

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de Mestrado

**Preparação e caracterização de *O*-carboximetilquitosana (OCMQ) para aplicação
como adsorvente de metais pesados**

Autora: Fernanda Guerra Lima Medeiros Borsagli

Orientador: Prof. Dr. Herman Sander Mansur

Co-orientadora: Dra. Alexandra Ancelmo Piscitelli Mansur

Fevereiro/2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Fernanda Guerra Lima Medeiros Borsagli

**Preparação e caracterização de *O*-carboximetilquitosana (OCMQ) para aplicação
como adsorvente de metais pesados**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de Concentração: Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Herman Sander Mansur

Co-orientadora: Dra. Alexandra Ancelmo Piscitelli
Mansur

Belo Horizonte

Universidade Federal de Minas Gerais

Escola de Engenharia

2015

B738p

Borsagli, Fernanda Guerra Lima Medeiros.

Preparação e caracterização de O-carboximetilquitosana(OCMQ) para aplicação como adsorvente de metais pesados [manuscrito] / Fernanda Guerra Lima Medeiros Borsagli. – 2015. xxiv, 180 f., enc. : il.

Orientador: Herman Sander Mansur.

Coorientadora: Alexandra Ancelmo Piscitelli.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Inclui anexos.

Inclui bibliografia.

1. Engenharia metalúrgica - Teses. 2. Ciência dos materiais - Teses. 3. Quitosana - Teses. 4. Adsorção - Teses. I. Mansur, Herman Sander, 1962-. II. Piscitelli, Alexandra Ancelmo. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 669(043)

Dedico esse trabalho aos meus queridos pais Sonia e Ubiratan e ao meu amado esposo Alessandro, pela paciência compreensão e apoio em todos os momentos de minha trajetória e por acreditarem em meu potencial se dedicando com amor e carinho à minha pessoa.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus e ao Mestre Jesus por toda essa empreitada, pois se não fossem os mestres queridos jamais teria chegado até aqui.

Aos meus pais, Ubiratan e Sonia, por sempre me apoiarem e estarem ao meu lado em toda a empreitada da vida. Também por me auxiliarem a ser quem sou hoje.

Ao meu amado esposo, Alessandro, por estar ao meu lado em todos os momentos, pela paciência, compreensão, carinho e apoio e por acreditar em todo o meu potencial.

Ao meu orientador, Professor Dr. Herman Sander Mansur, por acreditar em meu potencial e em meu trabalho, por me apoiar nessa empreitada com ensinamentos e conhecimento que com certeza levarei para a vida toda.

A Dra. Alexandra Ancelmo Piscitelli Mansur, pelos ensinamentos e disposição em realizar as amostras necessárias a esse trabalho. Por confiar em meu trabalho e me auxiliar com os conhecimentos necessários para finalizá-lo.

A Professora Dra. Virginia Sampaio Teixeira Ciminelli por disponibilizar alguns dos equipamentos necessários às análises desse trabalho e as instalações necessárias a essa análise no LAQ – DEMET. Assim como, a Guilhermina e ao Professor Emílio do mesmo laboratório pelas análises e esclarecimentos de dúvidas em todo o processo de adsorção.

A Dra. Maria Silva pela análise de Raman realizada nas amostras de CMQ e QUI necessárias ao projeto. Assim como a Dra. Andréia pelas análises de DRX nas amostras.

Aos colegas do LASMAT, Vítor, Nádia, Marys, Patrícia e Fábio pela ajuda e colaboração nessa empreitada, em especial ao nosso finalista doutorando, Msc. Fábio Pereira Ramanery, pelos ensinamentos no laboratório e por todo o auxílio necessário.

Aos meus queridos amigos da Fundamigo, que sempre me fortaleceram e me ajudaram a construir minha nova jornada, dando-me força em todos os momentos e me auxiliando a lembrar que sempre tem alguém olhando e orando por nós.

À aluna de Mestrado do Departamento da Química, Poliane Chagas, e ao Professor Dr. Luiz Cláudio, pela disponibilidade de tempo e análises de RMN necessárias no material produzido nesse projeto.

E, por último, mas não menos importante ou especial, à CAPES, CNPq, FAPEMIG, FINEP – CTINFRA pelo suporte financeiro, pelas instalações e equipamentos necessários a essa jornada, pois sem isso nada seria possível.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	
1. INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2	
2. OBJETIVOS.....	6
2.1 Objetivo Geral	6
2.2 Objetivos Específicos	6
CAPÍTULO 3	
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..	7
3.1 Polímeros de origem natural e biodegradáveis	7
3.1.1 Quitosana e quitosana quimicamente modificada.....	8
3.1.1.1 A Carboximetilquitosana (CMQ)	17
3.1.1.2 Aplicações Ambientais da Quitosana e carboximetilquitosana	25
3.2 Os íons de cádmio II e cromo, suas aplicações e problemas pertinentes	27
3.3 O processo de adsorção e os adsorventes	38
3.3.1 Mecanismos envolvidos no processo de adsorção de íons metálicos pela quitosana e derivados.....	41
3.3.3.1 O Equilíbrio do processo de adsorção	43
3.4 Os adsorventes de origem natural, uma solução sustentável e ambientalmente correta	44
3.5 Técnicas de caracterização	48
3.5.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	48
3.5.2 A Difração de Raio-X (DRX).....	49
3.5.3 Análises Térmicas de Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG) e Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)	51
3.5.4 Espectroscopia Raman.....	53

3.5.5 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	55
3.5.6 Espectroscopia no Ultravioleta Visível (UV-visível).....	57
3.5.7 Espectroscopia de absorção atômica (AAS).....	58
CAPÍTULO 4	
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL..	60
4.1 Materiais	61
4.2 Métodos	61
4.2.1 Síntese e caracterização da <i>O</i> -carboximetilquitosana (OCMQ)	61
4.2.1.1 Sínteses das <i>O</i> -Carboximetilquitosanas.....	62
4.2.1.1.1 Sínteses das OCMQ.....	63
4.2.1.2 Análise e caracterização das OCMQ e da Quitosana de origem	64
4.2.1.2.1 Verificação do Grau de Desacetilação da Quitosana	64
4.2.1.2.2 Determinação do Grau de Substituição das <i>O</i> -Carboximetilquitosana	64
4.2.1.2.3 Análise do Rendimento das sínteses de <i>O</i> -Carboximetilquitosana....	65
4.2.1.2.4 Análise de Ressonância Magnética Nuclear.....	65
4.2.1.2.5 Caracterização por Difração de Raio-X.....	66
4.2.1.2.6 Análises Térmicas das OCMQ produzidas e da QUI	66
4.2.1.2.7 Análise de Espectroscopia Raman	66
4.2.1.2.8 Análise de Espectroscopia no infravermelho.....	67
4.2.1.2.9 Avaliação de solubilidade em meio aquoso	67
4.2.2 Análise e caracterização do processo de adsorção	68
4.2.2.1 Equipamentos	69
4.2.2.2 Preparo das soluções dos íons Cd ²⁺ e Cr (VI).....	70
4.2.2.3 Preparo das soluções de OCMQ (SOL_CMQ) e quitosana	

(SOL_QUI).....	70
4.2.2.4 Análise da variação da adsorção em função do pH.....	70
4.2.2.5 Cálculos das concentrações de equilíbrio.....	71
4.2.2.6 Análise do efeito do tempo de contato dos Polímeros com os íons estudados	72
4.2.2.7 Caracterização por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier	72
CAPÍTULO 5	
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	73
5.1 Análise dos resultados da síntese de <i>O</i> -carboximetilquitosana.....	73
5.1.1 Grau de desacetilação da Quitosana via Titulação Potenciométrica.....	73
5.1.2 Grau de Substituição das <i>O</i> -Carboximetilquitosanas.....	74
5.1.3 Determinação do rendimento das sínteses de OCMQ produzidas	82
5.1.4 Análise de Ressonância Magnética Nuclear	83
5.1.5 Caracterização por Difração de Raio – X.....	87
5.1.6 Análise Térmica das amostras sintetizadas	89
5.1.7 Análise de Espectroscopia Raman das amostras.....	95
5.1.8 Análise de Espectroscopia no infravermelho das amostras	100
5.1.9 Análise da solubilidade em meio aquoso das OCMQ	106
5.2 Análise do Processo de adsorção de cádmio (II) e cromatos	117
5.2.1 Efeito do pH e tempo de contato no processo de adsorção pela QUI e CMQ 40_ME.....	117
CAPÍTULO 6	
6.CONCLUSÃO.....	125
CAPÍTULO 7	
7. CONTRIBUIÇÕES PARA A LITERATURA.....	127

7.1	Artigos Aceitos para publicação em Periódicos.....	127
7.2	Artigos Enviados para publicação em Periódicos.....	127
7.3	Artigos Publicados em Periódicos.....	127
7.4	Trabalhos Completos publicados em Anais de Congressos Internacionais.....	127
7.5	Apresentações de Trabalhos em Congressos Internacionais e Nacionais.....	128
7.6	Resumos Publicados em Congressos Internacionais e Nacionais.....	128
CAPÍTULO 8		
8.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	129
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	130
	ANEXO I.....	155

Lista de Figuras

Figura 1.1 - Divisão da água disponível no mundo	2
Figura 3.1 – (a) Estrutura química da quitosana; (b) Estrutura da quitosana em 3D	8
Figura 3.2 - Representação esquemática do processo de produção da quitosana.....	9
Figura 3.3 – Representação esquemática da desacetilação da quitina para obtenção da quitosana, destacando os grupamentos aminos livres.....	10
Figura 3.4 - Produção de pescados em milhões de toneladas em 2009, 2010 e 2012 ...	12
Figura 3.5 - Destaques da produção de pescados em 2012 no mundo	12
Figura 3.6 - Representação esquemática da cadeia do glutaraldeído com destaque para os grupos carbonila	14
Figura 3.7 – Representação da estrutura química da quitosana com ácido palmítico.....	16
Figura 3.8 - Representação da estrutura química da <i>O</i> -carboximetilquitosana	17
Figura 3.9 - Representação esquemática das reações de modificação da quitosana por reações de carboximetilação	18
Figura 3.10 – (a) Espectros de UV-visível da CMQ em diferentes pH para verificação de solubilidade da mesma; (b) Análise da solubilidade da OCMQ em diferentes pH ...	21
Figura 3.11 - Representação esquemática da reação da <i>O</i> -carboximetilquitosana	23
Figura 3.12 - Representação esquemática da captação iônica da <i>O</i> -carboximetilquitosana	24
Figura 3.13 – (a) Foto do Canal do Fundão no Rio de Janeiro, mostrando a poluição com metais pesados no local (manchas pretas); (b) Foto mostrando a poluição com metais pesados na Alemanha, devido a Usina de Lausitz; (c) Foto do Rio São Francisco em Três Marias, Minas Gerais, mostrando a poluição com metais pesados devido a Companhia Mineira de MetaisVotorantin	28
Figura 3.14 – Gráfico representando a qualidade da água no Brasil em 2008	29
Figura 3.15 – Produção de Cádmiio em 2013 em milhões de toneladas e países em destaques.....	31
Figura 3.16 – Produção de Cromo em 2013 em milhões de toneladas e países em destaques.....	35

Figura 3.17 – Representação esquemática do processo de adsorção num substrato.....	38
Figura 3.18 – Representação esquemática do modelo proposto por Ogawa <i>et al.</i> (1993) da quelação com o cobre.....	41
Figura 3.19 – (a) Imagem de MEV mostrando o cobre adsorvido na membrana de quitosana; (b) Imagem de MEV mostrando o níquel adsorvido na membrana de quitosana	45
Figura 3.20 – (a) Remoção em relação a massa de adsorvente de Cobre (Cu (II)) e cádmio (Cd (II)) análise com íons separados; (b) Remoção em relação a massa de adsorvente de Cobre (Cu (II)) e cádmio (Cd (II)) análise com íons juntos.	46
Figura 3.21 - Efeito da dose de quitosana de Base de Schiff na adsorção de enxofre e níquel	47
Figura 3.22 - Espectros obtido por ¹ H RMN das (a) Quitosana e (b) Carboximetilquitosana.....	48
Figura 3.23 – Representação esquemática da molécula de quitosana com os carbonos identificados.....	49
Figura 3.24 – Difratoograma da Quitosana de alta massa molar.....	50
Figura 3.25 – Representação esquemática da obtenção da cristalinidade do material pelo gráfico de DRX.....	50
Figura 3.26 – Curvas de TG e DTG da quitosana identificando os dois principais eventos relacionados à perda de massa da mesma.....	52
Figura 3.27 – Curva obtida da análise térmica de calorimetria diferencial exploratória (DSC) de uma amostra de quitosana.....	53
Figura 3.28 - Espectro Raman de amostra de carboximetilquitosana e da quitosana de origem	54
Figura 3.29 – Espectro de FTIR da (a) quitosana de origem em comparação com a (b) carboximetilquitosana.....	56

Figura 3.30 – Espectro de absorção óptica no UV-visível de nanopartículas estabilizadas com quitosana e derivados	58
Figura 4.1 - Fluxograma simplificado do procedimental experimental adotado.....	60
Figura 4.2 - Fluxograma da síntese e caracterização de <i>O</i> -Carboximetilquitosana (OCMQ).....	62
Figura 4.3 - Fluxograma do processo de adsorção dos íons analisados.....	69
Figura 5.1 – Curva de titulação potenciométrica e derivada primeira da quitosana obtendo grau de desacetilação GD = (85±3)%.....	73
Figura 5.2 – Curvas de titulação potenciométrica e da derivada primeira das CMQ (a) CMQ 40_ET; (b) CMQ 60_ET; (c) CMQ 40_ME; (d) CMQ 60_ME.....	75
Figura 5.3 – Representação gráfica do grau de substituição obtido para cada amostra.....	76
Figura 5.4 – Representação esquemática da reação de síntese da OCMQ.....	78
Figura 5.5 – Variação do pH da solução de OCMQ durante as lavagens realizadas.....	80
Figura 5.6 – Rendimento em percentual das amostras de OCMQ sintetizadas.....	82
Figura 5.7 – Espectro de ¹ H RMN da QUI (GD = 83%).....	84
Figura 5.8 – Espectro de RMN no hidrogênio da CMQ 40_ET.....	84
Figura 5.9 – Espectro de RMN no hidrogênio da CMQ 60_ET.....	85
Figura 5.10 – Espectro de RMN no hidrogênio da CMQ 40_ME.....	85
Figura 5.11 – Espectro de RMN no hidrogênio da CMQ 60_ME.....	86

- Figura 5.12** – Difratoograma das amostras **(a)** QUI; **(b)** CMQ 40_ME; **(c)** CMQ 60_ME; **(d)** CMQ 40_ET; **(e)** CMQ 60_ET.....**87**
- Figura 5.13** – Análise de Termogravimetria e termogravimetria derivada das amostras **(a)** QUI; **(b)** CMQ 40_ET; **(c)** Representação da menor estabilidade das CMQ na faixa de 200°C a 400°C em relação à QUI e a amostra da CMQ 40_ME.....**91**
- Figura 5.14** – Análise de Termogravimetria e termogravimetria derivada das amostras de **(a)** CMQ 60_ET; **(b)** CMQ 40_ME; **(c)** CMQ 60_ME;.....**92**
- Figura 5.15** – Perda de água (%) das amostras.....**93**
- Figura 5.16** – Estruturas 3D da Na-CMQ, H₂O e CMQ entrelaçadas mostrando a interação com a molécula de água.....**94**
- Figura 5.17** – Espectro Raman das amostras de **(a)** QUI; **(b)** CMQ 40_ME; **(c)** CMQ 60_ME; **(d)** CMQ 40_ET; **(e)** CMQ 60_ET.....**98**
- Figura 5.18** – **(a)** Espectro Raman das amostras na faixa de 3700 a 2000cm⁻¹ mostrando as sobreposições e as diferenças presentes; **(b)** Destaque para a molécula de OCMQ destacando o grupo -CH₂ formado com a incorporação do grupo carboximetil, obtida através do software ACD lab 3D viewer.....**99**
- Figura 5.19** – **(A)** Modelo proposto da cadeia de CMQ em 3D com a substituição ocorrendo em ambos os carbonos 3 e 6 obtida através do software ACD lab 3D viewer; **(B)** Espectro no infravermelho das amostras de **(a)** QUI; **(b)** CMQ 40_ME; **(c)** CMQ 60_ME; **(d)** CMQ 40_ET; **(e)** CMQ 60_ET.....**101**
- Figura 5.20** – Espectro no infravermelho comparativo da CMQ com a QUI identificando as diferenças entre as mesmas **(a)** QUI; **(b)** CMQ 40_ME; **(c)** CMQ 60_ME.....**103**
- Figura 5.21** – Espectro no infravermelho na faixa de 3700cm⁻¹ a 2000cm⁻¹ identificando a substituição do grupo carboximetil na hidroxila **(a)** QUI; **(b)** CMQ

40_ET; (c) CMQ 40_ME; (d) CMQ 60_ET; (e) CMQ 60_ME.....	104
Figura 5.22 – Representação gráfica do grau de substituição médio obtido por FTIR para cada amostra.....	105
Figura 5.23 – (a) Modelo 3D proposto das cadeias da CMQ entrelaçadas com substituição nas hidroxilas do carbono 3 e 6; (b) Modelo linear proposto das cadeias da CMQ entrelaçadas com substituição nas hidroxilas do carbono 3 e 6.....	106
Figura 5.24 – Análise de espectroscopia no ultravioleta visível das amostras para os diferentes pH na faixa de 1 a 12 (a) CMQ 40_ET; (b) CMQ 60_ET; (c) CMQ 40_ME; (d) CMQ 60_ME.....	107
Figura 5.25 – Avaliação da faixa de pH de solubilidade no comprimento de onda de 450nm (a) CMQ 40_ET; (b) CMQ 60_ET; (c) CMQ 40_ME; (d) CMQ 60_ME.....	108
Figura 5.26 – Espectro de infravermelho mostrando a desprotonação das aminas com o aumento do pH na banda entre $1500 - 1690\text{cm}^{-1}$ (a) pH = 2,18; (b) pH = 3,58; (c) pH = 4,52.....	110
Figura 5.27 – Espectro de infravermelho mostrando a solubilidade da Na-CMQ na faixa de pH representada na banda entre $1410 - 1420\text{cm}^{-1}$ (a) Meios ácidos; (b) Meios neutros a alcalinos.....	111
Figura 5.28 – Espectro de infravermelho mostrando a dependência da solubilidade da H-CMQ com o pH representada na banda entre $1727 - 1742\text{cm}^{-1}$ (a) pH = 2,18; (b) pH = 3,58; (c) 4,52.....	112
Figura 5.29 – Espectro de infravermelho mostrando a desprotonação das aminas de NH_3^+ a NH_2 representada na banda entre $1550 - 1590\text{cm}^{-1}$ (a) pH = 3,58; (b) pH = 5,61; (c) 6,63, (d) 8,00.....	113
Figura 5.30 – Espectro de infravermelho mostrando as ocorrências em relação as mudanças de carga dos grupos químicos presentes na CMQ com o aumento de pH na faixa $2000 - 670\text{cm}^{-1}$ (a) pH = 3,58; (b) pH = 4,52; (c) 7,34, (d) 8,00.....	114

Figura 5.31 – Modelo de estrutura 3D das cadeias de OCMQ e Na-CMQ entrelaçadas (os átomos em amarelo correspondem aos átomos de Na ⁺).....	115
Figura 5.32 – Representação da interação entre as CMQ com aminas protonadas e grupos carboximetil desprotonados interagindo proporcionando a aglomeração.....	116
Figura 5.33 – Representação da interação da Na-CMQ e das aminas protonadas com a água garantindo a solubilidade.....	116
Figura 5.34 – (a) Efeito do pH e do tempo de adsorção na quantidade de íons cádmio II adsorvidos (%) pela QUI; (b) Reação de captação iônica do Cd ²⁺ pela QUI com o aumento do pH obtidas através do software ACD lab 3D viewer.....	117
Figura 5.35 – (a) Efeito do pH e do tempo de adsorção na quantidade de íons cádmio II adsorvidos (%) pela CMQ; (b) Reação de captação iônica do Cd ²⁺ pela CMQ com o aumento do pH obtidas através do software ACD lab 3D viewer.....	119
Figura 5.36 – Modelo de complexação entre as cadeias e com os íons cádmio (II) próximo a faixa de insolubilidade da CMQ 40_ME obtidas através do software ACD lab 3D viewer.....	120
Figura 5.37 – Efeito do pH e do tempo na adsorção na quantidade dos oxiânions de cromo (VI) adsorvidos (%) (a) pela QUI e (b) pela CMQ; Reação de captação iônica dos cromatos com o aumento do pH pela (c) QUI e (d) CMQ.....	121
Figura 5.38 – Mecanismo de competição entre o íon Na ⁺ e Cromatos.....	122
Figura 5.39 – (a) Comparativo entre QUI e CMQ da capacidade de adsorção no equilíbrio de íons Cd ²⁺ adsorvidos no pH = 3,0 e (b) Comparativo entre QUI e CMQ na capacidades de adsorção no equilíbrio de oxiânions de Cr (VI) adsorvidos no pH = 3,0.....	123
Figura 5.40 – Comparativo da capacidade de adsorção no equilíbrio de íons Cd ²⁺ e oxiânions de Cr (VI) adsorvidos pela (a) QUI no pH = 3,0; (b) CMQ no pH = 3,0; (c) QUI no pH = 6,0 e (d) CMQ no pH = 10,0.....	12

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Parâmetros de solubilidade e agregação.....	19
Tabela 3.2 - Solubilidade da CMQ em água em relação à faixa de temperatura de produção.....	20
Tabela 3.3 - Capacidade de adsorção de compósitos de quitosana em relação a pH e T(°C)	26
Tabela 3.4 – Parâmetros avaliados pelo IGAM durante a análise das amostras recolhidas das estações	30
Tabela 3.5 – Concentração de cádmio despejada na natureza pelos processos industriais.....	33
Tabela 3.6 - Definições, vantagens e desvantagens das técnicas de remoção de metais.....	37
Tabela 3.7 - Adsorventes comerciais, suas aplicações e média de custo no mercado...	40
Tabela 4.1 – Nomenclatura e reagente das amostras sintetizadas	63
Tabela 4.2 – pH utilizado para os adsorventes analisados.....	71
Tabela 5.1 – Grau de substituição das amostras de CMQ sintetizadas.....	76
Tabela 5.2 – Razão molar entre os reagentes e o polímero envolvida na síntese das OCMQ	77
Tabela 5.3 – Rendimento final das CMQ sintetizadas.....	82
Tabela 5.4 – Temperatura dos principais eventos térmicos em cada amostra de CMQ e QUI	90
Tabela 5.5 – Perda de água das amostras.....	93
Tabela 5.6 – Bandas no Raman associadas à QUI e às CMQ	97
Tabela 5.7 – Bandas no FTIR associadas à QUI e às CMQ	102
Tabela 5.8 – Grau de substituição médio das amostras de CMQ sintetizadas.....	104
Tabela 5.9 – Faixa de pH de insolubilidade em meio aquoso das amostras.....	107

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ANA	Agência Nacional de Águas
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AAS	Espectroscopia de Absorção Atômica
A_c	Área Cristalina
A_a	Área Amorfa
ATR	Reflectância Total Atenuada
BGS	Serviço Geológico Britânico (<i>British Geology Survey</i>)
b	Caminho óptico
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
As	Arsênio
C3	Carbono 3
C6	Carbono 6
Cd/Cd²⁺	Cádmio/Cádmio (II)
CdCl₂	Cloreto de Cádmio
COOH	Grupo carboxílico
COO⁻	Carboxilato
CH₂COOH	Grupo carboximetil
CH₃CH₂OH	Etanol
CH₃OH	Metanol
CMQ	Carboximetilquitosana
C=O	Carbonila
CO₂	Gás carbônico
CH₄	Metano
ClCH₂COOH	Monocloroacético
C₀	Concentração inicial
C_e	Concentração no equilíbrio
cm	Centímetro
c	Concentração do meio
CdS	Sulfeto de Cádmio
CN	Cianeto

COPASA	Companhia de Saneamento de Minas Gerais
Cr/Cr²⁺/Cr³⁺/Cr⁶⁺	Cromo/Cromo (II)/Cromo (III)/Cromo (VI)
Cr₂O₇²⁻	Dicromato
CrO₄⁻	Cromato
HCrO₄⁻	Cromato ácido
Cu/Cu²⁺/Cu³⁺	Cobre/Cobre (II)/Cobre (III)
CuO₂	Óxido de cobre
d_{hkl}	Distância Interplanar
DEMET	Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais
DI	Deionizada
D₂O	Água Deuterada
DRIFTS	Reflectância Difusa
DRX	Difração de Raio-X
DSC	Calorimetria Diferencial Exploratória
DTG	Termogravimetria Derivada
E	Energia Liberada
ε	Absortividade molar
E_{pH}	Quantidade de grupamentos aminos protonados em determinado
pH	
ET	Etanol
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
FAO	Organização de Alimentos e Agricultura (<i>Food and Agriculture Organization</i>)
Fe/Fe³⁺	Ferro/Ferro (III)
γ-Fe₂O₃	Hematita
Φ	Parâmetro relacionado aos volumes de ácido e base na titulação potenciométrica
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
g	Gramas
ΔG	Energia livre de Gibbs
GA	Grau de Acetilação
GC	Grau de Cristalinidade

GD	Grau de desacetilação
GlcN	2 – amino – 2 – desoxi – <i>D</i> – glicopirranose
GlcNAc	2 – acetamido – 2 – desoxi – <i>D</i> – glicopirranose
GS	Grau de Substituição
h	Constante de Planck
H-CMQ	Carboximetilquitosana ácida
HCl	Ácido clorídrico
[HCl]	Concentração de ácido clorídrico
H₂O	Água
Hg	Mercúrio
ΔH	Variação de Entalpia
I	Intensidade após passagem pelo caminho óptico
I₀	Intensidade inicial
IGAM	Instituto Mineiro de Gestão de Águas
IPT	Instituto de Pesquisa Tecnológica
K	Constante de dissociação
K₂Cr₂O₇	Dicromato de Potássio
K_d	Constante cinética de dissociação
kg	Kilograma
km	quilometro
L	Litro
LASMAT	Laboratório de Caracterização de Interfaces e Superfícies
LAQ	Laboratório de Análises Químicas
λ	Comprimento de onda
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
ME	Metanol
M	Massa ou mol.L ⁻¹
m	Massa
mL	Mililitro
mV	Milivolt
μg	Micrograma
mg	Miligrama

NCMQ	<i>N</i> -carboximetilquitosana
Na-CMQ	Sal de carboximetilquitosana
NaCl	Cloreto de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
[NaOH]	Concentração de hidróxido de sódio
NOCMQ	<i>N,O</i> -carboximetilquitosana
NH₂	Amino
NH₃⁺	Amina protonada
Ni/Ni²⁺	Níquel/Níquel (II)
NOCMQ	<i>N,O</i> -carboximetilquitosana
NO_x	Nitratos ou Nitritos
OCMQ	<i>O</i> -carboximetilquitosana
OH	Hidroxila
pKa	Constante de dissociação iônica
PIB	Produto Interno Bruto
Pb/Pb²⁺/Pb⁴⁺	Chumbo/Chumbo (II)/Chumbo (IV)
PHAs	poli(hidroxicarboxilatos)
PQ	Pontos Quânticos
PVA	Poli álcool vinílico
QD	<i>Quantum Dots</i>
q_e	Capacidade de adsorção no Equilíbrio
q_m	Capacidade máxima de adsorção do adsorvente
QUI	Quitosana
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
¹H RMN	Ressonância Magnética Nuclear no hidrogênio
¹³C RMN	Ressonância Magnética Nuclear no carbono
senθ	Seno de Teta
S	Massa adsorvida
ΔS	Varição de Entropia
SINGREH	Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos
SO_x	Sulfetos ou Sulfitos
SOL	Solução

TG	Termogravimetria
T	Temperatura
θ	Fração adsorvida na superfície/ângulo
Td	Temperatura de degradação
Tc	Temperatura de cristalização
Tf	Temperatura de Fusão
Tg	Temperatura de transição vítrea
TM	Trimetilquitosana
USP	Universidade de São Paulo
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
USGS	Serviço Geológico dos Estados Unidos (<i>United States Geological Service</i>)
UV-visível	Ultravioleta-visível
ν	Frequência da luz
V/V₁/V₂	Volume
V_{NaOH}	Volume de hidróxido de sódio
V_{HCl}	Volume de ácido clorídrico
ZnS	Sulfeto de zinco
Zn	Zinco
WHO	Organização Mundial de Saúde (<i>World Health Organization</i>)

LISTA DE EQUAÇÕES

EQUAÇÃO 1.....	10
EQUAÇÃO 2.....	11
EQUAÇÃO 3.....	22
EQUAÇÃO 4.....	34
EQUAÇÃO 5.....	34
EQUAÇÃO 6.....	34
EQUAÇÃO 7.....	42
EQUAÇÃO 8.....	42
EQUAÇÃO 9.....	43
EQUAÇÃO 10.....	49
EQUAÇÃO 11.....	51
EQUAÇÃO 12.....	51
EQUAÇÃO 13.....	55
EQUAÇÃO 14.....	55
EQUAÇÃO 15.....	56
EQUAÇÃO 16.....	56
EQUAÇÃO 17.....	57
EQUAÇÃO 18.....	57
EQUAÇÃO 19.....	71
EQUAÇÃO 20.....	72
EQUAÇÃO 21.....	79
EQUAÇÃO 22.....	79
EQUAÇÃO 23.....	79
EQUAÇÃO 24.....	80
EQUAÇÃO 25.....	109

EQUAÇÃO 26.....	109
EQUAÇÃO 27.....	110
EQUAÇÃO 28.....	112
EQUAÇÃO 29.....	112
EQUAÇÃO 30.....	118
EQUAÇÃO 31.....	118
EQUAÇÃO 32.....	118
EQUAÇÃO 33.....	119
EQUAÇÃO 34.....	119

RESUMO

A quitosana (QUI) é um dos mais abundantes polissacarídeos disponíveis a partir de fontes naturais usada em diversas aplicações, como produtos farmacêuticos, biomateriais e muitas outras. Ela é obtida através da desacetilação alcalina da quitina natural, apresentando-se razoavelmente solúvel em meio ácido, mas com baixa solubilidade em soluções aquosas com $\text{pH} \geq 6,5$. No entanto, melhoras podem ser alcançadas pela introdução de grupos químicos em diversas condições de reação. Nesse sentido a carboximetilquitosana (CMQ) é uma boa alternativa, já que é solúvel em meios aquosos ácidos, alcalinos e fisiológicos, podendo ser bons candidatos para o tratamento da água. Dessa forma, o propósito dessa pesquisa foi sintetizar predominantemente a *O*-carboximetilquitosana (OCMQ) por diferentes rotas químicas, alterando a concentração do meio alcalino e o finalizador da reação, caracterizá-la por diferentes métodos e buscando definir a OCMQ mais adequada para aplicação na adsorção dos íons Cd^{2+} e oxianions de Cr (VI). Técnicas como DRX, FTIR, TG, DTG, DSC, UV-visível, RMN, Raman e AAS foram utilizadas. Os resultados em relação à síntese das OCMQ indicaram que a modificação da rota química em relação à concentração do álcali e ao finalizador da reação modificaram de maneira significativa o grau de substituição da OCMQ produzida e a sua solubilidade em meio aquoso. Além disso, percebeu-se que a substituição ocorreu preferencialmente nas hidroxilas, em ambos os carbonos 3 e 6 da QUI. No processo de adsorção, os resultados indicaram que para os íons catiônicos, representados nessa pesquisa pelo Cd^{2+} , a OCMQ foi mais eficiente do que a QUI, em razão do modelo multidentado adquirido na formação predominante da forma OCMQ que possibilita a presença de mais sítios de captação iônica. No entanto, para os oxianions de Cr (VI) a QUI apresentou maior eficácia, pois a adsorção ocorre predominantemente nos grupamentos aminos em ambas as amostras e a faixa de solubilidade da OCMQ em meios ácidos é menor do que na QUI, ocorrendo aglomeração do polímero e afetando o processo de adsorção. Portanto, conclui-se que a OCMQ pode ser uma solução promissora no tratamento de água em relação aos íons de metais pesados, mostrando ser interessante a modificação química realizada.

Palavras-chaves: Quitosana, *O*-Carboximetilquitosana, adsorção, Cd^{2+} , Cr (VI)

ABSTRACT

The chitosan (CHI) is one of the most abundant polysaccharides available from natural sources used in various applications, such as pharmaceuticals, biomaterials and many others. It is obtained by means of alkaline deacetylation of chitin natural, being reasonably soluble in acid medium, but with low solubility in aqueous solutions with $\text{pH} < 6.5$. However, improvements can be achieved by the introduction of chemical groups in various reaction conditions. In this sense the carboxymethyl-chitosan (CMC) is a good alternative, because it is soluble in aqueous media acids, alkali and physiological, and may be good candidates for the water treatment. The purpose of this research was to synthesize predominantly the carboxymethyl-chitosan (OCMC) by different chemical routes, changing the concentration of the alkaline medium and the finisher of the reaction, characterize it by different methods and define the most suitable for application on the adsorption of Cd^{2+} and Chromates. Techniques such as XRD, FTIR, TG, DTG, DSC, UV-visible, NMR, Raman and AAS were used. The results in relation to the synthesis of OCMC indicated that the chemical modification of route in relation to the concentration of the alkali and the finisher of the reaction changed significantly the degree of substitution of OCMC produced and its solubility in aqueous medium. In addition, it was noticed that the replacement occurred preferentially in hydroxyl in both carbons 3 and 6 of CHI. In the adsorption process, the results indicated that for cationics, represented in this study by Cd^{2+} , the OCMC was more efficient than the CHI, in reason of the model multi-dentate acquired in training the predominant form OCMC that allows the presence of more sites of ion uptake. However, for oxyanions of the Cr (VI), the CHI presented greater effectiveness, since the adsorption occurs predominantly in polymer amine groups are groupings in both samples and the range of solubility of OCMC in acid media is lower than that of the CHI, occurring there is agglomeration of polymer affecting the adsorption process. Therefore, it is concluded that the OCMC is a promising solution for the water treatment in relation to heavy metal ions, showing be interesting this chemical modification performed.

Keywords: Chitosan, *O*-Carboxymethyl-chitosan, adsorption, Cd^{2+} , Cr (VI)

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

A diminuição dos recursos naturais nas sociedades modernas tem causado grande preocupação em razão da elevada contaminação decorrente do avanço das atividades antrópicas, principalmente às atividades industriais e agrícolas e ao elevado número de resíduos descartados, exercendo efeito considerável na concentração e mobilidade de metais pesados no meio ambiente representando forte fonte de contaminação ambiental (BAHADIR *et al.*, 2007).

A presença de metais pesados nos tecidos vivos ocasionam sérios problemas ao organismo, além de tenderem a acumular-se na cadeia alimentar, já que podem se ligar a ácidos nucleicos, proteínas e pequenos metabólitos, alterando ou fazendo com que as células percam suas funções biológicas com perda do controle da homeostase de metais essenciais, causando problemas fatais (LIU *et al.*, 2008).

Metais pesados, os quais se encontram na forma de íons, são frequentemente encontrados no ambiente, principalmente, devido ao despejo de dejetos industriais. Eles são constituintes comuns de águas residuais oriundas de indústrias químicas, têxteis, de mineração, siderúrgicas, de lâmpadas, de baterias, entre outras, e muitos são conhecidos pelas toxicidades aos seres vivos, incluindo atividades carcinogênicas. O cromo (VI), por exemplo, é um íon metálico altamente tóxico que dificulta o desenvolvimento de bactérias e plantas, além de prejudicar a saúde de animais e do homem. Semelhante processo é ocasionado pelos íons metálicos cádmio (II) em sistemas aquáticos, os quais causam sérios danos ao meio ambiente de uma maneira irreversível (BAIRD, 2002).

Dessa forma, o controle dessas substâncias no meio ambiente torna-se crucial, em particular na água, visto ser um dos recursos naturais mais importantes, já que no mundo apenas 3% é doce, sendo 97% das águas encontradas na forma salgada. E,

desses 3%, apenas 2% se encontram disponível para consumo, estando o restante na forma congelada. Desse total de água doce, o Brasil possui 12% do montante disponível para o consumo (Figura 1.1) (CETESB, 2014).



Figura 1.1 – Divisão da água disponível no mundo

Fonte: CETESB (2014)

Em relação à água doce presente no Brasil, há cerca de 520 mil quilômetros de rede de água com um consumo médio de $0,16\text{m}^3/\text{habitante}$ ao dia em 2010. Para esse consumo são produzidos aproximadamente 15 milhões de m^3 de água, sendo apenas 61% consumidos. Após o consumo, em torno de 31% desse volume é descartado no esgoto e apenas 21% é tratado. (MINISTÉRIO DAS CIDADES, 2011).

No caso de Minas Gerais, o índice de tratamento de esgoto corresponde a 76%. Mesmo assim, segundo dados do Instituto Mineiro de Gestão de Águas (IGAM), houve uma melhora significativa na qualidade da água nesse Estado, passando o índice indicativo de água adequada para consumo de 18% em 2011 para 32% em 2013 (IGAM, 2014).

Ainda segundo o IGAM (2014), em relação à toxicidade presente nas águas mineiras, houve uma baixa de 4% de 2011 a 2013. Nessa avaliação 13 substâncias foram avaliadas, arsênio (As), cádmio (Cd), chumbo (Pb), cianeto (CN), cobre (Cu), cromo

(Cr), fenóis, mercúrio (Hg), nitrito, nitrato, nitrogênio amoniacal e zinco (Zn). Sendo que a maior presença indicada no relatório de 2013 foi de nitrogênio amoniacal total, arsênio total, cádmio total e cianeto livre. Entretanto, apesar dessa melhora deve ser considerado que 16% das águas mineiras apresentam elevada toxicidade, não sendo adequadas ao consumo, mesmo quando submetidas a tratamento.

Dessa forma, viabilizar estratégias adequadas de tratamento é essencial para melhor garantia da água consumida. Para isso, propostas de tratamento de efluentes contendo íons de metais pesados são realizadas por vários métodos como precipitação química, separação por membrana, evaporação, eletrólise, entre outros. No entanto, muitos desses métodos não são eficientes e apresentam custo relativamente alto. Nesse enfoque a busca por processos mais eficazes e de custo compatível têm sido o propósito de diversos estudos. Uma dessas propostas é o processo de adsorção de metais, sendo muito requisitado, principalmente quando a alta seletividade na captação/imobilização de metais específicos é necessária (MONIER, 2012).

Esse método é comumente utilizado por ser bastante eficaz na remoção de espécies em soluções líquidas e dependendo do adsorvente utilizado no processo, pode vir a ser um método de menor custo em relação às demais técnicas utilizadas para o tratamento de efluentes que apresentam poluentes de diferentes origens (CHAVES, 2009). E, a vantagem desse processo sob as demais técnicas é o fato de utilizar equipamentos comercialmente acessíveis, ter baixa geração de resíduos, ser possível a recuperação dos metais, além da possibilidade de reutilização do adsorvente e, dependendo do adsorvente pode-se tornar um método de custo competitivo para o tratamento de efluentes na indústria (ARRUDA & SIGNINI, 2010).

Esses adsorventes são substâncias naturais ou sintéticas de estrutura cristalina ou amorfa, com a superfície interna de poros acessível à combinação seletiva entre o sólido e o soluto. Podem ser de origem mineral e orgânica, como por exemplo, carvão ativado, algumas zeólitas, argilas, sílica e materiais de baixo custo, dentre eles alguns co-produtos industriais como biomassa e materiais poliméricos. Um material que tem se

destacado como efetivo adsorvente de metais de transição é a quitosana, a qual é obtida em escala industrial pela desacetilação alcalina da quitina e representa um dos biopolímeros mais abundantes na natureza (ARRUDA & SIGNINI, 2010).

A quitosana (poli – β (1 \rightarrow 4)-2-amino-2-deoxi-D-glicose) é obtida pela hidrólise alcalina da quitina a partir de exoesqueletos de insetos, cascos de crustáceos, fungos e paredes celulares. A sua propriedade de desenvolver interações fortes com íons metálicos é conhecida, dessa forma podendo ser usada apropriadamente na adsorção desses íons pela presença em sua cadeia de grupos químicos funcionais, como as hidroxilas (-OH) e aminos (-NH₂) (GUAN *et al.*, 2012). Além disso, ela apresenta hidrofiliabilidade, biodegradabilidade, inocuidade para seres vivos e facilidade de derivação química (MONIER, 2012). Dependendo do grau de desacetilação e da massa molar é capaz de alterar suas propriedades de solubilidade em água, comportamento mecânico, transparência ótica, estabilidade química, biodegradabilidade, entre outros.

Em geral, a quitosana pura exibe características de biodegradabilidade e biocompatibilidade, contudo sua solubilidade em meio aquoso é baixa em $\text{pH} \geq 7$. Devido a esse comportamento, têm-se misturado a ela outros polímeros, por meio de ligações cruzadas e conjugação oferecendo diversas alternativas de modificação química e, conseqüentemente, de propriedade (SANTOS *et al.*, 2013).

Com o enfoque da indústria e dos governos cada vez maior no desenvolvimento de novas tecnologias em relação à sustentabilidade e melhoria ambiental, aliar a utilização de um biopolímero natural modificado que é resíduo da indústria pesqueira torna-se uma solução adequada e promissora, visto que há viabilidade de redução do custo efetivo do processo com o uso de rotas aquosas simples.

Dessa forma, o presente trabalho propõe a utilização da quitosana modificada quimicamente, a *O*-carboximetilquitosana (OCMQ) para promover a adsorção de íons de metais pesados como o cádmio (Cd²⁺) e cromo (Cr (VI)) em meios aquosos. Considerando que a gama de íons de metais pesados contaminando a água no Brasil é

grande, com estudos apresentando resultados pouco eficientes, o presente trabalho poderá abrir um leque de atuações, pois se trabalhará com um biopolímero de baixo custo e superadsorvente, dispondo de mecanismo de adsorção de metais pesados pouco conhecido. Levando-se em conta a modificação química proporcionada muito pode ser estudado, pois o comportamento do processo e influência de íon para íon, além das variações de pH, viscosidade, tempo e temperatura.

CAPÍTULO 2

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral desse trabalho é sintetizar, preferencialmente, a *O*-carboximetilquitosana (OCMQ) a partir de quitosana por meio de uma reação de carboximetilação, caracterizá-la e avaliá-la quanto a sua utilização como adsorvente de íons de metais pesados.

2.2 Objetivos Específicos

- Modificar quimicamente a quitosana por meio de reação de carboximetilação, transformando-a preferencialmente em *O*-carboximetilquitosana (OCMQ), por diferentes rotas;
- Caracterizar os produtos obtidos em relação aos parâmetros de solubilidade, grau de substituição e grupos químicos presentes, por meio de espectroscopias, análises térmicas, titulação potenciométrica, ressonância magnética nuclear e difração de raio-X, definindo a OCMQ mais apropriada como adsorvente de íons de metais pesados;
- Avaliar a adsorção de íons cádmio (II) e oxiânions de Cr (VI) por Espectroscopia no infravermelho (FTIR) e espectroscopia de absorção atômica (AAS);
- Analisar a influência do pH, do tempo de contato e mecanismos envolvidos no processo de adsorção.

CAPÍTULO 3

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Polímeros de origem natural e biodegradáveis

Polímero natural é um termo utilizado quando esses materiais são produzidos pelos seres vivos. Nesse quesito podem ser incluídos os ácidos nucleicos, proteínas, aminoácidos, polissacarídeos, borracha natural e alguns poliésteres. Dentre eles, os polissacarídeos merecem destaque devido a sua grande disponibilidade. Exemplos de polissacarídeos são a celulose, o alginato, amido, agarose, ácido hialurônico, quitina, quitosana, entre outros (COIMBRA, 2010).

Já o termo biodegradável em relação aos polímeros é utilizado quando eles sofrem a degradação pela ação de microorganismos gerando biomassa e subprodutos, tais como CO_2 , H_2O e CH_4 . Esses polímeros biodegradáveis podem ser de origem natural ou sintética (SHAH *et al.*, 2008). Os de origem natural apresentam como grande vantagem sua biocompatibilidade, facilidade de processamento, disponibilidade de um grande número de grupos funcionais e possibilidade de modificações químicas (COIMBRA, 2010), sendo por esses motivos de enorme interesse atual.

Os biopolímeros são também conhecidos como bioplásticos e começaram a ter seu uso industrial por volta de 18 anos atrás, no entanto sua participação ainda é mínima no mercado internacional, mesmo apresentando vantagens de aplicações. Em geral, são mais caros e possuem aplicação limitada comparada aos polímeros sintéticos (KORNER *et al.*, 2005). No Brasil, o seu desenvolvimento se iniciou na década de 90 com a cana de açúcar, por meio de uma parceria do Instituto de Pesquisa Tecnológica (IPT), da Copersucar e da Universidade de São Paulo (USP). Esses estudos se iniciaram com os polímeros da família dos poli (hidroxialcanoatos) (PHAs), os quais são produzidos por bactérias em biorreatores a partir de açúcares (CHANDRA *et al.*, 1998). Um polímero de origem natural e biodegradável de grande interesse atual é a quitosana, que é obtida

por meio da desacetilação alcalina da quitina, a qual compõe a estrutura de exoesqueletos de crustáceos, fungos e paredes celulares. (VENDRUSCOLO *et al.*, 2005).

3.1.1 Quitosana e quitosana quimicamente modificada

A quitosana obtida pela *N*-desacetilação da quitina pode ser considerada um copolímero composto por unidades estruturais de 2 – amino – 2 – desoxi – *D* – glicopiranosose (*GlcN*) e 2 – acetamido – 2 – desoxi – *D* – glicopiranosose (*GlcNAc*) unidos por ligações glicosídicas do tipo β (1->4), mas com a unidade glicosamina (*GlcN*) sempre em maior proporção (Figura 3.1 a e b) (GONÇALVES *et al.*, 2011).

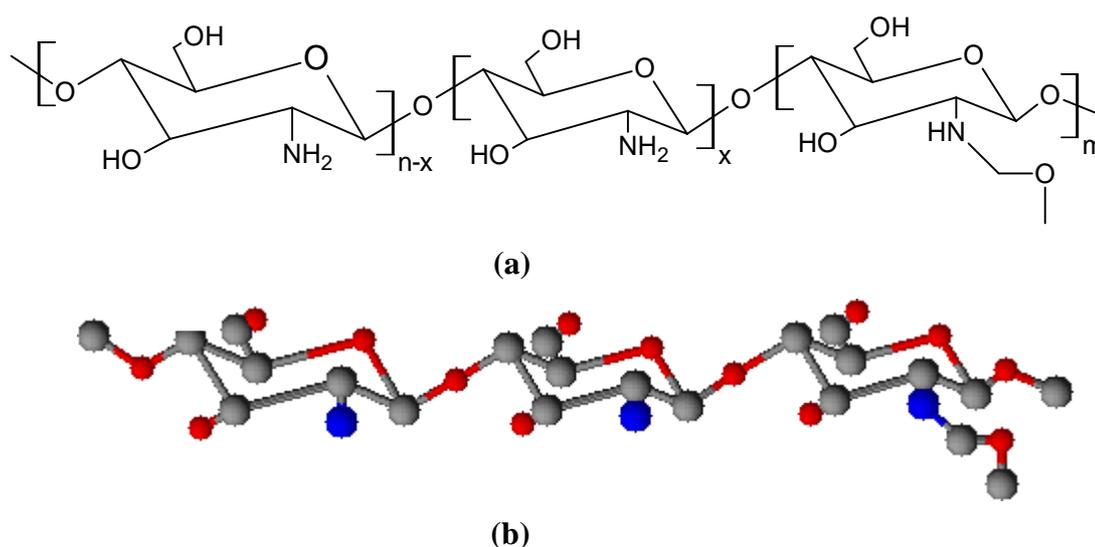


Figura 3.1 – (a) Estrutura química da quitosana; (b) Estrutura da quitosana em 3D

Fonte: Adaptado de GONÇALVES *et al.*(2011)

Para a produção da quitosana através da quitina são necessários quatro processos, desproteinização, desmineralização, descoloração e desacetilação, nessa respectiva ordem (Figura 3.2). No geral, a desacetilação é feita com solução contendo 40% de hidróxido de sódio (NaOH) numa temperatura de 120°C pelo período de 1 a 3 horas produzindo quitosana com 70% de grau de desacetilação (DUTTA *et al.*, 2004).

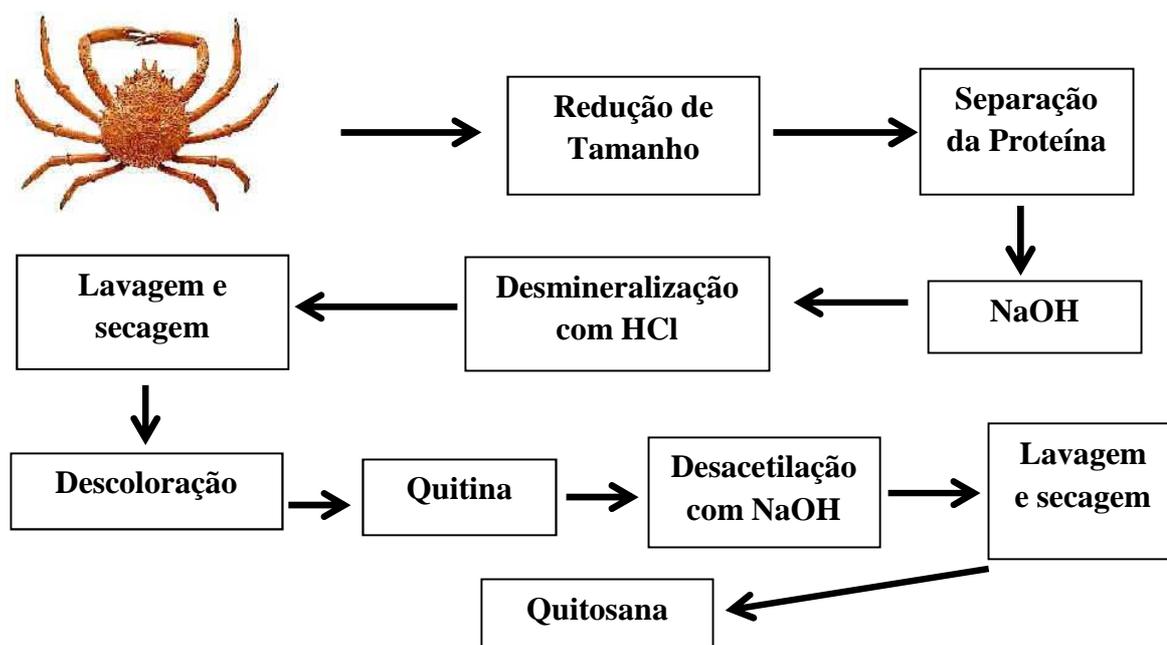


Figura 3.2 – Representação esquemática do processo de produção da quitosana

Fonte: Adaptado de DUTTA *et al.* (2004)

O que determina a formação da quitosana é o grau de desacetilação (GD), que é a porcentagem de grupamentos aminos livres, permitindo a distinção entre quitina e quitosana (Figura 3.3). A partir do momento que o GD alcança valores maiores que 50%, a quitina se torna solúvel em meio aquoso ácido sendo assim chamada de quitosana (COSTA-JÚNIOR & MANSUR, 2008).

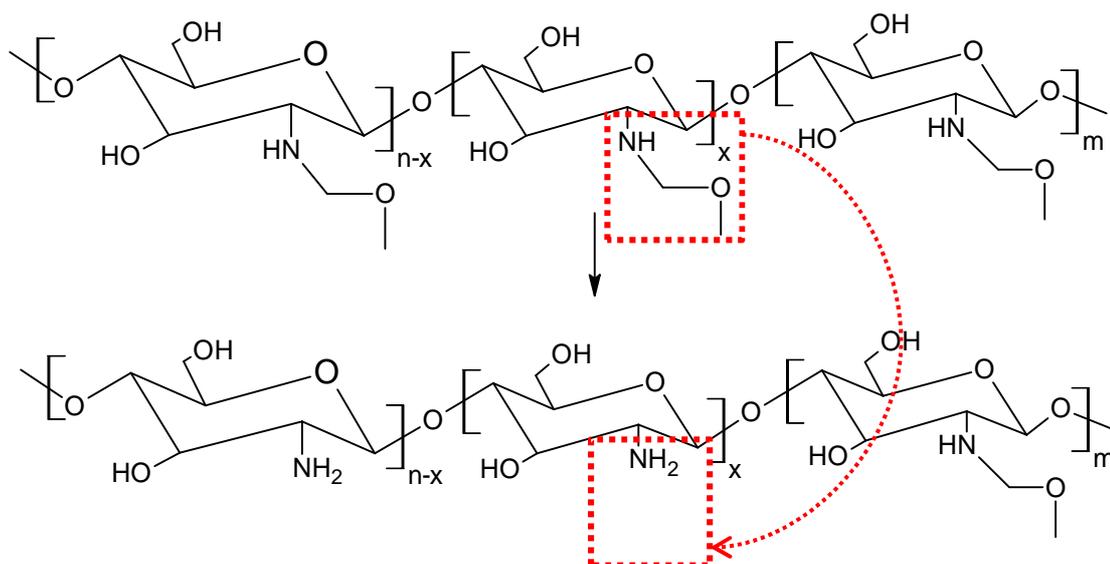


Figura 3.3 – Representação esquemática da desacetilação da quitina para obtenção da quitosana, destacando os grupamentos amino livres

Fonte: Adaptado de PIRES (2010)

O processo de desacetilação alcalina de ligações *N*-acetil presentes na quitina, resultando na formação de *D*-glucosamina, que contém um grupo amino livre, proporciona à quitosana um relativo caráter hidrofílico (PIRES, 2010).

O grau de desacetilação da quitosana (GD) pode ser determinado por diversas técnicas como análise elementar, titulação potenciométrica (TORRES *et al.*, 2005), espectroscopia de ultravioleta (WU & ZIVANOVIC, 2008) e FTIR (BRUGNEROTTO, 2001). A escolha da técnica depende do processo de purificação, da solubilidade da amostra e da disponibilidade de equipamento. No caso da titulação potenciométrica dissolve-se quitosana em uma solução padronizada de ácido clorídrico (HCl), em seguida, sob agitação constante titula-se a solução com NaOH padronizado, obtendo-se a curva típica de titulação potenciométrica e transportando os valores dos volumes das soluções de NaOH e HCl (Φ) e da massa da quitosana (M) utilizada para as equações 1 e 2 estabelecidas na literatura (TAN *et al.*, 1998).

$$GD (\%) = \left\{ \left\{ \frac{\Phi}{\left[\frac{(M - 161)x \Phi}{204} + \Phi \right]} \right\} \times 100 \right\} \quad (1)$$

$$\Phi = \{[HCl] * V_{HCl} - [NaOH] * V_{NaOH}\} / 1000 \quad (2)$$

Onde [HCl] é a concentração de ácido clorídrico em mol.L⁻¹, [NaOH] é a concentração de hidróxido de sódio em mol.L⁻¹, V_{HCl} é o volume de ácido clorídrico utilizado em mL, V_{NaOH} é o volume no ponto final em mL de hidróxido de sódio utilizado sendo a massa molar dos monômeros 2-amino-2-desoxi-D-glicose e 2-acetamido-2-desoxi-D-glicose 161 e 204 (g.mol⁻¹), respectivamente e M é a massa de quitosana utilizada na titulação.

Deve se considerar ainda que o grau de desacetilação e a massa molar da quitosana influenciam na maioria de suas propriedades, tais como solubilidade em água, comportamento mecânico, transparência óptica, biodegradabilidade, estabilidade química, entre outras (SANTOS *et al.*, 2013).

A quitosana é conhecida por diversas aplicações na área biomédica, indústria alimentícia, farmacêutica, aplicações na agricultura, aplicações ambientais, tais como adsorção de metais pesados e compostos organometálicos, entre outras aplicações. Pela presença em sua estrutura de grupos hidroxilas (OH) e aminos (NH₂), ela possui a capacidade de captar fortemente íons metálicos e nesse sentido pode ser aplicada em processos de adsorção desses íons em meios aquosos (GUIBAL, 2004).

A sua aplicação na adsorção de íons de metais pesados se apresenta bastante atrativa, pois pode se dizer que é uma alternativa “verde”, já que se trata de um polímero natural e biodegradável, apresentando um custo relativamente baixo, pois é originada pelo processo de desacetilação da quitina que é um rejeito da indústria pesqueira sendo, portanto, uma solução ambientalmente correta e sustentável (PRATT *et al.*, 2013).

Segundo dados da Organização de Agricultura e Alimentos dos Estados Unidos (*Food and Agriculture Organization* – FAO), a produção mundial de pescados (peixes, crustáceos e moluscos) alcançou um total de 148,5 milhões de toneladas em 2010, obtendo um aumento de 2,34% comparado ao ano de 2009. Já em 2012, a produção foi de 178,1 milhões de toneladas, ou seja, um aumento de 20,1% em relação ao ano de

2010 (Figura 3.4). Desse total, merecem destaques a China, como maior produtor com 49,8% da produção mundial, seguido da Índia (9,8%) e Vietnã (6,7%). O Brasil se encontra na 12ª colocação, produzindo em torno de 1,5 milhões de toneladas de pescados/ano (0,8%) (Figura 3.5).

Produção de pescados em milhões de toneladas

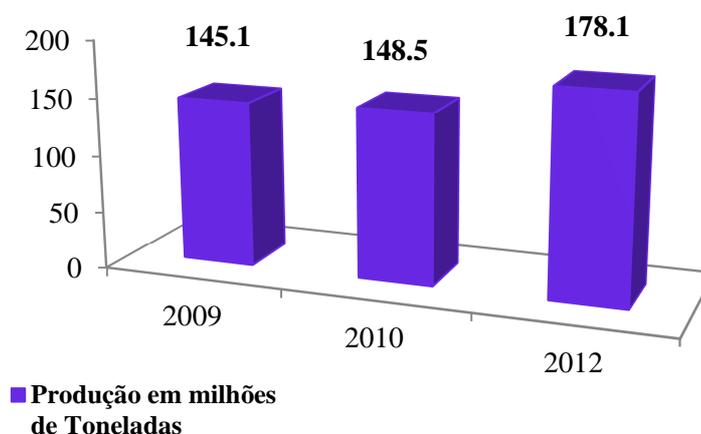


Figura 3.4 – Produção de pescados em milhões de toneladas em 2009, 2010 e 2012

Fonte: FAO (2014)

Destaques da produção de pescados no mundo em 2012 (%)

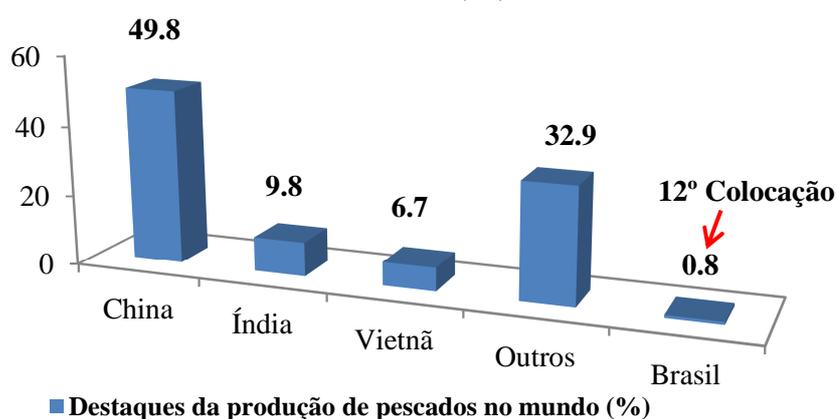


Figura 3.5 – Destaques da produção de pescados em 2012 no mundo

Fonte: FAO (2014)

Essa produção mundial, segundo dados da FAO foi equivalente a 18,6kg per capita somente em 2010, representando 16,5% de toda a proteína animal consumida pelo homem. Desse montante, em torno de 8% corresponde a produção de crustáceos equivalendo a US\$ 15 bilhões em 2012 (FAO, 2012).

Considerando que 20% da massa de um crustáceo seja descartada pela indústria pesqueira, 2,9 milhões de toneladas foram descartadas no mundo em 2012 por essa indústria (BENAVENTE, 2008). No Brasil, esse montante foi de 0,6% do total (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2011). Portanto, US\$ 3 bilhões foram descartados como rejeitos sem destino final. Dessa forma, proporcionar uma utilização para esse material não só representa uma diminuição no impacto ambiental, mas um ganho financeiro, visto que será utilizado um rejeito de pouco valor comercial para a produção de um biopolímero de grandes proporções de utilização.

Entretanto, a quitosana apresenta inconvenientes em relação ao seu uso, pois ela é instável em meios aquosos com faixas de pH maiores que 6,5. A sua estabilidade é mais adequada em meios ácidos, sendo muito comum o uso de ácido acético e fórmico para a sua solubilização (GONÇALVES *et al.*, 2011). Essa instabilidade deve-se ao fato de que ocorre a desprotonação dos grupos aminos tornando a quitosana insolúvel (DASH *et al.*, 2011). Dessa forma, muitas modificações químicas tem sido realizadas em sua molécula com o intuito de ampliar essa estabilidade em meio aquoso para maiores faixas de pHs.

Os grupamentos aminos na estrutura da quitosana possibilitam uma grande diversidade de modificações químicas tais como *N*-acetilação, *N*-alquilação, *N*-carboxilação, *N*-sulfonação e formação de bases de Schiff com aldeídos e cetonas. No entanto, essas modificações não ocorrem apenas nos grupos aminos (embora sejam mais evidentes nesses), os grupos hidroxilas presentes nos Carbonos 3 (C3) e 6 (C6), presentes nas unidades estruturais do biopolímero, também podem sofrer modificações, sendo que o C6 possui tendência maior de sofrer essas modificações pois apresenta maior reatividade que o C3, que possui certo impedimento estérico (LIMA *et al.*, 2006).

Um tipo comum de modificação química realizada na cadeia da quitosana é o processo de incorporação de ligações cruzadas. Nesse processo utiliza-se um agente que permite a união entre as cadeias poliméricas da quitosana, ou seja, formam-se entre as cadeias de quitosana ligações covalentes cruzadas, com caráter hidrofóbico que pode ser controlado, os chamados hidrogéis. Esses hidrogéis são géis poliméricos em rede que contém compostos moleculares impregnados que dilatam o reticulado polimérico. No geral eles podem adsorver de 10 a 20% até milhares de vezes seu peso em água (ÓREFICE *et al.*, 2012). Essas ligações cruzadas têm por objetivo modificar determinadas propriedades do biopolímero, tais como estabilidade química e térmica, rigidez estrutural, permeabilidade, cor, eficiência em quelação e capacidade de imobilização proteica e celular (SANTOS *et al.*, 2008).

Um agente de reticulação muito usado na modificação da quitosana é o glutaraldeído. O glutaraldeído é um aldeído que contém um grupo funcional carbonila (C=O) em sua estrutura (Figura 3.6). Devido a sua carga parcialmente positiva, ele reage com grupamentos hidroxilas e aminos, os quais possuem elétrons livres (PEREIRA, 2009). Sendo assim, é possível a sua reação com esses grupos presentes na cadeia da quitosana formando ligações cruzadas entre as cadeias, dando origem ao reticulado.

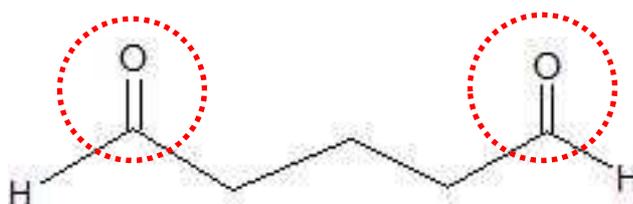


Figura 3.6 – Representação esquemática da cadeia do glutaraldeído com destaque para os grupos carbonila

Fonte: PEREIRA (2009)

Essa reticulação com glutaraldeído permite modular a degradabilidade da quitosana por meio do controle da quantidade de ligações cruzadas presentes na cadeia e dessa forma poder utilizar esse biopolímero em aplicações de engenharia de tecido (COSTA-JUNIOR & MANSUR, 2009).

Além do controle da degradabilidade em engenharia de tecido, a reticulação com glutaraldeído permite um controle do processo de adsorção de certos metais, como arsênio, devido ao intumescimento da cadeia, o qual proporciona o aumento da área de superfície, importante no processo de adsorção (PRATT *et al.*, 2013).

Outros agentes de ligações cruzadas que podem ser utilizados são glicol formaldeído, benzoquinona, acrilato de metila, genipina, tripolifosfato, epícloridrina, entre outros (GONÇALVES *et al.*, 2011). Estudos recentes têm mostrado a possibilidade de utilizar agentes de ligações cruzadas mais apropriados para o uso posterior do hidrogel em aplicações biomédicas.

Além da incorporação de ligações cruzadas, outras modificações são realizadas na estrutura da quitosana com o objetivo de melhorar suas propriedades e aumentar a faixa de pH de sua atuação. Transformar a quitosana em um sal quartenário como o cloreto de *N*-(2-hidroxi) propil-3-metil amônio quitosana torna possível manter a propriedade de adsorção da mesma em solução aquosa em várias faixas de pH (FAVERÉ *et al.*, 2010).

Segundo Santos *et al.* (2013), quitosanas com ácido palmítico também são promissoras por não serem tóxicas ao organismo, apesar de existir poucos trabalhos sobre esse material (Figura 3.7).

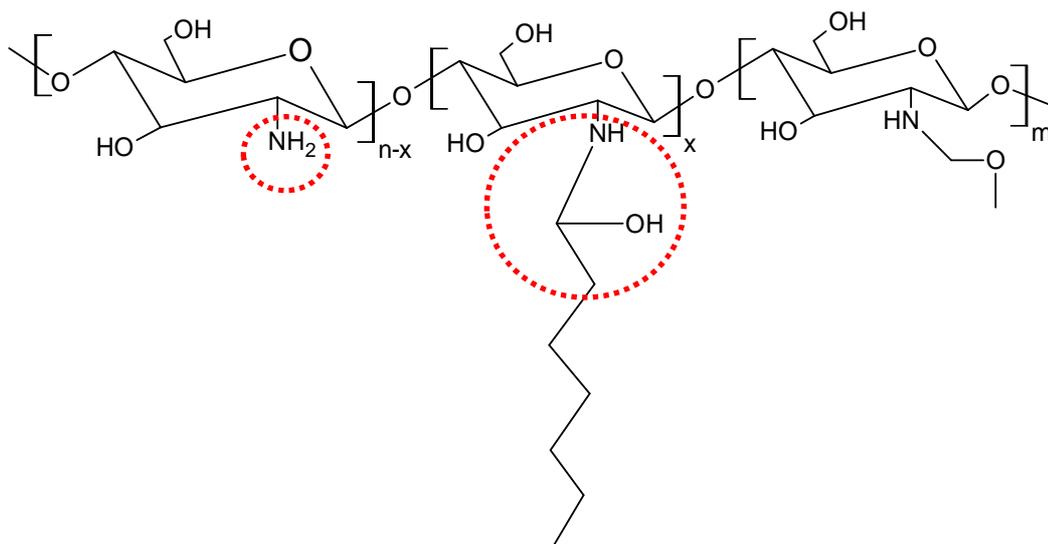


Figura 3.7 – Representação da estrutura química da quitosana com ácido palmítico

Fonte: Adaptado de SANTOS *et al.* (2013)

Outras modificações são as formações de blendas, como as blendas com poli álcool vinílico (PVA). A vantagem dessa modificação está muito relacionada a aplicações biomédicas, pois se trata de um material não carcinogênico e com boas propriedades bioadesivas (MANSUR *et al.*, 2004). Além de vantagens na aplicação biomédica, a blenda apresenta grande capacidade de adsorção de íons de metais pesados como íons de Cu^{2+} , pois a quitosana melhora a adsorção pelo PVA que é relativamente baixa (LI *et al.*, 2012).

Além da formação de blendas, a quitosana tem sido muito utilizada como agente estabilizante em nanomateriais. Nesse sentido, sua aplicação na formação de nanoestruturas tem sido largamente estudada, pois as rotas de produção são mais facilmente reproduzidas e permitem o controle do tamanho reduzido da nanoestrutura (DÍAZ *et al.*, 2011). Nessa utilização tem-se tornado promissor o uso de quitosanas na estabilização de nanopartículas semicondutoras denominadas de Pontos Quânticos (“*Quantum dots*”). Essas nanopartículas de materiais semicondutores possuem diâmetros nanométricos muito reduzidos, em torno de 10nm, o que as tornam instáveis, sendo necessária a estabilização que é garantida por moléculas poliméricas como, por exemplo, a quitosana. O estudo desses Pontos Quânticos (PQs) é bastante relevante no

que diz respeito à adsorção de íons metálicos, pois eles não só auxiliam no processo de captação dos mesmos, como apresentam capacidade fotocatalítica, sendo possível a identificação do íon adsorvido pela modificação de cor no sistema (JAISWAL *et al.*, 2012).

Outra modificação que tem ganhado bastante espaço é a carboximetilquitosana (CMQ), obtida por meio de reação de carboximetilação, devido à facilidade de sua síntese e pela grande diversidade de aplicações (MOUYRA *et al.*, 2010).

3.1.1.1 A Carboximetilquitosana (CMQ)

A carboximetilquitosana é um derivado da quitosana que é obtido por meio de reação de carboximetilação, sendo de um modo geral obtidos três tipos diferentes de compostos, a *N*-carboximetilquitosana (NCMQ), a *O*-carboximetilquitosana (OCMQ) (Figura 3.8) e a *N,O*-carboximetilquitosana (NOCMQ) (Figura 3.9). Sendo que o método para obtenção da *N*-carboximetilquitosana é por reação de redução alcalina (ABREU, 2006).

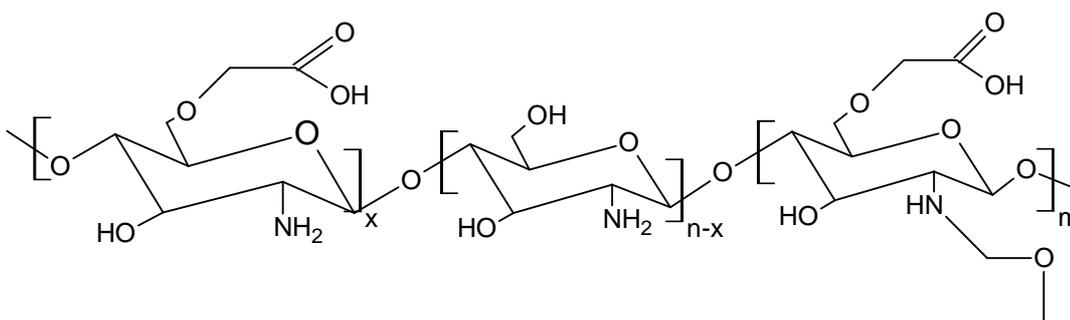


Figura 3.8 – Representação da estrutura química da *O*-carboximetilquitosana

Fonte: Adaptado de MANSUR *et al* (2012).

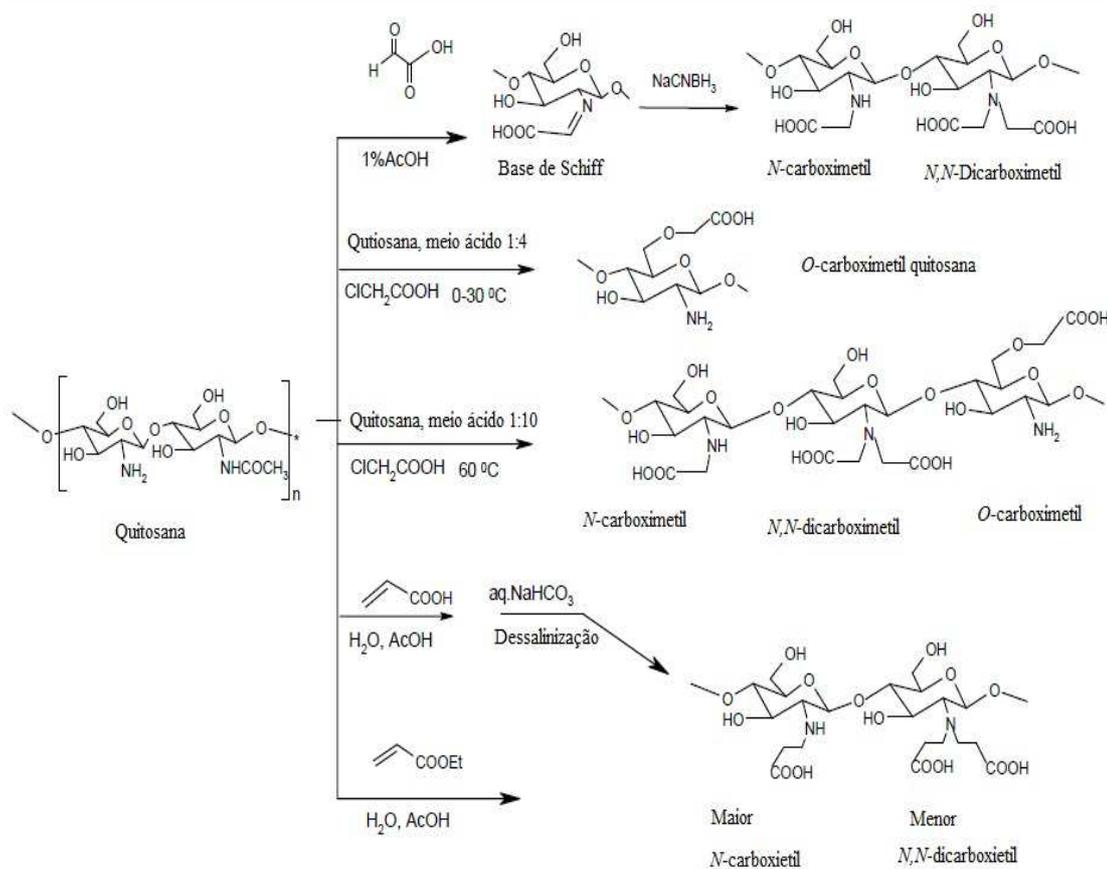


Figura 3.9 – Representação esquemática das reações de modificação da quitosana por reações de carboximetilação

Fonte: Adaptado de MOUYRA *et al.* (2010).

A carboximetilquitosana (CMQ) apresenta como vantagem sobre a quitosana a sua aplicação em uma ampla faixa de pH em meios aquosos. Além disso, ela apresenta boa solubilidade em água e possui propriedades físicas, químicas e biológicas únicas, como grande volume hidrodinâmico, baixa toxicidade, boa biocompatibilidade e capacidade de formar filmes, hidrogéis e fibras (FARAG & MOHAMED, 2013).

Essa solubilidade da CMQ em água mais ampla faixa de pH comparada à quitosana, deve-se à presença dos grupos carboximetil (CH₂COOH). Quando o grau de substituição na reação de carboximetilação é maior que 60%, ela se torna solúvel em meios ácidos, básicos e neutros (HJERDE *et al.*, 2002). A Tabela 3.1, adaptada de Chen

et al. (2003), mostra a influência do grau de substituição de amostras de OCMQ em relação à faixa de pH em meios aquosos.

Tabela 3.1 – Parâmetros de solubilidade e agregação

Peso molecular		
Amostra	Grau de Substituição (GS)	Faixa de pH
6-OCMQ	0,82	2,3-3,6
3,6-OCMQ	0,65	2,1-6,5
NCMQ	0,50	2,5-6,6

Fonte: Adaptado de CHEN *et al.* (2003)

Essa solubilidade em água é influenciada diretamente pelo grau de carboximetilação ou grau de substituição, com a estrutura molecular e o solvente utilizado, além de uma relação direta com a faixa de temperatura na qual se realiza a síntese da carboximetilquitosana. Sínteses em faixas de temperatura entre 0° a 10°C formam carboximetilquitosanas solúveis em água, já em faixas de 20°C a 60°C, sintetizam carboximetilquitosanas que variam sua solubilidade em água que dependem do pH. O aumento da faixa de temperatura aumenta a fração de grupos carboximetil (CH₂COOH), os quais tornam o composto insolúvel, a depender do pH, devido à protonação e desprotonação desses grupos presentes no composto. A tabela 3.2 mostra a solubilidade da CMQ em água em relação à faixa de temperatura na qual foi produzida (CHEN & PARK, 2003).

Tabela 3.2 – Solubilidade da CMQ em água em relação à faixa de temperatura de produção (insolubilidade em água ■■■)

Amostra	Temperatura (°C)	Solubilidade (pH)												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
CMQ-01	0	[Barra branca]												
CMQ-02	10	[Barra branca]												
CMQ-03	20	[Barra branca com barra preta entre pH 6 e 7]												
CMQ-04	30	[Barra branca com barra preta entre pH 5 e 6]												
CMQ-05	40	[Barra branca com barra preta entre pH 4 e 5]												
CMQ-06	50	[Barra branca com barra preta entre pH 3 e 4]												
CMQ-07	60	[Barra branca com barra preta entre pH 2 e 3]												
Quitosana	—	[Barra branca com barra preta entre pH 1 e 13]												

Fonte: CHEN & PARK (2003)

Segundo Silva (2011), a solubilidade pode ser verificada pela espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-vis) através de soluções de CMQ ($1,5\text{g.L}^{-1}$) em água deionizada com adições de soluções de HCl e NaOH 0,5% (CHEN & PARK, 2003). Isso se deve porque o aumento de absorção do espectro está associado com a turbidez da solução. A modificação do pH da solução proporciona aparecimento de precipitado, já que partículas ficam insolúveis e começam a ficar em suspensão na solução. Essas partículas em suspensão difratam e espalham a radiação luminosa, a qual não atinge o detector, logo o espectro obtido apresenta um aumento de absorção em determinadas condições de pH em certas faixas de transmitância. Através dessa análise foi obtido a faixa de insolubilidade em H_2O da OCMQ sintetizada como sendo $3,5 \leq \text{pH} \leq 7,5$ (Figura 3.10 a e b).

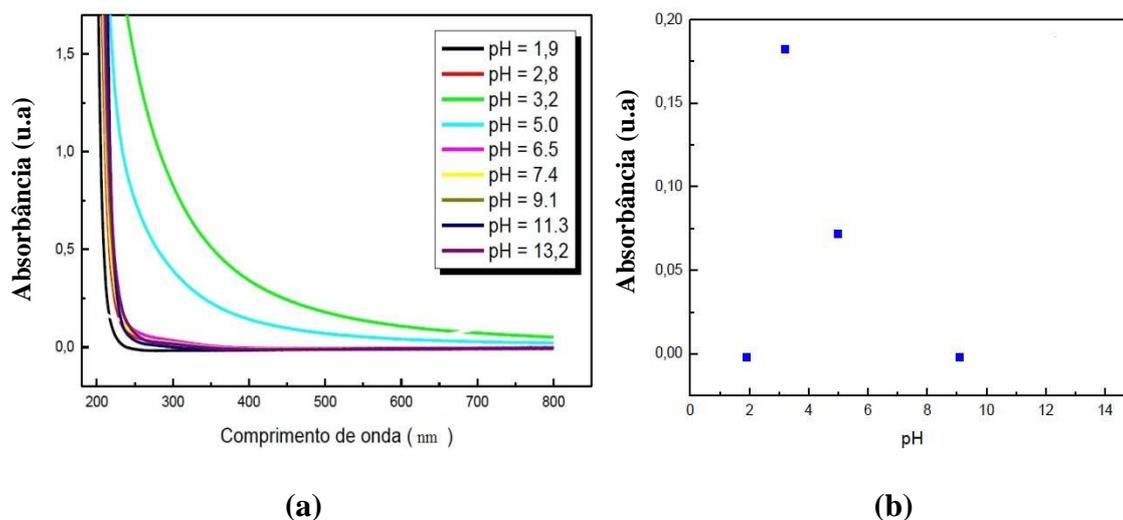


Figura 3.10 – (a) Espectros de UV-visível da CMQ em diferentes pH para verificação de solubilidade da mesma; (b) Análise da solubilidade da OCMQ em diferentes pH
Fonte: Adaptado de SILVA (2011)

Abreu & Campanana-Filho (2009) determinaram a solubilidade da carboximetilquitosana produzida também pela técnica de ultravioleta visível, com espectros obtidos na faixa $200 < \lambda < 800\text{nm}$ em uma determinada amostra sendo considerada a insolubilidade quando a transmitância da solução foi inferior a 0,85 no comprimento de onda de 450nm.

Thanou *et al.* (2001) relata que quando o grau de substituição alcança valores entre 87% e 90%, ocorre a formação de géis ou soluções claras dependendo da concentração de polímero em meios neutros e básicos, mas em meios ácidos ocorre agregação dos compostos formados. Além disso, o caráter iônico da molécula tem influência no comportamento de agregação.

Segundo Abreu & Campanana-Filho (2005), o grau de substituição (GS) da carboximetilquitosana pode ser avaliado usando titulação potenciométrica de uma solução de CMQ com ácido clorídrico (HCl), semelhante ao processo de obtenção do grau de desacetilação da quitosana, titulando uma solução CMQ em água deionizada, com adição de HCl $0,1\text{mol.L}^{-1}$ com solução de $0,1\text{mol.L}^{-1}$ de NaOH medindo-se a

variação de condutividade e pH. Os valores obtidos são transportados a equação 3 definida a seguir, obtendo-se assim o grau de substituição da carboximetilquitosana.

$$\%GS = \{ \{ (M * (V_2 - V_1) * [NaOH]) / m \} - \{ 80 * [NaOH] * (V_2 - V_1) \} \} \quad (3)$$

Onde M é a média da massa molar da unidade repetitiva da quitosana ($161\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), [NaOH] é a concentração de NaOH utilizada ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), V_1 é o volume de NaOH para neutralizar o excesso de HCl em mL, V_2 é o volume de NaOH para neutralizar os grupos carboximetil protonados em mL, e m é a massa em gramas de CMQ utilizada na titulação para um volume de 100mL.

No entanto, essa formulação apenas dará o grau de substituição geral da carboximetilquitosana, não prevendo o local da substituição (na hidroxila, obtendo OCMQ ou na amina, obtendo NCMQ).

No caso da OCMQ a produção ocorre por meio de reação de carboximetilação na qual algumas das hidroxilas (OH) presentes na quitosana são substituídas por grupos carboximetil (Figura 3.11). Entretanto, a reatividade dos grupos carboxílicos (COOH) e aminos ainda permanecem passíveis de outras modificações químicas para melhorar as propriedades físicas, de quelação e adsorção de íons (FARAG & MOHAMED, 2013).

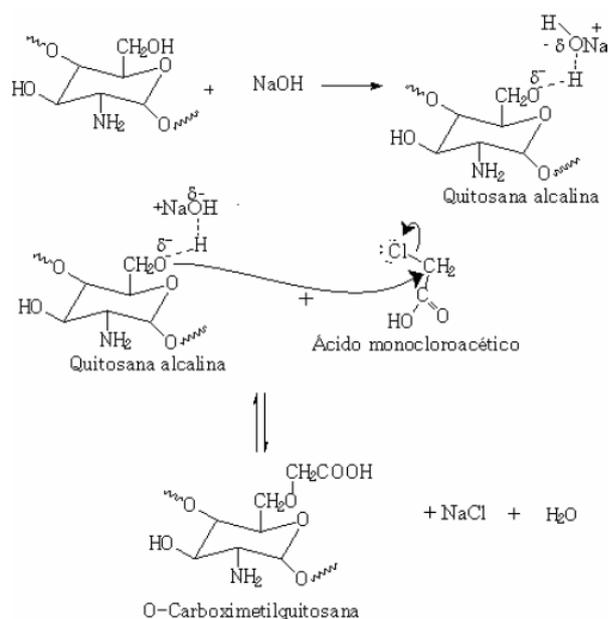


Figura 3.11 – Representação esquemática da reação da *O*-carboximetilquitosana

Fonte: Adaptado de ABREU (2006)

Deve-se ressaltar que a *O*-carboximetilquitosana apresenta alta capacidade de captação de íons metálicos como ferro (Fe⁺³), cobalto, níquel, cádmio (Cd⁺²), chumbo (Pb⁺²), entre outros, comparada com a quitosana, devido a presença dos grupos carboximetil e permanência dos grupos aminos livres (WANG & SUN, 2006).

A presença de grupos funcionais protonáveis em sua estrutura facilita o processo de captação de íons de metais pesados (Figura 3.12). Além disso, ela oferece a possibilidade de regeneração e reuso na captação de íons de metais pesados quando reticulada (WANG *et al*, 2006). Sendo assim, como a OCMQ apresenta dois sítios reativos a sua propensão à captação iônica será mais favorável do que as demais carboximetilquitosanas.

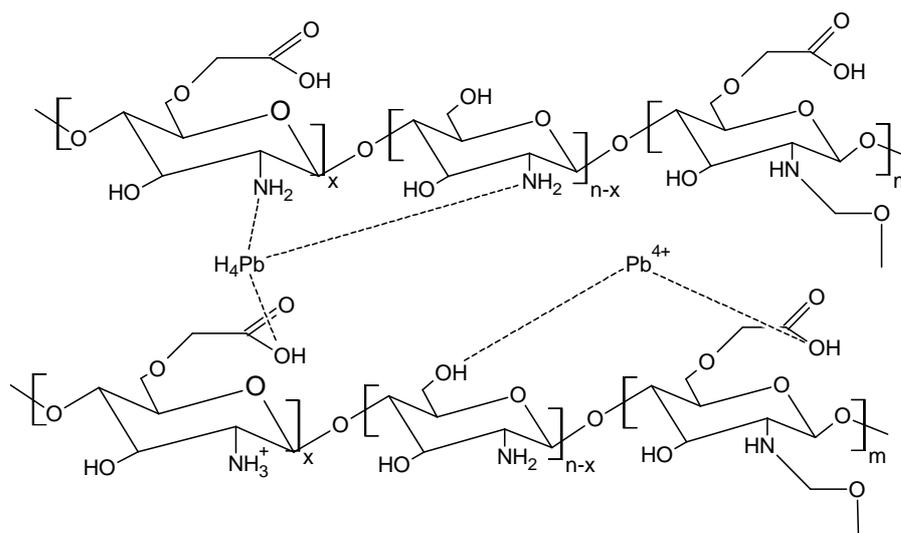


Figura 3.12 – Representação esquemática da captação iônica da *O*-carboximetilquitosana

Fonte: Adaptado de WANG *et al* (2006)

Segundo Chen & Park (2003) e Abreu (2006), quando a carboximetilação da quitosana ocorre na presença de ácidos monocloroacético, isopropanol e hidróxido de sódio aquoso à temperatura ambiente, a reação de formação da *O*-carboximetilquitosana será favorecida. No entanto, Abreu (2006) realizou essa síntese conforme descrito em literatura e os produtos obtidos foram *N,O*-carboximetilquitosana e *O*-carboximetilquitosana.

Para síntese da OCMQ o meio da solução deve ser fortemente alcalina, para ocorrer ativação das hidroxilas presentes na quitosana. Quando o meio é diferente a substituição ocorre nos grupamentos aminos, originando a NCMQ. Isso ocorre devido às diferenças de reatividades dos grupos -OH (hidroxilas) e -NH₂ (aminos), já que as hidroxilas são nucleófilos mais fracos que os grupos aminos (SOLOMONS & FREYHLE, 2006). Dessa forma, é comum o uso de álcali para a produção da OCMQ e normalmente se utiliza o hidróxido de sódio (NaOH) em presença de monocloroacético para que a reação de *O*-substituição seja favorecida (BAUMANN, 2001).

Poon *et al.* (2007) sintetizaram OCMQ com diferentes concentrações de monocloroacético obtendo uma *O*-carboximetilquitosana com diferentes graus de substituição, variando de 69 a 86% de substituição, assim como diferentes potenciais zeta, de -52,7 a -12,8 mV e temperaturas de decomposição entre 260 a 283°C. Mostrando que a concentração de monocloroacético afeta o grau de substituição da OCMQ. Chen & Park (2003) relatam que aumentos na concentração de NaOH de 40% para 50% aumentaram o grau de substituição de 15% para 63%.

3.1.1.2 Aplicações Ambientais da Quitosana e carboximetilquitosana

Devido ao caráter hidrofílico proporcionado pela presença dos grupos aminos e hidroxilas livres, a quitosana apresenta uma grande capacidade de captação de íons de metais pesados, de compostos organometálicos, assim como de óleos e derivados, dessa forma sendo muito utilizada como adsorvente em processos de tratamentos de efluentes e derramamentos. Contudo, devido a sua limitação em relação à atuação em pH maiores que 6,5, muitas modificações são propostas para melhorar sua aplicabilidade.

Leite *et al.* (2005), desenvolveram microesferas de carboximetilquitosana para promover adsorção de cádmio (Cd^{+2}) em meios aquosos. Em seu trabalho verificaram que a capacidade de adsorção da carboximetilquitosana era melhor do que a de microesferas de quitosana, não somente devido à ampliação da faixa de atuação de pH, mas também porque a carboximetilquitosana apresenta mais grupamentos reativos em sua estrutura molecular. Além disso, a alta porosidade presente nos polímeros naturais, como a quitosana, proporciona alta capacidade de ligação com íons metálicos, dessa forma sendo passível seu uso em aplicações de tratamento de efluentes. (VARMA *et al.*, 2004).

Como a quitosana apresenta biodegradabilidade, logo não sendo tóxica para o homem e para o meio ambiente, ela se torna uma alternativa “verde” e sustentável já sendo usada com sucesso na Ásia, Europa e América do Norte. Ela também apresenta atividade antimicrobiana e antifúngica, por esse motivo tem sido largamente usada na

agricultura para inibir o crescimento de fungos e bactérias no armazenamento de frutas e vegetais (ABREU & CAMPANANA-FILHO, 2005).

Wang *et al.* (2013), utilizaram micropartículas magnéticas de ferro em matriz de quitosana em processos de adsorção de vermelho congo (corante) em meios aquosos, mostrando ser possível não só a remoção do composto organometálico, mas como o reuso e regeneração do adsorvente. Além disso, os resultados na adsorção de corantes realizados com a quitosana tem se mostrado bastante eficientes, tornando seu uso uma solução viável, visto ser difícil à remoção desses, pois sua estrutura em geral é muito complexa (SRINIVASAN & VIRARAGAVAN, 2010). A tabela 3.3 adaptada de Ngah *et al.* (2011), mostra algumas das modificações da quitosana e suas aplicações como adsorventes em ambientes aquosos.

Tabela 3.3 – Capacidade de adsorção de compósitos de quitosana em relação a pH e T(°C)

Adsorvente	Adsorvato	Capacidade de Adsorção		
		(mg.g ⁻¹)	pH	Temperatura (°C)
Quitosona/Montmorilonita	Vermelho de congo	53,42	7	30
Quitosana/Poliuretano	Ácido violeta 48	30	7	30
Quitosana/Autoclave	Azul de metileno	330	7,1	30
Quitosana/Autoclave	Corante Reativo RR222	1912	6,5	30
Quitosana/Bentonita	Tartrazina	294,1	2,5	47
Quitosana/Bentonita	Verde Malaquita	435	6	37
Quitosana/óleo de palma	Azul reativo 19	909,1	6	50
Quitosana/caulim/ γ -Fe ₂ O ₃	laranja metil	-	6	-

Fonte: NGAH *et al.*, 2011.

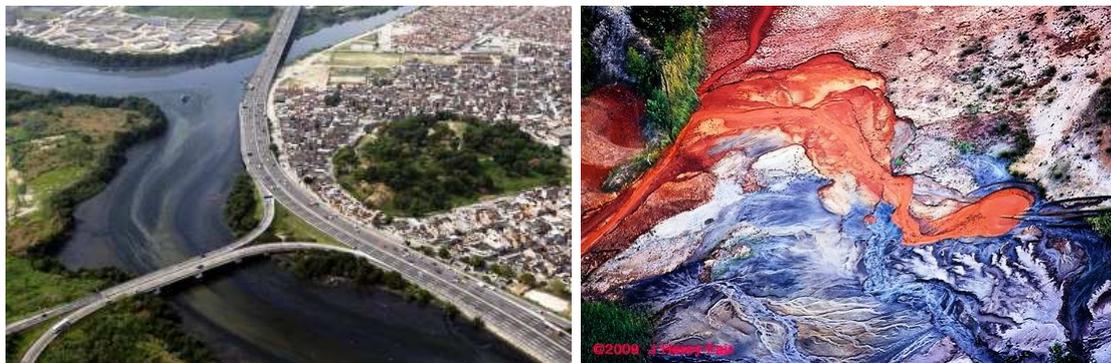
3.2 Os íons de cádmio (II) e cromo, suas aplicações e problemas pertinentes

Os metais pesados representam um grupo de materiais metálicos de maior densidade do que os outros metais, em geral o valor é superior a $4,0\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Pelo fato de apresentarem essa característica, seus átomos permanecem mais próximos uns dos outros e quando presentes num organismo vivo acabam por se unirem mais facilmente a enzimas, proteínas e gases leves, como o oxigênio, provocando sérios riscos a saúde humana e animal, inclusive ocasionando a sua morte. Além disso, podem ocasionar redução da fauna e flora aquática, redução da qualidade de abastecimento de água e promover acumulação na cadeia alimentar (CETEM, 2014).

Com o uso de agrotóxicos em grande escala nas plantações, de metais em indústrias químicas, de compostos organometálicos em indústrias têxteis, de metais pesados como mercúrio e outros em extração mineral, de íons metálicos na produção de baterias, de metais pesados como cromo na cutelaria, e de vários metais pesados na escória de aciarias, siderurgias, refinarias e indústrias metalúrgicas, a presença desses compostos em córregos, ribeirões, lagoas e rios tem sido cada vez maior, já que o tratamento de efluentes ainda ocorre de maneira inadequada na maioria dos países, sendo os rejeitos direcionados para esses meios e para o mar. No Brasil esse tratamento é realizado por diversas Estações de Tratamento de Efluentes (ETE), sob a responsabilidade da empresa de fornecimento de água em cada Estado (COPASA, 2014).

Na sequência de fotos (Figura 3.13) é possível identificar a degradação do ambiente aquático devido à contaminação de íons de metais pesados. A Figura 3.13 (a) mostra o Canal do Fundão, na cidade do Rio de Janeiro, contaminado com metais pesados oriundos principalmente da Refinaria de Manguinhos. Atualmente nessa área que separa a Ilha do Fundão, onde fica a Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) da cidade do Rio de Janeiro, tem sido realizado um trabalho de retirada desses metais pesados com o uso de um material sintético de alta resistência conhecido como geotêxtil, desenvolvido pela UFRJ (ECODEBATE, 2010). A Figura 3.13 (b) é referente à poluição ocasionada por metais pesados na Alemanha, pela Usina de Lausitz (FAIR,

2010). E a Figura 3.13 (c) é da contaminação por metais pesados no Rio São Francisco em Três Marias, Minas Gerais (MG), devido ao despejo de rejeitos da Companhia Mineira de Metais Votorantin (BORSAGLI, 2013).



(a)

(b)



(c)

Figura 3.13 – (a) Foto do Canal do Fundão no Rio de Janeiro, mostrando a poluição com metais pesados no local (manchas pretas); (b) Foto mostrando a poluição com metais pesados na Alemanha, devido a Usina de Lausitz; (c) Foto do Rio São Francisco em Três Marias, Minas Gerais, mostrando a poluição com metais pesados devido à Companhia Mineira de Metais Votorantin.

Fonte: (a) ECODEBATE (2010); (b) FAIR (2010); (c) BORSAGLI (2013)

Segundo dados do Sistema Nacional de Gestão dos Recursos Hídricos (SINGREH, 2014), atualmente há um investimento de R\$9,54 milhões por parte do Ministério do Meio Ambiente em equipamentos para o monitoramento da qualidade da água em 16

Estados da Federação. O objetivo é identificar as áreas críticas em termos de poluição hídrica, podendo assim apoiar ações de planejamento, outorga, licenciamento e fiscalização das águas no país. A figura 3.14 mostra a situação da água no Brasil em 2008.

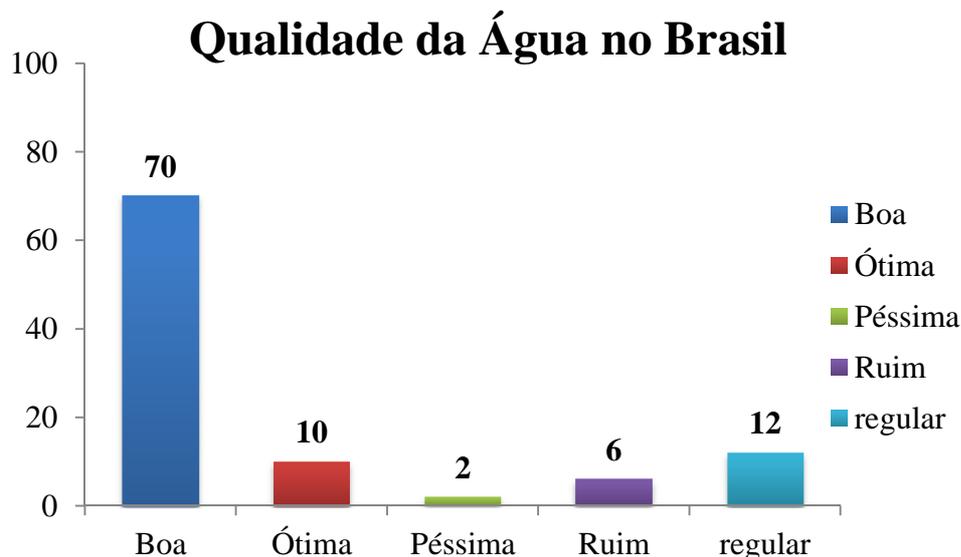


Figura 3.14 – Gráfico representando a qualidade da água no Brasil em 2008

Fonte: Adaptado de ANA (2014)

Em Minas Gerais esse monitoramento é realizado pelo Instituto de Gestão de Águas em Minas Gerais (IGAM) nas 18 Bacias presentes no Estado através de 544 estações de amostragem. Nas redes em que as atividades industriais, minerárias e de infra-estrutura são mais recorrentes, existem estações específicas para coleta de amostragem (44 no total) (IGAM, 2014). Os parâmetros indicativos da qualidade da água, verificados nessas bacias, são apresentados na tabela 3.4, com destaque para os íons de metais pesados avaliados.

Tabela 3.4 – Parâmetros avaliados pelo IGAM durante a análise das amostras recolhidas das estações

Parâmetros		
Alcalinidade Bicarbonato	Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)	Nitrogênio Amoniacal Total
Alcalinidade Total	Demanda Química de Oxigênio (DQO)	Nitrogênio Orgânico
Alumínio Dissolvido	Densidade de Cianobactérias	Óleos e Graxas
Arsênio Total	Dureza Cálcio	Oxigênio Dissolvido
Bário Total	Dureza Magnésio	pH <i>in loco</i>
Boro Total	Dureza Total	Potássio
Cádmio Total	Ensaio de Toxicidade crônica	Selênio Total
Cálcio	Estreptococos fecais	Sódio
Chumbo Total	Fenóis Totais	Sólidos dissolvidos
Cianeto livre	Feoftina	Sólidos em suspensão
Cianotoxinas	Ferro dissolvido	Substâncias tensoativas
Cloreto Total	Fósforo Total	Sulfatos
Clorofila a	Macroinvertebrados Bentônicos	Sulfetos
Cobre dissolvido	Magnésio Total	Temperatura da Água
Coliformes Termotolerantes	Mangânes Total	Temperatura do ar
Coliformes Totais	Mercúrio Total	Turbidez
Condutividade elétrica <i>in loco</i>	Níquel Total	Zinco Total
Cor verdadeira	Nitrato	
Cromo Total	Nitrito	

Fonte: Adaptado de IGAM (2014)

O cádmio, um dos metais pesados analisados, é encontrado na natureza associado a sulfetos de minérios de zinco, cobre e chumbo. Ele é utilizado principalmente como anticorrosivo em aço galvanizado. Na forma de sulfeto de cádmio e seleneto de cádmio

é usado como pigmentos em plásticos, além do seu uso em manufaturas de pilhas e baterias recarregáveis de níquel-cádmio, em componentes eletrônicos e reatores nucleares (CETESB, 2014). Ele está presente como matéria prima em diversos setores industriais como na produção de ligas metálicas, esmaltagem, eletrodeposição ou revestimentos metálicos onde é utilizado como proteção primária contra corrosão do aço, cobre, latão e outras ligas. Além de ser muito utilizado na produção de baterias, cerâmicas, vítreas, biocidas, pigmentos de tintas e em massas plásticas.

Segundo o Serviço Geológico dos Estados Unidos (USGS – *United States Geological Service*) (2014), a produção de cádmio alcançou 21.800.000 toneladas em 2013, com destaque para a China (7,2 milhões de Toneladas), sendo que o Brasil produziu 200 mil toneladas nesse mesmo período (Figura 3.15).

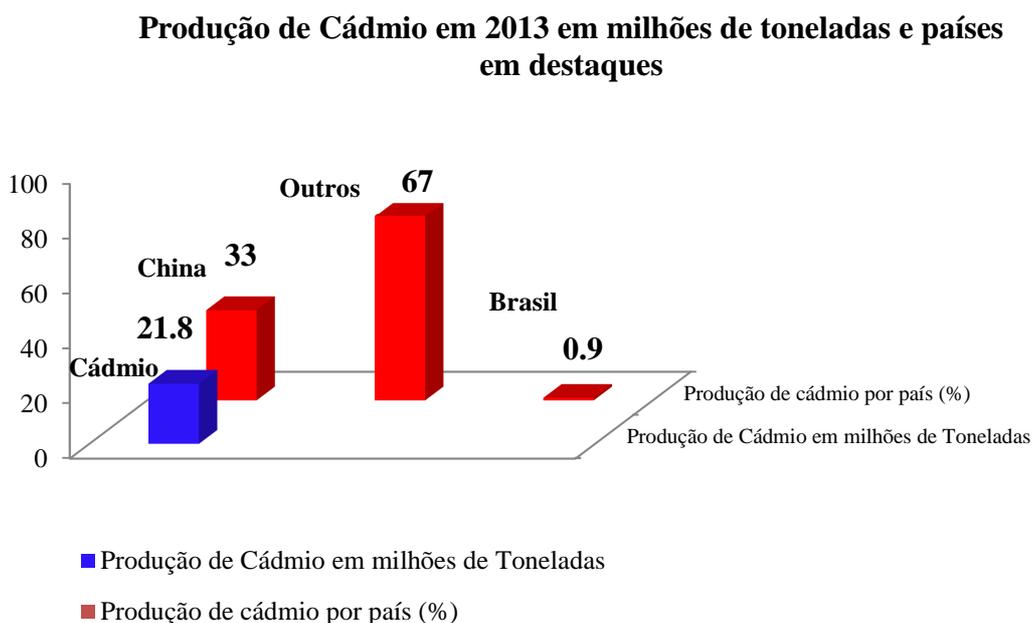


Figura 3.15 – Produção de Cádmio em 2013 em milhões de toneladas e países em destaques

Fonte: USGS (2014)

Na natureza o cádmio se apresenta na atmosfera, através das atividades vulcânicas, erosão de rochas sedimentares e fosfáticas e por meio dos incêndios florestais. No

entanto, as atividades humanas também proporcionam fonte de contaminação de cádmio por meio de atividades de mineração, produção, consumo e disposição de produtos que utilizam cádmio, assim como fontes nas quais o cádmio é constituinte natural do material processado ou consumido, como metais não ferrosos, ligas de zinco, chumbo e cobre, nas emissões das indústrias de ferro e aço, combustíveis fósseis (carvão, óleo, gás, turfa e madeira), cimento e fertilizantes fosfatados. Deve-se considerar ainda que os níveis de cádmio presentes em certos fertilizantes variam amplamente e dependem da origem das rochas fosfáticas (CETESB, 2014).

Na atmosfera, o cádmio se encontra na forma de material particulado suspenso, com baixa pressão de vapor, podendo se volatilizar como vapor em processos nos quais são atingidas temperaturas extremamente altas, como indústria de ferro e aço. A sua principal forma na atmosfera é o óxido de cádmio, embora os sais, como cloreto de cádmio ocorram durante processos de incineração. Embora o cádmio seja um metal pesado, determinados sais e complexos são solúveis e apresentam significativa mobilidade na água. As formas não solúveis ou adsorvidas ao sedimento apresentam pouca mobilidade (CETESB, 2014).

O cádmio é um dos elementos presentes na natureza mais tóxicos para o homem, mesmo em baixas concentrações, principalmente quando ingerido ou inalado, já que pode se depositar e acumular em vários tecidos do corpo. As formas de exposição, em geral são: ar, água e alimentos. Acumulando no organismo e nos órgãos humanos, principalmente nos rins e fígado, seguido pelo pulmão e pâncreas (MAINIER & SANTOS, 2006). O acúmulo de Cd^{2+} pode ocasionar tumores nos testículos, disfunção renal, hipertensão, artero-esclerose, destruição das células vermelhas do sangue, infertilidade e doenças crônicas de envelhecimento (TAVARES, 2010; REZENDE, 2010).

Os alimentos de maneira geral apresentam pouco cádmio, menos de $0,01\mu g.g^{-1}$ de peso úmido, sendo esse o valor permitido pela Anvisa. Em geral os produtos vegetais contêm mais cádmio que os produtos de origem animal. O hábito de fumar aumenta a exposição

ao cádmio já que as folhas de tabaco acumulam naturalmente altas quantidades desse metal. Segundo dados da Agência Nacional de Saúde (ANVISA, 2014), estima-se que fumantes estão expostos a 1,7 μ g de cádmio por cigarro e cerca de 10% é inalado quando se fuma.

Exposições agudas ao cádmio ocorrem por ingestão de bebidas e alimentos contendo concentrações relativamente altas desse metal, devido à contaminação desse elemento na cevada, ocasionada pela presença desse material nos agrotóxicos. A ingestão de bebidas com aproximadamente 16mg de cádmio por mL ingerido causa sinais e sintomas gastrintestinais, como náuseas, vômitos, diarreias e dores abdominais (ANVISA, 2014).

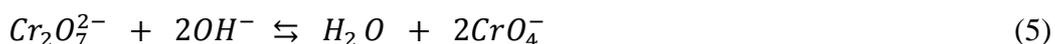
De acordo com Ortiz (2000) e Teixeira (2000) é estimado que 1,7x10³ a 2,1x10³ toneladas métricas de cádmio são descartadas por ano em córregos, lagos e rios. Os processos responsáveis pelas maiores degradações são a fundição, drenagem ácida de minas e processos químicos. A Tabela 3.5 adaptada de Teixeira (2000) mostra os principais processos indústrias e a concentração de cádmio despejado na natureza.

Tabela 3.5 – Concentração de cádmio despejada na natureza pelos processos industriais

Processo Industrial	Concentração de Cd²⁺ (mg.L⁻¹)
Fundição de zinco	0,02 - 33
Revestimento metálico	2000 - 5000
Drenagem ácida de minas	400 - 1000
Esmaltagem	0,0 - 9,6
Produção de aço e ferro	0,1 - 80

Fonte: Adaptado de Teixeira (2000)

O cromo, outro metal pesado avaliado nas estações de amostragem, é um metal acinzentado com alta resistência à corrosão. Apresenta-se na natureza em diferentes estados de oxidação, sendo os mais comuns Cr (II), Cr (III) e Cr (VI), chamados de estados bi, tri e hexavalente, respectivamente. As duas últimas formas são mais estáveis aparecendo na composição de óxidos, sulfatos, cromatos, dicromatos e sais básicos. No entanto, o Cr (VI) é muito tóxico para organismos (LALVANI *et al.*, 1998; SELVARAJ *et al.*, 2003) e apresenta-se na forma de ânions cromato CrO_4^- e dicromato $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ que são altamente móveis no solo e altamente solúveis em sistemas aquáticos e se apresenta sob três diferentes formas a depender do pH do meio (Equações 4, 5 e 6) (ROJAS *et al.*, 2005).



Em faixas com $\text{pH} \leq 1$, os íons HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e CrO_4^- coexistem na forma aniônica, reagindo portanto com os grupos aminos, hidroxilas e carboxílicos protonados (DEBBAUDT *et al.*, 2004). Na faixa $2 \leq \text{pH} \leq 4$, as espécies de dicromatos ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) prevalecem, também predominando a forma aniônica sendo favorecida a captação pelos carboxílicos e hidroxilas presentes (WAN *et al.*, 1998). Já na faixa $4 \leq \text{pH} \leq 6$, as formas HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ coexistem em equilíbrio. E, em meios alcalinos ($\text{pH} \geq 8,0$), os íons cromatos (CrO_4^-) predominam (HENA, 2010). O cromo nos diferentes estados de oxidação se apresenta como contaminante extremamente nocivo ao meio ambiente devido às propriedades cancerígenas, mutagênicas e teratogênicas que ocasiona nos sistemas biológicos (BARAL & ENGELKEN, 2002).

O Cr (VI) é em torno de 500 vezes mais tóxico que o Cr (III) (DUBEY & GOPAL, 2007; SARIN & PANT, 2006). Quando o Cr (VI) penetra na corrente sanguínea, em especial no sistema gástrico, causa epigastria, dor, náusea, vômito, diarreia, podendo

inclusive ocasionar carcinoma pulmonar (BEUAMONT *et al.*; 2008; RUSSO *et al.*, 2005; WISE *et al.*, 2006; YAO *et al.*, 2008).

No entanto, o cromo não é encontrado na forma de metal puro na natureza. Essa forma somente se obtém por meio de processamento industrial do mineral, o qual se encontra normalmente na forma de óxidos. Ele é usado principalmente na fabricação de ligas metálicas e estruturas da construção civil, devido à alta resistência à oxidação, ao desgaste e ao atrito. Seus compostos possuem diversos usos industriais, como tratamento de couro (curtume), fabricação de tintas e pigmentos, preservativos de madeira e galvanoplastia (CETESB, 2014).

Segundo o Serviço Geológico Britânico (*British Geology Survey* – BGS, 2014), no mundo foram produzidos em 2010 trinta milhões de toneladas de cromo, sendo o destaque para o Kazaquistão com 8.594.000 toneladas. O Brasil produziu 700 mil toneladas de cromo, sendo que desse montante 81000 toneladas foram consumidas no próprio país (Figura 3.16).

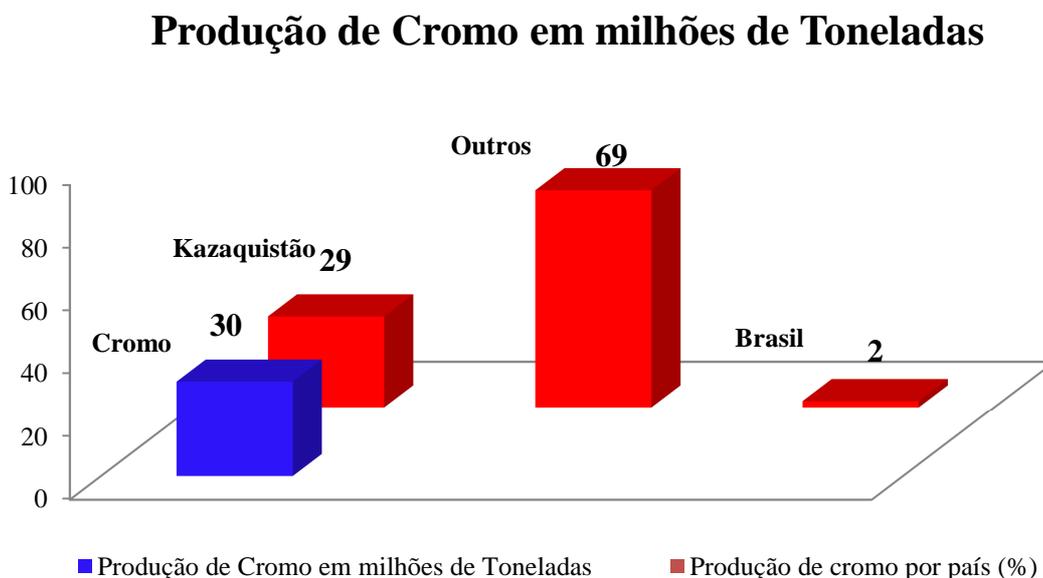


Figura 3.16 – Produção de Cromo em 2013 em milhões de toneladas e países em destaques

Fonte: BGS (2014)

Compostos de cromo encontram-se naturalmente em rochas, solo, poeiras, névoas vulcânicas, água, animais e plantas, sendo mais abundante o minério cromita, contendo de 40 a 50% de cromo. No solo, as concentrações geralmente são baixas (2-60 mg.kg⁻¹). O teor de cromo, sem considerar contaminações provenientes pelo homem é cerca de 1,0µg.L⁻¹ na água e 0,1µg.L⁻¹ no ar. De acordo com padrões nacionais e internacionais de qualidade, a água potável em regiões onde ocorrem depósitos significativos de cromo pode ser maior do que o valor considerado como geral. Segundo a Organização Mundial de Saúde (*World Health Organization*, WHO), o valor máximo de cromo permitido na água é entre 0,05mg.L⁻¹ a 0,005mg.L⁻¹.

A maior parte das emissões de cromo para o ambiente é devido às ações humanas, principalmente emissões industriais, como produção das liga ferro-cromo, refino de minério e seu tratamento químico. Cerca de 40% desse metal está disponível na forma de Cr (VI), sendo a maior parte advinda das atividades antropogênicas (CETESB, 2014).

O cromo (III) é, em certa quantidade, essencial a nutrição humana, especialmente em relação à glicose, é imóvel e inócuo no ambiente. No entanto, o cromo (VI) já é extremamente tóxico, assim como a maioria dos metais hexavalentes, podendo inclusive provocar câncer no pulmão, movimentando-se rapidamente nos ambientes aquáticos e solo, sendo um agente oxidante capaz de ser adsorvido pela pele humana (PARK & JUNG, 2001).

Várias técnicas são utilizadas para a remoção desses metais pesados nos meios aquosos, tais como precipitação química, recuperação eletrolítica, troca iônica, osmose inversa, nanofiltração, extração líquido-líquido e adsorção. O que diferencia esses tratamentos são as aplicações, custos, seletividade e manutenção (BANDEIRA, 2007). A Tabela 3.6 resume as principais técnicas relativas à remoção de metais pesados.

Tabela 3.6 – Definições, vantagens e desvantagens das técnicas de remoção de metais

Técnica	Definição	Vantagens	Desvantagens	Referência
Precipitação Química	Apresenta remoção dos constituintes quando dissolvidos	Custo e manutenção menor do que outros processos, apresentando facilidade de operação	Ocorre emissão de voláteis durante seu processo, requer manuseio e armazenamento de reagentes, produz rejeitos, não possui seletividade e requer uso de aditivos químicos	BELHATECHE (1995)
Recuperação Eletrolítica	É utilizada quando há altas concentrações de metais pesados. Da mesma forma que a precipitação química ela remove os constituintes dissolvidos	Apresentando facilidade de operação, mas sem produção de rejeitos	Apresenta alto custo de investimento, operação e energia, não possui seletividade, tem difícil manutenção e é susceptível a formação de incrustações (“ <i>fouling</i> ”)	BELHATECHE (1995)
Troca Iônica	Nesse processo não são necessários altas concentrações dos metais	Há remoção dos constituintes dissolvidos, facilidade de operação, sem produção de rejeitos e com a possibilidade de reutilização da água	Apresenta alto custo de investimento, de operação e energia, além da não seletividade, difícil manutenção e susceptibilidade a formação de incrustações	BELHATECHE (1995)
Osmose Inversa	É um processo utilizado para baixas concentrações	Apresenta remoção de constituintes dissolvidos, com fácil operação, sem produzir rejeitos e com reuso da água	Alto custo de investimento e operação, sem seletividade, difícil manutenção e susceptibilidade a formação de incrustações	BELHATECHE (1995)
Extração Líquido-Líquido	Apresenta remoção dos constituintes dissolvidos	Baixo custo de investimento e fácil operação	Apresenta emissões de voláteis, alto custo de energia, difícil manutenção, sendo necessário o tratamento posterior dos efluentes	BELHATECHE (1995)

Um processo relativamente novo que tem sido implementado é a osmose inversa aliada a nanofiltração. Esse processo se resume na produção de água potável através de águas salinas e salobras (BANDEIRA, 2007).

Atualmente, vários processos têm sido desenvolvidos com o intuito de melhorar o processo de remoção de metais e proporcionar melhor seletividade na remoção. Um processo bastante usado é a adsorção. A adsorção é um processo de baixo custo quando

se utiliza compostos adsorventes relativamente baratos, é de fácil operação e pode apresentar seletividade que depende do adsorvente utilizado no processo. Nesse sentido, várias modificações têm sido desenvolvidas com o intuito de melhorar as propriedades dos adsorventes, assim como tornar seu custo baixo e competitivo para o tratamento de efluentes em escala industrial.

3.3 O processo de adsorção e os adsorventes

Adsorção é a concentração de espécies ou elementos na interface de um sistema. Ela pode ser química, quando ocorre a formação de ligações químicas fortes entre os elementos com a interface. Ou física, quando essas ligações são fracas, do tipo van der Waals (ÓREFICE *et al.*, 2012) (Figura 3.17).

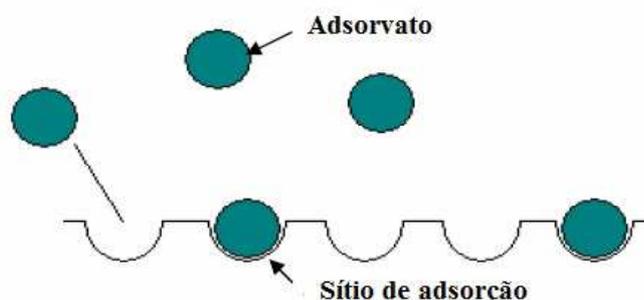


Figura 3.17 – Representação esquemática do processo de adsorção em um substrato
Fonte: Adaptado de BENAVENTE (2008).

Segundo Benavente (2008), a adsorção é um processo em que um ou mais componentes (adsorvatos) são atraídos e se aderem à superfície de um sólido (adsorvente) com o qual eles estão em contato, sendo que a exata natureza da ligação (iônica, covalente ou metálica) depende das propriedades das espécies envolvidas e o material adsorvido é, em geral, classificado como exibindo fisissorção, quimissorção ou adsorção eletrostática.

A fisissorção não é específica ocorre em baixas temperaturas, sua adsorção ocorre em uma camada ou multicamadas, não ocorrendo dissociação das espécies. Esse processo

possui baixa energia de ativação, é reversível e sem transferência de elétrons, embora possa ocorrer polarização do sorvato. Na quimiossorção, o processo ocorre em altas temperaturas as interações são mais fortes (ligações covalentes e iônicas), a adsorção ocorre apenas em uma camada, tem alta energia de ativação, é reversível apenas em altas temperaturas e aumenta a densidade eletrônica na interface adsorvente/adsorvato (BANDEIRA, 2007).

O processo de adsorção varia muito na sua capacidade em relação ao material adsorvido, sendo uma característica interessante em processos de cromatografia de catálise e em purificação de gases, sólidos e líquidos. O transporte principal das espécies para a interface se dá por difusão (BANDEIRA, 2007).

O desempenho dos sistemas de adsorção são baseados em parâmetros de importância fundamental, como estabilidade química do sistema, composição do meio, capacidade máxima de adsorção do adsorvente (q_m) e a constante cinética de dissociação da molécula de interesse e adsorvente (K_d) (TORRES, 2006).

Características como superfície específica, densidade, tamanho de partículas, resistência mecânica, disponibilidade, custo e capacidade de adsorção devem ser consideradas na escolha do adsorvente (BANDEIRA, 2007).

No entanto, a capacidade de adsorção é limitada para cada par adsorvente/adsorvato, sendo necessária a regeneração em um certo intervalo de tempo do adsorvente, visando restabelecer as condições iniciais. Além disso, a reprodutibilidade das propriedades do adsorvente em larga escala é difícil, tornando difícil sua integração nos meios industriais. Dessa forma, é necessário flexibilidade nos projetos que empreguem adsorventes comerciais (RICHARDSON & HARKER, 2002). Com o aparecimento no mercado de uma grande variedade de adsorventes para aplicações as mais diversas, esse processo deixou de ser visto como inadequado para aplicações industriais e comerciais, passando a ser de enorme interesse.

Dentre os mais diversos processos de adsorção, a biossorção tem sido vista como uma solução verde em aplicações ambientais, como o tratamento de efluentes. Nesse sentido, muitas pesquisas têm focado em adsorventes biológicos ou biocompatíveis, pois apresentam grande capacidade de adsorção e estão disponíveis em abundância (LORDEIRO *et al.*, 2006). Alguns tipos de adsorventes, suas aplicações e custo são apresentados na tabela 3.7 adaptada de Richardson & Harker (2002).

Tabela 3.7 – Adsorventes comerciais, suas aplicações e média de custo no mercado

Tipos de adsorventes	Algumas das principais aplicações	Custo/Tonelada*
Sílica-gel	Secagem de gás, refrigerantes, solventes orgânicos e óleos de transformador; Dessecante de embalagens; Controle do ponto de orvalho de gás natural;	US\$ 600-1350
Alumina ativada	Secagem de gás, solventes orgânicos e óleos de transformador; Remoção de HCl do hidrogênio; Remoção de compostos de boro-fluoreto e de fluoreto nos processos de alquilação	US\$ 700-1000
Carbono	Remoção do nitrogênio do ar, hidrogênio dos processos de hidrogenação; Recuperação de vapores; Remoção de odores de gases; Remoção de SOx e NOx;	US\$ 7800-10800
Zéolitas	Remoção de água de azeótropos; Recuperação de dióxido de carbono; Separação do oxigênio e argônio; Separação de xileno e etil- benzeno;	US\$ 100-2000
Polímeros e resinas	Purificação de água, incluindo remoção de fenóis e cloro-fenóis, cetonas, etc; Separação de aromáticos de alifáticos; Remoção de cor de xaropes; Recuperação de proteínas e enzimas;	US\$ 1100-3500
Argilas	Tratamento de óleos comestíveis; Remoção de pigmentos orgânicos; Refino de óleos minerais;	US\$ 160-330
Hidroxiapatita	Produção de fertilizantes; Revestimento de implantes metálicos; Substituto ósseo e dentário em implantes;	US\$ 800-1000
Quitosana	Adsorção de proteínas, metabólitos, íons metálicos, fosfatos e corantes	US\$ 3000-5000

Fonte: Adaptado de Richardson & Harker (2002).*(Dados de 2014)

3.3.1 Mecanismos envolvidos no processo de adsorção de íons metálicos pela quitosana e derivados

Vários mecanismos de quelação que envolvem a quitosana e outros biopolímeros têm sido propostos na literatura, muitos deles baseados no íon Cu^{2+} . Ogawa *et al.* (1993) propuseram o modelo que denominaram “*Pendant Model*” (Modelo de Pingente), no qual os grupamentos aminos presentes na quitosana atacam os íons metálicos formando um pingente (Figura 3.18). A proposta desse modelo veio da ideia proposta por Domard (1986), o qual sugere a formação de uma estrutura única entre o íon cobre (II) e os grupamentos aminos e hidroxilas da quitosana, podendo-se formar um terceiro sítio ocupado por moléculas de água.

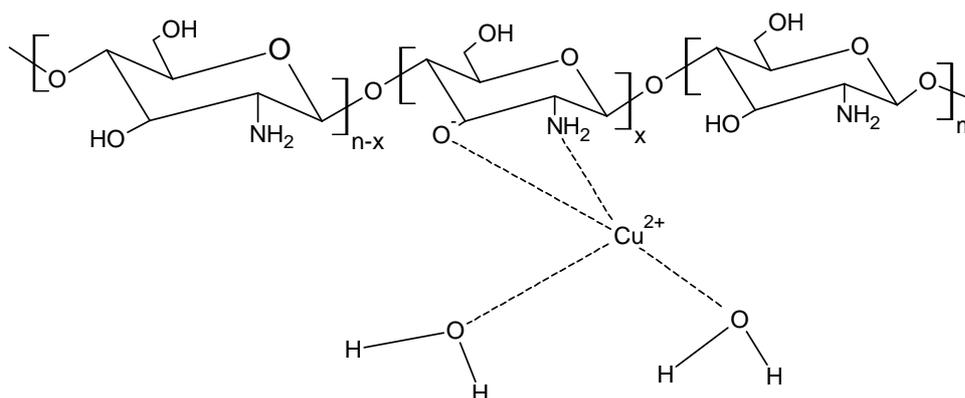


Figura 3.18 – Representação esquemática do modelo proposto por Ogawa *et al.* (1993) da quelação da quitosana com o cobre

Fonte: Adaptado de OGAWA *et al.* (1993).

Já Schlick (1985) propõe o modelo de ponte (“*Bridge model*”), no qual apenas os grupamentos aminos participam da quelação formando uma estrutura quadrática planar. Rhazi *et al.* (2002), coloca que essa quelação com o íon cobre (II) é dependente do pH, variando o mecanismo dependendo do valor do pH da solução. Sendo que o mesmo foi verificado para o íon cádmio (II) por Salehi *et al.* (2012).

O pKa da quitosana é que determina o mecanismo de quelação com os íons metálicos. Sorlier *et al.* (2001) revelou que o valor do pKa está diretamente ligado ao grau de

desacetilação da quitosana, sendo que para a completa dissociação iônica o pKa deve estar entre 6,3 e 7,2. A dissociação em água é determinada pela equação 7.

$$Ka = \{[QUI - NH_2][H_3O^+]/[QUI - NH_3^+]\} \quad (7)$$

E essa relação é dependente do pH da solução, conforme equação 8 que estima a quantidade de grupamentos aminos não protonados (%NH₂) em cada pH a partir do volume de NaOH utilizado para determinar o GD da quitosana por titulação definido pela equação 1. Segundo Guibal (2004), em meios neutros (pH≈7,0) cerca de 50% dos grupamentos aminos encontram-se protonados.

$$EP_{pH} = 100 - [\%NH_2 \times (100/GD)] \quad (8)$$

Apesar de a maior parte da formação dos complexos de quelação pela quitosana serem mecanismos binários, Piron & Domard (1998) estudaram o mecanismo dominante na quelação da quitosana com íons alcalinos e alcalinos terrosos, determinando que em relação à esses íons ocorria a formação de complexos ternários, embora a interação tenha ocorrido de forma moderada.

No caso da carboximetilquitosana, Wang & Sun (2006) relataram que em altas concentrações dos íons de interesse o processo de formação do complexo de quelação é independente do pH, sendo portanto insensível à mudanças no meio da solução e o princípio fundamental da adsorção determinado pela quelação.

No entanto, para o adequado entendimento do processo de adsorção e concepção de equipamentos de adsorção é necessário o conhecimento das isotermas de equilíbrio e da cinética de adsorção. As primeiras determinam a capacidade de adsorção, e a segunda determina a velocidade do processo de adsorção.

3.3.1.1 O Equilíbrio do processo de adsorção

A maior parte dos processos de adsorção ocorre devido às ligações fracas do tipo de van der Waals e assim o mecanismo se torna facilmente reversível, permitindo a remoção do adsorvato após o processo e o reuso do adsorvente (BENAVENTE, 2008). Quando as moléculas são adsorvidas pelo adsorvente, elas perdem seu grau de liberdade e sua energia livre é reduzida, sendo acompanhado por liberação da energia na forma de calor, conforme descrito na equação 9 abaixo, que descreve a energia livre de Gibbs (BENAVENTE, 2008).

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (9)$$

ΔH é a entalpia do sistema, T é a temperatura, e ΔS representa a entropia.

Pela termodinâmica do processo de adsorção, a temperatura e pressão constantes, $\Delta G < 0$ (processo espontâneo) e $\Delta S < 0$, onde as moléculas do adsorvato se encontram mais ordenadas na superfície do que no meio da fase, logo $\Delta H < 0$ (processo exotérmico) (BENAVENTE, 2008).

O processo de adsorção é geralmente descrita por isotermas que mostram quanto soluto pode ser adsorvido pelo adsorvente a uma dada temperatura. Uma isotérmica de adsorção refere-se à concentração de soluto na superfície do adsorvente em relação à concentração do soluto no fluido com o qual o adsorvente está em contato. Estes valores são determinados experimentalmente, mas também existem modelos de prevê-los, tanto para único metal quanto para mais de um metal envolvido (BENAVENTE, 2008).

A forma de se determinar esses modelos é por meio de expressões matemáticas que relacionam a concentração do adsorvato na interface a sua concentração de equilíbrio na fase líquida. Dessa forma obtém-se uma interpretação molecular do processo e com os parâmetros obtidos compara-se o comportamento de adsorção de outros adsorvatos,

podendo assim prever a adsorção em outros sistemas (RICHARDSON & HARKER, 2002).

Experimentalmente, a curva obtida determina o grau de adsorção de forma simples, por meio de agitação de uma massa conhecida de material sólido em uma solução de concentração conhecida numa dada temperatura. A concentração do sobrenadante é então determinada através de métodos químicos ou físicos até que não haja mais nenhuma mudança na concentração do sobrenadante, isto é, seja atingida a condição de equilíbrio (RICHARDSON & HARKER, 2002).

3.4 Os adsorventes de origem natural uma solução sustentável e ambientalmente correta

Quando os poluentes são materiais com longas cadeias ou íons que são captados pela fauna e flora aquática, a remoção de poluentes dos meios aquosos é demasiadamente difícil. Sendo assim, muitas técnicas que viabilizem a remoção desses poluentes têm sido desenvolvidas. Um grande destaque são os adsorventes, os quais representam um grupo diferenciado e com grandes possibilidades de atuação (MONIER, 2012).

Os adsorventes representam um grupo de variação muito ampla, com aplicações nos mais diversos eixos. Dentro desse grupo merecem destaque os adsorventes de origem natural ou também denominados bioadsorventes. A vantagem desse grupo em relação aos demais é que são provenientes de fontes naturais, logo são abundantes na natureza, sendo biodegradáveis, biocompatíveis e de custo relativamente baixo. Dessa forma, a utilização desses tem aumentado e muitas pesquisas relacionadas à sua atuação, implementação e melhora de propriedades tem sido efetuada (NGAH *et al.*, 2011).

Ghaee *et al.* (2012), estudou o processo de adsorção de níquel (Ni^{2+}) e cobre (Cu^{2+}) de forma comparativa por meio de macroporos de membrana de quitosana através de diversos modelos. Eles mostraram que os dois metais apresentam alta afinidade pelos macroporos da membrana de quitosana. Contudo, quando colocados juntos na solução, a

adsorção sofreu diminuição comparada à adsorção dos íons separados. Além disso, o modelo de isoterma de Redlich–Peterson se mostrou mais adequado para o cobre, enquanto para o níquel o modelo de Langmuir-Freundlich foi mais viável, com valores de máxima adsorção obtida para o cobre e níquel de $25,64\text{mg.g}^{-1}$ e $10,3\text{mg.g}^{-1}$, respectivamente. A figura 3.19 mostra imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o processo de adsorção desses metais onde se percebe um mapa de adsorção na membrana representado pelos pontos brancos destacados, nas quais maior adsorção foi observada no cobre.

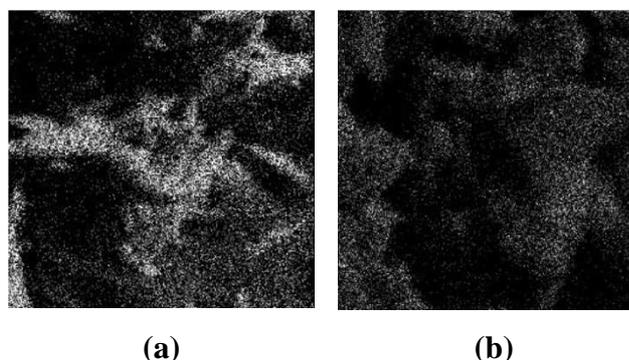


Figura 3.19 – (a) Imagem de MEV mostrando o cobre adsorvido na membrana de quitosana; (b) Imagem de MEV mostrando o níquel adsorvido na membrana de quitosana

Fonte: GHAE *et al.* (2012)

Fávere & Laus (2011), estudaram o processo de adsorção de cobre (II) e cádmio (II) através de hidrogéis de quitosana produzidos por reticulação com epiclorigrina e trifosfato. Analisaram o processo de adsorção dos metais separados e conjuntamente, concluindo que o processo de adsorção do cobre mostrou-se mais eficiente que o do cádmio para esses hidrogéis (Figura 3.20).

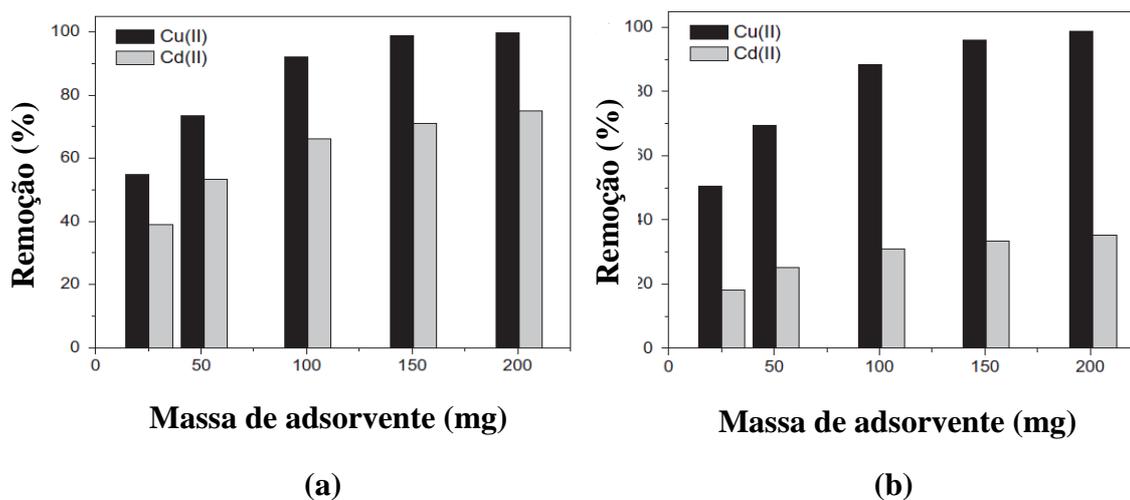


Figura 3.20 – (a) Remoção em relação a massa de adsorvente de Cobre (Cu (II)) e cádmio (Cd (II)) análise com íons separados; (b) Remoção em relação a massa de adsorvente de Cobre (Cu (II)) e cádmio (Cd (II)) análise com íons juntos.

Fonte: Adaptado de Fávere & Laus (2011).

Wang *et al.* (2013), propuseram a utilização de quitosanas de Base de Schiff através de irradiação de micro-ondas na remoção simultânea de níquel e enxofre de meios oleosos. Foi verificado que a remoção dos compostos em conjunto varia de acordo com teor de quitosana de Base de Schiff, teores de até $40\mu\text{g.g}^{-1}$ apresentam maior adsorção de enxofre, quando esse valor aumenta a adsorção do níquel se torna maior, como pode ser visto na figura 3.21 a seguir.

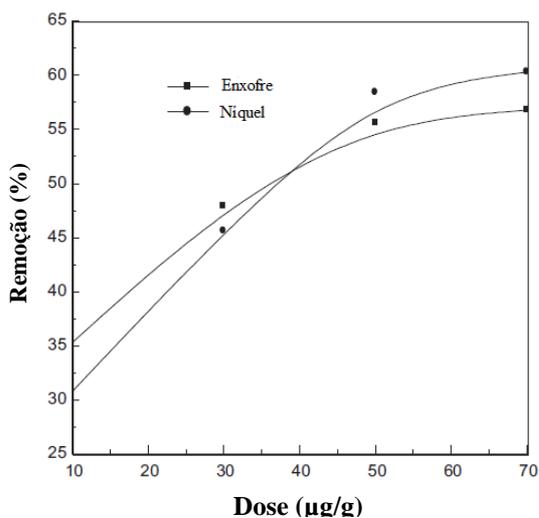


Figura 3.21 – Efeito da dose de quitosana de Base de Schiff na adsorção de enxofre e níquel

Fonte: Adaptado de WANG *et al.* (2013)

Yu *et al.* (2013), desenvolveram um superadsorvente com poli (acrílico-co-anidrido de ácido maléico) com quitosana modificada através do uso de agentes de reticulação. O comportamento de intumescimento foi avaliado com água destilada na presença de cloreto de sódio (NaCl). Eles descobriram que o aumento de ligações cruzadas, proporcionou diminuição no intumescimento mais evidente em relação à água do que com o NaCl.

Verbel *et al.* (2009), estudaram o processo de adsorção de cromo (II) provenientes de resíduos de indústria de curtume utilizando quitosanas obtidas de exoesqueletos de camarões da indústria de camarão Oceanos S.A da cidade de Cartagena (Bolívia). Foi observado que o aumento no valor do pH da solução aumentou a adsorção de cromo, sendo a máxima adsorção alcançada após 40 minutos de experimento.

3.5 Técnicas de Caracterização

3.5.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A técnica de RMN pode ser aplicada a vários núcleos de interesse, entre eles, o carbono e o hidrogênio denominados, ^{13}C RMN e ^1H RMN, respectivamente. Essa técnica visa um diagnóstico obtido por meio da aplicação de um campo magnético na amostra. Portanto, é uma técnica que pode ser considerada tanto nuclear como magnética, porque os núcleos de grande parte dos átomos se comportam como pequenos ímãs. Dessa forma, consegue-se obter dados sobre a estrutura da matéria, como modificações químicas, local de ocorrência da substituição, entre outras (LAMAS, 2008). A figura 3.22 mostra os espectros obtido por RMN da quitosana e carboximetilquitosana em ^1H RMN, identificando os principais sinais relativos às mesmas.

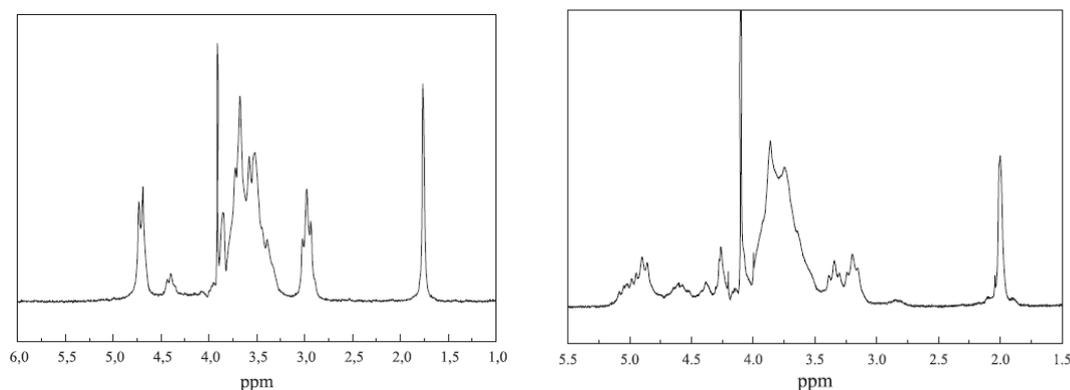


Figura 3.22 – Espectros obtido por ^1H RMN das (a) Quitosana e (b) Carboximetilquitosana

Fonte: ABREU & CAMPANANA-FILHO (2005).

O RMN permite obter o GA da quitosana e assim identificar o valor do GD da mesma através da equação 10 (LAMAS, 2008). A Figura 3.23 identifica a posição dos carbonos na cadeia de quitosana, mostrando o carbono 2 (C2) e o grupo acetamida.

$$GA = \{(A_{CH_3}/3)/A_{H_2}\} * 100\% \quad (10)$$

A_{CH_3} = área dos hidrogênios metílicos do grupo acetamida.

A_{H_2} = área do hidrogênio ligado ao carbono C2 do anel glicopiranosídico.

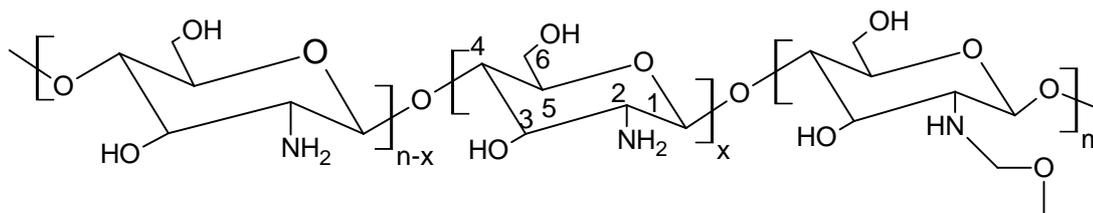


Figura 3.23 – Representação esquemática da molécula de quitosana com os carbonos identificados

3.5.2 A Difração de Raio-X (DRX)

Quando ocorre mudança na direção de propagação de um feixe de radiação incidente ocasionado pela presença de um obstáculo no caminho óptico, ocorre difração. Esta mudança de direção depende das dimensões físicas do obstáculo, do comprimento de onda da radiação incidente e do ângulo de incidência (EVANS *et al.*, 1992). Sendo assim, o DRX está relacionado ao espalhamento de radiação eletromagnética produzindo centros de espalhamento que possuem o mesmo espaçamento do comprimento de onda da radiação incidente. Este fenômeno promove a formação de interferências construtivas e destrutivas, portanto é uma técnica de identificação de estrutura cristalina no material. Por meio dessa técnica é possível identificar o tamanho de grão, composição da fase, orientação preferencial do grão, epitaxia, defeito de estrutura é utilizada para determinação da espessura de películas finas, multicamadas e arranjos atômicos em materiais amorfos (incluindo polímeros) e em interfaces (EVANS *et al.*, 1992). A figura 3.24 mostra um espectro de DRX da quitosana.

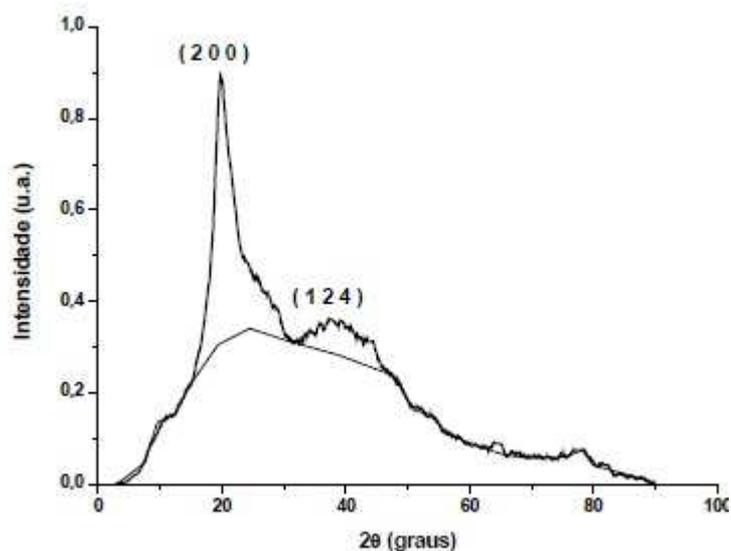


Figura 3.24 – Difratograma da Quitosana de alta massa molar

Fonte: COSTA-JUNIOR (2008)

A análise de DRX possibilita a obtenção do grau de cristalinidade (GC) da amostra analisada. O grau de cristalinidade pode ser calculado segundo Mansur (2007) por meio do programa Origin 8.0 conforme representação esquemática da Figura 3.25 e da equação 11.

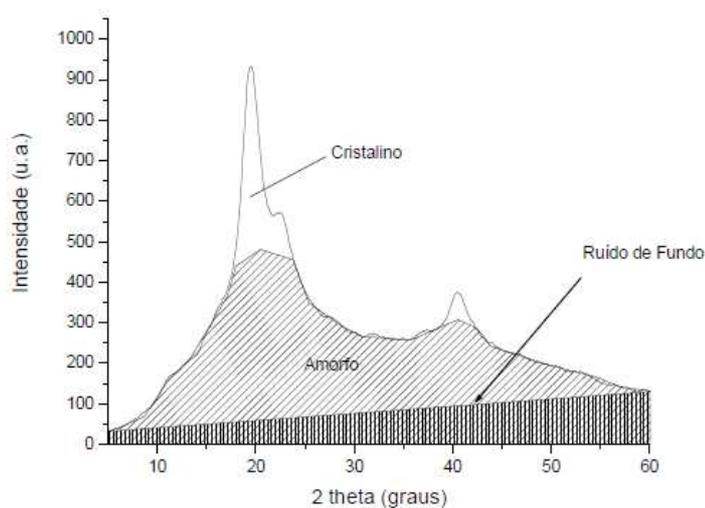


Figura 3.25 – Representação esquemática da obtenção da cristalinidade do material pelo gráfico de DRX

Fonte: MANSUR (2007)

$$GC = \{(A_c / (A_c + A_a)) \times 100\% \} \quad (11)$$

Onde A_c é área referente a região cristalina, indicada na figura 3.24 como cristalino e em branco e A_a é a região amorfa do material, indicada na mesma figura hachurada.

De forma semelhante pode ser obtido o valor da distância interplanar conforme Cullity (1978) por meio da equação 12 e identificado os planos cristalográficos dos ângulos de maior intensidade na análise de DRX.

$$d_{hkl} = n\lambda / \sin \theta \quad (12)$$

Onde n é o índice de refração do meio (que no caso do ar, é igual a 1), λ é o comprimento de onda utilizado pelo equipamento na análise, θ é o ângulo do pico de interesse e hkl , são os índices de Miller relativos a distância interplanar calculada.

3.5.3 Análises Térmicas de Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG) e Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

A análise térmica é importante para identificar os principais eventos de transição nas amostras, assim como os eventos relativos às perdas de massa, decomposição e degradação dos materiais, em especial nos polímeros. No caso da análise de termogravimetria, consegue-se obter os principais eventos relacionados à perda de massa e perda de água que podem estar presente na amostra (ÓREFICE *et al.*, 2012). A termogravimetria derivada é uma derivação da análise de termogravimetria e da mesma forma indica as temperaturas de ocorrência dos principais eventos de perda de massa (ÓREFICE *et al.*, 2012). A figura 3.26 mostra uma representação gráfica da análise de TG e DTG da quitosana.

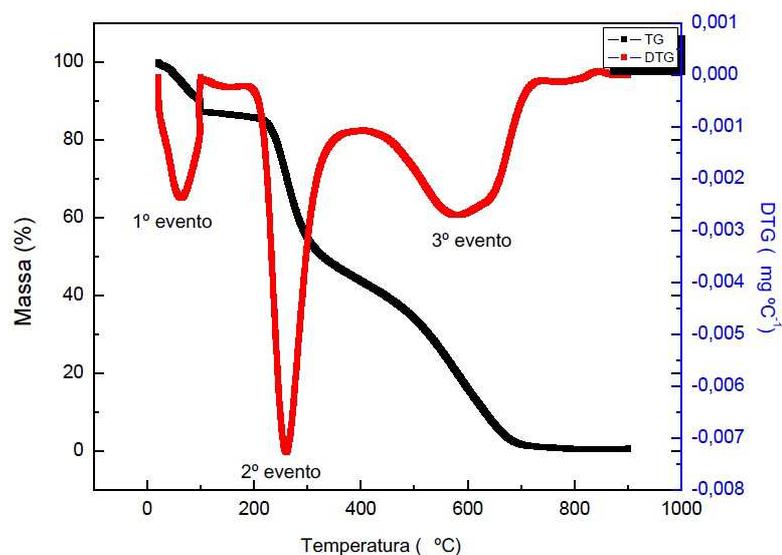


Figura 3.26 – Curvas de TG e DTG da quitosana identificando os três principais eventos relacionados à perda de massa da mesma.

Fonte: SILVA (2011).

A calorimetria diferencial exploratória (DSC) permite a obtenção dos principais eventos térmicos de perda de massa, decomposição e degradação da cadeia, além das temperaturas relacionadas as transições do material, como transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão (T_f) (quando o material é cristalino) e a temperatura de degradação térmica (T_d) (ÓREFICE *et al.*, 2012). A figura 3.27 mostra a curva de DSC da amostra de quitosana identificando dois picos relacionados, respectivamente, a perda de água e a decomposição do material.

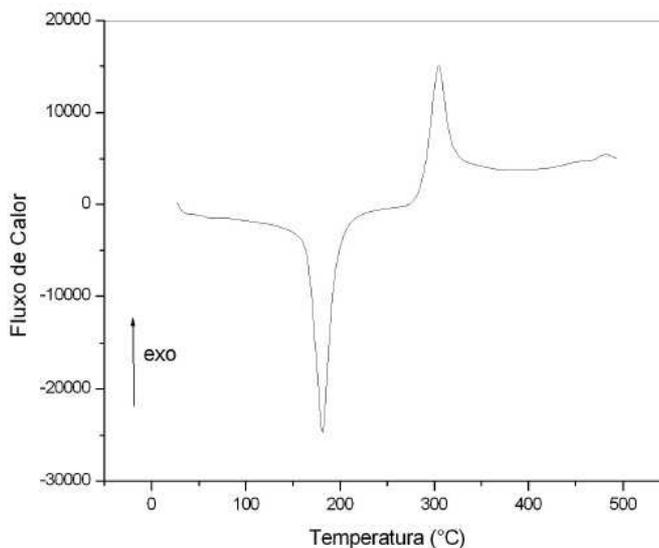


Figura 3.27 – Curva obtida por análise térmica de calorimetria diferencial exploratória (DSC) de uma amostra de quitosana.

Fonte: MARTINS (2013)

3.5.4 Espectroscopia Raman

O efeito Raman consiste do espalhamento inelástico de luz. Um fóton incidente perde ou ganha energia no processo de espalhamento com o material, tendo o fóton espalhado energia inferior ou superior à energia do fóton incidente. As diferenças de energia entre luz incidente e espalhada estão relacionadas às diversas propriedades vibracionais de cada material (SILVA, 2008).

As técnicas de espectroscopia no infravermelho e Raman trazerem informações sobre os modos vibracionais das moléculas, no entanto existem bastantes diferenças em relação à origem dos seus espectros. Na espectroscopia Raman, a amostra é irradiada por feixes de laser intensos na região ultravioleta visível, sendo a luz espalhada observada, em geral na direção perpendicular ao feixe incidente. No caso da luz espalhada existem dois tipos, o espalhamento Rayleigh, forte e de mesma frequência do feixe incidente, e o espalhamento Raman, muito fraco e com frequências relacionadas ao modo vibracional de uma molécula. Sendo assim, enquanto o FTIR mede diretamente as frequências dos

modos vibracionais, no Raman essas frequências são inferidas pela diferença entre luz incidente e luz espalhada (SILVA, 2008).

Uma das características mais importantes da técnica de espectroscopia Raman é a identificação de grupos químicos característicos nas quais um grande número de moléculas estejam envolvidas, além da obtenção de uma faixa ampla de comprimento de onda (cm^{-1}), o que muitas vezes é inviável por espectroscopia no infravermelho (SILVA, 2008). Mello (2009) analisou um espectro Raman de uma amostra de carboximetilquitosana na faixa de 1900cm^{-1} a 800cm^{-1} , por meio dessa análise foi possível identificar que houve substituição nas hidroxilas da quitosana pelo grupo carboximetil (Figura 3.28).

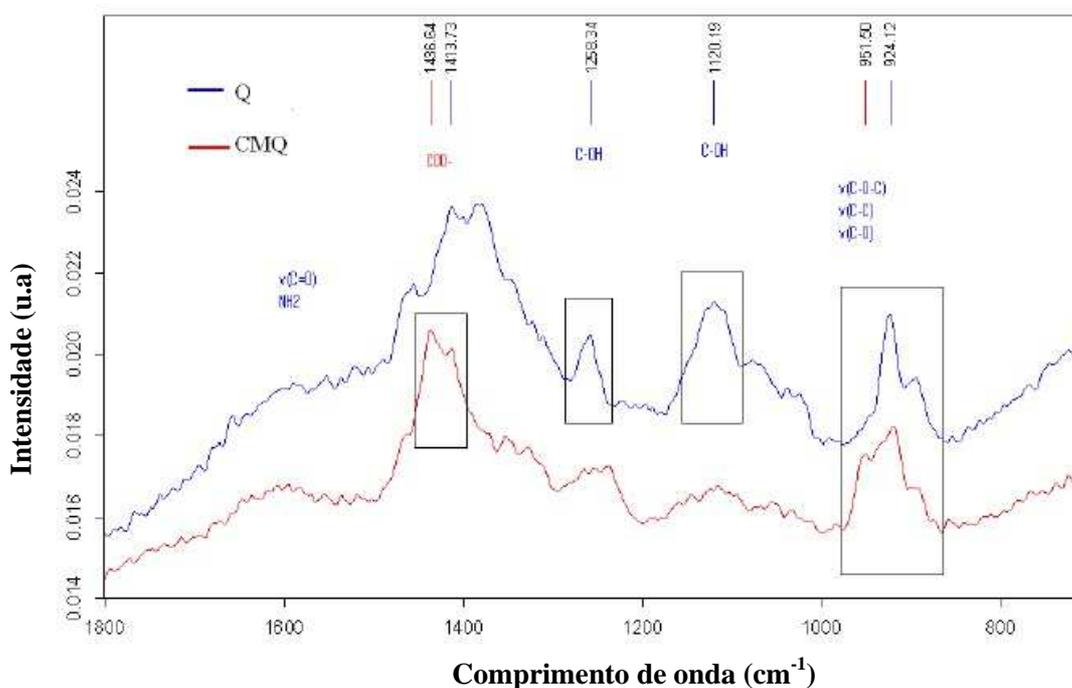


Figura 3.28 – Espectro Raman de amostra de carboximetilquitosana e da quitosana de origem.

Fonte: MELLO (2009)

3.5.5 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O FTIR analisa as emissões de energia devido à ação de um campo eletromagnético, ocorrendo assim transferência de energia entre o campo e a molécula (EVANS *et al.*, 1992). Essa relação está associada a equação 13.

$$E = h * \nu \quad (13)$$

Onde E é a energia liberada, h é a constante de Planck, ν é a frequência da luz (EVANS *et al.*, 1992).

Nesse processo o espectro de energia tem como origem os fótons absorvidos pela transição dos níveis de energia vibracional da molécula, sendo que o espectro corresponde aos modos específicos de vibração da estrutura molecular do material, mudanças no momento dipolar. A fonte de energia é um feixe monocromático na região do infravermelho, variando o comprimento de onda de modo a permitir todas as linhas de absorção da faixa do infravermelho. O resultado é um espectro da luz absorvida de forma irregular, em função do material. Como as ligações químicas das substâncias possuem frequências específicas de acordo com os níveis de vibração das moléculas, consegue-se identificar os tipos de ligações e/ou grupos químicos presentes no material. O comprimento de onda do infravermelho varia entre $0,78\mu\text{m}$ a $1000\mu\text{m}$, e o número de onda entre 12800cm^{-1} a 10cm^{-1} , sendo que esse valor é proporcional a frequência, conforme a equação 14 (EVANS *et al.*, 1992).

$$\lambda = 1/\nu \quad (14)$$

Onde λ é o comprimento de onda e ν é a frequência da luz.

A figura 3.29 mostra espectro da carboximetilquitosana em comparação com a quitosana de origem na faixa de 1900cm^{-1} a 1300cm^{-1} .

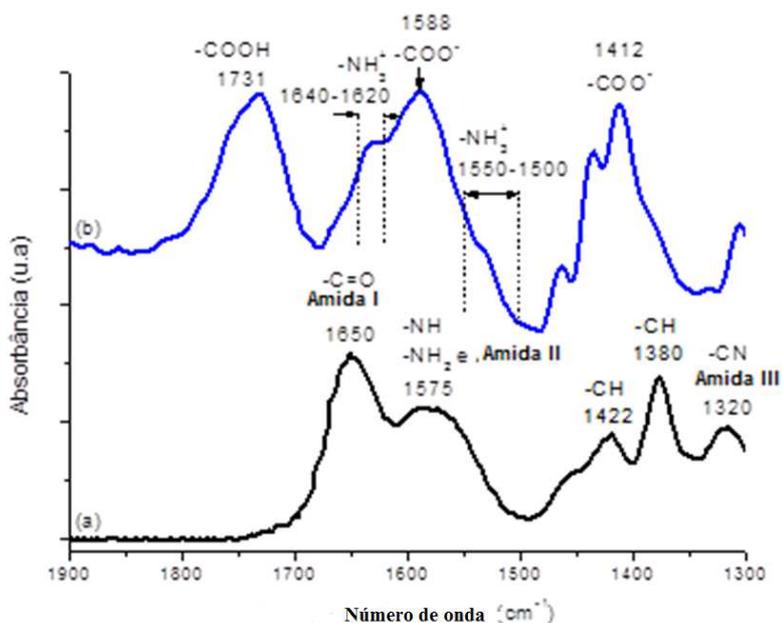


Figura 3.29 – Espectro de FTIR da (a) quitosana de origem em comparação com a (b) carboximetilquitosana

Fonte: RAMANERY *et al.* (2014).

Segundo Khan *et al.* (2002), o grau de acetilação (GA) da quitosana está relacionado à quantidade de grupos amidos acetilados. Como a banda da amida-I está em 1655cm^{-1} e da hidroxila à 3450cm^{-1} , a espectroscopia no infravermelho (FTIR) pode ser utilizada para detecção do grau de desacetilação da quitosana. Nesse caso, usa-se a razão das absorvâncias (A) dessas bandas dividido por um fator (1,33), conforme colocado nas Equações 15 e 16.

$$GA = \{(A_{1655}/A_{3450})/1.33\} * 100\% \quad (15)$$

Como o Grau de Desacetilação é:

$$GD = 100 - GA \quad (16)$$

Conforme BRUGNEROTTO *et al.* (2001), as bandas utilizadas na equação 11 podem ser modificadas, no caso as de referência pelas bandas 3450cm^{-1} , 2878cm^{-1} , 1430cm^{-1} ,

1070cm⁻¹ e 1030cm⁻¹ e as características por 1655cm⁻¹, 1630cm⁻¹, 1560cm⁻¹, 1420cm⁻¹ e 1320cm⁻¹. De forma semelhante, Abreu & Campanana-Filho (2009) e Silva (2011) obtiveram o grau de substituição (GS) da carboximetilquitosana por FTIR, substituindo a banda de referência por 1624 cm⁻¹ (referente aos grupamentos aminos) e a banda característica por 1745 cm⁻¹ (referente aos grupamentos carboxílicos), conforme equação 17 definida a seguir.

$$GS = 100 - \left\{ \left(\frac{A_{1624}}{A_{1745}} \right) / 1.33 \right\} * 100\% \quad (17)$$

3.4.6 Espectroscopia no Ultravioleta Visível (UV-visível)

A espectroscopia no ultravioleta visível (UV-visível) analisa as emissões das interações da radiação eletromagnética com a matéria entre os comprimentos de onda visíveis e ultravioletas. Ela identifica a intensidade de luz absorvida pelo meio, a qual se relaciona com a concentração do meio, ou seja, é o caminho óptico percorrido, segundo a lei Beer-Lambert, representado pela equação 18 a seguir (EVANS *et al.*, 1992).

$$\text{Log} (I/I_0) = A = \varepsilon * c * b \quad (18)$$

Onde I é a intensidade após a passagem pelo caminho óptico, representado pelo meio, I₀ é a intensidade inicial, ε é a absorvidade molar, c é a concentração do meio e b é o caminho óptico.

Nesse processo ocorre excitação eletrônica, na qual os elétrons envolvidos no processo são os elétrons de ligação. Como as moléculas orgânicas possuem ligação covalente, há presença de elétrons de valência, os quais são excitados a estados de maior energia e, conseqüentemente ocorre liberação de energia no retorno, sendo possível identificar os grupos químicos envolvidos (EVANS *et al.*, 1992). A figura 3.30 mostra um espectro de UV-visível de nanopartículas de CdS estabilizadas com quitosana e derivados de quitosana.

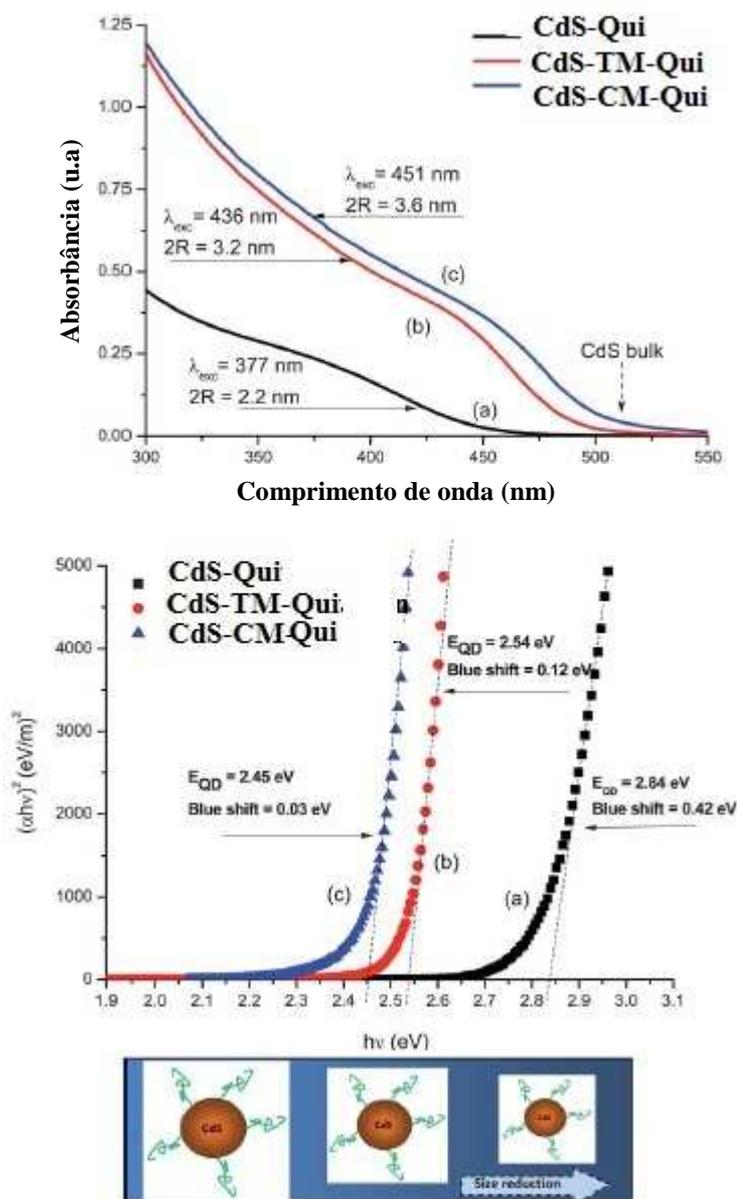


Figura 3.30 – Espectro de absorção óptica no UV-Visível de nanopartículas estabilizadas com quitosana e derivados

Fonte: MANSUR *et al.* (2013).

3.5.7 Espectroscopia de absorção atômica (AAS)

A espectroscopia de absorção atômica (AAS) é uma técnica utilizada para a determinação da concentração de um ou mais elementos em uma determinada amostra líquida (LENVISON, 2002).

Uma luz monocromática é irradiada na amostra vaporizada de frequência correspondente à energia de absorção do elemento a ser analisado. Em seguida é medida a quantidade de luz absorvida, a qual é diretamente proporcional à concentração do elemento analisado. No caso de análises multi-elementares é utilizada uma luz policromática (LENVISON, 2002).

A detecção de elementos pela espectroscopia de absorção atômica é na faixa de 1 a 10 mg.L⁻¹ com precisão de pelo menos 1%. Atualmente, a concentração de qualquer metal da tabela periódica em solução pode ser determinada por esse método (SILVA, 2008).

CAPÍTULO 4

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O presente trabalho estudou a síntese preferencial da *O*-carboximetilquitosana para adsorção de metais pesados como cádmio (Cd^{2+}) e cromo (Cr(VI)) em meios aquosos. Para isso foram adotadas quatro etapas para a análise. O Fluxograma mostra de maneira simplificada a síntese preferencial da OCMQ e a análise do processo de adsorção (Figura 4.1).

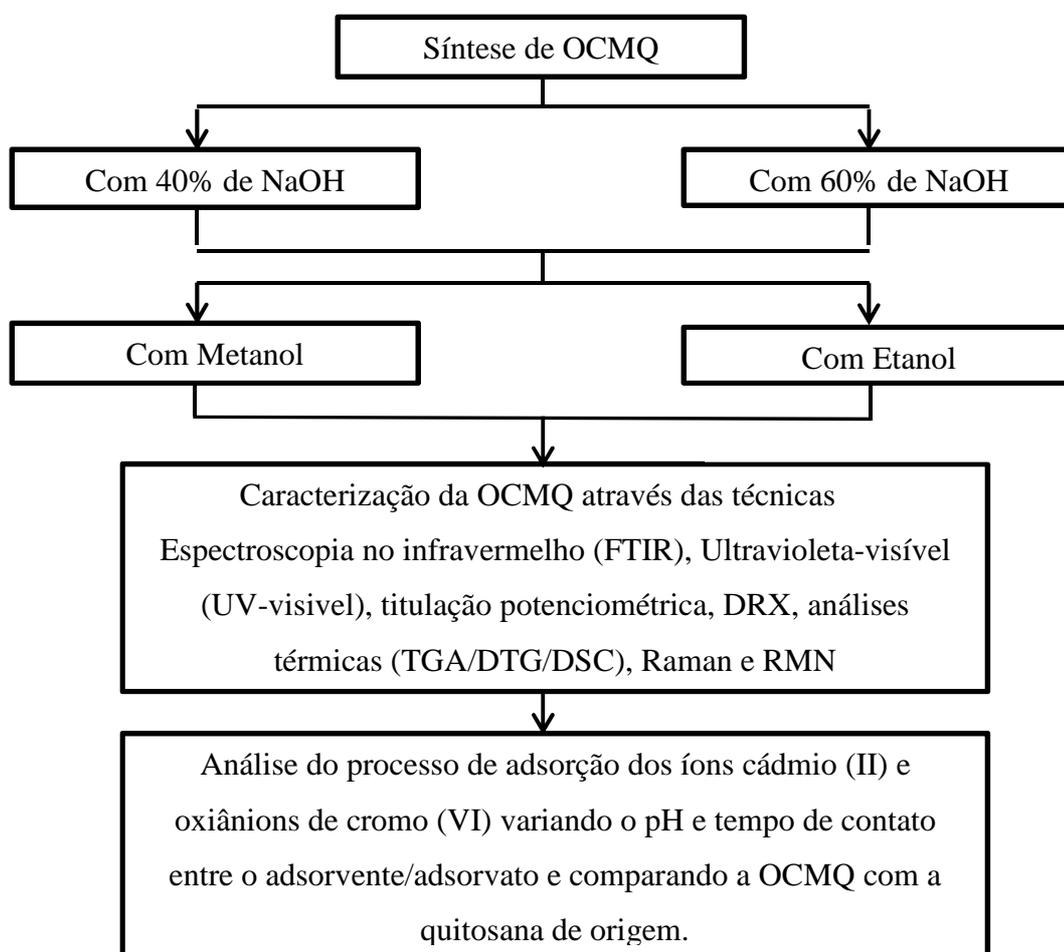


Figura 4.1 – Fluxograma simplificado do procedimental experimental adotado

4.1 Materiais

A quitosana em pó (Aldrich, EUA, Massa Molar entre 310.000 e 375.000g.mol⁻¹, Grau de Desacetilação determinado pelo fabricante (GD) \geq 75,0%, e a viscosidade 800-2000 cPoise). Os reagentes e materiais precursores foram hidróxido de sódio (Merck, EUA, \geq 99 %, NaOH), ácido clorídrico (Sigma-Aldrich, EUA, 36,5 – 38,0%, HCl), ácido monocloroacético (Sigma-Aldrich, EUA, 99%, ClCH₂COOH), etanol e metanol (Synth, Brasil, 99,8%, CH₃CH₂OH, CH₃OH, respectivamente), isopropanol (Sigma-Aldrich, EUA, com 99,5%, (CH₃)₂CHOH), cloreto de cádmio anidro (Sigma-Aldrich, EUA, 99,99%, CdCl₂) e dicromato de potássio (Sigma-Aldrich, EUA, 99,99%, K₂Cr₂O₇) sendo usados conforme recebido. Água deionizada (Millipore Simplicity™) com resistividade de 18MΩ.cm foi utilizada na preparação de todas as soluções. Sendo que todas as preparações e síntese foram realizadas em temperatura ambiente (23±2)°C a menos que seja especificado o contrário.

4.2 Métodos

4.2.1 Síntese e Caracterização da *O*-Carboximetilquitosana (OCMQ)

O processo de síntese e caracterização da OCMQ seguiu o esquema demonstrado no fluxograma a seguir (Figura 4.2).

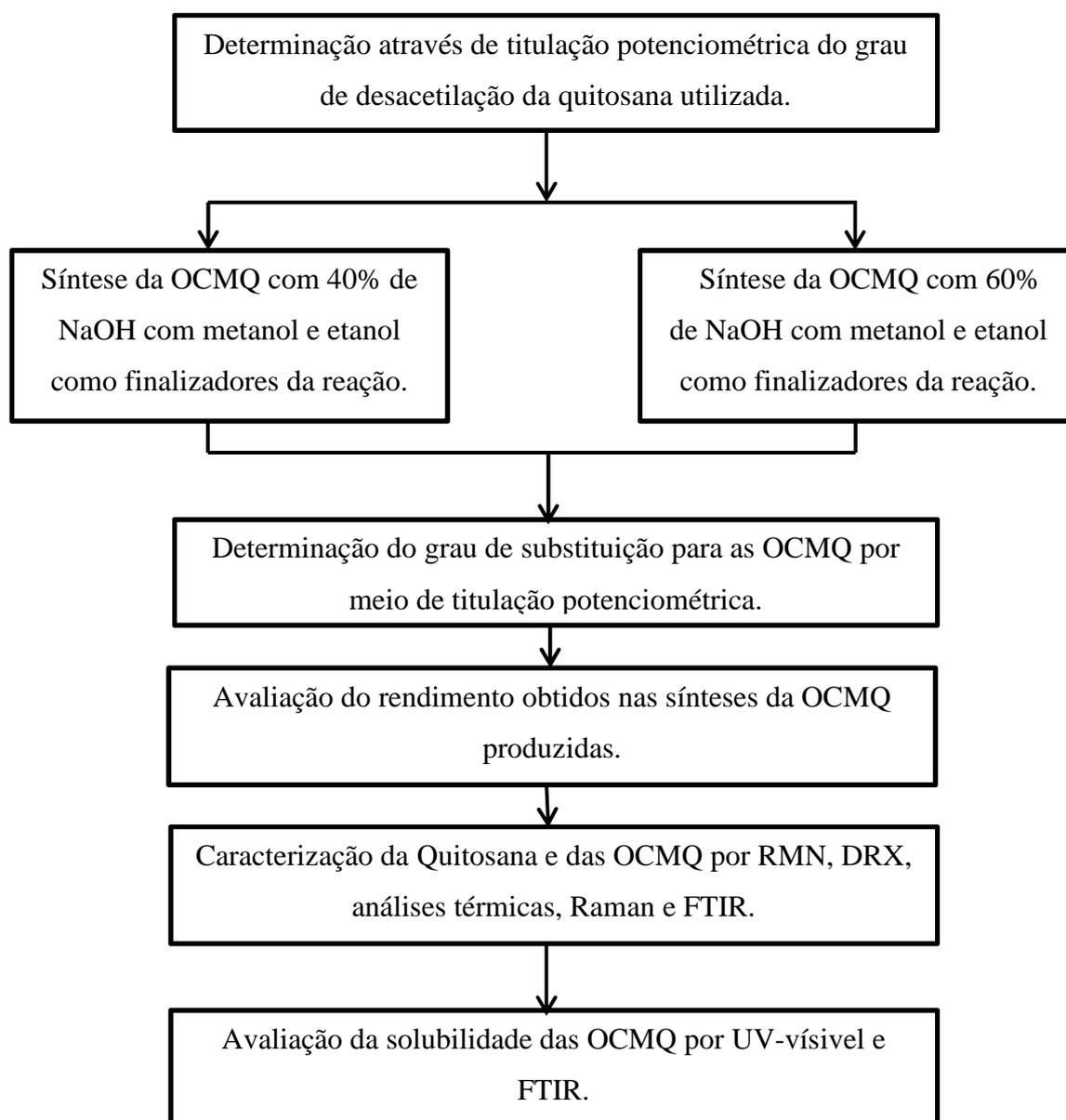


Figura 4.2 – Fluxograma da sequência das etapas de síntese e caracterização de *O*-Carboximetilquitosana

4.2.1.1 Sínteses das *O*-Carboximetilquitosanas

Para maior facilidade de nomenclatura das OCMQ sintetizadas a partir das reações estabelecida na seção 4.2.1.1.1, assim como para a quitosana de origem, as amostras serão denominadas conforme Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Nomenclatura e reagentes das amostras sintetizadas

Amostra	Nomenclatura	Quantidade de NaOH (Xg)	Quantidade de H ₂ O (YmL)	Quantidade de isopropanol (ZmL)	Finalização da reação monocloroacético/NaOH/Quitosana
Quitosana	QUI	-----	-----	-----	-----
Carboximetilquitosana	CMQ 40_ET	8,16	10	10	Etanol
	CMQ 40_ME	8,16	10	10	Metanol
	CMQ 60_ET	12,24	15	15	Etanol
	CMQ 60_ME	12,24	15	15	Metanol

4.2.1.1.1 Síntese das OCMQ

A síntese da OCMQ foi realizada dividindo-se a mesma em três etapas, conforme Chen & Park (2003). Para a primeira etapa foram utilizadas 3g de quitosana de alta massa molar adicionada a 70,8mL de isopropanol e mantida sob agitação por 30 minutos. Após esse tempo adicionou-se Xg de NaOH, dissolvido em YmL de água deionizada, acrescido de ZmL de isopropanol na solução quitosana/isopropanol, sendo os valores relativos à CMQ 40 e CMQ 60, respectivamente, deixadas sob agitação por 1 hora. Em seguida 7,2g de monocloroacético dissolvido em 9,2mL de isopropanol foram adicionadas na solução lentamente. Após a adição da solução monocloroacético/isopropanol, a mesma foi deixada por 4 horas sob agitação. Decorridas às 4 horas, o processo foi paralisado com 100mL de metanol ou de etanol absoluto, ainda sob agitação. Finalmente, filtrou-se a solução em filtro de 28 μ m com permeabilidade ao de 55l/s.m² da marca Amicon com adição de 50mL de etanol absoluto e conduzida a secagem em temperatura ambiente por 12 horas.

A segunda etapa do processo foi apenas lavagem do produto da etapa anterior. O sal de carboximetilquitosana (Na-CMQ) formado é adicionado a 100mL de uma mistura etanol e água (90/10 v/v), sob agitação por 30 minutos. Após esse tempo a solução foi filtrada em filtro de 28 μ m com permeabilidade ao de 55l/s.m² da marca Amicon e deixada para secagem por 12 horas em temperatura ambiente.

A terceira etapa da síntese corresponde à neutralização e formação preferencialmente da forma ácida de carboximetilquitosana (H-CMQ), eliminando-se a maior parte da Na-

CMQ. Nessa etapa foi adicionada 1g do sal, obtido na segunda etapa, em 100mL de uma mistura etanol/água 80/20 (v/v), acrescido de 10mL de HCl (37% em solução), mantida sob agitação por 30 minutos. Após esse período a solução foi filtrada em filtro de 28 μ m com permeabilidade ao de 55l/s.m² da marca Amicon, nove vezes, em 50mL de uma mistura etanol/água 40/10 (v/v) e a última vez com 50mL de etanol absoluto, visando ajustar o pH final do material produzido e retirar os resíduos restantes. Após a filtração, o produto foi mantido à temperatura ambiente por 12 horas para secagem. Durante cada uma das três etapas foram verificados os pesos finais após a secagem para análise do rendimento da síntese.

4.2.1.2 Análise e Caracterização das OCMQ e da Quitosana de origem

4.2.1.2.1 Verificação do Grau de Desacetilação da Quitosana

A determinação do GD da quitosana estudada foi realizada conforme Tan *et al.* (1998), utilizando-se uma bureta de (50 \pm 0,1)mL e um pHmetro da Analion, modelo PM 608. Para a análise foi preparada uma solução com 0,2g de quitosana diluída em 20mL de solução padronizada 0,1mol.L⁻¹ de HCl, acrescido de 10mL de água destilada sob agitação constante. A solução foi titulada com uma solução padrão de NaOH 0,01mol.L⁻¹. Os pH foram anotados e convertidos em uma curva típica de titulação potenciométrica. Depois de obtida a curva, os valores foram transportados para as equações 1 e 2 descritas anteriormente, de onde se obteve o GD. A avaliação foi realizada em triplicata obtendo-se a média e desvio-padrão dos resultados obtidos.

4.2.1.2.2 Determinação do Grau de Substituição das O-Carboximetilquitosana

A determinação do GS das OCMQ foi realizada conforme Abreu & Campanana-Filho (2005), por titulação potenciométrica, com o uso de uma bureta de (50 \pm 0,1)mL e um pHmetro da Analion, modelo PM 608. Foi utilizada 0,1g de OCMQ de cada amostra obtida, diluída em 100mL de uma solução padronizada com 0,1mol.L⁻¹ de HCl. A solução foi mantida sob agitação constante sendo titulada com solução padrão de

0,1mol.L⁻¹ de NaOH. Os pH foram anotados e convertidos em uma curva típica de titulação potenciométrica. Depois de montada a curva, os valores foram transportados para a equação 3 definida anteriormente, de onde se obteve o GS de cada OCMQ. Essa verificação foi realizada em triplicata obtendo-se a média e desvio-padrão dos resultados obtidos.

4.2.1.2.3 Análise do Rendimento das sínteses de *O*-Carboximetilquitosana

A análise do rendimento das OCMQ produzidas foi realizada a partir dos dados obtidos durante a síntese, por meio dos rendimentos parciais nas etapas 2 e 3 foi realizada através de um cálculo definido no ANEXO I. A análise realizada considerou-se a quantidade inicial de quitosana utilizada na síntese em comparação com a quantidade final de OCMQ obtida em termos percentuais.

4.2.1.2.4 Análise de Ressonância Magnética Nuclear

A análise de RMN foi efetuada em todas as amostras em relação ao núcleo de hidrogênio (¹H RMN). Logo, foram pesadas 20mg das amostras de OCMQ e quitosana, preparou-se uma solução de D₂O e HCl (100/1, v/v), a mistura foi deixada sob agitação magnética por 24 horas para a completa solubilização. Após o período mencionado as amostras foram colocadas em tubos de 5mm de diâmetro apropriados para análise de RMN sendo então submetidas a experimentos de hidrogênio em um espectrômetro da marca BRUKER de 200 MHz do laboratório de Ressonância Magnética LAREMAR, localizado no Departamento de Química na Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), com espectros sendo obtidos acumulando 16 varreduras.

4.2.1.2.5 Caracterização por Difração de Raio-X

O ensaio de caracterização por difração de raio-X foi realizada nas amostras de OCMQ em comparação com a quitosana de origem. Para tal, utilizou-se o intervalo 2θ de 3,03°

a 70°, com varredura contínua e velocidade de $0,06^\circ.s^{-1}$, com tensões de 40kV e corrente de 40mA por meio do equipamento Philips PANalytical X'Pert modelo EMPYREAN difratômetro (Cu-K α radiação com $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). O grau de cristalinidade (GC) foi calculado segundo Mansur (2007) através do programa Origin 8.0 conforme equação 11 definida na seção 3.5.2. Assim como, o valor da distância interplanar foi obtido conforme Cullity (1978) por meio da equação 12 também definida na seção 3.5.2.

4.2.1.2.6 Análises Térmicas das OCMQ produzidas e da QUI

A avaliação térmica da QUI e das OCMQ produzidas foi realizada por termogravimétrica, termogravimetria derivada e calorimetria diferencial exploratória. O equipamento SDT Q-600 simultâneo TG/DSC (TA Instruments, New Castle, DE, USA) foi utilizado para tal análise com velocidade de aquecimento $10^\circ C.min^{-1}$ da temperatura ambiente até $800^\circ C$ com amostras de massa $(9,0 \pm 1,0)mg$ em cadinhos de platina, sensibilidade do aparelho de $0,1mg$, em atmosfera inerte de gás nitrogênio com vazão de $50mL.min^{-1}$.

4.2.1.2.7 Análise de Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos no espectrômetro Jobin Yvon/ Horiba LABRAN - HR800 utilizando laser de Hélio-Neônio ($632,8nm$) com $17mW$ de potência, sendo o sinal Raman coletado por microscópio Olympus BX-41 com objetivas de 10X, 50X e 100X e detector CCD resfriado a N_2 líquido da marca Spectrum One. Os espectros foram obtidos incidindo laser $8mW$ em uma área de $1\mu m^2$ da amostra, com tempo de aquisição de 10s, sendo usadas para aumentar a razão sinal/ruído 15 aquisições no intervalo de 200 a $3500cm^{-1}$.

4.2.1.2.8 Análise de Espectroscopia no infravermelho

A avaliação da QUI e das OCMQ por espectroscopia no infravermelho foi realizada com o equipamento Nicolet 6700, Thermo Fisher, Waltham, MA, USA por Refletância

Total Atenuada (ATR) na faixa de número de onda de 675 a 4000 cm^{-1} de forma comparativa com o espectro da quitosana utilizada na síntese da CMQ, com 16 varreduras e 4 cm^{-1} de resolução. Para tal foram preparados filmes de quitosana e CMQ, conforme descrito a seguir para determinação do GS das OCMQs e GD da quitosana.

O preparo dos filmes da QUI e das OCMQ, para obtenção do GD da QUI e GS das OCMQ, foi realizado conforme descrito por Abreu & Campanana-Filho (2005). Para esse preparo foram necessárias 0,025g de cada amostra. A QUI foi dissolvida em 10mL de solução de ácido acético 1% (v/v) e as OCMQ em 10mL de água deionizada, mantidas sob agitação magnética por 24 horas. Após esse período as soluções foram colocadas em placas petri para secagem por um período de três dias em temperatura ambiente. O GD da QUI foi obtido conforme equações 15 e 16 definidas na seção 3.5.5, utilizando as bandas de referência conforme descrito por Brugneroto *et al.* (2001). O GS das OCMQ foi obtido por meio da equação 17 também definida na seção 3.5.5, conforme bandas de referência descritas por Abreu (2006) e Silva (2011).

4.2.1.2.9 Avaliação de solubilidade em meio aquoso

A análise da solubilidade em meio aquoso foi realizada por espectroscopia no ultravioleta visível e espectroscopia no infravermelho. A avaliação da solubilidade em meio aquoso via espectroscopia no ultravioleta visível foi realizada no espectrômetro PerkinElmer (Lambda EZ-210, Waltham, MA, USA) conforme Abreu & Campanana-Filho (2009). As soluções aquosas de 20mL foram preparadas com água deionizada adicionada as OCMQ na concentração de 1,5 g.L^{-1} , mantida sob agitação magnética. Na sequência foram adicionadas soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) na concentração de 0,5% (v/v) obtendo-se assim soluções em diferentes faixas de pH. As soluções preparadas foram avaliadas por espectroscopia na faixa de 200 a 800nm, traçando-se curvas de comprimento de onda versus absorvância. Depois foi construída uma segunda curva com os valores de pH versus absorvância, considerando os valores de absorvância maior que 0,070 (transformação do valor de transmitância (85%) declarado por Abreu & Campanana-Filho (2009) para absorvância) no

comprimento de onda de 450nm como solução insolúvel e no valor de 0,022 (85% de transmitância), parcialmente solúvel.

As análises dos resultados de solubilidade foram complementadas com espectroscopia no infravermelho através da produção de filmes finos a partir das soluções utilizadas para avaliação de solubilidade por espectroscopia no ultravioleta visível, para identificação das alterações acontecendo nos principais grupos químicos presentes na cadeia das OCMQ nos diferentes pH avaliados no equipamento Nicolet 6700, Thermo Fisher, Waltham, MA, USA por Refletância Total Atenuada (ATR) na faixa de comprimento de onda de 675 a 4000cm⁻¹ com 16 varreduras e 4cm⁻¹ de resolução.

4.2.2 Análise e Caracterização do processo de adsorção

O processo das análises referidas seguiu o esquema demonstrado no fluxograma da Figura 4.3.

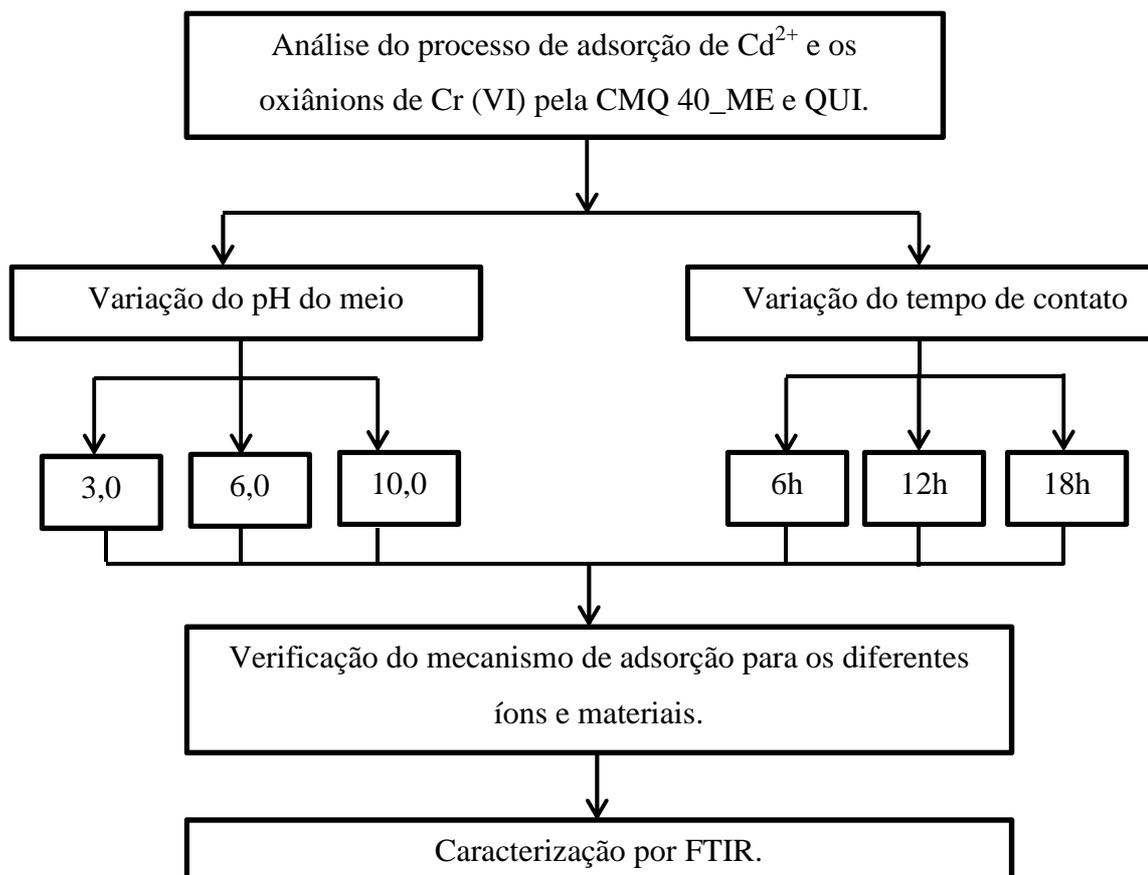


Figura 4.3 – Fluxograma do processo de adsorção dos íons analisados

4.2.2.1 Equipamentos

As análises do processo de adsorção foram realizadas no equipamento de Espectroscopia de Absorção Atômica da Perkin-Elmer modelo Analyst 300 do Laboratório de Análises Química (LAQ – DEMET) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG, equipado com lâmpada de cátodo oco específica para cada metal. A corrente da lâmpada foi de 3mA, comprimento de onda 228,8nm para o cádmio e 540nm para o cromo, fenda de entrada 0,7nm com chama composta por ar-acetileno. As análises de espectroscopia no infravermelho foram realizadas com o equipamento Nicolet 6700, Thermo Fisher, Waltham, MA, USA por Refletância Difusa (DRIFTS) na faixa de comprimento de onda de 400 a 4000cm⁻¹ com 42 varreduras e 4cm⁻¹ de resolução no Laboratório de Caracterização de Interfaces e Superfícies

(LASMAT – DEMET) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG.

4.2.2.2 Preparo da solução dos íons de Cd^{2+} e oxianions de Cr (VI)

Para a solução dos íons de cádmio (II) foi preparada uma solução padrão do sal de cloreto de cádmio (CdCl_2), com 1g do sal em 1L de água deionizada. As soluções para análise do processo de adsorção foram retiradas dessa solução padrão, mantendo sempre a mesma concentração de íons num mesmo volume colocado para o processo de adsorção (30mL) e a concentração utilizada foi de 6mmol.L^{-1} .

Para a solução dos oxianions de cromo (VI) foi preparada uma solução padrão do sal de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), com 1g do sal em 1L de água deionizada. As soluções para adsorção foram retiradas dessa solução padrão, mantendo sempre a mesma concentração de íons num mesmo volume colocado para o processo de adsorção (30mL). A concentração utilizada foi de 4mmol.L^{-1} .

4.2.2.3 Preparo das soluções de OCMQ (SOL_CMQ) e quitosana (SOL_QUI)

O preparo das soluções SOL_CMQ e SOL_QUI foram realizados utilizando uma massa constante de CMQ 40_ME de QUI (0,1g), diluídas em 20mL de água deionizada, acrescido de 3mL de solução $0,1\text{mol.L}^{-1}$ de HCl, alcançado um pH em torno de 2,0. As soluções foram mantidas sob agitação magnética por 24h até completa dissolução dos materiais, mantidas em banho-maria para manutenção da temperatura da solução em $(23\pm 2)^\circ\text{C}$.

4.2.2.4 Análise da variação da adsorção em função do pH

Cada uma das soluções dos íons de metais pesados foi adicionada às soluções SOL_QUI e SOL_CMQ. Após a mistura o pH foi ajustado com soluções de $0,1\text{mol.L}^{-1}$

de NaOH e $0,1\text{mol.L}^{-1}$ de HCl para os valores estabelecidos na Tabela 4.2, mantidas sob agitação magnética em diferentes tempos, conforme descrito na seção 4.2.2.6, mantendo as soluções em banho-maria para manutenção da temperatura à $(23\pm 2)^\circ\text{C}$. O volume final da solução foi de 53mL.

Tabela 4.2 – pH utilizados para os adsorventes analisados

Amostra	pH
CMQ	3,0
	10,0
QUI	3,0
	6,0

Após o tempo de adsorção, as misturas foram centrifugadas, utilizando o dispositivo Quimis^R de carga máxima densidade $\leq 1,2\text{g.cm}^{-3}$ com 6 ciclos de 10.000rpm, variando de 30 a 240 minutos até a obtenção de 30mL de solução passante através de membranas millipore de 50kDa para análise por espectroscopia de absorção atômica, separando o material adsorvido mais o adsorvente da solução líquida com os íons não adsorvidos, fazendo-se sempre comparativo com a solução de referência. A solução de referência foi produzida mantendo-se a mesma concentração dos íons, sem adição das soluções SOL_QUI e SOL_CMQ, submetidas ao processo de centrifugação.

4.2.2.5 Cálculos das concentrações de equilíbrio

A concentração de íons foi expressa como porcentagem da quantidade de íons metálicos adsorvidos (%S) após certo período de tempo relacionada ao que é exigido para o estado de equilíbrio (C_e), conforme equação 19 (FAVERE & LAUS, 2011).

$$S = \{(C_0 - C_e)/C_0\} * 100\% \quad (19)$$

A capacidade de adsorção no equilíbrio dos íons trabalhados, q_e (mg.g^{-1}) foi obtida de acordo com a equação 20 (FAVERE & LAUS, 2011).

$$q_e = \{(C_0 - C_e) x (V/M)\} \quad (20)$$

Onde C_0 é a concentração inicial de íons (mg.L^{-1}), C_e é a concentração de íons no equilíbrio (mg.L^{-1}), V é o volume de solução usado e M é massa de adsorvente utilizada.

4.2.2.6 Análise do efeito de tempo de contato dos Polímeros com os íons estudados

A análise do efeito do tempo de contato teve como objetivo avaliar a adsorção para CMQ e QUI em diferentes tempos nos pHs avaliados percebendo as modificações e/ou equilíbrio nessa análise. Os tempos avaliados foram 6, 12 e 18 horas (EVANS *et al.*, 2002; RAMASUBRAMANIAM *et al.*, 2012).

4.2.2.7 Caracterização por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

A caracterização das amostras de misturas com os íons estudados para adsorção foi complementada com espectroscopia no infravermelho realizada por reflectância difusa (DRIFTS), utilizando pó de KBr como matriz de dissolução da solução polímero mais íon. Para tal utilizou-se o amostras comparativa com o espectro das soluções SOL_QUI e SOL_CMQ diluídas com 30mL de água deionizada, sem os íons presentes, nos diferentes pH analisados ajustados com soluções de $0,1\text{mol.L}^{-1}$ de NaOH e $0,1\text{mol.L}^{-1}$ HCl.

CAPÍTULO 5

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise dos resultados da síntese da *O*-Carboximetilquitosana

5.1.1 Grau de desacetilação da Quitosana via Titulação Potenciométrica

A figura 5.1 apresenta a curva de titulação potenciométrica mais representativa obtida a partir da solução de QUI realizada em triplicata. Na curva o volume final de NaOH e o volume inicial de HCl utilizados no processo permite a obtenção do grau de desacetilação da quitosana (TOLAIMATE *et al.*, 2000). Após a realização das análises obteve-se o valor do GD da QUI pelas equações 1 e 2 definidas na seção 3.1.1 sendo $(85\pm 3)\%$.

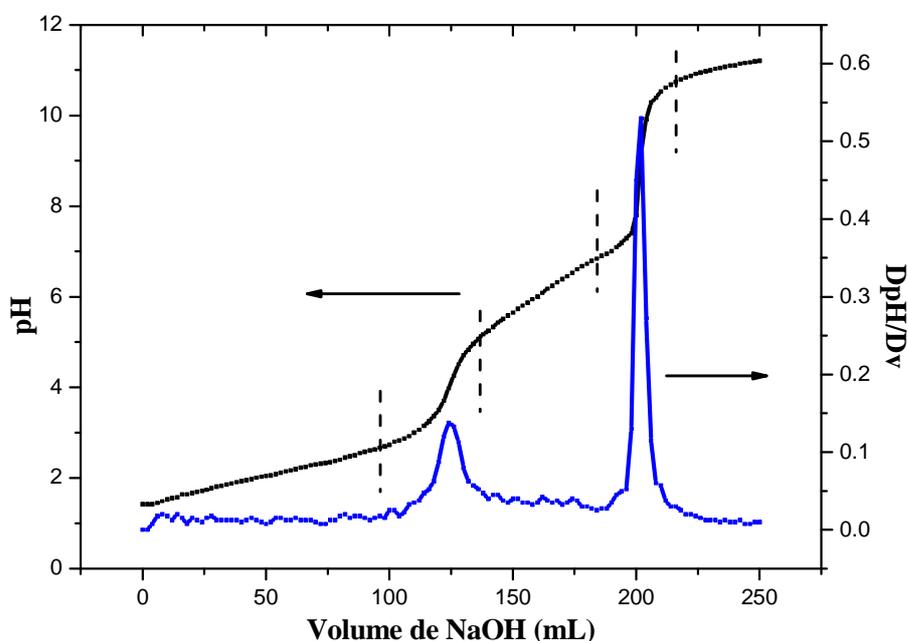


Figura 5.1 – Curva de titulação potenciométrica e derivada primeira da quitosana obtendo grau de desacetilação $GD = (85\pm 3)\%$.

A quitosana obtida da Sigma Aldrich utilizada na produção das carboximetilquitosanas segundo informação do fabricante apresenta-se como tendo $GD \geq 75\%$, portanto o valor obtido está dentro da faixa indicada pelo fabricante.

Segundo Gupta (2007), quanto maior foi o GD da quitosana, maior a hidrofiliidade da quitosana, o que a torna mais solúvel em meios ácidos. Além disso, Welling (2005) relata que quando o grau de desacetilação alcança valores entre 50 e 100%, tanto o teor de glucosamina, quanto a regularidade da cadeia aumentam, implicando diretamente no grau de cristalinidade do material.

5.1.2 Grau de Substituição das *O*-Carboximetilquitosanas

A figura 5.2 mostra as curvas representativas da titulação potenciométrica das amostras de quitosana modificadas com variação na concentração de NaOH e do álcool utilizado para interromper a reação sintetizadas, realizadas em triplicata. Por meio dos pontos de derivação, correspondentes a neutralização do excesso de HCl e ao volume de NaOH necessário para neutralizar os grupos carboximetil foi possível obter o GS das OCMQ pela equação 3 definida na seção 3.1.1.1 (Figura 5.3 e Tabela 5.1).

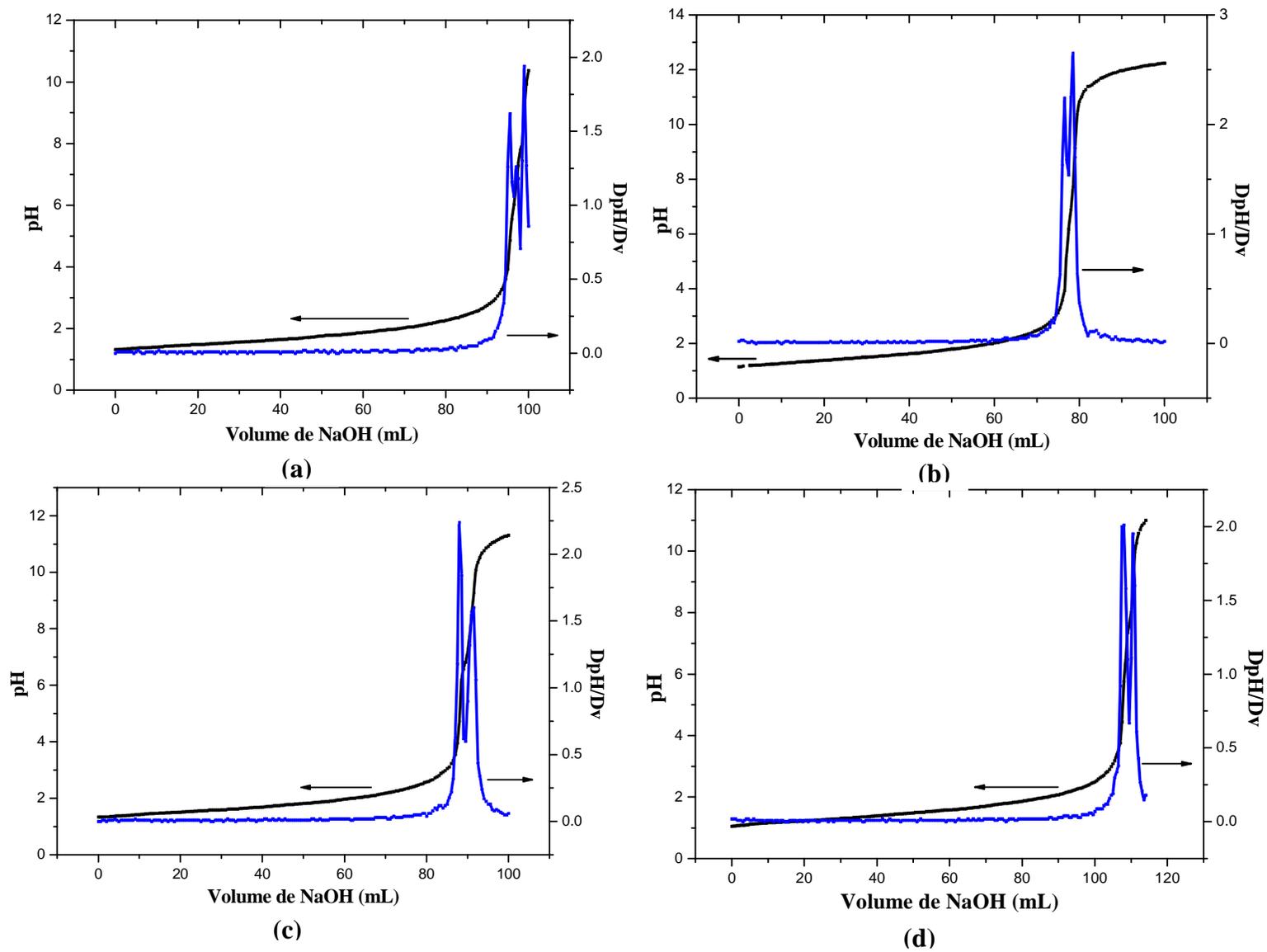
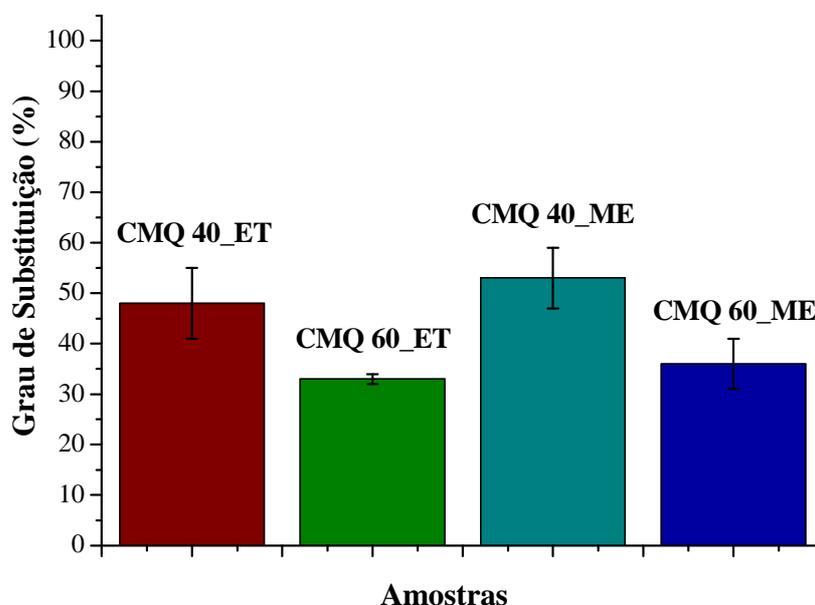


Figura 5.2 Curvas de titulação potenciométrica e da primeira derivada das CMQ (a) CMQ 40_ET; (b) CMQ 60_ET; (c) CMQ 40_ME; (d) CMQ 60_ME

Tabela 5.1 – Grau de Substituição das amostras de CMQ sintetizadas

Amostras	GS (%)
CMQ 40_ET	(48±7)
CMQ 60_ET	(33±1)
CMQ 40_ME	(53±6)
CMQ 60_ME	(36±5)

**Figura 5.3 – Representação gráfica do grau de substituição obtido para cada amostra**

A análise do GS das amostras de OCMQ sintetizadas indicaram que a alteração do meio alcalino em relação à concentração de NaOH, de 40% para 60%, e a modificação do finalizador da reação na primeira etapa da síntese, de etanol para metanol, afetaram de maneira significativa o grau de substituição das OCMQ produzidas.

Embora, conforme colocado por Chen & Park (2003) que aumentos na concentração de NaOH tenham aumentado o GS das OCMQ sintetizadas pelos autores, a síntese

realizada mostrou diminuição do GS nas amostras sintetizadas quando se aumentou a concentração de NaOH. A explicação para tal fato está relacionada à razão molar do hidróxido de sódio em relação ao monocloroacético, a qual apresentou uma diminuição com o aumento da proporção de NaOH (Tabela 5.2). Embora os valores de monocloroacético nas reações tenham sido mantidos constantes, a razão molar sofreu diminuição de 32% e essa razão é crucial no processo. Em relação à razão molar dos reagentes com a unidade de repetição da quitosana, na qual ocorre substituição (a glucosamina), há excesso dos reagentes, conforme consta em literatura (LIU *et al.*, 2001; CHEN & PARK, 2003) (Tabela 5.2). A Figura 5.4 a seguir mostra a reação química envolvida na produção das OCMQ, identificando o mecanismo químico envolvido na síntese.

Tabela 5.2 – Razão molar entre os reagentes e o polímero envolvida na síntese das OCMQ

Razão Molar			
Amostras	NaOH/ Monocloroacético	Glucosamina/ NaOH	Glucosamina/ Monocloroacético
CMQ 40_ET	1:0,37	1:11	1:4
CMQ 60_ET	1:0,25	1:16	1:4
CMQ 40_ME	1:0,37	1:11	1:4
CMQ 60_ME	1:0,25	1:16	1:4

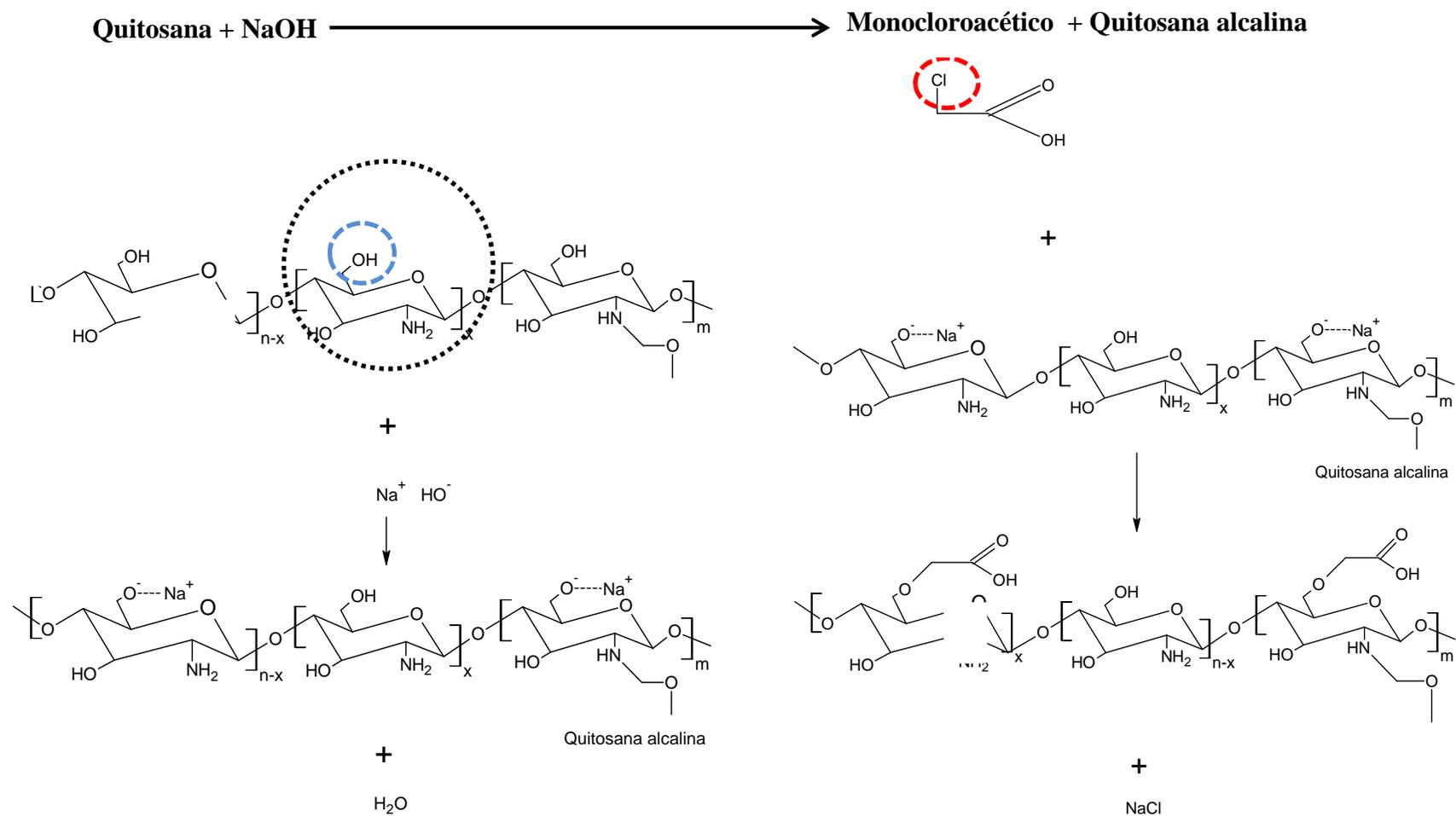
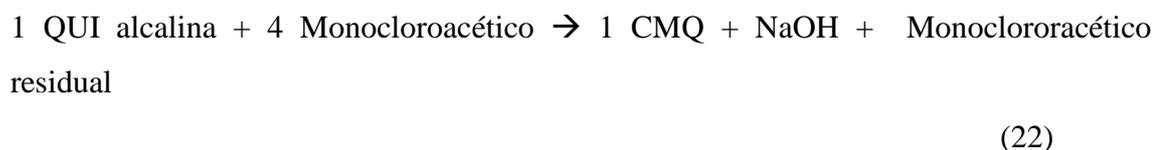
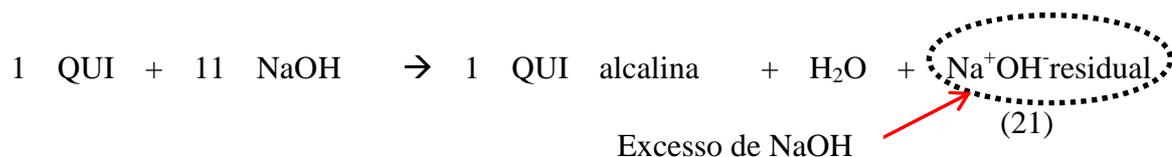
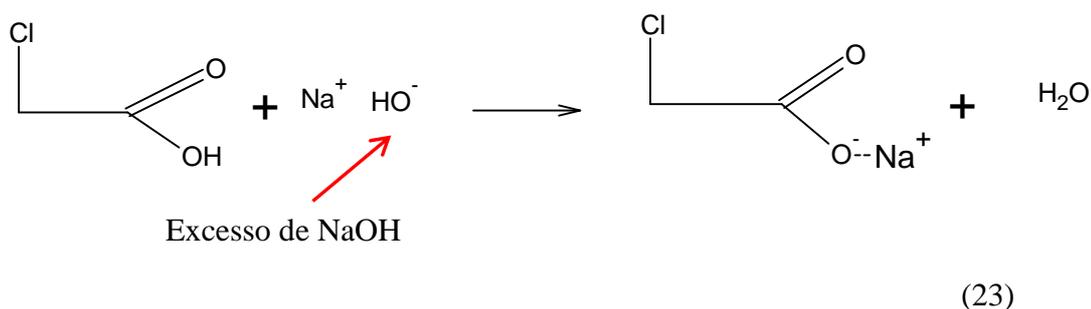


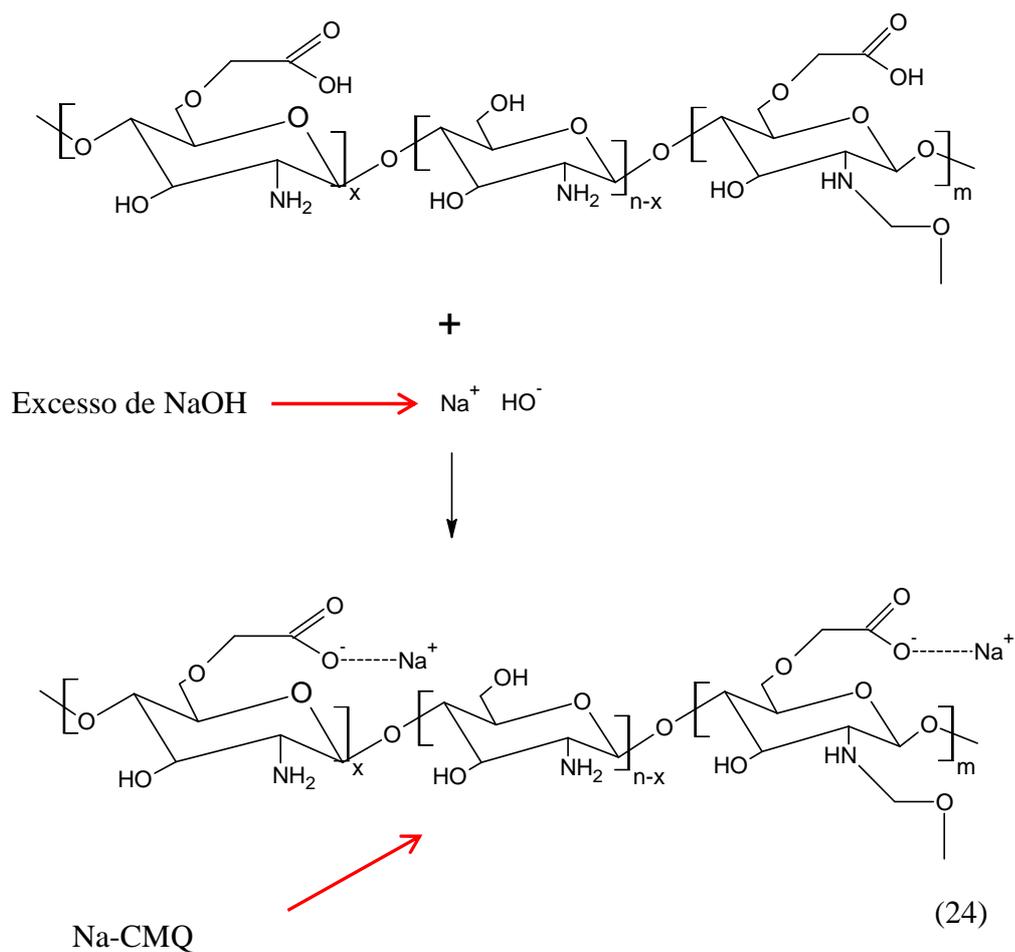
Figura 5.4 – Representação esquemática da reação de síntese da OCMQ

Pela presente reação a síntese teria como produtos finais a OCMQ e cloreto de sódio. No entanto, como os reagentes envolvidos estão em excesso, deve-se esperar que nem todo monocloraacético e NaOH participem dessa reação produzindo as OCMQ, e interajam entre si, conforme equações 21 e 22 a seguir colocadas em relação a concentração de 40%.



Além disso, como a razão molar monocloraacético/NaOH apresenta um excesso de NaOH, conforme abordado anteriormente, esse excesso de NaOH deve interagir com a cadeia da OCMQ formada e produzir a forma Na-CMQ (o sal de carboximetilquitosana), conforme abordado nas equações 23 e 24 a seguir.





A terceira etapa da síntese deveria neutralizar a forma Na-CMQ com o acréscimo dos 10mL de ácido clorídrico (37%), assim como os resíduos produzidos são eliminados durante a lavagem com etanol nessa etapa e após as lavagens o valor do pH da OCMQ produzida aumenta (Figura 5.5).

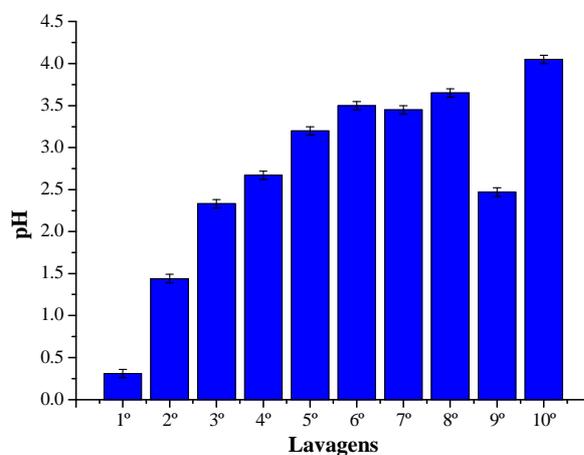


Figura 5.5 – Variação do pH da solução de OCMQ durante as lavagens realizadas

Entretanto, percebeu-se que o ácido clorídrico acrescentado não foi suficiente para a transformação da forma Na-CMQ (R-CH₃COONa) para a forma ácida H-CMQ (R-CH₃COOH). Isso deve ter ocorrido, devido ao fato de que a razão molar NaOH/HCl apresenta excesso de NaOH, conforme verificado após os devidos cálculos. Em relação aos 40% de NaOH, a razão foi de 1:0,058, já no caso dos 60% de NaOH, 1:0,039, conforme será demonstrado na análise de FTIR na seção 5.1.8.

Além disso, é o excesso de NaOH que acaba por proporcionar substituições no grupamento amino, conforme declarado por Abreu & Campanana-Filho (2009), pois conforme Solomons & Fryhle (2006), Bauhman (2001) e Cumpstey (2013), o grupo alcoólico -OH é um nucleófilo mais fraco que o -NH₂, por esse motivo é que a reação para formação da OCMQ deve ser na presença de um álcali forte, como o hidróxido de sódio em excesso, já que o grupo NH₃⁺ torna-se desativado como nucleófilo quando desprotonado (-NH₂), obtendo-se assim uma maior substituição no grupamento -OH e em menor proporção *N,O*-substituído (BAUHMANN, 2001).

Cumpstey (2013) coloca que essa é a desvantagem de se trabalhar com polissacarídeos quando se trata de assuntos de modificações seletivas. Em moléculas monoméricas, quando uma reação proporciona uma modificação seletiva incompleta (resultando na formação de produtos di-substituídos ou tri-substituídos, etc) o produto desejado deve ser purificado dos demais componentes da mistura pela cristalização ou cromatografia em fase gasosa. No entanto, em polissacarídeos essa purificação é impossível, pois pode ocorrer ligação do monossacarídeo com resíduos, gerando um produto indesejável.

Além disso, a reação de esterificação de polissacarídeos tem sido extensamente investigada com diversos reagentes, sendo as melhores condições encontradas com o uso de NaOH (ISOGAI *et al.*, 1984). Da mesma forma a purificação após a reação têm sido efetuada com o uso de lavagens em etanol e água (ISOGAI *et al.*, 1986).

Deve-se considerar ainda que, diferenças em relação ao GS das amostras foram notadas nos produtos quando utilizado metanol como finalizador da reação na primeira etapa.

Isso deve ter ocorrido, pois conforme coloca Cumpstey (2013), a escolha de um finalizador adequado ao polissacarídeo é importante, pois essa escolha influencia no aumento da acessibilidade dos reagentes aos grupos ativados no polissacarídeo obtendo-se assim um melhor resultado na substituição. E, como o metanol é um composto mais reativo do que o etanol, ele precisa de um menor tempo de reação na presença das mesmas condições operacionais (MACHADO, 2010).

5.1.3 Determinação do rendimento das sínteses de OCMQ produzidas

A tabela 5.3 e a figura 5.6 a seguir mostram o rendimento (ganho de massa) obtido em forma percentual das amostras de OCMQ sintetizadas.

Tabela 5.3 – Rendimento final das CMQ sintetizadas

Amostra	Rendimento (%)
CMQ 40_ET	(32±1)
CMQ 60_ET	(27±1)
CMQ 40_ME	(44±1)
CMQ 60_ME	(27±1)

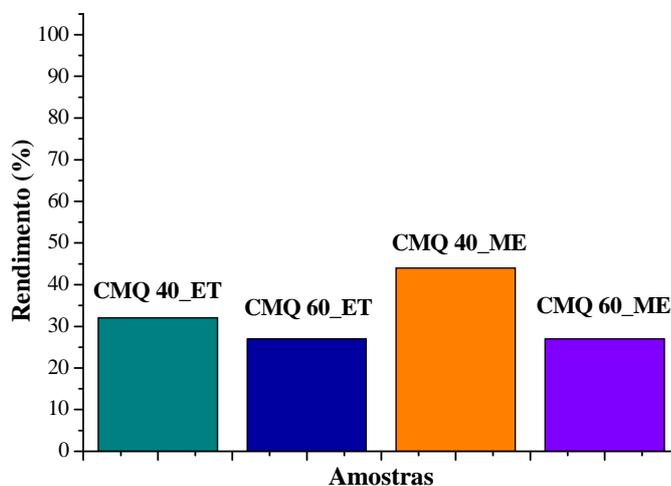


Figura 5.6 – Rendimento em percentual das amostras de OCMQ sintetizadas

O rendimento encontrado das amostras sintetizadas foi maior para a CMQ 40_ME. Silva (2011) encontrou um rendimento de 38% para CMQ sintetizada em seu trabalho com 5 horas de reação na 1ª etapa e Lamas (2008) encontrou 12,6%, valor muito menor considerando a mesma condição, valores menores ao encontrado para a CMQ 40_ME nesse trabalho. Isso provavelmente ocorreu em razão da presença do metanol como finalizador da reação, pois conforme abordado anteriormente, o metanol proporciona uma maior acessibilidade aos reagentes em relação à cadeia (MACHADO, 2010; CUMPSTEY, 2013). Sendo assim ao se comparar a CMQ 40_ME e CMQ 40_ET, nas quais as condições iniciais foram as mesmas, verificou-se um maior rendimento para a amostra com metanol. Contudo, no caso das CMQ 60_ET e CMQ 60_ME, o rendimento final foi equivalente, provavelmente estando associado à diminuição da razão molar NaOH/monocloroacético.

5.1.4 Análise de Ressonância Magnética Nuclear

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio (^1H RMN) permitiu a determinação do grau de acetilação (GA) da quitosana, por meio da razão entre as áreas atribuídas aos hidrogênios da metila dos grupos acetamido e ao hidrogênio ligado ao carbono 2 (C2) do anel glicosídico foi utilizada conforme equação 10 da seção 3.5.1. O GA da QUI encontrado foi 17%, obtendo-se assim um GD de 83%, equivalente ao encontrado por titulação potenciométrica e por espectroscopia no infravermelho descrito nas seções 5.1.1 e 5.1.8.

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio (^1H RMN) da QUI, representado na figura 5.7 permitiu observar em $\delta = 1,92\text{ppm}$ o sinal referente aos hidrogênios metílicos do grupo acetamida. O sinal de deslocamento químico $\delta = 3,05\text{ppm}$ apresentado está relacionado ao hidrogênio ligado ao carbono C2 do anel glicosamino. Além disso, os hidrogênios que apresentaram deslocamento químico entre 3,30ppm e 3,90ppm sendo referentes aos carbonos C3, C4, C5 e C6 apresentaram sobreposição dos sinais devido a sua proximidade.

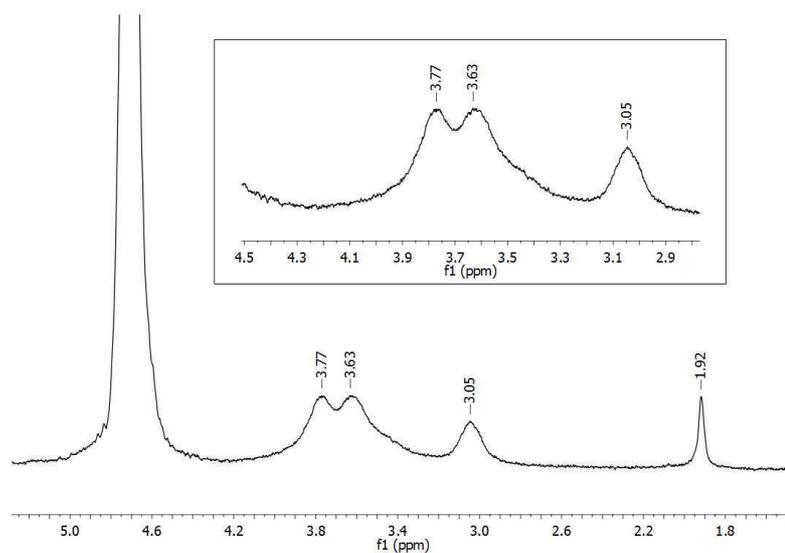


Figura 5.7 – Espectro de ¹H RMN da QUI (GD = 83%)

Nas Figuras de 5.8 a 5.11 observou-se as modificações estruturais resultantes da carboximetilação, notando-se uma ligeira modificação em relação ao espectro de ¹H RMN da QUI.

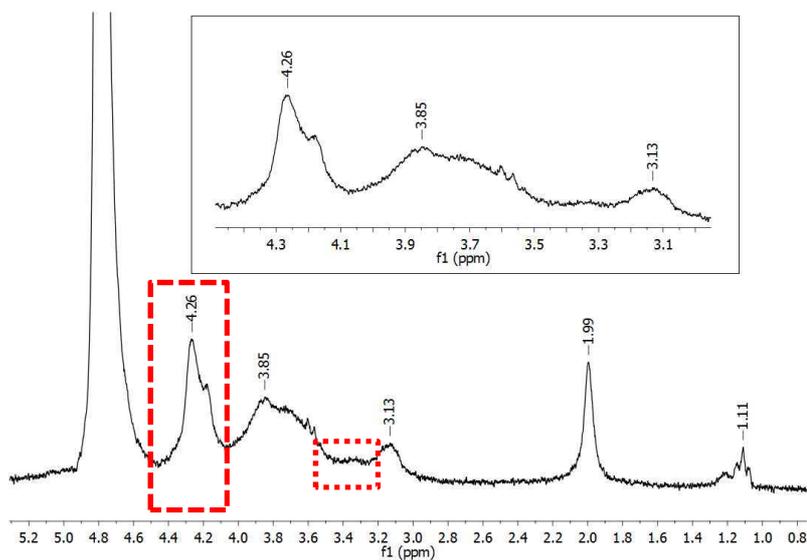


Figura 5.8 – Espectro de RMN no hidrogênio da CMQ 40_ET

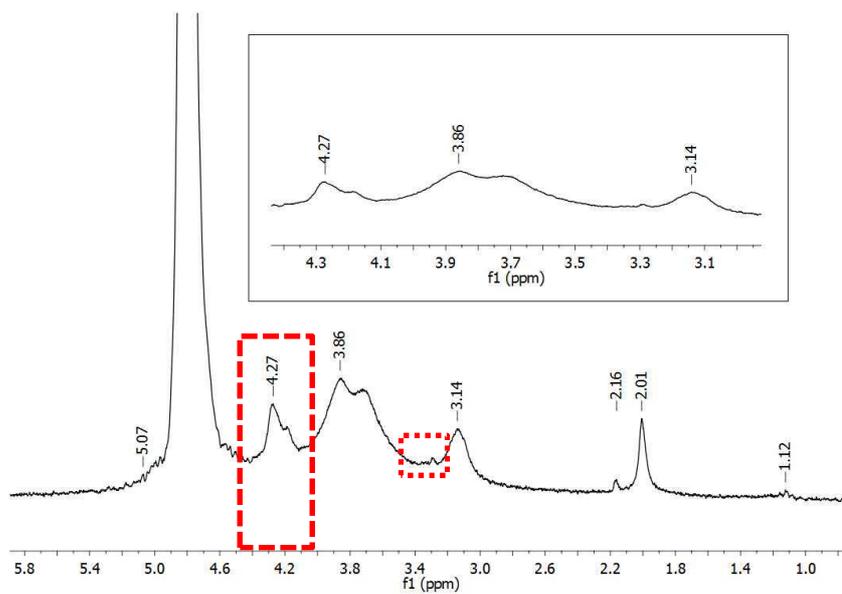


Figura 5.9 – Espectro de RMN no hidrogênio da CMQ 60_ET

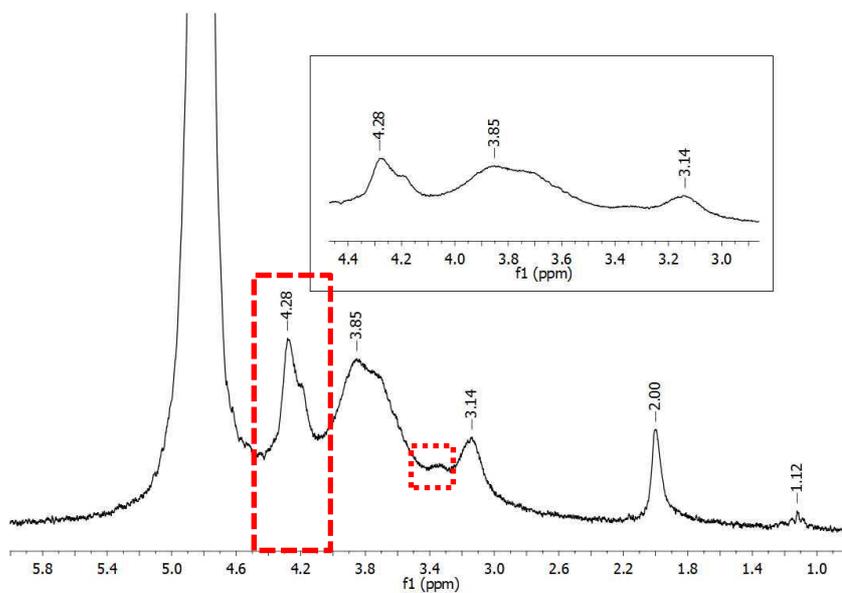


Figura 5.10 – Espectro de RMN no hidrogênio da CMQ 40_ME

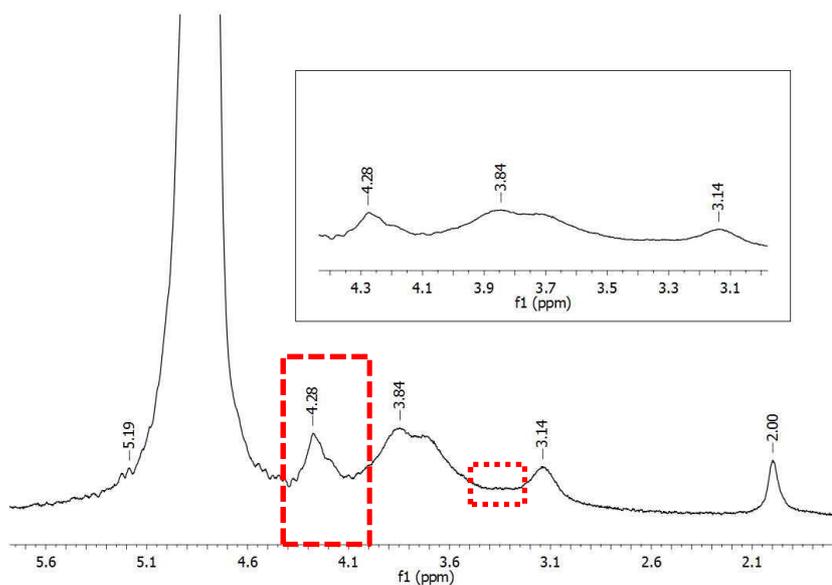


Figura 5.11 – Espectro de RMN no hidrogênio da CMQ 60_ME

A região entre 4,05 e 4,55ppm indicada nas figuras, corresponde aos hidrogênios dos grupos carboximetil substituídos nos carbonos C3 e C6 das OCMQ. Nos espectros de ^1H RMN das amostras observou-se um sinal com intensidade considerável indicado nas figuras de 5.8 a 5.11, apresentando deslocamento químico aproximadamente em 4,26ppm, que não foi observado no espectro da QUI, sendo atribuído aos grupos carboximetil, indicando que a substituição ocorreu principalmente nos carbonos C3 e C6 (CHEN & PARK, 2003; ABREU, 2006; MUZZARELLI *et al.*, 1994). Pelos espectros, foi possível perceber que o sinal em 4,26ppm apresentou-se mais intenso nas amostras de CMQ 40_ET e CMQ 40_ME, como era esperado, visto que pelo grau de substituição nessas amostras obtido por titulação potenciométrica demonstrado na seção 5.1.1 e por FTIR descrito na seção 5.1.8 foi maior.

A ocorrência da *N*-carboximetilação foi evidenciada pelo sinal que apresenta um deslocamento químico entre 3,0–3,4ppm (Figuras 5.8 e 5.11), indicando que a carboximetilação nos grupos aminos ocorreu em baixa extensão (CHEN & PARK, 2003; ABREU, 2006; MUZZARELLI *et al.*, 1994). No entanto, nas amostras CMQ 40_ME e CMQ 60_ME, é praticamente imperceptível a presença desse sinal, podendo indicar uma substituição completa nas hidroxilas. Observa-se também um sinal de

pequena intensidade em 4,28ppm indicativo da presença da forma Na-CMQ nas estruturas (RODRIGUES *et al.*, 2012).

A partir das análises dos espectros de ^1H RMN das amostras pôde-se inferir que as inserções dos grupos carboximetil ocorreram quase que majoritariamente na hidroxila e em pouca extensão no grupo amina, conforme era esperado em razão do objetivo desse projeto.

5.1.5 Caracterização por Difração de Raio – X

A análise de DRX foi realizada em todas as amostras (QUI, CMQ 40_ET, CMQ 40_ME, CMQ 60_ET e CMQ 60_ME) sendo mostrada a partir dos difratogramas definidos na Figura 5.12.

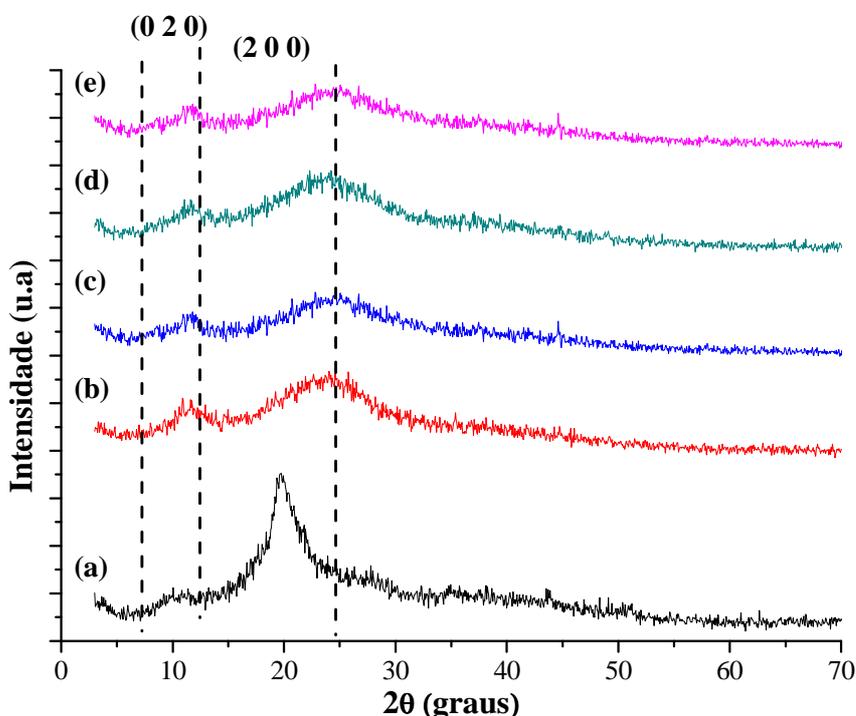


Figura 5.12 - Difratograma das amostras de (a) QUI; (b) CMQ 40_ME; (c) CMQ 60_ME; (d) CMQ 40_ET; (e) CMQ 60_ET

A análise da cristalinidade obtida por DRX mostrou que a QUI é mais cristalina que as demais amostras. Isso se deve pelo fato de que a carboximetilquitosana apresenta o grupo carboximetil que é maior que o átomo de hidrogênio que está sendo substituído nos grupos químicos reativos, dificultando assim o dobramento da cadeia polimérica e sua organização num arranjo cristalino, conforme relatado por Abreu & Campanana-Filho (2009). Sendo assim, nas amostras CMQ 40_ET, CMQ 40_ME, CMQ 60_ET e CMQ 60_ME, notou-se uma amorfização em relação à amostra de QUI na qual ocorreu a modificação. Além disso, em relação aos planos cristalográficos notou-se um pequeno deslocamento em relação ao ângulo 2θ da QUI para as amostras de OCMQ, embora não tenha sido notadas diferenças entre as amostras de OCMQ.

Miranda *et al.* (2006) relatam que com um aumento da *N*-desacetilação e carboximetilação da quitosana, atribuído aos recém-criados centros hidrófilos de amina e carboximetil na cadeia do polímero, aumenta-se o caráter amorfo nos derivados. Isso também pode ser atribuído à presença de uma maior quantidade de água presa nas cadeias da OCMQ, já que os grupos incorporados na cadeia são mais hidrofílicos comparados à QUI, conforme evidenciado pela análise térmica mais a frente, alterando assim a conformação da cadeia (MAZEAU *et al.*, 1994).

No caso da QUI foi possível a obtenção do GC definido pela equação 11 descrita na seção 3.5.2 como sendo $(37\pm 2)\%$. Além disso, notou-se a presença de uma banda mais intensa centrada no ângulo de $2\theta \approx 10,5^\circ$ ($d=0,935\text{nm}$) referente ao plano cristalográfico $(0\ 2\ 0)$, provavelmente devido a presença de cristais hidratados na QUI, conforme relatado por Ogawa (1991). Também foi possível perceber a presença de uma banda mais intensa em $2\theta \approx 19,6^\circ$ ($d=0,452\text{nm}$) referente ao plano cristalográfico $(2\ 0\ 0)$, conforme descrito por Ogawa (1991) e Costa-Junior (2008). Não sendo observada a presença da banda em $2\theta \approx 15^\circ$ associada a presença de cristais anidros na molécula (OGAWA, 1991; COSTA-JÚNIOR, 2008).

5.1.6 Análise Térmica das amostras sintetizadas

As curvas da análise térmica de TG e DTG das amostras possibilitaram determinar as temperaturas de ocorrência dos principais eventos térmicos associados às perdas de massa (Figura 5.13 e 5.14). No caso da QUI a primeira região, na faixa de 25°C a 110°C, com um pico endotérmico centrado em 68°C, apresentando perda de massa de aproximadamente 8%, foi associada à evaporação da água fisicamente adsorvida na rede polimérica. A segunda região na faixa de 200°C à 400°C, com pico centrado em 300°C correspondendo a uma perda de massa de aproximadamente 54%, foi atribuída à degradação térmica da cadeia polimérica (Figura 5.13 a) (JIANG *et al.*, 2010). Na amostra da CMQ 40_ET notou-se uma primeira fase de perda de massa de aproximadamente 17% centrada em 53°C, associada à remoção de água. Essa maior perda de massa associada à remoção de água se deve ao fato de que a CMQ é mais hidrofílica do que a QUI, em razão da natureza dos grupos carboximetil incorporados na cadeia (UJANG *et al.*, 2011). Na CMQ 40_ET, a região associada à degradação da cadeia encontra-se na faixa de 200 a 450°C, com perda de massa aproximadamente de 44%, centrada em dois picos, 218°C e 286°C, correspondentes à decomposição dos grupos carboxílicos e unidades glucosamina, respectivamente (Figura 5.13 b) (UJANG *et al.*, 2011). Não foi percebido o evento relacionado à decomposição do sal de Na-CMQ centrado em 400°C (UJANG *et al.*, 2011). Na CMQ 60_ET notou-se uma primeira fase de perda de massa de 18%, centrada em 55°C, também associada a um evento endotérmico relativo à remoção de água. A degradação apresentou-se na faixa de 200 a 450 °C (com perda de massa igual a 48%) consistindo também de dois eventos exotérmicos centrados em 221°C e 284°C, correspondentes à decomposição dos grupos carboxílicos e unidades glucosamina, respectivamente (Figura 5.14 a) (UJANG *et al.*, 2011; GUINESI & CAVALHEIRO, 2006). A CMQ 40_ME apresentou uma primeira fase de perda de massa de aproximadamente 17% centrada em 56°C, da mesma forma, associada à remoção de água. A degradação dessa amostra apresentada na faixa de 200 a 450 °C (perda de massa aproximadamente de 48%) consistiu de dois eventos exotérmicos centrados em 231°C e 290°C, também correspondentes à decomposição dos grupos carboxílicos e unidades glucosamina, respectivamente (Figura 5.14 b) (UJANG *et al.*, 2011; GUINESI & CAVALHEIRO, 2006). No caso da CMQ 60_ME

verificou – se uma primeira fase de perda de massa de 18% centrada em 53°C, associados à perda de água. A degradação nessa amostra foi percebida na faixa de 200 a 450 °C (com perda de massa igual a 48%) pela presença de dois eventos exotérmicos centrados em 226°C e 282°C, da mesma forma associados à decomposição dos grupos carboxílicos e unidades glucosamina, respectivamente (Figura 5.14 c) (UJANG *et al.*, 2011; GUINESI & CAVALHEIRO, 2006). A figura 5.14 c a seguir identifica a região relativa à diferença de estabilidade térmica nas amostras e a tabela 5.4 resume as temperaturas dos principais eventos para cada amostra após realizada a análise em duplicata.

Tabela 5.4 – Temperatura dos principais eventos térmicos em cada amostra de CMQ e QUI

Amostra	Temperatura de Perda de Água (°C)	Temperatura de Decomposição da Glucosamina (°C)	Temperatura de Decomposição de Grupos Carboxílicos (°C)	Temperatura de Decomposição da forma Na-CMQ (°C)
QUI	58-68	300-301	Não aplicável	Não aplicável
CMQ 40_ET	53	286	218-219	Não detectada
CMQ 60_ET	54-55	282-284	221-222	Não detectada
CMQ 40_ME	56	290	230-231	Não detectada
CMQ 60_ME	53-56	282-290	224-226	Não detectada

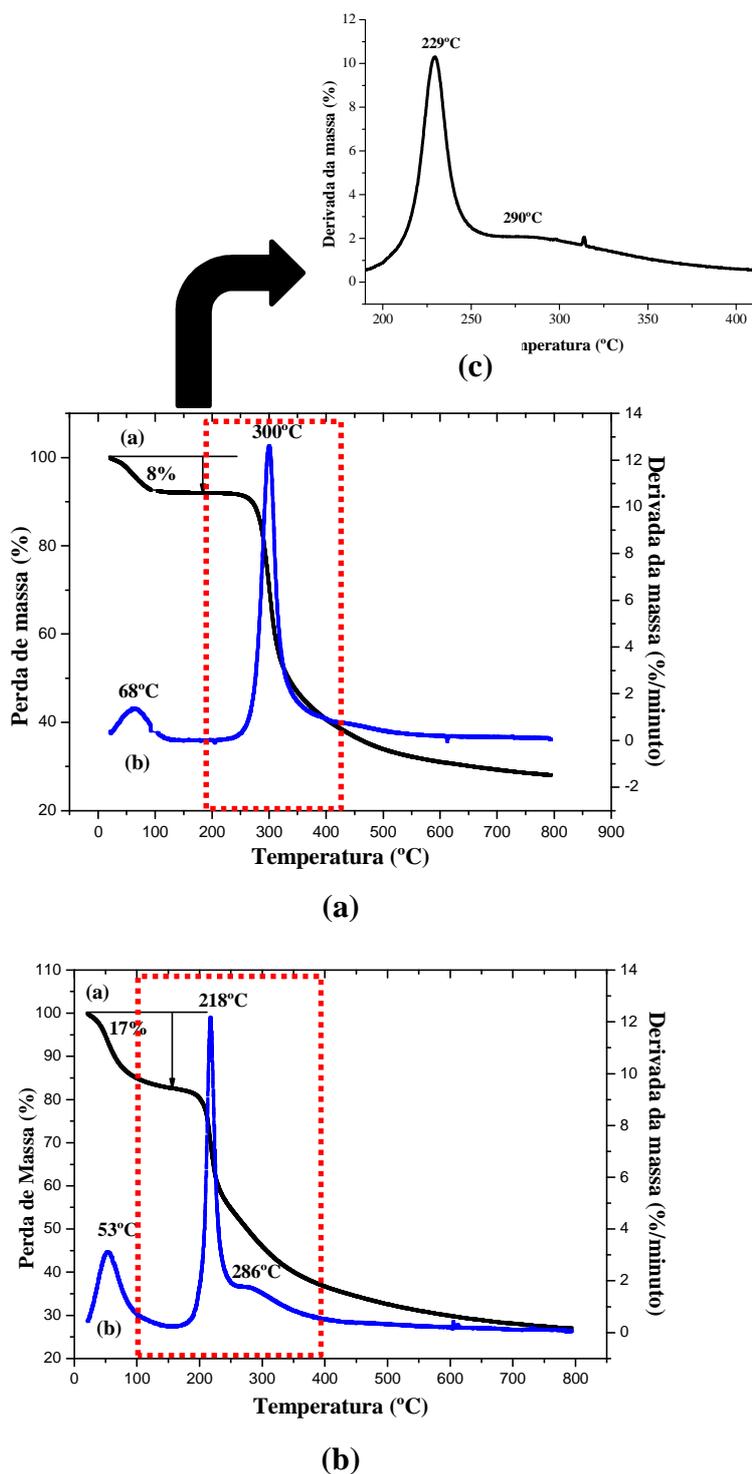


Figura 5.13 – Análise de termogravimetria e termogravimetria derivada das amostras de (a) QUI; (b) CMQ 40_ET; (c) Representação da menor estabilidade das CMQ na faixa de 200°C a 400°C em relação à QUI e a amostra da CMQ 40_ME

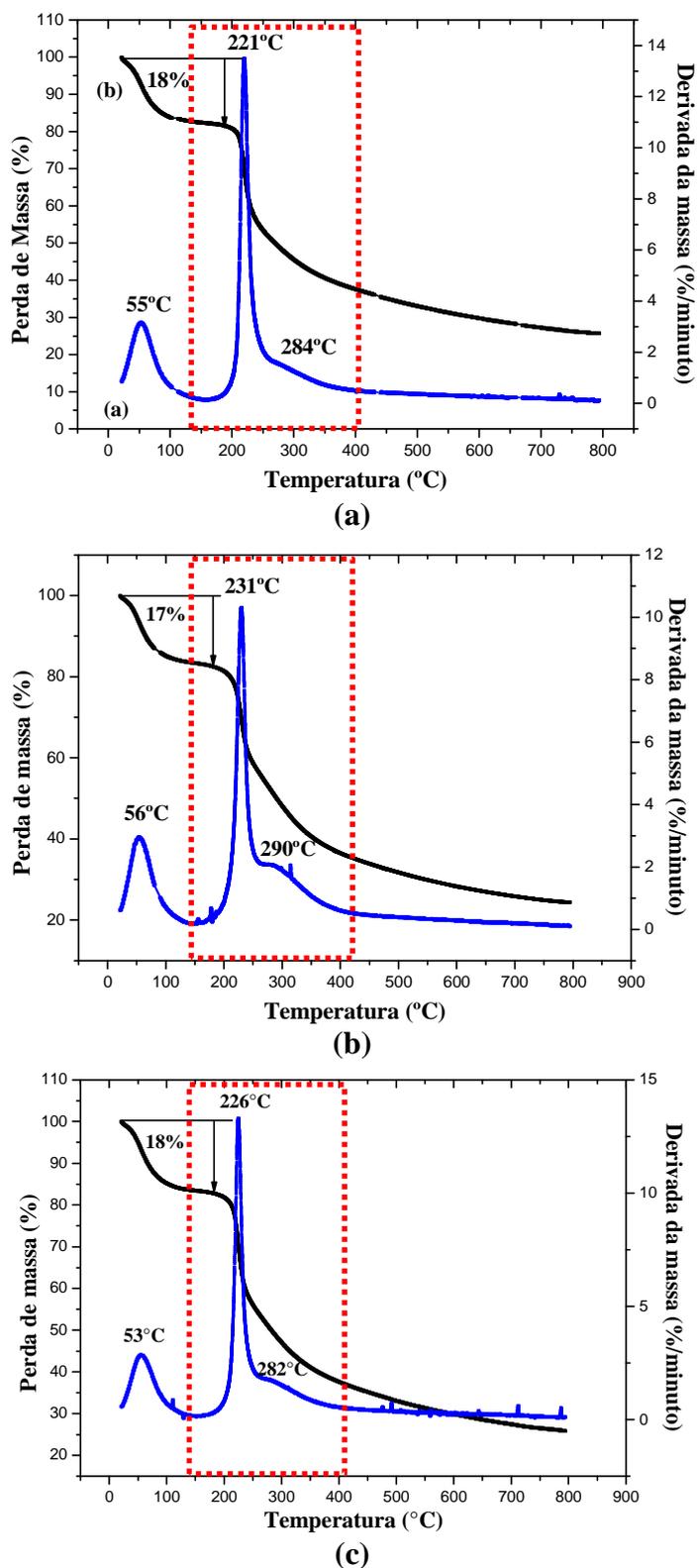


Figura 5.14 – Análise de termogravimetria e termogravimetria derivada das amostras de (a) CMQ 60_ET; (b) CMQ 40_ME; (c) CMQ 60_ME

A perda de água foi maior nas amostras de CMQ em relação à QUI, conforme era esperado (Figura 5.15 e Tabela 5.5), já que a CMQ apresenta maior hidrofilicidade em razão da natureza dos grupos carboximetil carregados negativamente incorporados na estrutura da QUI, já que o ganho de água está, na maioria das vezes, relacionado com a concentração de grupos hidrofílicos em polímeros (UJANG *et al.*, 2011). Embora o GS das amostras de CMQ sintetizadas tenha sido consideravelmente diferente, o que deveria ter proporcionado uma variação na perda de água das amostras, tal ocorrência não foi identificada. Isso pode ter ocorrido devido a mudanças conformacionais na cadeia que afetaram a sua hidrofilicidade.

Tabela 5.5 – Perda de água das amostras

Amostra	Perda de água (%)
QUI	(8±1)
CMQ 40_ET	(17±1)
CMQ 60_ET	(18±1)
CMQ 40_ME	(17±1)
CMQ 60_ME	(18±1)

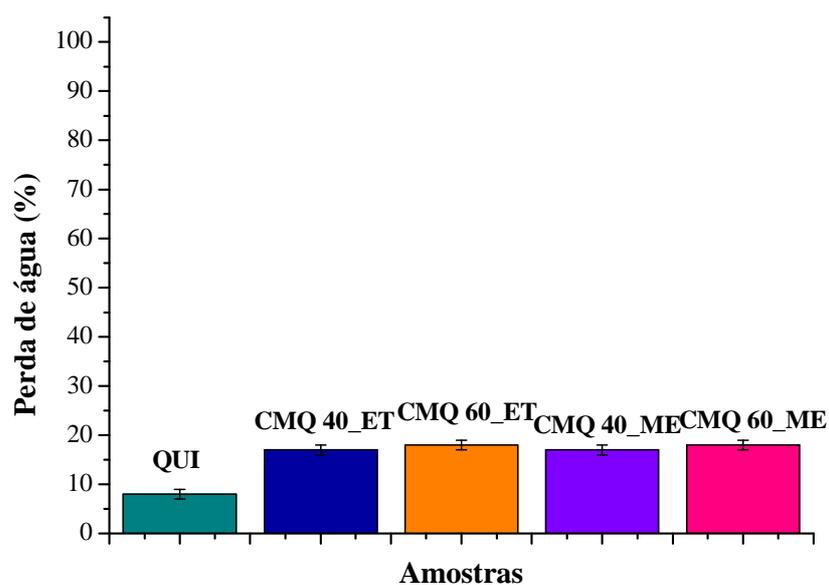


Figura 5.15 – Perda de água (%) das amostras

Embora Abreu & Campanana-Filho (2009), Britto & Campana-Filho (2004), Holme *et al.* (2001), Peniche-Covas *et al.* (1993) e Tirkistani (1998) relatem que substituições na quitosana afetam a estabilidade térmica de forma dependente do grau de substituição, ou seja, aumentos no GS diminuem a estabilidade térmica do polímero, o mesmo não foi verificado em todas as amostras sintetizadas. Essa mudança da estabilidade térmica em relação ao GS encontrado diferente da abordada na literatura, deve-se provavelmente à presença do grupo carboximetil que possibilitou não somente maior interação com a água, mas também entre as cadeias poliméricas, mudando a conformação da cadeia e diminuindo a distância internuclear entre os átomos de oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, indicando que embora o aumento do grau de substituição devesse diminuir a estabilidade térmica do polímero, a mudança da rota química afetou a conformação da cadeia, influenciando diretamente de forma positiva na estabilidade térmica da cadeia. Essas alterações na rota podem ter provocado alterações na presença da forma Na-CMQ, alterando a interação da cadeia com a molécula de água, levando a uma maior quantidade de moléculas de água presas entre as cadeias, proporcionando um maior emaranhamento da cadeia, o que afeta diretamente na estabilidade térmica, já que o efeito da polaridade proporciona uma maior estabilidade térmica (CANEVAROLO-JUNIOR, 2010). A figura 5.16 mostra a estrutura 3D da H-CMQ e da Na-CMQ com moléculas de água entre as cadeias, obtidas através do software ACD lab 3D viewer.

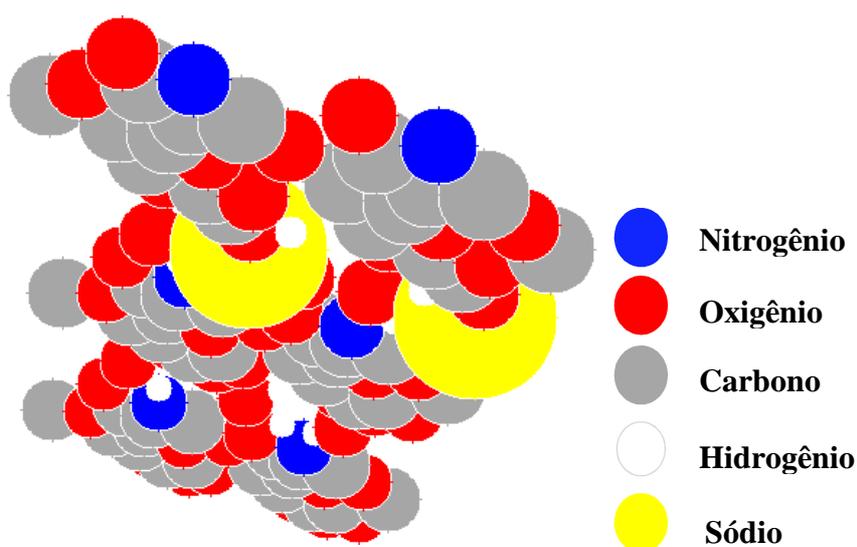


Figura 5.16 – Estruturas 3D da Na-CMQ, H₂O e CMQ entrelaçadas mostrando a interação com a molécula de água

Katugampola *et al.* (2014) também relataram que a CMQ com maior grau de substituição apresentou maior estabilidade térmica, embora nenhum modelo tenha sido proposto. Miranda *et al.* (2006) sugeriu a existência de diferentes mecanismos de decomposição da quitosana na presença dos grupos carboximetil.

A análise de DSC das amostras QUI, CMQ 40_ET, CMQ 60_ET, CMQ 40_ME, CMQ 60_ME foi possível observar também os eventos endotérmicos relativos à perda de água e eventos exotérmicos associados à decomposição de unidades presentes na molécula polimérica, semelhante ao verificado na análise de TG e DTG. O primeiro evento endotérmico encontrado na QUI (72°C), CMQ 40_ET (63°C), CMQ 60_ET (61°C), CMQ 40_ME (63°C) e CMQ 60_ME (65°C), foi relativo ao processo de desidratação do material (TORRES *et al.*, 2005) conforme verificado na TG/DTG em relação à perda de água (JIANG *et al.*, 2010). Foi observado um segundo evento exotérmico presente na QUI (308°C), não sendo identificado nas CMQ 40_ET (226°C), CMQ 60_ME (223°C), CMQ 60_ET e CMQ 40_ME, relacionado à decomposição das unidades glucosamina, conforme verificado na TG/DTG (UJANG *et al.*, 2011; GUINESI & CAVALHEIRO, 2006). Sendo possível observar apenas o evento exotérmico relativo à decomposição dos grupos carboxílicos nas amostras de CMQ 40_ET (215°C), CMQ 60_ET (219°C), CMQ 40_ME (229°C) e CMQ 60_ME (226°C) (UJANG *et al.*, 2011; GUINESI & CAVALHEIRO, 2006). Semelhante as análise de TG e DTG, não foi possível identificar a decomposição da forma Na-CMQ.

5.1.7 Análise de Espectroscopia Raman das amostras

Na análise de espectroscopia Raman foi possível observar a presença do estiramento do grupo -COOH, referente ao ν (C-O) do grupo carboxílico presente nas amostras de OCMQ estando ausente na QUI na faixa de $1736-1745\text{cm}^{-1}$ indicando a incorporação do grupo carboximetil na QUI (Figura 5.17) (BEZERRA, 2011; MELLO, 2009). Na faixa de $491-496\text{cm}^{-1}$ (não identificada na figura) pode ser observada à deformação C-C da parte central dos anéis, o qual se encontra modificado nas OCMQ em relação à QUI, provavelmente podendo estar associado a modificações da estrutura e conformação

ocasionadas pelas rotas químicas adotadas (PEREIRA-FILHO, 2010). Na faixa de 895-900 cm^{-1} associado ao estiramento C-O e C-C da quitina e quitosana, presente nas amostras de QUI e OCMQs (MELLO, 2009). Em 1360-1390 cm^{-1} foi percebida a deformação simétrica do grupo $-\text{CH}_2$ presente em todas as amostras (Figura 5.17) (RIVA *et al.*, 2011). Na faixa de 2937-2955 cm^{-1} foi verificado o estiramento simétrico do $-\text{O}-\text{CH}_2$ inexistente na QUI e alterado nas OCMQs (PEREIRA-FILHO, 2010), estando portanto associado ao grupo carboximetil sendo percebida uma maior intensidade nas amostras CMQ 40_ET e CMQ 40_ME, o que era esperado já que o GS nessas amostras foi maior que nas demais. Além disso, na faixa de 2874-2892 cm^{-1} relacionada ao estiramento simétrico do grupo CH_2 percebeu-se diminuída a intensidade na QUI e aumentada nas amostras CMQ 40_ME e CMQ 40_ET pela incorporação do grupo carboximetil (CRUZ, 2003). Assim como na faixa de 1611-1647 cm^{-1} observou-se a presença de carbonilas com intensidade diminuída na QUI (Figura 5.17) devido à desacetilação, e mais intensa nas OCMQs, pela incorporação do grupo carboximetil (MELLO, 2009). A Tabela 5.6 resume as principais bandas da análise de espectroscopia Raman relacionadas à modificação química realizada na cadeia da QUI (BEZERRA, 2011; MELLO, 2009; PEREIRA-FILHO, 2010; RIVA *et al.*, 2011; CRUZ, 2003).

Tabela 5.6 – Bandas no Raman associadas à QUI e às CMQ

Número de onda (cm⁻¹)	Banda	Material
421-496	Deformação C–C da parte central	CMQ
571-604	Deformação do O–C=O	CMQ
885-900	v (C-O) e v (C-C)	QUI e CMQ
943	Estiramento do C–C da cadeia principal	CMQ
1109-1120	-C-O estiramento (C3-OH álcool secundário)	CMQ e QUI
1360-1390	-CH ₃ deformação simétrica	QUI e CMQ
1243-1254	estiramento C-OH	CMQ e QUI
1450-1460	-COO ⁻ estiramento assimétrico	Na-CMQ
1611-1647	v (C=O)	H-CMQ
1736-1745	estiramento -COOH	H-CMQ
2874-2892	CH ₂ estiramento simétrico	CMQ e QUI
2937-2955	estiramento simétrico do –O–CH ₂	CMQ
3415-3438	estiramento (O-H) devido a água presente no composto	CMQ e QUI

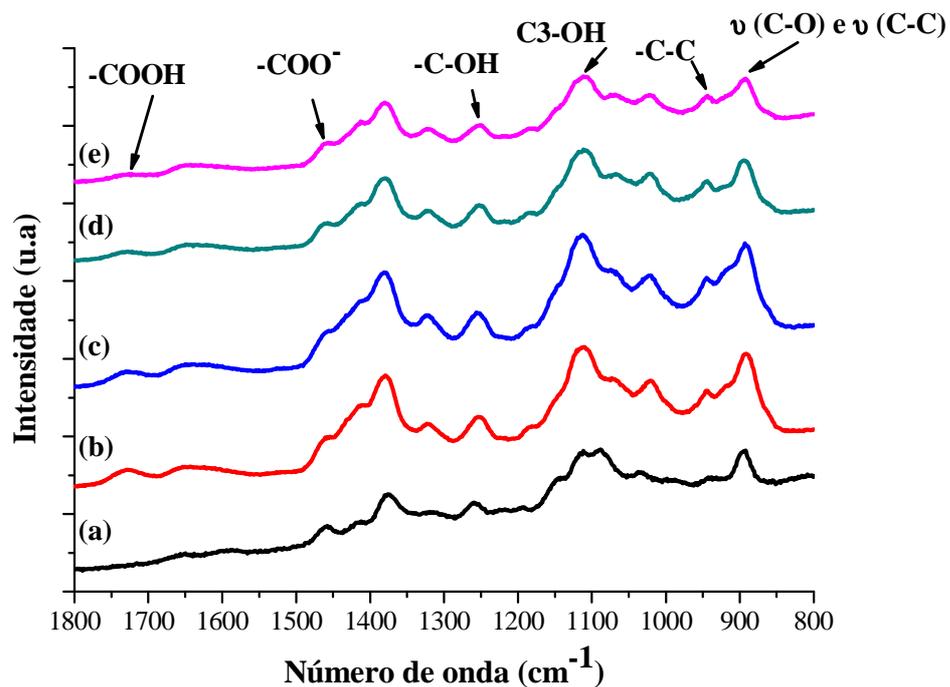


Figura 5.17 – Espectro Raman das amostras de (a) QUI; (b) CMQ 40_ET; (c) CMQ 40_ME; (d) CMQ 60_ET; (e) CMQ 60_ME

Na faixa de $3411\text{-}3438\text{cm}^{-1}$ corresponde à deformação ν (O-H), relativas à água de hidratação e grupos presentes na molécula, notou-se maior intensidade dessas bandas nas OCMQ (Figura 5.18), provavelmente ocasionada pela presença dos grupos carboximetil na cadeia das OCMQ, já que são mais hidrofílicas (CRUZ, 2003).

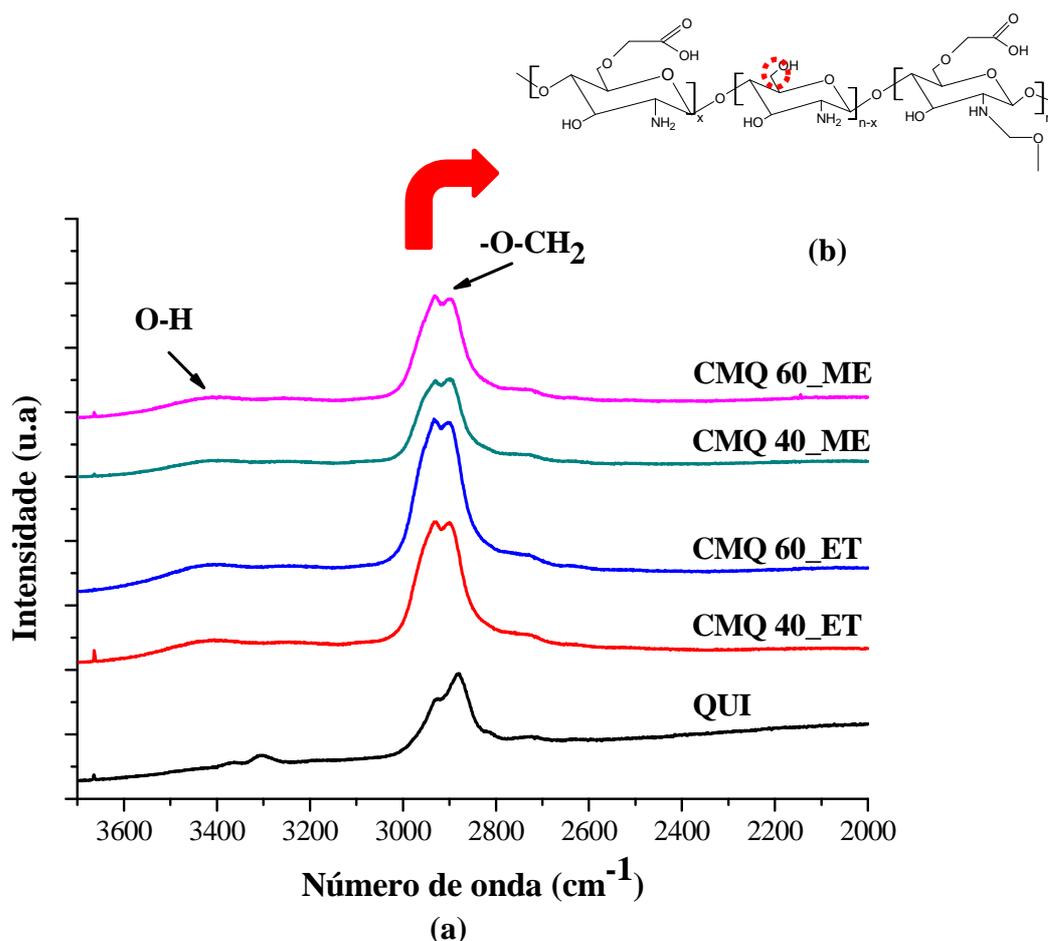
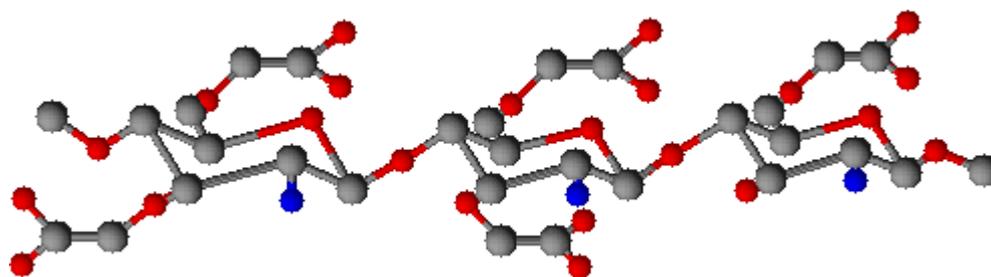


Figura 5.18 – (a) Espectro Raman das amostras na faixa de 3700 a 2000 cm^{-1} mostrando as sobreposições e as diferenças presentes; (b) Destaque para a molécula de OCMQ destacando o grupo $-\text{CH}_2$ formado com a incorporação do grupo carboximetil, obtidas através do software ACD lab 3D viewer

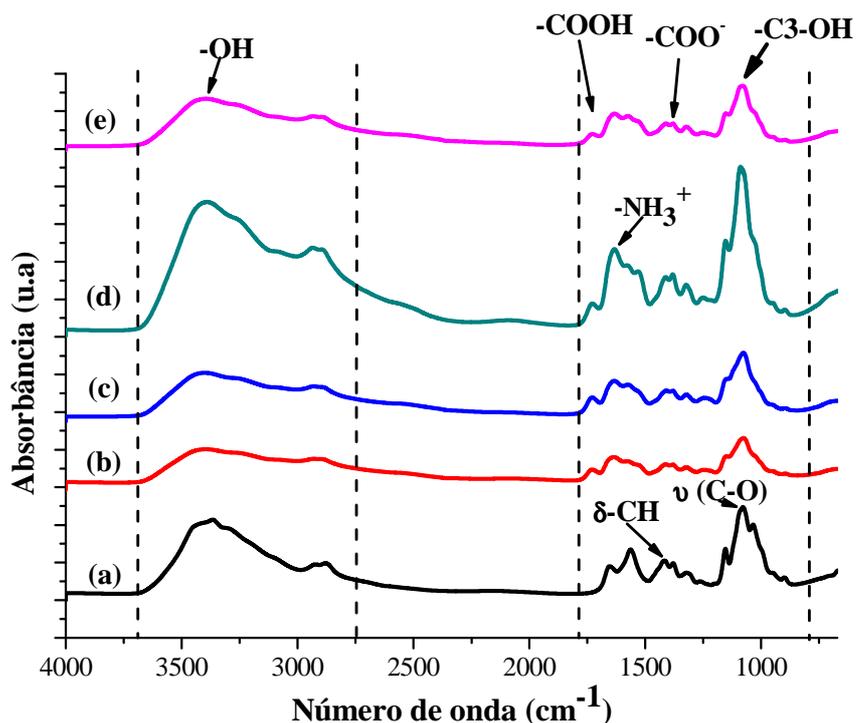
Já na faixa de 1243-1254 cm^{-1} foi possível observar o estiramento do grupamento C-OH diminuído na QUI e aumentado nas OCMQs indicando inserção dos grupamentos carboxílicos nas hidroxilas da QUI (MELLO, 2009). E na faixa de 943 cm^{-1} notou-se o estiramento C-C da cadeia ausente na QUI e presente nas amostras de OCMQ, evidenciando possíveis alterações na conformação da cadeia devido a modificação química e rotas utilizadas (PEREIRA-FILHO, 2010).

5.1.8 Análise de Espectroscopia no infravermelho das amostras

A análise de espectroscopia no infravermelho foi realizada nos filmes de todas as amostras (QUI, CMQ 40_ET, CMQ 40_ME, CMQ 60_ET e CMQ 60_ME). Em relação ao espectro obtido (Figura 5.19 B) percebeu-se diferenças na faixa de 1700cm^{-1} a 675cm^{-1} , já mostrando mudanças em relação o processo de incorporação do grupo carboximetil na molécula da QUI. Observou-se a presença de bandas relativas à deformação assimétrica do grupo $-\text{COO}^-$ em torno de 1410cm^{-1} referente a presença da forma Na-CMQ (RAMANERY *et al.*, 2014). Além disso, a banda relativa ao estiramento $-\text{C-OH}$ do álcool primário ligado ao carbono 6 (C6), mostrou-se inexistente nas CMQ 40_ET, CMQ 40_ME e CMQ 60_ME, estando presente apenas na QUI e CMQ 60_ET, podendo indicar a incorporação do grupo carboximetil nas hidroxilas do carbono 6 (C6) da QUI, já que as hidroxilas presentes nesse carbono são mais susceptíveis de reagirem em comparação ao carbono 3 (C3), como também identificado no RMN (LIMA *et al.*, 2006). No entanto, também foram notadas mudanças nas bandas de 1075cm^{-1} a 1090cm^{-1} relativo ao estiramento $-\text{C-OH}$ do álcool secundário ligado ao carbono 3 (C3), estando mais intenso na QUI e CMQ 60_ET e diminuído na CMQ 40_ET, CMQ 40_ME e CMQ 60_ME, da mesma forma podendo estar associada à incorporação do grupo carboximetil nas hidroxilas ligadas ao carbono 3, assim como encontrado na análise de RMN, ou seja, ainda que a reatividade das hidroxilas ligadas a esse carbono sejam menores e existir certo impedimento estéreo conforme colocado por Lima *et al.* (2006), a rota química utilizada possibilitou a incorporação em ambos os grupamentos de hidroxila presentes na molécula de quitosana (Figura 5.19 A).



(A)



(B)

Figura 5.19 – (A) Modelo proposto da cadeia da CMQ em 3D com a substituição ocorrendo em ambos os carbonos 3 e 6 obtida através do software ACD lab 3D viewer; (B) Espectro no infravermelho das amostras de (a) QUI; (b) CMQ 40_ET; (c) CMQ 40_ME; (d) CMQ 60_ET; (e) CMQ 60_ME

A diferença significativa na intensidade de certas bandas encontrada em relação à CMQ 60_ET deve ocorrer, provavelmente, pelo fato de que o GS encontrado nessa amostra foi menor (33 ± 1 %), fazendo com que menos alterações em relação às bandas relativas à substituição tenham sido identificadas. Também foram encontradas diferenças nas bandas de 1140cm^{-1} a 1165cm^{-1} relativo ao grupamento C-O-C mais intenso na QUI e CMQ 60_ET e diminuído nas demais, podendo estar associado ao fato de que a

substituição realizada em ambos os grupos hidroxilas do carbono 6 e 3 modificaram a conformação e estrutura da cadeia diminuindo os sinais relativo ao grupamento C-O-C, assim como ao verificado nas bandas de 1310cm^{-1} a 1320cm^{-1} referente à amida III. No caso da CMQ 60_ET, como a substituição foi menor e a rota química mostrou-se menos eficiente, a substituição em ambos os grupos hidroxilas deve ter ocorrido em menor intensidade. A Tabela 5.7 apresenta um resumo das bandas relacionadas à modificação química realizada na cadeia da QUI, conforme RIVA *et al.* (2011), SILVA (2011), MELLO (2009) e LAMAS (2008).

Tabela 5.7 – Bandas no FTIR associadas à QUI e às CMQ

Número de onda (cm^{-1})	Banda	Material
1060-1020	-C-O estiramento (C6-OH álcool primário)	QUI e CMQ
1075-1090	-C-O estiramento (C3-OH álcool secundário)	QUI e CMQ
1140-1165	C-O-C	QUI e CMQ
1310-1320	-C-NH₃ estiramento (Amida III)	QUI
1410	-COO⁻ estiramento assimétrico	Na-CMQ
1420-1430	-CH₃ deformação antissimétrica	QUI e CMQ
1550-1590	-NH dobramento (NH₂ e Amida II)	QUI e CMQ
1640-1650	-NH₃⁺ estiramento antissimétrico	H-CMQ
1727-1742	estiramento -COOH	H-CMQ
2880-2910	estiramento -CH	QUI e CMQ
3410-3420	estiramento -OH	QUI e CMQ

A análise de FTIR também permitiu observar a presença na faixa das bandas entre 1727cm^{-1} a 1742cm^{-1} relativo ao grupamento -COOH em todas as OCMQ, estando ausente na QUI, sendo relativo a forma H-CMQ, mostrando que o processo de

neutralização possibilitou transformar parte da forma Na-CMQ na forma ácida (H-CMQ). No entanto, a forma Na-CMQ ainda permaneceu presente conforme verificado por meio da banda em 1410cm^{-1} (Figura 5.20).

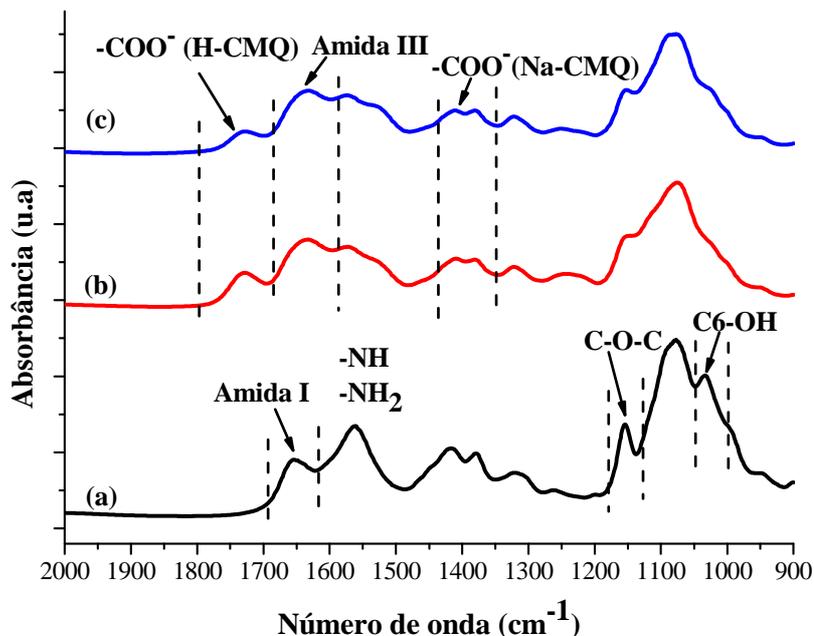


Figura 5.20 – Espectro no infravermelho comparativo CMQ com QUI identificando as diferenças entre as mesmas (a) QUI; (b) CMQ 40_ME; (c) CMQ 60_ME

Ainda foi possível observar uma mudança bastante significativa na faixa das bandas entre 3410cm^{-1} a 3420cm^{-1} , apresentando-se bem intensa na QUI e na CMQ 60_ET e menos intensa nas CMQ 40_ET, CMQ 40_ME e CMQ 60_ME, associado, provavelmente, a substituição do grupo carboximetil na hidroxila (Figura 5.21) (SILVA, 2011).

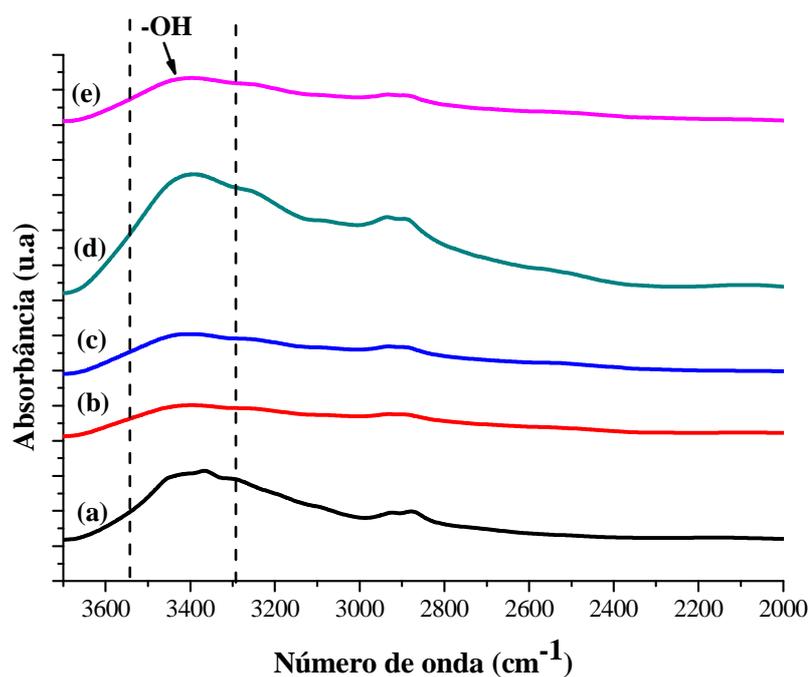


Figura 5.21 – Espectro no infravermelho na faixa de 3700cm^{-1} a 2000cm^{-1} identificando a substituição do grupo carboximetil na hidroxila (a) QUI; (b) CMQ 40_ET; (c) CMQ 40_ME; (d) CMQ 60_ET; (e) CMQ 60_ME

A análise de FTIR também possibilitou estimar o GS médio das OCMQ (Tabela 5.8 e Figura 5.22) pela equação 17, assim como o GD da QUI conforme equações 15 e 16 definidas na seção 3.5.5.

Tabela 5.8 – Grau de Substituição médio das amostras de CMQ sintetizadas

Amostras	GS (%)
CMQ 40_ET	(48±6)
CMQ 60_ET	(33±1)
CMQ 40_ME	(55±1)
CMQ 60_ME	(36±1)

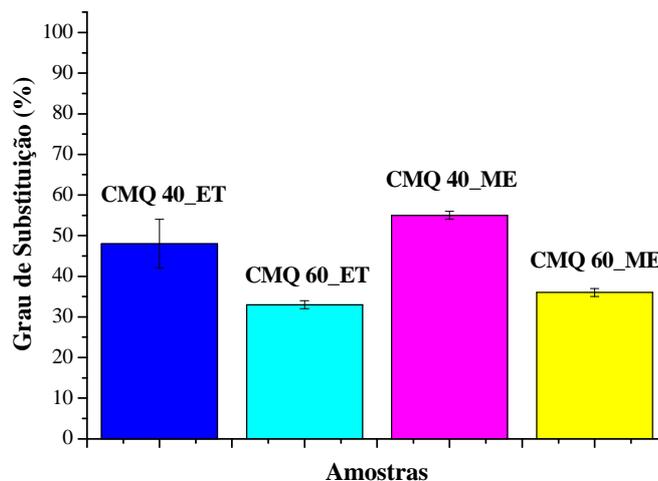


Figura 5.22 – Representação gráfica do grau de substituição médio obtido por FTIR para cada amostra

Em razão da presença da substituição nos carbonos 3 e 6, identificada no FTIR, no Raman e na RMN, a figura 5.23 mostra a proposta de cadeia com a substituição nos carbonos 3 e 6 entrelaçadas na forma linear e em 3D obtidas através do software ACD lab 3D viewer, podendo ser um dos indicativos da amorfização encontrada na análise de DRX em relação a cadeia de QUI.

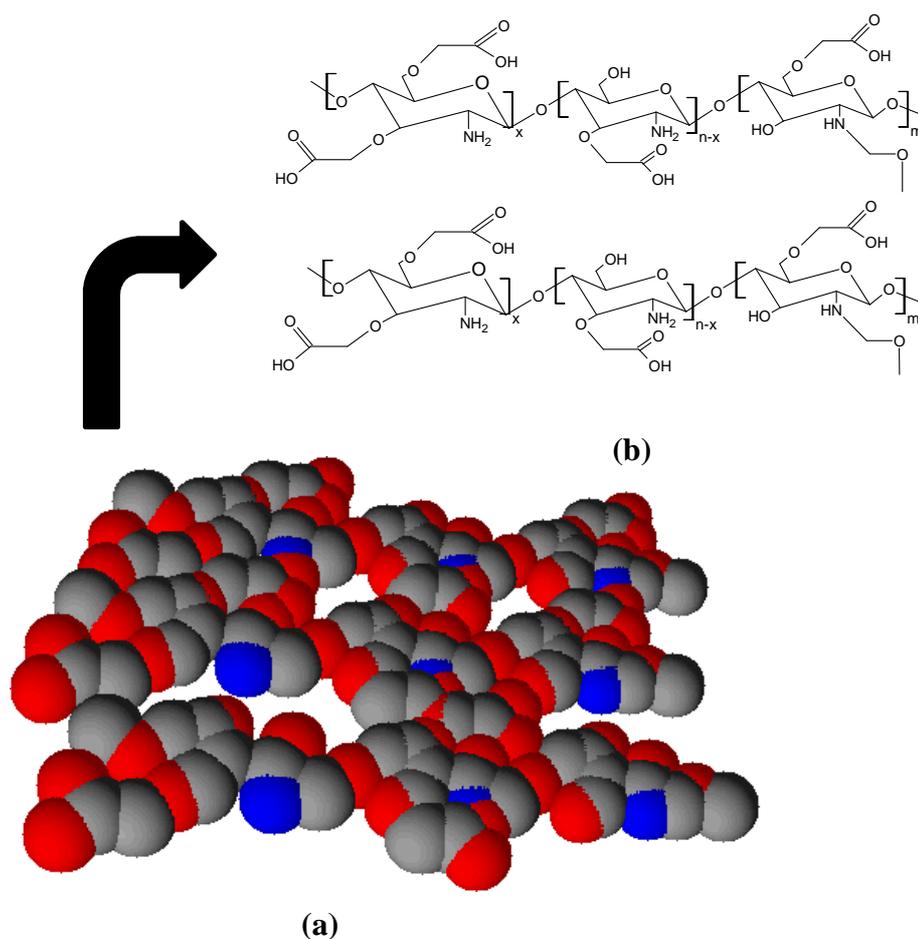


Figura 5.23 – (a) Modelo 3D proposto das cadeias da OCMQ entrelaçadas com substituição nas hidroxilas do carbono 3 e 6; (b) Modelo linear proposto das cadeias da OCMQ entrelaçadas com substituição nas hidroxilas do carbono 3 e 6

5.1.9 Análise da solubilidade em meio aquoso das OCMQ

As curvas de absorvância versus comprimento de onda para as quatro amostras de OCMQ (Figura 5.24) na faixa de 200 a 800nm, possibilitaram obter a faixa de solubilidade em meio aquoso (ABREU & CAMPANANA-FILHO, 2009), através da relação entre pH versus absorvância no comprimento de onda de 450nm, sendo a análise validada por aspecto visual (Figura 5.25). A tabela 5.9 mostra a faixa de pH de insolubilidade em meios aquosos para as quatro amostras, obtidas através da relação pH versus absorvância, considerando a insolubilidade na absorvância acima de 85% do

valor de transmitância (0,070 de absorbância) e parcialmente insolúvel 95% (0,022 de absorbância) do valor.

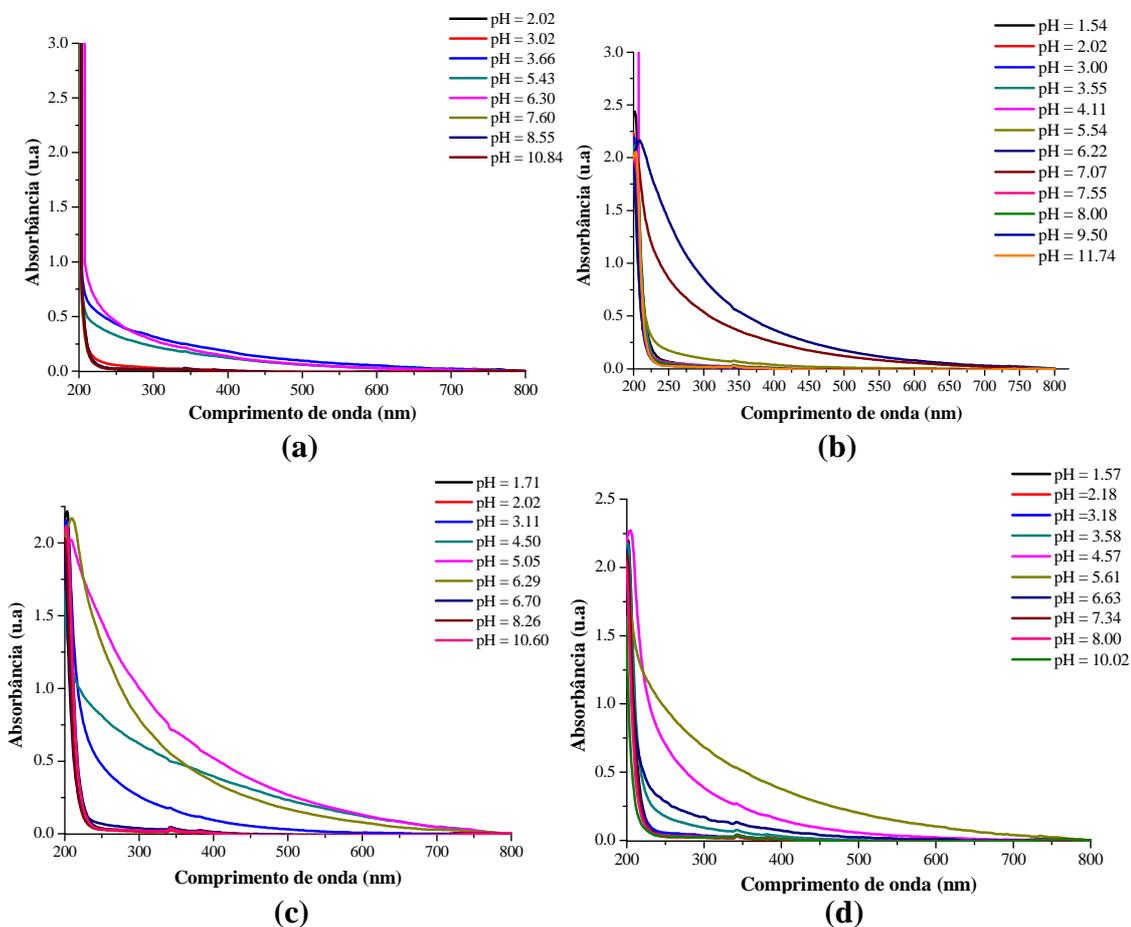


Figura 5.24 – Análise de espectroscopia no ultravioleta visível das amostras para os diferentes pH da faixa de 1 a 12 (a) CMQ 40_ET; (b) CMQ 60_ET; (c) CMQ 40_ME; (d) CMQ 60_ME

Tabela 5.9 – Faixa de pH de insolubilidade em meio aquoso das amostras

Amostra	Faixa de pH de insolubilidade em água
CMQ 40_ET	$3,5 \leq \text{pH} \leq 7,5$
CMQ 60_ET	$4,0 \leq \text{pH} \leq 8,0$
CMQ 40_ME	$3,5 \leq \text{pH} \leq 6,5$
CMQ 60_ME	$4,0 \leq \text{pH} \leq 7,8$

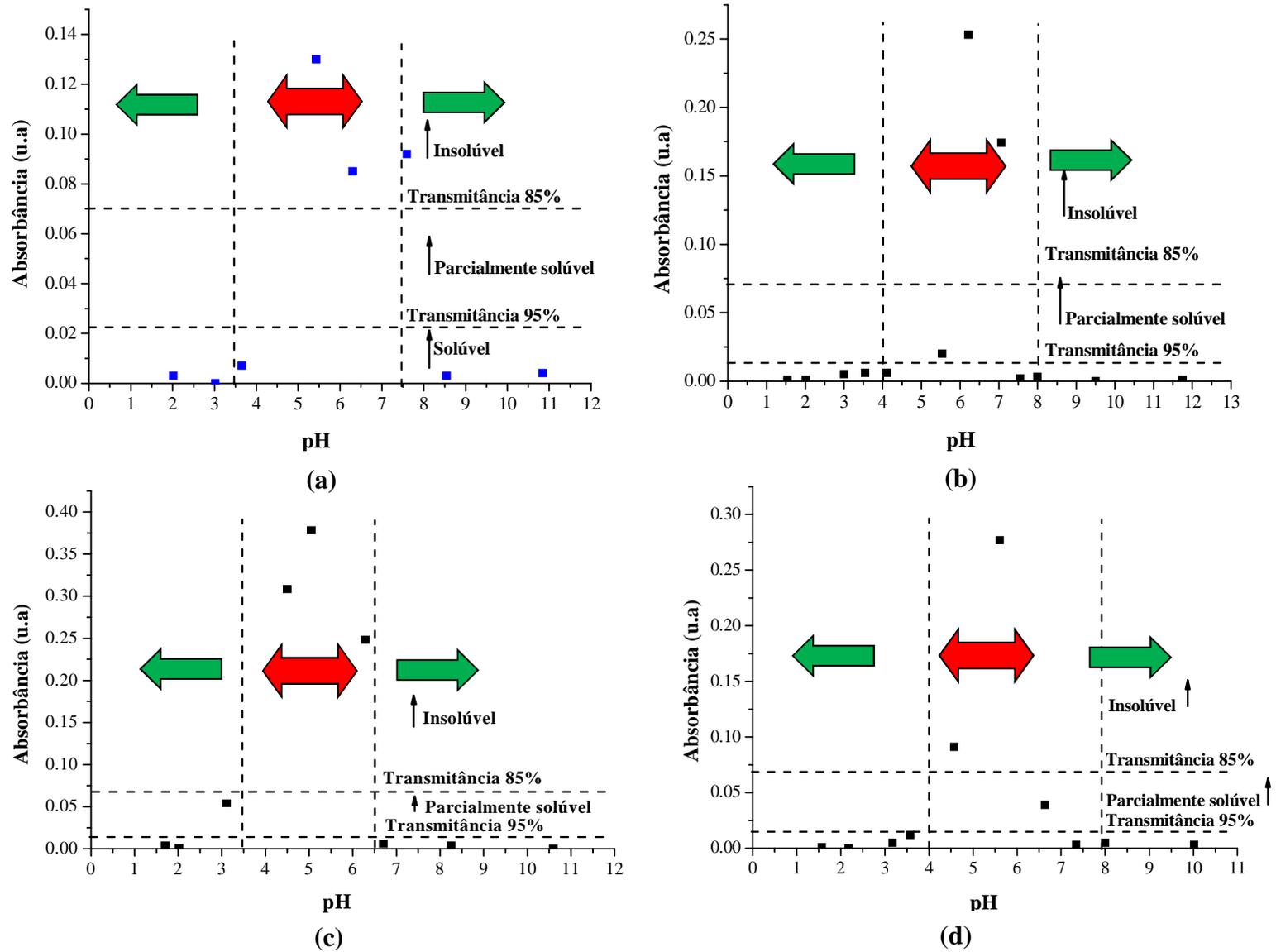
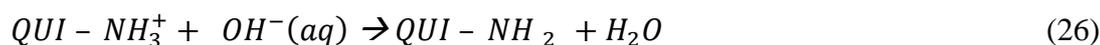
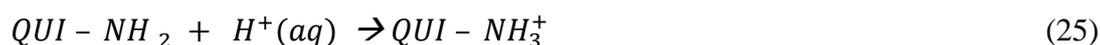


Figura 5.25 – Avaliação da faixa de pH de solubilidade no comprimento de onda de 450nm (a) CMQ 40_ET; (b) CMQ 60_ET; (c) CMQ 40_ME; (d) CMQ 60_ME

A análise de solubilidade das amostras com base na absorção UV-visível revelou que as OCMQ apresentaram-se solúveis tanto em meios ácidos quanto alcalinos e insolúveis variando de amostra para amostra na faixa de $3,5 \leq \text{pH} \leq 8,0$. Essa é uma das maiores vantagens da OCMQ em relação à QUI, já que ela é solúvel tanto em meios ácidos quanto alcalinos, enquanto a QUI apresenta-se insolúvel em valor de pH maior que 6,5. O intervalo de solubilidade da quitosana e seus derivados podem ser explicados com base no equilíbrio global de cargas negativas e positivas na cadeia polimérica. Sob condições ácidas ($\text{pH} < \text{pK}_a \approx 6,5$), o grupamento da amina na quitosana é protonado em graus diferentes (RAMANERY *et al.*, 2014) (Equação 25). Os grupos aminos protonados repelem-se uns aos outros, dessa forma favorecendo a interação da quitosana com a água, superando o modelo associativo de ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas entre as correntes. Em meios moderadamente ácidos a neutros, o número de espécies $-\text{NH}_3^+$ diminui (Equação 26) resultando em uma repulsão na cadeia devido a forças eletrostáticas acabando por diminuir a solubilidade. O espectro da QUI obtido por infravermelho representado pela Figura 5.26 mostra o aumento da banda relativa à espécie desprotonada indicando a diminuição de espécies $-\text{NH}_3^+$ com o aumento do valor do pH.



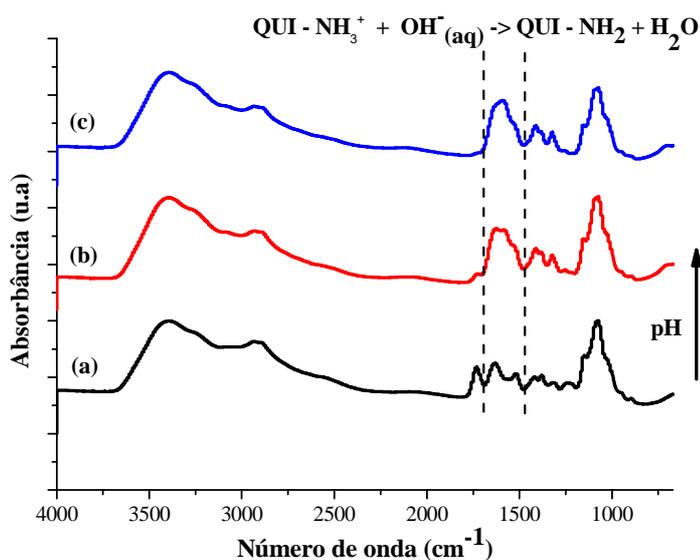


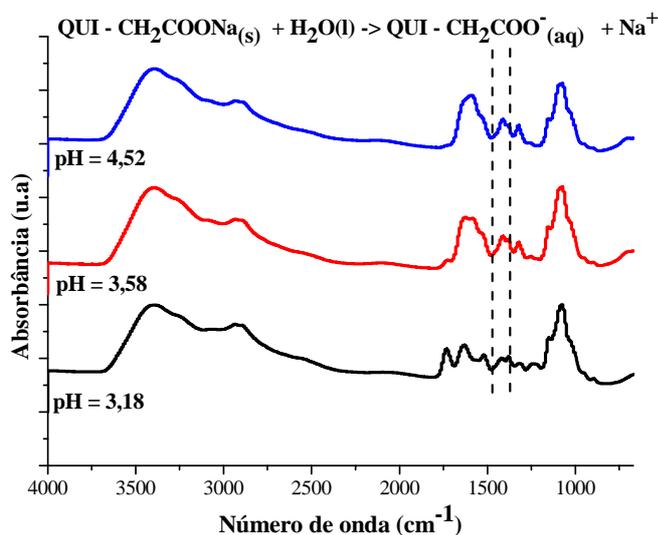
Figura 5.26 – Espectro de infravermelho da amostra de quitosana mostrando a desprotonação das aminas com o aumento do pH na faixa entre 1500 – 1690 cm^{-1} (a) pH = 2,18; (b) pH = 3,58; (c) pH = 4,52

O principal fator que determina a solubilidade do polímero em um determinado valor de pH é o resultado das relação entre as cargas positivas e negativas. A insolubilidade do polímero é predominantemente devido a uma insuficiência no excesso de carga (LIU *et al.*, 2001). Nas faixas de pH descritas, é esperado que o polímero fique de certa forma descarregado ou seja ligeiramente positivo ou negativo, resultando em menor solubilidade em solventes polares (água). Na faixa de pH mais baixo (meio ácido) as aminas encontram-se protonadas predominando cargas positivas que promovem a solubilidade da QUI.

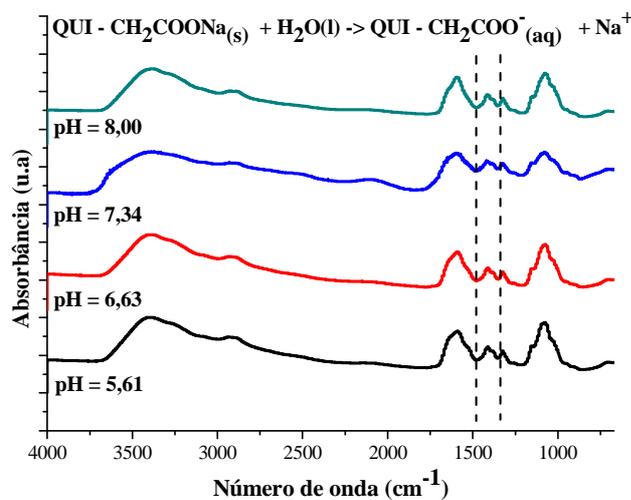
As OCMQ sintetizadas neste estudo apresentaram tanto a forma ácida H-CMQ (QUI- CH_2COOH), quanto o sal Na-CMQ (QUI- CH_2COONa). Neste sentido, a Na-CMQ encontra-se facilmente disponível para a dissociação em solução aquosa, pois é praticamente independente do valor de pH (Equação 27) (WANG *et al.*, 2008; RAMANERY *et al.*, 2014).



A Figura 5.27 A e B mostra o espectro de infravermelho com destaque para a faixa relativa à forma Na-CMQ apresentando mudanças pouco significativas com o aumento do pH.



(a)

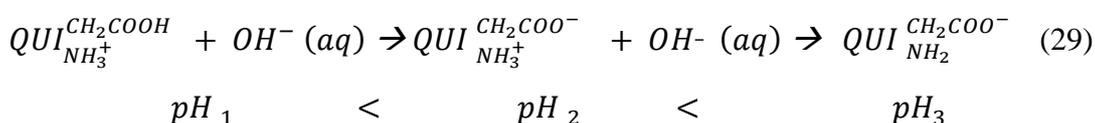


(b)

Figura 5.27 – Espectro de infravermelho mostrando a solubilidade da Na-CMQ em toda a faixa de pH representada na banda entre $1410 - 1420\text{cm}^{-1}$ (a) Meios ácidos; (b) Meios neutros a alcalino

Por outro lado, a dissociação da forma ácida H-CMQ é dependente do valor de pH (Equações 28 e 29). Em soluções ácidas, tanto a amina ($-\text{NH}_3^+$) quanto o grupo carboxil ($-\text{COOH}$) apresentam-se protonados. Já em valores de pH maiores (meio alcalino) os

grupos carboximetil apresentam-se na forma aniônica havendo assim em relação ao caráter polieletrólítico do polímero uma expansão no intervalo de solubilidade para meios alcalinos (Equação 28). Portanto, com o aumento do valor do pH, acrescenta-se OH^- e o grupo carboxílico ($-\text{COOH}$) sofre desprotonação primeiro formando carboxilatos ($-\text{COO}^-$), em seguida ocorre a desprotonação das aminas de $-\text{NH}_3^+$ a NH_2 (Equação 29) (WANG *et al.*, 2008; RAMANERY *et al.*, 2014).



O espectro apresentado na Figura 5.28 a seguir mostra a dependência da forma H-CMQ com o valor de pH, ficando a banda relativa a presença do grupo $-\text{COOH}$ diminuída com o aumento do valor do pH. Assim como o espectro no infravermelho representado na Figura 5.29 mostra a banda de $1550 - 1590\text{cm}^{-1}$ modificando com o aumento do valor do pH.

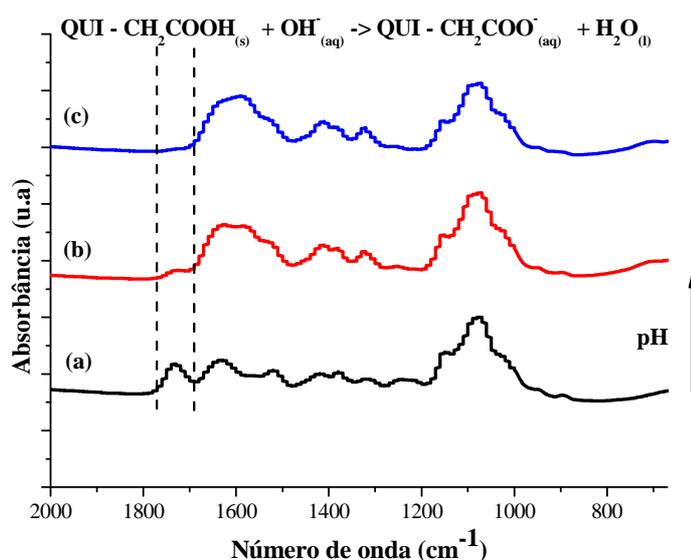


Figura 5.28 – Espectro de infravermelho mostrando a dependência da solubilidade da H-CMQ com o pH, representada na banda entre $1727 - 1742\text{cm}^{-1}$ (a) pH = 2,18; (b) pH = 3,58; (c) pH = 4,52

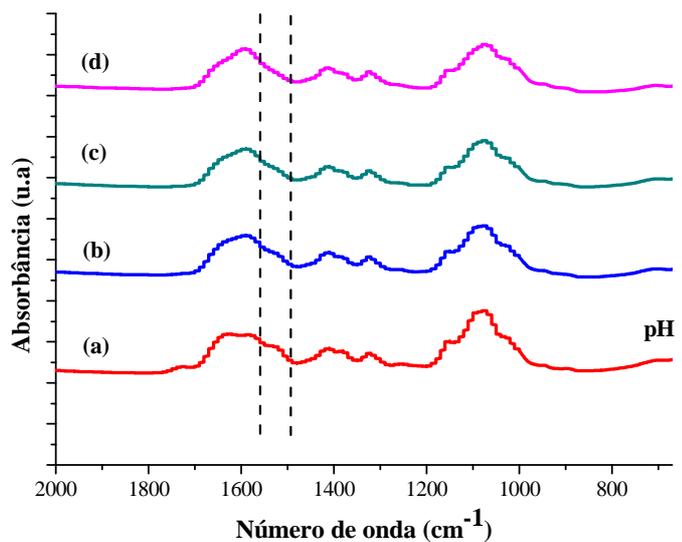


Figura 5.29 – Espectro de infravermelho mostrando a desprotonação das aminas de NH_3^+ a NH_2 representada na banda entre $1550 - 1590\text{cm}^{-1}$ **(a)** pH = 3,58; **(b)** pH = 5,61; **(c)** pH = 6,63; **(d)** pH = 8,00

A Figura 5.30 a seguir mostra as ocorrências em relação às mudanças de cargas dos grupos químicos presentes na OCMQ com o aumento do valor de pH, conforme exposto pelas equações 27 a 29.

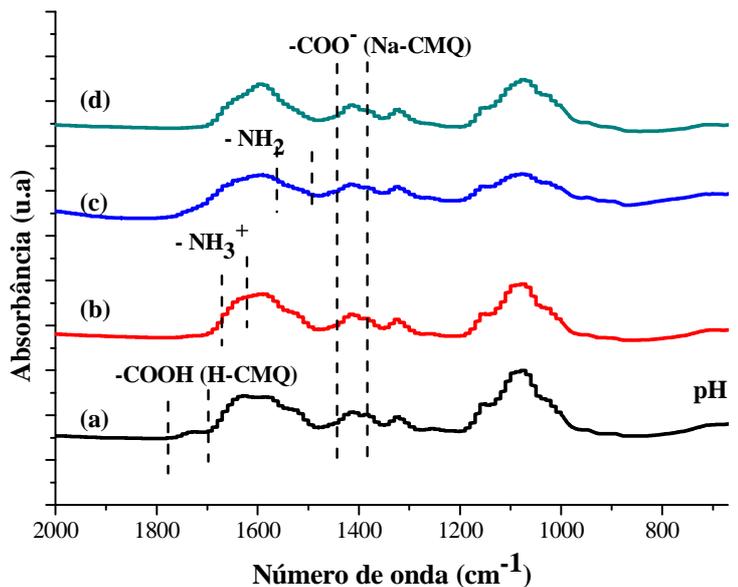


Figura 5.30 – Espectro de infravermelho mostrando as ocorrências em relação as mudanças de cargas dos grupos químicos presentes na CMQ com o aumento de pH na faixa 2000 – 670 cm^{-1} (a) pH = 3,58; (b) pH = 4,52; (c) pH = 7,34; (d) pH = 8,00

No entanto, considerando as diferenças encontradas em relação à solubilidade das amostras sintetizadas, percebeu-se que a CMQ 40_ME apresentou a melhor faixa de pH em relação a solubilidade em meio aquoso, já que essa apresenta uma solubilidade em meios neutros e fisiológicos ($\text{pH} \approx 7,0$), provavelmente associado à rota química utilizada com o metanol como finalizador da reação, já que esse se apresenta como finalizador mais adequado ao polissacarídeo, pois proporciona maior interação entre os reagentes e a cadeia polimérica. Ainda deve ser considerado que a forma Na-CMQ, interage com a água aumentando o volume hidrodinâmico da cadeia polimérica (Intumescimento da cadeia) ocasionando dessa forma, a desagregação da cadeia o que talvez possibilite maior solubilidade no meio (FRANCA, 2009). A figura 5.31 a seguir mostra um modelo 3D das cadeias de CMQ nas formas Na-CMQ e OCMQ entrelaçadas com a inclusão de moléculas de água entre as cadeias obtidas através do software ACD lab 3D viewer, sendo possível perceber diminuição do entrelaçamento da cadeia proporcionando maior solubilidade do polímero no meio aquoso.

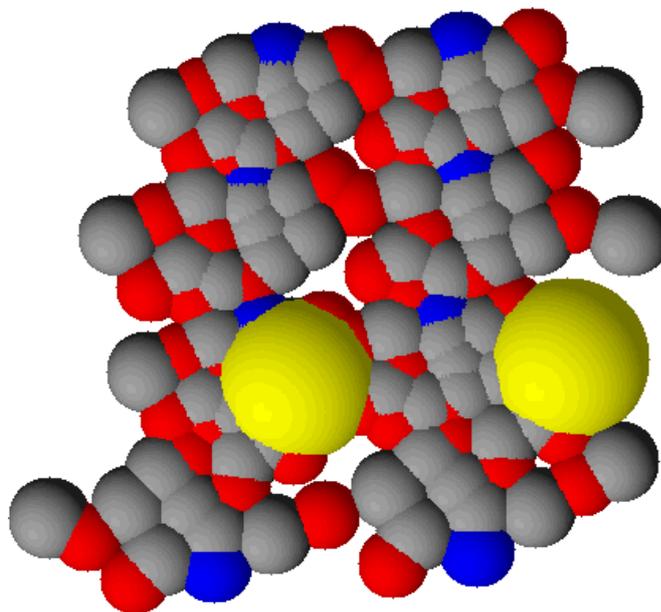


Figura 5.31 – Modelo de estrutura 3D das cadeias de OCMQ e Na-CMQ entrelaçadas (os átomos em amarelo correspondem aos átomos de Na⁺)

Deve ser considerado também que nas faixas entre $3,5 \leq \text{pH} \leq 6,5$, variando de amostra para amostra, inicia-se o processo de desprotonação do grupo carboximetil, no entanto as aminas presentes ainda se apresentam protonadas diminuindo portanto a repulsão entre elas e começando a se favorecer a aglomeração (Figura 5.32), ocasionando assim uma insolubilidade classificada como parcial, já que ocorre certa interação com as moléculas de água pela presença das aminas protonadas e da forma Na-CMQ (Figura 5.33) (GAYDARDZHIEV & JANECKO, 2006).

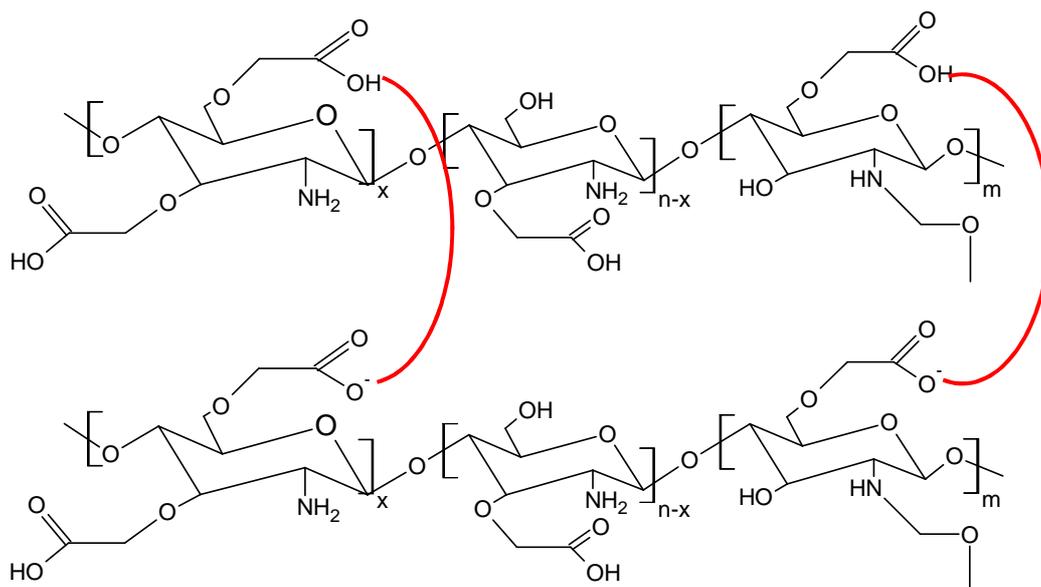


Figura 5.32 – Representação da interação entre as CMQ com aminas protonadas e grupos carboximetil desprotonados interagindo proporcionando a aglomeração

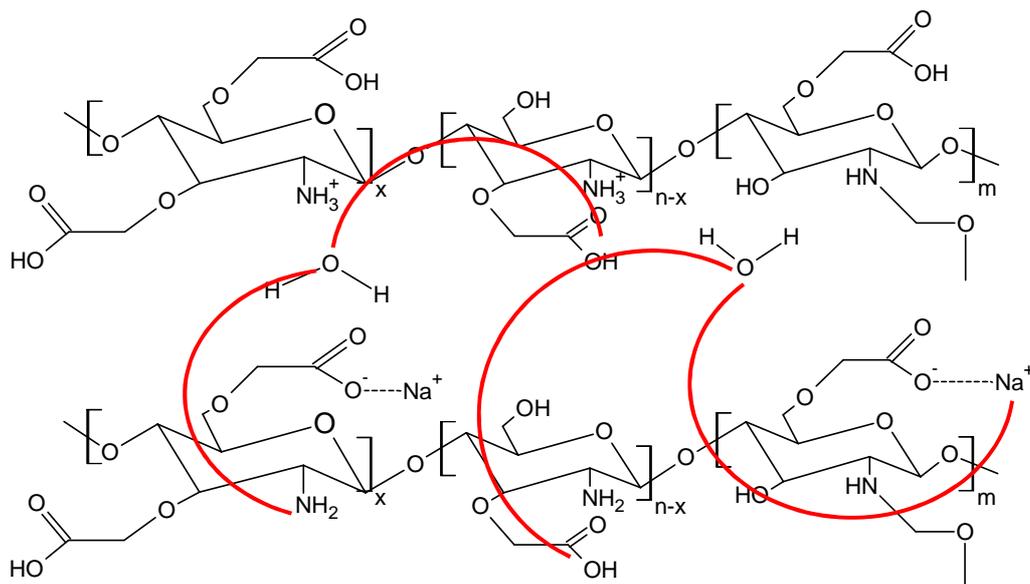


Figura 5.33 – Representação da interação da Na-CMQ e das aminas protonadas com a água garantindo a solubilidade

5.2 Análise do Processo de adsorção de cádmio (II) e cromatos

5.2.1 Efeito do pH e tempo de contato no processo de adsorção pela QUI e CMQ 40_ME

A Figura 5.34 a seguir mostra os resultados obtidos em relação à adsorção de cádmio (II), através da equação 19 da seção 4.2.2.5, para QUI nos diferentes pH e tempos de contato, assim como o mecanismo de captação com o aumento do pH.

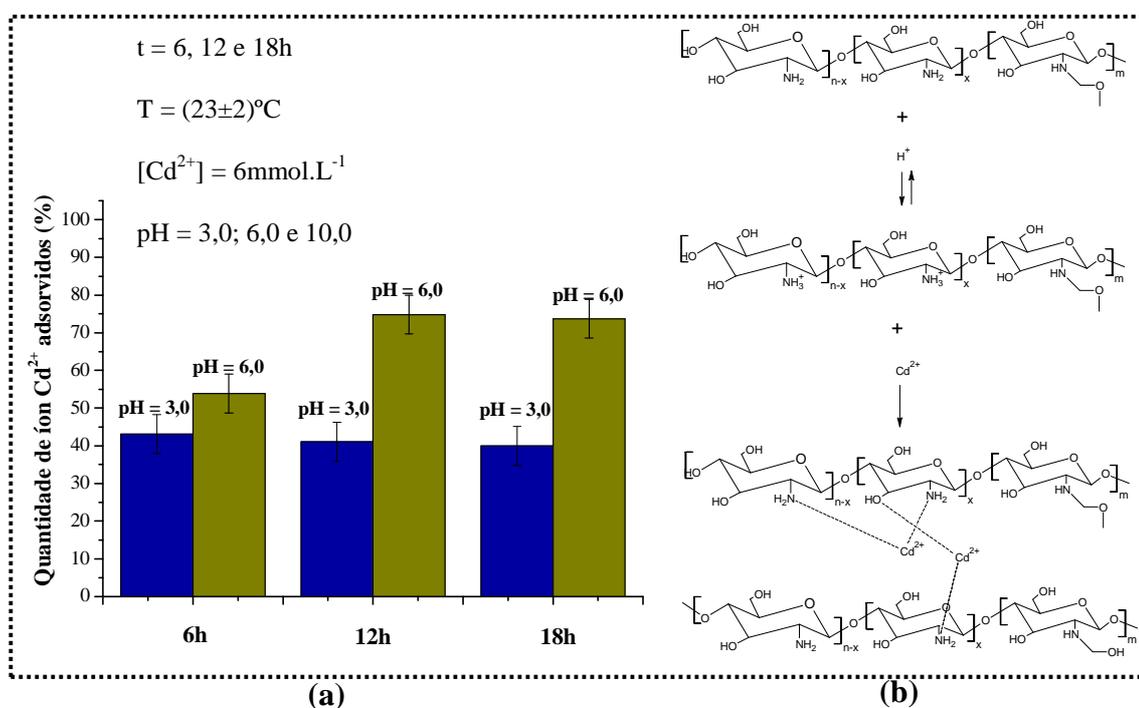
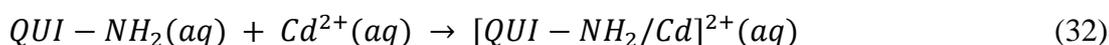
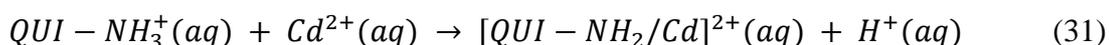


Figura 5.34 - (a) Efeito do pH e do tempo de adsorção na quantidade de íons cádmio II adsorvidos (%) pela QUI; **(b)** Reação de captação iônica do Cd²⁺ pela QUI com o aumento do pH obtida através do software ACD lab 3D viewer

Segundo Navarro *et al.* (2003), o aumento do valor do pH proporciona uma diminuição na quantidade de grupamentos aminos protonados, um dos principais responsáveis pelo processo de captação iônica representado pelas Equações 30 e 31 (RAMANERY *et al.*, 2013). No entanto, com o aumento no valor do pH as hidroxilas presentes tornam-se um núcleo de importante atuação no processo de adsorção, ainda que conforme relatado em

literatura apresentem-se como um nucleófilo mais fraco que o $-NH_2$ (SOLOMONS & FRYHLE, 2006; BAUMANN, 2001; CUMPTSEY, 2013). Dessa forma é esperado que, embora o aumento da faixa de pH diminua a quantidade de aminas protonadas (NH_3^+), a atuação das hidroxilas favoreça o processo de adsorção conforme Equação 32.



Conforme exposto na seção 5.1.1 o GD da QUI encontrado foi de $(85 \pm 3)\%$. Baseando-se nos valores de pH estudados para a QUI, estimou-se que o valor do EP_{pH} conforme equação 8 da seção 3.3.1 antes de se iniciar o processo de adsorção era de 100% no $pH = 3,0$ e 59% no $pH = 6,0$, semelhante aos relatos na literatura (HASAN *et al.*, 2008, RAMANERY *et al.*, 2014).

O espectro no infravermelho obtido da QUI nos diferentes pH permitiu corroborar os mecanismos propostos, pois deslocamentos foram percebidos tanto nas bandas das hidroxilas quanto das aminas, mostrando que ambos os grupamentos são importantes no processo de adsorção. O deslocamento das bandas relativas aos grupamentos $-OH$ apresentou-se muito mais significativo no $pH=6,0$, dessa maneira mostrando que embora a quantidade de grupamentos aminos tenha sofrido redução com o aumento do valor do pH (conforme valores obtidos pela equação 30), as hidroxilas presentes apresentaram papel fundamental no processo de adsorção, aumentando a massa adsorvida do $pH=6,0$ em comparação ao $pH=3,0$. No caso da CMQ observou-se também que ocorreu um aumento da adsorção com o aumento do pH em relação ao íon Cd^{2+} (Figura 5.35).

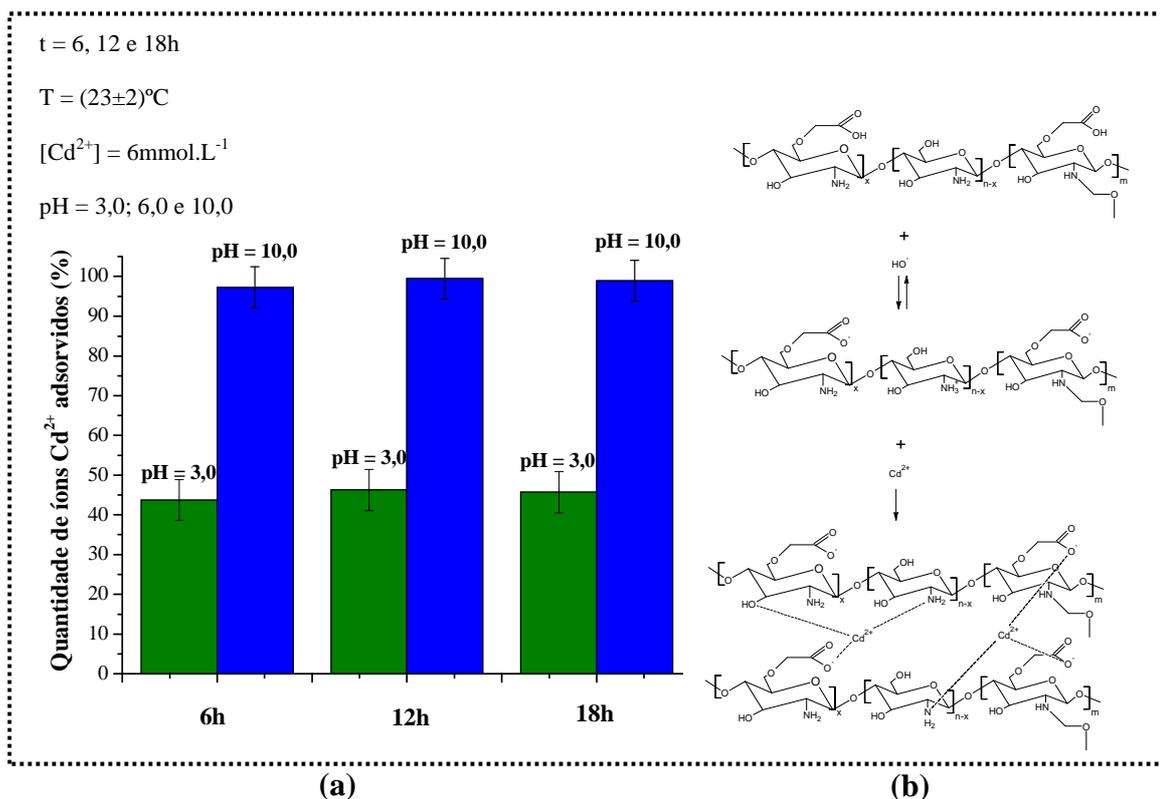
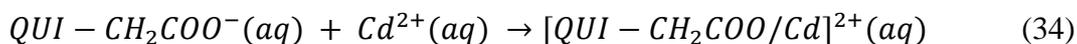
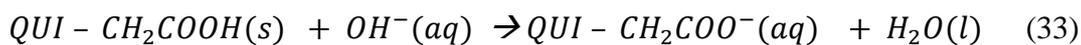


Figura 5.35 – (a) Efeito do pH e do tempo de adsorção na quantidade de íons cádmio II adsorvidos (%) pela CMQ; (b) Reação de capturação iônica do Cd²⁺ pela CMQ com o aumento do pH obtida através do software ACD lab 3D viewer

Provavelmente, a ocorrência de tal fenômeno é porque na CMQ existem mais grupos responsáveis pela capturação iônica, os grupamentos aminos protonados (NH₃⁺), as hidroxilas restantes e os grupamentos carboxílicos presentes (-COOH) desprotonados (-COO⁻) e o último tem papel fundamental na adsorção quando aumenta o pH (Equação 33 e 34). E, segundo Fávere & Laus (2011), Govindarajan *et al.* (2011) e Evans *et al.* (2002) a adsorção de cádmio (II) é máxima no pH por volta de 9,0 havendo adsorção mesmo do precipitado.



Portanto, o aumento do pH de 3,0 para 10,0, aumentou a desprotonação dos grupamentos carboxílicos o que favoreceu a adsorção dos íons Cd^{2+} no pH maior. O espectro no infravermelho permitiu observar deslocamentos nas bandas das hidroxilas, nas aminas e nas bandas relativas aos grupamentos carboxílicos, corroborando com o fato de que todos esses grupamentos são importantes no processo de adsorção pela CMQ. A adsorção maior no pH=10,0, provavelmente foi proporcionada pelos grupos carboxílicos desprotonados e hidroxilas restantes na cadeia. Já a menor adsorção no pH=3,0 deve-se ao fato de que esse valor está próximo a faixa de insolubilidade em meio aquoso da CMQ 40_ME, conforme abordado na seção 5.1.10, ocorrendo assim interação entre as cadeias com os grupos carboxílicos desprotonados e aminos protonados interferindo na adsorção dos íons de cádmio (II) por esse grupo (Figura 5.36).

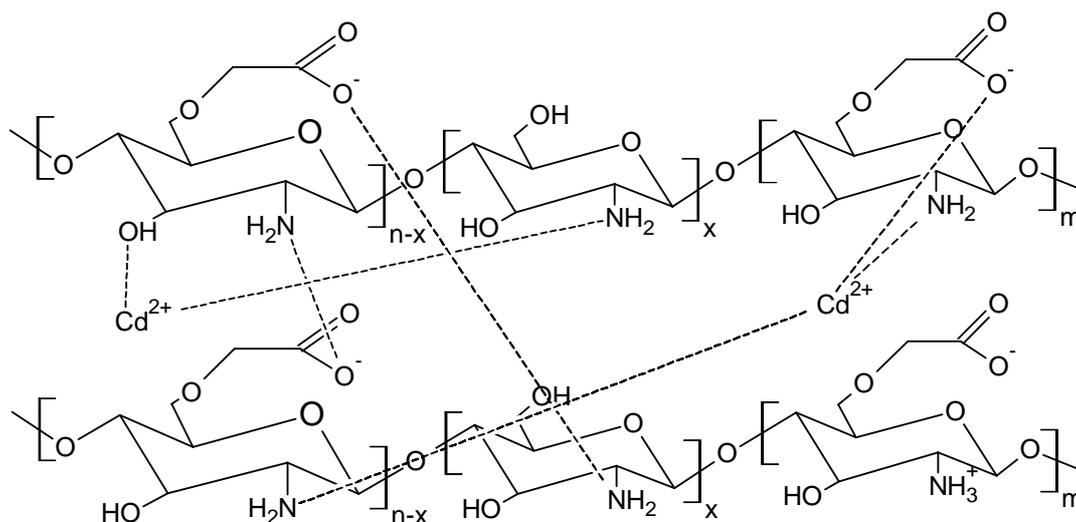


Figura 5.36 – Modelo de complexação entre as cadeias e com os íons cádmio (II) próximo a faixa de insolubilidade da CMQ 40_ME, obtida através do software ACD lab 3D viewer

Os oxiânions de cromo (VI), conforme abordado na seção 3.2, apresenta-se sob três diferentes formas a depender do pH do meio (ROJAS *et al.*, 2005, HENA, 2010). A Figura 5.37 mostra os resultados, obtidos por meio da equação 19 da seção 4.2.2.5, para QUI e CMQ 40_ME nos diferentes pH e tempos de contato, assim como o mecanismo de captação com o aumento do pH para os oxiânions de Cr (VI).

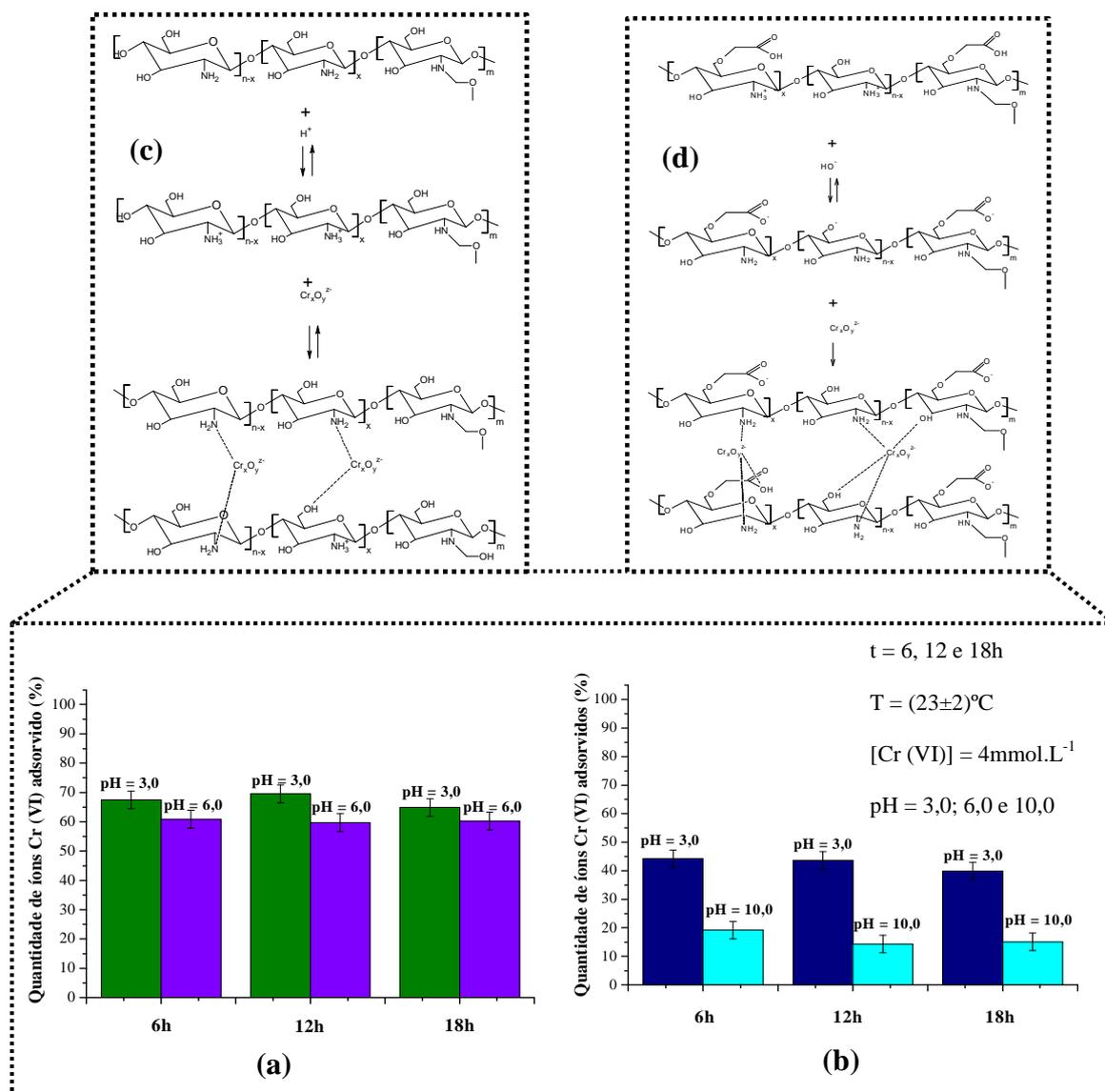


Figura 5.37 - Efeito do pH e do tempo na adsorção na quantidade dos oxianions de cromo (VI) adsorvidos (%) (a) pela QUI e (b) pela CMQ; Reação de captação iônica dos cromatos com o aumento do pH pela (c) QUI e (d) CMQ

Como o aumento do pH tende a favorecer a desprotonação das aminas e dos grupos carboxílicos, haverá uma diminuição da captação das aminas e dos grupos carboxilatos com aumento do pH, sendo a captação predominantemente nas hidroxilas ainda presentes. No entanto, como esses grupamentos são em menor número em razão da incorporação do grupo carboximetil ter sido predominantemente nelas, a captação ocorrerá em menor intensidade em pH maiores (SUN *et al.*, 2006).

Além disso, como os cromatos apresenta-se nas formas representadas pelas equações de 4 a 5 definidas na seção 3.2, a forma como esse íon se apresenta possui um tamanho maior do que o íon Cd^{2+} , provavelmente afetando o processo de captação dos oxianions de Cr (VI) devido a impedimentos estéreos que venham ocorrer. Deve ser considerado também que como relatado por De Dantas *et al.* (2001) e Schmul *et al.* (2001), o aumento do valor de pH diminui a adsorção dos oxianions de cromo (VI), pois esse se apresenta na forma aniônica e com o aumento do pH há competição na adsorção pelos íons Na^+ presente na solução devido ao ajuste do pH com NaOH (Figura 5.38).

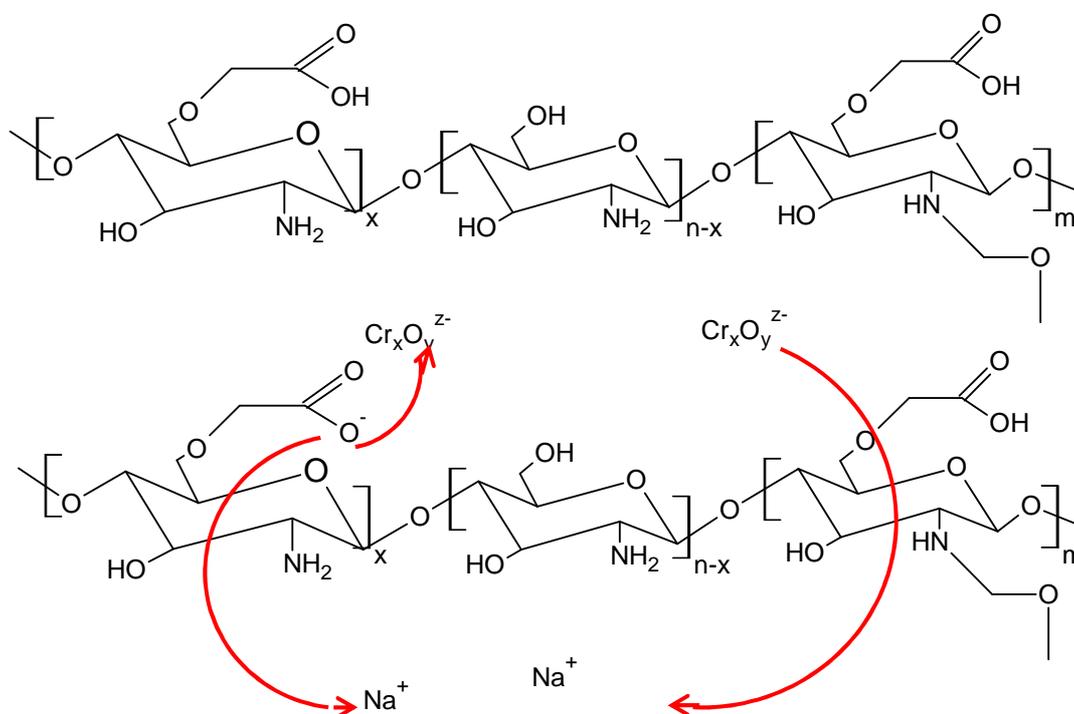


Figura 5.38 – Mecanismo de competição entre o íon Na^+ e os cromatos

Isso está de acordo com o relatado por Mansur *et al.* (2013) em relação a captação de íons fosfatos, os quais também se apresentam na forma aniônica, a quantidade de íons adsorvidos em seus trabalhos apresentou-se maior para a QUI em comparação à CMQ, a qual apresentou uma adsorção relativamente muito baixa. Além disso, Bangbose *et al.* (2008) relatam que os grupos carboxilatos e carboxílicos apresentam mais afinidade por íons de carga positiva. Os espectros de infravermelho das amostras corroboraram os

mecanismos abordados anteriormente em relação aos oxianions de Cr (VI), mostrando as bandas relativas à captação desse íon em cada amostra.

Comparando a CMQ 40_ME e a QUI em relação à capacidade de adsorção no equilíbrio em cada tempo trabalhado no mesmo valor de pH ($\text{pH} = 3,0$), observou-se que os resultados definem claramente o mecanismo proposto anteriormente e indicam como o pH influencia claramente na adsorção dos respectivos íons, devido à protonação e desprotonação dos grupamentos aminos e carboxílicos (Figura 5.39).

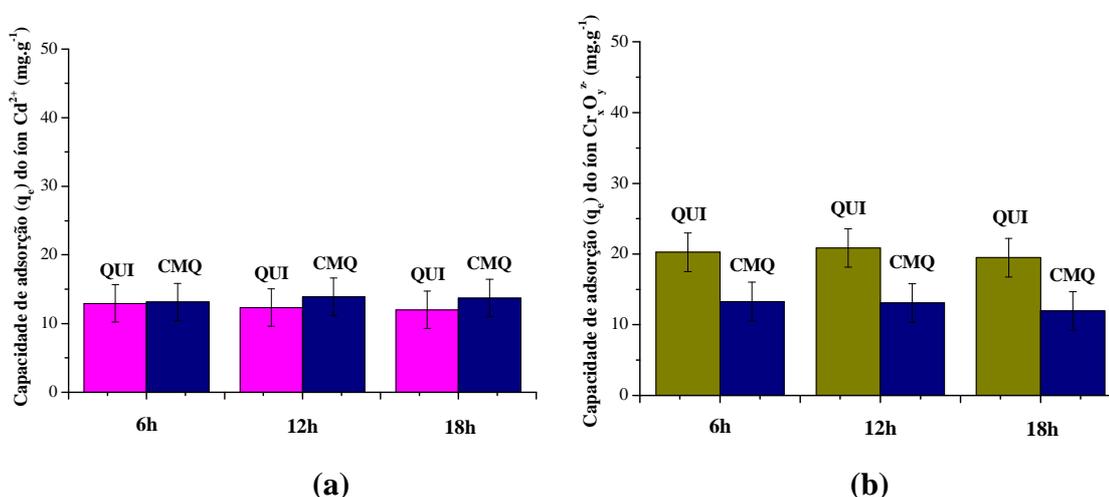


Figura 5.39 – (a) Comparativo entre QUI e CMQ relativo à capacidade de adsorção no equilíbrio de íons Cd^{2+} adsorvidos no $\text{pH} = 3,0$; (b) Comparativo entre QUI e CMQ relativa à capacidade de adsorção no equilíbrio de oxianions de Cr (VI) adsorvidos no $\text{pH} = 3,0$

Comparando a adsorção dos íons Cd^{2+} e $\text{Cr}_x\text{O}_y^{z-}$ pela QUI e CMQ 40_ME em razão da capacidade de adsorção no equilíbrio em cada tempo trabalhado nota-se aspecto semelhante ao encontrado em relação à massa adsorvida, indicando que os mecanismos abordados anteriormente são válidos para essas amostras (Figura 5.40). No pH igual a 3,0, a QUI adsorve mais os oxianions de Cr (VI) do que o Cd^{2+} , já na CMQ pouca diferença é percebida. No pH igual a 6,0, a QUI apresenta pouca diferença na adsorção de cada um desses íons em razão da proximidade com o valor do seu pK_a e na CMQ, percebe-se maior adsorção para o íon Cd^{2+} do que os oxianions de Cr (VI), pelos mesmos motivos abordados anteriormente

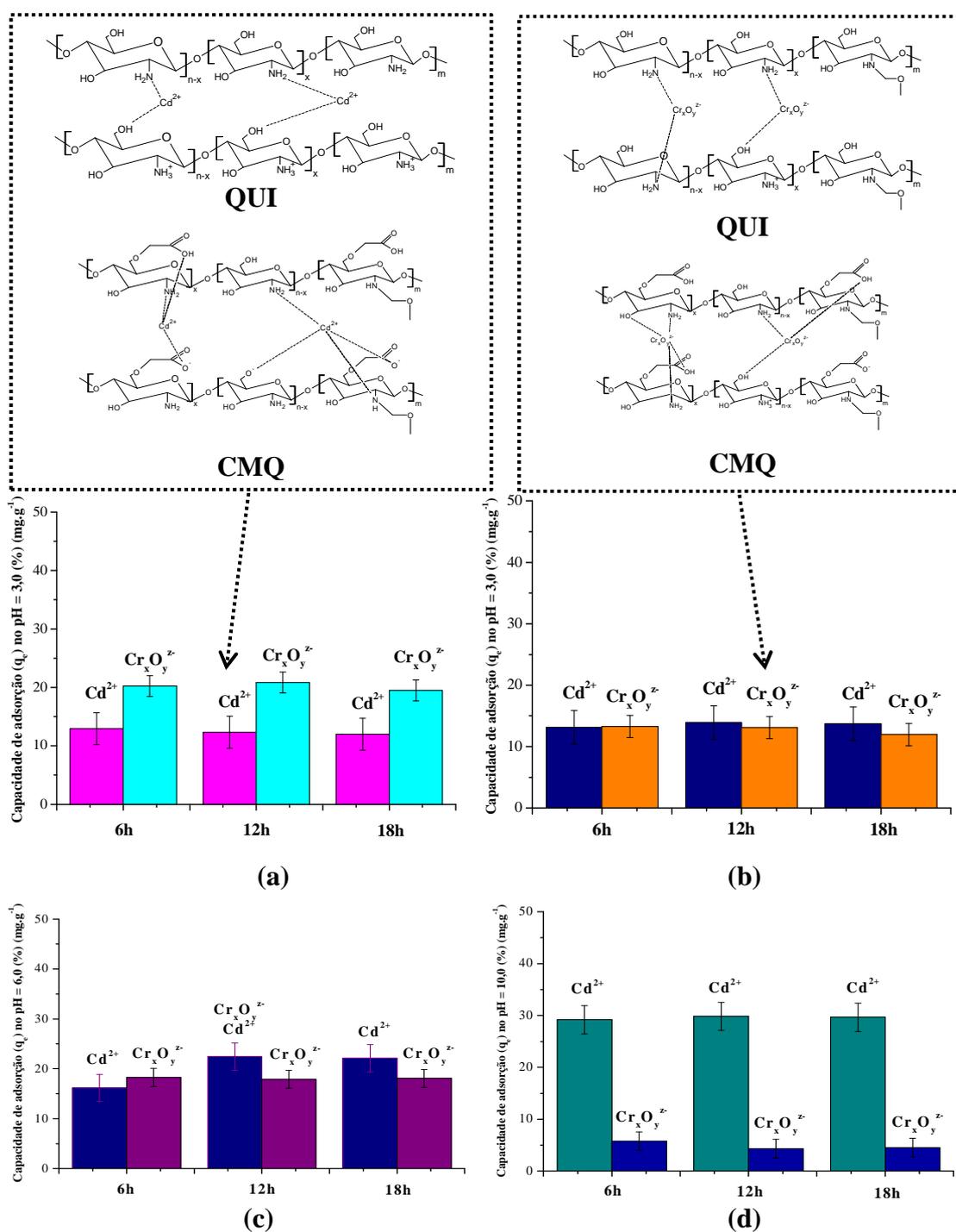


Figura 5.40 - Comparativo da capacidade de adsorção no equilíbrio de íons Cd²⁺ e oxianions de Cr (VI) adsorvidos pela (a) QUI no pH = 3,0; (b) CMQ no pH = 3,0; (c) QUI no pH = 6,0 e (d) CMQ no pH = 10,0

CAPÍTULO 6

6. CONCLUSÃO

As análises dos resultados relativos à síntese da carboximetilquitosana mostraram que as rotas escolhidas favoreceram a formação preferencial da *O*-carboximetilquitosana, objetivo principal dessa pesquisa. Os resultados ainda indicaram que as diferentes rotas escolhidas alteraram de maneira significativa o grau de substituição e a solubilidade em água das OCMQ sintetizadas. Além disso, a mudança do meio alcoólico na finalização da primeira etapa de síntese proporcionou uma melhora na solubilidade e GS da OCMQ, indicando que não somente as concentrações dos reagentes na reação, em particular o monocloroacético e o NaOH, modificam o resultado final obtido, mas o meio de finalização da reação altera as propriedades do produto final e essa abordagem é inovadora, já que não há nenhum estudo relatado na literatura a respeito. Nesse contexto relativo as rotas escolhidas também foi possível verificar que a rota com 40% de NaOH apresentou-se mais eficiente, já que o GS foi maior nessas rotas e que o uso do metanol como finalizador apresentou melhor resultado em relação ao GS e a solubilidade em água. As análises de RMN, Raman e FTIR permitiram identificar que a substituição ocorreu predominante nas hidroxilas da cadeia da QUI e que ocorreu nas hidroxilas de ambos os carbonos, C3 e C6. Assim como, possibilitaram a observação da presença das duas formas de CMQ, a Na-CMQ e a H-CMQ, indicando que a completa transformação de Na-CMQ para H-CMQ não foi possível. Por meio das análises térmicas observou-se que, embora tenha ocorrido diminuição da estabilidade térmica nas OCMQ quando comparadas à QUI, as amostras sintetizadas com metanol apresentaram estabilidade térmica invertida, provavelmente devido a mudanças na conformação da cadeia provocada pelas rotas químicas utilizadas, as quais influenciam na estabilidade térmica do polímero. Na análise de DRX ocorreu uma amorfização da cadeia com a modificação química, não sendo encontradas grandes diferenças entre as CMQ sintetizadas pelas diferentes rotas. Outro aspecto importante foi que em relação à faixa de solubilidade em meio aquoso, as CMQ ampliaram a faixa de solubilidade para meios alcalinos, enquanto a QUI apenas se apresenta solúvel em meios

predominantemente ácidos. Ressalta-se que nesse quesito a CMQ 40_ME apresentou o melhor resultado, pois se apresentou solúvel em meios neutros e/ou fisiológicos, com uma faixa de insolubilidade menor em comparação com as demais amostras, possibilitando à CMQ aplicações em diversos setores como biomateriais, sustentabilidade, nano-compósitos entre outras. Por essa razão apresentou-se como a mais adequada à aplicação no processo de adsorção de Cd^{2+} e $\text{Cr}_x\text{O}_y^{z-}$.

Em relação ao processo de adsorção dos íons Cd^{2+} e dos oxianions de Cr (VI), diferenças significativas foram observadas entre QUI e CMQ 40_ME. Os resultados mostraram que a CMQ 40_ME apresentou-se mais eficiente na adsorção de íons catiônicos, representado pelo íon cádmio (II), devido à presença do modelo multidentado adquirido na formação predominante da forma OCMQ, o qual possibilita a presença de mais de dois sítios de captação iônica. No entanto, em relação aos oxianions, representados nessa pesquisa pelo cromo (VI), a eficiência se deu de forma inversa, com a QUI apresentando adsorção muito mais eficiente, provavelmente pelo fato de que a adsorção ocorre predominantemente nos grupamentos aminos em ambas as amostras, devido à forma oxianiônica na qual se apresenta o cromo (VI), além da diferença na faixa de solubilidade da OCMQ em meios ácidos ser menor do que a da QUI, promovendo a aglomeração do polímero e também por mudanças conformacionais na cadeia do polímero em razão da substituição nas hidroxilas do carbono 3.

Conclui-se, portanto, que a eficiência de um modo mais amplo para a CMQ é maior em relação à QUI para amostras catiônicas, onde a carga positiva prevalece. Enquanto que para as formas oxianiônicas, a eficiência da QUI é mais evidente do que a CMQ. E que embora haja diferenças no processo de adsorção, a depender do íon metálico a ser avaliado, a OCMQ se mostrou como uma solução promissora no tratamento de água em relação aos íons de metais pesados, mostrando ser interessante a modificação química realizada.

CAPÍTULO 7

7. CONTRIBUIÇÕES PARA A LITERATURA

7.1 Artigos Aceitos para publicação em Periódicos

MANSUR, Alexandra A. P.; RANAMERY, Fábio P.; BORSAGLI, Fernanda G. L. M.; MANSUR, Hernan S. **Bio-functionalized water-soluble ZnS quantum dots using carboxymethylchitosan**. Journal IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2014.

7.2 Artigos Enviados para publicação em Periódicos

BORSAGLI, Fernanda G. L. M.; MANSUR, Alexandra A. P.; MANSUR, Hernan S. **Synthesis and characterization of CMC for potential application as adsorbent in water treatment**. Journal Materials Science Forum, 2014.

7.3 Artigos Publicados em Periódicos

RANAMERY, Fábio P.; MANSUR, Alexandra A. P.; BORSAGLI, Fernanda G. L. M.; MANSUR, Hernan S. **Green and Facile Synthesis of Water-Soluble ZnS Quantum Dots Nanohybrids using Chitosan Derivative Ligands**. Journal Nanoparticle Research, 2014.

7.4 Trabalhos Completos publicados em Anais de Congressos Internacionais

BORSAGLI, Fernanda G. L. M.; MANSUR, Alexandra A. P.; MANSUR, Hernan S. **Estudo das propriedades físico-químicas da CMC para potencial aplicação como adsorvente**. In: XIV SLAP (Latin American Symposium on Polymers, XII CIP (Ibero American Congresso n Polymers), Porto de Galinhas – PE. De 12 a 16 de outubro de 2014.

7.5 Apresentações de Trabalhos em Congressos Internacionais e Nacionais

BORSAGLI, Fernanda G. L. M.; MANSUR, Alexandra A. P.; MANSUR, Hernan S. **Estudo das propriedades físico-químicas da CMC para potencial aplicação como adsorvente.** In: XIV SLAP (Latin American Symposium on Polymers, XII CIP (Ibero American Congresso n Polymers), Porto de Galinhas – PE. De 12 a 16 de outubro de 2014.

BORSAGLI, Fernanda G. L. M.; MANSUR, Herman S. **Síntese e caracterização de CMC para aplicação como adsorvente de metais pesados.** In: 21º CBECiMat (Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais), Cuiabá – MT. De 09 a 13 de novembro de 2014.

7.5 Resumos Publicados em Anais de Congressos Internacionais e Nacionais

BORSAGLI, Fernanda G. L. M.; MANSUR, Herman S. **Síntese e caracterização de CMC para aplicação como adsorvente de metais pesados.** In: 21º CBECiMat (Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais), Cuiabá – MT. De 09 a 13 de novembro de 2014.

MANSUR, Alexandra A. Pisiciteli; BORSAGLI, Fernanda G. L. Medeiros; RANAMERY, Fábio P.; MANSUR, Herman S. **Bio-functionalized Water-Soluble ZnS Quantum Dots using Carboxymethylchitosan.** In: ICSF17 (International Conference on Solid Films and Surfaces), Rio de Janeiro – RJ. De 08 a 11 de setembro de 2014.

CAPÍTULO 8

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões de continuação da pesquisa aqui iniciada sugere-se:

- Sintetizar a CMQ por outras diferentes rotas, variando não somente a composição de hidróxido de sódio, mas também de monocloroacético;
- Produzir blendas poliméricas de quitosana e carboximetilquitosana reticuladas ou não, com diferentes agentes reticulantes verificando as diferenças encontradas na formação da blenda;
- A partir de blendas poliméricas produzidas de quitosana e carboximetilquitosana, sob diferentes aspectos, verificar a eficiência do processo de adsorção de íons de metais pesados;
- Promover a adsorção de outros íons de metais pesados, além dos aqui analisados, em proporções diferentes juntos e separados e analisar as variações encontradas em relação ao pH, tempo de contato, cinética e isothermas de adsorção;
- Verificar a possibilidade de reaproveitamento do adsorvente produzido, assim como a recuperação dos metais adsorvidos no processo;
- Produzir um produto final ao processo de adsorção, como um semicondutor (os *Quantum dots*), não só promovendo a remoção dos íons de metais pesados dos meios aquosos, como proporcionando um destino final aos resíduos adsorvidos no processo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, F. R. **Estudos de obtenção e caracterização de esferas entrecruzadas de carboximetil quitosana**. 158f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo, USP, São Carlos, 2006.

ABREU, Fernanda R. de; CAMPANA-FILHO, Sérgio P. Preparation and characterization of carboxymethylchitosan. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.15, p.79-83, 2005.

ABREU, Fernanda R. de; CAMPANA-FILHO, Sérgio P. Characteristics and properties of carboxymethylchitosan. *Carbohydrate Polymers*, v.75, p.214-221, 2009.

ANA. Agência Nacional de Águas. *Situação dos Corpos Hídricos no Brasil em 2008*. Disponível em: < <http://pnqa.ana.gov.br/default.aspx> >. Acesso em: 19 de abril de 2014 às 22:08.

ANVISA. *Saúde*. Disponível em: < <http://www.brasil.gov.br/saude/2013/11/anvisa-lanca-nota-sobre-presenca-de-cadmio-em-bijuterias-chinesas> >. Acesso em: 01 de maio de 2014 às 16:19.

ARRUDA, Andrea F.; SIGNINI, Roberta. O uso de quitosanas e derivados como adsorventes de cromo. *Revista Processos Químicos*, v.jul/dez, p.29-37, 2010.

ARVANITTOYANNIS, I. S. Totally and partially biodegradable polymer blends based on natural and synthetic macromolecules: preparation, physical properties, and potential as food packaging material. *J.M.S.-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, v.39, n.2, p.205-271, 1999.

AYDIN, Y. A.; AKSOY, N. D. Adsorption of chromium on chitosan: Optimization, kinetics and thermodynamics, *Chemical Engineering Journal*, v.151, p.188-194, 2009.

BAHADIR, T. BAKAN, G.; ALTAS, L.; BUYUKGUNGOR, H. The investigation of lead removal by biosorption: an application at storage battery industry wastewaters. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 41, p. 98–102, 2007.

BAIRD, C.; *Química ambiental*. Tradução: Maria A. L. Recio, Luiz C. M. Carrera. 2ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. p. 313-439.

BAMGBOSE, J. T.; ADEWUYI, S.; BAMGBOSE, O.; ADETOYE, A. A. Adsorption Kinetics of cadmium and lead by chitosan. *African Journal of Biotechnology*, v.9, p.2560-2565, 2008.

BANDEIRA, Luiz Fernando Martins. **Remoção de metal pesado de efluentes aquosos através da combinação dos processos de osmose inversa e adsorção**. 155f. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia da Universidade federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Rio de Janeiro, 2007.

BARAL, A.; ENGELKEN, R. D. Chromium-based regulations and greening in metal finishing industries in the USA, *Environmental Science and Policy*, **5**, p.121-133, 2002.

BAUMANN, H. F. V. Concepts for improved regioselective placement of *O*-sulfo, *N*-sulfo, *N*-acetyl and *N*-carboxymethyl groups in chitosan derivatives. *Carbohydrate research*, v.331, p.43-57, 2001.

BEAUMONT, J. J.; SEDMAN, R. M.; REYNOLDS, S. D.; SHERMAN, C. D.; LI L. H.; HOWD, R. A.; SANDY, M. S.; ZEISE, L.; ALEXEEFF, G. V. Cancer mortality in a Chinese population exposed to hexavalent chromium in drinking water, *Epidemiology*, **19**, p.12-23, 2008.

BELHATECHE, D. H. Choose appropriate waste water treatment technologies. *Chemical Engineering Progress*, p.32-55, 1995.

BENAVENTE, Martha. **Adsorption of metallic ions onto chitosan: equilibrium and kinetic studies**. 2008. 62f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento em Engenharia Química do Royal Institute of Technology), KTH, Estocolmo, 2008.

BEZERRA, Adriana Maia. **Síntese e avaliações físico-química e biológicas de derivados de quitosana de alta e baixa massa molar**. 72f. Dissertação (Mestrado em Farmácia) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, USP, São Paulo, 2011.

BGS. World Mineral Production. Disponível em: < file:///C:/Users/Fernanda/Downloads/WMP_2006_2010.pdf >. Acesso em: 20 de abril de 2014 às 09:01.

BLANCHARD, G.; MAUNAYE, M.; MARTIN, G. Removal of heavy metals from wates by means of natural zeolites, *Water Research*, v.**18**, p.1501-1507, 1984.

BODDU, V.; AHABBURI, K.; TALBOTT, J.; SMITH, E. Removal of hexavalent chromium from wastewater using a new composite chitosan biosorbent, *Environmental Science and Technology*, v.**37**, p.4449-4456, 2003.

BORSAGLI, A. **Expedição seca pelo São Francisco**. Relatório Técnico do Projeto Manuelzão Universidade Federal de Minas Gerais, 2013.

BRITTO, Douglas; CAMPANA-FILHO, Sérgio Paulo. A kinetic study on the thermal degradation of *N,N,N*-trimethylchitosan. *Polymer Degradation and Stability*, v.84, p.353-361, 2004.

BRUGNEROTTO, J., LIZARDI, J., GOYCOOLEA, F.M., MONAL, W.A., DESBRIÈRES, J., RINAUDO, M. An Infrared Investigation in Relation with Chitin and Chitosan Characterization. *Polymer*, v.42, p.3569-3580, 2001.

BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. E.; TELLER, E. K. A theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *Journal of American Chemistry Society*, v.62, p.1723–1732, 1940.

CANEVAROLO-JUNIOR, Sebastião V. **Ciências dos polímeros – um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Carlos: Artiliber Editora LTDA, 2010. 3° ed. p. 280.

CETEM. *Biotecnologia: Biometalurgia e biorremediação*. Rio de Janeiro, 2014.

CETESB. *Ficha Toxicológica do cádmio*. Disponível em: < <http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/cadmio.pdf> >. Acesso em: 01 de maio de 2014 às 15:56.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biopolymers, Biodegradable polymer or bioplastic. *Prog. Polym. Sci.*, v. 23, p. 1273, 1998.

CHAVES, José Albreto Pestana. **Adsorção de corantes têxteis sobre quitosana : condições, modelagem e otimização**. 2009. 120f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química da Universidade Federal da Paraíba, UFPB, João Pessoa, 2009.

CHEN, L.; DU, Y.; ZHENG, X. Carboxymethyl chitosans (CM-chitosan) of various degrees deacetylation. *Carbohydrate Research*, v.338, p.333-340, 2003.

CHEN, L.; PARK, H. J. Chemical characteristics of O-carboxymethyl chitosans related to the preparations conditions. *Carbohydrate Polymers*, v.53, p.355-359, 2003.

COIMBRA, Patrícia Manuela Almeida. **Preparação e caracterização de sistemas de liberação controlada de fármacos com base em polímeros de origem natural**. 2010. 268f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia) – Faculdade de Ciência e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra, 2010.

COLO, G. D.; BAGGIANINI, A.; ZAMBITO, Y.; MOLLICA, G.; GEPPI, M.; SERAFINI, M. F. A new hydrogel for the extended and complete prednisolone release in the GI tract. *International Journal of Pharmaceutics*, 310, 154–161, 2006.

COPASA. Tratamento da água. Disponível em: <
<http://www.copasa.com.br/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=98> >. Acesso em: 25 de abril de 2014 às 13:20.

COSTA-JUNIOR, Ezequiel de Souza. **Desenvolvimento de matriz de Quitosana/PVA, quimicamente reticulado para aplicação potencial em engenharia de tecido epitelial**. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Belo Horizonte, 2008.

COSTA-JUNIOR, E. D. S; MANSUR, H. S.. Properties and biocompatibility of chitosan films modified by blending with PVA and chemically crosslinked. *Journal of Materials Science: Materials and Medicine*, v.20, p.553-561, 2009.

CULLITY, B.D. **Elements of X-ray diffraction**. 2.ed. Reading, Massachussets: Addison-Wesley, 1978. Cap.10, p.324-349.

CRUZ, José Flávio Martins. **Caracterização de gasolinas por espectroscopia FT-Raman**. 150f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, PUC-Rio, Rio de Janeiro, 2003.

CUMPSTEY, Ian. Chemical modification of polysaccharides. *Hindawi Publishing Corporation*, v.2013, p.1-27, 2013. doi: <http://dx.doi.org/10.1155/2013/417672>

DASH, M.; CHIELLINI, F.; OTTENBRITE, R. M.; CHIELLINI, E. Chitosan—A versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications. *Progress In Polymer Science*, v.36, p.981-1014, 2011.

DEBBAUDT, A; FERREIRA, M.; GSCHAIKNER, M. Theoretical and experimental study of M²⁺ adsorption on biopolymers. III. Comparative kinetic pattern of Pb, Hg and Cd, *Carbohydrate Polymers*, v.56, p.321-332, 2004.

DE DANTAS, T. N.; DANTAS NETO, A. A.; DE MOURA, M. C. P.; BARROS NETO, E. L.; DE PAIVA, Telemaco E. Chromium adsorption by chitosan impregnated with microemulsion, *Langmuir*, v.17, p.4256-4260, 2001.

DÍAZ, C.; VALENZUELA, M. L.; LAVAYEN, V.; MENDOZA, K.; PEÑA, D. O.; O'DWYER, C. Nanostructured copper oxides and phosphates from a new solid-state route. *Inorganica Chimica Acta*, v.377, p.5-13, 2011.

DOMARD, A. pH and C.D. Measurements on a fully Deacetylated Chitosan: Application to Cu^{II}-Polymer Interactions". *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 9, p.98-104, 1986.

DUBEY, S. P.; GOPAL, K. Adsorption of chromium (VI) on low cost adsorbents derived from agricultural waste material: a comparative study, *Journal of Hazardous Materials*, 145, p.465-470, 2007.

DUTTA, Pradip Kumar; DUTTA, Joydeep; TRIPATHI, V. S. Chitin and chitosan: chemistry, properties and applications. *Journal of Scientific & Industrial Research*, v.63, p.20-31, 2004.

ECODEBATE. Tecnologia retira dejetos contaminados com metais pesados do canal do fundão. Disponível em: < <http://www.ecodebate.com.br/2010/04/16/rj-tecnologia-retira-dejetos-contaminados-com-metais-pesados-do-canal-do-fundao/> >. Acesso em: 19 de abril às 21:00.

EVANS, J. R.; DAVIDS, W. G.; MACRAE, J. D.; AMIRBAHMAN, A. Kinetics of cadmium uptake by chitosan-based crab shells. *Water Research*, v.36, p.3219-3226, 2002.

EVANS, Charles A. Jr.; BRUNDLE, C. Richard; WILSON, Shaun. **Encyclopedia of materials characterization**. Nova York: Butterworth-Heinemann, 1992.

EVERETT, D. H. **Basic principles of colloid science**. Londres: Royal Society of Chemistry, 1989.

FAIR, Henry. Industrial Scars. Disponível em: < <http://www.jhenryfair.com/aerial/> >. Acesso em: 19 de abril às 21:19.

FAO. Food and Agriculture Organization of United States. *Global production*. Disponível em: < <http://www.fao.org/docrep/015/ba0002e/ba0002e01.pdf> >. Acesso em 09 de abril de 2014 às 16:00.

FARAG, Reem K.; MOHAMED, Riham R. Synthesis and Characterization of Carboxymethyl Chitosan Nanogels for Swelling Studies and Antimicrobial Activity. *Molecules*, v.18, p.190-203, 2013.

FRANCA, Eduardo de Faria. **Caracterização biomolecular de biopolímeros em solução utilizando simulação computacional**. 181f. Tese (Doutorado em Físico – Química) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal de São Carlos, UFSCAR, São Carlos, 2009.

FÁVERE, Valfredo T.; RIELLA, Humberto G.; SIRLEI, Rosa. Cloreto de N-(2-hidroxil) propil-3-trimetil amônio quitosana como adsorvente de corantes reativos em solução aquosa. *Química Nova*, v.33, p.1476-1481, 2010.

FÁVERE, Valfredo Tadeu de; LAUS, Rogério. Competitive adsorption of Cu (II) and Cd (II) ions by chitosan crosslinked with epichlorohydrin-triphosphate. *Biosource Technology*, v.102, p.8769-8776, 2011.

FERREIRA, A. M. **Materiais híbridos nanoestruturados sintetizados a partir da funcionalização de esmectitas para imobilização de espécies inorgânicas e orgânicas**. 2007. 165f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

GAYDARDZHIEV, S.; JANECZCO, M. Comparative studies of dispersant optimization techniques for evaluating stability of alumina slurries. *Particle and Particle System Characterization*, v.3, n.2, p.205-209, 2006.

GHAEE, A.; NIASSAR, M. Shariaty; BARZIN, J.; ZARGHAN, A. Adsorption of copper and nickel ions on macroporous chitosan membrane: Equilibrium study. *Applied Surface Science*, v.258, p.7732-7743, 2012.

GONÇALVES, Arlan de Assis; ARAÚJO, Clênia Roberto de Melo; SOARES, Nivaldo Alves; GOULART, Marília Oliveira Fonseca; ABREU, Fabiane Caxico. Diferentes estratégias para reticulação de quitosana. *Química Nova*, v.34, p.1215-1223, 2011.

GOVINDARAJAN, C.; RAMASUBRAMANIAM, S.; GOMATHI, T; SUDHA, P. N. Studies on adsorption behavior of Cadmium onto nanochitosan carboxymethyl cellulose blend. *Archives of Applied Science Research*, v.5, p.572-580, 2011.

GUAN, Yujiang; JIANG, Ru; ZHU, Huayue; YAO, Jun; FU, Yongqian. Chitosan hydrogel films as template for mild biosynthesis of CdS quantum dots with highly eficiente photocatalytics activity. *Applied Surface Science*, v.258, p.3513-3518, 2012.

GUIBAL, E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. *Separation Purification Technology*, v.38, p.43-74, 2004.

GUINESI, L. S.; CAVALHEIRO, E. T. G. The use of DSC curves to determine the acetylation degree of chitin/chitosan samples. *Thermochimica acta*, v.444, p.128-133, 2006.

GUPTA, K.C., JABRAIL, F.H. Glutaraldehyde Cross-Linked Chitosan Microspheres for Controlled Release of Centchroman, *Carbohydrate Research*, v.342, p.2244-2252, 2007.

HASAN, S.; GHOSH, T. K.; VISWANATH, D. S; BODDU, V. M. Dispersion of chitosan on perlite for enhancement of copper (II) adsorption capacity. *Journal of Hazard Materials*, v.152, p.826-837, 2008.

HENA, Sufia. Removal of chromium hexavalent ion from aqueous solutions using biopolymer chitosan coated with poly 3-methyl thiophene polymer. *J. Hazourd Mater.*, v.181, p.474-479, 2010.

HEURTAULT, B.; SAUNIER, P.; PECH, B.; PROUST, J. E.; BENOIT, J. P. Physico-chemical stability of colloidal lipids particles. *Biomaterials*, v.24, p.4283-4300, 2003.

HJERDE, R. J. N.; VÂRUM, K. M.; GRASDALEM, H.; TOKURA, S.; SMIDSROD, O. **Chitosan-based delivery system: Physicochemical properties and pharmaceutical applications**. Polymer Biomaterials. New York: Marcel Dekker, 2002.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chemical Engineering Journal*, v.70, p.115-124, 1998.

HOLME, H. K.; FOROS, H.; PETTERSEN, H.; DORNISH, M.; SMIDSOD, O. Thermaldepolymerization of chitosan chloride. *Carbohydrate Polymers*, v.46, p.287–294, 2001.

IGAM. *Qualidade de água apresenta melhoria nos últimos 3 anos*. Disponível em: <<http://www.igam.mg.gov.br/banco-de-noticias/1-ultimas-noticias/1478-qualidade-da-agua-apresenta-melhoria-nos-ultimos-tres-anos>>. Acesso em 04 de abril às 15:47.

ISOGAI, A.; ISHIZU, A.; NAKANO, J. Preparation of tri-O-benzylcellulose by the use of nonaqueous cellulose solvents. *Journal of Applied Polymer Science*, v.29, n.6, p. 2097–2109, 1984.

ISOGAI, A.; ISHIZU, A.; NAKANO, J. Preparation of tri-O-alkylcelluloses by the use of a nonaqueous cellulose solvent and their physical characteristics. *Journal of Applied Polymer Science*, v.31, n.2, p.341–352, 1986.

JAIWAL, Amit; GHOSH, Siddhartha Sankar; CHATTOPADHYAY, Arun. Quantum Dot Impregnated-Chitosan Film for Heavy Metal Ion Sensing and Removal. *Langmuir*, v.28, p.15687-15696, 2012.

JIANG M, Wang K, KENNEDY JF, NIE J, YU Q, MA G. Preparation and characterization of water-soluble chitosan derivative by Michael addition reaction. *Int J Biol Macromol*, v.47, p.696–699, 2010.

JUNIOR, E. D. S. C.; MANSUR, H. S. Preparação e caracterização de blendas de quitosana/poli (álcool vinílico) reticuladas quimicamente com glutaraldeído para aplicação em engenharia de tecido. *Química Nova*, v. 31, n. 6, p. 1460–1466, 2008.

KATUGAMPOLA, Pushipika; WINSTEAD, Chereese; ADELEKE, Ayobami. Thermal stability of carboxymethyl chitosan varying the degree of substitution. *International Journal of Pharmaceutical Science Invention*, v.3, p.42-48, 2014.

KHAN, T. A.; PEH, K. K.; CHING, H. S. Reporting degree of desacetylation values of chitosan: the influence of analytical methods. *Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, v.5, p.205-212, 2002.

KORNER, I.; REDEMANN, K.; STEGMANN, R. Behaviour of biodegradable plastics in composting facilities. *Waste Management*, v. 25, p. 409, 2005.

KOTAS, J.; STASICKA, Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation, *Environmental Pollution*, v.107, p.263-283, 2000.

LALVANI, S. B.; WILTOWSKI, T.; HUBER, A.; WESTON, A.; MANDICH, N.. Removal of hexavalent chromium and metal cation by a selective and novel carbon adsorbent, *Carbon* 36, p.1219-1226, 1998.

LAMAS, Juliana Colombo. **Carboximetilquitosanas: Preparação, caracterização e aplicação como agentes de estabilização de suspensões aquosas de alumina.** 103f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo, USP, São Carlos, 2008.

LEITE, Flávia; MODESTO, Cileia Maria Damasceno; NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira; DIAS, Francisco Santos. Adsorção de Cd (II) de soluções aquosas com

microesferas de *N*-carboximetil quitosana. *Revista Ibero-americana de Polímeros*, v.6, p.213-236, 2005.

LEVINSON, R. **More Modern Chemical Techniques, Royal Society of Chemistry (RSC)**, 2002.

LI, Xiaoli; LI, Yanfeng; ZHANG, Sidi; YE, Zhengfang. Preparation and characterization of new foam adsorbents of poly(vinyl alcohol)/chitosan composites and their removal for dye and heavy metal from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, v.183, p.88-97, 2012.

LIMA, Ilauro S.; RIBEIRO, Emerson S.; AIROLDI, Cláudio. O emprego de quitosana quimicamente modificada com anidrido succínico na adsorção de azul de metileno. *Química Nova*, v.29, p.501-506, 2006.

LIU, X.; HU, Q.; FANG, Z.; ZHANG, X.; ZHANG, B. Magnetic chitosan nanocomposites: a useful recyclable tool for heavy metal ion removal. *Langmuir*, v. 25, p. 3-8, 2008.

LIU X. F.; GUAN Y. L.; YANG D. Z.; LI Z.; YAO K. D. Antibacterial action of chitosan and carboxymethylated chitosan. *Journal Applied Polymer Science*, v.79, p.1324-1335, 2001.

LOGRADO, Daniel Lima. **Microscopia de Força Atômica associada à espectroscopia de massa na caracterização de sistemas proteicos**. 100f. 2009. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química da Universidade de Brasília, UNB, Brasília, 2009.

LORDEIRO, P.; CORDERO, B.; BARRIADA, J. L. Biosorption of Cadmium by Biomass of Brown Marine Macroalgae. *Bioresource Technology*, v. 96, p. 1796-1803, 2006.

MACHADO, Alex Barreto. **Caracterização de sistemas envolvidos nos processos de purificação de biodiesel**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, 2010.

MAINIER, Fernando B.; SANTOS, Flávio Bilha dos. Os revestimentos de cádmio e as contaminações ambientais. In: III Simpósio de Excelência em Gestão e tecnologia, 201, 2006, Resende, **Anais do SEGeT 2006**. Resende, RJ. 2006.

MANSUR, H. S.; ÓREFICE, R. L.; MANSUR, A. P. Characterization of poly(vinyl alcohol)/poly(ethylene glycol) hydrogels and PVA-derived hybrids by smallangle X-ray scattering and FTIR spectroscopy. *Polymer*, v.45, p.7193-7202, 2004.

MANSUR, H. S.; MANSUR, A. P.; CURTI, Elisabete; ALMEIDA, Mauro V. de. Bioconjugation of quantum-dots with chitosan and *N,N,N*-trimethyl chitosan. *Carbohydrate Polymers*, v.90, p.189-196, 2012.

MANSUR, Alexandra Ancelmo Piscitelli. **Mecanismos Físico-Químicos de aderência na interface argamassa modificada com Polímeros/Cerâmica de Revestimento**. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Belo Horizonte, 2007.

MANSUR, H. S.; MANSUR, A. P.; CURTI, Elisabete; ALMEIDA, Mauro V. de. Functionalized-chitosan/quantum dot nano-hybrids for nanomedicine applications: towards biolabeling and biosorbing phosphate metabolites. *Journal of Materials Chemistry*, v.1, p.1696-1711, 2013.

MARTINS, Talita. **Síntese e caracterização de hidrogéis de quitosana quimicamente reticulados para aplicação potencial no tratamento de tópicos de lesões cutâneas.**

81f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Departamento de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, CEFET-MG, Belo Horizonte, 2013.

MAZEAU, K.; WINTER, W. T.; CHANZY, H. Molecular and crystal structure of a high-temperature polymorph of chitosan from electron diffraction data. *Macromolecules*, v.27, p.7606-7612, 1994.

MELLO, Karine Gargioni Pereira Correa de Mello. **Imobilização de pepsina em membranas liofilizadas de quitosana e carboximetilquitosana.** 99f. Tese (Doutorado em Farmácia) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, USP, São Paulo, 2009.

MINISTÉRIO DAS CIDADES. Diagnóstico dos serviços de água e esgoto. Sistema Nacional de Informações sobre o Saneamento, 2011.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Proposta de plano nacional de gestão para o uso sustentável de camarões marinhos do Brasil. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis, 2011.

MIRANDA, M. E. S.; MARCOLLA, C.; RODRIGUES, C. A.; WILHELM, H. M.; SIERAKOWSKI, M. R.; BRESOLIN, T. M.; ALVES DE FREITAS, R. The role of carboxymethylation of chitosan in the thermal stability and dynamic mechanical properties of its films. *Polymers International*, v.55, p.55, 961, 2006.

MIRHOSSEINI, H.; TAN, C.P.; HAMID, N.S.A.; YUSOF, S. Effect of Arabic gum, xanthan gum and orange oil contents on zeta-potential, conductivity, stability, size index and pH of orange beverage emulsion. *Colloids and Surfaces A: physicalchemical and Engineering Aspects*, v.315, n.1-3, p.47- 56, 2008.

MONIER, M. Adsorption of Hg^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} ions from aqueous solution using formaldehyde cross-linked modified chitosan-thioglyceraldehyde Schiff's base. *International Journal of Biological Macromolecules*, v.50, p.773-781, 2012

MORAIS, Waldeneci de Alencar. **Estudos de sorção de um corante aniônico modelo em partículas de quitosana reticulada**. 109f. 2009. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, Natal, 2007.

MOUYRA, V. K.; INAMDAR, Nazma N.; TIWARI, Ashutosh. Carboxymethyl chitosan and its applications. *Advance Materials Letters*, v.1, p.11-33, 2010.

MUZZARELLI, R. A. A.; MATIOLLI-BELMONTE, M.; MILANI, M.; MUZZARELLI, C.; GABBANELLI, F.; BIAGINI, G. *In vivo* and *in vitro* biodegradation of oxychitin-chitosan and oxypullulan-chitosan complexes. *Carbohydrate Polymers*, v.48, p.15-21, 2002.

NAVARRO, Ricardo; GUZMÁN, Javier; SAUCEDO, Imelda; REVILLA, Javier; GUIBAL, Eric. Recovery of Metal Ions by Chitosan: Sorption Mechanisms and Influence of Metal Speciation. *Macromol. Biosci*, v.3, p.552-561, 2003.

NGAH, W. S. Wan; TEONG, L. C.; HANAFIAH, M. A. K. M. Adsorption of dyes and heavy metals ions by chitosan composites: a review. *Carbohydrate Polymers*, v.83, p.1446-1456, 2011.

OGAWA, K. Effect of heating an aqueous suspension of chitosan on the crystallinity and polymorphs. *Agric. Biol. Chem.*, v55, n.9, p.2375-2379, 1991.

OGAWA, K.; YUI, T.; MIYA, M. Dependence on the preparation procedure of the polymorphism and crystallinity of chitosan membranes. *Biosci. Biotech. Biochem.*, v.56, n.6, p858-862, 1992.

OGAWA, K.; OKA, M.; YUI, T. X-Ray study of chitosan transition-metal complexes. *Chem. Mat.*, v.5, p726-728, 1993.

OKUYAMA, K.; NOGUCHI, K.; HANAFUSA, Y.; OGAWA, K. Structural study of anhydrous tendon chitosan obtained via chitosan/acetic acid complex. *International Journal of Biological Macromolecules*, v.26, p.285-293, 1999.

ORÉFICE, Rodrigo Lambert; PEREIRA, Marivalda de Magalhães; MANSUR, Herman Sander. **Biomateriais: fundamentos e aplicações**. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2012.

ORTEGA, F. S.; SEPULVEDA, P.; PANDOLFELLI, V. C. Colloid Stabilization of alpha-alumina in aqueous media using polyelectrolyte. *Advanced Powder Technology*, v.299, n.3, p.104-114, 1999.

ORTIZ, N. **Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} , em solução**. 2000. 176f. Tese (Doutorado) – Ciências na Área de Tecnologia Nuclear, Universidade de São Paulo.

PAULINO, Alexandre T.; BELFIORE, Laurence A.; KUBOTA, Lauro T.; MUNIZ, Edvani C.; ALMEIDA, Vitor C.; TAMBOURGI, Elias B. Effect of magnetite on the adsorption behavior of Pb(II), Cd(II), and Cu(II) in chitosan-based hydrogels. *Desalination*, v.275, p.187-196, 2011.

PARK, S.; JUNG, W. Y. Removal of chromium by activated carbon fibers plated with copper metal. *Carbon Science*, v. 2, p. 15-21, 2001.

PENICHE-COVAS, C.; ARGUELLES-MONAL, W.; ROMAN, J. S. A kinetic study of the thermal degradation of chitosan and a mercaptan derivative of chitosan. *Polymer Degradation and Stability*, v.39, p.21–28, 1993.

PEREIRA-FILHO, Daniel Palheta. **Espectroscopia Raman aplicada ao beta-caroteno**. 65f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Ciências Exatas e Naturais, UFPA, Belém, 2010.

PEREIRA, Ana Paula Viana. **Análise e caracterização de tecidos porcino e bovino fixados com glutaraldeído para aplicações em biopróteses cardíacas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, 2009.

PIRON, E.; DOMARD, A. Formation of a Ternary Complex between Chitosan and Ion Pairs of Strontium Carbonate. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 23, p.113–120, 1998.

PIRES, G. **Biomateriais derivados de quitosana e hidroxiapatita com potencial para preenchimento ósseo**. 2010. 115f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química da Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, 2010.

POON, Yin Fun; ZHU, Ya Bin; SHEN, Jin Ye; CHAN-PARK, Mary B.; NG, Siu Chon. Cytocompatible hidrogels based on photocrosslinkable methacrylated *O*-carbixymethylchitosan with tunable charge: Synthesis and Characterization. *Advance Functional Materials*, v.17, p.2139-2150, 2007.

PRAKASH, Nagan; LATHA, SRINIVASAN; PERSU, N.; SUDHA, N.; RENGANATHAN, Gopalan. Influence of clay on the adsorption of heavy metals like copper and cadmium on chitosan. *Environmental Science Pollut Research*, v.20, p.925-938, 2013.

PRATT, Dawn Y.; WILSON, Lee D.; KOZINSKI, Janusz A. Preparation and sorption studies of glutaraldehyde cross-linked chitosan. *Journal of colloid and interface Science*, v.395, p.205-211, 2013.

QIAN, S.; HUANG, G.; JIANG, J.; HE, F.; WANG, Y. Studies of Adsorption Behaviour of Crosslinked Chitosan for Cr(VI), Se(VI). *Journal of Applied Polymers Science*, v.77, p.3216–3219, 2000.

RAJI, C.; ANIRUDHAN, T. S. Batch Cr(VI) removal by polyacrylamide-grafted sawdust: kinetics and thermodynamics, *Water Research*, v.32, p.3772-3780, 1998.

RAMANERY, F. P.; MANSUR, A. A. P.; MANSUR, H. S. One-step colloidal synthesis of biocompatible water-soluble ZnS quantum dot/chitosan nanoconjugates. *Nanoscale Research Letter*, v.8, p.512, 2013.

RAMANERY, F. P.; MANSUR, A.A.P.; BORSAGLI, F. G. L. M.; MANSUR, H.S. Green and Facile Synthesis of Water-Soluble ZnS Quantum Dots Nanohybrids using Chitosan Derivative Ligands. *Journal Nanoparticle Research*, 2014, 16, 2504–2519.

RAMASUBRAMANIAM, S.; GOVINDARAJAN, C. GOMATHI, T.; SUDHA, P. N. Removal of Chromium (VI) from aqueous solution using chitosan - Starch blend. *Der Pharmacia Letter*, v.4, p.240-248, 2012.

REZENDE, H. C. **Pré-concentração por extração em ponto nuvem para determinação do cádmio em amostras de bebidas por espectrometria de absorção atômica com forno tubular na chama e aerossol térmico.** 2010. 65f. Mestrado (Dissertação) – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

RHAZI, M.; DESBRIÈRES, J.; TOLAIMATE, A.; RINAULDO, M.; VOTTERO, P.; ALAGUI, A. Contribution to the Study of the Complexation of Copper by Chitosan and Oligomers. *Polymer*, v.43, p.1267–1276, 2002.

RICHARDSON, J. F.; HARKER, J. H. **Coulson and Richardson's Chemical Engineering, v.2, Particle Technology and Separation Processes**. Woburn: Butterworth-Heinemann, 2002, 5^{ed}.

RIVA, R.; RAGELLE, H.; DES RIEUX, A.; DUHEM, N.; JÉROME, C.; PREÁT. Chitosan and chitosan derivatives in drug delivery and tissue engineering. *Adv Polym Sci*, v.244, p.19–44, 2011. doi: 10.1007/12_2011_137

RODRIGUES, C. A.; FREITAS, R. A.; BRESSAN, C.; SILVA, R. M. L.; DEBRASSI, A.; ROSA, T. R. O. Synthesis of N-benzyl-O-carboxymethylchitosan and Application in the Solubilization Enhancement of a Poorly Water-Soluble Drug (Triamcinolone). *Journal of Applied Polymer Science*, v.124, 4206-4212, 2012. doi: 10.1002/app.35395

ROJAS, G.; SILVA, J.; FLORES, J. A.; RODRIGUEZ, A.; LY, M.; MALDONADO, H. Adsorption of chromium onto cross-linked chitosan, *Separation and Purification Technology*, v.44, p.31-36, 2005.

RUSSO, P.; CATASSI, A.; CESARIO, A.; IMPERATORI, A.; ROTOLO, N.; FINI, M.; GRANONE, P.; DOMINIONI, L. Molecular mechanisms of hexavalent chromium-induced apoptosis in human bronchoalveolar cells, *American Journal of Respiratory Cell and Molecular Biology*, **33**, p.589-600, 2005.

SANTOS, Joyce C. C.; MANSUR, Alexandra A. P.; MANSUR, Herman S. One-Step biofunctionalization of Quantum Dots with chitosan and N-palmitoyl chitosan for potencial biomedical applications. *Molecules*, v.18, p.6550-6572, 2013.

SANTOS, D. E. S.; NETO, C. G. T.; PEREIRA, M. R. Chitosan macroporous asymmetric membranes—Preparation, characterization and transport of drugs. *Journal of Membrane Science*, v.325, p.362-370, 2008.

SALEHI, E.; MADAENI, S. S.; HEIDARY, F. Dynamic adsorption of Ni(II) and Cd(II) ions from water using 8-hydroxyquinoline ligand immobilized PVDF membrane: Isotherms, thermodynamics and kinetics. *Separation and Purification Technology*, v.94, p.1-8, 2012.

SARIN, V.; PANT, K. K. Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus bark, *Bioresource Technology*, **97**, p.15-20, 2006.

SELVARAJ, K.; MANONMANI, S.; PATTABHI, S. Removal of hexavalent chromium using distillery sludge, *Bioresource Technology*, **89**, p.207-211, 2003.

SCHMUHL, R.; KRIEG, H. M.; KEIZER, K. Adsorption of Cu (II) and Cr(VI) ions by chitosan: Kinetics and equilibrium studies, *Water*, v.**27**, p.1-7, 2001.

SCHLICK, S. Binding Sites of Cu²⁺ in Chitin and Chitosan. An Electron Spin Resonant Study. *Macromolecules*, v.19, p.192–195, 1985.

SHAHI, K. V.; TRIPATHI, B. P.; KUMAR, M. Crosslinked chitosan/polyvinyl alcohol blend beads for removal and recovery of Cd(II) from wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, v.172, p.1041-1048, 2009.

SHARMA, Y. C.; WENG, C. H. Removal of chromium(VI) form water and wastewater by using riverbed sand: kinetic and equilibrium studies, *Journal of Hazardous Materials*, v.**142**, p.449-454, 2007.

SHAH, A. A.; HASAN, F; HAMEED, A; AHMED, S. Biological degradation of plastics: A Comprehensive review. *Biotechnol*, v. 26: 246 - 265, 2008.

SHAW, D. J. **Introdução à química dos coloides e de superfícies**. Tradução de J. H. Maar. São Paulo: Edgar Blucher, 1975.

SILVA, Gabriela Cordeiro. **Mecanismo de acumulação de ferro e arsênio em biomassa vegetal fibrosa**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e Minas) – Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Belo Horizonte, 2008.

SILVA, Daniela Souza e. **Estudos físico-químicos de O-carboximetilação da quitosana**. 102f. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo, USP, São Carlos, 2011.

SINGREH. Sistema Nacional de Gerenciamento dos recursos hídricos. Disponível em: < <http://www.brasil.gov.br/meio-ambiente/2014/03/rede-nacional-ira-monitorar-qualidade-das-aguas> >. Acesso em: 19 de abril de 2014 às 21:57.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE C. B. Química Orgânica 2. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

SONG, S.; ZHANG, Y. Stability of colloidal alumina dispersion in aqueous alkyl sulfate solutions. *Surface review and letters*, v.14, n.3, p.395-401, 2007.

SORLIER, P.; DENUZIÈRE, A.; VITON, C.; DOMARD, A. Relation between the Degree of Acetylation and the Electrostatic Properties of Chitin and Chitosan. *Biomacromolecules*, v.2, p.765–772, 2002.

SRINIVASAN, A.; VIRARAGAVAN, T. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: a review. *Journal Environmental Manage*, v.91, p.1915-1929, 2010.

SUN, Shengling; WANG, Li; WANG, Ainq. Adsorption properties of cross-linked carboxymethyl-chitosan resin with Pb (II) as template ions. *Journal of Hazourds Materials*, v.131, p.103-111, 2006.

TAN, S.C.; KHOR, E.; TAN, T. K.; WONG, S. M. The degree of deacetylation of quitosana: advocating the first derivative UV-spectrophotometry method of determination. *Talanta*, v. 45, p. 713-719, 1998.

TAVARES, D. S. S. **Remoção de arsénio de águas usando um bioresíduo como adsorvente**. 2010. 115f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade de Aveiro.

TEIXEIRA, A. M. S. **Remoção de metais pesados de efluentes industriais mediante técnicas de adsorção, utilizando como adsorventes argilas nacionais**. 2000. 170f. Dissertação (Mestrado)- Programa de Pós Graduação em Engenharia do Ambiente, Universidade do Porto.

THANOU, M.; VERHOEF, J. C.; JUNGINGER, H. E. Oral drug absorption enhancement by chitosan and its derivates. *Adv. Drug Delivery Rev*, v.52, p.117-126, 2001.

TIRKISTANI, F. A. A. Thermal analyses of chitosan modified by cyclic oxygenated compounds. *Polymer Degradation and Stability*, v.61, p.161–164, 1998.

TOLAIMATE, A.; DESBRIÈRES, J.; RHAZI, M.; ALAGUI, A.; VINCENDON, M.; VOTERO, P. On the influence of deacetylation process on the physicochemical characteristics of chitosan from squid chitin. *Polymer*, v.41, p.2463–2469, 2000.

TORRES, M. A.; VIEIRA, Rodrigo S.; BEPPU, Marisa M.; SANTANA, Cesar C. Produção e caracterização de microesferas de quitosana modificadas quimicamente. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.15, n.4, p.306-312, 2005.

TORRES, Marco Antonio. **Produção e caracterização de microesferas de quitosana natural e modificada quimicamente e o seu uso na adsorção das proteínas BSA e Lisozima**. 146f. 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, 2006.

UJANG Z, DIAH M, RASHID AHA, HALIM AS. **Biotechnology of biopolymers, The development, characterization and application of water soluble chitosan**. Croácia: Elnashar M, 2011.

USGS. Cadmiun. Disponível em: <
<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cadmium/mcs-2014-cadmi.pdf> >
Acesso em: 20 de abril às 9:03.

VENDRUSCOLO, C. W.; ANDREAZZA, I. F.; GANTER, J. L. M. S.; FERRERO, C.; BRESOLIN, T. M. B. Xanthan and galactomannan (from *M. scabrella*) matrix tablets for oral controlled delivery of theophylline. *Int. J. Pharm.* v. 1, p.296, 2005.

VASCONCELOS, C. L.; DANTAS, T. N. C.; PEREIRA, M. R.; FONSECA, J. L. C. Rheology of concentrated polyelectrolyte – alumina systems. *Colloid. Polymer*, v.282, p.596-601, 2004.

VARMA, A. J.; DESHPANDE, S. V.; KENNEDY, J. F. Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review. *Carbohydrate Polymers*, v.55, p.77-93, 2004.

VERBEL, Jesus Olivero; DUARTE, Edison R.; JARAMILLO, Beatriz E. C. Remoción de cromo de aguas residuales de curtiembres usando quitosan obtenido de desechos de camaron. *Scientia et Technica*, v.XV, p.290-295, 2009.

WAN; NGAH, W.S.; MUSA, A. Adsorption of humic acid onto chitin and chitosan, *Journal of Applied Polymers Science*, v.69, p.2305, 1998.

WANG, Peng; YAN, Tingguo; WANG, Lijuan. Removal of congo red from aqueous solution using magnetic chitosan composite microparticles. *Bioresources*, v.8, p.6026-6043, 2013.

WANG, A.; SUN, S. Adsorption Kinetics of Cu (II) ions using *N,O*-carboxymethyl-chitosan. *Journal of Hazardous Materials*, v.131, p.103-111, 2005.

WANG, A.; SUN, S. Adsorption properties of crosslinked carboxymethyl chitosan resin with Pb (II) as template ions. *Journal of hazardous materials*, v.136, p.930-937, 2006.

WANG, Lei; PENG, Quanming; LI, Schuzhen; DU, Liucheng; CAI, Haijun. Simultaneous removal of sulphide and nickel by the compound of chitosan schiff base from crude oil under microwave irradiation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v.19, p.655-658, 2013.

WANG LC, CHEN XG, LIU CS, LI PW, ZHOU, Y. M. Dissociation behaviors of carboxyl and amine groups on carboxymethyl-chitosan in aqueous system. *J Polym Sci B Polym Phys*, 2008, 46:1419–1429. doi: 10.1002/polb.21475

WENLING, C.; DUOHUI, J.; JIAMOU, L.; YANDAO, G.; NANMINQ, Z.; XIUFANQ, Z. Effects of the degree of deacetylation on the physicochemical properties and schwann cell affinity of chitosan films. *Journal of Biomaterials Applications*, v.20, p.157-177, 2005.

WISE, S. S.; HOLMES; A. L; WISE, J. P. Particulate and soluble hexavalent chromium at cytotoxic and genotoxic to human lung epithelial cells, *Mutation Research*, **610**, p.2-7, 2006.

WHO. World Health Organization. Disponível em: <
http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/chromium/en/>. Acesso em: 24 de outubro de 2014 às 11:32.

WU, T.; ZIVANOVIC, S. Determination of the degree of acetylation (DA) of chitin and chitosan by an improved first derivative UV method. *Carbohydrate Polymers*, v.73, p.248–253, 2008.

YAO, H.; GUO, L.; JIANG, B. H.; LUO, J.; SHI, X. Oxidative stress and chromium(VI) carcinogenesis, *Journal of Environmental Pathology, Toxicology, and Oncology*, **27**, p.77-88, 2008.

YU, Yueqin; JIA, Fuqiang; LI, Suhua; YAN, Shaopeng; LENG, Caifeng; YUAN, Kunshan. Synthesis and swelling behavior os superabsorbents cross-linked with N-maleyl chitosan. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, v.62, p.450-454, 2013.

ANEXO I

Cálculo do rendimento global das sínteses de *O*-carboximetilquitosanas (OCMQ) realizadas.

3g de Quitosana _____ Xg peso final da Segunda Etapa

1g de CMQ para neutralizar (3º Etapa) _____ Yg peso médio após Terceira Etapa

$$(3*Y)/1 = X \text{ Peso médio final}$$

No entanto, considerando as 3g de Quitosana e o peso final obtido após a segunda Etapa deveria ser:

$$3/X = \text{Peso final que teria que dar a cada 1g de OCMQ neutralizada}$$

Logo,

$$(Y*100)/(3/X) = \text{Rendimento final (\%)}$$