



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

MARGARETE OLIVEIRA

**O BIOPOLÍMERO QUITOSANA, MODIFICADO QUIMICAMENTE OU
RETICULADO COM METAIS, EM FORMA DE PÓ OU ESFERA,
APLICADO NO ESTUDO TERMOQUÍMICO DA INTERAÇÃO COM
COBRE E AMINAS ALIFÁTICAS**

**TESE DE DOUTORADO APRESENTADA AO
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM CIÊNCIAS.**

ORIENTADOR: PROF. DR. CLAUDIO AIROLDI

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA
POR MARGARETE OLIVEIRA E ORIENTADA PELO PROF.DR. CLAUDIO AIROLDI.**

Assinatura do Orientador

CAMPINAS, 2011

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

OL4b Oliveira, Margarete (1955-).
O biopolímero quitosana, modificado quimicamente ou reticulado com metais em forma de pó ou esfera, aplicado no estudo termoquímico da interação com cobre e aminas alifáticas / Margarete Oliveira. – Campinas, SP: [s.n.], 2011.

Orientador: Claudio Airoidi.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Quitosana. 2. Aminas. 3. Sorção. 4. Calorimetria.
I. Airoidi, Claudio. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: The biopolymer chitosan, chemically modified or crosslinked with metals in powder or bead forms, applied in thermochemical study of copper and aliphatic amine interactions

Palavras-chave em inglês:

Chitosan
Amines
Sorption
Calorimetry

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora:

Claudio Airoidi [Orientador]
Antonio Reinaldo Cestari
Ilauro de Souza Lima
Pedro Luiz Onófrio Volpe
Pedro Paulo Corbi

Data de defesa: 24/11/2011

Programa de pós-graduação: Química

***Ainda que a figueira não
floresça, nem haja fruto
na vide, o produto da oliveira
minta e os campos não produzam
mantimento, todavia eu me
alegro no Senhor, exulto
no Deus da minha salvação.
(Habacuque 3: 17,18)***

***Os jovens se cansam e se
fatigam, os moços de exaustos
caem, mas os que esperam no
Senhor renovam as suas forças,
sobem com asas como águias,
correm e não se cansam,
caminham e não se fatigam.
(Isaías 40:30,31)***

AGRADECIMENTOS

Prof. Dr. Claudio Airoidi

Luciene e Sidney

Genita e Stephen Hyslop

Ângela Damaceno

Colegas do laboratório

Ramon Kenned

Neusa e Alice

CPG – IQ

Técnicos do instituto de química

Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pela bolsa.

RESUMO CURRICULAR

1. Formação Acadêmica

Mestrado
Química Inorgânica (2004)
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP

Graduação
Licenciatura Plena em Química (2001)
Universidade Federal do Espírito Santo – UFES

2. Produção Científica

Resumos

M.O. Machado, E.C.N. Lopes, K.S. Sousa, C. Airoidi, Quitosanas reticuladas com epicloridrina e glutaraldeído: Caracterização e adsorção, IV Simpósio Iberoamericano De Quitina, Natal-RN, 2007.

M.O. Machado, C. Airoidi, Síntese e Caracterização de Quitosanas Modificadas com Acetilacetona, Benzoilacetona e 2-Formilaminopiridina, 29^a Reunião Anual de Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia-SP, v. 29, QM-076, 2006.

M.O. Machado, C. Airoidi; Intercalação de n-Alquildiaminas no Composto Lamelar de Fosfato de Bário, 28^a Reunião Anual de Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas-MG, v. 28, QI-139, 2005.

M.O. Machado, A.M. Lazarin, C. Airoidi Termoquímica de Intercalação de n-Alquilmonoaminas em Fosfato de Bário Lamelar, IV Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria e II Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria, Poços de Caldas-MG, 2004: Livro de Resumos, 67.

Angélica M. Lazarin, Margarete O. Machado e Claudio Airoidi; Estudo Calorimétrico do composto Lamelar Fenilfosfonato de Bário Hidratado Intercalado com n-Alquilmonoaminas, IV Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria e II Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria, Poços de Caldas-MG, 2004; Livro de Resumos, 65.

M.O. Machado, R.F. de Farias e C. Airoidi; Síntese em Meio Aquoso de Compostos de Fosfato de Vanadila com Bases de Lewis: 2, 3 e 4-cianopiridina, dodecilamina, acetanilida, nicotinamida, hexametilenotetramina, aminopiridina e 2-amino-4-metilpiridina, 26^a Reunião Anual de Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas-MG, v. 26, QI-110, 2003.

M.O. Machado, R.F. de Farias e C. Airoidi; Reação em Estado Sólido: Uma Nova Metodologia Para Deslaminação do Fosfato de Vanadila, 26^a Reunião Anual de Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas-MG, v. 26, QM-155, 2003.

3. Publicações

M.O. Machado, E.C.N. Lopes, K.S. Sousa, C. Airoidi, The effectiveness of the protected amino group on crosslinked chitosans for copper removal and the thermodynamics of interaction at the solid/liquid interface, Carbohydrate Polymers, 77 (2009) 760.

M.O. Machado, R.F. de Farias, C. Airoidi, Two Different Synthetic Routes Involving the Reaction of Dodecylamine or Nicotinamide with Crystalline Lamellar Vanadylphosphate, J. Phys. Chem. of Solids, 65 (2004) 1697.

M.O. Machado, A.M. Lazarin, C. Airoidi, Structural and Thermodynamic Features Associated with Intercalation of Some n-Alkylmonoamines into Barium Phosphate; The Journal of Chemical Thermodynamics, 2 (2006) 130.

4. Outros

Curso

Escuela de Materiales Nanoestructurados – Caracterización mediante el empleo de luz sincrotrón, novembro-2007, La Plata, Buenos Aires – Argentina.

Conferência

Internacional Conference on Natural Polymers, Bio-Polymers, Bio-Materials, their Composites, Blends, IPNs, Gels: Macro to Nano Scales – Institute of Macromolecular Science and Engineering, Kottayam, Kerala-India, novembro-2007

Monitoria Acadêmica

Química Orgânica Experimental II, Departamento de Química, Universidade Federal do Espírito Santo – UFES, 1999.

5. Experiência Profissional

Ensino de ciências – fundamental, EPSG Almirante Barroso, Vitória – ES; 2000.

Ensino de Química – médio, EPSG Almirante Barroso, Vitória – ES; 2000 – 2002.

Ensino de Química – médio, EPSG Professora Ilda Miranda do Nascimento, Serra – ES, 2002.

RESUMO

Título: O biopolímero quitosana, modificado quimicamente ou reticulado com metais em forma de pó ou esfera, aplicado no estudo termoquímico da interação com cobre e aminas alifáticas

Aluna: Margarete Oliveira

Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Palavras chaves: quitosana, esferas, sorção, calorimetria.

O biopolímero quitosana foi sintetizado através da desacetilação alcalina do polissacarídeo precursor quitina, mediante reação com hidróxido de sódio e o seu grau de desacetilação foi determinado a partir da espectroscopia de absorção na região do infravermelho. A quitosana foi quimicamente modificada através de reações com acetilacetona, epícloridrina e glutaraldeído, explorando-se a reatividade dos grupos hidroxila e amino livres da estrutura polimérica original. Os derivados na forma de pó foram usados como sorventes para o cátion cobre em solução aquosa. Esferas de quitosana reticulada com Cu^{2+} foram obtidas através de uma única etapa de reação, o que foi possível devido à grande habilidade do biopolímero em se coordenar ao cátion, através da disponibilidade da função amina na estrutura polimérica. Por adaptação dessa nova metodologia foram obtidas também esferas com Ni^{2+} e Co^{2+} . Os novos biopolímeros sintetizados contendo cobre e níquel atuaram com sucesso na remoção de monoaminas de soluções aquosas. Os dados termodinâmicos calculados a partir da titulação calorimétrica mostram que, na sorção do cátion cobre com quitosanas quimicamente modificadas ou de aminas com esferas reticuladas, os efeitos interativos são favoráveis e espontâneos, refletindo em entalpias exotérmicas e valores negativos de energias de Gibbs. Os valores positivos das entropias refletem um aumento de espécies livres em solução, após o efeito interativo, decorrentes da liberação de moléculas do solvente, com dessolvatação tanto do biopolímero, como do cátion ou das moléculas de aminas ligadas ao solvente.

ABSTRACT

Title: The biopolymer chitosan, chemically modified or crosslinked with metals in powder or bead forms, applied in thermochemical study of copper and aliphatic amine interactions

Student: Margarete Oliveira

Supervisor: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Key words: chitosan, beads, sorption, calorimetry

The biopolymer chitosan was synthesized by alkaline deacetylation of the precursor polysaccharide chitin by reaction with sodium hydroxide, which degree of deacetylation was determined from absorption spectroscopy in the infrared region. Chitosan were chemically modified by reactions with acetylacetone, glutaraldehyde and epichlorohydrin, exploring the reactivity of hydroxyl and amino free pendant groups linked to original polymeric structure. The derivatives in powder form were used as sorbents for copper cation in aqueous solution. Beads of chitosan crosslinked with Cu^{2+} were obtained from one step reaction, due to the fact that the biopolymer has high ability in cation coordination, through the availability of the amine functions in the polymeric structure. Based on this methodology other spheres containing Ni^{2+} and Co^{2+} were also synthesized. The new biopolymers crosslinked with copper and nickel act with success in monoamine removal from aqueous solution. Thermodynamic data calculated from calorimetric titration show that the copper cation sorption on chitosan chemically modified or amines with crosslinked beads at the solid/liquid interface, gave exothermic enthalpies and negative Gibbs energy values, demonstrating that the interactive effects are thermodynamically favorable and spontaneous. The entropic positive values reflect an increase in free species in solution, after interactive effect due to the solvent molecules released, with biopolymer desolvation, as well as, from cation in solution or solvent molecules bonded to aliphatic amines.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS.....	xix
LISTA DE TABELAS.....	xxi
LISTA DE FIGURAS.....	xxv
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Aspectos gerais.....	1
1.2. Os biopolímeros quitina e quitosana – aspectos históricos.....	2
1.3. Quitina.....	4
1.4. Quitosana.....	8
1.4.1. Estrutura e grau de desacetilação.....	8
1.4.2. Propriedades gerais.....	11
1.4.2.1. Polieletrólito.....	13
1.4.2.2. Hidrogel.....	13
1.4.2.3. Moldabilidade.....	14
1.4.2.4. Solubilidade.....	15
1.4.3. Reatividade e modificações químicas.....	16
1.4.3.1. Formação de bases de Schiff	16
1.4.3.2. Reticulação.....	18
1.4.4. Interação com íons metálicos.....	19
1.4.5. Aplicações.....	21
2. OBJETIVOS.....	24
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	25
3.1. Reagentes e soluções.....	25
3.1.1. Reagentes.....	25
3.1.2. Soluções.....	26
3.2. Caracterização.....	26
3.3. Sorção e isothermas.....	27
3.4. Método de sorção e titulação calorimétrica.....	29
3.5. Sínteses.....	31
3.5.1. Síntese da quitosana.....	31
3.5.2. Preparação do gel de quitosana.....	32

3.5.3. Modificações da quitosana	32
3.5.3.1. Reação com acetilacetona.....	33
3.5.3.2. Reação com epícloridrina.....	33
3.5.3.3. Reação com glutaraldeído.....	33
3.5.3.3.1. Restauração do grupo amino.....	34
3.5.4. Esferas de quitosana contendo cátions metálicos.....	34
3.5.4.1. Esferas de quitosana reticuladas com cobre.....	34
3.5.4.2. Esferas de quitosana contendo cobalto e níquel.....	35
3.5.4.2.1. Esferas de quitosana contendo cobalto.....	36
3.5.4.2.2. Esferas de quitosana contendo níquel.....	37
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
4.1. Quitina e quitosanas.....	40
4.1.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	40
4.1.1.1. Grau de desacetilação.....	41
4.1.2. Ressonância magnética nuclear de carbono-13.....	42
4.1.3. Análise elementar.....	45
4.1.4. Difractometria de raios X.....	46
4.1.5. Termogravimetria.....	50
4.2. Quitosana e derivados.....	52
4.2.1. Análise elementar.....	52
4.2.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	53
4.2.3. Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13.....	55
4.2.4. Difractometria de raios X.....	57
4.2.5. Termogravimetria.....	60
4.2.6. Sorção e isotermas.....	62
4.2.6.1. Isotermas de tempo.....	63
4.2.6.2. Isotermas de concentração.....	64
4.2.7. Calorimetria.....	68
4.2.7.1. Curva potência versus tempo.....	69
4.2.7.2. Entalpia resultante, entalpia integral e entalpia padrão.....	72
4.3. Esferas de quitosana reticuladas com cátions metálicos.....	76
4.3.1. Análise elementar e teor de metais.....	76

4.3.2. Difractometria de raios X.....	82
4.3.3. Termogravimetria.....	84
4.3.4. Sorção de monoaminas em esferas	86
4.3.4.1. Isotermas de tempo.....	87
4.3.4.2. Isotermas de concentração.....	88
4.3.5. Titulação calorimétrica.....	93
4.3.5.1. Entalpia resultante e entalpia padrão.....	96
4.3.5.2. Constante K, energia de Gibbs e entropia.....	98
5. CONCLUSÕES.....	101
6. BIBLIOGRAFIA	103

LISTA DE ABREVIATURAS

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

A_{3450} : Absorbância em 3450 cm^{-1}

Ac: acetilacetona

C_s : Concentração no sobrenadante

Ep: epicloridrina

EQtsCo: esfera quitosana/cobalto

EQtsCu: esfera quitosana/cobre

EQtsNi: esfera quitosana/níquel

Gd: glutaraldeído

GD: Grau de desacetilação

I_{Am} : Índice de material amorfo

I_{CR} : Índice de cristalinidade relativa

I_{Cr} : Índice de difração cristalina

N_f : Número de moles fixados

n_i : Número de moles iniciais

N_s : Capacidade máxima de sorção

Qtn: quitina

Qts: quitosana não modificada

QtsAc: quitosana modificada com acetilacetona

QtsEp: quitosana modificada com epicloridrina

QtsGd: quitosana modificada com glutaraldeído na forma desprotonada

QtsGdH: quitosana modificada com glutaraldeído na forma ácida

X: Fração molar

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Reagentes e fornecedores.....	25
Tabela 4.1: Deslocamentos químicos (δ) dos carbonos (C) da quitina e da quitosana	43
Tabela 4.2: Intensidades relativas dos sinais de ressonância magnética nuclear de Carbono-13, associados aos carbonos da carbonila (C=O) e da metila (CH ₃) para os polímeros quitina e quitosana	44
Tabela 4.3: Percentuais de carbono (C) e nitrogênio (N), quantidades desses elementos e as respectivas razões molares (C/N) para os biopolímeros (Biop) quitina e quitosanas	45
Tabela 4.4: Índices de cristalinidade relativa (I_{CR} %), a partir dos índices de material amorfo (I_{Am}) e difração cristalina (I_{Cr}), para os biopolímeros (Biop).....	49
Tabela 4.5: Distância entre cadeias (d) calculados para os biopolímeros (Biop), através do ângulo de difração (2θ) relativo às regiões amorfa (I_{Am}) e cristalina (I_{Cr}).....	50
Tabela 4.6: Percentuais de carbono (C) e (N), respectivos números de moles e razão molar C/N para a quitosana e derivados.....	53
Tabela 4.7: Deslocamento químico (δ) dos carbonos do anel glicopiranosídeo da quitosana (Qts) e seu derivado com acetilacetona (QtsAc).....	57
Tabela 4.8: Índices de cristalinidade relativa (I_{CR} %), material amorfo (I_{Am}), difração cristalina (I_{Cr}) e distância entre cadeias (d) para os biopolímeros (Biop).....	59
Tabela 4.9: Dados das curvas termogravimétricas dos biopolímeros (Biop) quitosana e derivados, com intervalos de temperatura (ΔT), perda de massa (Δm) e temperatura máxima (T_{max}) para os eventos de saída de água (H ₂ O) e decomposição (Dec).....	62
Tabela 4.10: Valores de capacidade máxima de sorção (N_s), entalpia integral (Δ_{intH}) e entalpia padrão (ΔH) da interação da quitosana não modificada e biopolímeros derivados com nitrato de cobre.....	74

Tabela 4.11: Dados termodinâmicos da interação do cátion cobre com os biopolímeros (Biop) quitosana e quitosanas modificadas.....	76
Tabela 4.12: Percentuais de carbono (C) e nitrogênio (N), números de moles e razões molares para os biopolímeros (Biop) quitosana e esferas derivadas.....	77
Tabela 4.13: Percentuais de cátions metálicos (M), quantidades molares do metal e razões molares para as esferas derivadas da quitosana.....	78
Tabela 4.14: Quantidades molares teóricas do metal (M_{ft}) e razões molares (N/M) para os modelos (Mod) de coordenação do cobre.....	81
Tabela 4.15: Número de moles de metal fixos experimental (M_{fE}), razões molares (N/M) e eficiência (E_c) relativos aos modelos (Mod) de coordenação de cobre, para as esferas (Esf) derivadas da quitosana.....	81
Tabela 4.16: Dados das curvas termogravimétricas dos biopolímeros (Biop) quitosana e esferas, com intervalos de temperatura (ΔT), perda de massa (Δm) e temperatura máxima (T_{max}) para os eventos de saída de água (H_2O) e decomposição (Dec).....	86
Tabela 4.17: Quantidade máxima sorvida (N_f), capacidade máxima de sorção (N_s) da interação de EQtsCu com monoaminas e coeficiente de correlação (R)	91
Tabela 4.18: Quantidade máxima sorvida (N_f), capacidade máxima de sorção (N_s) da interação de EQtsNi com monoaminas e coeficiente de correlação (R).....	91
Tabela 4.19: Quantidade máxima sorvida (N_f), teores de metal (M) e razão molar amina/metál (A/M) da interação de esferas de quitosana modificada com monoaminas.....	92
Tabela 4.20: Dados da titulação calorimétrica de EQtsNi com pentilamina 0,1952 mol dm^{-3} ; números de moles adicionados (N_{ad}), somatórios dos efeitos térmicos de titulação (ΣQ_{tit}), de diluição (ΣQ_{dil}) e resultante (ΣQ_{res}).....	94
Tabela 4.21: Entalpias integrais, Δ_{intH} , da interação de aminas com EQtsCu e EQtsNi.....	97

Tabela 4.22: Entalpias padrão, ΔH , da interação de aminas com EQtsCu e EQtsNi.....	98
Tabela 4.23: Dados termodinâmicos da interação de monoaminas em solução aquosa com EQtsCu a $298,15 \pm 0,20$ K.....	99
Tabela 4.24: Dados termodinâmicos da interação de monoaminas em solução aquosa com EQtsNi a $298,15 \pm 0,02$ K.....	99

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Representação de uma unidade da N-acetil-D-glucosamina.....	4
Figura 1.2: Representação das estruturas da celulose (a) e da quitina (b).....	6
Figura 1.3: Diagrama da obtenção de quitina e quitosana.....	8
Figura 1.4: Representação esquemática do biopolímeros quitosana ($n_1 > n_2$) e quitina ($n_2 > n_1$).....	9
Figura 1.5: Representação da distribuição dos grupos funcionais na quitosana.....	12
Figura 1.6: Reação de proteção de grupo amino da quitosana, via formação de base de Schiff.	17
Figura 3.1: Representação esquemática da desacetilação da quitina.....	31
Figura 3.2: Representação esquemática das estruturas da acetilacetona (a), da epícloridrina (b) e do glutaraldeído (c).....	32
Figura 4.1: Espectros na região do infravermelho da quitina (a) e da quitosana (b).....	41
Figura 4.2: Espectros na região do infravermelho da quitina (a) e das quitosanas com graus de desacetilação 73 (b), 76 (c) e 82 % (d).....	42
Figura 4.3: Espectros de ressonância magnética nuclear de carbono-13 dos biopolímeros quitina (a) e quitosana (b).....	44
Figura 4.4: Espectros de raios X para a quitina (a) e quitosanas Qts1 (b), Qts2 (c) e Qts3 (d), com graus de desacetilação 73, 76 e 82 %, respectivamente.....	47
Figura 4.5: Curvas termogravimétrica para quitina (Qtn) e quitosana (Qts).....	51
Figura 4.6: Curvas termogravimétricas diferenciais para quitina (Qtn) e quitosana (Qts).....	52
Figura 4.7: Espectros de absorção na região do infravermelho da quitosana (a) e das formas modificadas QtsEp (b), QtsGdH (c), QtsGd (d) e QtsAc (e).....	54
Figura 4.8: Espectros de absorção na região do infravermelho da quitosana (a) e da forma modificada QtsAc (b).....	55
Figura 4.9: Espectros de ressonância magnética nuclear de carbono-13 da Qts (a), QtsGdH (b), QtsGd (c), QtsEp (d) e QtsAc (e).....	56

Figura 4.10: Difractogramas de raios X de quitosana (a), e das quitosanas modificadas: QtsEp (b), QtsGdH (c), QtsGd (d) e QtsAc (e).....	58
Figura 4.11: Curvas termogravimétricas da quitosana (a), e das quitosanas modificadas QtsEp (b), QtsGd (c), QtsGdH (d), e QtsAc (e)	60
Figuras 4.12: Curvas termogravimétricas diferenciais da quitosana e das quitosanas modificadas.....	61
Figuras 4.13: Isotermas de tempo da sorção de cobre na quitosana (■) e nos derivados: QtsGd (□), QtsGdH (●), QtsAc (○) e QtsEp (▲).....	64
Figura 4.14: Isotermas de concentração para sorção de nitrato de cobre em Qts (■), QtsAc (▲) e QtsEp (●).....	65
Figura 4.15: Isotermas de concentração para sorção de nitrato de cobre em Qts (■), QtsGd (●) e QtsGdH (▲).....	66
Figura 4.16: Formas linearizadas das isotermas de sorção de nitrato de cobre em Qts (●), QtsGdH (■) e QtsAc (▲).....	68
Figura 4.17: Curva potência versus tempo da titulação calorimétrica de solução de nitrato de cobre em suspensão aquosa de QtsEp, $298,15 \pm 0,20$ K.....	70
Figura 4.18: Curvas de titulação calorimétrica da interação de Cu^{2+} com QtsEp, apresentando os efeitos térmicos de titulação ΣQ_{tit} (■), diluição ΣQ_{dil} (●) e resultante ΣQ_{res} (▲).....	72
Figura 4.19: Curvas de titulação calorimétrica da interação de QtsAc com Cu^{2+} . Representação gráfica de $\Sigma \Delta_{\text{res}} h$ versus ΣX e a respectiva forma linearizada.....	73
Figura 4.20: Estruturas hipotéticas para coordenação quitosana/cobre.....	79
Figura 4.21: Difractogramas de raios X da quitosana (a), EQtsCu (b), EQtsNi (c) e EQTSCo (d).....	82
Figura 4.22: Curvas termogravimétricas da quitosana (a) e as esferas derivadas EQtsNi (b), EQtsCo (c) e EQtsCu (d).....	84
Figura 4.23: Curvas termogravimétricas diferenciais da quitosana (a), e das esferas de quitosana EQtsCu (b), EQtsCo (c) e EQtsNi (d).....	85
Figura 4.24: Isoterma com variação de tempo para de etilamina (▼), propilamina (▲), butilamina (■) e pentilamina (●) sobre EQtsCu.....	90

Figura 4.25: Isoterma de sorção de etilamina (▼), propilamina (▲), butilamina (■) e pentilamina (●) sobre EQtsCu,.....	89
Figura 4.26: Isoterma de sorção de etilamina (▼), propilamina (▲), butilamina (■) e pentilamina (●) sobre EQtsNi,.....	89
Figura 4.27: Formas linearizadas das isotermas de sorção de etilamina (▼), propilamina (▲), butilamina (■) e pentilamina (●) sobre EQtsCu.....	90
Figura 4.28: Formas linearizadas das isotermas de sorção de etilamina (▼), propilamina (▲), butilamina (■) e pentilamina (●) sobre EQtsNi.....	90
Figura 4.29: Efeito térmico resultante das isotermas calorimétricas de EQtsCu com etil (□), propil (○), butil (■) e pentilamina (●).....	95
Figura 4.30: Efeito térmico resultante das isotermas calorimétricas de EQtsNi com etil (□), propil (○), butil (■) e pentilamina (●).....	96
Figura 4.31: Isoterma Calorimétrica da sorção de propilamina $0,2012 \text{ mol dm}^{-3}$ em $0,0107 \text{ g}$ de EQtsCu a $298,15 \pm 0,20 \text{ K}$ e sua forma linearizada.....	97

1. Introdução

1.1. Aspectos gerais

O uso de polímeros naturais para as mais diversas aplicações tem sido uma demanda crescente da sociedade moderna e uma intensa busca nas diferentes áreas de pesquisa. Esses materiais são geralmente biocompatíveis e biodegradáveis, encontram-se amplamente disponíveis na natureza e podem ser utilizados com segurança ambiental. Adicionalmente, muitos biopolímeros naturais admitem a possibilidade de modificações em suas estruturas, para permitir a preparação de derivados para usos específicos, o que torna crescente o interesse por suas aplicações [1].

Os polissacarídeos, também chamados glicanos, são polímeros de condensação, de elevada massa molar. Formados por açúcares simples, são constituídos por vinte ou mais unidades de monossacarídeos, podendo, em muitos casos, conter milhares dessas unidades. Um polissacarídeo, de acordo com a natureza das unidades que o formam, pode ser classificado em homopolissacarídeo, quando é constituído por um único tipo de monossacarídeo, e heteropolissacarídeo, quando diferentes tipos de monossacarídeos estão presentes em sua estrutura. Os polissacarídeos são constituídos ainda de longas cadeias, que podem ser lineares, como na celulose, ou ramificadas, como ocorre com o glicogênio [2,3].

Os polissacarídeos são polímeros naturais encontrados em diversos organismos, nos quais classificam-se em dois grupos, de acordo com a função biológica que desempenham. Os polissacarídeos estruturais, dentre os quais se destacam a quitina e a celulose, participam da composição dos organismos, atuando como elementos de sustentação. Os polissacarídeos de reserva energética são as fontes de glicose, armazenada na forma de amido ou glicogênio, para os processos metabólicos de vegetais e animais, respectivamente [2,3].

As possibilidades de associação entre os diferentes tipos de monossacarídeos asseguram a diversidade estrutural dos polissacarídeos, nos quais as propriedades são determinadas por diversos fatores como a constituição química, a conformação adotada pela estrutura, ou os tipos de interações existentes entre as próprias cadeias através de seus grupos funcionais. Por exemplo, o glicogênio e a celulose são constituídos por unidades de D-glucose, porém, com diferentes tipos de ligações glicosídicas, o que lhes determina as diferentes propriedades e funções biológicas [2,3].

Por serem uma classe de macromoléculas naturais, os polissacarídeos apresentam uma grande tendência ao comportamento bioativo, ou seja, têm habilidade para interagir com tecidos naturais, participando de mecanismos de regeneração tecidual, de fixação de implantes e de liberação controlada de fármacos, entre outras possibilidades, o que tem ampliado grandemente o interesse em pesquisas com essa categoria de compostos [1].

1.2. Os biopolímeros quitina e quitosana – aspectos históricos

A quitina foi isolada pela primeira vez em 1811 pelo pesquisador Henri Braconnot, durante estudos de substâncias derivadas de fungos, quando foi observado que o novo composto apresentava características diferentes daquelas atribuídas a materiais oriundos da madeira [4].

Em 1823 o pesquisador Odier, que presumidamente desconhecia os resultados de Braconnot, isolou uma substância insolúvel a partir de carapaças de insetos, a qual chamou de quitina. As análises iniciais não detectaram a presença do elemento nitrogênio na composição da substância, o que originou a conclusão equivocada de que estaria relacionada com algum provável elemento estrutural, já anteriormente encontrado em estudo sobre a composição da madeira, e que seria, portanto, o mesmo material responsável pela sustentação nos tecidos vegetais [5].

Em pesquisas posteriores a quitina foi encontrada, novamente por Odier, também na composição de cascas de caranguejo, já isentas da parte mineral. Esse resultado fundamentou a conclusão de que o novo material seria o principal constituinte

dos esqueletos externos dos crustáceos e insetos e, muito provavelmente, o elemento estrutural presente nos aracnídeos. Finalmente, em 1843, o pesquisador Payen detectou a presença de nitrogênio na composição química da quitina, o que possibilitaria uma associação mais clara com organismos do reino animal [5].

Após o isolamento da celulose, foram observadas grandes semelhanças entre esse polissacarídeo e a quitina, tanto do ponto de vista estrutural, quanto pela função biológica que desempenham, como elemento de sustentação nos diferentes organismos vivos. A similaridade estrutural foi percebida posteriormente, também com respeito à quitosana. As semelhanças existentes entre os materiais geraram dúvidas sobre quitina, quitosana e celulose serem realmente substâncias diferentes. As dúvidas e controvérsias sobre a diferença entre esses biopolímeros persistiram até o início do século XX quando, através de algumas técnicas instrumentais, foi possível uma conclusão sobre essas diferentes estruturas [6].

A quitosana foi descrita pela primeira vez em 1859 pelo pesquisador Rouget, que a obteve por reação da quitina com hidróxido de potássio. O produto resultante, ao contrário da quitina precursora, mostrou-se solúvel em alguns ácidos orgânicos e foi chamado de quitina modificada. Em 1894 Hope-Seyler também obteve um produto solúvel em ácido acético, como resultado do tratamento alcalino da quitina. Observou que esse derivado apresentava um teor de nitrogênio igual ao da quitina que lhe dera origem e por isso propôs o nome de quitosana para o novo material [5,6].

A quitina, durante muitos anos, esteve em plano secundário nas pesquisas, sendo superada pela celulose que, embora isolada posteriormente, teve prontamente identificadas suas possibilidades de aproveitamento industrial, principalmente em áreas relacionadas com a produção de papéis e têxteis. Devido à escassez de estudos e à ausência de conhecimento sobre suas propriedades, só a partir de 1970 a quitina teve o seu potencial reconhecido, quando, finalmente, os estudos a seu respeito foram retomados. Sobre a quitosana, sabe-se que foi produzida industrialmente, pela primeira vez, em 1971, no Japão onde também foi introduzida no setor industrial, em 1975, apresentando-se como uma alternativa para o tratamento de água, como um agente floculante de origem natural. Os estudos sobre quitina e quitosana vêm, contudo,

tomando um grande impulso, desde 1990, devido, principalmente, às peculiares propriedades biológicas apresentadas por ambos os polissacarídeos [5,7,8].

1.3. Quitina

A quitina, também denominada N-acetil-D-glucosamina, é um polissacarídeo de ocorrência natural amplamente distribuído pelo planeta. A N-acetil-D-glucosamina, cuja estrutura é apresentada na Figura 1.1 recebe também, pelas regras da IUPAC, o nome de 2-(acetilamino)-2-desoxi-D-glicose.

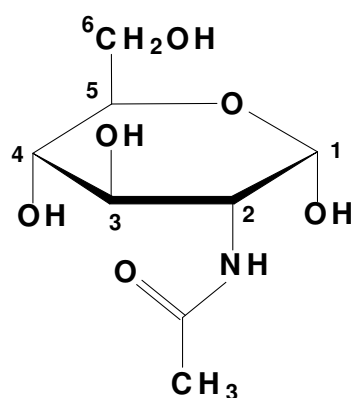


Figura 1.1: Representação de uma unidade da N-acetil-D-glucosamina

A quitina é um dos compostos orgânicos mais abundantes na natureza, sendo, provavelmente, superada apenas pela celulose [1,3]. Apresenta uma estrutura semicristalina, formando uma rede de fibras organizadas, a qual é responsável pela resistência e rigidez nos organismos em que está presente. É, portanto, um polissacarídeo de sustentação, compondo, com outras substâncias, o esqueleto externo de diversos animais, fato a que se deve o nome do polímero, já que a palavra quitina tem origem no vocábulo grego *khitón* que significa caixa de proteção ou de revestimento [9-11].

A afinidade da quitina frente a solventes é extremamente limitada. O biopolímero é insolúvel em água e apresenta solubilidade parcial apenas, em alguns

sistemas especiais de solventes [1,12], dentre os quais os mais empregados são os sistemas binários N,N-dimetilacetamida/cloreto de lítio e N,N-dimetilformamida/tetróxido de dinitrogênio, com os quais são obtidas soluções diluídas, de concentração na faixa de 2g dm^{-3} [7,13].

O biopolímero quitina é constituído majoritariamente de unidades 2-acetamido-2-desoxi-D-glicopirranose, unidas através de ligações glicosídicas β -(1 \rightarrow 4). Do ponto de vista da composição química, e consequentemente do arranjo estrutural, a quitina guarda estreita semelhança com a celulose. A principal diferença entre ambos os polissacarídeos consiste no tipo de grupamento funcional ligado ao carbono C-2 do anel glicopirranosídeo [3,12,16]. Enquanto a celulose possui apenas grupos hidroxila em toda a sua estrutura, a quitina cresce em complexidade, sustentando o grupo acetamido (-NHCOCH_3) na posição C-2. Entretanto, esse carbono pode ainda apresentar-se ligado a grupos amino (-NH_2), que surgem como consequência da desacetilação de grupos acetamido, que ocorre em alguma extensão, devido às condições impostas pelo processo de extração do polissacarídeo, a partir de sua fonte natural [7,13]. Os aspectos estruturais podem ser vistos através da Figura 1.2, que é uma representação idealizada das estruturas da celulose e da quitina [12,13].

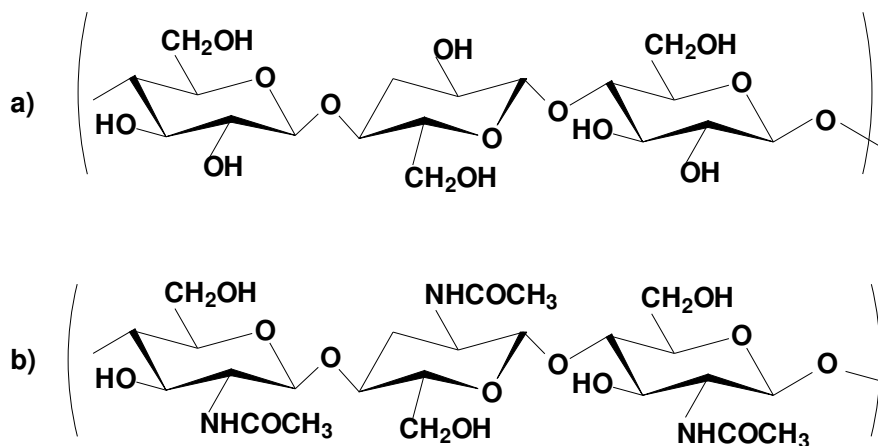


Figura 1.2: Representação das estruturas da celulose (a) e da quitina (b).

O polissacarídeo quitina ocorre naturalmente em exoesqueletos de muitos invertebrados, como crustáceos, insetos e aracnídeos [14,15]. O filo dos artrópodes, ao qual pertencem esses invertebrados, é amplamente disperso pelo planeta e a quitina provê a base química para os esqueletos externos dos diferentes animais incluídos nessa classificação [11]. A presença da quitina tem sido também reportada em algas marinhas e esponjas (poríferas), entre muitos outros organismos que integram a imensa diversidade de fontes naturais do biopolímero, a qual pode atingir perto de um milhão de espécies [3,11,14,15].

Nos diferentes organismos, e dependendo da função que desempenha, a quitina pode ocorrer em três arranjos estruturais distintos, que são as variedades polimórficas *alfa*, *beta* e *gama* [7,12,16]. O polímero isolado de carapaças de caranguejos e camarões tem sido o tipo mais estudado por ser a forma mais abundante e mais acessível. Possui estrutura do tipo *alfa*, na qual as cadeias adotam um arranjo antiparalelo que favorece a formação de um complexo sistema de ligações de hidrogênio, envolvendo cadeias poliméricas adjacentes. Essa variedade de quitina tem sido considerada o polimorfo mais estável, já que a conversão das formas *beta* e *gama* no tipo *alfa* parece ser irreversível. A variedade de quitina extraída de gládios de lulas possui estrutura do tipo *beta*, com cadeias dispostas em arranjo paralelo, no qual o estabelecimento de ligações de hidrogênio é dificultado. Quanto à forma *gama*, tem sido considerada uma variação da quitina do tipo *alfa* ou, ainda, uma combinação dos arranjos *alfa* e *beta* e, embora seja de ocorrência natural muito rara, pode ser encontrada em alguns tipos de fungos [13,16-18].

Na natureza, a ocorrência da quitina pode apresentar uma associação do polissacarídeo com proteínas, glucanas, carbonato de cálcio e pigmentos como os carotenóides. O grau de associação com esses componentes varia de uma fonte para outra, e é determinante para a estrutura do biopolímero, influenciando suas características e propriedades e definindo suas possibilidades de uso, como matéria prima [9,13,15,19].

Os percentuais da quitina atingem valores próximos a 20 % de material isolado, no conjunto de todas as fontes naturais de extração, dentre as quais a mais representativa

é constituída por cascas de crustáceos, como caranguejo, camarão e lagosta, abundantemente disponíveis, principalmente como rejeitos de processamentos de alimentos. Esses rejeitos representam um importante problema ambiental e são, provavelmente, a principal fonte de poluição nas regiões costeiras. A quitina é, portanto, um polissacarídeo de fonte renovável, com status de material reciclável, cujo aproveitamento atende às atuais demandas por sustentabilidade [12,15,17,20].

A obtenção da quitina a partir de exoesqueletos de crustáceos é feita através de algumas etapas básicas que são a desmineralização, a desproteinação e a despigmentação. Basicamente, o material bruto é submetido a um tratamento com ácido clorídrico e hidróxido de sódio diluídos, para remoção do carbonato de cálcio e das proteínas, respectivamente [7,12]. Em alguns procedimentos, contudo, a etapa de desmineralização é precedida pela desproteinação. Alguns trabalhos propõem um tratamento de extração dos pigmentos com etanol ou acetona, ou, ainda, com hipoclorito de sódio, enquanto outros sugerem que os pigmentos serão removidos juntamente com as proteínas, mediante o tratamento com álcali [20-22].

Quando a quitina, obtida através das etapas anteriores, é submetida a um tratamento térmico com hidróxido concentrado, o polissacarídeo quitosana é obtido, como consequência do processo de desacetilação.

O esquema apresentado na Figura 1.3 sugere uma sequência básica das possíveis etapas de obtenção da quitina ou da quitosana, a partir de resíduos de crustáceos. Contudo, as condições dos tratamentos químicos devem ser definidas conforme a origem dos resíduos, que podem variar suas propriedades químicas e físicas, dependendo da fonte. Dentre as condições observadas, requerem especial atenção as concentrações das soluções e as temperaturas em que cada etapa é efetuada [12,22].

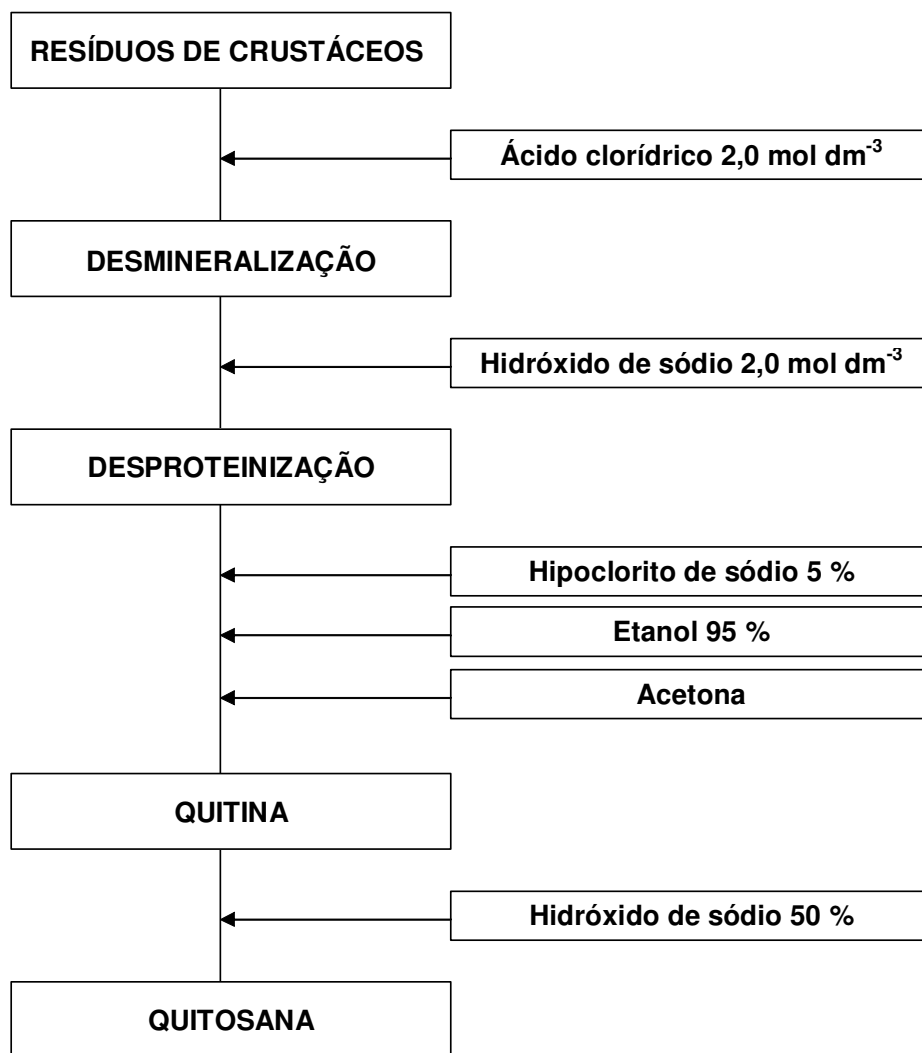


Figura 1.3: Diagrama da obtenção de quitina e quitosana.

1.4. Quitosana

1.4.1. Estrutura e grau de desacetilação

A quitosana, também denominada poli-D-glucosamina, embora possa ocorrer naturalmente nas paredes celulares de alguns poucos tipos de fungos, tem a sua obtenção associada principalmente ao heteropolissacarídeo quitina, a partir do qual é produzida por extensiva desacetilação alcalina [23,24].

As estruturas da quitina e da quitosana são formadas por duas unidades monoméricas distintas, 2-acetamido-2-desoxi-D-glicopirranose e 2-amino-2-desoxi-D-glicopirranose, que correspondem às unidades acetilada e desacetilada, respectivamente. Na formação das cadeias poliméricas os dois tipos de monômeros, unidos através de ligações glicosídicas β -(1 \rightarrow 4), são distribuídos aleatoriamente sobre a estrutura [24-28]. Devido à presença desses diferentes tipos de meros na sua constituição, ambos os polissacarídeos são incluídos na categoria dos copolímeros, sendo ainda classificados como copolímeros estatísticos, em virtude da distribuição aleatória das unidades. Como se evidencia, os biopolímeros quitina e quitosana possuem uma mesma estrutura, constituindo assim uma família de copolímeros, dentre os quais a quitosana é aquele que apresenta maior porcentagem de unidades desacetiladas. Consequentemente, o polímero será designado como quitosana ou quitina, dependendo da proporção entre as unidades acetiladas e desacetiladas, podendo o termo quitosana ser tomado como o nome geral de uma série de quitinas parcialmente desacetiladas [29-31]. A estrutura apresentada na Figura 1.4 representa o polissacarídeo, que será quitina ou quitosana, dependendo das frações de grupos amino e grupos acetamido, representadas pelos índices n_1 e n_2 , respectivamente.

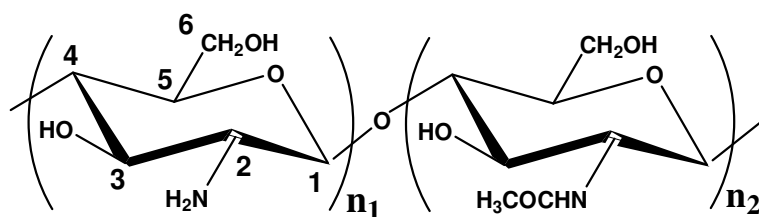


Figura 1.4: Representação esquemática dos biopolímeros quitosana ($n_1 > n_2$) e quitina ($n_2 > n_1$).

Existem diversos aspectos associados com a natureza dos polímeros que podem servir como parâmetros para a sua caracterização. A massa molar, a viscosidade de suas soluções, a cristalinidade, o comportamento térmico, por exemplo,

podem caracterizar satisfatoriamente um polímero e muitas vezes explicar outras propriedades por ele apresentadas.

Diferentes propriedades têm sido sugeridas como possibilidades de caracterização da quitosana. Por exemplo, a solubilidade é um critério simples e rápido para distinguir entre quitosana e quitina [12]. Contudo, a composição monomérica da quitosana pode ser adequadamente caracterizada pela fração de unidades desacetiladas, o que constitui o parâmetro denominado grau de desacetilação [15,30].

O grau de desacetilação (GD) é considerado um dos mais importantes parâmetros químicos, capaz de influenciar o comportamento da quitosana em muitas de suas aplicações. Esse parâmetro é definido como o número médio de unidades desacetiladas e representa o conteúdo de grupos amino livres na composição do polímero [32-36]. Não existe um consenso a respeito de um grau de desacetilação específico que defina as espécies quitina e quitosana, faltando também uma nomenclatura adequada. Contudo, de um modo geral, considera-se como quitosana o composto que apresente um grau de desacetilação maior que 50 % [12,14]. Paralelamente, a quitosana pode ser classificada também pelo grau de acetilação (GA), que é complementar ao grau de desacetilação para o valor de 100 %, tal que $GA = 100 - GD$ [14,33,34].

As pesquisas têm apontado diferentes possibilidades para a determinação do grau de desacetilação, através de técnicas instrumentais diversas. A ressonância magnética nuclear de carbono-13, a titulação potenciométrica e curvas de calorimetria exploratória diferencial são exemplos de recursos já utilizados para essa caracterização [14,20]. Entretanto, os valores determinados pelos diferentes métodos, frequentemente mostram-se incongruentes, motivo pelo qual é recorrente e intensa a busca por novos métodos e pelo aperfeiçoamento daqueles já existentes [14,33].

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é uma das técnicas tradicionalmente mais aceitas para a determinação do grau de desacetilação (GD) sendo muito difundida, devido à sua simplicidade [9,20,33,37]. A determinação baseia-se na razão entre duas absorbâncias. A primeira é a intensidade relacionada ao grupo

acetamido e a outra deve representar uma referência interna, associada a uma banda que não apresente variação com o valor de GD.

O grau de desacetilação da quitosana pode ser determinado através da Equação 1.1 [38], que estabelece uma relação entre os valores das absorbâncias em 1655 e 3450 cm^{-1} [20,33]. A absorbância em 1655 cm^{-1} é atribuída à carbonila das unidades acetiladas e deve diminuir com o aumento do grau de desacetilação, enquanto a absorbância em 3450 cm^{-1} , associada ao grupo hidroxila, é adotada como referência interna [33,35]. O valor 97,67 é referido como o maior grau de desacetilação encontrado através do método proposto, enquanto 26,486 é um fator, obtido pela razão entre as absorbâncias associadas com o grau de desacetilação máximo.

$$\text{GD} = 97,67 - [26,486(A_{1655}/A_{3450})] \quad \text{Equação 1.1}$$

1.4.2. Propriedades gerais

A quitosana tem sido reconhecida como um material de grande interesse, não apenas por ter origem no reaproveitamento de um recurso natural, mas também por ser um biomaterial funcional, de alto potencial para aplicação em diversas áreas. A relevância atribuída a esse biopolímero tem sido comprovada pelo grande volume de publicações e patentes que refletem a intensa atividade dos grupos de pesquisa [1,16].

A quitosana é biodegradável, ou seja, pode ser naturalmente decomposta por ação de enzimas. É biocompatível, já que sua metabolização no organismo humano, principalmente através da lisozima, origina produtos inofensivos, amino açúcares, que podem ser facilmente absorvidos [16,39-41].

A quitosana apresenta ainda um caráter bioativo podendo, em certos casos, estimular a regeneração de um tecido vivo, ao mesmo tempo em que se degrada no organismo. Adicionalmente, pode ser considerada não tóxica, já que a dose letal é 16 g Kg^{-1} , para administração oral e intravenosa em ratos. A quitosana é também mucoadesiva, apresenta atividade antimicrobiana e antifúngica, sendo ainda, naturalmente ativa contra alguns vírus e bactérias [42-44].

A quitosana possui uma cadeia polimérica flexível, sobre a qual se distribuem grupos funcionais com diferentes reatividades. Dois tipos de hidroxilas fazem parte da estrutura do polímero, uma hidroxila primária na posição C-6 e uma secundária, no carbono C-3. A posição C-2 é ocupada predominantemente por grupos NH_2 [45-49]. Esse arranjo particular das funções químicas sobre o anel glicopiranosídeo determina as diferentes reatividades assumidas pela quitosana, nos diversos pontos de sua estrutura, representada pela Figura 1.5. Os comportamentos químicos diferenciados dos grupos funcionais da quitosana obedecem à ordem decrescente de reatividade que se segue: $\text{NH}_2 > \text{OH}_{\text{C6}} > \text{OH}_{\text{C3}}$.

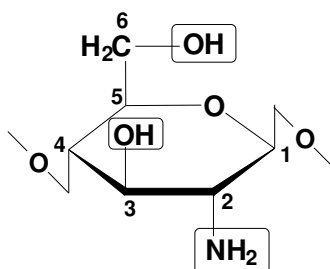


Figura 1.5: Representação da distribuição dos grupos funcionais na quitosana.

Ambos os tipos de função química, presentes na molécula da quitosana, são responsáveis pelo conjunto das características inerentes ao polissacarídeo. A presença dos grupos amina, contudo, determina uma série de propriedades singulares, do ponto de vista da reatividade química, as quais contribuem para que a quitosana seja potencialmente adequada para as abrangentes aplicações sugeridas pelas pesquisas. Assim, aspectos como a flexibilidade das cadeias, a viscosidade das soluções e o grau de organização do sólido são marcadamente influenciados pelos grupos NH_2 da estrutura macromolecular [50-52].

A quitosana, mesmo quando preparada artificialmente a partir da quitina, continua a ser considerada um polímero natural. Vale evidenciar que a quitosana, na qualidade de um polímero de origem natural, em que pesem o seu caráter singular e as suas qualidades originais, oferece aos estudiosos um alto grau de dificuldade quanto à

sua caracterização e, conseqüentemente, suas propriedades. Todas as propriedades desse biopolímero são determinadas pelas condições de síntese na natureza, dele próprio ou da quitina que lhe deu origem, sendo ainda consequência das condições de extração e dos possíveis tratamentos subsequentes. Afinal, existirão tantas quitosanas quantas forem as variáveis associadas às condições naturais sobre o planeta [53-55]. Porém, algumas propriedades gerais merecem especial atenção como segue.

1.4.2.1. Polieletrólito

Uma das mais importantes propriedades da quitosana é sua natureza policatiônica [16,44]. Enquanto a maioria dos polissacarídeos possui caráter aniônico, a quitosana apresenta o caráter básico de uma amina, comportando-se como uma base fraca, com pK_a próximo a 6,5 [56]. Quando em solução aquosa diluída de ácido, em pH próximo a 3, os grupos NH_2 da quitosana tornam-se totalmente protonados, formando um polycation [16]. Essa propriedade especial é particularmente digna de nota quando se consideram as aplicações biológicas do polissacarídeo. A quitosana policatiônica possui uma elevada densidade de carga, diretamente relacionada com o grau de desacetilação do biopolímero [44].

A quitosana, na forma de polycation, pode reagir com soluções de polissacarídeos aniônicos, como carragenina, alginato e heparina, para produzir complexos polieletrólitos [44,57-59]. O polycation pode ainda interagir com outros tipos de moléculas que podem adquirir carga negativa, como os ácidos nucleicos e as proteínas. Os estudos envolvendo a formação de complexos polieletrólitos com quitosana se intensificam, devido ao particular interesse no desenvolvimento de sistemas para liberação controlada de fármacos [57-62].

1.4.2.2. Hidrogel

Um hidrogel é uma rede polimérica tridimensional e hidrofílica, capaz de sorver grandes quantidades de água ou fluidos biológicos [53]. A rede macromolecular é insolúvel em água devido à presença de pontos de reticulação, químicos ou físicos.

Assim, de acordo com a natureza das interações em sua rede, um hidrogel pode ser classificado como hidrogel químico ou hidrogel físico [63-65].

Hidrogéis químicos são formados por ligações covalentes irreversíveis que geram uma rede polimérica híbrida, envolvendo o polímero e um outro componente, que pode ser inclusive um outro polímero. Já os hidrogéis físicos são formados por diferentes interações reversíveis, como as interações eletrostáticas que ocorrem nos complexos polieletrólitos, ou ainda por interações secundárias. A solução de quitosana em ácido acético constitui um gel físico, cujos pontos de reticulação são áreas de agregação hidrofóbicas que persistem após a protonação do grupo amino. Nesse caso, os pontos de reticulação físicos se formam por interações intermoleculares de cadeias adjacentes da própria quitosana, que se ligam em alguns pontos de sua estrutura [63].

Graças à sua biocompatibilidade, a quitosana é um dos polímeros naturais mais utilizados na preparação de hidrogéis, como base para aplicações clínicas [63-65].

1.4.2.3. Moldabilidade

Dentro do conjunto de propriedades que contribuem para o grande interesse despertado pela quitosana, um dos aspectos mais extraordinários diz respeito à sua moldabilidade, ou seja, a variedade de formas em que pode ser preparada. As quitosanas, modificadas ou não, podem ser obtidas como pós, fibras, géis, filmes, esponjas, tabletes, cápsulas e especialmente na forma de esferas.

As modificações físicas da quitosana visam a alterar algumas de suas propriedades, ou introduzir novas, de modo a otimizar seu desempenho frente a aplicações específicas. As múltiplas formas de apresentação desenvolvidas através das pesquisas favorecem cada vez mais a utilização do biopolímero em diversos setores. Dentre as muitas possibilidades de aplicação, os géis se destacam na composição de cosméticos e os filmes, como camada protetora para a preservação de frutas. As microesferas se apresentam como uma eficiente alternativa para liberação de princípios ativos por via nasal ou oral [66-68].

1.4.2.4. Solubilidade

A quitosana é insolúvel em água, em bases e em solventes orgânicos, com direta dependência do pH, já que o polissacarídeo é insolúvel em meio neutro e alcalino, tornando-se solúvel apenas em valores baixos de pH [69]. A protonação total dos grupos amino da quitosana, em pH próximo a 3,0, confere ao polissacarídeo um pronunciado caráter hidrofílico. Contudo, em valores de pH mais altos, a partir de 6,0 ou 6,5, o grau de protonação diminui drasticamente favorecendo um comportamento hidrofóbico. A quitosana pode ser dissolvida em soluções aquosas diluídas de ácidos orgânicos como os ácidos acético, propiônico, láctico e fórmico. Pode também ser solubilizada em ácidos minerais como os ácidos nítrico, perclórico e principalmente o ácido clorídrico em certos valores de pH, mas nesse caso os processos de solubilização exigem longos períodos sob agitação e aquecimento [16,70-72].

As interações de hidrogênio intra e intermoleculares interferem marcadamente sobre a mútua influência entre a quitosana e as moléculas de água e devem ser rompidas, em algum grau, para que a solubilização efetivamente aconteça. As soluções viscosas de quitosana são formadas quando a cadeia polimérica torna-se carregada positivamente, em decorrência da protonação dos grupos amino [73,74]. A carga adquirida pelos monômeros provoca repulsão eletrostática entre as fitas poliméricas da quitosana, permitindo o acesso do solvente e, conseqüentemente, a solvatação das cadeias pelas moléculas de água. A solubilidade do polissacarídeo está, portanto, fortemente associada à proporção relativa das unidades acetiladas e desacetiladas da cadeia macromolecular, sendo o grau de desacetilação um importante parâmetro a influenciar a solubilidade da quitosana [73-76].

Dependendo das aplicações a que a quitosana se destina, a solubilidade pode impor restrições de uso. Por exemplo, as condições fisiológicas de pH não favorecem a solubilização do biopolímero no organismo humano. Para aplicações clínicas são, muitas vezes, necessárias estratégias capazes de promover solubilidade em meio neutro ou alcalino, ou insolubilidade em condições ácidas, o que, de um modo geral, se alcança através de modificações químicas do biopolímero [77,78].

1.4.3. Reatividade e modificações químicas

A cadeia da quitosana admite um grande número de modificações químicas através dos diferentes grupamentos funcionais distribuídos sobre o anel glicopiranosídeo. A estrutura macromolecular pode ser manipulada, mediante a introdução de novos grupos funcionais de interesse, para conferir aos derivados, características que atendam às aplicações finais [79-82].

Através dos elétrons livres sobre os átomos de nitrogênio e oxigênio dos grupos funcionais, a quitosana pode atuar como base de Lewis em reações do tipo ácido/base ou como um nucleófilo em reações de substituição [50-52].

As reações químicas da quitosana são seletivamente orientadas pela reatividade dos grupos funcionais e muitos reagentes oferecem a possibilidade de interação tanto com a amina primária, como com as hidroxilas. Assim, dependendo da natureza da modificação proposta, pode ser necessária uma etapa de proteção que permita direcionar a reação para uma posição determinada, em detrimento da reatividade preferencial. O controle regioespecífico da modificação estrutural se completa com uma etapa de remoção do grupamento protetor, que libera a função química bloqueada durante o processo descrito [83].

Adicionalmente, a respeito dos grupos funcionais da quitosana, chama a atenção o fato de poderem facilitar reações entre segmentos de uma mesma cadeia ou entre cadeias poliméricas vizinhas, sendo destaque as reações de formação de base de Schiff e as reações de reticulação.

1.4.3.1. Formação de bases de Schiff

O grupo amino da quitosana pode reagir com uma carbonila aldeídica ou cetônica, num comportamento típico de amina primária, para originar uma base de Schiff, composto cuja primeira referência aconteceu em 1864, através do pesquisador Hugo Schiff, a quem o nome é devido [84,85].

As bases de Schiff, também denominadas iminas, são formadas pela condensação de uma função amina primária com uma carbonila, em condições

específicas, geralmente em presença de metanol ou etanol, para originar, pelo menos, uma ligação C=N. Essa ligação é estável em condições básicas e neutras, porém é suscetível à hidrólise, em meio ácido. Esse comportamento indica a reação de formação de base de Schiff como um mecanismo apropriado para a proteção de grupos amino, quando se tem por objetivo modificações através de uma ou ambas as hidroxilas, ou ainda quando se pretende que a função amina seja preservada para reações posteriores. Uma sequência esquemática de reações é apresentada na Figura 1.6, envolvendo a proteção do grupo amino da quitosana mediante a reação com um aldeído, com a consequente formação da ligação imina. As etapas seguintes abrangem a O-acilação na posição C-6, através da reação com anidrido de ácido e a posterior hidrólise da base de Schiff, com a restauração da amina primária [20].

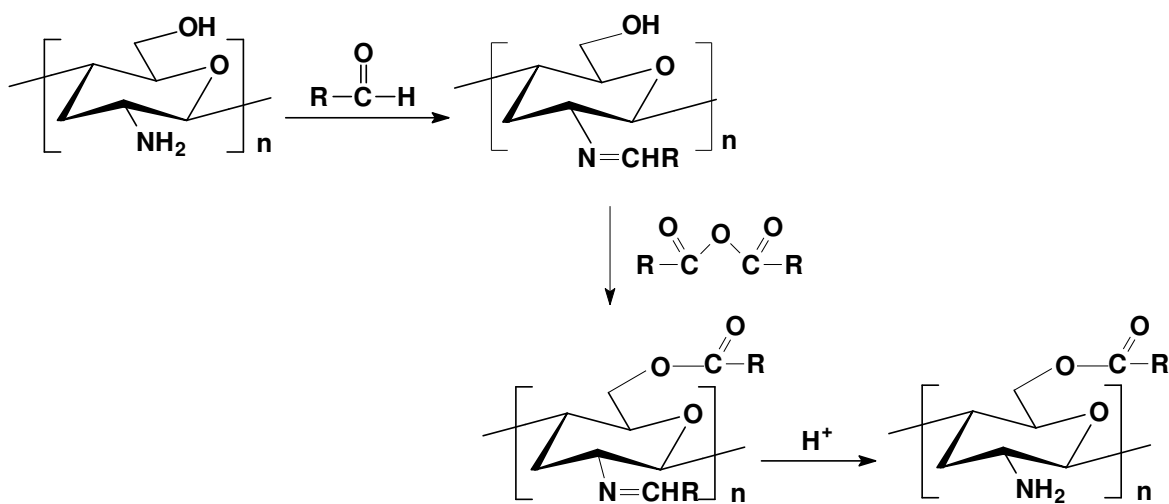


Figura 1.6. Reação de proteção do grupo amino da quitosana, via formação de base de Schiff.

Do ponto de vista biológico, a presença dos grupamentos imina, ou azometina, ($-\text{RC}=\text{N}-$) em vários compostos naturais parece ser crítica para o desempenho de algumas de suas atividades. Paralelamente, as bases de Schiff têm revelado um amplo espectro de atividade biológica, com ação antifúngica, antibacteriana e antiviral, entre

outras. Por isso uma importante parcela dos estudos envolvendo as bases de Schiff tem explorado suas propriedades antimicrobianas [85-87].

1.4.3.2. Reticulação

Muitas das aplicações industriais ou biológicas da quitosana e seus derivados impõem a necessidade de formas insolúveis em meio ácido, condição em que a quitosana normalmente é solúvel. A reticulação da quitosana é uma eficiente estratégia para superar essa desvantagem e, em virtude disso, os processos de reticulação tem sido muito estudados [41,74].

Sob condições adequadas uma rede tridimensional pode ter lugar na estrutura da quitosana, através de um processo característico de formação de ligações cruzadas ou reticulação. Na reticulação da quitosana cadeias poliméricas adjacentes são interligadas através de um reagente específico denominado agente reticulante, todavia, ligações cruzadas podem se formar, também mediante um tratamento térmico. Nesse caso particular as cadeias se unem diretamente umas às outras, sem a intermediação de um agente químico [41].

Para funcionar como reticulante, no caso específico da quitosana, um reagente deve possuir funções químicas aptas a interagir com grupamentos amino, com hidroxilas ou com ambos os tipos de grupos presentes na estrutura do polissacarídeo. Um agente reticulante pode ligar-se à quitosana através de dois pontos de sua estrutura, nesse caso é um reticulante bifuncional. Um reagente que apresenta a possibilidade de ligação por três ou mais pontos da estrutura, recebe a denominação de reticulante polifuncional. Com respeito ao tipo de função química disponível para o processo de reticulação, um reticulante pode ser homo ou heterofuncional, apresentando um ou mais tipos de grupos funcionais, respectivamente. Diferentes substâncias têm sido empregadas eficientemente na reticulação da quitosana, dentre as quais podem ser citadas o tripolifosfato de sódio [57], o ácido sulfúrico [41] e o composto natural genipina [88]. A epícloridrina e o gutaraldeído encontram-se entre os reticulantes mais usados, com extensa aplicação em reações com a quitosana [41,60,74,89].

A epícloridrina ou clorometiloxirano é um intermediário para sínteses, largamente usado em indústrias químicas. É um agente bifuncional, constituído de um anel epóxido. No curso da reação química o anel é aberto, agindo seletivamente sobre os grupos hidroxila da quitosana, num processo em que o caráter básico da matriz é preservado [60,89,90].

O glutaraldeído ou pentanodial é um reagente de largo emprego em imobilização de proteínas em suportes sólidos, devido à grande habilidade em reagir com aminas primárias disponíveis. Graças a essa propriedade, tem representado também uma opção clássica em reações de reticulação da quitosana. Por tratar-se de um dialdeído, o glutaraldeído atua como um reticulante bifuncional. A reticulação da quitosana através do glutaraldeído envolve preferencialmente o bloqueio da amina primária pela formação de uma base de Schiff, em interação do tipo intermolecular, em que ligações covalentes são formadas para estabelecer uma rede tridimensional. Contudo, quando o grupo NH_2 é quimicamente protegido, a função aldeído torna-se apta a reagir com os grupos hidroxila da estrutura polimérica. Numa etapa de reação subsequente, o agente de proteção pode ser removido, para restaurar a função amina, produzindo, assim, uma quitosana reticulada com alto teor de grupos amino livres e disponíveis para reações adicionais [89,91].

1.4.4. Interação com íons metálicos

Importantes aplicações do polissacarídeo quitosana fundamentam-se na sua alta afinidade por metais. A quitosana é uma poliamina com elevada concentração de grupos NH_2 . A ampla distribuição desses grupamentos sobre a estrutura confere ao polímero um pronunciado caráter básico, atribuindo-lhe uma grande habilidade em interagir com íons metálicos, para formar complexos estáveis, de modo particular com metais de transição [22,92-94]. Em decorrência desse comportamento peculiar, a quitosana tem estado no centro das pesquisas que buscam alternativas de biossorventes capazes de atuar com eficiência na remoção de metais e que possam ser usados em tratamentos de águas, especialmente em efluentes industriais.

A quitosana pode sorver cátions ou ânions metálicos e dois diferentes mecanismos têm sido propostos para esclarecer a natureza da interação biopolímero/metal.

A sorção de cátions metálicos se dá por quelação. O mecanismo pressupõe a coordenação da quitosana ao átomo do metal, através dos pares de elétrons disponíveis sobre os átomos de nitrogênio dos grupos amino e acetamido, embora o processo possa envolver também os grupos hidroxila [21-23,27]. A quitosana atua como uma base de Lewis, mediante os pares de elétrons livres, que são efetivamente responsáveis pela coordenação, através dos orbitais vazios do metal que atua como ácido de Lewis [15,25]. O grau de desacetilação da quitosana é, portanto, um parâmetro de grande influência sobre o seu comportamento frente aos cátions metálicos, já que representa a fração de centros básicos de Lewis disponíveis para a interação com os centros ácidos dos metais [92].

Se a quitosana, entretanto, mediante o seu caráter básico de Brønsted, é protonada, o polycation gerado desenvolve afinidade por espécies carregadas negativamente, tornando-se efetivo na atração de ânions, através de interações eletrostáticas [93-94]. Em virtude dessa característica a quitosana pode sorver ânions metálicos, em soluções ácidas, pelo mecanismo de troca-iônica. Esse processo, que também é influenciado pelo grau de desacetilação, envolve a troca do ânion pelo contraíon ligado ao grupo NH_3^+ [23,27,94].

A participação da quitosana em complexos com metais tem estado no foco das pesquisas [95,96]. Muito do interesse sobre o tema se justifica pela potencial aplicação desses materiais como agentes antimicrobianos, uma vez que determinados cátions metálicos como Ag^+ , Zn^{2+} e Cu^{2+} já apresentam isoladamente ação contra alguns tipos de microrganismos [97].

Relevante parcela dos estudos dedicados ao comportamento da quitosana em reações com metais tem focado os aspectos da sua interação com cátions divalentes [80,95,96]. Dos trabalhos desenvolvidos nessa área, a participação do cátion divalente cobre tem sido grandemente realçada [98-100]. Além de sua importância em complexos

de interesse biológico, o cobre representa preocupações de natureza ambiental, para as quais a quitosana surge como uma possibilidade de resposta eficiente e sustentável.

1.4.5. Aplicações

A convergência em torno da quitosana se traduz num elevado grau de interdisciplinaridade e interdependência, dado o extraordinário conjunto de propriedades intrínsecas que lhe garante a atenção de estudiosos dos mais variados setores de pesquisa, e se reflete no grande volume de trabalhos que buscam tanto os resultados de caráter prático, como maior conhecimento sobre a estrutura e o comportamento do biopolímero.

Presente em diversos setores industriais, com destacada participação em indústrias farmacêuticas, de cosméticos e de alimentos, a quitosana representa também uma importante influência nos setores de papel e têxteis, na agricultura e em tratamentos de água [1,43]. Adicionalmente, o extraordinário potencial do polímero para a participação em sistemas bioativos proporciona um superior estímulo aos estudiosos de áreas ligadas à biomedicina [8,44,53,60,84]. Assim, as possibilidades de aplicação da quitosana parecem ser tantas, quantos são os desafios que ela tem representado para aqueles que se propõem a estudá-la.

Entre as aplicações específicas da quitosana, um importante aspecto é a sua utilização em agentes antimicrobianos, graças à possibilidade de ligação entre os grupos catiônicos do biopolímero e os grupos aniônicos dos microrganismos patogênicos, o que impede a proliferação microbiana [69,85,86,97].

A aplicação da quitosana em sistemas para liberação controlada de fármacos é uma das potencialidades mais incontestáveis do biopolímero. A utilização desses sistemas se fundamenta em perspectivas muito promissoras, por reunirem uma série de vantagens em relação a alternativas terapêuticas tradicionais. Os sistemas de liberação controlada promovem a liberação do princípio ativo na taxa precisa, diminuem a frequência das doses, mantêm a concentração efetiva no plasma, minimizam os efeitos

colaterais, trazendo aos pacientes uma opção que associa segurança, comodidade e conforto [20,63,64,101].

A quitosana pode encontrar aplicação em condições em que um material bioativo seja requerido. Recebendo grande atenção por parte de pesquisadores em engenharia de tecidos, a quitosana tem aplicação em estruturas biodegradáveis para a regeneração de tecidos e fixação de implantes. O hidrogel de quitosana, por exemplo, pode ser usado como substituto da pele humana, em pacientes atingidos por queimaduras extensas, para induzir a regeneração e prevenir a contaminação da área afetada [34,44,53,59].

O uso da quitosana como suporte para imobilização de enzimas é uma forte tendência de aplicação, já que geralmente a enzima suportada tem maior estabilidade e pode ser reutilizada [1,47,61]. Paralelamente, a eficiência da quitosana é comprovada como suporte sólido para catalisadores e, como no caso das enzimas, as mesmas vantagens são observadas. Os catalisadores suportados, em geral, envolvem a associação do polissacarídeo com metais. Contudo, devido às funções químicas presentes na macromolécula, já se sugeriu a participação da quitosana como catalisador isolado, em reações que acontecem em presença de um catalisador de caráter básico [49,102].

Uma das mais importantes aplicações da quitosana e de seus derivados está relacionada à contaminação de sistemas aquáticos, um dos mais desconcertantes aspectos de degradação do ambiente natural [106]. As taxas de poluição são crescentes em decorrência de rejeitos domésticos e industriais. A natureza dos contaminantes abrange diversas classes de compostos químicos, o que atribui um alto grau de dificuldade ao enfrentamento da questão.

A superfície da quitosana, devido às suas características estruturais, apresenta notável capacidade de fixar diferentes classes de moléculas ou íons, sendo um potencial sorvente para diversos tipos de contaminantes. O polissacarídeo pode ser empregado com eficiência na remoção de íons de metais presentes em soluções aquosas [103-106]. Pode também ser aplicado na sorção de corantes e tintas usados

em indústrias têxteis e de papel e, ainda, na extração de algumas proteínas que ocorrem como subprodutos em processamentos de alimentos [53,75,90].

Como ficou evidenciado, vários são os aspectos relevantes sobre a enorme gama de possibilidades da quitosana. No sentido de explorar a potencialidade do biopolímero, esse trabalho enfocou algumas possíveis modificações químicas das cadeias poliméricas, destacando a particular propriedade de reticulação.

Os biopolímeros assim modificados quimicamente foram utilizados na remoção de cátions de soluções aquosas. Por outro lado, a reticulação da quitosana com metais envolveu um fato novo quanto à metodologia. E ainda mais, as esferas formadas atuam na remoção de aminas, também dispersas num meio aquoso. As interações que acontecem na interface sólido/líquido, em decorrência do processo de sorção, foram estudadas através da técnica de calorimetria e as grandezas termodinâmicas foram obtidas pela primeira vez para esses sistemas heterogêneos.

2. Objetivos

Obter a quitosana por desacetilação alcalina do biopolímero natural quitina.

Modificar a quitosana com acetilacetona, epicloridrina e também com glutaraldeído através de duas rotas distintas.

Desenvolver metodologias para a preparação de esferas de quitosana contendo os cátions cobre, níquel e cobalto, por processo direto, eliminando a necessidade de uma etapa posterior para a introdução do metal.

Estudar a capacidade de sorção dos derivados da quitosana com o cátion divalente do cobre ou com aminas em meio aquoso e determinar as grandezas termodinâmicas dos processos interativos, através da titulação calorimétrica.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes e soluções

3.1.1. Reagentes

A quitina comercial, extraída de cascas de caranguejo foi fornecida pela empresa Kito Química, Brasil. A quitosana comercial, extraída de cascas de camarões do tipo *Pandalus Borealis*, apresentou grau de desacetilação médio de 82 %, segundo o atestado da empresa fornecedora, Primex Ingredients A. S, Islândia. A água desionizada foi usada, sempre que requerida. As aminas usadas nos ensaios de sorção em esferas foram previamente destiladas. Os demais reagentes e solventes, todos de grau analítico, foram utilizados sem qualquer tratamento adicional e encontram-se listados na Tabela 3.1, com os respectivos fornecedores.

Tabela 3.1. Reagentes e fornecedores.

Reagente	fornecedor
Ácido acético glacial (H_3CCOOH)	Vetec
Nitrato de cobre (II) ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$)	Vetec
Nitrato de cobalto (II) ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$)	Vetec
Nitrato de níquel (II) ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$)	Vetec
Acetilacetona ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$)	Vetec
Epicloridrina ($\text{C}_3\text{H}_5\text{OCl}$)	Fluka
Glutaraldeído ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$)	Aldrich
Etilamina ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$)	Fluka
Propilamina ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$)	Fluka
Butilamina ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$)	Riedel
Pentilamina ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$)	Acros

3.1.2. Soluções

A água empregada no preparo de todas as soluções foi purificada através de um sistema Milli-Q Plus, com resistividade de aproximadamente 18 M Ω cm.

As soluções de ácido clorídrico, requeridas para a padronização das soluções de aminas, foram obtidas por diluição do ácido concentrado de grau analítico e padronizadas por titulação com solução padrão de hidróxido de sódio. A solução de hidróxido de sódio foi preparada a partir do sólido e padronizada com biftalato de potássio [107].

Todas as aminas utilizadas nos experimentos de sorção em esferas de quitosana e nos procedimentos de titulação calorimétrica correspondentes foram usadas em soluções aquosas. Em todos os casos preparou-se uma solução estoque, com concentração rigorosamente conhecida. A solução padronizada foi utilizada nos experimentos de titulação calorimétrica e sua concentração empregada nos cálculos concernentes à calorimetria. A partir dessa solução estoque foram preparadas as soluções de diferentes concentrações empregadas nas isotermas de tempo e de concentração. Todas estas soluções de aminas foram padronizadas mediante titulação com solução padrão de ácido clorídrico e o indicador misto verde de bromocresol e vermelho de metila, na proporção 5:1 [108].

3.2. Caracterização

As análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) foram efetuadas em aparelho Perkin-Elmer, modelo PE 2400.

Os espectros de absorção na região do infravermelho (IV) foram obtidos em espectrômetro Bomem MB, com resolução de 4 cm⁻¹, na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹, por dispersão das amostras em pastilhas de KBr, em 30 varreduras.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de carbono (¹³C RMN) no estado sólido foram obtidos pela técnica CP/MAS, em um espectrômetro AC 300/P Bruker, operando a 75,47 MHz, com tempo de relaxação de 4 s e tempo de contato de 1 ms.

Os difratogramas de raios X foram obtidos em aparelho Shimadzu XD-3A, com radiação alfa do cobre (Cu-K α), no intervalo de $2\theta = 5 - 50^\circ$.

A determinação dos teores de cobre remanescentes nos sobrenadantes, após o equilíbrio, nos ensaios de sorção com as quitosanas reticuladas, foi feita através da espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), em aparelho Perkin-Elmer, modelo 3000 DV.

As curvas termogravimétricas foram obtidas através de um aparelho DuPont, modelo 9900, com taxa de aquecimento $0,17 \text{ K s}^{-1}$, em atmosfera de argônio.

As medidas calorimétricas foram obtidas em um microcalorímetro isotérmico de condução de calor, modelo LKB 2277, pela técnica de titulação calorimétrica.

3.3. Sorção e isotermas

Durante um fenômeno de sorção, ocorrendo na interface sólido-líquido, a concentração da solução varia continuamente, à medida que o sorvato é retido pelo sorvente, até que o equilíbrio seja atingido. Os estudos em batelada se valem desse comportamento, pois é possível avaliar a capacidade de sorção de uma matriz sorvente, mediante a determinação da concentração residual do sorvato no equilíbrio, para processos que ocorram em condições bem definidas [98].

No processo de sorção de cátions cobre e de monoaminas em quitosana e seus derivados explorou-se uma seqüência de experimentos, realizados pelo método de batelada, os quais definem as isotermas de tempo e de concentração. As isotermas determinam as condições em que o processo de sorção atinge a saturação e sua interpretação se fundamenta no equilíbrio da interface sólido/líquido [99].

Para a sorção de cobre em quitosana e quitosanas quimicamente modificadas, massas em torno de 20 mg de cada uma das matrizes foram adicionadas em uma série de frascos e suspensas em $25,0 \text{ cm}^3$ de soluções de cobre (II), em concentrações crescentes, obtidas pela diluição da solução estoque $0,0996 \text{ mol dm}^{-3}$. As suspensões foram mantidas em um agitador orbital, com banho termostatizado a $298,15 \pm 0,20 \text{ K}$. O tempo de contato foi definido previamente, usando o mesmo método, porém fixando-se

a concentração do sorvato e variando o tempo de contato com o sorvente. Um patamar bem definido no gráfico de número de moles fixados (N_f) em função do tempo de contato (t) determina o tempo necessário para a saturação dos sítios ativos distribuídos sobre a matriz sorvente.

As quantidades de cobre remanescentes no sobrenadante foram determinadas, em todos os casos, pela técnica de ICP-OES e as quantidades de cátion sorvidas foram calculadas pela Equação 3.1, na qual N_f é o número de moles sorvidos, n_i e n_s são os números de moles na solução inicial e no sobrenadante, respectivamente, após o equilíbrio e m é a massa de sorvente em cada frasco [100,109,110].

$$N_f = \frac{n_i - n_s}{m} \quad \text{Equação 3.1}$$

Para as isotermas de concentração das aminas em esferas contendo cátions metálicos foram usadas massas de cerca de 50 mg da matriz sorvente em uma série de frascos com 10,0 cm³ de solução aquosa da amina em estudo. Os valores de n_s , número de moles de amina remanescentes após o equilíbrio, foram determinados através da titulação de alíquotas do sobrenadante com solução padrão de ácido clorídrico [108].

Os dados experimentais N_f , número de moles fixados e C_s , concentração do sobrenadante, obtidos em cada isoterma de concentração foram ajustados a uma equação modificada de Langmuir, Equação 3.2, para determinar a capacidade máxima de sorção, N_s [109,110].

$$\frac{C_s}{N_f} = \frac{C_s}{N_s} + \frac{1}{bN_s} \quad \text{Equação 3.2}$$

3.4. Método de sorção e titulação calorimétrica

Os efeitos térmicos resultantes da interação dos cátions cobre ou das moléculas das aminas com as quitosanas modificadas foram acompanhados por titulação calorimétrica, em microescala, através de um microcalorímetro interfaceado a um microcomputador, para coleta contínua de dados.

Na titulação calorimétrica uma massa de cerca de 10 mg da matriz sorvente foi colocada em uma cela de titulação e suspensa em 2,0 cm³ de água. A cela foi conectada à haste do calorímetro e introduzida no cilindro de medida. Após a estabilização da linha base, a solução do titulante em estudo foi introduzida através de uma microseringa acoplada a uma cânula, sendo adicionados incrementos sucessivos de 10,0 x 10⁻⁶ dm³ (10 µL) em intervalos regulares de tempo, de acordo com um método pré-estabelecido. A técnica de titulação calorimétrica consiste em acompanhar, ponto a ponto, o efeito térmico da interação, o qual se manifesta mediante as injeções sucessivas do titulante. O registro é obtido na forma de uma curva potência versus tempo e as áreas obtidas por integração dos picos, fornecem o efeito térmico em cada ponto e, conseqüentemente, do processo como um todo [111].

Numa titulação calorimétrica o efeito térmico desenvolvido é proporcional à massa de sorvente. Logo, é possível determinar a entalpia resultante de um processo ($\Delta_{res}h$), pela razão entre o efeito térmico resultante (Q_{res}) e a massa (m) de sorvente utilizada no experimento.

Os valores calculados de $\Delta_{res}h$ são ajustados ao modelo de Langmuir, através da Equação 3.3 [109,110]. A representação gráfica de $\Delta_{res}h$ em função da fração molar (X) do titulante no equilíbrio após cada adição, permite calcular a entalpia específica do processo interativo $\Delta_{int}h$, bem como a constante K , relacionada ao equilíbrio heterogêneo, através dos parâmetros da forma linearizada da curva.

$$\frac{X}{\Delta_{res}h} = \frac{X}{\Delta_{int}h} + \frac{1}{(K-1)\Delta_{int}h} \quad \text{Equação 3.3}$$

Nessa equação, X representa a fração molar do sorvato em solução, após ser atingido o equilíbrio do processo, para cada ponto da titulação. A fração molar não pode ser obtida diretamente por análise do sobrenadante, pois existem severas restrições, impostas pelo pequeno volume usado na titulação e pelas condições experimentais do calorímetro, que inviabilizam a retirada de alíquotas para análise. Adicionalmente, a própria natureza da técnica de calorimetria impõe que o sistema seja, o quanto possível, isolado, para prevenir trocas de energia não relacionadas ao processo estudado.

Para calcular a fração molar (X) em cada ponto da titulação calorimétrica é necessário conhecer o número de moles do sorvato (n_{sob}) em equilíbrio no sobrenadante. Essa quantidade pode ser determinada pela Equação 3.4, na qual m é a massa de sorvente, n_{ad} é o somatório do número de moles adicionados no ponto específico da titulação e V é o volume total, também de valor acumulativo e definido para cada ponto. Os valores de α e β são os coeficientes angular e linear da curva de Langmuir descrita pela Equação 3.2, a partir da qual a Equação 3.4 foi desenvolvida [109].

$$\alpha n_{sob}^2 + (m - \alpha n_{ad} + \beta V)n_{sob} - \beta V n_{ad} = 0 \quad \text{Equação 3.4}$$

A fração molar do sorvato no sobrenadante é dada pela Equação 3.5, onde $n_{\text{água}}$ é o número de moles de água, presentes na cela calorimétrica.

$$X = \frac{n_{sob}}{n_{sob} + n_{\text{água}}} \quad \text{Equação 3.5}$$

3.5. Sínteses

3.5.1. Síntese da quitosana

Duas quitosanas com diferentes graus de desacetilação foram obtidas mediante desacetilação alcalina da quitina, à quente [20], de acordo com a reação esquematizada na Figura 3.1.

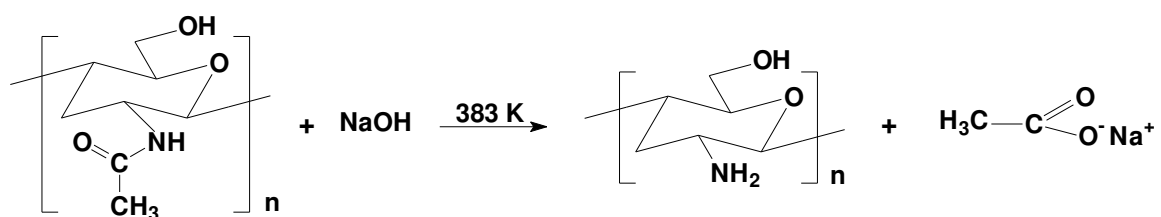


Figura 3.1: Representação esquemática da desacetilação da quitina.

Para a uniformização das partículas a quitina comercial foi triturada em um moinho de facas, sendo depois peneirada com a finalidade de obter partículas com granulometria na faixa de 80 – 200 mesh.

Cerca de 3,0 g da quitina foram adicionados a um recipiente de Teflon contendo 600 cm³ de hidróxido de sódio 12,5 mol dm⁻³. O sistema reacional foi mantido por 2 h, sob agitação à temperatura de 383 ± 1 K. Após a interrupção do aquecimento e da agitação, aguardou-se que a temperatura atingisse 323 ± 1 K, quando então o sólido foi lavado extensivamente com água desionizada para remoção do hidróxido de sódio. Depois de filtrado o material obtido foi seco sob vácuo, em temperatura ambiente [112]. Através do mesmo procedimento foram obtidas duas quitosanas, agora denominadas Qts1 e Qts2. As quitosanas foram caracterizadas e comparadas com a quitosana comercial, aqui designada por Qts3, que foi utilizada na preparação dos derivados.

3.5.2. Preparação Gel de quitosana

Cerca de 3 g de quitosana foram dissolvidos em 100,0 cm³ de ácido acético 0,10 mol dm⁻³ em um balão reacional. O sistema foi mantido sob agitação magnética por 24 h à temperatura ambiente, resultando em um gel límpido de coloração amarelo pálido. A solução de quitosana resultante permaneceu em repouso por 24 h, para liberação das bolhas de ar formadas pela agitação [112]. O gel de quitosana, assim preparado, foi usado como material de partida nas sínteses de esferas.

3.5.3. Modificações da quitosana

Três derivados foram obtidos por reação da quitosana com acetilacetona (Ac), epicloridrina (Ep) e glutaraldeído (Gd), cujas estruturas estão representadas na Figura 3.2.

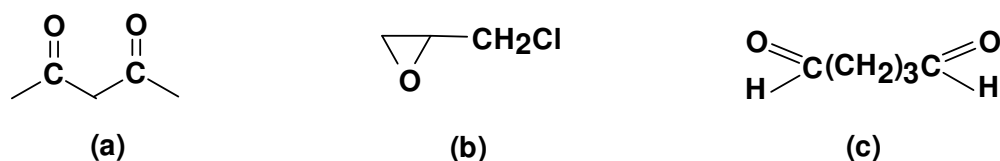


Figura 3.2: Representação esquemática das estruturas da acetilacetona (a), da epicloridrina (b) e do glutaraldeído (c).

O biopolímero quitosana foi submetido a uma reação com acetilacetona, para a formação de uma base de Schiff, explorando a reatividade do grupo amino livre da cadeia polimérica [85]. O agente reticulante epicloridrina foi usado para interconectar as cadeias do polissacarídeo, através da hidroxila do carbono C-6, num processo em que o caráter básico, devido à presença dos grupos NH₂ da estrutura da quitosana, pode ser preservado [60,71]. A modificação da quitosana com o glutaraldeído envolveu duas etapas de reação: reticulação em meio ácido e restauração da função amino, pela remoção do próton.

3.5.3.1. Reação com acetilacetona

A metodologia de preparação do derivado quitosana/acetilacetona foi adaptada de um procedimento já descrito [113]. Uma solução de quitosana foi preparada dissolvendo-se 1,3 g do polímero em 40,0 cm³ de ácido acético 0,50 mol dm⁻³. À solução formada foram adicionados 40 cm³ de metanol e 1,7 cm³ de acetilacetona. O sistema foi mantido sob agitação durante 12 h em temperatura ambiente. O gel foi vertido em solução de hidróxido de sódio 0,10 mol dm⁻³, dando origem a um aglomerado branco, de aspecto filamentosos, o qual foi lavado com água, até reação neutra. O material foi seco à temperatura ambiente, triturado em almofariz e levado a secar novamente, agora sob vácuo. Esse derivado é designado por QtsAc.

3.5.3.2. Reação com epícloridrina

A reticulação da quitosana com epícloridrina foi efetuada através de uma rota heterogênea, segundo um método adaptado [60,71,89,104]. Assim, 1,2 cm³ de epícloridrina e 300 cm³ de hidróxido de sódio 1,0 x 10⁻³ mol dm⁻³ foram aquecidos, sob agitação, até que a temperatura atingisse 318 ± 1 K. Adicionaram-se 3,0 g de quitosana (Qts) à solução, mantendo-se a agitação e a temperatura durante 3 h. O sólido resultante, agora denominado QtsEp, foi lavado com água desionizada e seco em estufa por 12 h à temperatura de 333 ± 1 K.

3.5.3.3. Reação com glutaraldeído

A quitosana é um bom receptor de prótons, devido ao caráter básico de Brønsted da função amina de sua estrutura. Se, ao reagir com o glutaraldeído, a quitosana for previamente acidificada é razoável admitir que os grupos amino estarão protonados, tornando-se indisponíveis para a etapa seguinte de reação com a carbonila aldeídica, inviabilizando, portanto, a formação da base de Schiff. Nesse processo a reação ocorrerá preferencialmente na posição C-6, na hidroxila mais reativa. Numa reação adicional, o próton poderá ser removido da forma derivada ácida, para originar uma quitosana reticulada com alto teor de grupos NH₂ livres para reações posteriores [83].

Uma amostra de quitosana (20,0 mmol), cuja massa foi calculada levando em conta o grau de desacetilação, foi adicionada, sob agitação, a um frasco contendo ácido clorídrico (24,0 mmol). Seguiu-se a adição de glutaraldeído (24,0 mmol) em 200 cm³ de acetona [114]. Depois de 16 h de reação à temperatura ambiente, o sólido foi separado por filtração, lavado com várias porções de água desionizada e seco em estufa à temperatura de 333 ± 1 K. Uma parte do produto, denominado QtsGdH, foi usada diretamente em ensaios de sorção de cobre e a outra parte foi submetida à etapa de restauração dos grupos NH₂.

3.5.3.3.1. Restauração do grupo amino

Para a remoção do próton, o sólido QtsGdH foi imerso em 100 cm³ de solução de hidróxido de sódio 0,24 mol dm⁻³ e mantido sob agitação, à temperatura ambiente, por 24 h. O sólido foi separado por filtração, lavado repetidas vezes com porções de água desionizada e seco em estufa à temperatura de 333 ± 1 K. Dessa etapa experimental resultou uma quitosana reticulada, denominada QtsGd, que novamente estaria apta a reagir através dos grupos amino distribuídos sobre a estrutura polimérica. O derivado na sua forma neutra, QtsGd, foi utilizado em ensaios de sorção de cobre em solução aquosa, para comparação dos comportamentos sortivos de ambos os derivados.

3.5.4. Esferas de quitosana contendo cátions metálicos

3.5.4.1. Esferas de quitosana reticuladas com cobre

Do ponto de vista da coordenação, é fato bem estabelecido e aceito que a quitosana tem capacidade de se ligar ao cátion cobre através do par de elétrons disponível sobre o átomo de nitrogênio do grupo amino livre. Algumas propostas buscam interpretar o arranjo assumido pelo metal ao ligar-se à quitosana. Ao coordenar-se, o cátion cobre divalente pode interconectar as cadeias da matriz

polimérica, envolvendo nesse processo tanto os grupos amino como as hidroxila, ou até mesmo os grupos acetamido remanescentes da quitina [97,98,109,112]. Tais possibilidades motivaram a presente etapa de trabalho, na qual se explora a utilização do cátion cobre como agente reticulante [115], introduzindo-se porém uma nova metodologia, na qual o próprio cátion é o agente indutor da formação de esferas de quitosana. Nessa metodologia uma etapa de reação é suprimida, o que constitui um fato novo, já que em trabalhos descritos anteriormente as esferas de quitosana são preparadas numa primeira etapa e o cátion cúprico é introduzido através de um procedimento posterior [115,116].

Alguns ensaios preliminares foram realizados, usando diferentes concentrações do cátion cobre divalente, para determinar a melhor condição para a obtenção de esferas estáveis e bem formadas.

Dessa forma, foi estabelecida a condição para que se pudesse partir do gel de quitosana, cujo preparo já foi descrito. O gel foi transferido para uma bureta, adaptada com uma ponteira plástica na extremidade e aguardou-se pela completa liberação das bolhas de ar retidas durante a transferência. A inversão de fase se fez pela reação com o cátion Cu^{2+} . Assim, a solução de quitosana foi gotejada sobre uma solução de nitrato de cobre $0,27 \text{ mol dm}^{-3}$, mantida sob agitação. O procedimento resultou em esferas bem formadas e uniformes, denominadas EQtsCu. As esferas permaneceram em contato com a solução do cátion durante 1 h, foram separadas do sobrenadante e lavadas com água desionizada. Depois de filtradas, o excesso de água foi removido das esferas, mediante contato com papel de filtro. O material foi distribuído em placas de *Petri* para secar à temperatura ambiente. Para secagem das esferas foram preparadas caixas de papelão, cobertas com papel e providas de orifícios nas dimensões verticais, para ventilação.

3.5.4.2. Esferas de quitosana contendo cobalto e níquel

Os mesmos aspectos que motivaram a preparação de EQtsCu e, ainda, o sucesso naquela preparação determinaram a pesquisa por metodologias que proporcionassem a obtenção de esferas com outros cátions metálicos, o que resultou

em dois procedimentos, adaptados do novo método introduzido para a reticulação com cobre.

3.5.4.2.1. Esferas de quitosana contendo cobalto

A preparação de esferas de quitosana contendo o cátion cobalto divalente adotou, numa primeira abordagem, a metodologia usada para a preparação de EQtsCu. O procedimento se mostrou inadequado, não conduzindo à formação de esferas após o gotejamento direto do gel de quitosana sobre a solução do cátion cobalto (II).

Como alternativa de adaptação do método desenvolvido para EQtsCu, o cátion metálico foi introduzido no gel de quitosana, para ser gotejado sobre um dos agentes comumente usados como gelificantes, ainda com o objetivo de introduzir o cobalto já na etapa de preparação das esferas. Para tanto, 100,0 cm³ de solução de 0,10 mol dm⁻³ de nitrato de cobalto foram adicionados a 100,0 cm³ de hidrogel de quitosana, resultando em um gel de baixa viscosidade. Essa mistura foi gotejada em solução de hidróxido de sódio 0,10 mol dm⁻³, mantida sob agitação. O material resultante apresentou-se heterogêneo quanto à forma e tamanho e foi considerado inadequado para os estudos de sorção.

Um novo procedimento avaliou a possibilidade do uso do tripolifosfato de sódio (TPP) para induzir a formação das esferas. Assim, o gel contendo o cátion foi gotejado em solução de tripolifosfato de sódio 8 %, sob agitação. As esferas permaneceram por 1 h em contato com a solução, foram lavadas com água desionizada e deixadas secar ao ar, em capela. Apesar de bem formadas e uniformes, as esferas formaram um aglomerado ao secar, tornando-se inviáveis para os estudos posteriores. Vale acrescentar que o sobrenadante apresentou-se colorido, denotando perda de cobalto para a solução, o que certamente implicaria em baixo teor do cátion nas esferas.

A opção encontrada para ajustar as condições experimentais, a partir dos resultados, foi aumentar a viscosidade do gel Qts/Co, antes do gotejamento, o que é possível devido às propriedades do hidrogel de quitosana [63].

Novas condições foram estabelecidas mediante o ajuste entre as quantidades do gel original de quitosana e da solução do metal. Com esse objetivo foram avaliadas diferentes proporções entre os volumes de gel e da solução do cátion, bem como diferentes concentrações da solução do metal. As novas esferas foram obtidas reunindo-se o gel de quitosana e a solução de nitrato de cobalto $0,20 \text{ mol dm}^{-3}$, na proporção 2:1. O gel obtido foi gotejado sobre solução de tripolifosfato de sódio 8 %. As esferas obtidas, denominadas EQtsCo, bem formadas e uniformes, permaneceram em contato com a solução de TPP pelo período de 1 h. Foram lavadas com água desionizada e secas da forma já descrita.

3.5.4.2.2. Esferas de quitosana contendo níquel

A pesquisa pelas condições de preparação de esferas contendo níquel constituiu-se, inicialmente, em combinar o gel de quitosana com soluções do cátion, em diferentes concentrações e proporções. Nenhuma combinação dessas variáveis originou esferas com o reticulante tripolifosfato de sódio.

O hidróxido de sódio é um dos reagentes precipitantes mais comumente presentes nas metodologias de preparação de esferas em estudos relacionados à quitosana. Esse reagente foi, portanto, avaliado como parte do conjunto de condições para a obtenção de esferas, nesse caso, contendo níquel.

Preliminarmente, foram preparadas diferentes combinações de quitosana e níquel, partindo-se do gel anteriormente descrito, e da solução de nitrato de níquel $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$. O volume de gel de quitosana e a concentração da solução de hidróxido de sódio foram fixados em $100,0 \text{ cm}^3$ e $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$, respectivamente. Apenas o volume da solução do cátion metálico foi variado durante essa abordagem, mas não houve formação de esferas. As condições experimentais estão resumidas no quadro a seguir.

Volume de gel / cm^3	100	100	100
Volume de solução de Ni^{2+} / cm^3	50	75	100
Concentração de NaOH / mol dm^{-3}	0,10	0,10	0,10
Não houve formação de esferas			

O volume de solução de Ni^{2+} foi aumentado para 125 cm^3 , utilizando-se, contudo, o artifício de diluir o gel original de quitosana, sem o que não foi possível obter consistência adequada para o gotejamento. A mistura foi gotejada em solução de hidróxido de sódio $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ e houve a formação de um aglomerado gelatinoso.

Com base nesse resultado buscou-se a possibilidade de ajuste das condições para preparação de esferas de quitosana e níquel variando as concentrações de hidróxido de sódio, de acordo com o resumo apresentado no quadro a seguir.

Concentração de NaOH (mol dm^{-3})	resultado
0,10	Esferas que se atraem fortemente; aglomerado gelatinoso.
0,50	Esferas que se atraem; forma e tamanho heterogêneos
1,0	Esferas bem formadas; aglomeradas ao secar.
1,50	Esferas bem formadas, uniformes e estáveis depois de secas.

Com base nos ensaios anteriores foi definida a metodologia para a preparação de esferas de quitosana contendo níquel. Assim, 100 cm³ do gel original foram diluídos a 150 cm³ com ácido acético 0,10 mol dm⁻³. Em um béquer foram adicionados os 150 cm³ de gel diluído e 125 cm³ da solução de nitrato de níquel 0,10 mol dm⁻³, de forma alternada e sob agitação. O gel quitosana/níquel foi transferido para uma bureta, preparada da forma descrita nos procedimentos anteriores, e permaneceu em repouso para liberação do ar retido durante a transferência.

O gel foi gotejado sobre a solução de hidróxido de sódio 1,50 mol dm⁻³. O gotejamento obedeceu ao fluxo de 1,0 cm³ min⁻¹, sem agitação, observando-se um pequeno intervalo a cada 2,0 cm³ adicionados. A ponteira foi posicionada a uma altura de 10 cm acima da superfície do líquido coagulante. As esferas sintetizadas, denominadas EQtsNi, foram lavadas com água desionizada e secas da forma já descrita.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Quitina e quitosanas

4.1.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho para quitina e quitosana estão mostrados na Figura 4.1. A banda característica, larga e intensa, presente na região de 3450 cm^{-1} , é consequência do estiramento dos grupos OH ligados às estruturas de ambos os polissacarídeos, bem como da água presente nos biopolímeros [7,12,97]. Ambos os espectros apresentam também as bandas características na região de 2900 cm^{-1} , atribuídas aos estiramentos simétrico e assimétrico das vibrações da ligação C—H [7,12]. A banda em 1655 cm^{-1} , comumente referida como amida I, é atribuída ao grupo acetamido. Está presente nos espectros dos dois biopolímeros e pode ser usada para determinação de grupos amida residuais na quitosana [12]. A banda 1558 cm^{-1} , que é denominada amida II, reflete o concurso de dois modos vibracionais, o da ligação N—H no plano e o estiramento C—H [22,33]. Essa banda está bastante evidente apenas no espectro da quitina, ao passo que a absorção em 1598 cm^{-1} , mais evidenciada no espectro da quitosana, indica a prevalência da amina livre (NH_2) [97], refletindo o processo de desacetilação [9,33,69]. A banda em torno de 1420 cm^{-1} , presente em ambos os espectros, pode estar associada a vibrações do grupo OH [12,97].

As duas bandas em 3260 e 3100 cm^{-1} são características da quitina. Estão associadas à presença do grupo acetamido e são um importante dado para a diferenciação dos biopolímeros quitina e quitosana. Ambas as bandas são atribuídas ao grupo NH da amida, envolvido na ligação de hidrogênio intermolecular com a carbonila. Essas bandas não devem estar presentes no espectro da quitosana, em consequência da desacetilação do grupamento NHCOCH_3 , transformando a amida em amina primária. Esse fato realmente acontece, como se observa no espectro b da Figura 4.1, atestando a efetiva transformação da quitina em quitosana [7,12].

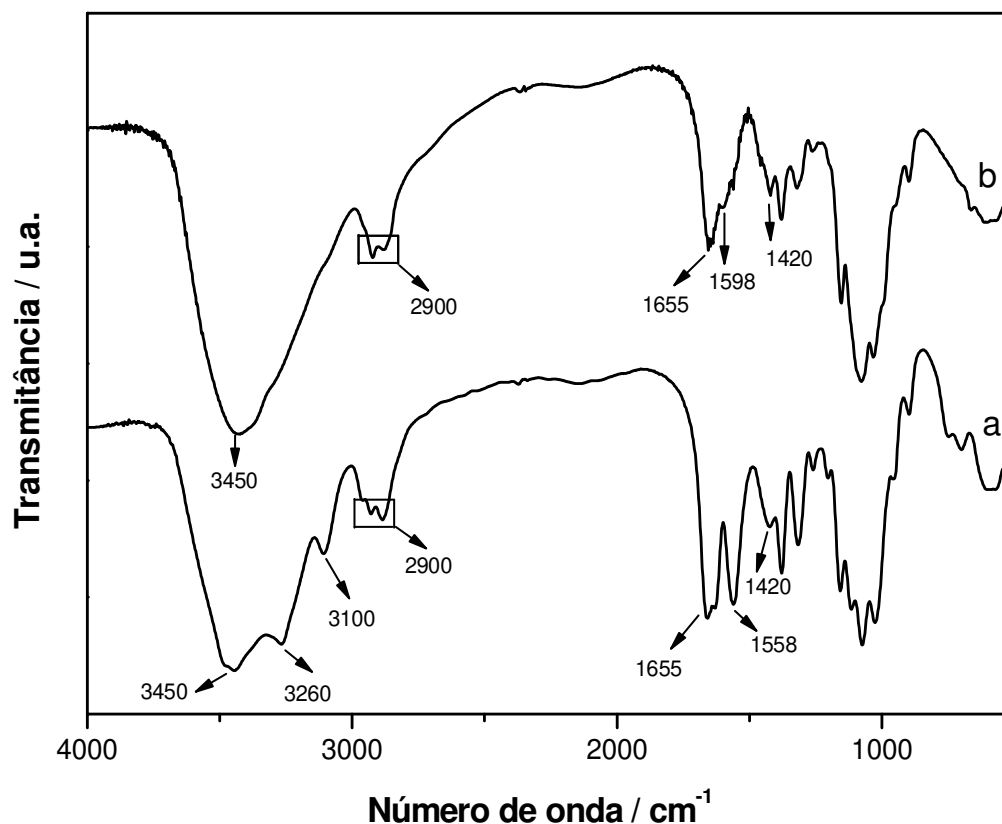


Figura 4.1: Espectros na região do infravermelho da quitina (a) e da quitosana (b).

4.1.1.1. Grau de desacetilação

O parâmetro grau de desacetilação (GD) das quitosanas Qts1 e Qts2, obtidas pela desacetilação básica da quitina, foi determinado com base nos dados da espectroscopia de absorção na região do infravermelho, através da Equação 1.1. O mesmo método foi empregado para a determinação do grau de desacetilação da quitosana comercial Qts3. Os valores encontrados foram 73 e 76 %, para Qts1 e Qts2, respectivamente. A quitosana comercial possui grau de desacetilação de 82 %, atestado pelo fornecedor e confirmado pelo cálculo referido anteriormente.

Os espectros de absorção na região do infravermelho para a quitina (espectro a) e quitosanas com diferentes graus de desacetilação (espectros b, c e d) estão mostrados na Figura 4.2.

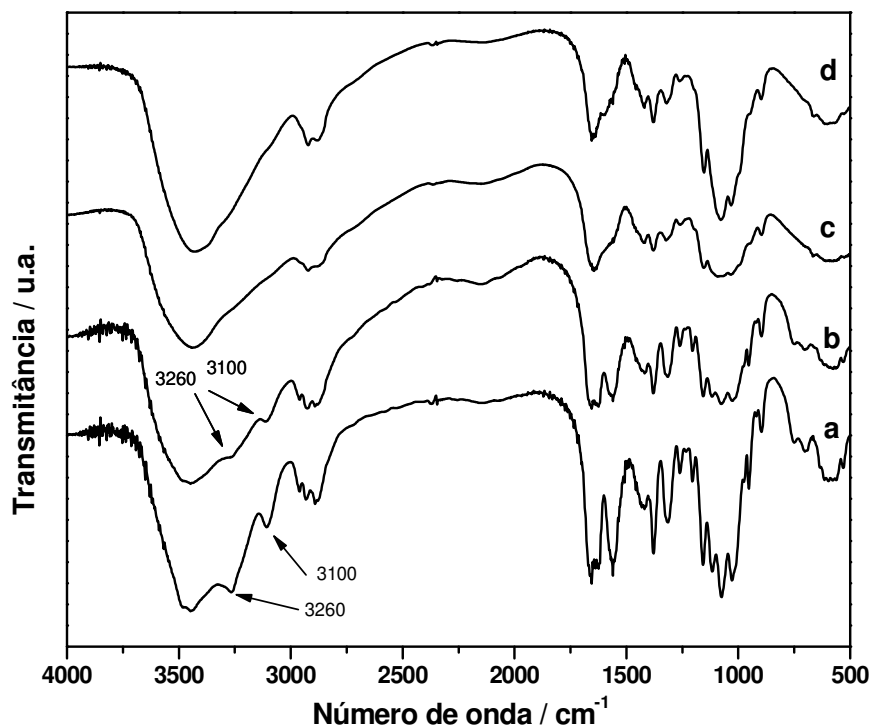


Figura 4.2. Espectros na região do infravermelho da quitina (a) e das quitosanas Qts1 (b), Qts2 (c) e Qts3 (d).

As diferenças nos graus de desacetilação não afetam os espectros da quitosana de maneira significativa, como pode ser visto através da figura. Esse fato tem sido observado em outros estudos e faz parte do conjunto de dificuldades geralmente associadas à caracterização dos polímeros naturais [29,129]. Vale ressaltar, contudo, que a quitosana menos desacetilada guarda grande semelhança com a quitina precursora, apresentando inclusive as absorções em 3260 e 3100 cm^{-1} , características da quitina, o que evidencia a presença de bandas associadas ao grupo metila.

4.1.2. Ressonância magnética nuclear de carbono-13

Através da espectroscopia de ressonância nuclear de carbono-13 no estado sólido é possível caracterizar os biopolímeros quitina e quitosana, e ainda diferenciá-los. Nessa técnica dois picos característicos devem ser considerados com especial

atenção. O primeiro, situado em torno de 175 ppm, é atribuído ao carbono da carbonila (C=O) e o segundo, em 22 ppm, é associado ao carbono da metila (CH₃) ambos os grupos presentes na fração acetilada do copolímero [117]. A eficiência do processo de desacetilação da quitina está associada a esses picos, que se tornam menos intensos na proporção em que aumenta a porcentagem de unidades desacetiladas. As intensidades desses picos, portanto, estão diretamente associadas ao grau de desacetilação da quitosana.

A quitina e a quitosana apresentam os mesmos deslocamentos químicos característicos para todos os carbonos de suas cadeias [117], o que é esperado devido à semelhança entre as duas estruturas. Os valores dos deslocamentos para os demais carbonos estão mostrados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Deslocamentos químicos (δ) dos carbonos (C) da quitina e da quitosana.

C	C-1	C-2	C-4	C-6	C-3,5
δ / ppm	105	55	85	60	75

Os espectros de ressonância magnética nuclear de carbono-13 dos biopolímeros quitina e quitosana são mostrados na Figura 4.3. Os sinais referentes aos grupos metila (CH₃) e carbonila (C=O), em 22 e 175 ppm, respectivamente, apresentam-se menos intensos para a quitosana, como deve ser esperado.

Os valores relativos das intensidades desses picos foram calculados para cada um dos biopolímeros. Para esse cálculo atribuiu-se o valor de 100 % ao pico de maior intensidade que em ambos os casos corresponde ao deslocamento químico dos carbonos C-3 e C-5. As intensidades calculadas estão relacionados na Tabela 4.2.

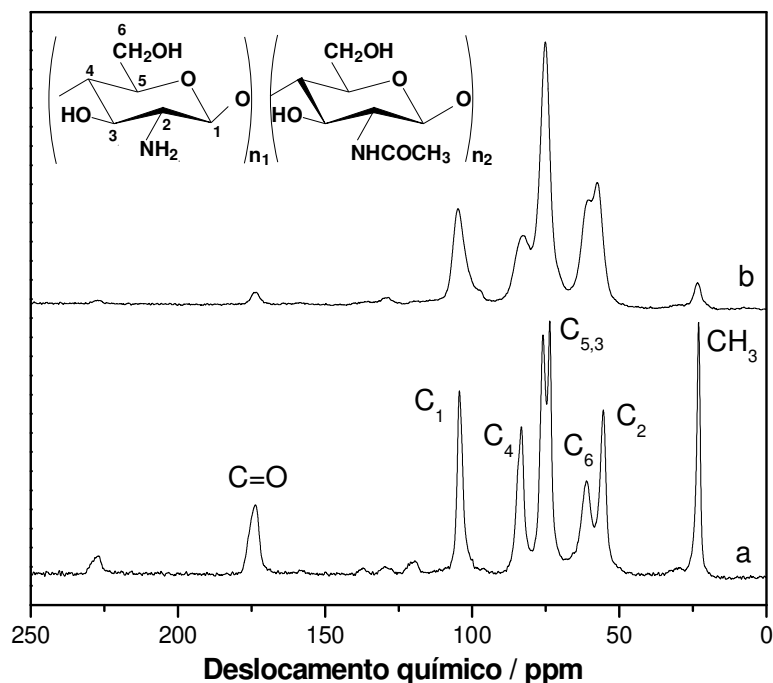


Figura 4.3: Espectros de ressonância magnética nuclear de carbono-13 dos biopolímeros quitina (a) e quitosana (b).

Tabela 4.2: Intensidades relativas dos sinais de ressonância magnética nuclear de carbono-13, associados aos carbonos dos grupos carbonila (C=O) e metila (CH₃) para os polímeros quitina (Qtn) e quitosana (Qts).

Grupo	Qtn	Qts
C=O	28,9	7,0
CH ₃	99,5	10,5

As intensidades relativas dos sinais dos grupos carbonila e metila são aproximadamente 30 e 100 %, respectivamente, na quitina, indicando a ampla distribuição desses grupamentos na estrutura polimérica. Como consequência da desacetilação, os teores desses grupos se reduzem, refletindo nas menores intensidades encontradas para a quitosana.

4.1.3. Análise elementar

A análise elementar permite avaliar a evolução do processo de desacetilação da quitina, pois é esperado que os teores de carbono e de nitrogênio das quitosanas obtidas sejam afetados pela extensão da remoção de grupos acetamido.

Os resultados de análise elementar de carbono e nitrogênio obtidos para a quitina e as quitosanas estão listados na Tabela 4.3. Com base nas porcentagens encontradas foram calculadas as quantidades de cada elemento por grama do composto (mmol g^{-1}) e a razão molar entre carbono e nitrogênio (C / N).

Tabela 4.3: Percentuais de carbono (C) e nitrogênio (N), quantidades desses elementos e as respectivas razões molares (C/N) para os biopolímeros (Biop) quitina e quitosanas.

Biop	C %	N %	C / mmol g^{-1}	N / mmol g^{-1}	C / N
Qtn	43,21	6,90	36,01	4,92	7,31
Qts1	34,55	6,53	28,79	4,66	6,17
Qts2	39,15	7,27	32,62	5,19	6,28
Qts3	40,12	7,41	33,43	5,29	6,32

Os dados apresentados mostram que os teores de carbono são menores nas quitosanas e os de nitrogênio, em geral, maiores, refletindo na maior razão C/N para a quitina precursora, o que é consistente para as diferentes estruturas desses biopolímeros. As quitosanas apresentaram teores de carbono e nitrogênio crescentes com o grau de desacetilação, mas as razões C/N se mantiveram próximas em todos os casos.

A análise elementar é uma técnica quantitativa que, em muitos casos, possibilita determinações estequiométricas. Contudo, sua aplicação ao estudo de polímeros, sobretudo aqueles de origem natural, não permite avaliações definitivas,

devido às diferenças características que apresentam, muitas delas devidas à origem do material e condições de extração, entre outros fatores. Adicionalmente, os polímeros naturais são acompanhados por diferentes associações com a água, devido à diversidade de interações intermoleculares que são possíveis em suas estruturas, como já foi observado a respeito dos biopolímeros quitina e quitosana [54,118]. Apesar disso a técnica deve ser aplicada, pois permite monitorar, ainda que de modo restrito, as modificações introduzidas nas estruturas dos materiais poliméricos.

4.1.4. Difractometria de raios X

Os difratogramas da quitina e das quitosanas com diferentes graus de desacetilação são mostrados na Figura 4.4.

A difração apresentada pela quitina exibe dois picos de maior intensidade em 2θ próximo a 20° ($19,1^\circ$) e a 10° ($9,3^\circ$). Apresenta ainda outros picos menos intensos entre os quais se evidenciam aqueles em $12,7$ e $26,2^\circ$, num perfil típico, em concordância com observações anteriores [119,120].

Após o processo de desacetilação da quitina os picos em aproximadamente 10 e 20° permanecem como característica nas quitosanas, embora o primeiro, em alguns casos, desapareça em amostras altamente desacetiladas. Esses picos estão presentes nos difratogramas das quitosanas Qts1 e Qts3, em cujos espectros o pico em 10° é largo e de baixa intensidade, ao passo que 2θ próximo a 20° representa a reflexão principal. Esses resultados estão em acordo com descrições anteriores [120] e evidenciam o grau de orientação das fitas estruturais do biopolímero que, devido às contribuições das regiões amorfas e cristalinas, é genericamente dito ter comportamento semicristalino.

Embora quitina e quitosana apresentem alguns picos em comum, os perfis de difração de raios X são suficientemente característicos para permitir o uso da técnica na diferenciação entre quitina e seus derivados desacetilados [121].

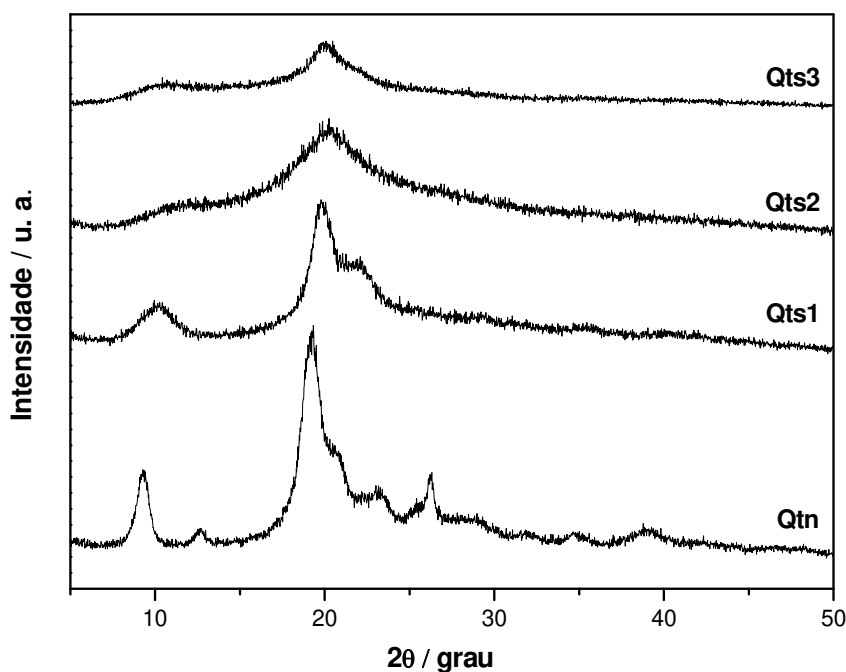


Figura 4.4: Difratogramas de raios X para a quitina (Qtn) e quitosanas (Qts1, Qts2 e Qts3) com graus de desacetilação 73, 76 e 82 %, respectivamente.

A difratometria de raios X é, por vezes, empregada na determinação do grau de desacetilação da quitosana [18] e, embora não seja o meio mais adequado para esse fim, permite estabelecer uma associação entre cristalinidade e grau de desacetilação.

Observa-se geralmente que as quitosanas possuem estruturas menos organizadas que as quitinas e que os polímeros decrescem em cristalinidade na medida em que o grau de desacetilação aumenta. Contudo, o decréscimo na cristalinidade das quitosanas está associado não apenas à diminuição dos grupos acetilados, mas também às drásticas condições do processo de desacetilação, devido ao tratamento com hidróxido de sódio e temperatura elevada. Além disso as propriedades das quitosanas refletem as condições de extração, bem como as características intrínsecas da quitina que lhes deu origem [55].

A quitina e a quitosana não apresentam um padrão de cristalinidade absoluta, porém suas cristalinidades relativas podem ser calculadas a partir dos dados de difratometria de raios X. Para o cálculo considera-se o sinal próximo a $2\theta=10^\circ$ que é devido às regiões amorfas e também o pico de difração em 2θ aproximadamente igual a 20° que é atribuído ao plano 110, associado aos domínios cristalinos do polímero [120]. Desse modo são contempladas as contribuições dos dois domínios, geralmente denominados de fase cristalina e fase amorfa. A cristalinidade relativa é, portanto, um balanço dessas contribuições, refletindo também a proporção entre as duas.

Os valores das cristalinidades relativas da quitina e das quitosanas foram calculados de acordo com a equação 4.1, na qual I_{cr} representa o índice de difração cristalina e I_{Am} , o índice de material amorfo [120,122].

$$I_{CR} = \frac{I_{cr} - I_{Am}}{I_{cr}} \times 100 \quad \text{Equação 4.1}$$

Os índices de cristalinidade relativa (I_{CR}) da quitina e das quitosanas estão listados na Tabela 4.4. Observa-se que existe uma correlação entre a cristalinidade relativa e o grau de desacetilação. O índice de cristalinidade cresce com o aumento de unidades desacetiladas, ou seja, o grau de desacetilação varia inversamente com a cristalinidade. Contudo Qts2 não obedece a esse comportamento, demonstrando ser o mais amorfo dentre os materiais, embora não tenha sido possível determinar-lhe o índice de cristalinidade relativa, devido à ausência do pico de difração de material amorfo (I_{Am}).

Os dados de cristalinidade são apresentados aqui, como uma referência a mais e não se pretende, de nenhum modo, atribuir-lhes significância definitiva na caracterização dos polímeros, pois os diferentes métodos e equações usados nos cálculos desse parâmetro geram valores muito variados, havendo muita divergência a respeito [18,33].

Tabela 4.4: Índices de cristalinidade relativa (I_{CR} %), a partir dos índices de material amorfo (I_{Am}) e difração cristalina (I_{Cr}), para os biopolímeros (Biop).

Biop	$2\theta / ^\circ$		
	I_{Am}	I_{Cr}	I_{CR} %
Qtn	9,3	19,1	51
Qts1	10,1	19,8	49
Qts2	—	20,3	—
Qts3	10,6	19,9	47

A ordem molecular dos biopolímeros quitina e quitosana foi avaliada, mediante o cálculo dos parâmetros de rede, pela aplicação da equação 4.2, que é a expressão matemática da lei de Bragg. Essa lei propõe uma interpretação para a difração de raios X a partir dos planos de um sólido, estabelecendo uma relação entre o comprimento de onda do feixe incidente, o ângulo de difração e a distância entre cada série de planos de átomos da rede.

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

Equação 4.2

Na equação o comprimento de onda do feixe (λ) corresponde à radiação alfa do cobre (154 pm) condição experimental da difração, θ é o semiângulo de difração e d é a distância entre as cadeias [120,123].

Os mesmos ângulos mencionados anteriormente foram utilizados nos cálculo das distâncias entre as cadeias para a quitina e as quitosanas. Os valores calculados são compatíveis com dados já reportados [18,103,120] e estão registrados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Distância entre cadeias (d) calculadas para os biopolímeros (Biop), através do ângulo de difração (2θ) relativo às regiões amorfa (I_{Am}) e cristalina (I_{Cr}).

Biop	$2\theta / ^\circ$		d / pm	
	I_{Am}	I_{Cr}	Am	Cr
Qtn	9,3	19,1	946	465
Qts1	10,1	19,8	875	447
Qts2	—	20,3	—	—
Qts3	10,6	19,9	837	445

4.1.5. Termogravimetria

Os métodos de análise térmica são aqueles que possibilitam obter um determinado parâmetro como função de uma variação de temperatura, ou de tempo no caso de processos isotérmicos. As informações sobre o parâmetro medido são obtidas na forma de curvas que são específicas para um dado material, permitindo avaliar seu comportamento e constituindo-se numa forma de caracterizá-lo [124].

Na termogravimetria (TG) a perda de massa que ocorre em uma substância, com a variação da temperatura, detectada através de uma termobalança, pode trazer informações sobre fenômenos físicos e químicos ou sobre a estabilidade final dos compostos. A primeira derivada da curva TG corresponde à curva termogravimétrica diferencial (DTG) que acompanha a variação da massa com respeito ao tempo (dm/dt), ou seja, a velocidade (ou taxa) de variação de massa em função da temperatura [124].

As curvas termogravimétricas apresentadas na Figura 4.5 sugerem que o processo de decomposição dos biopolímeros quitina e quitosana envolve mais de um evento, hipótese claramente confirmada pelas curvas termogravimétricas diferenciais da Figura 4.6, que exibem dois picos distintos para a quitosana e três para a quitina, mostrando concordância com dados anteriores [125-127]. O primeiro estágio de perda de massa, que compreende as temperaturas de 300 até 380 K, é atribuído à saída de

água e a etapa seguinte corresponde à degradação dos polímeros [126]. Os comportamentos de ambos os polissacarídeos são muito semelhantes em temperaturas de até aproximadamente 550 K, mas as curvas diferenciais evidenciam diferentes picos nas etapas de perda de água, sendo 325 K para a quitina e 340 K para a quitosana, embora as perdas de massa sejam semelhantes em ambos os casos.

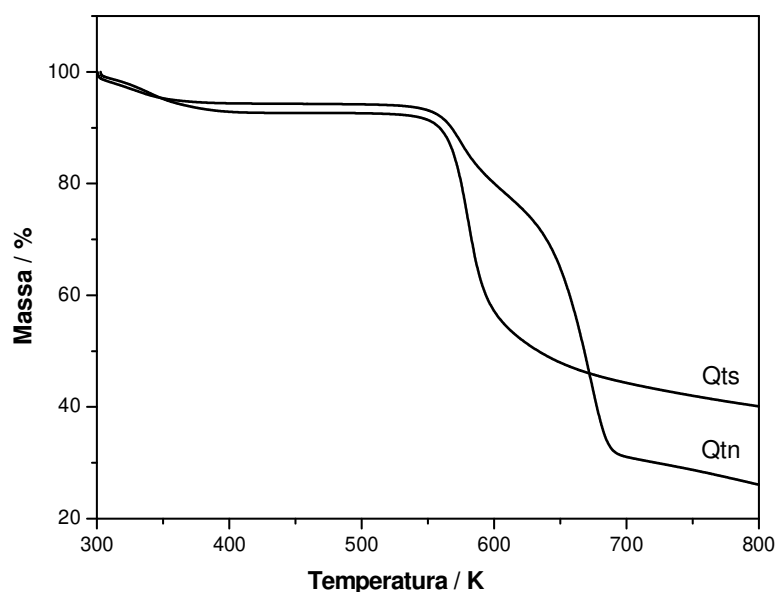


Figura 4.5: Curvas termogravimétricas para quitina (Qtn) e quitosana (Qts).

Entre 550 e 650 K a quitosana apresenta uma perda de massa acentuada em uma estreita faixa de temperatura, num único evento representado na curva diferencial pelo pico à temperatura de 580 K, ao qual se associa uma perda de massa de 56 %. Quanto à quitina, alcança a mesma variação de massa num intervalo de temperatura maior, através de dois eventos distintos. O primeiro apresenta pico de DTG à temperatura de 574 K e possui baixa intensidade; o segundo, mais intenso, à 670 K, está associado a uma perda de massa de 65 %. Os diferentes comportamentos evidenciam que a redução no teor de grupos acetamido modifica as propriedades térmicas do derivado desacetilado da quitina, o que é mais eficientemente demonstrado pelas curvas de DTG.

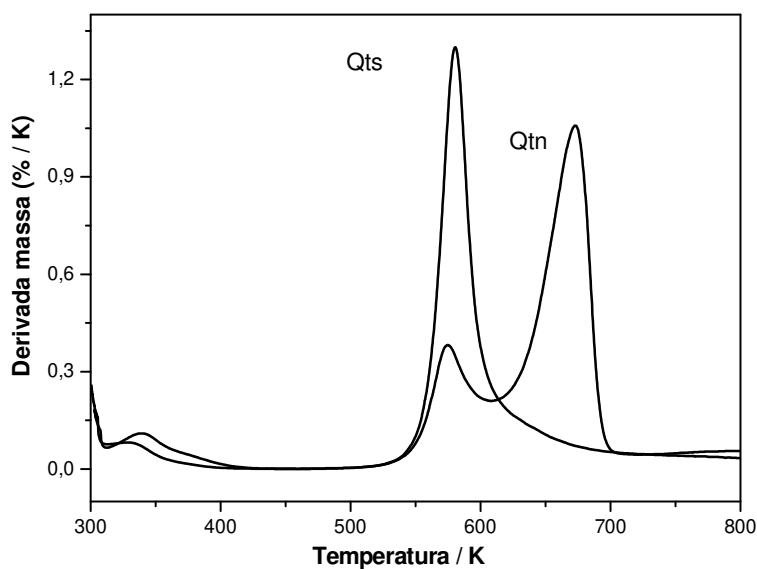


Figura 4.6: Curvas termogravimétricas diferenciais para quitina (Qtn) e quitosana (Qts).

4.2. Quitosana e derivados

4.2.1. Análise elementar

Os resultados de análise elementar de carbono e nitrogênio para quitosana e seus derivados estão listados na Tabela 4.6. Com base nas porcentagens obtidas foram calculadas as quantidades de cada elemento por grama de composto e também os valores da razão entre as quantidades de carbono e nitrogênio (C/N).

Os derivados QtsEp, QtsGdH e QtsGd apresentam considerável queda nas porcentagens de nitrogênio mas os teores de carbono permanecem semelhantes ao da matriz, o que se reflete em um aumento da razão molar C/N. Esse dado é concordante com o fato de os fragmentos introduzidos com a reticulação não conterem o elemento nitrogênio. O aumento da razão molar entre carbono e nitrogênio confirma a inclusão dos novos fragmentos na cadeia polimérica, com consequente aumento do número de átomos de carbono, já que a quitosana contém apenas um átomo de nitrogênio por unidade monomérica [128].

Tabela 4.6: Percentuais de carbono (C) e (N), respectivos números de moles e razão molar C/N dos biopolímeros (Biop) quitosana e derivados.

Biop	C %	N %	C mmol g ⁻¹	N mmol g ⁻¹	C/N
Qts	40,12	7,41	33,43	5,29	6,32
QtsEp	39,79	6,61	33,16	4,72	7,02
QtsAc	29,80	5,72	24,83	4,09	6,08
QtsGdH	39,47	6,29	32,89	4,49	7,32
QtsGd	41,12	6,48	34,27	4,63	7,40

O derivado Qtsac apresentou um comportamento diferenciado em relação aos demais polímeros. A modificação da quitosana com a acetilacetona provocou uma drástica redução nos valores avaliados. Nesse derivado, contudo, a razão molar entre carbono e nitrogênio é a que mais se aproxima do valor apresentado pela quitosana não modificada, o que, provavelmente, reflete um baixo grau de modificação da superfície da matriz.

4.2.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

As principais absorções atribuídas à matriz polimérica encontram-se também nos derivados da quitosana, de um modo geral, como mostra a Figura 4.7. Todos os compostos apresentam as bandas em 2880 e 2925 cm⁻¹, atribuídas aos estiramentos simétrico e assimétrico das vibrações da ligação C—H, exceto o polímero derivado QtsAc, em cujo espectro essas bandas praticamente desapareceram. As modificações observadas nos espectros, contudo, são pouco significativas. Esse fato é bastante compreensível, quando se leva em conta que os fragmentos introduzidos pelo processo de reticulação possuem basicamente os grupos carbonila, metila ou hidroxila. Como esses grupamentos já se encontram presentes na estrutura original do polissacarídeo, as atribuições tornam-se difíceis para os novos materiais. Assim, muitas absorções da quitosana precursora incidem sobre as mesmas regiões do espectro nas quais seriam

esperadas algumas mudanças, gerando as sobreposições que impossibilitam atribuições seguras das bandas. Por exemplo, o estiramento NH do grupo NH_3^+ , entre 3000 e 2700 cm^{-1} poderia caracterizar o derivado QtsGdH, contudo, na mesma região também recaem os estiramentos CH e, mesmo com uma discreta variação, nada se pode concluir através dos espectros.

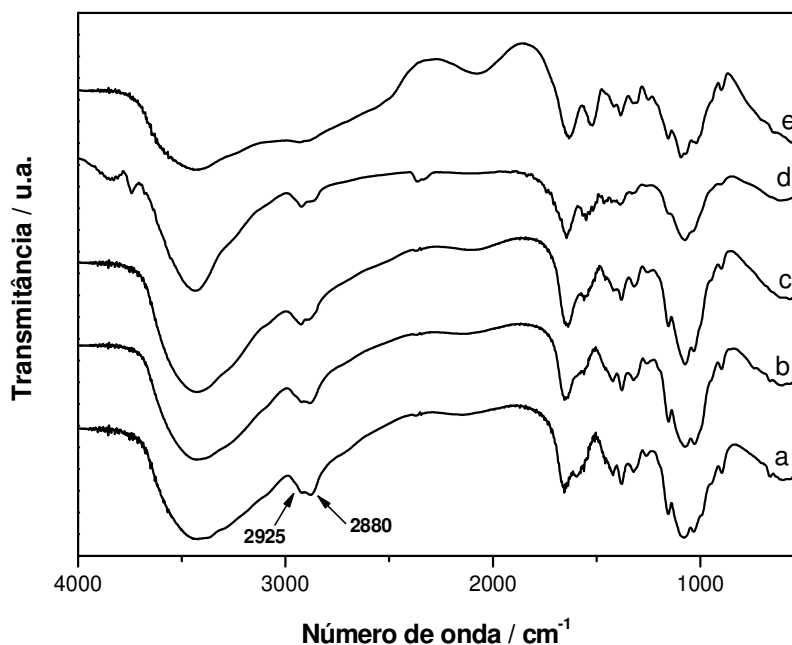


Figura 4.7: Espectros de absorção na região do infravermelho da quitosana (a) e das formas modificadas QtsEp (b), QtsGdH (c), QtsGd (d) e QtsAc (e).

Dentre os espectros mostrados, observam-se algumas mudanças para o derivado QtsAc, que podem ser registradas, embora as atribuições não sejam possíveis. Os espectros do derivado e da matriz polimérica são destacados na Figura 4.8, na faixa que compreende os números de onda entre 1800 e 600 cm^{-1} . O novo composto apresenta uma banda em 1520 cm^{-1} que, provavelmente, ocorre como um deslocamento da banda da amida II, a qual na matriz e nos demais derivados apresenta-se em torno de 1560 cm^{-1} . O espectro obtido para o derivado QtsAc também exibe uma melhor resolução para essa região. A quitosana apresenta uma banda larga em 1080 cm^{-1} que se desdobra em 1094 e 1072 cm^{-1} no derivado QtsAc, no qual a banda em 1030 cm^{-1} , atribuída ao estiramento C–O–C se desloca para 1020 cm^{-1} [129].

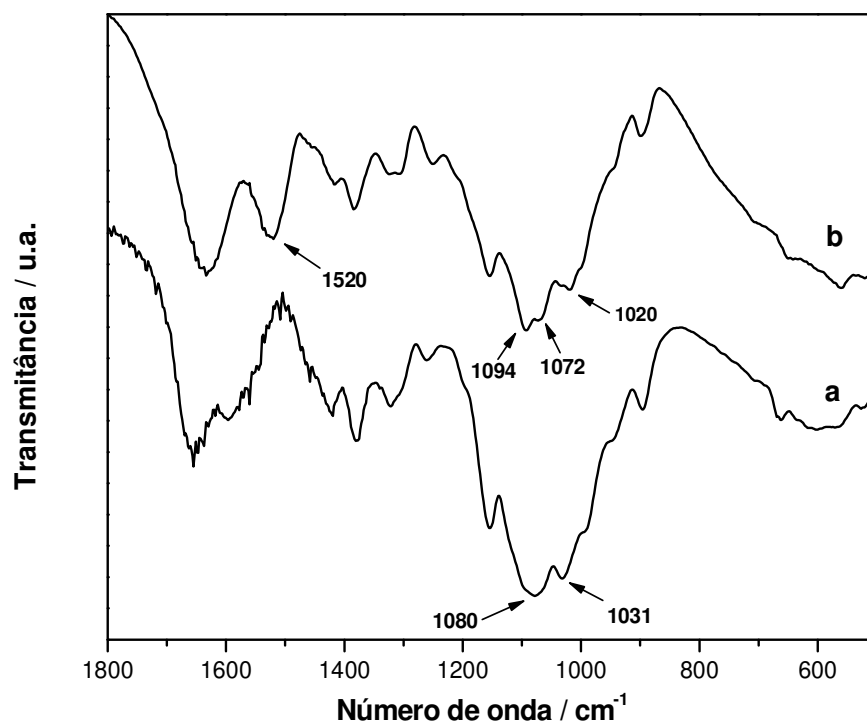


Figura 4.8: Espectros de absorção na região do infravermelho da quitosana (a) e da forma modificada QtsAc (b).

As dificuldades quanto às absorções no infravermelho têm sido referidas, frequentemente, com respeito às atribuições para a quitosana e polímeros derivados. A complexidade dos espectros pode ser explicada pela existência do particular sistema de ligações de hidrogênio, nos quais os grupos C=O, NH₂ e OH se encontram envolvidos. Adicionalmente, deve-se ressaltar que as bandas de infravermelho de polímeros naturais são tipicamente largas, característica que favorece grandemente a ocorrência de sobreposições [29,129].

4.2.3. Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13

Os espectros da quitosana e das quitosanas modificadas são mostrados na Figura 4.9. Para maior clareza os carbonos da matriz são assinalados em associação aos seus deslocamentos característicos e podem ser identificados com o auxílio do esquema da cadeia polimérica que se encontra em anexo.

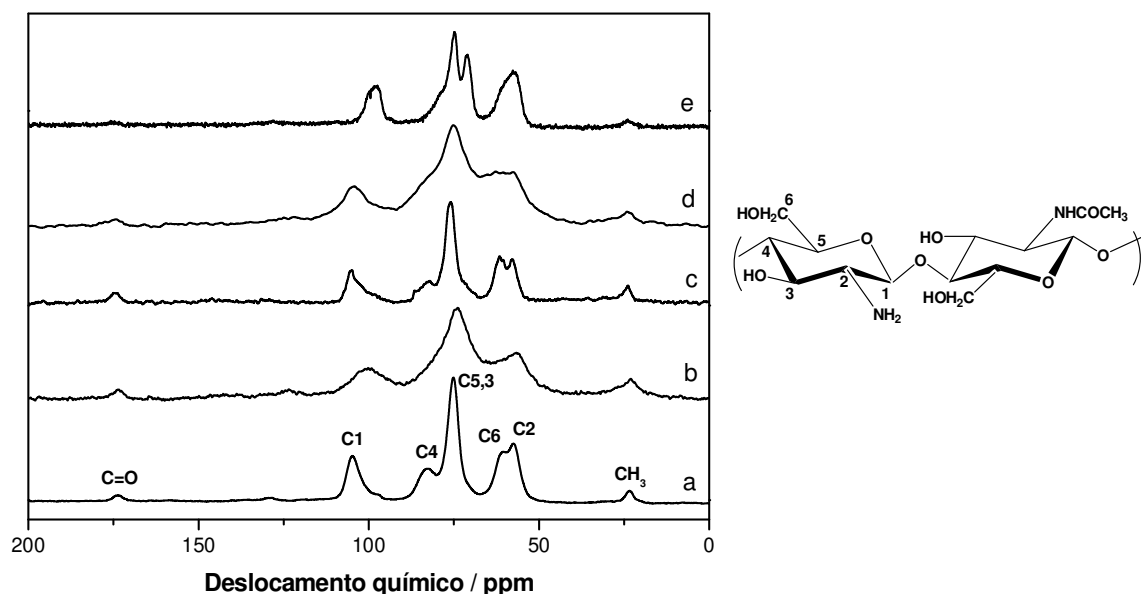


Figura 4.9: Espectros de ressonância magnética nuclear de carbono-13 da Qts (a), QtsGdH (b), QtsGd (c), QtsEp (d) e QtsAc (e).

A quitosana apresenta os deslocamentos característicos em 105, 55, 85 e 60 ppm, referentes aos carbonos C-1, C-2, C-4, C-6, respectivamente e 75 ppm referente aos carbonos 3 e 5. Os sinais em 22 e 175 ppm são associados, respectivamente, aos grupos metila e carbonila das unidades acetiladas residuais, presentes na estrutura polimérica após a desacetilação da quitina, já que esse processo, via de regra, não atinge a totalidade dos grupos acetamido.

No derivado acetilacetato os sinais dos carbonos C-1, C-4 e C-6 encontram-se deslocados para valores menores em relação à quitosana. Esses deslocamentos podem ser observados com maior clareza através da Tabela 4.7 e são evidências da formação de um novo composto. Observa-se ainda que a quitosana modificada apresenta inversão do carbono C-4 e que o carbono C-6, ao deslocar-se ocorre em sobreposição ao carbono C-2. As mudanças observadas sugerem que os carbonos do anel glicopiranosídeo foram afetados por um novo ambiente químico, como é de se esperar, após a reação química.

Tabela 4.7: Deslocamento químico (δ) dos carbonos do anel glicopiranosídeo da quitosana (Qts) e de seu derivado com acetilacetona (QtsAc).

Composto	δ / ppm					
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
Qts	104	57	75	83	75	60
QtsAc	98	57	75	71	75	57

No composto QtsGdH, os sinais de C-1 e C-3,5 apresentam-se alargados, sobrepondo o sinal de C-4. No novo derivado o pico de C-2 se sobrepõe ao sinal de C-6, como já foi observado anteriormente, em consequência da reação de reticulação em híbridos de quitosana [117]. O derivado QtsEp mostra comportamento semelhante, mas a definição entre C-6 e C-2 torna-se ainda menor. Na região entre 30 e 50 ppm ocorre uma ligeira modificação, em ambos os espectros, sugerindo novos ambientes químicos para os grupos CH_2 , como consequência das contribuições do glutaraldeído e da epiclorigrina na nova estrutura. Depois da reação com hidróxido de sódio, o próton ligado foi removido do derivado QtsGdH, para produzir a restauração dos grupos NH_2 . Após essa etapa observou-se o reaparecimento do sinal do carbono 4. Entretanto, a mudança mais significativa diz respeito aos carbonos 2 e 6, cujos sinais tornaram-se totalmente separados na estrutura QtsGd, indicando que o ambiente químico foi modificado pela introdução de novos fragmentos na cadeia polimérica da quitosana.

4.2.4. Difratometria de raios X

A quitosana apresenta uma estrutura com cadeias poliméricas orientadas, e um certo grau de organização que reflete o caráter semicristalino, atribuído ao polímero através de estudos de difração de raios X. Esse comportamento é caracterizado pelos picos de difração em torno de 10° , sendo esse um pico de baixa intensidade, e o mais intenso em torno de 20° [130], como é observado através da Figura 4.10. A disponibilidade dos grupos reativos da quitosana está estreitamente associada à cristalinidade do polímero

e é de se supor que modificações químicas introduzidas na estrutura sejam acompanhadas por mudanças nos difratogramas dos materiais derivados.

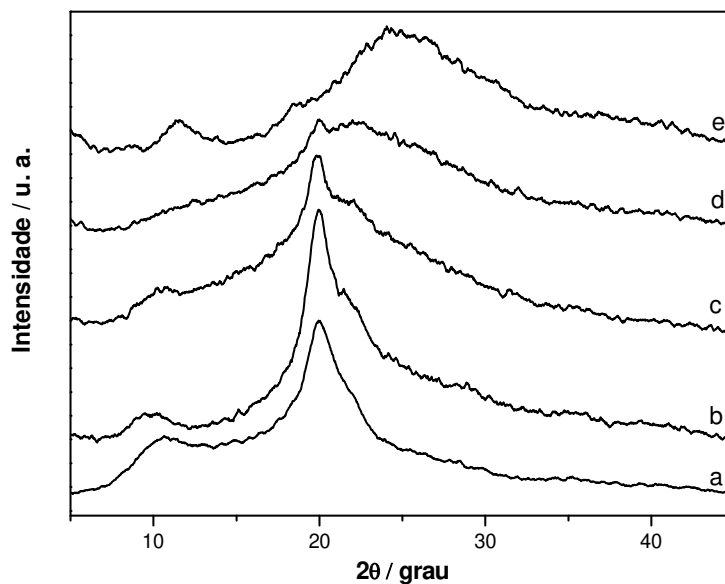


Figura 4.10: Difratogramas de raios X de quitosana (a), e das quitosanas modificadas: QtsEp (b), QtsGdH (c), QtsGd (d) e QtsAc (e).

Os difratogramas dos biopolímeros derivados, de um modo geral, sugerem que a quitosana, após modificação química, apresenta declínio na cristalinidade.

Ambas as formas modificadas com glutaraldeído apresentaram um acentuado decréscimo na cristalinidade, resultado já observado anteriormente em quitosanas reticuladas com o mesmo reagente [117]. Esse fato pode estar associado à incorporação de (poli) glutaraldeído na estrutura da quitosana, durante o processo de reticulação. Nas soluções disponíveis comercialmente o glutaraldeído não se limita à forma monomérica, podendo apresentar-se polimerizado em várias estruturas [131]. A acomodação dos diferentes segmentos entre as cadeias poliméricas acarreta uma estrutura menos ordenada que a da quitosana original, refletindo no caráter mais amorfo dos derivados.

A reação com acetilacetona também originou um derivado (QtsAc) mais amorfo que a matriz. Porém, quando a quitosana se ligou à molécula de epícloridrina, o biopolímero resultante mostrou um aumento na cristalinidade, como sugerem os picos bem formados, ilustrados pelo difratograma de QtsEp (b). A presença dos fragmentos de epícloridrina entre as cadeias poliméricas contribuiu para um aumento da organização do sólido, efeito contrário daquele causado pelos demais reagentes.

A cristalinidade do composto QtsEp foi calculada mediante a Equação 4.1 e comparada com o dado referente à quitosana não modificada. Os valores obtidos estão listados na Tabela 4.8, que reúne também os valores dos parâmetros de rede, calculados através da Equação 4.2. Para os demais derivados o cálculo não foi possível, devido à ausência de um ou ambos os picos de difração.

De acordo com os difratogramas a cristalinidade dos compostos sintetizados decresce na seguinte ordem: QtsEp > Qts > QtsGdH > QtsGd > QtsAc.

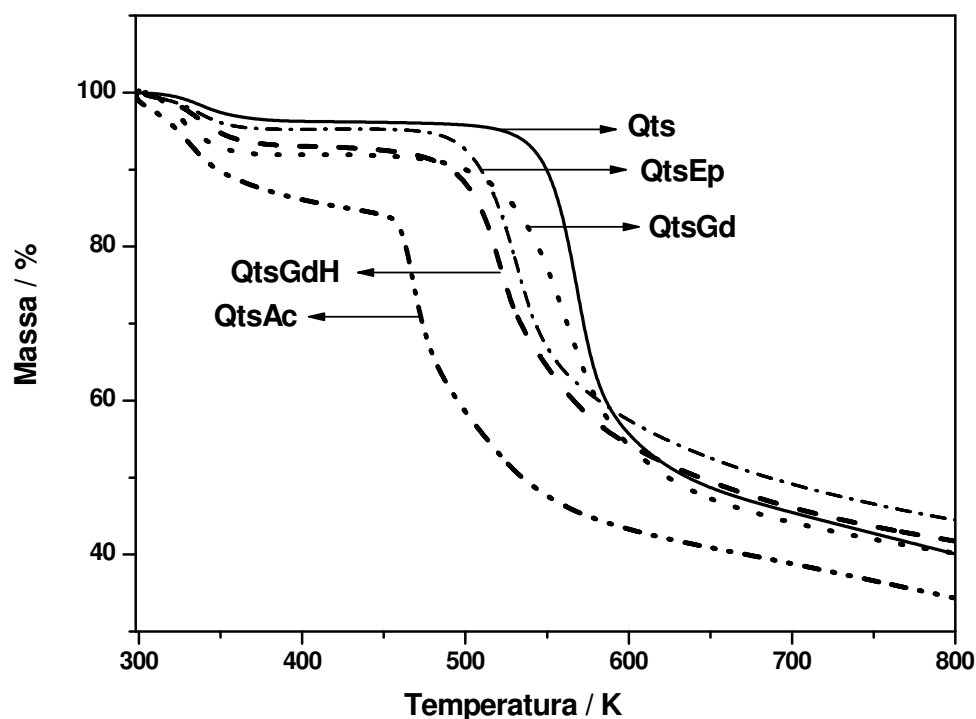
Tabela 4.8: Índices de cristalinidade relativa (I_{CR} %), material amorfo (I_{Am}), difração cristalina (I_{Cr}) e distância entre cadeias (d) para os biopolímeros (Biop).

Biop	I_{Am}	I_{Cr}	I_{CR} %	d / pm	
				Am	Cr
Qts3	10,60	19,92	47	834	446
QtsEp	9,75	20,01	51	906	443

A cristalinidade associada à quitosana está intimamente relacionada com o sistema de ligações de hidrogênio envolvido na estabilidade da cadeia linear polimérica. Durante o curso de uma reação torna-se necessário que o reagente apropriado provoque a ruptura dessas ligações, o que afeta a organização do sólido e, de um modo geral, produz um decréscimo na cristalinidade dos materiais modificados. Assim, a cristalinidade da quitosana é um parâmetro chave na acessibilidade dos sítios internos para a água bem como para os íons metálicos, desde que tais reações não ocorrem sem a quebra desse complexo sistema de ligações intermoleculares [103].

4.2.5. Termogravimetria

As curvas termogravimétricas mostradas na Figura 4.11 denotam dois estágios de perda de massa para a quitosana, bem como para os biopolímeros derivados.

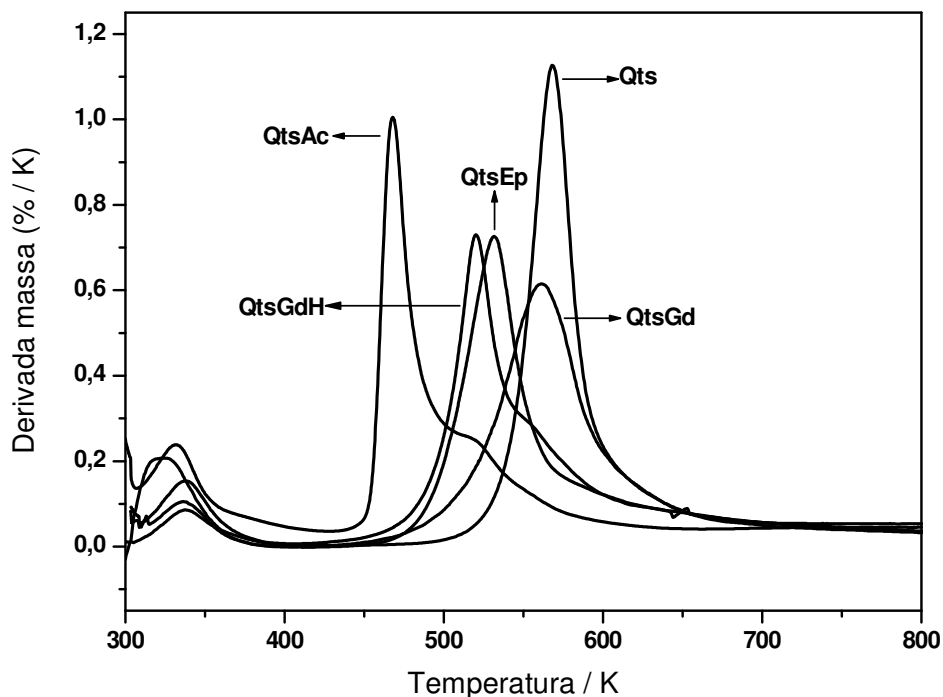


Figuras 4.11: Curvas termogravimétricas da quitosana e das quitosanas modificadas, QtsGd, QtsEp, QtsGdH e QtsAc.

A primeira perda de massa é atribuída à saída de água sorvida. Essa etapa inicia-se próximo à temperatura ambiente e atinge temperaturas em torno de 380 K para todos os compostos, embora o intervalo não seja bem definido para o derivado QtsAc. Quando comparada com os derivados a quitosana apresenta a menor perda de massa correspondente à saída de água, enquanto se observa uma redução de massa mais acentuada para o composto QtsAc.

O segundo evento observado está associado à decomposição dos polímeros, com picos de temperatura em 568 K para a matriz e em 468, 533, 520 e 562 K para os

derivados QtsAc, QtsEp, QtsGdH e QtsGd, respectivamente. Perfis análogos foram observados anteriormente para a quitosana e biopolímeros modificados com os ácidos glicólico e láctico [42]. Os valores mencionados representam a temperatura máxima de perda de massa dos biomateriais poliméricos sintetizados e foram estabelecidos através das curvas termogravimétricas diferenciais, mostradas na Figura 4.12.



Figuras 4.12: Curvas termogravimétricas diferenciais da quitosana e das quitosanas modificadas.

Um resumo do comportamento da decomposição térmica da quitosana e dos biopolímeros derivados é apresentado na Tabela 4.9, que contém as faixas de temperaturas dos eventos, as respectivas perdas de massa e os picos DTG associados. Ressalta-se que o polissacarídeo derivado QtsAc não apresenta uma faixa de estabilidade térmica, como os demais materiais, sendo difícil atribuir os limites de temperatura para cada evento da decomposição do composto.

Tabela 4.9: Dados das curvas termogravimétricas dos biopolímeros (Biop) quitosana e derivados, com intervalos de temperatura (ΔT), perda de massa (Δm) e temperatura máxima (T_{\max}) para os eventos de saída de água (H_2O) e decomposição (Dec).

Biop	Evento	ΔT / K	Δm / %	T_{\max} / K
Qts	H_2O	300 – 390	2,1	338
	Dec	500 – 800	59,9	568
QtsAc	H_2O	–	6,9	332
	Dec	454 – 800	65,4	468
QtsEp	H_2O	300 – 385	2,8	337
	Dec	464 – 800	55,4	533
QtsGdH	H_2O	300 – 384	3,6	338
	Dec	445 – 800	58,1	520
QtsGd	H_2O	300 – 379	2,8	323
	Dec	452 – 800	59,9	562

Os derivados reticulados QtsEp e QtsGdH apresentaram propriedades térmicas semelhantes entre si, enquanto a base de Schiff QtsAc, apresentou um comportamento totalmente distinto, sendo o mais instável entre todos os compostos, com um perfil diferenciado ao longo de todo o processo de degradação.

Os resultados refletem que a quitosana é mais estável que os polímeros derivados, contudo, QtsGd possui propriedades térmicas muito semelhantes às da quitosana não modificada.

4.2.6. Sorção e isothermas

A notável habilidade da quitosana em interagir com cátions metálicos [98,99] já tem sido evidenciada ao longo desse trabalho, bem como a relevância das pesquisas

envolvendo cátions divalentes. O particular interesse em estudar o cátion Cu^{+2} também tem sido destacado.

O comportamento da quitosana como sorvente de cátions metálicos, tem sido explorado para diferentes metais, contudo, o cobre é, provavelmente, o que apresenta maior afinidade com o polissacarídeo sendo, em muitos casos, adotado como um modelo para avaliar-se a capacidade de sorção do biomaterial e de materiais derivados [98,99,117]. Por isso a quitosana e quitosanas modificadas foram usadas para sorção de cobre a partir de soluções aquosas.

O processo de sorção pela quitosana ou derivados envolve a interação entre os centros básicos do sorvente, de um modo geral os grupos NH_2 , e os centros ácidos do sorvato, os cátions cobre. A saturação da matriz seria a situação limite em que todos os centros básicos disponíveis estariam ligados ao cátion.

Na interpretação dos resultados de sorção consideram-se as isotermas de tempo e de concentração obtidas pelo método de batelada.

4.2.6.1. Isotermas de tempo

As isotermas de tempo, apresentadas na Figura 4.13, foram obtidas para uma concentração fixa da solução de nitrato de cobre e massas constantes dos sorventes. O tempo variou de 30 a 300 min e os pontos da curva foram estabelecidos a cada intervalo de 30 min, de acordo com o procedimento descrito.

Esta etapa experimental tem como objetivo determinar o tempo necessário para a saturação dos sítios básicos das matrizes sorventes pela coordenação do cátion cobre. O tempo adequado para a sorção é determinado pelo patamar atingido no gráfico de número de moles fixados (N_f) em função do tempo. Todos os sistemas atingiram a saturação em tempos próximos entre si e inferiores a 4 h, sendo essa a condição adotada para uniformização de todos os experimentos.

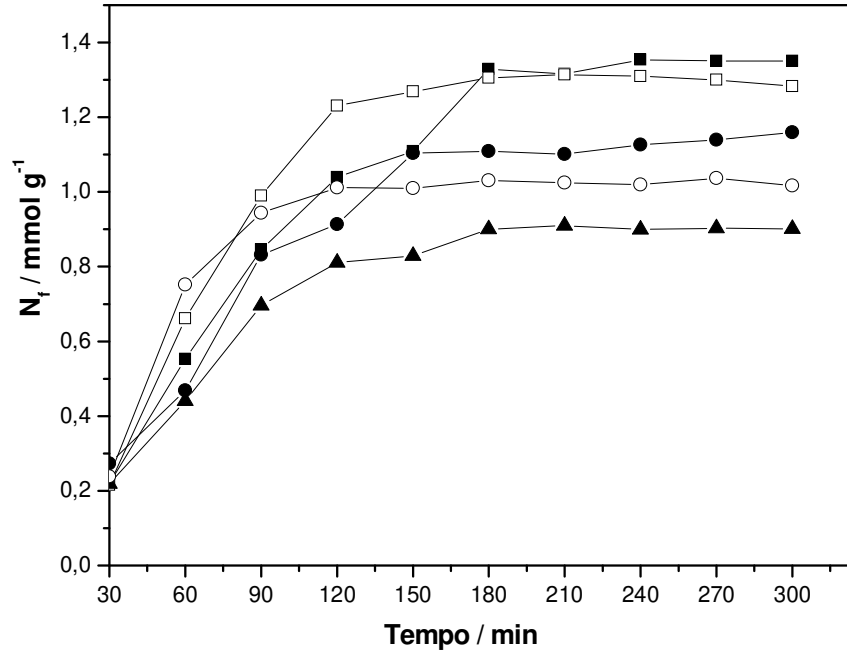


Figura 4.13: Isotermas de tempo da sorção de cobre na quitosana (■) e nos derivados: QtsGd (□), QtsGdH (●), QtsAc (○) e QtsEp (▲).

4.2.6.2. Isotermas de concentração

As isotermas de concentração informam como o número de moles fixados varia em função da concentração da solução do sorvato, num processo que ocorre a uma temperatura constante. Essas isotermas se baseiam na razão entre a quantidade sorvida e aquela que permanece em solução após o equilíbrio, ou seja, após a saturação da matriz sorvente pelo sorvato.

Os números de moles fixados (N_f) para cada ponto da isoterma de concentração foram calculados através da Equação 3.1, a partir dos resultados obtidos pelos ensaios em batelada.

O gráfico de N_f em função da concentração do sobrenadante (C_s), descreve o comportamento de sorção do composto e o N_f máximo, obtido no patamar de saturação da isoterma, define a sua capacidade de sorção.

As isotermas de sorção de cobre são mostradas na Figura 4.14 para as formas derivadas QtsAc e QtsEp. A sorção dos derivados obtidos com o glutaraldeído, nas

suas formas protonada e desprotonada é apresentada na Figura 4.15. Ambas as figuras incluem a isoterma da matriz.

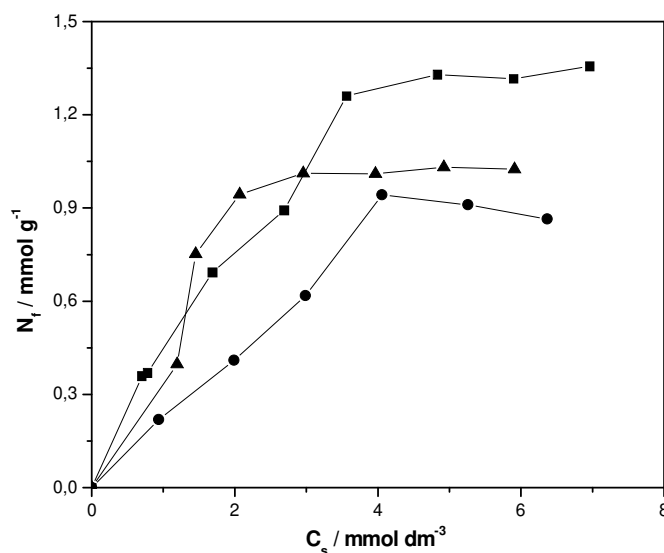


Figura 4.14: Isotermas de concentração para sorção de nitrato de cobre em Qts (■), QtsAc (▲) e QtsEp (●).

Os gráficos mostram que o derivado QtsGd apresenta uma capacidade de sorção muito próxima à da quitosana, enquanto o desempenho dos demais sorventes é inferior, em comparação com a matriz polimérica.

Quando o reticulante epícloridrina une duas cadeias lineares vizinhas, ligando-se através da hidroxila primária do carbono C6, o arranjo molecular estabelecido permite que o grupo NH_2 permaneça livre para interagir com o cátion, o que torna inesperada a baixa capacidade de sorção encontrada para a forma modificada QtsEp.

A reação da quitosana com a acetilacetona para formar a base de Schiff polimérica deve provocar uma drástica redução do conteúdo de centros básicos sobre a cadeia linear, como consequência do envolvimento dos grupos NH_2 no processo de formação das ligações imina. O acentuado decréscimo na capacidade de sorção de QtsAc, em comparação com a quitosana natural é, portanto, coerente com a

imobilização de grupos amino que, no derivado, tornaram-se indisponíveis para a ligação com o cobre.

Os comportamentos de sorção das duas formas obtidas através das reações com o glutaraldeído são determinados pelas rotas de síntese adotadas e dependem da disponibilidade de grupos amino sobre as cadeias poliméricas.

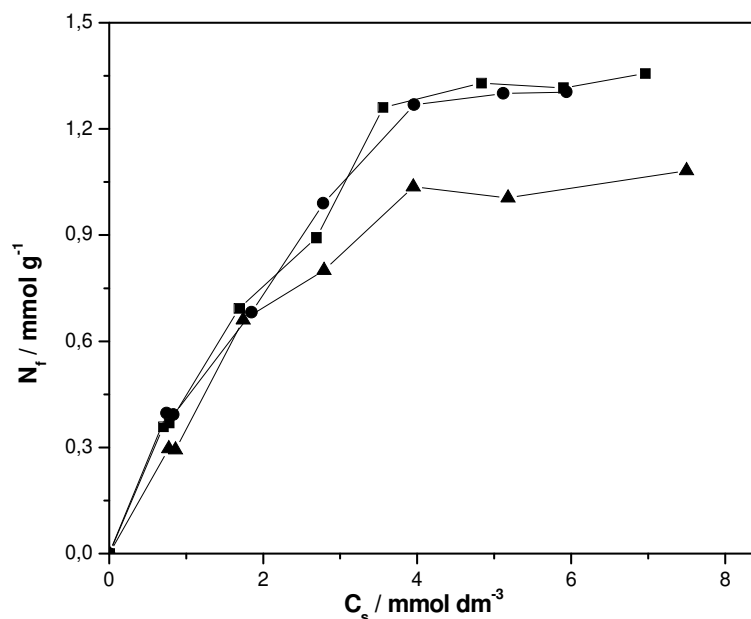


Figura 4.15: Isotermas de concentração para sorção de nitrato de cobre em Qts (■), QtsGd (●) e QtsGdH (▲).

O polímero QtsGdH apresentou menor desempenho, quando comparado com a quitosana matriz, em decorrência de os centros básicos estarem inacessíveis pela ligação com o próton. Por outro lado, a capacidade de sorção foi grandemente aumentada depois da etapa de restauração dos grupos NH_2 , a qual originou o derivado QtsGd. No processo de remoção do próton os centros básicos, antes imobilizados, foram liberados para coordenar-se eficientemente ao cátion metálico, tornando o novo derivado semelhante ao polímero natural, no tocante à capacidade de sorção. Os resultados sugerem que a reticulação da quitosana com glutaraldeído em reação ácida, e a posterior desprotonação, permite obter as vantagens de um material reticulado sem,

contudo, perder a reatividade devida à presença da função amina na estrutura da matriz polimérica.

A quitosana apresentou o valor máximo de N_f de 1,36 mmol g⁻¹. Para os derivados os valores foram de 0,86, 1,03, 1,10, 1,30 para QtsEp, QtsAc, QtsGdH e QtsGd, respectivamente. As capacidades de sorção dos polímeros obedecem, portanto, à seguinte ordem decrescente: Qts > QtsGd > QtsGdH > QtsAc > QtsEp.

Essa sequência diverge da escala de cristalinidade dos derivados, anteriormente apresentada, e reflete os diferentes tipos de acessibilidade aos centros básicos, bem como as metodologias de preparação daqueles derivados. Vale, entretanto, considerar que nos materiais modificados, à exceção de QtsAc, cujo comportamento tem sido sempre distinto, as capacidades de sorção apresentam uma sequência inversa à da cristalinidade, fortalecendo as hipóteses de que as reações se processam em regiões amorfas e que o acesso aos centros básicos está associado à ruptura de ligações de hidrogênio para permitir a introdução dos diferentes grupos entre as cadeias do biopolímero.

Os dados experimentais relacionados com a concentração de cátions cobre no sobrenadante (C_s) e o número de moles fixados (N_f) para cada ponto da isoterma são correlacionados, através de uma equação de Langmuir modificada, Equação 3.2, para determinar a constante b e a capacidade máxima de sorção (N_s), através das relações matemáticas expressas nas Equações 4.3 e 4.4.

$$\alpha = \frac{1}{N_s} \quad \text{Equação 4.3}$$

$$\beta = \frac{1}{bN_s} \quad \text{Equação 4.4}$$

O parâmetro N_s , capacidade máxima de sorção, se traduz no número de moles necessários para a formação de uma monocamada, segundo o pressuposto do modelo matemático de Langmuir, enquanto a constante b está relacionada ao equilíbrio na interface sólido/líquido. Os parâmetros α e β , são os coeficientes angular e linear da forma linearizada da isoterma.

As linearizações das isotermas de sorção, obtidas pelo gráfico de C_s/N_f em função de C_s , da quitosana e dos compostos QtsAc e QtsGd são mostradas na Figura 4.16.

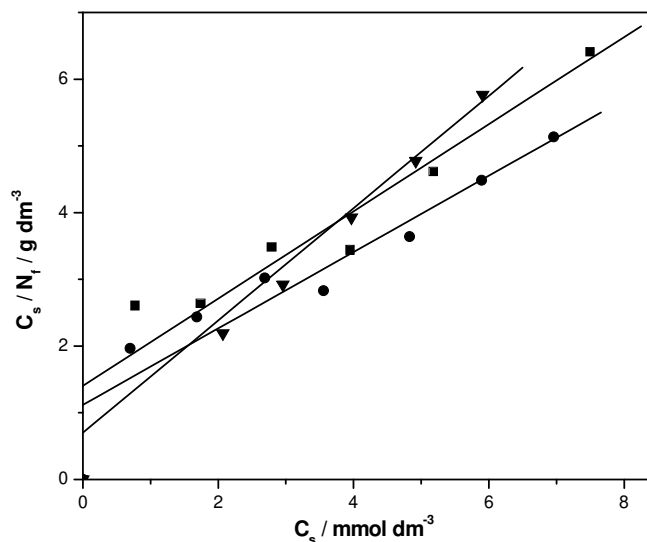


Figura 4.16: Formas linearizadas das isotermas de sorção de nitrato de cobre em Qts (●), QtsGdH (■) e QtsAc (▲).

4.2.7. Calorimetria

A calorimetria é uma técnica capaz de detectar e dimensionar as trocas de energia associadas a um processo específico, uma vez que a energia liberada ou absorvida por um sistema, durante um processo em estudo, se manifesta através de um efeito térmico [111]. O princípio termodinâmico que norteia os estudos de calorimetria fundamenta-se nos efeitos térmicos que são decorrentes de um evento químico ou físico, os quais podem ser exotérmicos ou endotérmicos dependendo se as energias trocadas durante o processo interativo são liberadas ou absorvidas no sistema em estudo.

O processo de sorção envolve a interação de espécies na interface sólido-líquido. A energética do processo abrange o balanço líquido dos efeitos interativos do sistema sorvente-sorvato e pode ser acompanhada pela técnica de calorimetria, através do método de titulação calorimétrica.

4.2.7.1. Curva potência versus tempo

Os efeitos térmicos da interação de nitrato de cobre com a quitosana e os compostos dela derivados foram obtidos através do método de titulação calorimétrica. Esse método permite registrar os efeitos térmicos associados a todos os eventos que ocorram num sistema em estudo, em tempo real, através de um calorímetro, sem que haja perturbação do processo em andamento. Os registros são obtidos por meio da curva de dQ/dt em função do tempo, designada por curva potência versus tempo. Os picos que constituem a curva representam os efeitos térmicos produzidos em cada ponto da titulação e as áreas a eles associadas fornecem o valor de cada efeito. O programa do calorímetro possibilita calcular as áreas, através da integração dos sinais registrados, mediante a relação: energia = $\int (dQ/dt)dt$, sendo o efeito térmico total determinado pelo somatório dos efeitos em cada ponto da titulação calorimétrica.

Para uma determinada interação, a potência (P), medida sob pressão constante, é associada a um efeito térmico (Q), cujo valor pode ser determinado através da Equação 4.5, que expressa a integração dos picos da curva potência versus tempo.

$$Q = \int P dt \quad \text{Equação 4.5}$$

Um exemplo do registro de efeitos térmicos através de uma curva potência versus tempo é apresentado Figura 4.17. O registro foi obtido para a sorção de nitrato de cobre aquoso pelo biopolímero QtsEp, produto da modificação química da quitosana com epicloridrina. O gráfico constitui um exemplo típico de uma curva potência versus tempo. A figura inserida ilustra a integração das áreas, destacando a região delimitada pelo círculo, que compreende os picos de 7 a 9, decorrentes das adições incrementais do titulante, cujos efeitos térmicos são decrescentes. Para ter o conhecimento do efeito interativo global, foram feitas as integrações das áreas dos picos individuais, que correspondem a todos os efeitos térmicos observados ao longo da titulação calorimétrica.

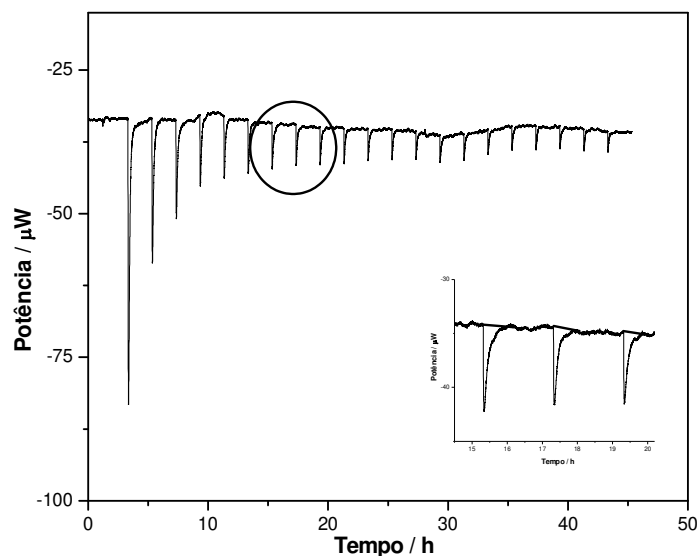


Figura 4.17: Curva potência versus tempo da titulação calorimétrica de solução de nitrato de cobre sobre uma suspensão aquosa de QtsEp, a $298,15 \pm 0,20$ K.

Um conjunto de experimentos foi realizado objetivando estabelecer-se um ciclo termoquímico completo para as séries de interações estudadas. O ciclo completo envolve uma suspensão do biopolímero em água e a solução aquosa de íons cobre. Três etapas experimentais independentes se tornam necessárias para fechar o ciclo para um mesmo sistema. O primeiro experimento consiste na determinação do efeito térmico da interação metal centro básico (Q_{tit}), mediante a adição da solução de nitrato de cobre sobre o biopolímero (Biop) sorvente. O segundo avalia o efeito da diluição (Q_{dil}) da solução titulante no próprio solvente, nesse caso, água. Finalmente, o terceiro experimento refere-se ao efeito da hidratação da matriz (Q_h). A sequência de titulações calorimétricas é resumida pelas Equações de 4.6 a 4.9.



Os efeitos descritos são registrados ponto a ponto, para cada adição do titulante. O efeito térmico provocado pela interação biopolímero-cátion, Q_{res} , em cada ponto da titulação é definido pela Equação 4.10. Como o efeito térmico de hidratação, Q_h , da matriz sorvente é nulo, o valor do efeito térmico resultante, Q_{res} , passa a ser descrito pela Equação 4.11.

$$Q_{res} = Q_{tit} - Q_{dil} - Q_h \quad \text{Equação 4.10}$$

$$Q_{res} = Q_{tit} - Q_{dil} \quad \text{Equação 4.11}$$

Na titulação calorimétrica o efeito térmico global para cada interação biopolímero/cobre corresponde ao somatório dos efeitos gerados por cada adição incremental de titulante. O balanço líquido desses efeitos é, portanto, calculado pela diferença entre os somatórios dos efeitos de cada experimento do ciclo termoquímico, o que se expressa pela Equação 4.12.

$$\sum Q_{res} = \sum Q_{tit} - \sum Q_{dil} \quad \text{Equação 4.12}$$

As curvas de titulação calorimétrica, com os efeitos térmicos de titulação e diluição, bem como o efeito resultante, obtidos na sorção de nitrato de cobre em QtsEp são mostradas na Figura 4.18.

A comparação dos diferentes efeitos térmicos ilustra a importância da sequência de etapas do ciclo termoquímico na interpretação dos resultados da titulação calorimétrica, evidenciando também a concreta relevância da escolha adequada dos experimentos a serem considerados. Como se nota, para esse sistema a curva resultante foi grandemente afetada pelo efeito térmico decorrente da diluição.

Como se observa, em estudos calorimétricos todas as interações passíveis de ocorrer num sistema devem ser previstas e incluídas como etapas do ciclo termoquímico, para que seja considerada a totalidade dos efeitos térmicos, oriundos das trocas de energia no decorrer do processo de titulação, com o objetivo de se determinar o efeito térmico resultante.

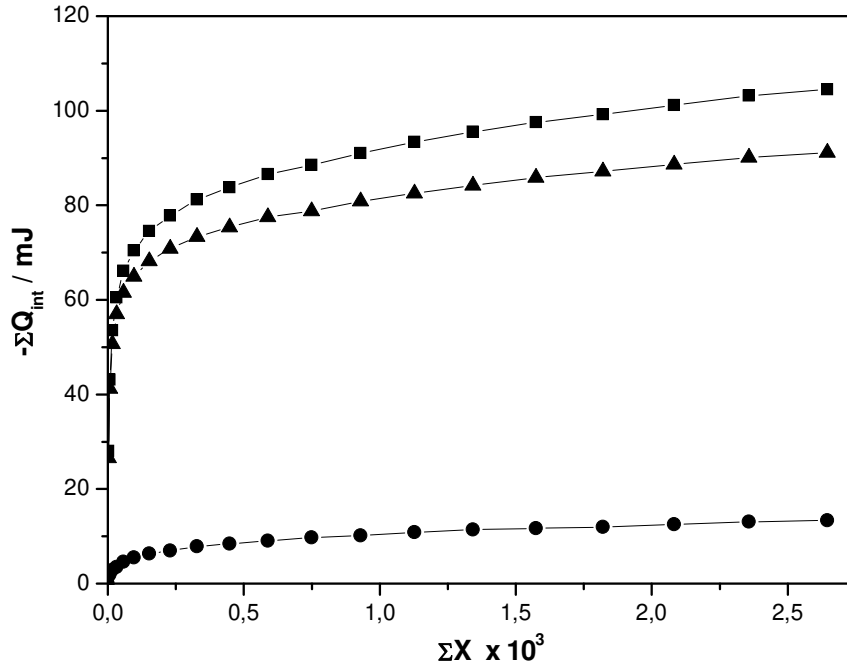


Figura 4.18: Titulação calorimétrica da interação de Cu^{2+} com QtsEp. São mostrados os efeitos de titulação ΣQ_{tit} (■), diluição ΣQ_{dil} (●) e resultante ΣQ_{res} (▲).

4.2.7.2. Entalpia resultante, entalpia integral e entalpia padrão

Os efeitos térmicos originados de um dado processo são proporcionais às massas envolvidas. Assim, a entalpia resultante ($\Delta_{\text{res}}h$) de um processo investigado por titulação calorimétrica é dada pelo coeficiente entre o efeito térmico integral resultante (Q_{res}) e a massa da matriz (m) de acordo com a Equação 4.13. Logo, do ponto de vista experimental, $\Delta_{\text{res}}h$ é obtido a partir das informações da curva potência versus tempo.

$$\Delta_{\text{res}} h = \frac{Q_{\text{res}}}{m} \quad \text{Equação 4.13}$$

Os valores calculados de $\Delta_{\text{res}}h$ foram ajustados ao modelo de Langmuir, através da Equação 3.3, juntamente com os valores de fração molar, anteriormente calculados por intermédio da equação 3.5. Através da representação gráfica de $\Delta_{\text{res}}h$ em função da fração molar (X) do titulante no equilíbrio, foram calculadas a entalpia integral do

processo interativo $\Delta_{\text{int}}h$, e a constante K , relacionada ao equilíbrio heterogêneo, mediante a linearização da curva cujos parâmetros são descritos pelas Equações 4.14 e 4.15.

$$\alpha = \frac{1}{\Delta_{\text{int}}h} \quad \text{Equação 4.14}$$

$$\beta = \frac{1}{(K - 1)\Delta_{\text{int}}h} \quad \text{Equação 4.15}$$

Um gráfico típico de entalpia resultante de interação em função da fração molar é mostrado na Figura 4.19 que ilustra o comportamento do biopolímero QtsAc ao ser titulado com solução aquosa de $\text{Cu}(\text{II})$ e apresenta também a forma linearizada da curva, cujos parâmetros foram usados na determinação dos valores de $\Delta_{\text{int}}h$.

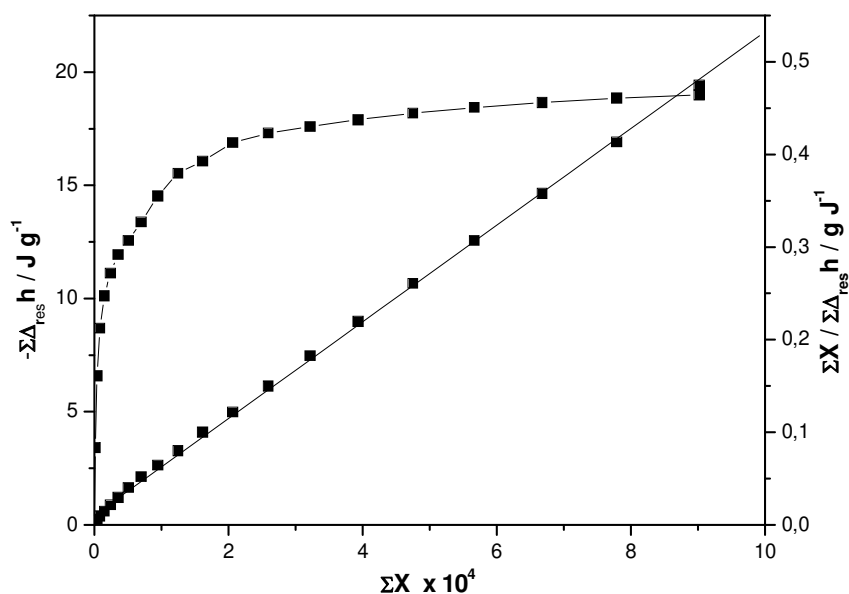


Figura 4.19: Curvas de titulação calorimétrica da interação de QtsAc com Cu^{2+} . Representação gráfica de $\Sigma\Delta_{\text{res}}h$ versus ΣX e a respectiva forma linearizada.

A entalpia padrão, ΔH , de cada processo interativo em particular, se relaciona com sua entalpia integral, $\Delta_{\text{int}}h$, através de N_s , calculado a partir dos dados da isoterma de concentração. A relação entre as grandezas é dada pela Equação 4.16.

$$\Delta H^o = \frac{\Delta_{\text{int}}h}{N_s} \quad \text{Equação 4.16}$$

As entalpias calculadas para a quitosana e os biopolímeros derivados encontram-se na Tabela 4.10. As entalpias são todas exotérmicas e decrescem na seguinte ordem: Qts > QtsAc > QtsGd > QtsGdH > QtsEp. Os valores das entalpias integrais, $\Delta_{\text{int}}h$, de todos os derivados são mais baixos que o encontrado para a quitosana. Esse resultado atesta o sucesso em todas as modificações, denotando que a presença de novos fragmentos entre as fitas do polímero original, seja na formação das ligações cruzadas ou da base de Schiff, dificulta ou impede o acesso aos grupos amino, ou demais grupos funcionais da quitosana, que possam estar envolvidos na ligação com o cobre [109].

Tabela 4.10: Valores de capacidade máxima de sorção (N_s), entalpia integral ($\Delta_{\text{int}}h$) e entalpia padrão (ΔH^o) da interação da quitosana precursora e dos biopolímeros derivados (Biop) com nitrato de cobre.

Biop	N_s / mmol g ⁻¹	- $\Delta_{\text{int}}h$ / J g ⁻¹	- ΔH^o / KJ mol ⁻¹
Qts	1,81	52,46	28,98 ± 0,05
QtsAc	1,19	19,31	16,22 ± 0,11
QtsEp	0,47	3,03	6,45 ± 0,03
QtsGdH	1,54	9,44	6,13 ± 0,05
QtsGd	1,74	11,62	6,68 ± 0,02

Os valores de energia livre de Gibbs e de entropia foram calculados mediante as Equações 4.17 e 4.18, enquanto K foi calculado anteriormente através da Equação 3.3. Os parâmetros termodinâmicos encontrados para todas as interações cobre-biopolímero estão relacionados na Tabela 4.11 e mostram que as propriedades da quitosana foram marcadamente afetadas pelas modificações químicas.

$$\Delta G^o = -RT \ln K \quad \text{Equação 4.17}$$

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o \quad \text{Equação 4.18}$$

Os valores de energia livre de Gibbs, negativos para todos os compostos, indicam que as interações com o cátion acontecem mediante um processo espontâneo, como também se observa para vários outros sistemas [98,99,109].

A quitosana apresentou um valor negativo de entropia, dado concordante com resultados também reportados anteriormente [98,116]. Esse fato pode ser interpretado como indício de que a interação quitosana/cobre produz um ordenamento de água no sistema, enquanto a complexação se processa. Contrariamente, para os polímeros modificados as entropias negativas sugerem que uma desorganização é gerada pela liberação de moléculas de água para o meio.

As mais significativas mudanças foram observadas com respeito às entalpias, o que pode ser relacionado com a natureza complexa do processo de sorção, que compreende a concomitância de diversos fenômenos.

A quitosana é caracterizada por fracas propriedades de difusão, principalmente devido à sua baixa porosidade [27,47,103].

A sorção de íons envolve alguns mecanismos principais. A difusão do sorvato através do meio líquido até a superfície externa do sorvente, bem como a difusão dos íons para dentro dos poros são fenômenos endotérmicos. Já a sorção, propriamente dita, dos íons na superfície interna do sorvato é um processo exotérmico [104].

Os resultados sugerem que os fragmentos incorporados à estrutura da quitosana tornaram a difusão dos cátions ainda menos favorável, aumentando a participação do termo endotérmico, contribuindo assim para as entalpias menos exotérmicas encontradas para os derivados.

Tabela 4.11: Dados termodinâmicos da interação do cátion cobre com os biopolímeros (Biop) quitosana e quitosanas modificadas.

Biop	$-\Delta H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\ln K$	$-\Delta G^\circ / \text{J mol}^{-1}$	$\Delta S^\circ / \text{J mol}^{-1} \text{ K}$
Qts	$28,98 \pm 0,05$	8,50	$21,1 \pm 0,1$	-26 ± 1
QtsAc	$16,13 \pm 0,03$	10,82	$26,82 \pm 0,3$	36 ± 1
QtsEp	$6,45 \pm 0,03$	10,58	$26,24 \pm 0,1$	76 ± 1
QtsGdH	$6,13 \pm 0,05$	10,28	$25,4 \pm 0,1$	64 ± 1
QtsGd	$6,68 \pm 0,02$	11,24	$27,8 \pm 0,1$	71 ± 1

4.3. Esferas de quitosana reticuladas com cátions metálicos

4.3.1. Análise elementar e teor de metais

Através da análise elementar foram determinados os teores dos elementos carbono e nitrogênio nas esferas derivadas contendo cátions metálicos. Com base nas porcentagens obtidas foram calculadas as quantidades de cada elemento por grama de composto bem como os respectivos valores da razão C/N, que expressa a proporção entre os números de moles de carbono e nitrogênio. Os valores referentes a essa análise estão listados na Tabela 4.12, juntamente com os dados da quitosana não modificada.

Tabela 4.12. Percentuais de carbono (C) e nitrogênio (N), números de moles e razões molares para os biopolímeros (Biop) quitosana e esferas derivadas.

Amostra	C/%	N/%	C/mmol g ⁻¹	N/mmol g ⁻¹	C/N
Qts	40,10	7,40	33,42	5,29	6,32
EQtsCu	27,52	8,99	22,92	6,43	3,57
EQtsNi	21,94	3,73	18,28	2,66	6,86
EQtsCo	28,76	5,20	23,97	3,71	6,45

Os derivados EQtsNi e EQtsCo apresentaram uma drástica redução nos teores dos elementos carbono e nitrogênio, contudo, a proporção entre esses elementos, expressa pela razão C/N, se manteve próxima aos valores encontrados para a quitosana. O resultado é esperado e se explica pelo fato de carbono e nitrogênio não terem sido introduzidos na cadeia do polissacarídeo pelas modificações efetuadas.

Para EQtsCu, contrariamente aos resultados anteriores, o valor da razão entre átomos de carbono e nitrogênio se distanciou grandemente daquele apresentado pela matriz precursora. Esse resultado é de difícil interpretação, já que a presença de cátions cobre interligando as fitas da cadeia polimérica, como única modificação introduzida, não deveria alterar a razão C/N do composto. Entretanto, esse resultado pode sugerir que o ânion nitrato (contra íon) tenha ficado retido nas esferas, através de algum fenômeno de superfície, acarretando o aumento do teor de nitrogênio no material modificado.

A técnica de ICP-OES foi utilizada para determinar as concentrações de cada cátion metálico nas esferas de quitosana modificada após sua solubilização. Com base nas concentrações obtidas foram calculadas as porcentagens de cada metal, bem como as suas quantidades molares por grama de composto e as razões molares entre o nitrogênio e o cátion (N/M). Os resultados encontram-se listados na Tabela 4.13.

Tabela 4.13: Percentuais de cátions metálicos (M), quantidades molares do metal e razões molares para as esferas (Esf) derivadas da quitosana.

Esf	M/%	M/mmol g ⁻¹	N/M
EQtsCu	11,59	1,82	3,52
EQtsNi	7,47	1,27	2,09
EQtsCo	2,57	0,44	8,51

Fica evidenciado, através dos valores obtidos, o baixo teor metálico nas esferas contendo o cátion cobalto, EQtsCo, acarretando a mais alta razão nitrogênio/metalo para esse composto. Esse dado experimental reflete os aspectos observados durante o processo de preparação dessas esferas, com a perda do cátion para a solução gelificante.

As razões molares (N/M) entre o nitrogênio e cada um dos cátions ligados à quitosana sugerem diferentes proporções do metal em cada tipo de esfera, tornando-se claro que, no processo de coordenação, o átomo de nitrogênio apresenta um comportamento distinto para cada cátion envolvido, tal que os sítios básicos disponíveis são ocupados de forma diferenciada em cada composto.

Em muitos casos a presença do grupo NH₂ na quitosana é essencial para estabelecer uma ligação com o metal, quando ela atua como complexante ou quelante. Por outro lado, podem ser esperadas também outras interações através dos demais grupos funcionais da estrutura.

A coordenação do cobre à quitosana, de acordo com alguns modelos de estruturas, apresentados na Figura 4.20, admite a ligação através de grupos NH₂, moléculas de água e hidroxilas como se propõe no modelo 1, ou de grupos amino e moléculas de água, como em 2, ou ainda, através de grupos amino e grupos acetamido remanescentes da quitina, como se observa através do modelo 3 [72,109,112].

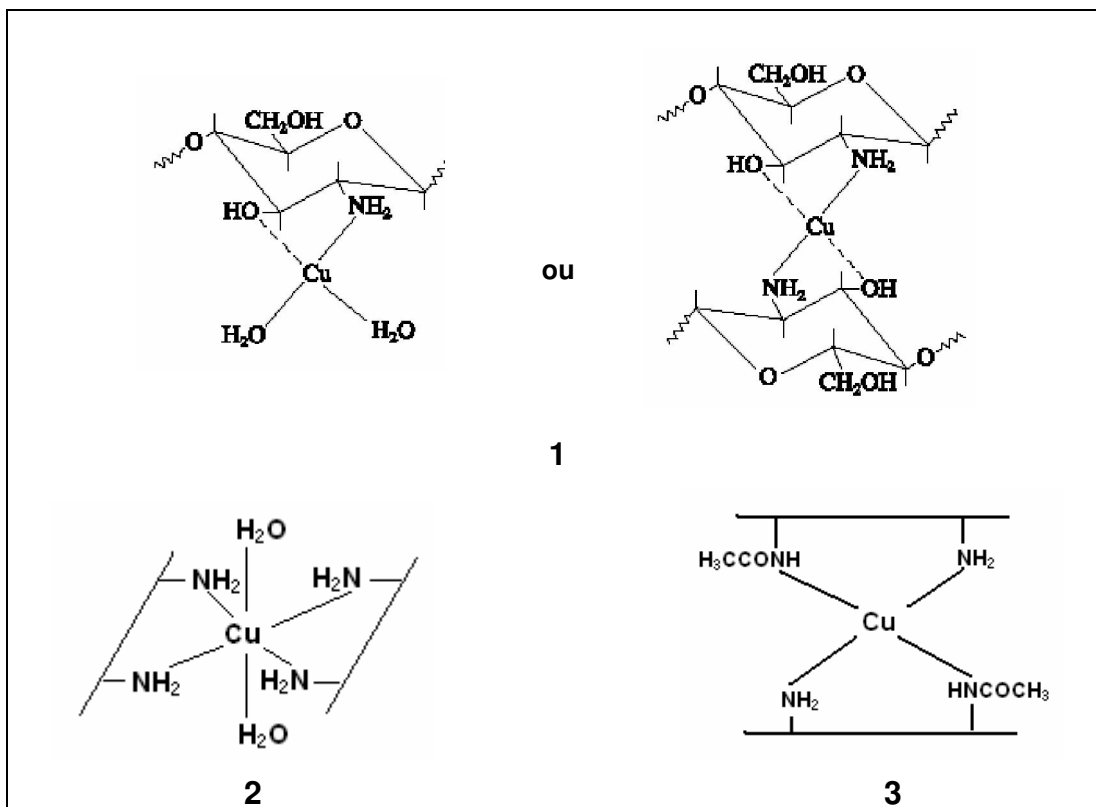


Figura 4.20: Estruturas hipotéticas para coordenação quitosana/cobre.

Admitindo que, no processo de coordenação, cada átomo de metal interligue duas fitas poliméricas através de dois grupos amino, como no modelo 1, espera-se uma estequiometria quitosana/metálico de 2:1, lembrando que essa proporção se expressa pela razão N/M entre nitrogênio e metal. Nessa hipótese, tomando EQtsCu como exemplo, a quantidade de cobre teoricamente estimada, seria 2,17 mmol g⁻¹, que corresponde à metade do conteúdo de grupos amino da quitosana original, com grau de desacetilação 82 %. Esse valor, designado por M_{ft}, número de moles do metal fixos teórico, foi calculado mediante a Equação 4.19, na qual N (mmol g⁻¹) é a quantidade de nitrogênio da matriz, Gd o seu grau de desacetilação e A é o número de funções amina envolvidas na ligação com o metal. Diferentemente das previsões do modelo, a quantidade de cobre experimentalmente obtida foi 1,82 mmol g⁻¹ e para a razão N/Cu, o valor encontrado foi 3,52.

Considerando o modelo 2, também para o composto EQtsCu, a quantidade teórica de cobre, estimada pela mesma equação, seria 1,08 mmol g⁻¹, que corresponde à quarta parte do conteúdo de grupos amino da quitosana.

$$M_{ft} = \left(\frac{N \times Gd}{100} \right) / A \quad \text{Equação 4.19}$$

O modelo 3 presume o envolvimento não só dos grupos NH₂, mas também dos grupos acetamido, na coordenação com o cátion. Isso equivale a dizer que todos os grupos funcionais contendo nitrogênio podem estabelecer ligações com o cobre, logo, o grau de desacetilação não deve ser considerado para essa estrutura. Assim, o número de moles de cobre (M_{ft}) é dado pelo quociente entre a quantidade de nitrogênio (N) da quitosana, que abrange a totalidade das funções nitrogenadas, e o número dessas funções envolvidas em ligação com o cátion, como descreve a Equação 4.20. Para esse modelo a quantidade de cobre seria 1,32 mmol g⁻¹ nas esferas EQtsCu.

$$M_{ft} = N / 4 \quad \text{Equação 4.20}$$

Os valores teóricos de números de moles de metal fixos (M_{ft}) foram calculados de acordo com o número de ligações cátion/centros básicos previsto por cada modelo e representam a quantidade máxima de cada cátion que pode ser anexada à matriz polimérica, em cada caso. Esses valores são apresentados na Tabela 4.14, bem como as razões entre nitrogênio e metal (N/M).

Tabela 4.14: Quantidades molares teóricas do metal (M_{ft}) e razões molares (N/M) para os modelos (Mod) de coordenação do cobre.

Mod	$M_{ft} / \text{mmol g}^{-1}$	N/M
1	2,17	2
2	1,08	4
3	1,32	4

A eficiência (E_c) do processo de coordenação para as esferas modificadas pode ser definida como uma relação entre o valor do número de moles de metal fixos experimental (M_{fe}) e teórico (M_{ft}), podendo ser determinada através da Equação 4.21 [72]. Os valores de E_c , calculados para a série de esferas de quitosana, de acordo com a previsão de cada modelo encontram-se na Tabela 4.15, juntamente com os valores de M_{fe} e N/M.

$$E_c = \frac{M_{fe}}{M_{ft}} \times 100 \quad \text{Equação 4.21}$$

Tabela 4.15: Número de moles de metal fixos experimental (M_{fe}), razões molares (N/M) e eficiência (E_c) relativos aos modelos (Mod) de coordenação de cobre, para as esferas (Esf) derivadas da quitosana.

Esf	$M_{fe} / \text{mmol g}^{-1}$	N/M	$E_c / \%$		
			Mod 1	Mod 2	Mod 3
EQtsCu	1,82	3,52	84	—	—
EQtsNi	1,27	2,09	59	—	96
EQtsCo	0,44	8,51	20	41	33

As considerações apresentadas sugerem que a interação cátion/centros básicos não privilegia qualquer dos modelos isoladamente, mas deve ocorrer como uma composição das possibilidades propostas, de tal modo que os sítios básicos existentes na matriz polimérica, NH_2 ou mesmo grupos acetamido remanescentes da quitina, sejam apenas parcialmente ocupados em cada um dos compostos. Comparando os valores de E_c observa-se que o comportamento do cátion parece se aproximar do modelo 1, na formação das esferas EQtsCu, enquanto em EQtsNi parece seguir a tendência do modelo 3. O cobalto, no derivado EQtsCo, apesar da baixa eficiência com relação a todos os modelos, mostra-se mais próximo do modelo 2.

4.3.2. Difratometria de raios X

Os difratogramas de raios X apresentados na Figura 4.21 referem-se às esferas de quitosana modificadas com cátions metálicos e à matriz polimérica.

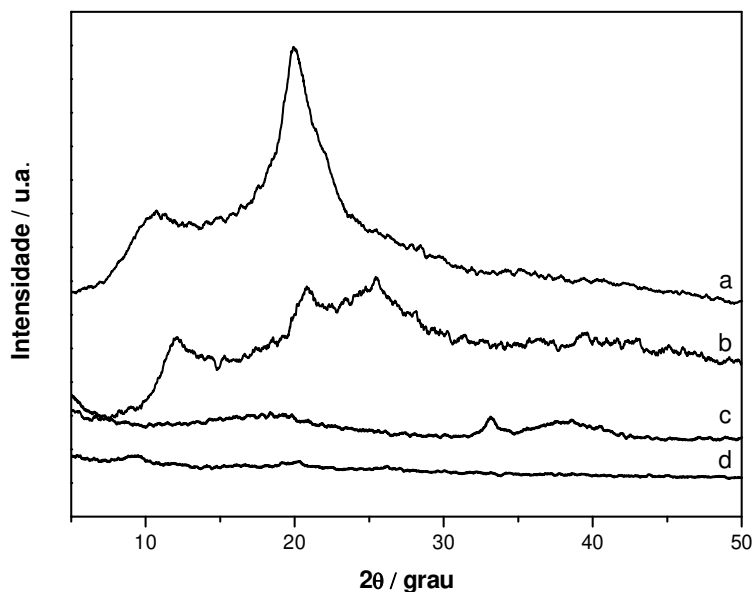


Figura 4.21: Difratomogramas de raios X da quitosana (a), EQtsCu (b), EQtsNi (c) e EQTSCo (d).

As esferas derivadas, de um modo geral, mostram perfis muito distanciados daquele apresentado pela quitosana, reafirmando a conclusão, já bem estabelecida, de que as modificações do polímero originam materiais mais amorfos que a matriz [85,103,116].

Os derivados contendo níquel e cobalto são amorfos, indicando que a estrutura cristalina da quitosana foi grandemente alterada, para originar as estruturas de EQtsNi e EQtsCo.

Dentre as esferas sintetizadas, EQtsCu apresenta um comportamento distinto por ser o único derivado que guarda alguma semelhança com o polímero original. Nesse composto o pico de espalhamento amorfo se encontra deslocado, em relação ao valor de 2θ original encontrado para a matriz, passando, portanto, de $10,6^\circ$ para $12,0^\circ$. A difração associada às regiões cristalinas, que na matriz se encontra em $19,9^\circ$, na esfera derivada deslocou-se para $20,8^\circ$. Adicionalmente, EQtsCu apresenta um novo pico em $25,5^\circ$, que não encontra correspondente no espectro da quitosana.

As estruturas das esferas mostram o baixo grau de ordenamento provocado pela ruptura das interações intra e intermoleculares, quando o metal tem acesso aos centros básicos das unidades glucosamina [46,85]. Os dados de difração de raios X sugerem, portanto, que a coordenação se passa com um alto grau de comprometimento do sistema de ligações de hidrogênio da quitosana.

Admitindo que as estruturas propostas para a coordenação do cobre, na Figura 4.20 [72,109,112], possam ser aceitas também para os demais metais coordenados, sugere-se que eles atuam como reticulantes nas esferas de quitosana, ao interligarem seguimentos da cadeia polimérica [115].

Pode-se admitir ainda que as interações do tipo intramolecular geram um enovelamento da estrutura, o que está associado às regiões amorfas do material, ao passo que as interações intermoleculares produzem uma estrutura mais ordenada, refletindo uma maior densidade de domínios cristalinos. Assim, a partir dos resultados da difratometria de raios X, sugere-se que na coordenação do cobre à quitosana prevalecem os arranjos intermoleculares, os quais induzem algum grau de organização na estrutura, tornando o derivado EQtsCu menos amorfo que os demais.

4.3.3. Termogravimetria

As curvas termogravimétricas, mostradas na Figura 4.22, representam a degradação térmica da quitosana e das esferas derivadas.

A quitosana mostra-se termicamente mais estável que todas as estruturas complexadas, apresentando uma faixa de estabilidade que atinge a temperatura de aproximadamente 510 K, a partir da qual se inicia a decomposição do polímero. Até essa temperatura a quitosana apresenta uma redução de apenas 4 % de sua massa, enquanto para os derivados EQtsNi e EQtsCo os valores são 19 e 25 %, respectivamente.

Vale ressaltar que a condição de estabilidade que a quitosana atinge após o evento de saída de água, no intervalo aproximado de 400 a 500 K, não encontra correspondente nos derivados. Nessa faixa de temperatura a massa da quitosana se mantém constante. Nas esferas derivadas, ao contrário, a perda de massa é contínua durante todo o processo, como pode ser visto nas curvas de TG.

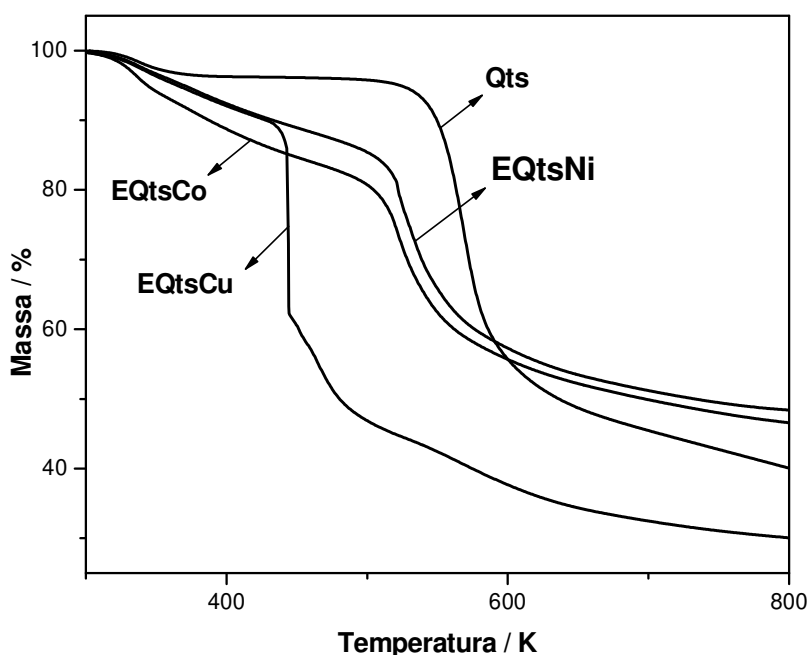


Figura 4.22: Curvas termogravimétricas da quitosana e das esferas derivadas EQtsNi, EQtsCo e EQtsCu.

As curvas termogravimétricas diferenciais, apresentadas na Figura 4.23 mostram que EQtsCo e EQtsNi têm comportamentos semelhantes ao da matriz, cuja degradação ocorre em dois eventos distintos. O primeiro deles, que pode ser atribuído à saída de água, ocorre à 338 K para a quitosana e o derivado EQtsNi, e para EQtsCo acontece em 336 K. O segundo estágio, associado à decomposição dos materiais, ocorre com picos em aproximadamente 520 K para EQtsCo e EQtsNi, e 570 K para Qts.

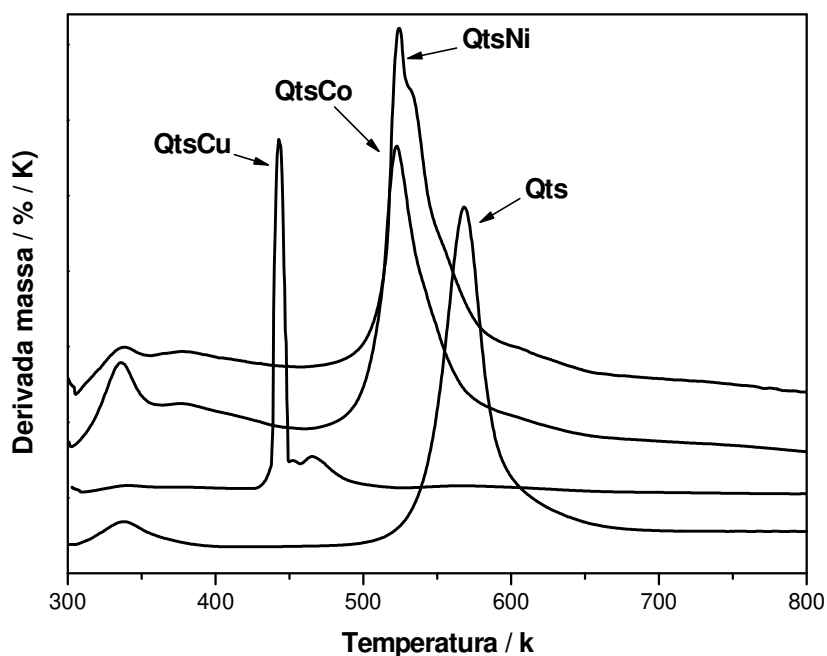


Figura 4.23: Curvas termogravimétricas diferenciais da quitosana e das esferas derivadas EQtsCu, EQtsCo e EQtsNi.

A degradação térmica da quitosana na forma de esferas contendo cobre apresenta um perfil diferenciado em relação aos demais materiais. A 430 K já apresenta uma perda de massa de 10 %, seguindo-se uma perda brusca e acentuada em uma faixa de temperatura muito estreita, tal que em 440 K já atinge 38 %, enquanto os demais compostos não superam os 15 %. O composto EQtsCu não apresenta um evento na região correspondente à saída de água mas apresenta à 465 K um evento pouco definido e de difícil atribuição. EQtsCu é o composto mais instável entre as esferas, com pico de DGT máximo, estreito e bem definido, em 440 K, o qual é coerente

com intensa perda de massa em uma faixa muito estreita de temperatura, mostrada pela curva TG.

Um resumo dos dados da decomposição térmica da quitosana e dos biopolímeros sintetizados é apresentado na Tabela 4.16, destacando as perdas de massa e os eventos térmicos associados.

Tabela 4.16: Dados das curvas termogravimétricas dos biopolímeros (Biop) quitosana e esferas, com intervalos de temperatura (ΔT), perda de massa (Δm) e temperatura máxima (T_{\max}) para os eventos de saída de água (H_2O) e decomposição (Dec).

Biop	Evento	ΔT / K	Δm / %	T_{\max} / K
Qts	H_2O	300 – 390	2,1	338
	Dec	500 – 800	59,9	568
EQtsCu	H_2O	–	–	–
	Dec	424 – 800	69,8	442
EQtsNi	H_2O	–	2,4	336
	Dec	463 – 800	51,2	524
EQtsCo	H_2O	–	4,1	336
	Dec	463 – 800	53,4	523

4.3.4. Sorção de monoaminas em esferas

A quitosana, ao ser quimicamente modificada, pode tornar-se particularmente atraente, devido às novas propriedades e possibilidades de aplicação introduzidas pelas modificações. Assim, cabe explorar os novos biopolímeros, buscando as aplicações possíveis, com base nas novas características adquiridas.

O cátion cobre, bem como outros cátions de metais de transição, apresenta uma grande habilidade em formar compostos de coordenação, por meio de efeitos interativos do centro metálico com grupos doadores de pares de elétrons. Considerando essa propriedade, é razoável supor que a quitosana modificada contendo o cátion metálico Cu^{2+} em sua estrutura, apresente a capacidade de retirar amina de soluções aquosas, por meio de uma reação ácido/base envolvendo os centros metálicos e o par de elétrons livres sobre uma função amina disponível. Essa possibilidade foi, portanto, avaliada através da utilização de esferas de quitosana/cobre em ensaios de sorção, na presença de soluções aquosas diluídas de monoaminas, estendendo-se os ensaios também para as esferas contendo níquel.

4.3.4.1. Isotermas de tempo

O tempo de contato adequado aos estudos de sorção foi avaliado através do gráfico de número de moles fixos como função do tempo, mostrado na Figura 4.24, obtido mediante uma série de experimentos que já foram detalhados, envolvendo uma concentração fixa da amina escolhida, massas constantes dos sorventes e variação do tempo de contato entre ambos.

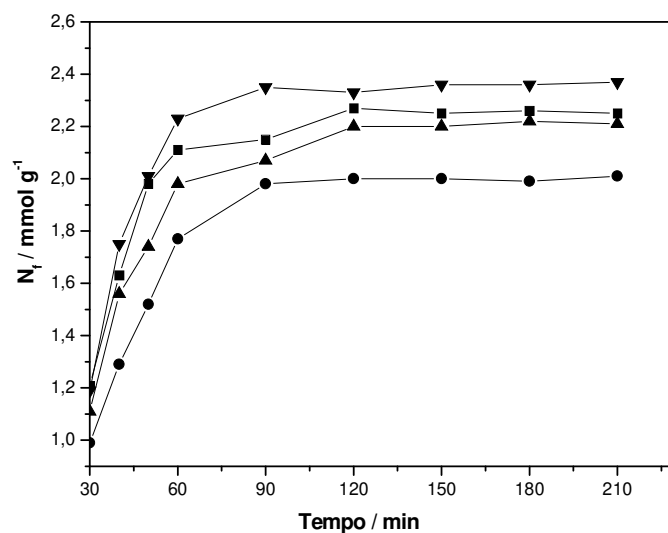


Figura 4.24: Isotermas com variação de tempo para etilamina (▼), propilamina (▲), butilamina (■) e pentilamina (●) sobre EQtsCu.

Através das isotermas foi estimado o tempo necessário para que seja alcançado o equilíbrio na interface sólido/líquido, como consequência da saturação dos centros ácidos das esferas de quitosana pelos centros básicos da amina. Esse tempo é de 120 min para a sorção de monoaminas em EQtsCu.

Através de um procedimento semelhante, foram obtidas as isotermas com variação de tempo para a sorção de aminas em EQtsNi e determinados os tempos ótimos para o equilíbrio, que para esse biopolímero foram de 90 min para etil e butilaminas e 120 min para propil e pentilaminas.

4.3.4.2. Isotermas de concentração

O comportamento de sorção, para qualquer par sorvente-sorvato determina as condições do equilíbrio na interface sólido-líquido, quando da saturação dos sítios do sorvente, mediante a ligação com o sorvato. O fenômeno pode ser descrito através de uma isoterma, cuja construção reflete a relação entre as quantidades do sorvato, presentes ao início do processo e remanescentes após o equilíbrio, e sua interpretação depende do ajuste a um modelo matemático adequado.

A quitosana modificada na forma de esferas EQtsCu mostrou eficácia na remoção de aminas, a partir de soluções aquosas, como se depreende das isotermas de sorção apresentadas na Figura 4.25, as quais descrevem as interações desse biopolímero com etil, propil, butil e pentilaminas. O valor máximo de número de moles de cada amina fixos em EQtsCu é determinado pelo patamar atingido no gráfico. Para a série de monoaminas estudadas os valores de N_f encontrados foram 2,59; 2,29; 2,28 e 1,92 mmol g⁻¹, para etil, propil, butil e pentilaminas, respectivamente.

As isotermas apresentam perfis semelhantes e as quantidades máximas sorvidas (N_f) são inversamente proporcionais ao número de carbonos das cadeias alifáticas. Nota-se, contudo, que o comportamento da butilamina afasta-se do que parece ser a tendência geral, com valores praticamente iguais aos encontrados para propilamina, resultado não previsto, pois se espera que o tamanho da cadeia seja um parâmetro importante a influenciar o comportamento de sorção.

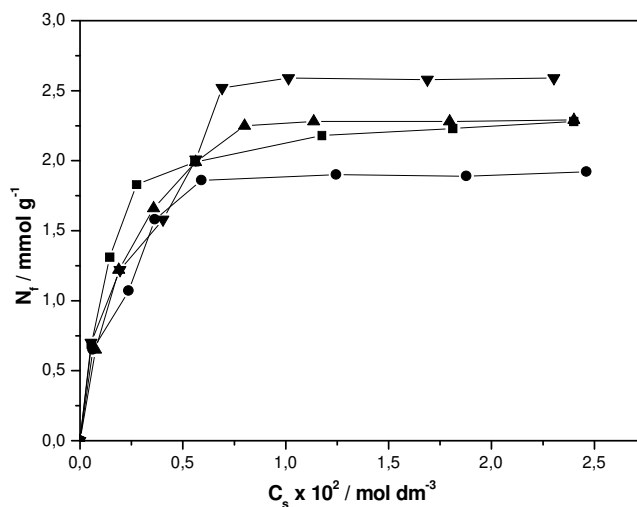


Figura 4.25: Isoterma de sorção de etilamina (▼), propilamina (▲), butilamina (■) e pentilamina (●) sobre EQtsCu.

As isotermas da sorção de monoaminas no biopolímero na forma de esferas EQtsNi, são apresentadas na Figura 4.26. Os efeitos interativos do processo se refletem nos valores máximos de números de moles fixos (N_f) que são 2,50; 2,38; 2,03 e 1,79 mmol g^{-1} e se apresentam decrescentes com o aumento do tamanho da cadeia linear da amina sorvida.

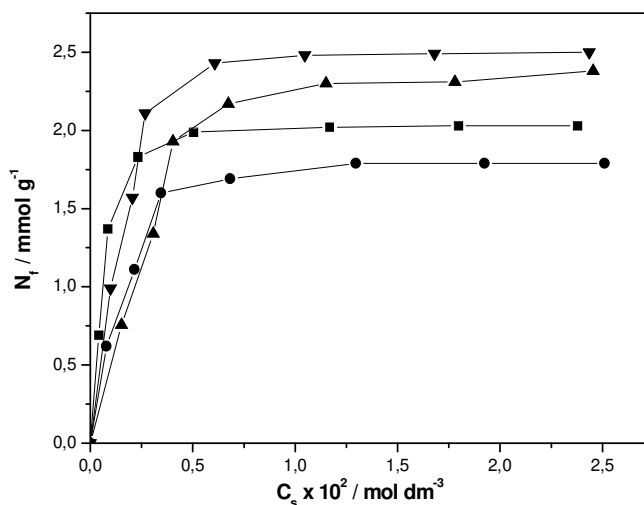


Figura 4.26: Isoterma de sorção de etilamina (▼), propilamina (▲), butilamina (■) e pentilamina (●) sobre EQtsNi.

Ambas as séries de isotermas foram linearizadas mediante a aplicação da Equação 3.2, modificada de Langmuir. As formas linearizadas estão apresentadas nas Figuras 4.27 e 4.28, que correspondem respectivamente às sorções das aminas nos biopolímeros EQtsCu e EQtsNi.

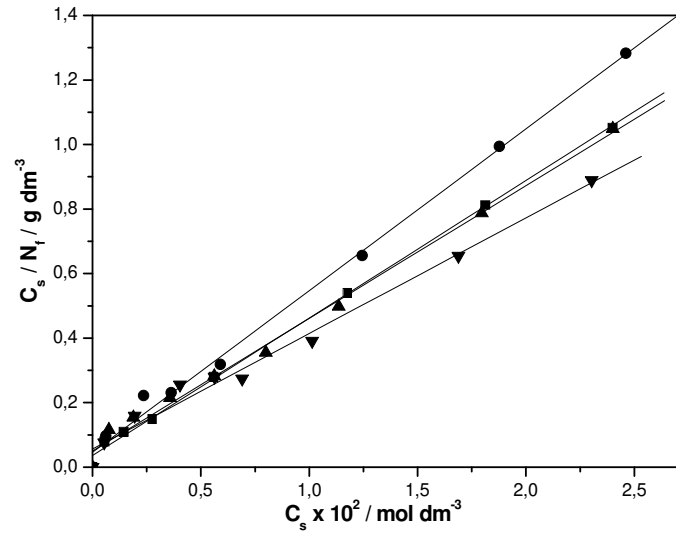


Figura 4.27: Formas linearizadas das isotermas de sorção de etilamina (▼), propilamina (▲), butilamina (■) e pentilamina (●) sobre EQtsCu.

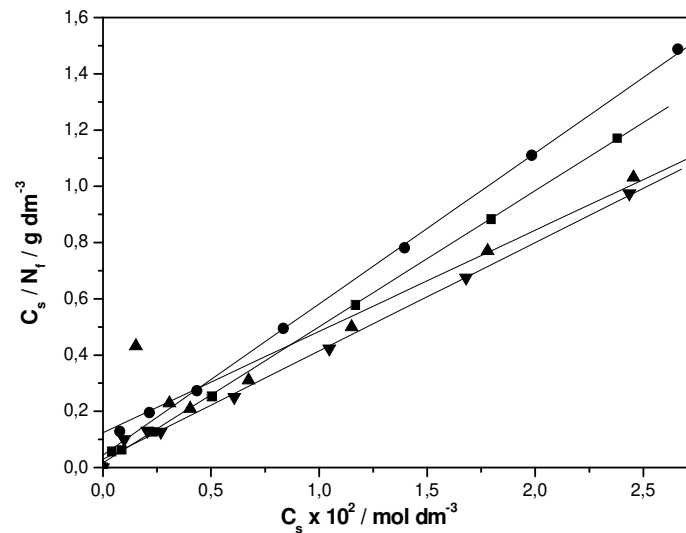


Figura 4.28: Formas linearizadas das isotermas de sorção de etilamina (▼), propilamina (▲), butilamina (■) e pentilamina (●) sobre EQtsNi.

A partir da linearização das isotermas é possível calcular os valores do parâmetro N_s , capacidade máxima de sorção. Através de N_s se correlacionam os dados das isotermas de sorção e de titulação calorimétrica, no cálculo da entalpia padrão pela Equação 4.16, como já foi descrito.

Os valores calculados do parâmetro N_s , juntamente com os valores de N_f máximo, obtidos nos experimentos de sorção encontram-se nas Tabelas 4.17 e 4.18 que se referem aos biopolímeros EQtsCu e EQtsNi, respectivamente. As tabelas incluem também os valores dos coeficientes de correlação (R) que expressam o ajuste das isotermas ao modelo matemático. Em ambos os casos N_s e N_f são inversamente proporcionais aos tamanhos das cadeias carbônicas das aminas.

Tabela 4.17: Quantidade máxima sorvida (N_f), capacidade máxima de sorção (N_s) da interação de EQtsCu com monoaminas e coeficiente de correlação (R).

Amina	$N_f / \text{mmol g}^{-1}$	$N_s / \text{mmol g}^{-1}$	R
etilamina	2,59	2,86	0,9948
propilamina	2,29	2,43	0,9963
butilamina	2,28	2,33	0,9993
pentilamina	1,92	2,00	0,9981

Tabela 4.18: Quantidade máxima sorvida (N_f), capacidade máxima de sorção (N_s) da interação de EQtsNi com monoaminas e coeficiente de correlação (R).

Amina	$N_f / \text{mmol g}^{-1}$	$N_s / \text{mmol g}^{-1}$	R
etilamina	2,50	2,59	0,9977
propilamina	2,38	2,56	0,9921
butilamina	2,03	2,07	0,9997
pentilamina	1,79	1,86	0,9985

Depois do processo de sorção de monoaminas em esferas de quitosana, a interação cátion/amina foi avaliada quantitativamente com base na relação entre as quantidades de amina sorvidas e as quantidades de metal presentes em cada tipo de esfera.

Os valores calculados das razões amina/metalo (A/M) estão listados na Tabela 4.19 que também relaciona os dados experimentais N_f (moles de amina fixados em cada sistema) e M (teor de metal nas esferas).

Tabela 4.19: Quantidade máxima sorvida (N_f), teores de metal (M) e razão molar amina/metalo (A/M) da interação de esferas de quitosana modificada com monoaminas.

Amina	N_f / mmol g ⁻¹	A / M	N_f / mmol g ⁻¹	A / M
etilamina	2,59	1,42	2,50	1,97
propilamina	2,29	1,26	2,38	1,87
butilamina	2,28	1,25	2,03	1,60
pentilamina	1,92	1,05	1,79	1,41
Esfera	EQtsCu (M / mmol g ⁻¹ = 1,82)		EQtsNi (M / mmol g ⁻¹ = 1,27)	

Os valores encontrados são todos maiores para as esferas contendo o cátion níquel. Esse resultado parece indicar que, na sorção de aminos, a quantidade de metal na esfera é mais determinante que aspectos relacionados à natureza do metal. A quantidade de níquel em EQtsNi é aproximadamente 30 % menor que o teor de cobre encontrado em EQtsCu. Apesar da grande habilidade do cobre em ligar-se a átomos de nitrogênio, os dados encontrados sugerem que a maior quantidade de metal nas esferas dificulta o acesso das aminos aos centros ácidos, refletindo na menor razão A/M para EQtsCu.

4.3.5. Titulação calorimétrica

Como foi observado, através dos estudos calorimétricos já descritos ao longo desse trabalho, a técnica de titulação calorimétrica possibilita registrar os efeitos térmicos de todos os eventos que ocorram num sistema sob investigação, em decorrência das adições incrementais do titulante. No calorímetro o sistema permanece isolado e a coleta de dados, simultânea aos eventos, acontece sem interferência sobre o processo em andamento.

Para permitir a determinação das grandezas termodinâmicas ΔH , ΔG e ΔS , dos processos interativos envolvendo as esferas de quitosana e a série de monoaminas escolhida, foi estabelecido um ciclo termoquímico, semelhante ao que foi descrito para os estudos de sorção de cobre em quitosanas modificadas, o qual envolve a suspensão das esferas de quitosana em água e uma solução aquosa de cada uma das aminas.

As três etapas experimentais do ciclo termoquímico consistem na adição de solução de amina sobre esferas (Esf), para dar o efeito interativo ácido-base, Q_{tit} , na diluição da solução da amina (RNH_2) no próprio solvente (H_2O), dando o efeito térmico de diluição, Q_{dil} , e, finalmente, na adição de solvente sobre as esferas de quitosana, para produzir o efeito térmico de hidratação, Q_h , nulo, em todos os casos. A sequência das titulações calorimétricas pode ser expressa pelas Equações de 4.22 a 4.25.



Os dados das titulações foram coletados e registrados simultaneamente, em tempo real, através de curvas de dQ/dt em função do tempo e a posterior integração dos picos forneceu os valores dos efeitos térmicos desenvolvidos para as etapas de titulação e de diluição anteriormente mencionadas [111].

Pela combinação dos experimentos de titulação e diluição o efeito térmico integral de reação, designado por ΣQ_{res} , foi calculado, mediante a Equação 4.12 para cada sistema estudado.

A Tabela 4.20 exemplifica um conjunto de valores de somatórios dos efeitos térmicos de titulação e de diluição. Os dados foram obtidos a partir dos efeitos da interação de EQtsNi com pentilamina, em função do número de moles da amina, adicionados em cada ponto da isoterma de titulação, sendo também apresentado o balanço líquido dos efeitos térmicos, ΣQ_{res} .

Tabela 4.20: Dados da titulação calorimétrica de EQtsNi com pentilamina 0,1978 mol dm^{-3} ; números de moles adicionados (N_{ad}), somatórios dos efeitos térmicos de titulação (ΣQ_{tit}), de diluição (ΣQ_{dil}) e resultante (ΣQ_{res}).

$N_{\text{ad}} \times 10^3 / \text{mmol}$	$-\Sigma Q_{\text{tit}} / \text{mJ}$	$-\Sigma Q_{\text{dil}} / \text{mJ}$	$-\Sigma Q_{\text{res}} / \text{mJ}$
1,98	20,26	6,88	13,38
3,96	35,89	9,97	25,92
5,93	48,89	10,85	30,04
7,91	58,54	11,13	47,41
9,89	68,19	11,30	56,89
11,87	77,10	11,54	65,56
13,85	88,19	12,19	76,00
15,82	90,91	12,70	78,21
17,80	97,05	13,49	83,56
19,78	102,76	14,22	88,54
21,76	107,16	14,67	92,49
23,74	112,16	15,55	96,61
25,71	116,47	15,99	100,48
27,69	120,97	16,58	104,39
29,67	124,91	17,30	107,61
31,65	128,95	17,77	111,18
33,63	132,15	18,62	113,53
35,60	135,37	19,11	116,26
37,58	138,55	19,94	118,61
39,56	141,37	20,57	120,80

As curvas da Figura 4.29 e 4.30 ilustram o efeito térmico líquido, isto é, o efeito térmico resultante, obtido pela interação de monoaminas com EQtsCu e EQtsNi, respectivamente.

Não é possível, em ambos os casos, estabelecer qualquer regularidade quanto aos efeitos térmicos e não parece haver associação entre os seus valores e o número de carbonos das moléculas das aminas. Contudo, pode-se considerar que butil e pentilaminas estão sempre nos extremos, ambas apresentando proximidade com o maior e o menor valor, respectivamente. Na sequência apresentada para EQtsNi, embora os valores obtidos pareçam sugerir alguma regularidade, com respeito ao tamanho das cadeias, o comportamento da butilamina se afasta dessa tendência, apresentando um efeito térmico resultante surpreendentemente alto.

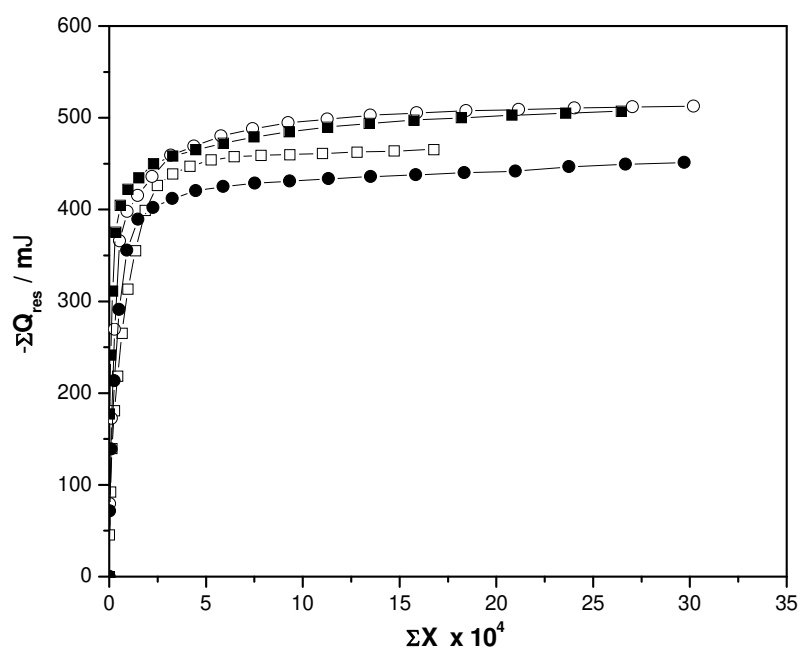


Figura 4.29: Efeito térmico resultante das isotermas calorimétricas de EQtsCu com etil (□), propil (○), butil (■) e pentilamina (●).

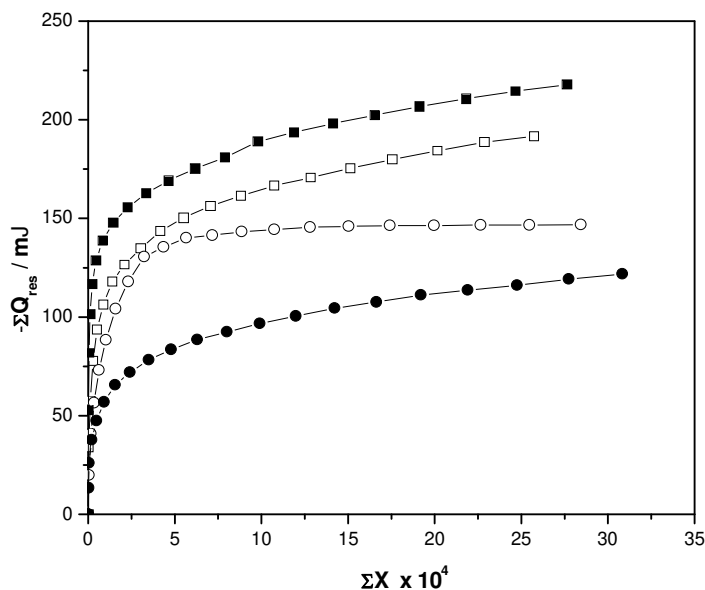


Figura 4.30: Efeito térmico resultante das isotermas calorimétricas de EQtsNi com etil (□), propil (○), butil (■) e pentilamina (●).

4.3.5.1. Entalpia resultante e entalpia padrão

Conhecendo o efeito térmico resultante em cada ponto e a massa de sorvato utilizada na isoterma calorimétrica foi possível estabelecer as entalpias resultantes, $\Delta_{res}h$, usando a Equação 4.13.

O gráfico de $\Delta_{res}h$ em função da fração molar (X) do titulante permitiu calcular a entalpia integral do processo $\Delta_{int}h$, pelo ajuste ao modelo de Langmuir, descrito pela Equação 3.3.

O gráfico de $\Sigma\Delta_{res}h$ em função de X e a respectiva forma linearizada, referentes à titulação calorimétrica de 0,0107 g de EQtsCu com solução aquosa de propilamina 0,2012 mol dm⁻³ são mostrados na Figura 4.31.

Os valores da grandeza termodinâmica $\Delta_{int}h$, para as interações das aminas com as esferas EQtsCu e EQtsNi, foram calculados de acordo com a Equação 4.14 e estão listados na Tabela 4.21.

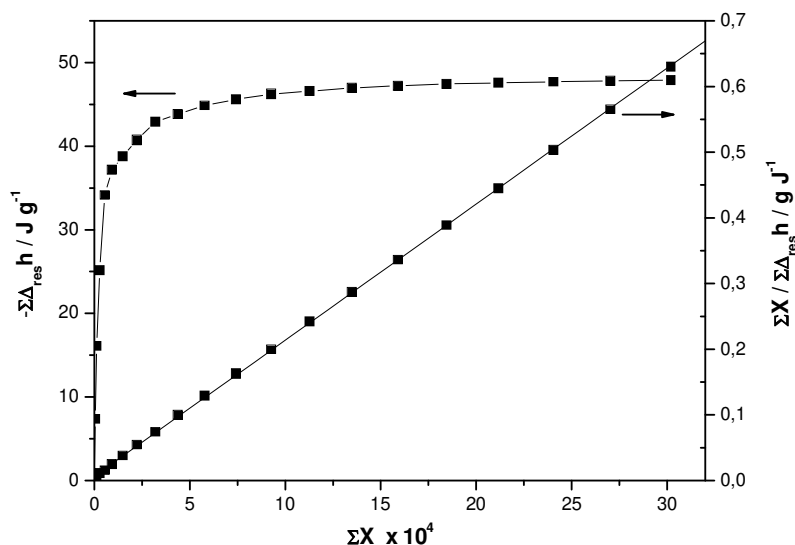


Figura 4.31: Isoterma Calorimétrica da sorção de propilamina $0,2012 \text{ mol dm}^{-3}$ em $0,0107 \text{ g}$ de EQtsCu a $298,15 \pm 0,20 \text{ K}$ e sua forma linearizada.

Tabela 4.21: Entalpias integrais, $\Delta_{\text{int}}h$, da interação de aminas com EQtsCu e EQtsNi.

Amina	$-\Delta_{\text{int}}h / \text{J g}^{-1}$	
	EQtsCu	EQtsNi
Etilamina	$45,02 \pm 0,31$	$18,93 \pm 0,76$
Propilamina	$48,26 \pm 0,43$	$14,52 \pm 1,32$
Butilamina	$49,21 \pm 0,27$	$22,86 \pm 0,46$
Pentilamina	$35,31 \pm 0,19$	$11,88 \pm 0,48$

Os valores de entalpia padrão, ΔH , encontram-se na Tabela 4.22, para as interações envolvendo ambos os tipos de esferas modificadas. Foram calculados como a razão entre a entalpia integral e a capacidade máxima de sorção, de acordo com a Equação 4.16.

As interações de monoaminas com EQtsCu e EQtsNi, mostram entalpias exotérmicas para ambos os polímeros. O processo de sorção em EQtsCu é tanto mais exotérmico quanto maior a cadeia alquílica, embora o comportamento da pentilamina se

afaste da tendência observada. A sequência de valores de ΔH de EQtsNi mostra-se aleatória, embora se possa admitir uma regularidade entre as aminas com números de carbono pares ou ímpares, ou seja, ΔH torna-se mais exotérmico de etil para butil e de propil para pentilaminas. Embora as variações de ΔH ocorram diferentemente com o tamanho das cadeias, são todas maiores para as interações em que o cátion cobre está presente na forma modificada, sugerindo um favorecimento entálpico nas sorções sobre EQtsCu, quando em comparação com a forma modificada EQtsNi.

Tabela 4.22: Entalpias padrão, ΔH° , da interação de aminas com EQtsCu e EQtsNi.

Amina	$-\Delta H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	
	EQtsCu	EQtsNi
Etilamina	$15,72 \pm 0,29$	$7,30 \pm 0,29$
Propilamina	$19,85 \pm 0,25$	$5,68 \pm 0,40$
Butilamina	$21,12 \pm 0,33$	$11,07 \pm 0,22$
Pentilamina	$17,69 \pm 0,21$	$6,38 \pm 0,26$

4.3.5.2. Constante K, energia de Gibbs e entropia

Os valores da constante de equilíbrio, K, foram calculados após se conhecerem os parâmetros da forma linearizada da curva $\Delta_{\text{res}}h$ versus X. A obtenção desses valores evidencia a importância dos métodos calorimétricos na determinação de parâmetros termodinâmicos, já que uma avaliação por método direto torna-se inviável, na maioria das vezes. A partir da titulação calorimétrica pode-se calcular a constante de equilíbrio e, através dela, a variação da energia de Gibbs que prevê a espontaneidade de um processo.

Conhecendo os valores de K foi possível calcular ΔG , relacionando ambas as grandezas através da temperatura e da constante universal dos gases, de acordo com

a Equação 4.17. As variações de entropia foram calculadas pela equação simplificada de Gibbs-Helmholtz, envolvendo os valores de ΔH , anteriormente determinados.

Os valores de K estão representados por seus logaritmos neperianos nas Tabelas 4.23 e 4.24, nas quais estão também relacionados os valores de ΔG e ΔS para os biopolímeros EQtsCu e EQtsNi, respectivamente.

Tabela 4.23: Dados termodinâmicos da interação de monoaminas em solução aquosa com EQtsCu a $298,15 \pm 0,20$ K.

amina	$\ln K$	$-\Delta G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\circ / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
etilamina	10,02	$24,8 \pm 0,4$	31 ± 1
propilamina	10,37	$25,7 \pm 0,3$	20 ± 1
butilamina	10,68	$26,5 \pm 0,3$	18 ± 1
pentilamina	10,36	$25,4 \pm 0,2$	26 ± 1

Tabela 4.24: Dados termodinâmicos da interação de monoaminas em solução aquosa com EQtsNi a $298,15 \pm 0,02$ K.

amina	$\ln K$	$-\Delta G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\circ / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
etilamina	9,36	$23,2 \pm 0,9$	53 ± 2
propilamina	9,99	$24,8 \pm 1,7$	64 ± 1
butilamina	10,23	$25,4 \pm 0,5$	48 ± 1
pentilamina	8,91	$22,1 \pm 0,9$	53 ± 2

Os valores negativos de ΔG denotam que as reações entre as aminas e os biopolímeros modificados são espontâneas. As variações crescem em valor absoluto de etil até butilamina, decrescendo para pentilamina em ambos os sistemas. EQtsCu

apresenta valores decrescentes com o número de carbonos de etil até butilamina e crescentes de butil para pentilamina, o que se mostra verdadeiro também para EQtsNi.

Todas as variações de entropia são positivas, o que reafirma o favorecimento do processo de sorção, já que as entalpias exotérmicas e o termo entrópico positivo mutuamente se reforçam na direção de um valor negativo de ΔG .

Os valores de entropia estão associados à presença de espécies livres em solução durante o processo interativo. A matriz polimérica encontra-se solvatada, quando em suspensão, mas no processo de sorção, libera moléculas de solvente ao meio para que se efetive a ligação centro ácido/centro básico. Além disso, os grupos amínicos, inicialmente solvatados através de ligações de hidrogênio, devem também liberar as moléculas de água para que se liguem aos centros ácidos das matrizes. Ambas as contribuições promovem o aumento de espécies livres no meio reacional, produzindo os valores entrópicos positivos [98,99].

5. Conclusões

O biopolímero quitina foi submetido ao processo de desacetilação alcalina, para dar origem às quitosanas Qts1 e Qts2, cujos graus de desacetilação (GD) foram determinados a partir dos dados de espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Os valores de GD, 73 e 76 % atestaram a eficácia da desacetilação, o que foi corroborado pelos resultados de difratometria de raios X, espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono-13 e termogravimetria, cujos perfis se encontram em acordo com dados existentes na literatura.

As reações de modificação da quitosana com epícloridrina, acetilacetona e glutaraldeído foram efetuadas eficientemente, como demonstra a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono-13. Adicionalmente, as difrações de raios X indicam que as modificações sobre a cadeia da quitosana produzem biopolímeros pouco estruturados. Os derivados poliméricos aplicados à sorção de cobre apresentaram as seguintes capacidades de sorção: 0,86, 1,03, 1,08 e 1,30 mmol g⁻¹ para QtsEp, QtsAc, QtsGdH e QtsGd, respectivamente e foi estabelecida uma correlação entre a habilidade de sorção e a cristalinidade final dos biopolímeros. Como era de se supor, os derivados obtidos com o glutaraldeído apresentaram capacidades de sorção distintas, com o aumento dessa propriedade para a forma desprotonada, evidenciando-se que a reticulação sob condições ácidas é eficiente em proteger o polímero precursor e preservar a função amina da estrutura polimérica, garantindo um alto teor de grupos amino livres para a nova estrutura tridimensional.

A metodologia desenvolvida para a preparação de esferas de quitosana contendo o cátion cobre, EQtsCu, mostrou-se eficiente, produzindo esferas bem formadas e estáveis, com evidente aplicabilidade na remoção de amins, como mostraram os estudos de sorção. Além disso, o método direto, com reduzido número de etapas, é inédito e oferece vantagens em relação às preparações anteriormente descritas. Outro fato novo envolve a síntese das esferas contendo níquel e cobalto, pela primeira vez descritas, cuja metodologia de preparação surgiu em decorrência de uma criteriosa e intensa busca por condições de preparação, a partir da obtenção de EQtsCu.

Duas séries de interações ácido/base foram acompanhadas através da titulação calorimétrica, para os processos que acontecem na interface sólido/líquido, a saber: as interações do cátion e os centros básicos das quitosanas modificadas, na sorção de cobre e, as interações dos grupos amino com os centros metálicos das esferas, na sorção de aminas.

Os valores exotérmicos de entalpia, assim como os valores negativos de energia de Gibbs concorreram para os valores positivos de entropia, originando um conjunto de dados termodinâmicos que caracteriza os pares de interação biopolímero/cobre ou biopolímero/amina como processos energeticamente favoráveis, sugerindo a possibilidade de aplicação desses biomateriais na remoção de cobre ou aminas em efluentes industriais.

Dentre os aspectos positivos revelados pela presente pesquisa, três se destacam de modo particular: a) as novas metodologias introduzidas na preparação das esferas EQtsCu, EQtsNi e EQtsCo, b) o papel da calorimetria na determinação dos parâmetros termodinâmicos dos processos interativos e c) o favorecimento termodinâmico das interações estudadas. Esses fatores simultaneamente se reforçam na direção de atribuir relevância a essa pesquisa, apontando, ainda, para atraentes perspectivas de estudos futuros.

6. BIBLIOGRAFIA

1. K.V.H. Prashanth, R.N. Tharanathan, *Trends Food Sci. Technol.* 18 (2007) 117.
2. E.E. Conn e P.K. Stumpf, *Introdução à Bioquímica*, Edgard Blücher, São Paulo, 1975.
3. *Principles of Biochemistry*, D.L. Nelson, M.M. Cox, 4th Edition, (2005).
4. D. Knorr, *Food Technol.* 44 (1991) 114.
5. G.A.S. Roberts, *Chitin Chemistry*, London, Mc Millan Press, 1992.
6. N.E. Nifant'ev, V.N. Chernetskii, *Mendeleev Chem. J.* 41 (1998) 96.
7. S.P. Campana-Filho, D. Britto, E. Curti, F.R. Abreu, M.B. Cardoso, M.V. Battisti, P.C. Sim, R.C. Goy, R. Signini e R.L. Lavall, *Quim. Nova* 30 (2007) 644.
8. H. Sashiwa, S-i. Aiba, *Prog. Polym. Sci.* 29 (2004) 887.
9. M.R. Kasaai, *Carbohydr. Polym.* 71 (2008) 497.
10. V.A. Iconomidou, J.H. Willis, S.J. Hamodrakas, *Insect Biochem. Mol. Biol.* 35 (2005) 553.
11. E. Brunner, H. Ehrlich, P. Schupp, R. Hedrich, S. Hunoldt, M. Kammer, S. Machill S. Paasch, V.V. Bazhenov, D.V. Kurek, T. Arnold, S. Brockmann, M. Ruhnnow, R. Born, J. Structr. Biol. 168 (2009) 539.
12. R. Seoudi, A.M.A. Nada, *Carbohydr. Polym.* 68 (2007) 728.
13. K. Kurita, *Mar. Biotechnol.* 8 (2006) 203.
14. L.S. Guinesi, E.T.G. Cavalheiro, *Thermochim. Acta* 444 (2006) 128.
15. C. Gerente, V.K.C. Lee, P. Le Cloirec, G. McKay, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 37 (2007) 41.
16. C.K.S. Pillai, W. Paul, C. P. Sharma, *Prog. Polym. Sci.* 34 (2009) 641.
17. V.K. Mourya, N.N. Inamdar, *React. Funct. Polym.* 68 (2008) 1013.
18. Y. Zhang, C. Xue, Y. Xue, R. Gaoa, X. Zhang, *Carbohydr. Res.* 340 (2005) 1914.
19. M. Rinaudo, *Prog. Polym. Sci.* 31 (2006) 603.
20. K. Kurita, *Prog. Polym. Sci.* 26 (2001) 1921.
21. F-C. Wu, R-L. Tseng, R-S. Juang, *J. Environ. Manag.* 91 (2010) 798.
22. K.M.P. Silva, M.I.P. Silva, *Colloids Surf. A* 237 (2004) 15.
23. A. Bornet, P.L. Teissedre, *Eur. Food Res. Technol.* 226 (2008) 681.
24. M.Z. Elsabee, R.E. Morsi, A.M. Al-Sabagh, *Colloids Surf. B* 74 (2009) 1.
25. A.A.A. Emara, M.A. Tawab, M.A. El-ghamry, M.Z. Elsabee, *Carbohydr. Polym.* 83 (2011) 192.
26. J. Li, Y. Du, J. Yang, T. Feng, A. Li, P. Chen, *Polym. Degrad. Stab.* 87 (2005) 441.
27. R.B. Hernández, A.P. Franco, O.R. Yola, A.L. Delgado, J. Felcman, M.A.L. Recio, A.L.R. Mercê, *J. Mol. Structr.* 877 (2008) 89.
28. H.S.R.C. Silva, K.S.C.R. Santos, E.I. Ferreira, *Quim. Nova.* 29 (2006) 776.
29. M.L. Duarte, M.C. Ferreira, M.R. Marvão, J. Rocha, *Int. J. Biol. Macromol.* 31 (2002) 1.
30. I.M.N. Vold, B.E. Christensen, *Carbohydr. Res.* 340 (2005) 679.
31. M. Hiorth, A-L. Kjøniksen, K.D. Knudsen, S.A. Sande, B. Nyström, *Eur. Polym. J.* 41 (2005) 1718.
32. J. Berger, M. Reist, A. Chenite, O. Felt-Baeyens, J.M. Mayer, R. Gurny, *Int. J. Pharm.* 288 (2005) 17.
33. J. Kumirska, M. Czerwicka, Z. Kaczyński, A. Bychowska, K. Brzozowski, J. Thöming, P. Stepnowski, *Mar. Drugs* 8 (2010) 1567.

34. E. Khor, L.Y. Lim, *Biomaterials* 24 (2003) 2339.
35. D. Baskar, T.S.Kumar, *Carbohydr. Polym.* 78 (2009) 767.
36. T.A. Khan, K.K. Peh, H.S. Ch'ng, *J. Pharm. Pharm. Sci.* 5 (2002) 205.
37. J. Brugnerotto, J. Lizardi, F.M. Goycoolea, W. Argüelles-Monal, J. Desbrières, M. Rinaudo, *Polymer* 42 (2001) 3569.
38. S. Sabnis, L.H. Block, *Polym. Bull.* 39 (1997) 67.
39. Y.A. Skorik, C.A.R. Gomes, M.T.S.D. Vasconcelos, Y.G. Yatluk, *Carbohydr. Res.* 338 (2003) 271.
40. S.K. Bajpai, R. Tankhiwale, *React. Funct. Polym.* 66 (2006) 645.
41. S.G. Kumbhar, A.R. Kulkarni, T.M. Aminabhavi, *J. Microencap.* 19 (2002) 173.
42. X. Qu, A. Wirsén, A.C. Albertsson, *Polymer* 41 (2000) 4841.
43. V.P.R. Manda, I. Sudheerbabu, *Int. Res. J. Pharm.*, 1 (2010) 81.
44. S. Vasiliu, M. Popa, M. Rinaudo, *Eur. Polym. J.*, 41 (2005) 923.
45. Y-M. Chen, T-F. Lin, C. Huang, J-C. Lin, F-M. Hsieh, *J. Hazard. Mater.* 148 (2007) 660.
46. Z. Cui, Y. Xiang, J. Si, M. Yang, Q. Zhang, T. Zhang, *Carbohydr. Polym.* 73 (2008) 111.
47. Z-X. Tang, L-E. Shi, J-Q. Qian, *Biochem. Eng. J.* 34 (2007) 217.
48. Y.G. Ko, B.H. Sung, U.S. Choi, *Colloids Surf. A* 305 (2007) 120.
49. E. Guilbal, *Prog. Polym. Sci.* 30 (2005) 71.
50. V. Tangpasuthadol, N. Pongchaisirikul, V.P. Hoven, *Carbohydr. Res.* 338 (2003) 937.
51. A. Sabarudin, M. Oshima, T. Takayanagi, L. Hakim, K. Oshita, Y.H. Gao, S. Motomizu, *Anal. Chim. Acta* 581 (2007) 214.
52. M. Prabakaran, J.F. Mano, *Carbohydr. Polym.* 63 (2006) 153.
53. M.N.V. Ravi Kumar, *React. Funct. Polym.* 46 (2000) 1.
54. C. Schatz, C. Viton, T. Delair, C. Pichot, A. Domard, *Biomacromolecules* 4 (2003) 647.
55. K.M.N.C. Canella, R.B. Garcia, *Quim. Nova* 24 (2001) 13.
56. G. Crini, *Prog. Polym. Sci.* 30 (2005) 38.
57. W-C. Lin, D-G. Yu, M-C. Yang, *Colloids Surf. B* 44 (2005) 143.
58. C. Tapia, Z. Escobar, E. Costa, J. Sapag-Hagar, F. Valenzuela, C. Basualto, M.N. Gai, M. Yazdani-Pedram, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 57 (2004) 65.
59. S.Y. Park, B.I. Lee, S.T. Jung, H.J. Park, *Mater. Res. Bull.* 36 (2001) 511.
60. T.C. Coelho, R. Laus, A.S. Mangrich, V.T. Fávere, M.C.M. Laranjeira, *React. Funct. Polym.* 67 (2007) 468.
61. B. Krajewska, *Enzyme Microb. Technol.* 35 (2004) 126.
62. B. Nyström, A-L. Kjøniksen, C. Iversen, *Adv. Coll. Interface Sci.* 79 (1999) 81.
63. J. Berger, M.Reist, J.M. Mayer, O. Felt, N.A. Peppas, R. Gurny, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 57 (2004) 19.
64. I.R. Rodrigues, M.M.C. Forte, K. Castagno, D.S. Azambuja, 17^o CBECIMat, Foz do Iguaçu, Brasil, Novembro de 2006.
65. K.S.C.R. Santos, J.F.J. Coelho, P. Ferreira, I. Pinto, S.G. Lorenzetti, E.I. Ferreira, O.Z. Higa, M.H. Gil, *Int. J. Pharm.* 310 (2006) 37.
66. K.G.H. Desai, H.J. Park, *J. Microencap.* 22 (2005) 179.

67. R. Laus, M.C.M. Laranjeira, A.O. Martins, V.T. Fávere, R.C. Pedrosa, J.C. Benassi, R. Geremias, *Quim. Nova* 29, (2006) 34.
68. C. Colonna, I. Genta, P. Perugini, F. Pavanetto, T. Modena, M. Valli, C. Muzzarelli, B. Conti, *AAPS Pharm. Sci. Technol.* 7 (2006) 70.
69. W. Chi, C. Qin, L. Zeng, W. Li, W. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.* 103 (2007) 3851.
70. R. Laus, T.G. Costa, B. Szpoganicz, V.T. Fávere, *J. Hazard. Mater.* 183 (2010) 233.
71. A-H. Chen, S-C. Liu, C-Y. Chen, C-Y. Chen, *J. Hazard. Mater.* 154 (2008) 184
72. J.Z. Lu, X. Duan, Q. Wu, K. Lian, *Biores. Technol.* 99 (2008) 5906.
73. N. Fang, V. Chan, H-Q. Mao, K.W. Leong, *Biomacromolecules* 2 (2001) 1161.
74. Y. Xiao, X. Zhou, *React. Funct. Polym.* 68 (2008) 1281.
75. G. Crini, P-M. Badot, *Prog. Polym. Sci.* 33 (2008) 399.
76. M.M. Beppu, E.J. Arruda, R.S. Vieira, N.N. Santos, *J. Membr. Sci.* 240 (2004) 227.
77. Y-L. Liu, Y-Huei, J-Y. Lai, *Polymer* 48 (2004) 6837.
78. K. Tømmerraas, M.K. Köping-Höggård, K.M. Vårum, B.E. Christensen, P. Artursson, O. Smidsrød, *Carbohydr. Res.* 337 (2002) 2455.
79. I.R.W.Z. Oliveira, I.C. Vieira, *Quim. Nova* 29 (2006) 932.
80. I.S. Lima, A.M. Lazarin, C. Airoidi, *Int. J. Biol. Macromol.* 36 (2005) 79.
81. Ö. Çelik, J. Akbuğa, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 66 (2007) 42.
82. H.L. Vasconcelos, V.T. Fávere, N.S. Gonçalves, M.C.M. Laranjeira, *React. Funct. Polym.* 67 (2007) 1052.
83. K. Kurita, Y. Yoshida, T. Umemura, *Carbohydr. Polym.* 81 (2010) 434.
84. M.N.V.R. Kumar, R.A.A. Muzzarelli, C. Muzzarelli, H. Sashiwa, A.J. Domb, *Chem. Rev.* 104 (2004) 6017.
85. X. Jin, J. Wang, J. Bai, *Carbohydr. Res.* 344 (2009) 825.
86. C.M. Silva, D.L. Silva, L.V. Modolo, R.B. Alves, M.A. Resende, C.V.B. Martins, A. Fátima, *J. Adv. Res.* 2 (2011) 1.
87. Z. Guo, R. Xing, S. Liu, H. Yu, P. Wang, C. Li, P. Li, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 15 (2005) 4600.
88. Y. Zhang, Y. Yang, T. Guo, *Carbohydr. Polym.* 83 (2011) 2016.
89. R.S. Vieira, M.M. Beppu, *Colloids Surf. A* 279 (2006) 196.
90. M. Hasan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed, *Chem. Eng. J.* 136 (2008) 164.
91. V.A. Spinelli, M.C.M. Laranjeira, V.T. Fávere, *Pol. Cien. Tecnol.* 15 (2005) 218.
92. R. Laus, R. Geremias, H.L. Vasconcelos, M.C.M. Laranjeira, V.T. Fávere, *J. Hazard. Mater.* 149 (2007) 471.
93. K.D. Trimukhe, A.J. Varma, *Carbohydr. Polym.* 71 (2008) 66.
94. J. Gusman, I. Saucedo, J. Revila, E. Guibal, *Langmuir* 18 (2002) 1567.
95. A.G.N. Amorim, K.B.S. Costa, T.V. Carvalho, F.S. Dias, D. Caldas, R.F. Nascimento, *Rev. Iberoam. Polim.* 8 (2007) 78.
96. C. Liu, R. Bai, *J. Membr. Sci.* 284 (2006) 313.
97. X. Wang, Y. Du, L. Fan, H. Liu, Y. Hu, *Polym. Bull.* 55 (2005) 105.
98. O.A.C. Monteiro Jr, C. Airoidi, *J. Colloid Interface Sci.* 282 (2005) 32.
99. I.S. Lima, C. Airoidi, *Thermochim. Acta* 421 (2004) 133.
100. I. S. Lima, C. Airoidi, *Colloids Surf. A* 229 (2003) 129.
101. R. Jayakumar, R.L. Reis, J.F. Mano, *J. Bioact. Compat. Polym.* 21 (2006) 327.
102. N. Sudheesh, S.K. Sharma, R.S. Shukla, *J. Mol. Catal. A* 321 (2010) 77.
103. L. Qi, Z. Xu, *Colloids Surf. A* 251 (2004) 183.

104. W.S.W. Ngah, C.S. Endud, R. Mayanar, *React. Funct. Polym.* 50 (2002) 181.
105. B.C. Janegitz, B.C. Lourenção, K.O. Lupetti, O. Fatibello-Filho, *Quim. Nova* 30 (2007) 874.
106. M. Rhazi, J. Desbrières, A. Tolaimate, M. Rinaudo, P. Vottero, A. Alagui, M. El Meray, *Eur. Polym. J.* 38 (2002) 1523.
107. T. Morita e R.M.V. Assunção, *Manual de soluções, reagentes e solventes*, 2ª ed., Edgard Blucher, São Paulo, 1983.
108. M. Soárez, J.R. Garcia, J. Rodriguez, *J. Mater. Chem. Phys.* 8 (1983) 451.
109. O.A.C. Monteiro Jr, C. Airoidi, *J. Colloid Interface Sci.* 212 (1999) 212.
110. F.A. Pavan, I.S. Lima, E.V. Benvenutti, Y. Gushikem, C. Airoidi, *J. Colloid Interface Sci.* 275 (2004) 386.
111. L.N.H. Arakaki, L.M. Nunes, J.A. Simoni, C. Airoidi, *J. Colloid Interface Sci.* 46, (2000) 228.
112. I.S. Lima, *Quitosanas e quitosanas química e morfologicamente modificadas com anidrido succínico: propriedades, adsorção e termoquímica*, Campinas, Unicamp, Tese de Doutorado, 2005.
113. M.G. Guillén, G. Sánchez, M.E. Martín, *Carbohydr. Res.* 233 (1992) 255.
114. J.H. Kim, J.H. Kim, J. Jegal, K-H. Lee, *J. Membr. Sci.* 213 (2003) 273.
115. Z. Modrzejewska, W. Sujka, M. Dorabalska, R. Zarzycki, *Sep. Sci. Technol.* 41 (2006) 111.
116. C. Airoidi, O.A.C. Monteiro Jr, *Appl. Polym. Sci.* 77 (2000) 797.
117. O.A.C. Monteiro Jr, C. Airoidi, *Int. J. Biol. Macromol.* 26 (1999) 119.
118. J. Desbrières, M. Rinaudo, *Biomacromolecules* 2 (2001) 483.
119. I.S. Lima, A.M. Lazarin, C. Airoidi, *Carbohydr. Polym.* 64 (2006) 385.
120. H. Kaczmarek, J. Zawadzki, *Carbohydr. Res.* 345 (2010) 941.
121. N.A. Antonino, *Otimização do processo de obtenção de quitina e quitosana de exoesqueletos de camarões oriundos da indústria pesqueira paraibana*, João Pessoa, UFP, Dissertação de mestrado, 2007.
122. R. Signini, S.P. Campana Filho, *Polim. Cienc. Tecnol.* 11 (2001) 58.
123. D.S. Vicentini, J.C. Lima, M.C.M. Laranjeira, *Quim. Nova*, 33 (2010) 249.
124. E.F. Lucas, B.G. Soares, E. Monteiro, *E-papers*, 2001.
125. D. Brito, S.P. Campana Filho, *Polym. Degrad. Stab.* 84 (2004) 353.
126. B. Klaykruayat, K. Siralermukul, K. Srikulkit *Carbohydr. Polym.* 80 (2010) 197.
127. P.V. Kulkarni, J. Keshavayya, V.H. Kulkarni, *Polym. Adv. Technol.* 18 (2007) 814.
128. V.M. Ramos, N.M. Rodríguez, M.F. Díaz, M.S. Rodríguez, A. Heras, E. Agulló, *Carbohydr. Polym.* 52 (2003) 39.
129. P. Gomes, C.A.R. Gomes, M.K.S. Batista, L.F. Pinto, P.A.P. Silva, *Carbohydr. Polym.* 71 (2008) 54.
130. A. Kucukgulmez, M. Celik, Y. Yanar, D. Sen, H. Polat, A.E. Kadak, *Food Chem.* 126 (2011) 1144.
131. I. Migneault, C. Dartiguenave, M.J. Bertrand, K.C. Waldron, *Biotechniques*, 37 (2004), 790.