carboximetilquitosana (amostras T1, T2 e T3), aproximadamente 150 mg de amostra (previamente seca em estufa a vácuo, a 30°C por 24h) foram suspensos em 25 mL de água destilada, mantidos sob agitação magnética constante por 24 horas, em seguida foi adicionado 25 ml de solução de NaCl 0,2 mol L⁻¹ e a agitação procedeu por mais 30 min. A solução resultante foi filtrada sob pressão positiva em membrana com diâmetro dos poros de 0,45 μm (Millipore – White SCWP). As medidas de tempo de escoamento foram realizadas a 30,00 \pm 0,01 °C em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ empregada para as sucessivas diluições isoônicas. Alíquota de 15 mL da solução foi

transferida para um viscosímetro capilar de vidro (do tipo *Ubbelohde*, $\varphi = 0,53$ mm) e as medidas de tempo de escoamento foram determinadas em viscosímetro AVS-360 (*SCHOTT*) acoplado a um diluidor automático *TITRONIC* universal (*SCHOTT*), localizado no laboratório de Físico-Química Orgânica do Instituto de Química de São Carlos/USP.

Assim, a viscosidades intrínsecas ($[\eta]$) das carboximetilquitosanas foram determinadas a partir da extrapolação da curva de viscosidade reduzida versus concentração à diluição infinita, e a massa molar média viscosimétrica (M_v) foi calculada de acordo com a equação de Mark-Houwink. Os valores dos parâmetros da equação de Mark-Houwink ($[\eta] = KM_v^\alpha$) utilizados foram de $K' = 7,92 \times 10^{-6}$ e $7,4 \times 10^{-6}$ e $\alpha = 1,00$ e $0,76$ para CMQ (GE; LUO, 2005) e Quitosana (KASAAI, 2007), respectivamente.

4.1.2 Reação de Reticulação da carboximetilquitosana purificada

Para a obtenção das carboximetilquitosanas reticuladas com glutaraldeído foram suspensos 0,5 g de carboximetilquitosana purificada em 3mL de etanol. Em seguida adicionou-se 2,5 mL de solução de glutaraldeído 25%, homogeneizado em agitador *vortex* por um minuto e levado ao reator micro-ondas *Discover®* SP DC-7196, marca CEM *Corporation*, na qual os parâmetros utilizados foram 15 segundos de agitação prévia, 200 W de potência, temperatura de 60 °C e tempo de reação de 4 minutos. A análise foi realizada no laboratório de Análise Instrumental da Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas da Universidade Estadual de Goiás (UnUCET-UEG).

4.1.2.1 Grau de reticulação

O grau de reticulação das amostras reticuladas com glutaraldeído foi determinado através do ensaio de ninidrina conforme metodologia proposta por (YUAN et al., 2007), com modificações. A solução de ninidrina foi preparada como segue: Solução A (1,05 g de ácido cítrico, 10 mL de solução 0,1 M de NaOH; 0,04 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ misturados e completado com água deionizada em balão volumétrico de 25 mL); Solução B (1g de ninidrina em 25 mL de etileno glicol). As soluções A e B foram misturadas e mantidas sob agitação magnética por 45 minutos, sendo, em seguida, transferida para frasco âmbar. Aproximadamente 20 mg de amostra de carboximetilquitosana reticulada ou sem reticular foram adicionados a 2,0 mL de solução de ninidrina e a suspensão foi aquecida a 100 °C por 20 minutos. A solução resultante

foi resfriada e, em seguida, adicionou-se solução 50% de isopropanol para completar 10 mL. Posteriormente foi feita a medida da absorvância das soluções resultantes em 570 nm, empregando equipamento *Perkin-Elmer* modelo *Spectrum Frontier UV-VIS LAMBDA 25/35/45* (*Perkin-Elmer Corp., Norwalk, CT*). A quantidade de grupos amina livre na amostra de teste, após aquecimento com ninidrina, é proporcional à absorvância da solução. A concentração dos grupos amina foi determinada empregando curva de calibração de cloridrato de glucosamina em diferentes concentrações. Com base nos valores de concentração obtidos, o grau de reticulação foi calculado pela seguinte equação 4-1:

$$GR = \left(\frac{[A_{NR}] - [A_R]}{[A_{NR}]} \right) \cdot 100\% \quad (4-1)$$

Sendo $[A_{NR}]$ = concentração de grupos amina na amostra não-reticulada e $[A_R]$ = concentração de grupos amina na amostra reticulada.

4.1.3 Estudo adsortivo de íons Cu (II) empregando carboximetilquitosana reticulada

Foram montados sistemas fechados empregando vidros de 100 mL com tampa e banho tipo Dubnoff, com temperatura e agitação controladas, para todas as análises. Para o estudo adsortivo foram preparadas soluções de íons de cobre (II), empregando sal de CuSO_4 com alto grau de pureza.

4.1.3.1 Efeito do tempo de contato na adsorção do íon metálico em carboximetilquitosana

A cinética de adsorção dos íons metálicos de cobre (II) em carboximetilquitosana reticulada foi avaliada por medidas em espectrofotômetro de absorção atômica e permitiu avaliar o tempo de equilíbrio e o tipo de cinética do processo de adsorção. Amostras de 50 mg de carboximetilquitosana foram adicionadas em 50 mL da solução de cobre (II) 100 mgL^{-1} . A suspensão foi mantida sob agitação de 110 rpm e a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura e, após tempos pré-determinados que variaram de 0 a 5760 minutos, foi filtrada e diluída 10 vezes e, em seguida foram feitas medidas no espectrofotômetro de absorção atômica *A Analyst 400* da *Perkin Elmer*.

4.1.3.2 *Equilíbrio de Adsorção dos Íons Metálicos de Cobre (II)*

O estudo de equilíbrio foi conduzido a temperatura de 25 °C utilizando 50 mg de carboximetilquitosana em 50 mL de solução de cobre (II), sendo que variou-se a quantidade do íon metálico na solução de 20 mgL⁻¹ a 50 mgL⁻¹. A suspensão foi mantida sob agitação contínua durante um período pré-determinado (obtido no item 5.1.3.1), sendo filtrada e diluída 10 vezes. Em seguida foram realizadas medidas no espectrofotômetro de absorção atômica *A Analyst 400* da *Perkin Elmer*, com a finalidade de obter a relação entre a quantidade da fase adsorvida e a concentração do adsorvato para construção das isothermas de adsorção.

4.1.3.3 *Efeito da temperatura na adsorção do íon metálico em carboximetilquitosana*

O efeito da temperatura no processo de adsorção dos íons metálicos de cobre (II) em carboximetilquitosana reticulada foi avaliado por medidas em espectrofotômetro de absorção atômica, sendo que deste estudo determinou-se os parâmetros termodinâmicos – Entalpia (ΔH), Entropia (ΔS) e Energia de Gibbs (ΔG). Amostras de 50 mg de carboximetilquitosana reticulada foram adicionadas em 50 mL de solução de cobre (II) 10 mgL⁻¹. A suspensão foi mantida sob agitação contínua durante um período pré-determinado (obtido no item 5.1.3.1) e temperatura constante de 303, 313 ou 323 Kelvin, sendo posteriormente filtrada. Foram então realizadas medidas em espectrofotômetro de absorção atômica *A Analyst 400* da *Perkin Elmer*.

4.1.4 Caracterizações das amostras de carboximetilquitosana purificada, reticulada e/ou complexada com íons Cu (II)

4.1.4.1 *Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)*

As amostras foram previamente secas em estufa a vácuo a 60 °C por 12 h e pulverizadas com KBr grau espectroscópico na proporção de 1/100 (m/m). As misturas resultantes foram prensadas em formato de pastilhas e secas em estufa a vácuo a 60 °C por 24 h. A análise de todas as amostras foi realizada em espectrofotômetro de infravermelho *Perkin-*

Elmer modelo *Spectrum Frontier* FT-IR/NIR (*Perkin-Elmer Corp., Norwalk, CT*), na região espectral entre 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} .

4.1.4.2 Difração de raio-X

A análise de difração de raio-X foi realizada para avaliar as alterações de cristalinidade das amostras de quitosana, carboximetilquitosana purificada (CMQ-P), carboximetilquitosana purificada e reticulada com glutaraldeído (CMQ-R) e carboximetilquitosana purificada e reticulada com glutaraldeído e complexada com cobre (II) (CMQ-R-Cu²⁺). As medidas de difração de raio-X foram realizadas em difratômetro *Shimadzu* Lab X 25 XRD-6000 com tubo de cobre ($\lambda = 1,54\text{\AA}$), no intervalo de 5-50°, empregando varredura contínua com velocidade de 1°/min. A tensão e a corrente utilizadas foram de 30 kV e 30 mA, respectivamente. Os difratogramas foram obtidos no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

4.1.4.3 Análise Termogravimétrica

A estabilidade térmica das amostras de quitosana, carboximetilquitosana purificada, carboximetilquitosana reticulada e carboximetilquitosana reticulada e complexada com cobre (II) foram estudadas através de análise termogravimétrica, utilizando o equipamento TGA-50, da *Shimadzu*, localizado no laboratório Físico Química Orgânica do Instituto de Química de São Carlos/USP, empregando atmosfera dinâmica de ar sintético (20% O₂ e 80% N₂) a uma vazão de 20 mL min⁻¹ e porta amostra de platina. As amostras foram aquecidas a uma razão de 10 °Cmin⁻¹, sendo aquecidas de 25 °C até 110 °C (permanecendo a 110 °C durante 10 min, para eliminação de água), e de 110 °C até 800 °C (permanecendo a 800 °C por 5 min). A quantidade de amostra utilizada em cada análise foi de aproximadamente 8,0 mg.

4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras obtidas a partir do ensaio 5 (T5), ensaio 8(T8) e ensaio 11(T11) (ver Tabela 3-2 do item 3.3.1) foram selecionadas para realização de novas caracterizações e estudo adsortivo, as quais foram renomeadas para **T1-P**, **T2-P** e **T3-P**, respectivamente. As

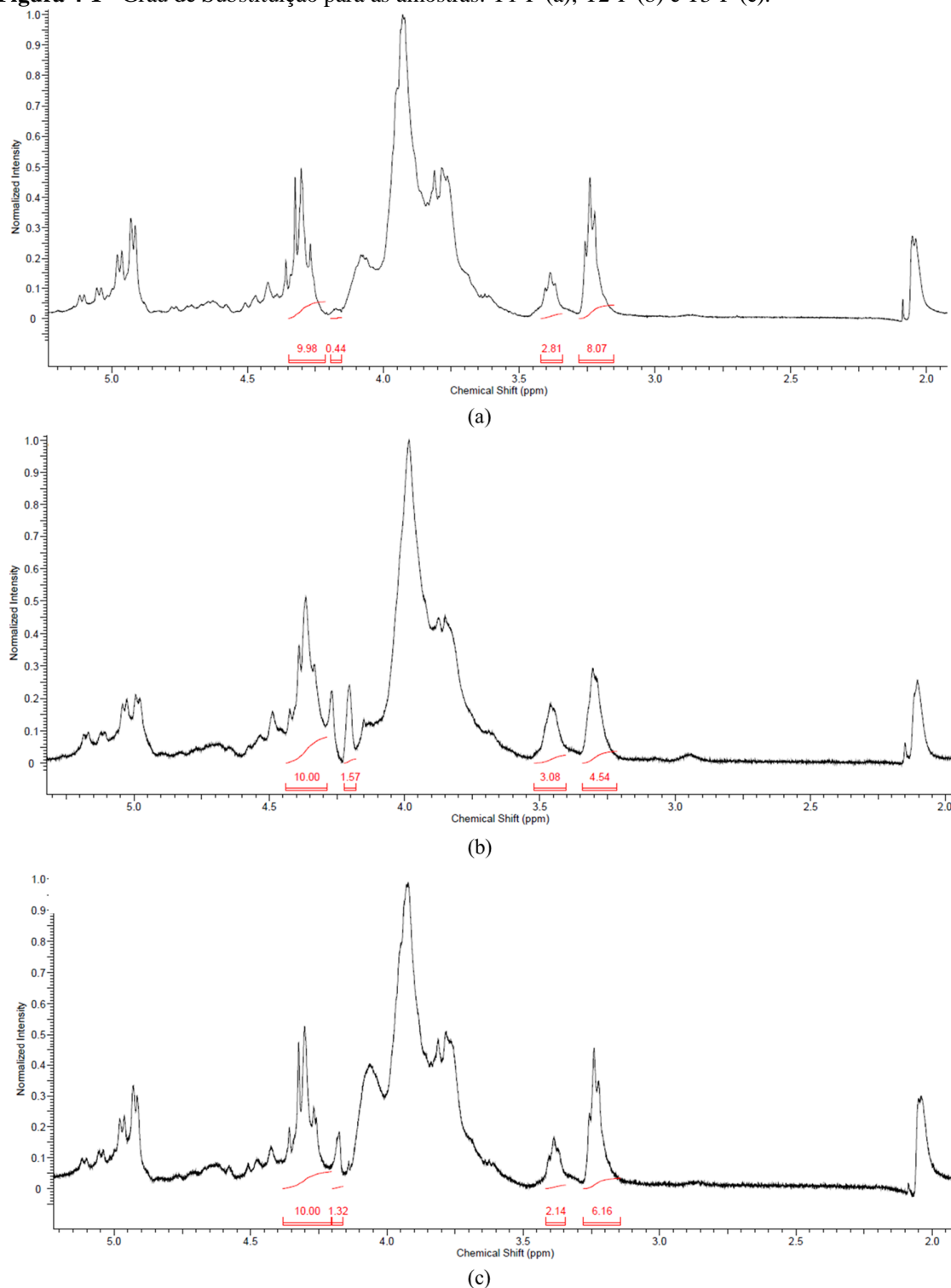
amostras foram caracterizadas novamente quanto ao grau de substituição por RMN para uma melhor comparação entre as amostras, além de grau de solubilidade em diferentes faixas de pH e massa molar viscosimétrica. As amostras foram então reticuladas com glutaraldeído e caracterizadas quanto ao grau de para em seguida serem submetidas a um estudo adsortivo. Todas as amostras obtidas, purificadas, reticuladas e complexadas com o íon metálico foram submetidas à novas análises de espectroscopia de infravermelho, difração de raio-X e análise termogravimétrica.

4.2.1 Caracterizações das carboximetilquitosanas purificadas

4.2.1.1 *Determinação do Grau de Substituição por RMN*

A obtenção do grau de substituição através dos espectros de RMN é um processo complicado, pois o pico atribuído ao hidrogênio ligado a C2 pode estar relacionado com outros grupos nas proximidades, tais como $-NH_2$, $-NHCOCH_3$, ou $-NHCH_2COONa$, conduzindo assim a picos múltiplos (CERRUTTI et al., 2012). Além disso, o processo de carboximetilação geralmente é incompleto, possuindo alguns grupos hidroxila e amina que não são afetados pela reação.

Foram obtidos espectros de RMN para as amostras T1-P, T2-P e T3-P, que são mostrados na Figura 4-1.

Figura 4-1 - Grau de Substituição para as amostras: T1-P (a); T2-P (b) e T3-P (c).

Através dos espectros de RMN foram obtidos os valores de grau de substituição (GS) e distribuição dos grupos carboximetila ao longo da cadeia polimérica da carboximetilquitosana. Os resultados obtidos conforme as diferentes condições de síntese para

o grau de substituição e disposição dos grupos carboximetila estão apresentados na Tabela 4-1:

Tabela 4-1 - Parâmetros de síntese, grau de substituição (GS) e distribuição dos grupos carboximetila entre os O-3, O-6 e N-2 nas amostras T1-P, T2-P e T3-P.

Amostras	Parâmetros			GS	O-6 (%)	O-3 (%)	N-2 (%)
	X ₁	X ₂	X ₃				
T1-P	6,42	17,5	22,97	0,82	72,10	6,64	21,27
T2-P	10,58	22,5	22,97	1,61	57,54	21,43	21,02
T3-P	8,5	20	20	1,09	64,46	19,63	15,91

X₁= Tempo (h); X₂= Solução Ácido Monocloroacético:Isopropanol (1:1) (g); X₃= Solução Hidróxido de Sódio 40 % (g).

Analisando a Tabela 4-1, percebe-se que um alto tempo de reação e uma elevada quantidade de reagentes favorece uma maior carboximetilação (T2-P) levando a um maior valor de grau de substituição (1,61) quando se compara à amostra que teve um menor tempo reacional e quantidade de ácido monocloroacético (T1-P), com valor de GS = 0,82.

Porém, as condições mais severas consideradas (T2-P), favoreceram uma maior distribuição dos grupos carboxilas em todas as posições, sendo O-6 = 57,54%, O-3 = 21,43% e N-2 = 21,02%. Em condições menos severas esta distribuição é menos significativa, sendo que a posição mais substituída é a O-6 (72,10% para T1-P e 64,63% para T3-P).

Estes valores estão de acordo com o proposto por Rinaudo et al. (1992), pioneiro no estudo do grau de substituição por ¹H RMN, que dizem que deve ocorrer uma maior substituição no O-6. Chen e Park (2003) também obtiveram carboximetilquitosanas mais substituídas no O-6, porém com valores de grau de substituição total máximo inferior a 1,2.

Cerrutti et al. (2012) obtiveram carboximetilquitosanas através da reação entre quitosana, NaOH e ácido monocloroacético, porém com temperatura de 60 °C. Ao analisar o valor do grau de substituição de suas amostras, obtiveram um valor de 0,8 com 72% de O-substituição, não diferenciando a posição de substituição.

Já Song et al.(2011), utilizando os mesmos reagentes, porém com temperatura de 80 °C, obtiveram carboximetilquitosanas N-substituídas, com valores de grau de substituição variando entre 0,68 e 1,32, porém não houve uma caracterização quanto à distribuição da posição do grupamento.

Um outro fator observado foi que o excesso de NaOH no meio favoreceu uma substituição elevada no N-2, principalmente na amostra T1-P, que possui 21,27% de N-substituição e apenas 6,64% de substituição na posição O-3. Fato que contraria a literatura,

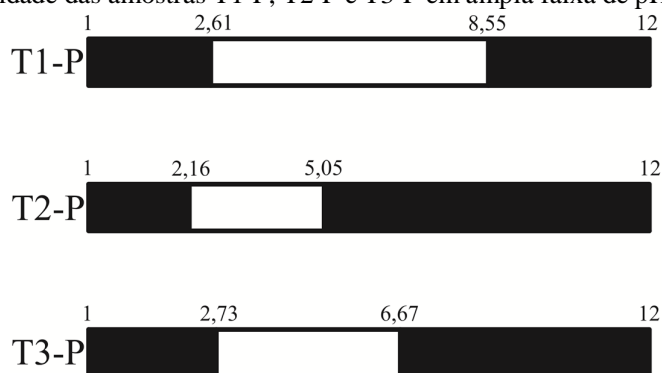
que diz a ordem de reatividade das três posições possíveis é O-6> O-3> N-2 (HJERDE et al., 1997; MOURYA; INAMDAR; TIWARI, 2010).

4.2.1.2 Solubilidade em Diferentes Valores de pH

A solubilidade da carboximetilquitosana está relacionada com a protonação dos grupos $-NH_2$, cujo pKa é próximo de 5,6. A carboximetilação da quitosana permite a sua solubilidade em meio básico devido a formação dos respectivos carboxilados porém a solubilidade do derivado depende do seu grau de carboximetilação e da metodologia utilizada no processo (BRESOLIN, 2009).

As amostras de carboximetilquitosana T1-P, T2-P e T3-P obtidas foram solubilizadas em água e ajustadas a diferentes valores de pH, lidas em Espectrômetro UV, na qual foram observadas as faixas de pH em que estas se apresentaram solúveis (Figura 4-2), sendo que as regiões escuras foram onde as amostras se mostraram solúveis.

Figura 4-2 - Solubilidade das amostras T1-P, T2-P e T3-P em ampla faixa de pH.



Analisando a Figura 4-2, verifica-se que a amostra T1-P possui uma faixa de insolubilidade que varia entre 2,61 e 8,55, a amostra T2-P é insolúvel na faixa de pH entre 2,16 e 5,05 e a amostra T3-P se mostrou insolúvel em uma faixa de pH que varia de 2,73 e 6,57 (Tabela 4-2).

Tabela 4-2 - Faixa de insolubilidade em função do grau de substituição e distribuição dos grupos carboximetila entre os O-3, O-6 e N-2 nas amostras T1-P, T2-P e T3-P.

Tratamento	Faixa de Insolubilidade	Grau de Substituição (GS)	O-6 (%)	O-3 (%)	N-2 (%)
T1-P	2,61 - 8,55	0,82	72,1	6,64	21,27
T2-P	2,16 - 5,05	1,61	57,54	21,43	21,02

T3-P	2,73 - 6,57	1,09	64,46	19,63	15,91
------	-------------	------	-------	-------	-------

Esta faixa de insolubilidade verifica é explicada por Chen e Park (2003), que sintetizaram amostras de carboximetilquitosana (CMQ) variando a temperatura de síntese e concluíram que quando as temperaturas de reação foram a 0 e 10 °C, as carboximetilquitosanas obtidas tinham uma boa solubilidade em água, já a temperaturas mais elevadas (variado de 10 até 50 °C), as carboximetilquitosanas obtidas eram insolúveis a valores de pH quase neutro.

Verifica-se, então, que o grau de substituição das amostras influenciou na solubilidade da carboximetilquitosana, não apenas em água, mas em uma ampla faixa de pH, sendo que, quanto maior o grau de substituição, menor a faixa de insolubilidade. Porém, observou-se um comportamento diferente na amostra T2-P, que se mostrou insolúvel em pH menor que as demais amostras.

Diferentemente do observado, Mourya, Inamdar e Tiwari (2010), que obtiveram amostras de CMQ substituídas nas posições 3-O, 3,6-O e 2-N em que a 3,6-O se mostrou insolúvel em uma maior faixa de pH (2,1-6,5) seguida pela N-substituída (2,3-6,6) e pela 3-O-substituída (2,1-3,6).

Em outro trabalho, Tungtong et al. (2012) obtiveram um comportamento contrário ao observado, na qual eles sintetizaram amostras de O-Carboximetilquitosana e N,O-Carboximetilquitosana, na qual a amostra N,O-substituída foi mais solúvel em pH ácido e neutro, porém menos solúvel em pH básico.

Esta discrepância de resultados pode ser explicada devido à mudanças estruturais entre cada quitosana empregada, já que por se tratar de um composto derivado de um polímero natural presente em animais, sua estrutura varia de acordo com região, clima, alimentação, estação do ano, entre outros fatores (ABREU; CAMPANA FILHO, 2005).

4.2.1.3 *Massa Molar Média Viscosimétrica*

A Tabela 4-3 resume os valores de viscosidade intrínseca ($[\eta]$) e massa molar viscosimétrica (M_v) das amostras T1-P, T2-P, T3-P e Quitosana, além de trazer os valores de grau de substituição (GS) e distribuição dos grupos carboxila entre as posições possíveis.

Tabela 4-3 - Valores de viscosidade intrínseca ($[\eta]$) e de massa molar média viscosimétrica (M_v) das amostras T1-P, T2-P e T3-P e quitosana em função do grau de substituição e distribuição dos grupos carboximetila entre os O-3, O-6 e N-2.

Tratamento	$[\eta]$ (mLg ⁻¹)	M_v (g mol ⁻¹)	GS	O-6 (%)	O-3 (%)	N-2 (%)
T1-P	0,1138	14.368,70	0,82	72,1	6,64	21,27
T2-P	0,085	10.732,32	1,61	57,54	21,43	21,02
T3-P	0,1324	16.717,17	1,09	64,46	19,63	15,91
Quitosana	0,5305	5.714,26	-	-	-	-

A partir dos resultados da Tabela 4-3, pode-se verificar que houve um aumento da massa molar viscosimétrica (M_v) das amostras de carboximetilquitosana (T1-P, T2-P e T3-P) quando comparadas à de quitosana, fato explicado pela agregação do grupamento CH₂COOH nas posições O-3, O-6 e N-2 na cadeia de quitosana.

No comportamento viscosimétrico de polieletrólitos, tal como a carboximetilquitosana, espera-se que em solução os grupos CH₂COO-Na⁺ se dissociem, gerando cargas nas cadeias e interações de longa distância, do tipo eletrostáticas. Nesse caso, os contra- íons se distanciam e as cargas localizadas no macro-íon provocam a expansão da cadeia polimérica, resultando no aumento da viscosidade (SILVA, 2011).

Quando comparadas as massas molares viscosimétricas (M_v) das amostras de carboximetilquitosana observa-se que a amostra com maior grau de substituição (T2-P) possui a menor massa molar viscosimétrica (M_v). Porém, a amostra com menor grau de substituição (T1-P) possui uma massa molar viscosimétrica (M_v) maior que a amostra com grau de substituição mediano (T3-P).

Esta diferença pode ser explicada pela posição de substituição dos grupamentos nas três carboximetilquitosanas. Apesar de todas serem predominantemente O-substituídas, a amostra T2-P possui uma distribuição entre as posições de substituição maior, mais significativa, isto pode influenciar no escoamento do líquido devido a “arquitetura molecular” da amostra T2-P ser ligeiramente diferente das amostras T1-P e T3-P.

Quanto à diferença na viscosidade e conseqüentemente na massa molar entre as amostras T1-P e T3-P, Tungtong et al. (2012) observaram comportamento semelhante, na qual obtiveram amostras de O-Carboximetilquitosana e N,O-Carboximetilquitosana, sendo que amostra N,O-substituída foi menos viscosa que a O-substituída. O que se assemelha ao fato da amostra T1-P (mais N-substituída) ter viscosidade menor do que a amostra T3-P (mais O-substituída).

Fato contrário ao observado por Mourya, Inamdar e Tiwari (2010), que obtiveram amostras de carboximetilquitosana substituídas nas posições 3-O, 3,6-O e 2-N em que a 6-O

se mostrou com uma maior massa molecular (24,3) seguida pela 3,6-O-substituída (12,1) e pela N-substituída (5,6).

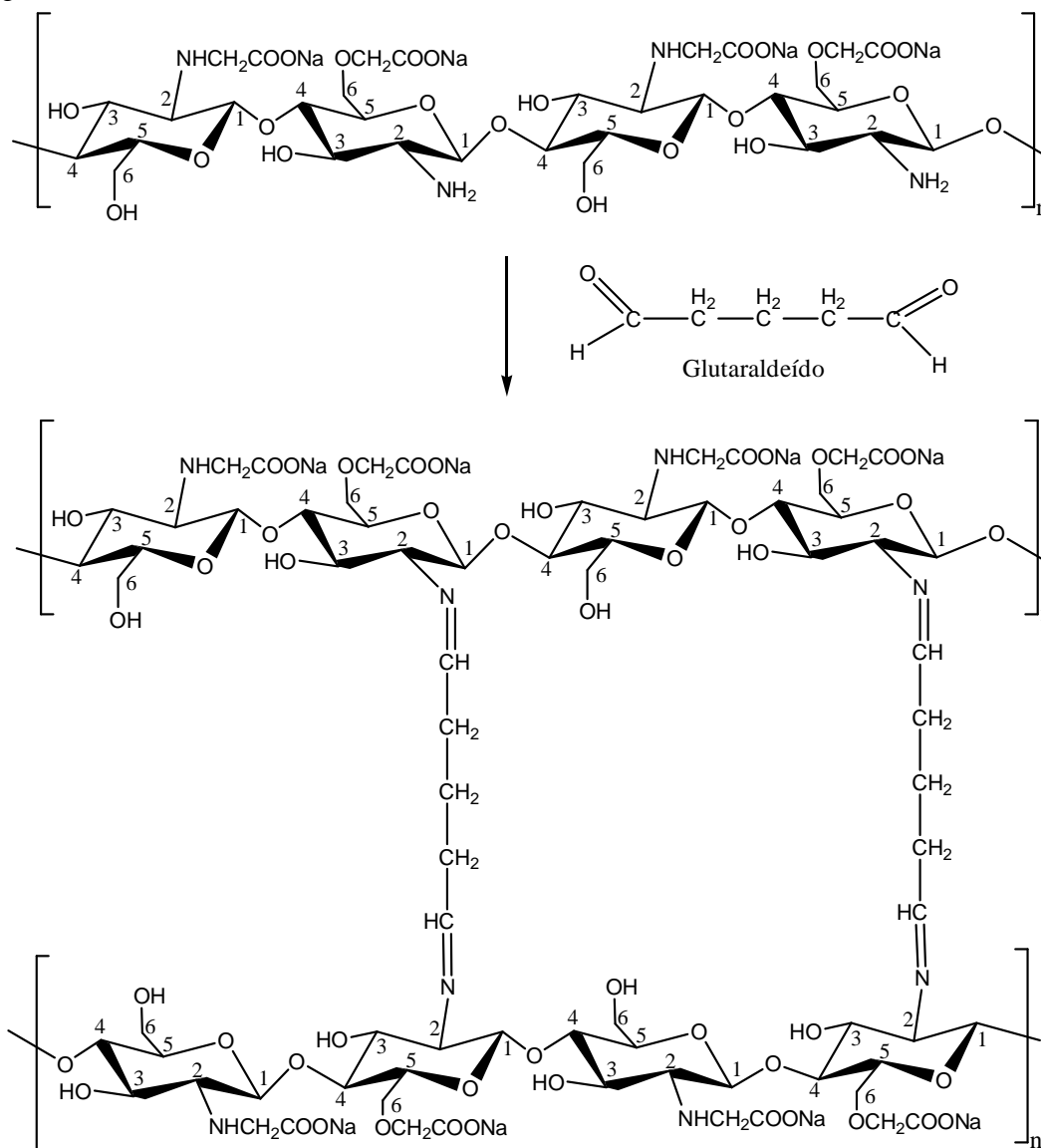
Porém, deve se ressaltar que a amostra T2-P foi a amostra obtida com um tempo de reação maior que a das amostras T1-P e T3-P, o que pode ter gerado uma amostra com maior degradação quando comparadas as outras duas. De fato, Silva (2011) constatou que o tempo de reação influenciou na viscosidade e massa molar das amostras de carboximetilquitosana obtidas neste trabalho, sendo que em um tempo de 2,5 horas obteve-se amostras com viscosidade e massa molar de $0,85 \text{ mL mg}^{-1}$ e $1,08 \cdot 10^5 \text{ mg mol}^{-1}$ e no tempo de 17 horas de síntese a viscosidade foi de $0,70 \text{ mL mg}^{-1}$ e a massa molar foi de $8,86 \cdot 10^4 \text{ mg mol}^{-1}$.

4.2.2 Reação de Reticulação da carboximetilquitosana purificada

Nos hidrogéis reticulados, as cadeias poliméricas estão interligadas por agentes de reticulação, que são moléculas de massa molecular muito menor que a das cadeias, levando à formação de uma rede de 3D.

O glutaraldeído é uma molécula bifuncional que interage muito fortemente com compostos que possuem grupos amino na sua estrutura, possuindo como principal característica a formação de ligações cruzadas (*crosslinking*). Sua ligação com a carboximetilquitosana se dá pelos grupos aldeídos do glutaraldeído e os grupos amino disponíveis da mesma (FIAMINGO, 2012). Uma representação esquemática dessa reação está descrito na Figura 4-3.

Figura 4-3 - Representação esquemática da reticulação da N,O-carboximetilquitosana com glutaraldeído.



Fonte: Adaptado de (MIAO et al., 2006).

As amostras T1-P, T2-P e T3-P foram submetidas à reação de reticulação com glutaraldeído em micro-ondas em porções de 0,5 g. O rendimento médio das sínteses de cada tratamento está listado na Tabela 4-4.

Tabela 4-4 - Rendimento da síntese das amostras de CMQ-R.

Amostra de partida	Denominação da amostra após tratamento	Rendimento (%) [*]	GS	O-6 (%)	O-3 (%)	N-2 (%)
T1-P	T1R	113,82 ± 0,019	0,82	72,1	6,64	21,27
T2-P	T2R	126,96 ± 0,005	1,61	57,54	21,43	21,02
T3-P	T3R	111,19 ± 0,096	1,09	64,46	19,63	15,91

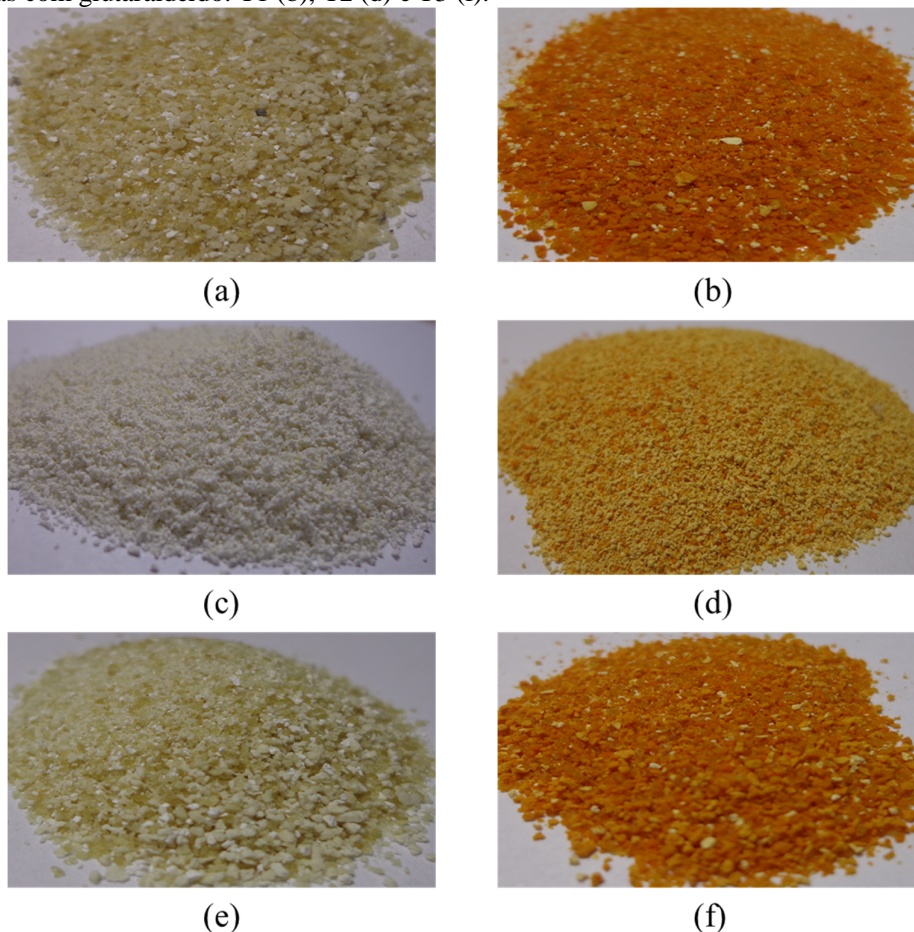
*Média ± desvio padrão.

Através do cálculo de rendimento observou-se que, apesar de terem sido realizadas várias sínteses, os produtos obtidos foram todos homogêneos, tendo uma variação de rendimento muito baixa entre cada repetição, o que mostra que a síntese em micro-ondas é altamente reprodutível.

Verificou-se também a influência do grau de substituição (GS) no rendimento de síntese, sendo que a amostra T2R (com maior grau de substituição) obteve um maior e mais homogêneo rendimento. Acredita-se que isto ocorra devido ao fato da amostra ser mais particulada, possuindo uma maior área superficial para contato com o reagente. Como as outras duas amostras possuem tamanho de partícula mais semelhante entre si, a área superficial para contato com o reagente é menor, possuindo um rendimento um pouco inferior, porém bastante satisfatório.

Outro fato observado após a síntese foi a mudança de coloração das amostras, que ao reagirem com o glutaraldeído passaram a apresentar um coloração amarelada conforme Figura 4-4.

Figura 4-4 - Fotografias das amostras de carboximetilquitosana purificadas: T1 (a), T2 (c) e T3 (e) e reticuladas com glutaraldeído: T1 (b), T2 (d) e T3 (f).



Fato também observado por Fiamingo (2012), que produziu membranas de carboximetilquitosana reticuladas com glutaraldeído e notou que com o aumento da quantidade de glutaraldeído, as membranas ficavam com uma coloração amarela mais intensa. Lu et al. (2007) também observaram o mesmo comportamento ao produzirem membranas reticuladas cloridrato de 1-etil-3-(3- dimetilaminopropil) carbodiimida (EDC). Abreu (2006) ao produzir esferas de carboximetilquitosana reticuladas com glutaraldeído também notou que as esferas passaram de brancas a amarelas.

Devido à incorporação de grupo hidrofóbico, esperava-se que as amostras se mostrassem insolúveis, fato esse observado nas três amostras obtidas, que se apresentaram completamente insolúveis em água. Fato observado também por vários outros autores (ABREU, 2006; COSTA JR; MANSUR, 2008; FIAMINGO, 2012; JUNIOR, 1999).

4.2.2.1 Grau de reticulação

Foram determinados os valores de grau de reticulação para as três amostras estudadas (T1R, T2R e T3R), a fim de melhor justificar o comportamento de cada amostra durante o processo de adsorção. Os valores obtidos estão listados na Tabela 4-5.

Tabela 4-5 - Grau de reticulação (GR) para as amostras T1R, T2R e T3R.

Amostra	GR± Desvio Padrão
T1R	66,63 ± 0,21
T2R	79,88 ± 0,98
T3R	56,79 ± 0,62

O elevado valor dos graus de reticulação das amostras já era esperado, devido à coloração amarelo intenso observado no item anterior. Porém, esperava-se que os valores de grau de reticulação seguissem a ordem decrescente T1R < T3R < T2R, devido ao fato de que a reação de reticulação ocorre nos grupo amino disponíveis e que, com o maior valor de grau de substituição, menos grupos estariam disponíveis para se ligarem ao glutaraldeído (MENDES et al., 2011). Este comportamento foi observado nas amostras T1R e T3R, porém a amostra T2R, que deveria ser a menos reticulada, revelou comportamento contrário.

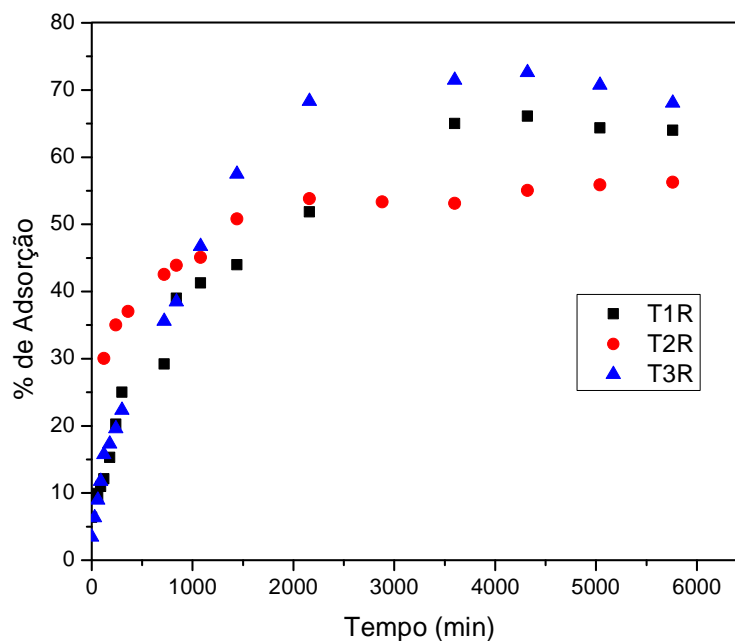
4.2.3 Estudo adsorptivo de íons Cu (II) empregando carboximetilquitosana reticulada

4.2.3.1 Efeito do tempo de contato na adsorção do íon metálico em carboximetilquitosana

Foram realizados estudos adsorptivos em três amostras de carboximetilquitosana purificada e reticulada com glutaraldeído (T1R, T2R e T3R), em que, para cada uma, foi variado o tempo de contato com a solução do íon, a fim de determinar o tempo de equilíbrio de cada tratamento.

Para todas as amostras, foi observado que o tempo de equilíbrio (TE) encontrado é de 2160 minutos (36 horas), alcançando uma porcentagem de remoção de 65% para TR1, 55,75% para TR2 e 70,4% para TR3 (Figura 4-5).

Figura 4-5 - Efeito do tempo de contato na adsorção de íons de cobre (II) em carboximetilquitosana reticulada (T1R, T2R e T3R).



O tempo de equilíbrio não foi influenciado pelo grau de substituição (GS) e grau de reticulação (GR), já que os três tempos foram de 2160 minutos. Tempo muito superior ao encontrado por (ZHAO; MITOMO, 2004), que ao sintetizar carboximetilquitosana reticulada por radiação, observou um tempo de equilíbrio de 2 horas.

No entanto, verifica-se que os mesmos influenciam na porcentagem de adsorção, sendo que a amostra T3R foi a que mais adsorveu, seguida as T1R e a T2R. O valor de grau de substituição sugere que a amostra T2R deveria adsorver uma maior quantidade de metal, porém, o inverso é observado. O elevado valor de grau de reticulação da amostra justifica sua menor capacidade de remoção de íons do metal, pois ocorre a diminuição de grupos aminos livres para a complexação.

A formação de ligações cruzadas entre o grupo amino presente na carboximetilquitosana e do grupo aldeído melhoram a capacidade de adsorção, até um valor máximo, após atingir este valor, ocorre uma diminuição na capacidade de adsorção devido ao excesso de glutaraldeído que ao reagir com todos os grupos amino livres aumentam o efeito de impedimento estérico levando a uma diminuição significativa da capacidade de adsorção (BERGER et al., 2004).

Abreu (2006) sintetizou amostras de carboximetilquitosana em pó e em esfera, além de esferas de carboximetilquitosana reticulada com glutaraldeído, realizando em seguida um

estudo adsorptivo nessas amostras, comparando também à capacidade adsorptiva da quitosana. Neste estudo, ela verificou que as amostras em pó adsorveram mais íon metálico quando comparadas à quitosana (cerca de 80 e 67%), enquanto que, entre as amostras em esfera, a de carboximetilquitosana que não foi entrecruzada foi a que mais adsorveu o metal (cerca de 99%).

A cinética do processo de adsorção foi determinada empregando modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula. Os parâmetros das regressões lineares determinados estão listados na Tabela 4-6.

Tabela 4-6 - Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo 1ª ordem, pseudo 2ª ordem e difusão intrapartícula obtidos para as amostras T1R, T2R e T3R.

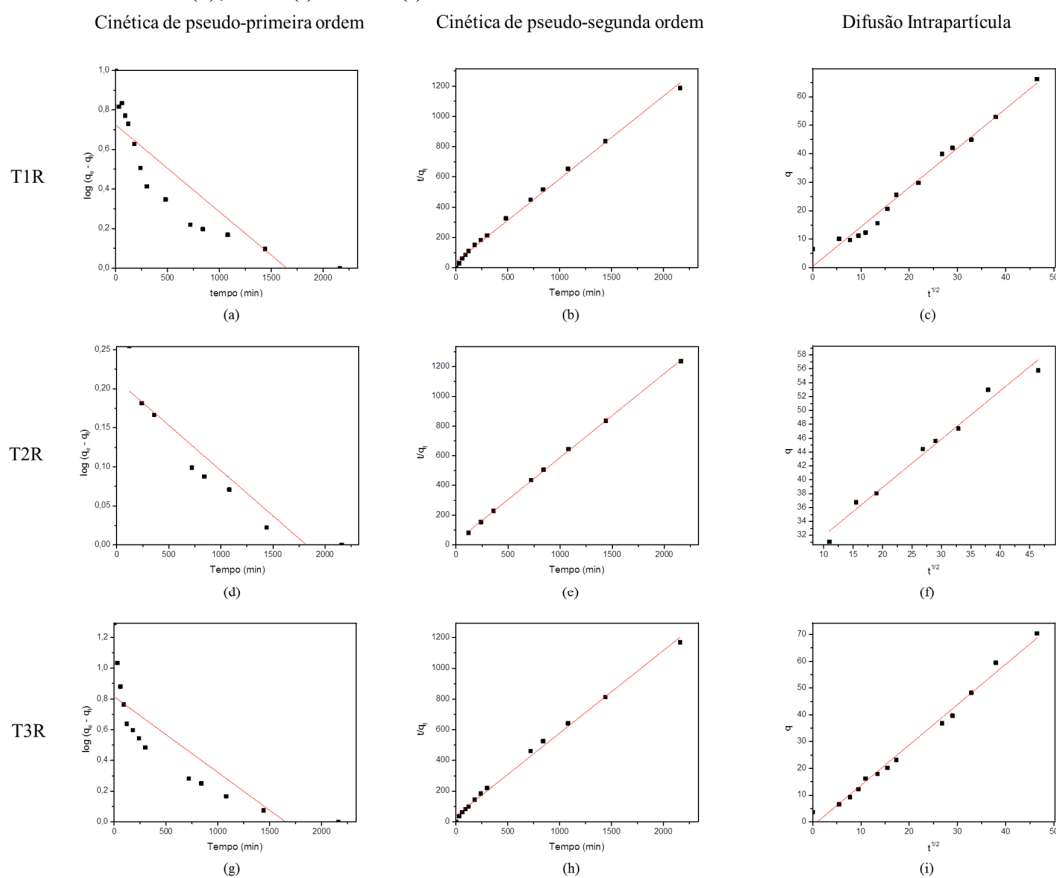
Amostra	Pseudo 1ª Ordem		
	K_1 (min^{-1})	q_e (mg g^{-1})	R^2
T1R	-0,000921	1,000921	0,7668
T2R	-0,000230	1,621810	0,8715
T3R	-0,001152	6,501297	0,7141

Amostra	Pseudo 2ª Ordem		
	K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	q_e (mg g^{-1})	R^2
T1R	0,007374	1,828488	0,9964
T2R	0,013773	1,766784	0,9995
T3R	0,007096	1,858391	0,9958

Amostra	Difusão Intrapartícula	
	K_d $\text{mg (g min}^{0,5})^{-1}$	R^2
T1R	0,7097	0,9812
T2R	1,4147	0,9807
T3R	0,6544	0,9883

Observa-se que independente do grau de substituição e de reticulação das amostras, o modelo cinético que melhor descreve os três processos adsorptivos é o de pseudo-segunda ordem, obtendo um valor de coeficiente de correlação (R^2), em todos os casos, superior a 0,99, indicando um ótimo ajuste. A Figura 4-6 mostra o ajuste dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula aos dados de todas as amostras.

Figura 4-6 - Modelo de cinética de pseudo-primeira ordem para as amostras T1R (a); T2R (d) e T3R (g); pseudo-segunda ordem para as amostras T1R (b); T2R (e) e T3R (h) e difusão intrapartícula para as amostras T1R (c); T2R (f) e T3R (i).



O mesmo comportamento é visto em vários outros trabalhos, como o de Chang e Chen (2005), que estudaram nanopartículas de carboximetilquitosanas conjugadas com óxido de ferro (CMQ-Fe₃O₄) empregadas no processo de remoção de corantes ácidos, Wang e Wang (2008), que estudaram as propriedades de adsorção da N,O-carboximetilquitosana na adsorção do corante vermelho congo, Yan et al. (2011), que analisaram a capacidade de remoção de íons cobre (II) por esferas de carboximetilquitosana, Sun e Wang (2006), que também analisaram a capacidade de remoção de íons cobre (II) por N,O-carboximetilquitosana e Debrassi, Largura e Rodrigues (2011) ao analisar a capacidade da O-carboximetilquitosana de remover corante vermelho congo.

Assim como a cinética de adsorção em carboximetilquitosana segue tendência de modelo de pseudo-segunda ordem, o mesmo comportamento é observado para amostras de quitosana e demais derivados (WAN NGAH; KAMARI; KOAY, 2004; GUINESI; ALVES; CAVALHEIRO, 2007; FÁVERE; RIELLA, 2010; KANNAMBA; REDDY; APPARAO, 2010; PATRULEA; NEGRULESCU; MINCEA, 2013).

4.2.3.2 Equilíbrio de Adsorção dos íons metálicos

As amostras de carboximetilquitosana reticuladas com glutaraldeído foram submetidas a um processo de adsorção, em que se variou a concentração da solução de cobre (II), o que permitiu a construção de isotermas de adsorção. Foram testados os modelos de Langmüir, Freundlich e Temkin e calculados os parâmetros de cada um, para verificação de qual modelo se enquadra melhor em cada amostra. Os valores dos parâmetros das isotermas estão listados na Tabela 4-7:

Tabela 4-7 - Parâmetros das Isotermas de Langmüir, Freundlich e Temkin para a remoção de Cu^{2+} por Carboximetilquitosana reticulada.

Amostra	Isoterma de Langmüir			
	$q_{\text{máx}}$ (mg g^{-1})	K_L (L mg^{-1})	R_L	R^2
T1R	59,524	1,487	0,060	0,9979
T2R	49,505	4,391	0,009	0,9973
T3R	49,020	2,550	0,015	0,9792

Amostra	Isoterma de Freundlich			
	nF	1/nF	K_F (mg/g) (L/mg) ^{1/n}	R^2
T1R	3,648	0,274	14,565	0,7105
T2R	7,974	0,125	26,528	0,8363
T3R	10,493	0,095	24,564	0,9286

Amostra	Isoterma de Tenkim		
	b (J mol^{-1})	K_T (L mg^{-1})	R^2
T1R	187,974	14,719	0,9951
T2R	287,366	93,116	0,9792
T3R	311,919	78,032	0,9162

Analisando os valores dos coeficientes de correlação (R^2) de cada isoterma, observa-se que a isoterma de Langmüir justifica melhor o comportamento das amostras estudadas. Como esperado, os valores do fator de separação ou fator de equilíbrio (R_L) obtidos ficaram compreendidos entre 0 e 1, indicando que o processo de adsorção foi favorável para todas as amostras, sendo que para a amostra T2R esse processo é mais favorável conforme demonstrado pelo menor valor de R_L .

Além disso, verificou-se que a concentração máxima de metal adsorvido ($q_{\text{máx}}$) para a amostra T1R obtida foi de 59,524 mg g⁻¹, enquanto as amostras T2R e T3R apresentaram valores similares de 49 mg g⁻¹. Valores semelhantes ao encontrado por Yan et al. (2011), que ao sintetizarem esferas de carboximetilquitosana para remoção de cobre, verificaram um valor de concentração máxima de adsorção de 58,0 mg g⁻¹, porém, Sun e Wang (2006), ao empregarem carboximetilquitosana para remoção de íons cobre (II) obtiveram valor superior ao observado, obtendo 162,5 mg g⁻¹ como valor máximo adsorvido.

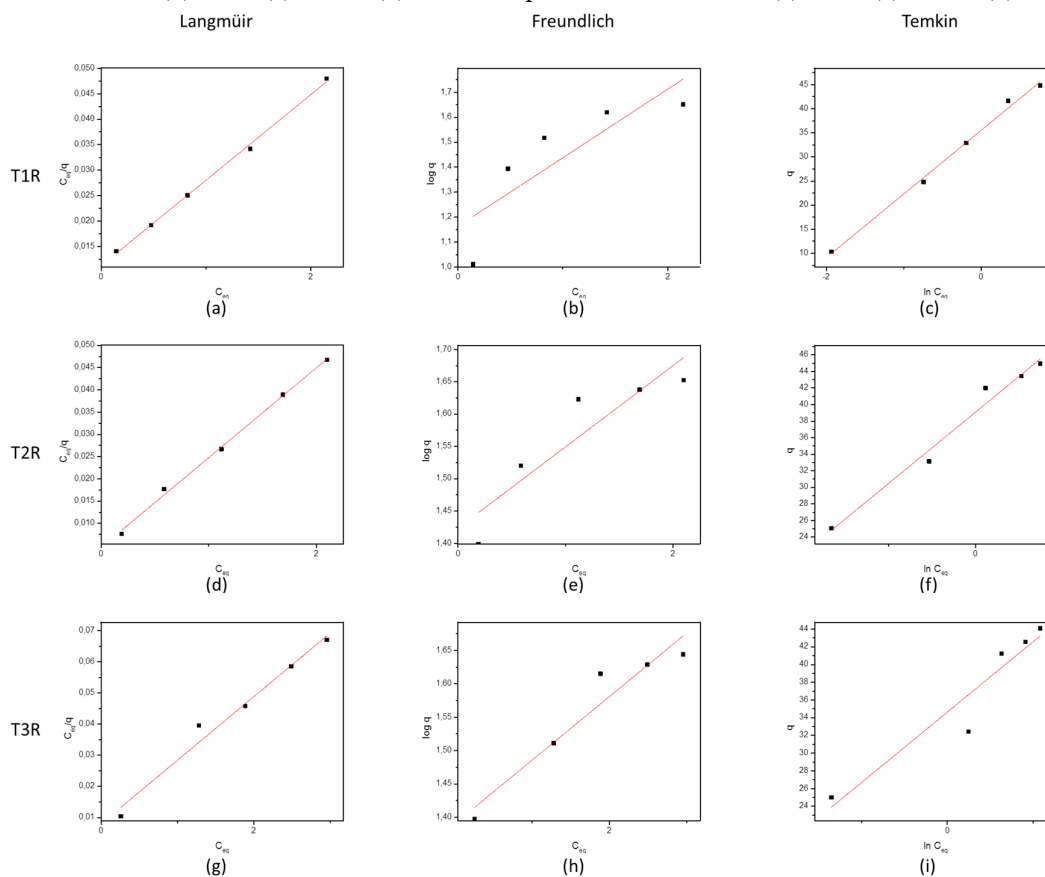
Os valores de desvio da linearidade da adsorção (nF) extraídos pela análise dos parâmetros da isoterma de Freundlich, demonstram que a adsorção é favorável em concentrações mais elevadas em detrimento das menores, devido aos valores de nF serem maiores que 1. Um valor de $1/nF$ descrito entre 0 e 1 mostra que ocorre processo de quimissorção em todas as amostras.

Os parâmetros da isoterma de Temkin traz um valor de calor de adsorção (b) positivo, o que mostra perda de energia durante o processo, indicando que o mesmo é exotérmico, fato que também é confirmado pelo estudo da adsorção em diferentes temperaturas (item 5.2.3.3).

Em estudos semelhantes, alguns autores também observaram que a adsorção de cobre em quitosana e carboximetilquitosana, com ou sem reticulação, segue modelo de isoterma de Langmüir (SCHMUHL; KRIEG; KEIZER, 2001; ZHAO; MITOMO, 2004; GUINESI; ESTEVES; CAVALHEIRO, 2007; CHEN et al., 2009; KANNAMBA; REDDY; APPARAO, 2010; YAN et al., 2011; PATRULEA; NEGRULESCU; MINCEA, 2013).

A Figura 4-7 mostra o ajuste dos modelos de Langmüir, Freundlich e Temkin para cada uma das amostras:

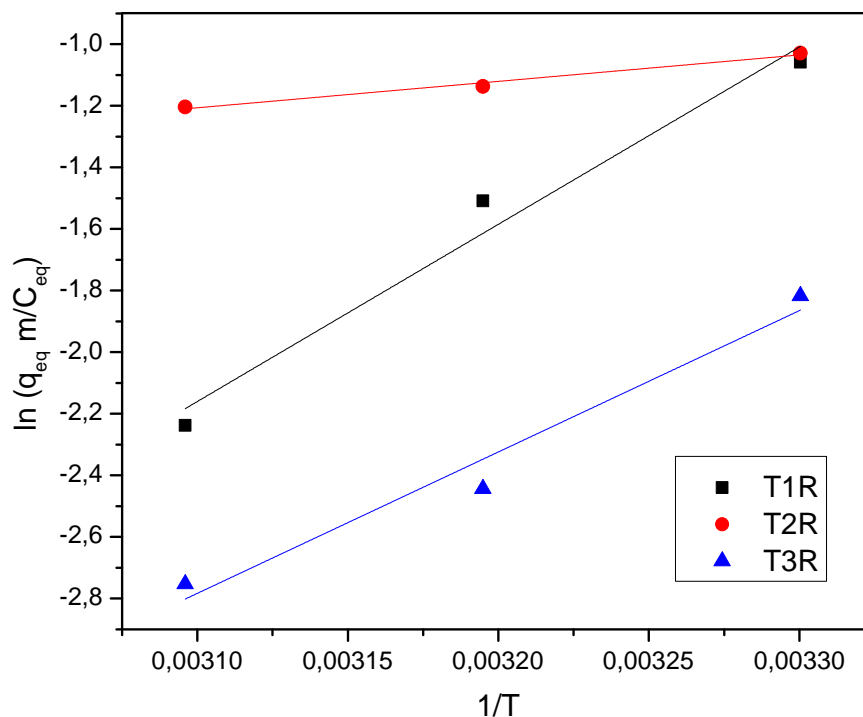
Figura 4-7 - Isotermas de Langmüir para as amostras T1R (a); T2R (d) e T3R (g); Freundlich para as amostras T1R (b); T2R (e) e T3R (h) e Temkin para as amostras T1R (c); T2R (e) e T3R (h).



4.2.3.3 Efeito da temperatura na adsorção do íon metálico em carboximetilquitosana

Estudo adsortivos, empregando-se como temperatura de adsorção 303 313 e 323 K, foram realizados para amostras de carboximetilquitosana reticuladas com glutaraldeído (T1R, T2R e T3R). Com os valores de concentração de equilíbrio encontrados foi possível a construção do gráfico $\ln (q_{eq} \text{ m}/C_{eq}) \times 1/T$ (Figura 4-8).

Figura 4-8 - Parâmetros Termodinâmicos para adsorção de Cu (II) empregando as amostras T1R, T2R e T3R.



Através da equação da reta obtida para cada temperatura, foi possível obter os parâmetros termodinâmicos entalpia (ΔH°), entropia (ΔS°) e energia de Gibbs (ΔG°), sendo que estes valores estão listados na Tabela 4-8.

Tabela 4-8 - Parâmetros Termodinâmicos para adsorção de Cu (II) empregando as amostras T1R, T2R e T3R.

	T1R	T2R	T3R
ΔH° (Jmol ⁻¹)	-7130,502	-47845,407	-38163,754
ΔS° (J ⁻¹ mol ⁻¹)	-32,133	-166,280	-141,446
ΔG° (Jmol ⁻¹) (303)	2605,730	2537,433	4694,409
ΔG° (Jmol ⁻¹) (313)	2927,058	4200,233	6108,869
ΔG° (Jmol ⁻¹) (323)	3248,385	5863,033	7523,330

Os valores negativos de ΔH° e de ΔS° indicam, respectivamente, que o processo de adsorção é exotérmico e que ocorre a diminuição da aleatoriedade na interface sólido / soluto durante o processo de adsorção, mesmo comportamento observado por Fujiwara et al. (2007) ao modificar quitosana reticulada e utilizá-la para adsorção de Pt, Au e Pd e por Monier e

Abdel-Latif (2012) ao sintetizar resina de quitosana reticulada com feniltiouréia magnética e utilizá-la para adsorção de Hg, Cd e Zn.

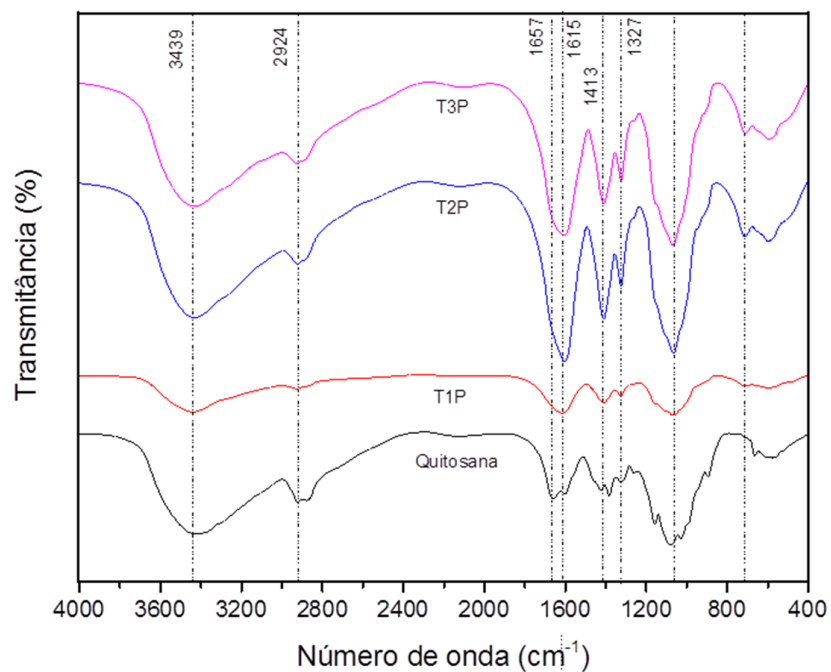
Verificou-se que o aumento da temperatura causou uma diminuição da capacidade de adsorção das amostras, devido ao fato de temperaturas elevadas favorecerem o processo de dessorção (SUN; WANG, 2006a) e evaporação do solvente, além de aumentar sua capacidade de se solubilizar em água, disponibilizando menos grupos para ocorrer a ligação com o metal. Outro fato que pode justificar essa diminuição na capacidade adsorptiva é devido a um enfraquecimento das forças de adsorção entre os locais ativos dos adsorventes e os adsorvatos, e entre as moléculas adjacentes da fase adsorvida (SINGH; SINGH; HASAN, 2006).

4.2.4 Caracterizações das amostras de carboximetilquitosana purificada, reticulada e/ou complexada com íons Cu (II)

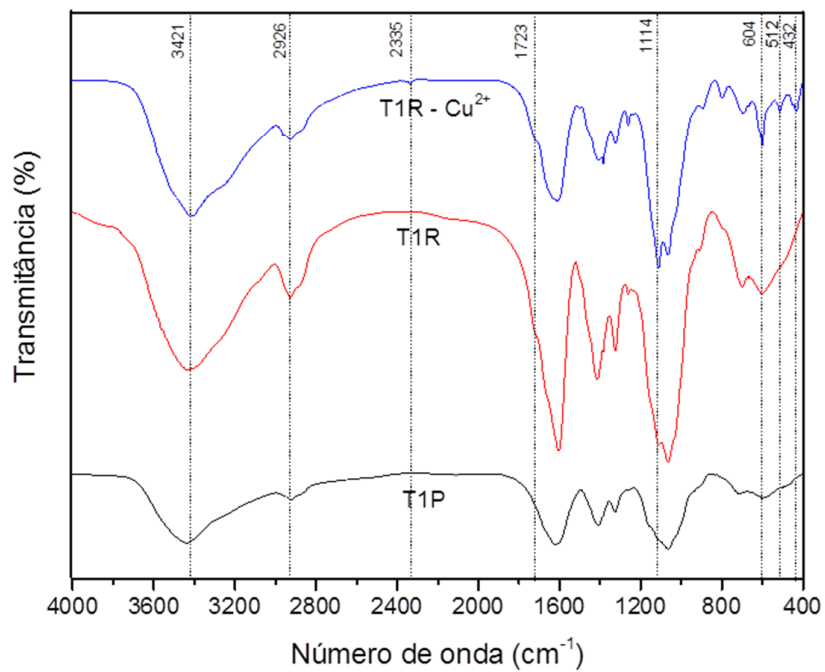
4.2.4.1 *Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)*

A análise comparativa dos espectros de infravermelho do material de partida (quitosana) e de seus derivados carboximetilados (Figura 4-9-a) permite avaliar as modificações químicas que ocorreram após a carboximetilação. Observa-se que, no espectro da amostra de quitosana, nota-se bandas centradas em: cerca de 3400 cm^{-1} , característica de estiramento axial de O-H e N-H; 2924 cm^{-1} , de estiramento de C-H; em 1659 cm^{-1} , pico característico da banda de estiramento de C=O (banda de amida I); em 1595 cm^{-1} , característico da deformação angular de N-H; em 1384 , característico de deformação angular simétrica de CH_3 ; 1320 , característico de deformação angular assimétrica de amida III e 1051 , deformação angular de C-O (CHEN; PARK, 2003).

Figura 4-9 - Espectro de absorção na região do infravermelho da quitosana e das amostras carboximetiladas (T1P, T2P e T3P) (a) e da T1P, T1R e T1R-Cu²⁺ (b).



(a)



(b)

Já nas amostras de carboximetilquitosana purificada (T1-P, T2-P e T3-P), observa-se a presença de picos intensos em 1609 cm^{-1} e 1404 cm^{-1} , característicos aos estiramentos simétricos e assimétricos de COO, respectivamente, além de um aumento na intensidade do pico em 1327 , correspondente ao estiramento C-O-C, todos comprovando a ocorrência da carboximetilação da quitosana (MIAO et al., 2006). Na amostra T1-P, que possui o menor grau de substituição (GS), os picos são menos intensos. Já nas amostras T2-P e T3-P, que possuem um alto GS, os picos são bastante intensos.

Comportamento semelhante ao observado em outros trabalhos que também analisaram o processo de carboximetilação em quitosana, como foi observado por Ghaee et al. (2010) e Vaghani, Patel e Satish (2012).

Analisando os espectros da carboximetilquitosana purificada (T1-P, T2-P e T3-P) e comparando-os com os de das amostras reticuladas com glutaraldeído (T1R, T2R e T3R) e as complexadas com Cu^{2+} (T1R- Cu^{2+} , T2R- Cu^{2+} e T3R- Cu^{2+}), mostrados nas Figuras 4-9-b e 4-10-a e 4-10-b, pode-se observar um comportamento semelhante para cada tipo de amostra.

A reticulação química da quitosana e derivados ocorre a partir do nitrogênio nucleofílico do grupo amino ($-\text{NH}_2$) que reage com o carbono do aldeído, o qual desloca o oxigênio do aldeído e resulta na perda da molécula de água formando assim a ligação C=N (que ocorre em torno 1657 cm^{-1}) formando uma base de *Shiff* (COSTA JUNIOR; MANSUR, 2008). Na espectro das amostras de carboximetilquitosana reticulada (T1R, T2R e T3R) observa-se que a banda a 1615 cm^{-1} foi dividida em duas bandas, uma em 1720 cm^{-1} , que está relacionada aos grupos aldeídos livres ($-\text{COH}$), havendo também o surgimento de uma nova banda em 2931 cm^{-1} que deve-se à introdução do grupo CH_2 do glutaraldeído (LIU et al., 2007).

Comportamento semelhante foi observado em amostras de carboximetilquitosana reticulada com glutaraldeído, por Sun, Wang e Wang (2006) e Liu et al. (2007) e também em quitosana reticulada com glutaraldeído por Beppu et al. (2007) e Gupta e Jabrail (2006).

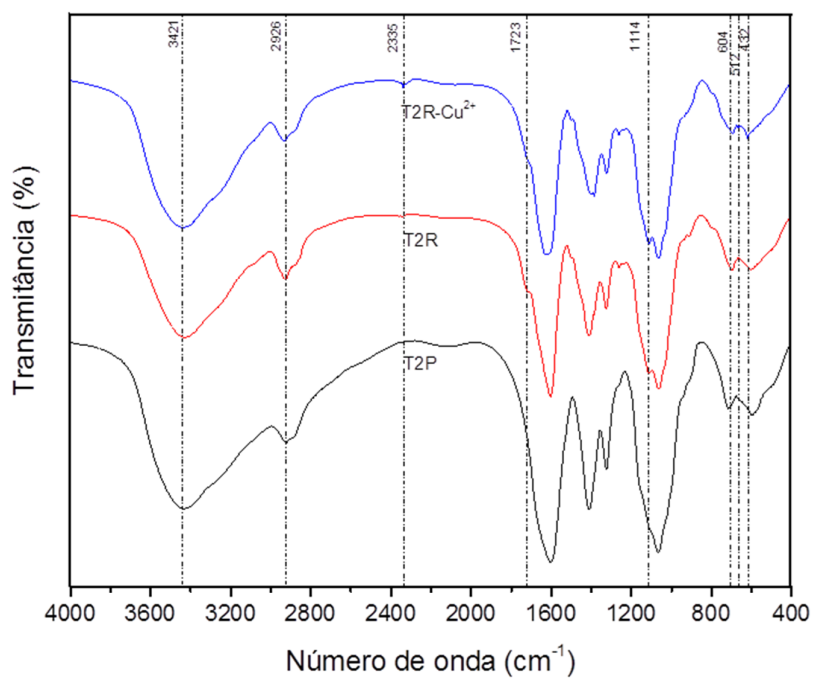
A intensidade dos picos característicos de reticulação mostra uma ordem de grau de reticulação de $\text{T2R} > \text{T1R} > \text{T3R}$, o que está de acordo com os valores de grau de reticulação obtido no item 4.2.2.1.

Comparando-se as amostras de carboximetilquitosana reticulada (T1R, T2R e T3R) e carboximetilquitosana reticulada e complexada com Cu^{2+} (T1R- Cu^{2+} , T2R- Cu^{2+} e T3R- Cu^{2+}), nota-se o surgimento de novas bandas em 512 e 432 cm^{-1} nos espectros de infravermelho das amostras de carboximetilquitosana reticuladas e complexas com Cu^{2+} , que são atribuídas a vibração de alongamento de N-Cu e O-Cu, respectivamente, e em 1114 e 604 cm^{-1} , que são

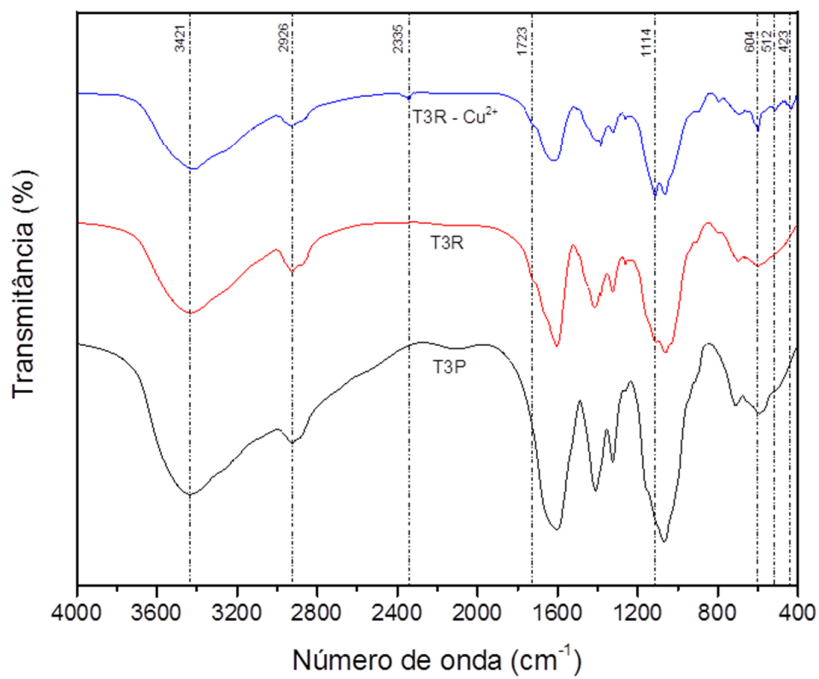
devido à vibração de alongamento de banda SO presente no sulfato de cobre (SUN; WANG; WANG, 2006). Mesmo comportamento observado por Ghaee et al. (2010) e Sun e Wang (2006) ao removerem cobre (II) empregando quitosana e carboximetilquitosana reticulada com glutaraldeído, respectivamente.

Picos mais intensos mostram que a ordem de remoção de íons Cu^{2+} segue a ordem $\text{T3R} > \text{T2R} > \text{T1R}$, o que está de acordo com análise de efeito do tempo de contato na adsorção do íon metálico.

Figura 4-10 - Espectro de absorção na região do infravermelho da T2P, T2R e T2R-Cu²⁺ (a) e da T3P, T3R e T3R-Cu²⁺ (b).



(a)



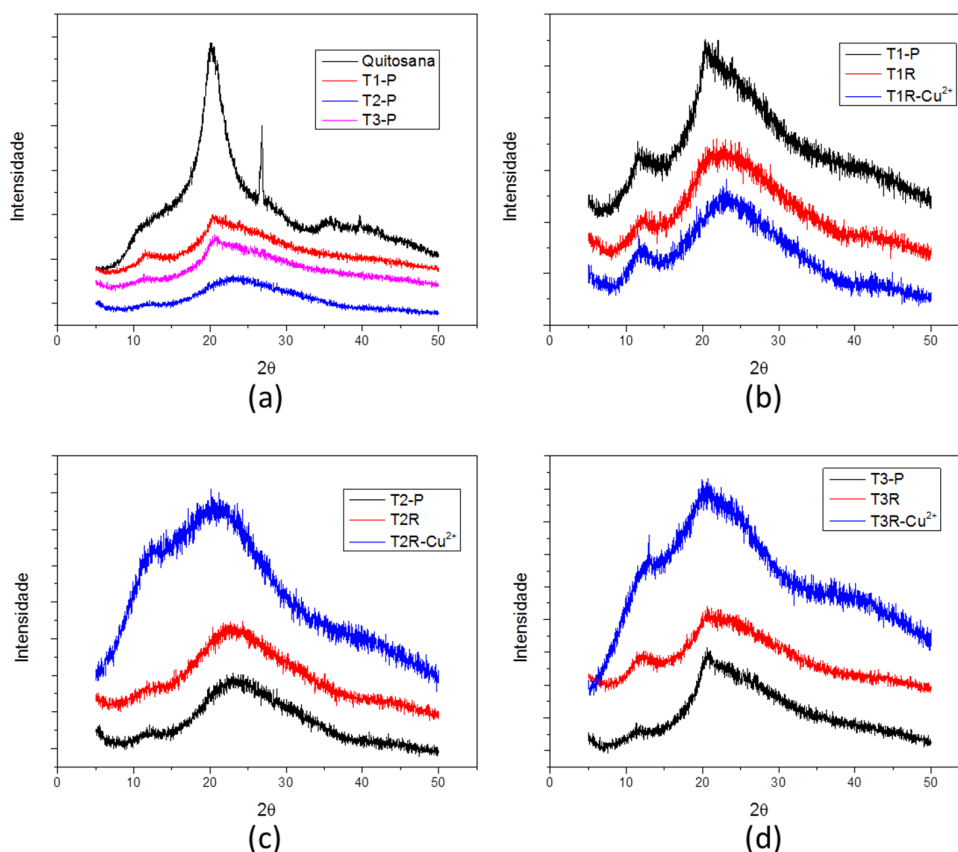
(b)

4.2.4.2 Difração de Raio-X

A principal aplicação da difração de raio-X refere-se à identificação de domínios cristalinos, sejam eles inorgânicos ou orgânicos. Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, bem como as densidades de átomos (elétrons) ao longo de cada plano cristalino, são características específicas e únicas de cada substância cristalina (SILVA, 2011).

A Figura 4-11 apresenta os difratogramas das amostras de Quitosana, carboximetilquitosana purificada, carboximetilquitosana reticulada e carboximetilquitosana reticulada e complexada com Cu^{2+} .

Figura 4-11 - Padrão de difração de Raio-X de: (a) Quitosana, T1-P, T2-P, T3-P; (b) T1-P, T1R, T1R- Cu^{2+} ; (c) T2-P, T2R, T2R- Cu^{2+} ; (d) T3-P, T3R, T3R- Cu^{2+} .



Na Figura 4-11-a, comparando os difratogramas da quitosana inicial com o das três carboximetilquitosana purificadas (T1-P, T2-P e T3-P), nota-se na quitosana um pico intenso em $2\theta = 20,08^\circ$ e um ombro em $2\theta = 11,88^\circ$. Foi visualizado também um pico em $2\theta = 26,78^\circ$, que provavelmente é um resíduo do processo de desacetilação da quitina. As amostras de

carboximetilquitosana apresentam picos e halos amorfos em valores similares (picos em T1-P em $2\theta = 11,54^\circ$; T2-P em $2\theta = 12,5^\circ$ e T3-P em $2\theta = 11,32^\circ$ e halos amorfos em T1-P em $2\theta = 20,36^\circ$, T2-P em $2\theta = 22,98^\circ$ e T3-P em $2\theta = 20,64^\circ$).

É esperado que as amostras de carboximetilquitosana purificadas sejam menos cristalinas que a quitosana devido à presença dos grupos carboximetila, os quais são muito mais volumosos que os átomos de hidrogênio que estes substituem. Porém, a amostra T2-P (e seus demais derivados) se diferencia das outras duas amostras, com picos mais alargados e menos intensos. Provavelmente esta diferença se deve à um maior grau de substituição e à distribuição do grupamento – COOH nas posições O-6, O-3 e N-2, indicando que a reação de carboximetilação de quitosana ocasionou maiores mudanças no arranjo estrutural, já que o processo de purificação provavelmente não interferiu na diferenciação da cristalinidade, já que todas as carboximetilquitosana sintetizadas passaram pelo mesmo processo de purificação.

Silva (2011) observou o mesmo comportamento em suas amostras, ao sintetizar amostras de carboximetilquitosanas, assim como Abreu (2006), que também sintetizou amostras de carboximetilquitosana, Fiamingo (2012), que sintetizou membranas de carboximetilquitosana, Cerrutti et al. (2012), que também sintetizou amostras de carboximetilquitosana e Song et al. (2010), que sintetizou amostras de N-CMQ.

Nas Figuras 4-11-b, 4-11-c e 4-11-d, pode-se comparar as amostras de carboximetilquitosanas purificadas com as amostras reticuladas com glutaraldeído, na qual pode-se ver que nos 3 casos (principalmente na T1 e T3) as amostras mostraram uma diminuição na cristalinidade, com picos nas mesmas regiões, porém, menos definidos. Mais uma vez, a justificativa dessa diminuição da cristalinidade se deve à incorporação de um novo grupamento na cadeia, o que induz a produção de estruturas menos organizadas, diminuindo a cristalinidade da amostra (BEPPU et al., 2007a).

O mesmo comportamento foi observado por Liu et al. (2007) que sintetizou microesferas de CMQ e CMQ reticulada com glutaraldeído, por Abreu (2006), que também sintetizou amostras de carboximetilquitosana e Vieira (2008), que produziu amostras de quitosana com e sem reticulação com glutaraldeído e epícloridrina. Já Fiamingo (2012) não observou mudança na intensidade dos picos quando comparou membranas de carboximetilquitosana com membranas reticuladas com glutaraldeído.

Comparando os difratogramas das amostras de carboximetilquitosana reticuladas com glutaraldeído com as amostras complexadas com íons de cobre (II) (Figuras 4-11-a, 4-11-b e 4-11-c) observa-se que, principalmente para as amostras T2 e T3 as bandas se mostraram mais

intensas, porém mais largas e menos nítidas. Porém, não houve aumento na cristalinidade do composto, que com o acréscimo do metal, continua apresentando comportamento amorfo.

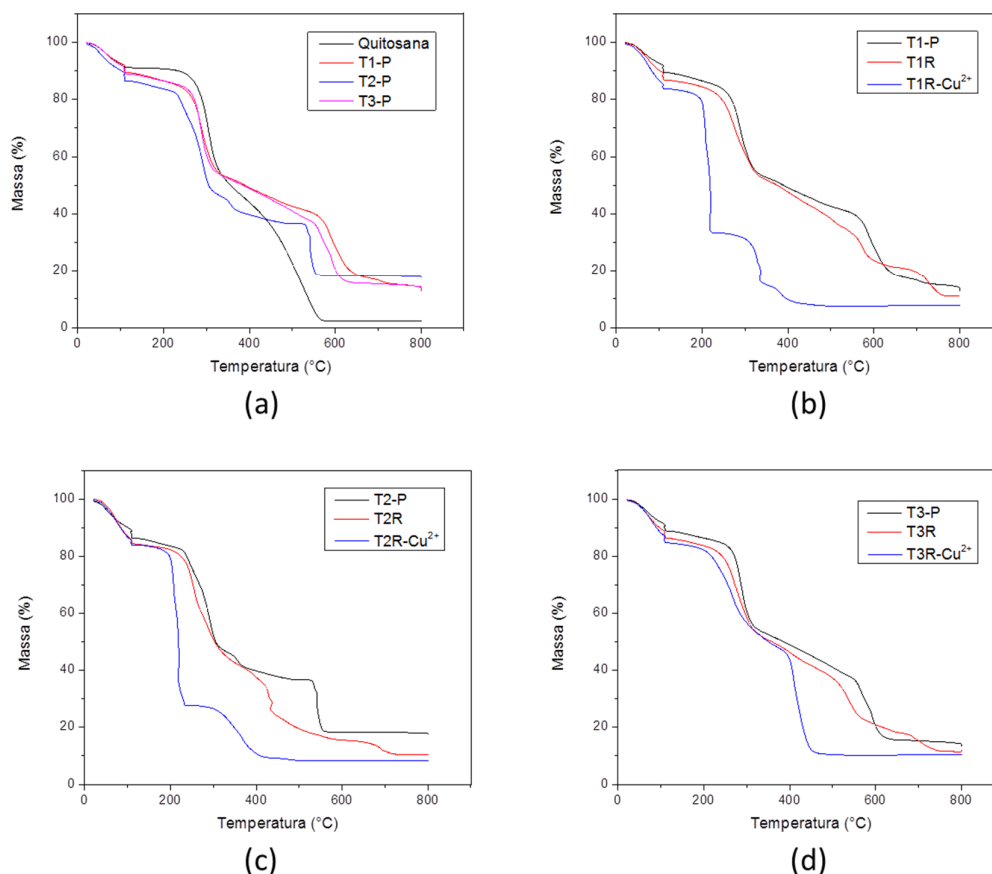
Comportamento semelhante a este foi observado por Vieira (2008), que produziu amostras de quitosana, quitosana reticulada com glutaraldeído e com epícloridrina e todas complexadas com íons cobre (II), porém, seus difratogramas possuíram um alto ruído devido à presença de umidade em suas amostras. Pereira et al. (2013) também obteve resultados semelhantes em amostras de quitosana.

4.2.4.3 *Termogravimetria*

A Termogravimetria (TG) é uma técnica na qual a massa de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto submetida a uma programação controlada de temperatura. A técnica Termogravimétrica é usada quando se deseja acompanhar variações de massa envolvidas em um experimento com resultados de ordem quantitativa (SILVA, 2011).

As curvas de termogravimetria (TG) das amostras de Quitosana, carboximetilquitosana purificada, carboximetilquitosana reticulada e carboximetilquitosana reticulada e complexada com Cu^{2+} são mostradas na Figura 4-12.

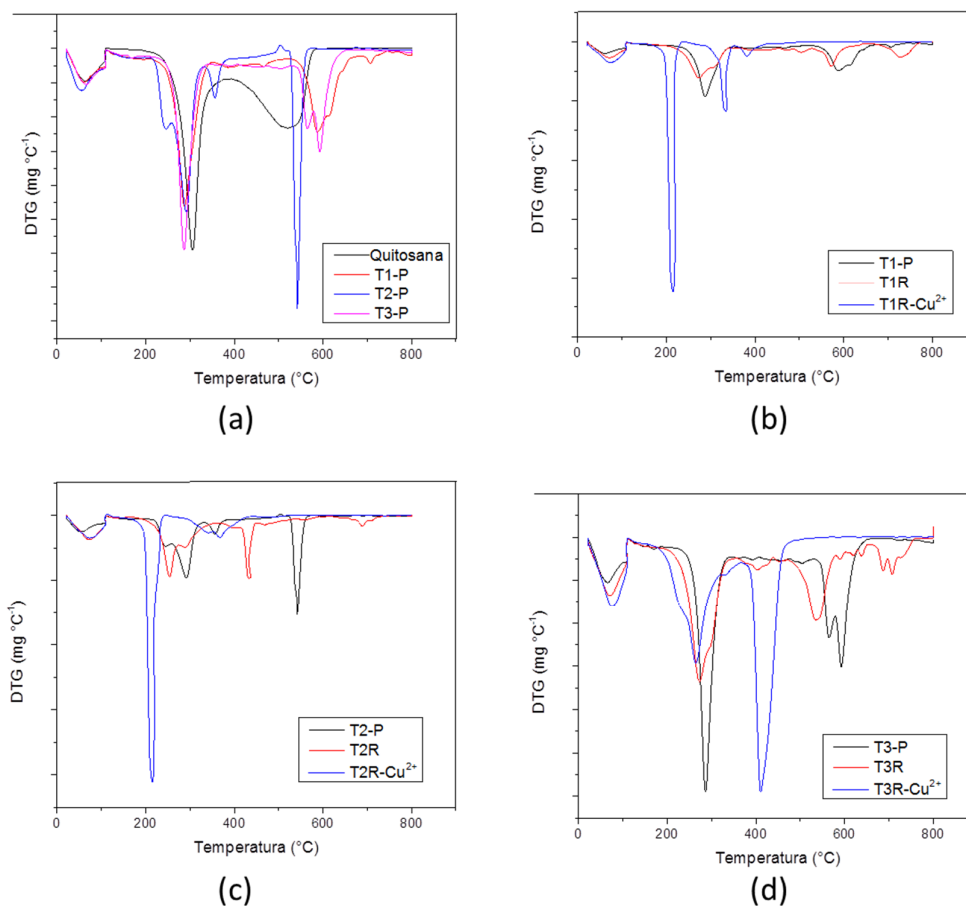
Figura 4-12 - Curvas de TG para: (a) Quitosana, T1-P, T2-P, T3-P; (b) T1-P, T1R, T1R-Cu²⁺; (c) T2-P, T2R, T2R-Cu²⁺; (d) T3-P, T3R, T3R-Cu²⁺.



O comportamento térmico das amostras em atmosfera de ar sintético é dividido em três etapas para todas as amostras. A primeira, na faixa de temperatura de 25 a 110 °C, que esta associada à perda de água. A segunda etapa corresponde ao primeiro estágio da decomposição térmica do polímero. Neste estágio a taxa de pirólise atinge um valor máximo para o processo. No estágio final (terceiro estágio) a perda de massa é resultante da decomposição oxidativa dos subprodutos da etapa anterior e a massa residual é tomada como teor de cinzas das amostras (KITUR et al., 2002).

Este comportamento é melhor visualizado quando analisados os dados da termogravimetria de decomposição das amostras, que são mostrados na Figura 4-13:

Figura 4-13 - Curvas de DTG para: (a) Quitosana, T1-P, T2-P, T3-P; (b) T1-P, T1R, T1R-Cu²⁺; (c) T2-P, T2R, T2R-Cu²⁺; (d) T3-P, T3R, T3R-Cu²⁺.



Através da análise dos gráficos das Figuras 4-12 e 4-13, foi possível observar o valor de temperatura máxima atingida em cada estágio, além de calcular o valor da porcentagem de perda de massa total, do teor de água (umidade) e a massa residual para cada amostra analisada. Os valores calculados estão listados na Tabela 4-9:

Tabela 4-9 - Valores da temperatura de máxima degradação ($T_{\text{máx}}$), percentagem de perda de massa da amostra, teor de água e massa residual em cada estágio da decomposição térmica das amostras de Quitosana e Carboximetilquitosanas.

Amostra	Estágio	$T_{\text{máx}}$ (°C)	Perda de massa (%)	Teor de água (%)	Massa Residual (%)
Quitosana	I	62,68			
	II	307,55	88,79	9,02	2,19
	III	525,33			
T1-P	I	61,77			
	II	288,44	74,82	10,46	14,72
	III	589,33			
T1R	I	70,67			
	II	272,44	76,22	12,9	10,88
	III	573,78			
T1R-Cu ²⁺	I	72,44			
	II	215,55	76,64	15,91	7,45
	III	332,89			
T2-P	I	56			
	II	290,67	70,82	11,05	18,13
	III	542,67			
T2R	I	72,44			
	II	254,67	73,93	15,49	10,58
	III	433,33			
T2R-Cu ²⁺	I	72,44			
	II	212,89	76,22	15,49	8,29
	III	368			
T3-P	I	65,78			
	II	286,22	71,34	13,35	15,31
	III	593,78			
T3R	I	70,67			
	II	272,44	75,01	13,39	11,6
	III	536,44			
T3R-Cu ²⁺	I	76,44			
	II	264,44	74,34	15,39	10,27
	III	411,11			

Analisando a Tabela 4-9, a amostra de quitosana mostrou ser a que possui um menor teor de umidade e maior percentual de perda de massa, restando apenas 2,19% de massa residual quando comparada às demais amostras, sendo que as de carboximetilquitosanas, apresentaram teor de água entre 10 e 13% e percentagem de massa residual que variou entre 10 a 15%. Esse comportamento pode ser atribuído à presença dos grupos carboxilato de sódio nesses derivados que os tornam mais hidrofílicos e menos cristalinos que a quitosana de

partida, devido à presença dos grupos carboxilato de sódio, como consequência apresentaram os valores mais elevados de perda de massa nesse intervalo de temperatura (ABREU, 2006).

Fato semelhante foi relatado em outros trabalhos, como o de Abreu (2006), que concluiu que os derivados carboximetilados obtidos continham mais água do que sua quitosana de partida, o de Lamin (2006), que sintetizou N-CMQ, o de Mourya, Inamdar e Tiwari (2010), que também sintetizaram carboximetilquitosana e Fiamingo (2012), que sintetizou membranas de CMQ.

Ao comparar as amostras de carboximetilquitosana purificadas, nota-se um comportamento similar entre elas, porém a amostra T2-P se diferencia um pouco das demais, sendo a amostra que possui um maior percentual de massa residual. Fato que pode ser justificado pelo maior grau de substituição da amostra quando comprada às demais.

Comparando as amostras de carboximetilquitosana purificada e carboximetilquitosana reticulada foi observado um aumento da perda de massa nas amostras reticuladas com glutaraldeído. Fato que também foi verificado por Fiamingo (2012), que reticulou suas membranas de carboximetilquitosana com glutaraldeído. Abreu (2006), por outro lado, verificou um comportamento oposto em suas amostras de esferas reticuladas com glutaraldeído, que se degradou em menos estágios e obteve massa residual menor.

Já as amostras complexadas com cobre (II) tiveram um comportamento um pouco diferente das demais amostras, degradando-se muito mais rápido e possuindo uma massa residual menor que todas as outras amostras. Fato contrário ao observado por Antony et al. (2013), que ao estudar complexos de metais de cobre, cobalto e níquel em quitosana, observou um aumento significativo da massa residual (de cerca de 5 a 40%).

CONCLUSÕES

5 CONCLUSÕES

De acordo com as condições do presente trabalho, conclui-se que:

- Os parâmetros que mais influenciaram na obtenção da carboximetilquitosana foram a massa de solução de hidróxido de sódio 40%, a relação entre massa de solução de hidróxido de sódio 40% e tempo e a relação entre tempo e massa de solução de ácido monocloroacético/isopropanol (1:1);
- As condições de processo que propiciaram a obtenção de carboximetilquitosana com maior grau de substituição e grau de solubilidade foram obtidas utilizando 23 g de solução NaOH 40%, 17,5 g de solução de ácido monocloroacético :isopropanol 1/1 (g/g) e tempo reacional de 10,6 h. Nessas condições, o grau de substituição é de 1,85 e a solubilidade de 99,70 %;
- Através de análise de ACP, foram obtidos quatro grupos, sendo que o primeiro é formado pelas amostras obtidas nas condições do ponto central (tratamento 9, 10, 11) mais as amostras obtidas pelos tratamentos 2, 3, 7 e 8. O segundo grupo é formado pelas amostras nas condições dos tratamentos 1 e 5. As amostras obtidas nos tratamentos 4 e 6 diferem entre si e em relação aos dois grupos observados, formando cada uma, um grupo independente;
- Três amostras com grau de substituição distinto foram selecionadas e caracterizadas quanto ao grau de substituição, solubilidade em diferentes faixas de pH e massa molar viscosimétrica, onde foi verificado que quanto maior o grau de substituição, maior foi a faixa de solubilidade da amostra. Os valores de massa molar viscosimétrica não seguiram a mesma tendência devido à degradação da amostra com maior grau de substituição;
- A reticulação de carboximetilquitosana em reator micro-ondas se mostrou um processo altamente repetível e de rápida execução;
- As carboximetilquitosanas (amostras T1R, T2R e T3R) foram empregadas para processo de adsorção apresentando em geral uma taxa de remoção máxima de 70,4%;
- O modelo cinético que melhor descreveu os três processos adsorptivos foi o de pseudo-segunda ordem, o modelo de isoterma que justificou melhor o comportamento das amostras estudadas foi a isoterma de Langmüir, com valor de $q_{máx}$ variando de 49 a 59,5 mg g⁻¹, além disso, o processo de adsorção foi exotérmico, ocorrendo a diminuição da aleatoriedade na interface sólido / soluto.

REFERÊNCIAS

BIBLIOGRÁFICAS

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, F. R. DE. **Estudos de Obtenção e Caracterização de Esferas Entrecruzadas de Carboximetilquitosana**, 2006. Universidade de São Paulo.

ABREU, F. R. DE; CAMPANA FILHO, S. P. Preparation and Characterization of Carboxymethylchitosan. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, p. 79–83, 2005.

DE ABREU, F. R.; CAMPANA-FILHO, S. P. Characteristics and properties of carboxymethylchitosan. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, n. 2, p. 214–221, 2009. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861708002890>>. Acesso em: 8/10/2013.

AN, N. T.; THIEN, D. T.; DONG, N. T.; DUNG, P. LE. Water-soluble N-carboxymethylchitosan derivatives: Preparation, characteristics and its application. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, n. 3, p. 489–497, 2009. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861708003986>>. Acesso em: 8/10/2013.

ANTONY, R.; THEODORE DAVID MANICKAM, S.; SARAVANAN, K.; KARUPPASAMY, K.; BALAKUMAR, S. Synthesis, spectroscopic and catalytic studies of Cu(II), Co(II) and Ni(II) complexes immobilized on Schiff base modified chitosan. **Journal of Molecular Structure**, v. 1050, p. 53–60, 2013. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002228601300611X>>. Acesso em: 13/11/2013.

BEPPU, M. M.; VIEIRA, R. S.; AIMOLI, C. G.; SANTANA, C. C. Crosslinking of chitosan membranes using glutaraldehyde : Effect on ion permeability and water absorption. , v. 301, p. 126–130, 2007.

BEPPU, M. M.; VIEIRA, R. S.; AIMOLI, C. G.; SANTANA, C. C. Crosslinking of chitosan membranes using glutaraldehyde: Effect on ion permeability and water absorption. **Journal of Membrane Science**, v. 301, n. 1-2, p. 126–130, 2007. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738807003912>>. Acesso em: 10/11/2013.

BERGER, J.; REIST, M.; MAYER, J. M.; et al. Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 57, n. 1, p. 19–34, 2004. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0939641103001619>>. Acesso em: 11/11/2013.

BERGER, L. R. R.; STAMFORD, T. C. M.; STAMFORD, N. P. Perspectivas para o uso da quitosana na agricultura. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v. 12, n. 4, p. 195–215, 2011.

BRESOLIN, J. R. **AVALIAÇÃO DE O-CARBOXIMETILQUITOSANA COMO EXCIPIENTE DE COMPRIMIDOS MATRICIAIS CONTENDO DILTIAZEM**, 2009. UNIVERSIDADE DO VALE DO ITAJAÍ.

CARVALHO, T. DE; FUNGARO, D.; IZIDORO, J. DE C. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 358–363, 2010. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v33n2/23.pdf>>. Acesso em: 1/12/2013.

CASETTARI, L.; VLLASALIU, D.; CASTAGNINO, E.; et al. PEGylated chitosan derivatives: Synthesis, characterizations and pharmaceutical applications. **Progress in Polymer Science**, v. 37, n. 5, p. 659–685, 2012. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670011001249>>. Acesso em: 18/11/2013.

CASTRO, U.; SANCHEZ, I.; FONT, J.; et al. Copper catalyst by immobilizing Cu (II) ions on Chitosan and PVP. **Congress of Chemical**, , n. Ii, p. 1–15, 2006. Disponível em: <<http://www.etseq.urv.cat/CREPI/webc/congresos/congresospdf/020.pdf>>. Acesso em: 10/11/2013.

CERRUTTI, B. M.; LAMAS, J. C.; CAMPANA-FILHO, S. P.; FROLLINI, E. Carboxymethyl Chitosan: Preparation and Use in Colloidal Ceramic Processing. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 21, n. 3, p. 816–825, 2012. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10924-012-0566-7>>. Acesso em: 10/11/2013.

CHANG, Y.-C.; CHEN, D.-H. Adsorption Kinetics and Thermodynamics of Acid Dyes on a Carboxymethylated Chitosan-Conjugated Magnetic Nano-Adsorbent. **Macromolecular Bioscience**, v. 5, n. 3, p. 254–261, 2005. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/mabi.200400153>>. Acesso em: 10/11/2013.

CHEN, A.-H.; YANG, C.-Y.; CHEN, C.-Y.; CHEN, C.-Y.; CHEN, C.-W. The chemically crosslinked metal-complexed chitosans for comparative adsorptions of Cu(II), Zn(II), Ni(II) and Pb(II) ions in aqueous medium. **Journal of hazardous materials**, v. 163, n. 2-3, p. 1068–75, 2009. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18774220>>. Acesso em: 10/11/2013.

CHEN, X.-G.; PARK, H.-J. Chemical characteristics of O-carboxymethyl chitosans related to the preparation conditions. **Carbohydrate Polymers**, v. 53, n. 4, p. 355–359, 2003. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861703000511>>. Acesso em: 8/10/2013.

COSTA JR, E. DE S.; MANSUR, H. Preparação e caracterização de blendas de quitosana/poli (álcool vínico) reticuladas quimicamente com glutaraldeído para aplicação em engenharia de tecido. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1460–1466, 2008. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v31n6/a34v31n6.pdf>>. Acesso em: 11/11/2013.

CRINI, G.; PEINDY, H.; GIMBERT, F.; ROBERT, C. Removal of C.I. Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: Kinetic and equilibrium studies. **Separation and Purification Technology**, v. 53, n. 1, p. 97–110, 2007. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586606002115>>. Acesso em: 12/11/2013.

DASH, M.; CHIELLINI, F.; OTTENBRITE, R. M.; CHIELLINI, E. Chitosan—A versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications. **Progress in Polymer Science**, v. 36, n. 8, p. 981–1014, 2011. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S007967001100027X>>. Acesso em: 21/11/2013.

DEBRASSI, A.; LARGURA, M.; RODRIGUES, C. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da O-Carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 764–770, 2011. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v34n5/07.pdf>>. Acesso em: 10/11/2013.

DERRINGER, G.; SUICH, R. SIMULTANEOUS-OPTIMIZATION OF SEVERAL RESPONSE VARIABLES. **Journal of Quality Technology**, v. 12, n. 4, p. 214–219, 1980.

DOTTO, G.; VIEIRA, M.; GONÇALVES, J.; PINTO, L. Corantes Azul brilhante, Amarelo Crepúsculo e Amarelo Tartrazina de Soluções Aquosas Utilizando Carvão Ativado, Terra Ativada, Terra Diatomácea, Quitina. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1193–1199, 2011. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v34n7/v34n7a17.pdf>>. Acesso em: 10/11/2013.

DU, J.; HSIEH, Y. Nanofibrous membranes from aqueous electrospinning of carboxymethyl chitosan. **Nanotechnology**, v. 125707, 2008. Disponível em: <<http://iopscience.iop.org/0957-4484/19/12/125707>>. Acesso em: 10/11/2013.

FARAG, R. K.; MOHAMED, R. R. Synthesis and characterization of carboxymethyl chitosan nanogels for swelling studies and antimicrobial activity. **Molecules (Basel, Switzerland)**, v. 18, n. 1, p. 190–203, 2012. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23262448>>. Acesso em: 3/10/2013.

FÁVERE, V.; RIELLA, H.; ROSA, S. DA. Cloreto de n-(2-hidroxil) propil-3-trimetil amônio quitosana como adsorvente de corantes reativos em solução aquosa. **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1476–1481, 2010. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v33n7/a10v33n7.pdf>>. Acesso em: 12/11/2013.

FIAMINGO, A. **Membranas Porosas de N,O-Carboximetilquitosana/Quitosana Para Aplicação na Prevenção de Adesões Pericárdicas Pós-Cirúrgicas**, 2012. Universidade de São Paulo.

DE FREITAS, R. A.; DRENSKI, M. F.; ALB, A. M.; REED, W. F. Characterization of stability, aggregation, and equilibrium properties of modified natural products; The case of carboxymethylated chitosans. **Materials Science and Engineering: C**, v. 30, n. 1, p. 34–41, 2010. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0928493109002367>>. Acesso em: 10/11/2013.

FUJIWARA, K.; RAMESH, A.; MAKI, T.; HASEGAWA, H.; UEDA, K. Adsorption of platinum (IV), palladium (II) and gold (III) from aqueous solutions onto L-lysine modified crosslinked chitosan resin. **Journal of hazardous materials**, v. 146, n. 1-2, p. 39–50, 2007. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17184914>>. Acesso em: 8/10/2013.

GE, H.-C.; LUO, D.-K. Preparation of carboxymethyl chitosan in aqueous solution under microwave irradiation. **Carbohydrate research**, v. 340, n. 7, p. 1351–6, 2005. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15854605>>. Acesso em: 8/10/2013.

GHAEE, A.; SHARIATY-NIASSAR, M.; BARZIN, J.; MATSUURA, T. Effects of chitosan membrane morphology on copper ion adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 165, n. 1, p. 46–55, 2010. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894710007722>>. Acesso em: 20/11/2013.

GUINESI, L. S.; ESTEVES, A. A.; CAVALHEIRO, É. T. G. ADSORÇÃO DE ÍONS COBRE (II) PELA QUITOSANA USANDO COLUNA EM SISTEMA SOB FLUXO HIDRODINÂMICO. **Química Nova**, v. 30, n. 4, p. 809–814, 2007.

GUPTA, K. C.; JABRAIL, F. H. Glutaraldehyde and glyoxal cross-linked chitosan microspheres for controlled delivery of centchroman. **Carbohydrate research**, v. 341, n. 6, p. 744–56, 2006. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16499893>>. Acesso em: 10/11/2013.

GUPTA, N.; KUSHWAHA, A. K.; CHATTOPADHYAYA, M. C. Adsorptive removal of Pb²⁺, Co²⁺ and Ni²⁺ by hydroxyapatite/chitosan composite from aqueous solution. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 43, n. 1, p. 125–131, 2011. Taiwan Institute of Chemical Engineers. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1876107011001088>>. Acesso em: 15/11/2013.

SEN GUPTA, S.; BHATTACHARYYA, K. G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. **Advances in colloid and interface science**, v. 162, n. 1-2, p. 39–58, 2011. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21272842>>. Acesso em: 12/11/2013.

HJERDE, R. J. N.; VARUM, K. M.; GRASDALEN, H.; TOKURA, S.; SMIDSM, O. Chemical composition of O- (carboxymethyl) - chitins in relation to lysozyme degradation rates. **Carbohydrate Polymers**, v. 8617, n. 97, p. 131–139, 1997.

HO, Y.; MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 76, n. November, 1998. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0957582098707657>>. Acesso em: 12/11/2013.

JANEGITZ, B.; LOURENÇÃO, B.; LUPETTI, K.; FATIBELLO-FILHO, O. Desenvolvimento de um método empregando quitosana para remoção de íons metálicos de águas residuárias. **Química Nova**, v. 30, n. 4, p. 879–884, 2007. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v30n4/a22v30n4.pdf>>. Acesso em: 12/11/2013.

JUNIOR, O. M. **Preparação, Modificação Química e Calorimetria do Biopolímero Quitosana.pdf**, 1999. Universidade Estadual de Campinas.

KANNAMBA, B.; REDDY, K. L.; APPARAO, B. V. Removal of Cu(II) from aqueous solutions using chemically modified chitosan. **Journal of hazardous materials**, v. 175, n. 1-3, p. 939–48, 2010. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19942344>>. Acesso em: 8/10/2013.

KASAAI, M. of Mark–Houwink–Sakurada (MHS) equation viscometric constants for chitosan in any solvent–temperature system using experimental reported viscometric constants. **Carbohydrate polymers**, v. 68, p. 477–488, 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861706005728>>. Acesso em: 10/11/2013.

KITTUR, F. S.; HARISH PRASHANTH, K. V.; UDAYA SANKAR, K.; THARANATHAN, R. N. Characterization of chitin, chitosan and their carboxymethyl derivatives by differential scanning calorimetry. **Carbohydrate Polymers**, v. 49, n. 2, p. 185–193, 2002. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861701003204>>. .

KLUG, M.; SANCHES, M.; LARANJEIRA, M.; FÁVERE, V. Análise das isotermas de adsorção de Cu (II), Cd (II), Ni (II) e Zn (II) pela N-(3, 4-dihidroxibenzil) quitosana empregando o método da regressão não linear. **Química nova**, v. 21, n. Ii, p. 2–5, 1998. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v21n4/3183.pdf>>. Acesso em: 12/11/2013.

LAMIN, R. **Quitosana e N-Carboximetilquitosana: Desenvolvimento de biofilmes para aplicações farmacêuticas**, 2006. UNIVERSIDADE DO VALE DO ITAJAÍ. Disponível em: <<http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:QUITOSANA+E+N-CARBOXIMETILQUITOSANA:+DESENVOLVIMENTO+DE+BIOFILMES+PARA+APLICACÕES+FARMACÊUTICAS#0>>. Acesso em: 13/11/2013.

LI, Y.; LI, B.; WU, Y.; ZHAO, Y.; SUN, L. Preparation of carboxymethyl chitosan/copper composites and their antibacterial properties. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 9, p. 3411–3419, 2013. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025540813003668>>. Acesso em: 12/11/2013.

LIU, Y.-F.; HUANG, K.-L.; PENG, D.-M.; DING, P.; LI, G.-Y. Preparation and characterization of glutaraldehyde cross-linked O-carboxymethylchitosan microspheres for controlled delivery of pazufloxacin mesilate. **International journal of biological macromolecules**, v. 41, n. 1, p. 87–93, 2007. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17292465>>. Acesso em: 10/11/2013.

LU, G.; KONG, L.; SHENG, B.; et al. Degradation of covalently cross-linked carboxymethyl chitosan and its potential application for peripheral nerve regeneration. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 9, p. 3807–3818, 2007. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0014305707003436>>. Acesso em: 11/11/2013.

LU, P.-J.; HU, W.-W.; CHEN, T.-S.; CHERN, J.-M. Adsorption of copper-citrate complexes on chitosan: equilibrium modeling. **Bioresource technology**, v. 101, n. 4, p. 1127–34, 2010. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19822423>>. Acesso em: 2/10/2013.

MARTÍNEZ-CAMACHO, A. P.; CORTEZ-ROCHA, M. O.; EZQUERRA-BRAUER, J. M.; et al. Chitosan composite films: Thermal, structural, mechanical and antifungal properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, n. 2, p. 305–315, 2010. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S014486171000353X>>. Acesso em: 20/9/2013.

MARTINS, P. **AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIMICROBIANA, MUTAGÊNICA E TOXICIDADE AGUDA DE DERIVADOS ANFIFÍLICOS DA O - carboximetilquitosana**, 2010. UNIVERSIDADE DO VALE DO ITAJAÍ.

MENDES, A.; OLIVEIRA, P. DE; CASTRO, H. DE; GIORDANO, R. Aplicação de quitosana como suporte para a imobilização de enzimas de interesse industrial. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 831–840, 2011. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v34n5/19.pdf>>. Acesso em: 12/11/2013.

MIAO, J.; CHEN, G.; GAO, C.; et al. Preparation and characterization of N,O-carboxymethyl chitosan (NOCC) /polysulfone (PS) composite nanofiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 280, n. 1-2, p. 478–484, 2006. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738806001268>>. Acesso em: 10/11/2013.

MONIER, M.; ABDEL-LATIF, D. A. Preparation of cross-linked magnetic chitosan-phenylthiourea resin for adsorption of Hg(II), Cd(II) and Zn(II) ions from aqueous solutions. **Journal of hazardous materials**, v. 209-210, p. 240–9, 2012. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22277339>>. Acesso em: 8/10/2013.

MONTEIRO, O. A.; AIROLDI, C. Some studies of crosslinking chitosan-glutaraldehyde interaction in a homogeneous system. **International journal of biological macromolecules**, v. 26, n. 2-3, p. 119–28, 1999. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10517518>>. .

MOURYA, V. .; INAMDAR, N. N.; TIWARI, A. Carboxymethyl chitosan and its applications. **Advanced Materials Letters**, v. 1, n. 1, p. 11–33, 2010. Disponível em: <http://www.amlett.com/journal_Jun2010_Vol1_Issu1/article/11-33.pdf>. Acesso em: 8/10/2013.

MUTIHAC, L.; MUTIHAC, R. Mining in chemometrics. **Analytica Chimica Acta**, v. 612, n. 1, p. 1–18, 2008.

MUZZARELLI, R. A. A. Chitins and chitosans as immunoadjuvants and non-allergenic drug carriers. **Marine drugs**, v. 8, n. 2, p. 292–312, 2010. Disponível em: <<http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=2852840&tool=pmcentrez&rendertype=abstract>>. Acesso em: 20/9/2013.

MUZZARELLI, R. A. A. Potential of chitin/chitosan-bearing materials for uranium recovery: An interdisciplinary review. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 1, p. 54–63, 2011. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861710010027>>. Acesso em: 24/11/2013.

MUZZARELLI, R. A. A.; GRECO, F.; BUSILACCHI, A.; SOLLAZZO, V.; GIGANTE, A. Chitosan, hyaluronan and chondroitin sulfate in tissue engineering for cartilage regeneration: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, n. 3, p. 723–739, 2012. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861712004092>>. Acesso em: 24/11/2013.

PATRULEA, V.; NEGRULESCU, A.; MINCEA, M.; et al. Optimization of the Removal of Copper (II) Ions from Aqueous Solution on Chitosan and Cross-Linked Chitosan Beads. **Bioresource**, v. 8, n. 1, p. 1147–1165, 2013. Disponível em: <<http://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/3049>>. Acesso em: 26/11/2013.

PEREIRA, F. A R.; SOUSA, K. S.; CAVALCANTI, G. R. S.; et al. Chitosan-montmorillonite biocomposite as an adsorbent for copper (II) cations from aqueous solutions. **International journal of biological macromolecules**, v. 61, p. 471–8, 2013. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23973496>>. Acesso em: 12/11/2013.

PERREUX, L.; LOUPY, A. A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium, and mechanistic considerations. **Tetrahedron**, v. 57, n. 45, p. 9199–9223, 2001.

QIU, H.; LV, L.; PAN, B.; et al. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University SCIENCE A**, v. 10, n. 5, p. 716–724, 2009. Disponível em: <<http://www.springerlink.com/index/10.1631/jzus.A0820524>>. Acesso em: 6/11/2013.

REVES, B. T.; BUMGARDNER, J. D.; HAGGARD, W. O. Fabrication of crosslinked carboxymethylchitosan microspheres and their incorporation into composite scaffolds for enhanced bone regeneration. **Journal of biomedical materials research B: applied biomaterials**, v. 101B, n. 4, p. 630–639, 2013.

RINAUDO, M.; LE DUNG, P.; GEY, C.; MILAS, M. Substituent distribution on O, N-carboxymethylchitosans by ¹H and ¹³C n.m.r. **International journal of biological macromolecules**, v. 14, p. 1–7, 1992.

SAHA, B.; ORVIG, C. Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 254, n. 23-24, p. 2959–2972, 2010. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2010.06.005>>. .

SASHIWA, H.; SHIGEMASA, Y. Chemical modification of chitin and chitosan 2: preparation and water soluble property of N -acylated or N -alkylated partially deacetylated chitins. **Carbohydrate Polymers**, v. 39, p. 127–138, 1999.

SCHMUHL, R.; KRIEG, H.; KEIZER, K. Adsorption of Cu (II) and Cr (VI) ions by chitosan: Kinetics and equilibrium studies. **Water Sa**, v. 27, n. 1, p. 1–7, 2004. Disponível em: <<http://www.ajol.info/index.php/wsa/article/view/5002>>. Acesso em: 9/12/2013.

SENNA, M. M. H.; MONEAM, Y. K. A.; HAKIEM, A. A. A.; SAID, H. M. Characterization of plasticized maize starch/chitosan blends irradiated with an electron beam. **Journal of Polymer Research**, v. 19, n. 5, p. 9855, 2012. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10965-012-9855-z>>. Acesso em: 13/11/2013.

SEYFARTH, F.; SCHLIEMANN, S.; ELSNER, P.; HIPLER, U.-C. Antifungal effect of high- and low-molecular-weight chitosan hydrochloride, carboxymethyl chitosan, chitosan oligosaccharide and N-acetyl-D-glucosamine against *Candida albicans*, *Candida krusei* and *Candida glabrata*. **International journal of pharmaceutics**, v. 353, n. 1-2, p. 139–48, 2008. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18164151>>. Acesso em: 8/10/2013.

SILVA, D. DE S. **Estudos físico-químicos de O-carboximetilação de quitosana**, 2011. Universidade de São Paulo.

SILVA, R.; ANDRADE JÚNIOR, M.; CESTARI, A. Adsorção de Cr (VI) em esferas reticuladas de quitosana–novas correlações cinéticas e termodinâmicas utilizando microcalorimetria isotérmica contínua. **Química Nova**, v. 33, n. 4, p. 880–884, 2010. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v33n4/22.pdf>>. Acesso em: 12/11/2013.

SINGH, K. K.; SINGH, A K.; HASAN, S. H. Low cost bio-sorbent “wheat bran” for the removal of cadmium from wastewater: kinetic and equilibrium studies. **Bioresource**

technology, v. 97, n. 8, p. 994–1001, 2006. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15993581>>. Acesso em: 26/11/2013.

SINGH, R.; SINGH, A. Optimization of Reaction Conditions for Preparing Carboxymethyl Cellulose from Corn Cob Agricultural Waste. **Waste and Biomass Valorization**, v. 4, n. 1, p. 129–137, 2013. Springer Netherlands.

SONG, Q.; ZHANG, Z.; GAO, J.; DING, C. Synthesis and Property Studies of N - Carboxymethyl Chitosan. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 119, p. 3282–3285, 2011.

SUN, S.; WANG, A. Adsorption properties of carboxymethyl-chitosan and cross-linked carboxymethyl-chitosan resin with Cu(II) as template. **Separation and Purification Technology**, v. 49, n. 3, p. 197–204, 2006. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586605003151>>. Acesso em: 8/10/2013.

SUN, S.; WANG, A. Adsorption kinetics of Cu(II) ions using N,O-carboxymethyl-chitosan. **Journal of hazardous materials**, v. 131, n. 1-3, p. 103–11, 2006a. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16337742>>. Acesso em: 8/10/2013.

SUN, S.; WANG, A. Adsorption properties and mechanism of cross-linked carboxymethyl-chitosan resin with Zn(II) as template ion. **Reactive and Functional Polymers**, v. 66, n. 8, p. 819–826, 2006b. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1381514805002890>>. Acesso em: 8/10/2013.

SUN, S.; WANG, L.; WANG, A. Adsorption properties of crosslinked carboxymethyl-chitosan resin with Pb(II) as template ions. **Journal of hazardous materials**, v. 136, n. 3, p. 930–7, 2006. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16730117>>. Acesso em: 8/10/2013.

TAN, Y.; HAN, F.; MA, S.; YU, W. Carboxymethyl chitosan prevents formation of broad-spectrum biofilm. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 4, p. 1365–1370, 2011. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861711000695>>. Acesso em: 8/10/2013.

TANG, H.; ZHANG, P.; KIEFT, T. L.; et al. Antibacterial action of a novel functionalized chitosan-arginine against Gram-negative bacteria. **Acta biomaterialia**, v. 6, n. 7, p. 2562–71, 2010. Acta Materialia Inc. Disponível em: <<http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=2874111&tool=pmcentrez&rendertype=abstract>>. Acesso em: 8/10/2013.

TAO, S.; GAO, S.; ZHOU, Y.; et al. Preparation of carboxymethyl chitosan sulfate for improved cell proliferation of skin fibroblasts. **International journal of biological macromolecules**, v. 54, p. 160–5, 2013. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23261417>>. Acesso em: 10/11/2013.

TAO, Y.; QIAN, L.-H.; XIE, J. Effect of chitosan on membrane permeability and cell morphology of *Pseudomonas aeruginosa* and *Staphylococcus aureus*. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 2, p. 969–974, 2011. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861711004346>>. Acesso em: 8/10/2013.

TUNGTONG, S.; OKONOJI, S.; CHOWWANAPOONPOHN, S.; PHUTDHAWONG, W.; YOTSAWIMONWAT, S. Solubility, viscosity and rheological properties of water-soluble chitosan derivatives. **Maejo International Journal of Science and Technology**, v. 6, n. 02, p. 315–322, 2012. Disponível em: <<http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Solubility+,+viscosity+and+rheological+properties+of+water-soluble+chitosan+derivatives#0>>. Acesso em: 11/11/2013.

VAGHANI, S. S.; PATEL, M. M.; SATISH, C. S.; PATEL, K. M.; JIVANI, N. P. Synthesis and characterization of carboxymethyl chitosan hydrogel: Application as site specific delivery for lercanidipine hydrochloride. **Bulletin of Materials Science**, v. 35, n. 7, p. 1133–1142, 2012. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s12034-012-0413-4>>. .

VALENTINI, A.; LARANJEIRA, M.; FIORI, S.; FÁVERE, V. Processo alternativo para remoção de cobre (II) e níquel (II) de soluções aquosas utilizando cápsulas de quitosana-Álcool Polivinílico. **Química Nova**, v. 23, n. II, p. 12–15, 2000. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v23n1/2136.pdf>>. Acesso em: 12/11/2013.

VIEIRA, R. **Adsorção competitiva dos íons cobre e mercúrio em membranas de quitosana natural e reticulada**, 2008. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.unicamp.br/document/?code=vtls000442669>>. Acesso em: 10/11/2013.

VITALI, L.; LARANJEIRA, M.; FÁVERE, V.; GONÇALVES, N. Microencapsulação do agente quelante sulfoxina em microesferas de quitosana preparadas por spray drying como novo adsorvente para íons metálicos. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1400–1404, 2008. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v31n6/a23v31n6.pdf>>. Acesso em: 11/11/2013.

WAN NGAH, W. S.; KAMARI, A.; KOAY, Y. J. Equilibrium and kinetics studies of adsorption of copper (II) on chitosan and chitosan/PVA beads. **International journal of biological macromolecules**, v. 34, n. 3, p. 155–61, 2004. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15225987>>. Acesso em: 8/10/2013.

WAN NGAH, W. S.; TEONG, L. C.; TOH, R. H.; HANAFIAH, M. A. K. M. Comparative study on adsorption and desorption of Cu(II) ions by three types of chitosan–zeolite composites. **Chemical Engineering Journal**, v. 223, p. 231–238, 2013. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894713002568>>. Acesso em: 12/11/2013.

WANG, L.; WANG, A. Adsorption properties of congo red from aqueous solution onto N,O-carboxymethyl-chitosan. **Bioresource technology**, v. 99, n. 5, p. 1403–8, 2008. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17481892>>. Acesso em: 25/9/2013.

WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan. **Water research**, v. 35, n. 3, p. 613–8, 2001. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11228956>>. .

YAN, H.; DAI, J.; YANG, Z.; YANG, H.; CHENG, R. Enhanced and selective adsorption of copper(II) ions on surface carboxymethylated chitosan hydrogel beads. **Chemical**

Engineering Journal, v. 174, n. 2-3, p. 586–594, 2011. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894711011223>>. Acesso em: 8/10/2013.

YASUMURA, P. K.; D'ALMEIDA, M. L. O.; PARK, S. W. Multivariate statistical evaluation of physical properties of pulps refined in a PFI mill. **O Papel**, v. 73, n. 3, p. 59–65, 2012.

YUAN, Y.; CHESNUTT, B. M.; UTTURKAR, G.; et al. The effect of cross-linking of chitosan microspheres with genipin on protein release. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, n. 3, p. 561–567, 2007. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861706005376>>. Acesso em: 8/10/2013.

ZHAO, L.; MITOMO, H. Preparation of crosslinked carboxymethylated chitin derivatives by irradiation and their sorption behavior for copper (II) ions. **Journal of Applied Polymer Science**, n. 11, 2004. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.13143/full>>. Acesso em: 10/11/2013.

ZHAO, L.; ZHU, B.; JIA, Y.; HOU, W.; SU, C. Preparation of biocompatible carboxymethyl chitosan nanoparticles for delivery of antibiotic drug. **BioMed research international**, v. 2013, n. Cmc, p. 236469, 2013. Disponível em: <<http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=3613082&tool=pmcentrez&rendertype=abstract>>. .

ZHENG, H.; LIU, D.; ZHENG, Y.; LIANG, S.; LIU, Z. Sorption isotherm and kinetic modeling of aniline on Cr-bentonite. **Journal of hazardous materials**, v. 167, n. 1-3, p. 141–7, 2009. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19171429>>. Acesso em: 12/11/2013.

APÊNDICE A

ESPECTROS DE RMN H¹

APÊNDICE A

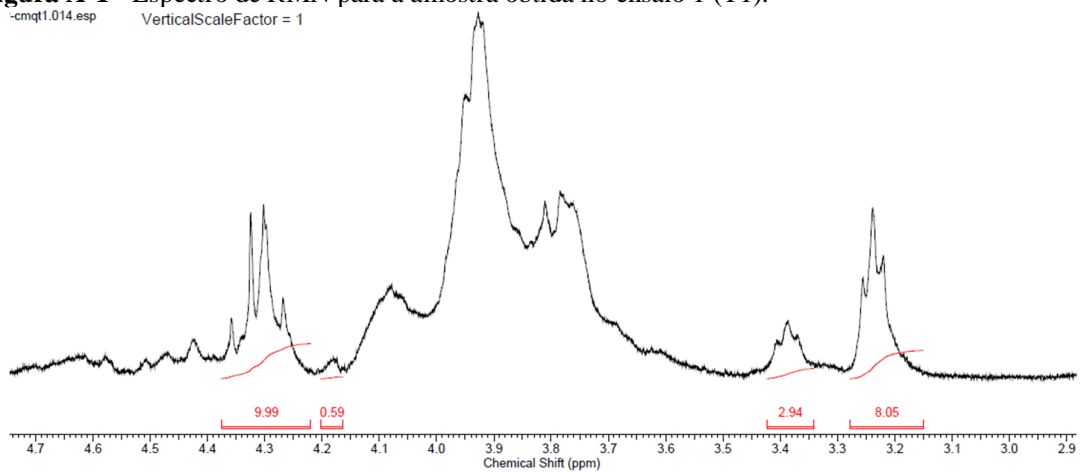
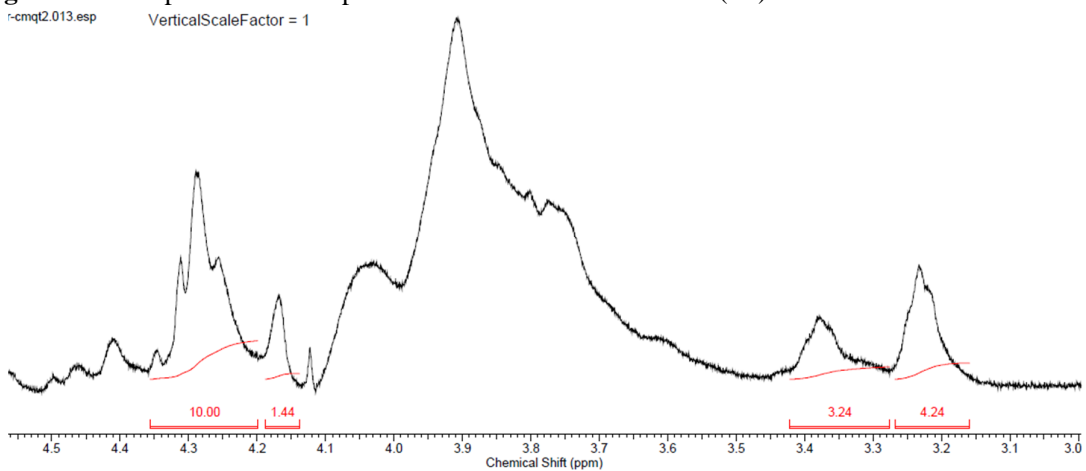
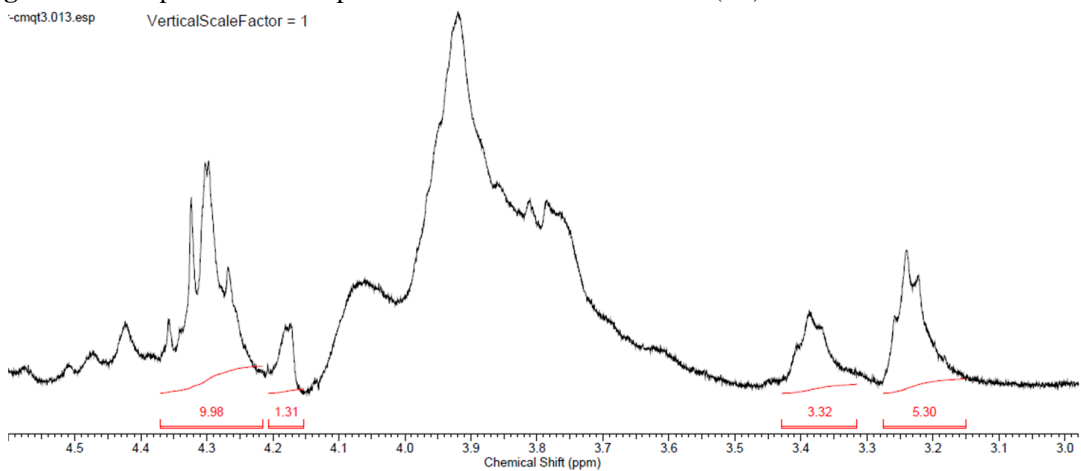
Figura A-1 - Espectro de RMN para a amostra obtida no ensaio 1 (T1).**Figura A-2** – Espectro de RMN para a amostra obtida no ensaio 2 (T2).**Figura A-3** - Espectro de RMN para a amostra obtida no ensaio 3 (T3).

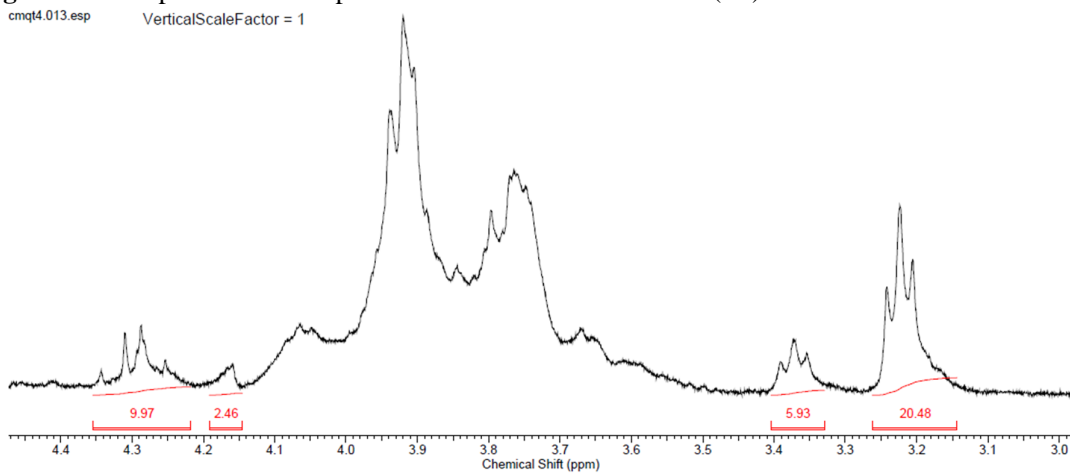
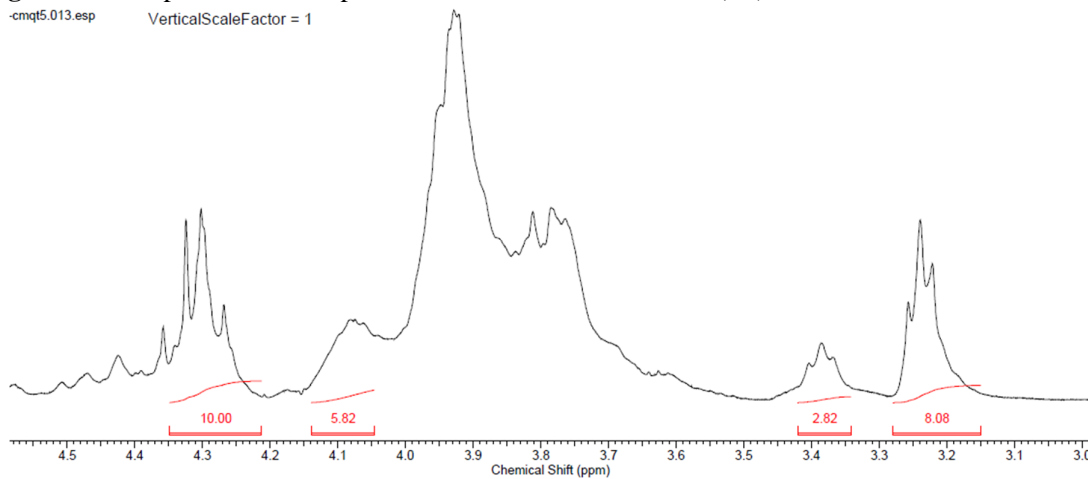
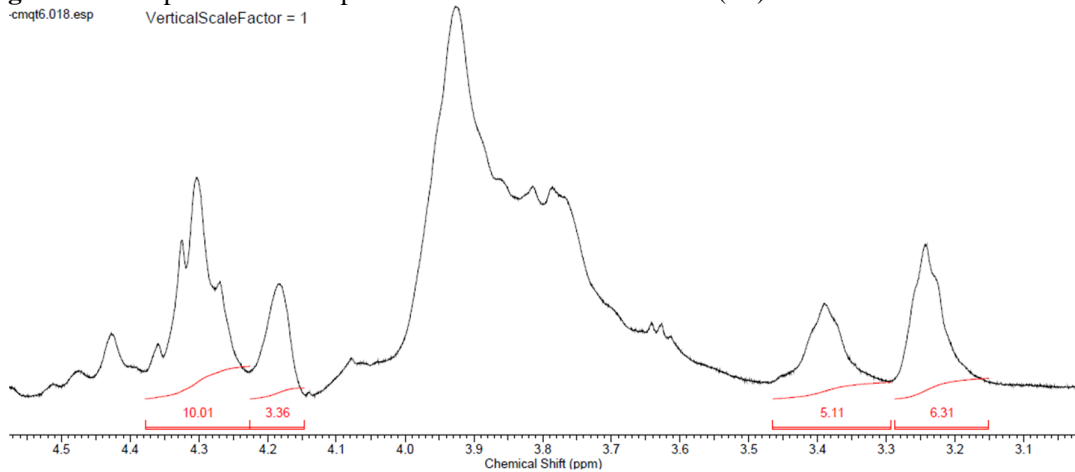
Figura A-4 - Espectro de RMN para a amostra obtida no ensaio 4 (T4).**Figura A-5** - Espectro de RMN para a amostra obtida no ensaio 5 (T5).**Figura A-6** - Espectro de RMN para a amostra obtida no ensaio 6 (T6).

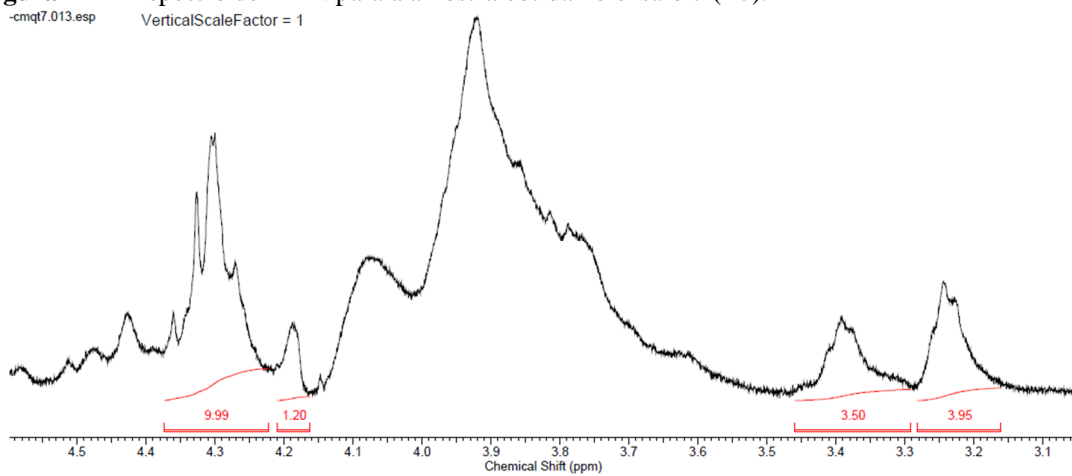
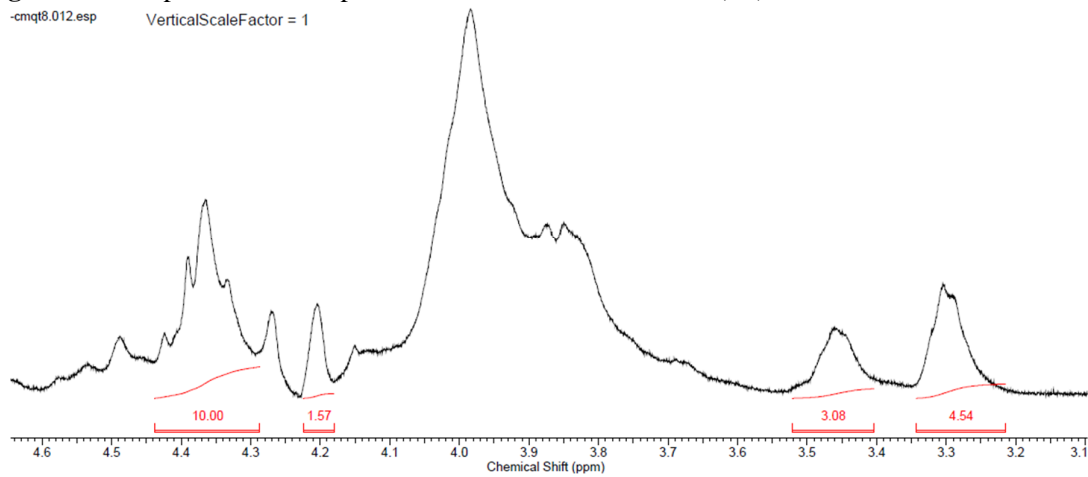
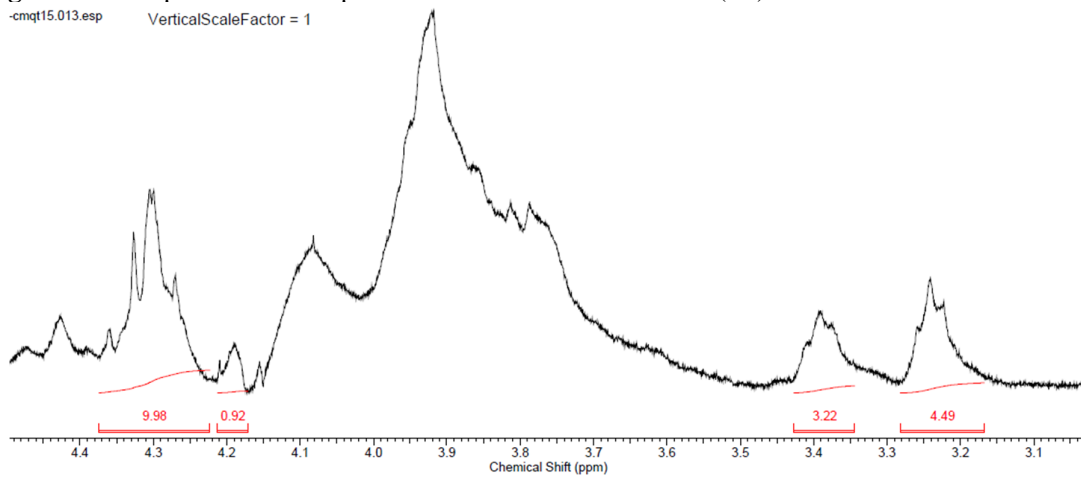
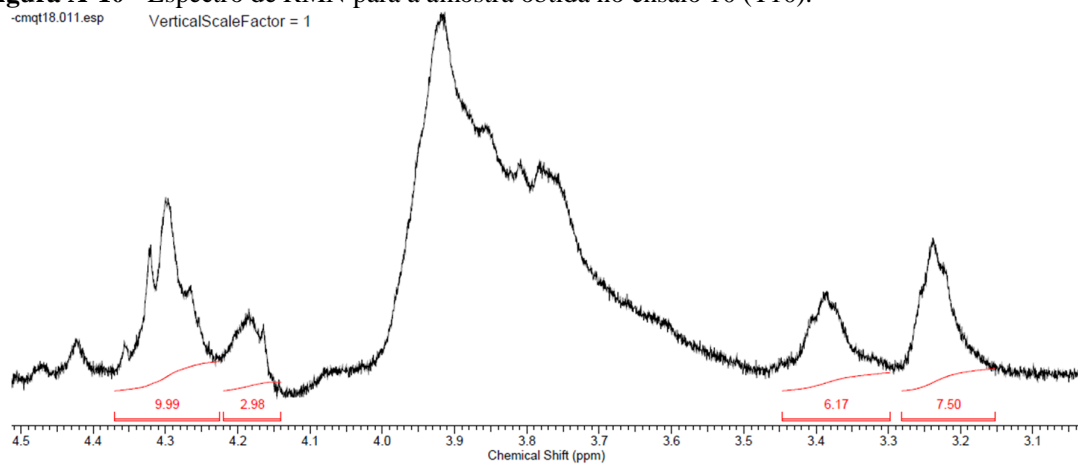
Figura A-7 - Espectro de RMN para a amostra obtida no ensaio 7 (T7).**Figura A-8** - Espectro de RMN para a amostra obtida no ensaio 8 (T8).**Figura A-9** - Espectro de RMN para a amostra obtida no ensaio 9 (T9).

Figura A-10 - Espectro de RMN para a amostra obtida no ensaio 10 (T10).**Figura A-11** - Espectro de RMN para a amostra obtida no ensaio 11 (T11).