

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

BRUNO CHRISTIANO SILVA FERREIRA

**DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS
LIGNOCELULÓSICOS E QUITINOSOS COM POTENCIAL
APLICAÇÃO EM QUÍMICA AMBIENTAL**

Belo Horizonte

2015

UFMG/ICEx/DQ.1080^a
T.489^a

BRUNO CHRISTIANO SILVA FERREIRA

**DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS
LIGNOCELULÓSICOS E QUITINOSOS COM POTENCIAL
APLICAÇÃO EM QUÍMICA AMBIENTAL**

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciências – Química.

Belo Horizonte
2015

Ferreira, Bruno Christiano Silva.

F37d Desenvolvimento de novos materiais lignocelulósicos e quitinosos com potencial aplicação em química ambiental [manuscrito] /Bruno Christiano Silva Ferreira. 2015.

[xvi], 139 f.: il.

Orientadora: Rossimiriam Pereira de Freitas.

Coorientador: Laurent Frédéric Gil.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química.

Inclui bibliografia.

1. Quitosana - Teses 2. Celulose - Teses 3. Química orgânica – Teses
4. Adsorção - teses 5. Ligonocelulose - Teses I. Freitas, Rossimirim Pereira de



"Desenvolvimento de Novos Materiais Lignocelulósicos e Quitinosos com
Potencial Aplicação em Química Ambiental"

Bruno Christiano Silva Ferreira

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Rosimária Pereira de Freitas - Orientadora
UFMG

Prof. Laurent Frédéric Gil - Coorientador
UFOP

Prof. Daniel Pasquini
UFU

Prof. Sérgio Francisco de Aquino
UFOP

Profa. Lucienir Paiva Duarte
UFMG

Prof. Fabiano Vargas Pereira
UFMG

Belo Horizonte, 25 de março de 2015.

Este trabalho foi realizado sob orientação da Professora Doutora ROSSIMIRIAM PEREIRA DE FREITAS (UFMG) e coorientação do Professor Doutor LAURENT FRÉDÉRIC GIL (UFOP).

À minha família,
Busquei vocês no fundo,
Busquei vocês no mundo,
E no amor para me embalar,
Busquei vocês em tudo,
Até quando quis negar,
São cinco destinos,
E uma vida para tocar.

AGRADECIMENTOS

Antes de tecer os primeiros agradecimentos vou me ater a rezar uma Ave Maria, em sinal de minha gratidão a Cristo e à Maria. Pois a eles confio a minha vida e dedico todas as minhas vitórias.

*“Ave Maria cheia de graça,
o Senhor é convosco,
bendita sois Vós entre as mulheres,
e bendito é o fruto do vosso ventre, Jesus.
Santa Maria, Mãe de Deus,
rogai por nós pecadores,
agora e na hora da nossa morte.
Amém”*

Agradeço com o coração cheio de gratidão à minha orientadora **Professora** Dra Rossimiriam Pereira de Freitas, ao **Professor** Dr. Leandro Vinicius Alves Gurgel que, apesar de não o ser oficialmente, sempre o considerei meu coorientador, juntamente com o **Professor** Dr. Laurent Frédéric Gil, o coorientador oficial. O título orientador dispensa demais comentários, pois denota a importância dessas pessoas para o sucesso de todos os trabalhos acadêmicos.

Agradeço a todos professores do setor de Química Orgânica do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, pelo convívio e aprendizado. Em especial, gostaria de agradecer a **Professora** Dra. Henriete pela dedicação e confiança em meu trabalho como Bolsista Reuni e a **Professora** Dra Rosemeire Alves Brondi, pela aprendizagem transmitida e pelo carinho sempre dedicado à minha pessoa.

Gostaria de agradecer aos dois núcleos de trabalho nos quais me envolvi para a realização deste trabalho, o LQOA (UFOP) e o LABSINTO (UFMG). Estes dois laboratórios propiciaram um ambiente, antes de qualquer coisa, cheio de alegria, de aconchego e de cientificidade que contribuíram enormemente para o desenvolvimento deste trabalho.

Gostaria de agradecer aos amigos do Laboratório de Química Orgânica Ambiental: Francine e Ana Luisa pelo segundo lugar no Encontro de Saberes da UFOP, dentre os trabalhos de Ciências Exatas e da Terra; Luide e Carlos, pelo trabalho em equipe; e ao Filipe e Caio pelo empenho nos estudos de adsorção. Já no LABSINTO gostaria de salientar a minha admiração às doutorandas Vanessa e Soraya, à **Professora** Flaviane; aos alunos Mariana, Hugo e Natália e a todos os colegas do laboratório 238.

Agradeço muito especialmente aos colegas de turma: Débora, Laura, Lucas e Vanessa que me ajudaram durante os estudos. Eles não só foram importantes aqui dentro das paredes do Departamento de Química, como se tornaram meus amigos para a vida toda.

Agradeço aos amigos cativantes do NEPLAM, que são o espelho da coordenadora deste grupo. Obrigado pelos sorrisos fáceis e pela felicidade estampada na face senhores discípulos da **Professora** Dra. Lucienir Pains Duarte.

Agradeço aos meus amigos Bruno Campolina, Joanielson, Fernando, Diego e Giordano, pela torcida de sempre. Aos meus eternos irmãos da família de Química Industrial 04/1, evidenciando a Elba, a Dalila, a Mônica e a Olívia.

Por fim, agradeço à minha família que sempre possibilitou tudo de melhor para o meu desenvolvimento, estando sempre prontos a colaborar com o que fosse preciso. Mãe, Pai, Layla e Diego- AMO MUITO VOCÊS.

“Never regard study as a duty, but as the enviable opportunity to learn to know the liberating influence of beauty in the realm of the spirit for your own personal joy and to the profit of the community to which your later work belongs”

Albert Einstein (1879 – 1955)¹.

¹ “Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável para aprender a conhecer a influência libertadora da beleza do reino do espírito, para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer”

RESUMO

Este trabalho descreve a preparação de novos materiais quelantes, derivados lignocelulósicos e quitosânicos. Na primeira parte descreve-se a modificação química do bagaço de cana (**B**) e da celulose (**C**) usando o ácido de Meldrum como agente modificante, com o objetivo de se inserir funções carboxílicas, em uma síntese sem o uso de solventes nocivos a saúde humana e ao meio ambiente. As condições otimizadas destas sínteses forneceram o bagaço de cana modificado com o ácido de Meldrum (**BAM**) e celulose modificada com ácido do Meldrum (**CM**) com uma percentagem de ganho de massa de 86,0% e 80%, após 4 h de reação, respectivamente. A introdução dos grupos carboxílicos foi mensurada por retrotitulação ácido-base e os resultados mostram que $4,69 \pm 0,20$ mmol/g de funções ácido carboxílico foram introduzidas em **BAM** e $4,21$ mmol/g $\pm 0,15$ mmol na celulose. A capacidade de **BAM** em adsorver o corante violeta cristal (**VC**) em solução aquosa foi avaliada em diferentes tempos de contato, pH's, temperaturas e concentração inicial do corante. Os experimentos cinéticos mostram que a quantidade de corante adsorvido na superfície de **BAM** aumenta com o acréscimo da temperatura e que o tempo de equilíbrio de adsorção é atingido após 12 horas de experimento. A cinética de adsorção seguiu o modelo de pseudo segunda ordem e o uso dos modelos de Arrhenius e Eyring permitiram observar a energia de ativação e as variações na energia livre de Gibbs, a entalpia e a entropia de ativação para o sistema de adsorção estudado. A energia de ativação calculada (14,14 kJ/mol), sugere uma adsorção física do corante violeta cristal na superfície de **BAM**. Os estudos termodinâmicos se enquadraram melhor nos modelos de isothermas de Langmuir e Sips e a capacidade máxima de adsorção de violeta cristal em 1,0 g de BAM foi de 692,10 mg em experimentos a 45 °C. Os parâmetros termodinâmicos deste processo tais como energia livre, entalpia e entropia também foram determinados.

Na segunda parte deste trabalho descreve-se a modificação química da quitosana (**Q**) onde inicialmente as funções amina presentes no material foram usadas para a obtenção de grupos amino quaternários, a partir de reações de alquilação, o que levou à preparação da quitosana metilada **QM1**. A modificação química de **QM1** usando diversos anidridos cíclicos permitiu a produção de materiais polifuncionalizados através de uma estratégia inédita na literatura. Esta estratégia foi capaz de produzir materiais que podem promover a adsorção de contaminantes catiônicos, graças às funções

carboxílicas introduzidas na matriz quitosânica, e também de contaminantes aniônicos, pelos grupos amino quaternários presentes, o que os torna um adsorvente universal. Estes materiais produzidos a partir de quitosana podem apresentar uma grande versatilidade de aplicações em química tecnológica, graças a suas características zwitteriônicas. Outra inovação deste trabalho foi a obtenção de derivados de quitosana reticulados pela reação de cicloadição do tipo 1,3-dipolar (reação de Huisgen) onde derivados azida e alcinos de quitosana se reticulam, na presença de Cu (I), em uma reação tradicionalmente descrita na literatura por reação “click”. A reticulação da quitosana e de seus derivados produziram novos biomateriais que possuem promissoras aplicações na indústria farmacêutica e em química tecnológica.

Palavras-chaves: Celulose, lignocelulósicos, quitosana, adsorção, funcionalização.

ABSTRACT

This work describes the preparation of new chelating materials derived from cellulose and chitosan. The first part describes the chemical modification of sugarcane bagasse (**B**) and cellulose (**C**) using Meldrum's acid as modifying agent in order to introduce carboxylic functional groups via a solvent-free synthesis. The optimized conditions provided sugarcane bagasse modified with Meldrum's acid (**BAM**) and cellulose modified with Meldrum's acid (**CM**) with a percent weight gain of 86,0 % and 80,0 %, respectively. The number of introduced carboxylic acid groups was $4,69 \pm 0,20$ mmol/g for **BAM** and 4,21 mmol/g for **CM**. The capacity of **BAM** to adsorb crystal violet (**CV**) from aqueous solutions was evaluated at different contact times, pHs, temperature and initial dye concentrations. Kinetic experiments showed that the amount of crystal violet adsorbed increased with increasing temperature and equilibrium was reached at 12 h. Adsorption kinetics followed a pseudo-second-order model. The Arrhenius and Eyring models were used to obtain the activation energy and changes in free energy, enthalpy, and entropy of activation for the adsorption process. The calculated activation energy (14,14 kJ/mol) suggested physical adsorption of **CV** onto **BAM**. The equilibrium data were well fitted to the Langmuir and Sips isotherms. Maximum adsorption capacity was 692,1 mg/g at 45 °C. Thermodynamic parameters such as changes in free energy, enthalpy and entropy were also determined. The second part of this work describes the chemical modification of chitosan (**Q**). Firstly, the amine groups present in chitosan were used to obtain quaternary ammonium salts. The alkylation of amino groups produced a methylated material (**QM1**). The chemical modification of **QM1** using different cyclic anhydrides produced novel polyfunctionalized materials through an original strategy. Such materials may promote the adsorption of both cationic contaminants from aqueous medium (from carboxylate functions) and anionic contaminants (from quaternary ammonium groups), being a universal adsorbent. The new materials prepared from chitosan have a great versatility and applicability in chemical technology due to their zwitterion characteristics. Another innovation of this work is the preparation of crosslinked chitosan derivatives by 1,3-dipolar cycloaddition reaction (Huisgen-reaction). Chitosan-azide and chitosan-alkyne moieties were prepared and subjected to copper alkene-azide cycloaddition reaction (click reaction). This reaction produced new crosslinked materials with promising applications in the area of biomaterials, pharmaceutical industry and technological chemistry

Keyword: cellulose, lignocellulosic, chitosan, adsorption, functionalized.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Química de biopolímeros.....	4
2.1.1 A modificação química de celulose e de materiais lignocelulósicos.....	4
2.1.2 Modificação química de quitosana.....	10
2.2 Os corantes como contaminantes em meio aquoso.....	15
2.3 Adsorção.....	18
2.3.1 Estudos cinéticos.....	21
2.3.1.1 Modelo Pseudo primeira Ordem (PPO).....	21
2.3.1.2 Modelo Pseudo segunda Ordem (PSO).....	22
2.3.2 Isotermas de adsorção.....	23
2.3.2.1 Modelo de Langmuir.....	27
2.3.2.2 Modelo de Freundlich.....	29
2.3.2.3 Modelo de Temkin.....	31
2.3.2.4 Modelo de Sips.....	32
3 OBJETIVOS E PROPOSTA DE TRABALHO.....	33
3.1 Objetivos gerais.....	33
3.2 Objetivos específicos.....	33
3.3 Proposta de trabalho.....	33
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
4.1 Materiais.....	38
4.2 Obtenção de derivados de celulose e de lignocelulósicos.....	39
4.2.1 Preparação do bagaço de cana modificado com ácido de Meldrum (BAM).....	39
4.2.1.1 Estudo da modificação química do bagaço de cana em função da disponibilidade de ácido de Meldrum.....	40
4.2.2 Preparação da celulose microcristalina modificada com ácido de Meldrum (CM).....	41
4.3 Obtenção de derivados de quitosana.....	43
4.3.1. Caracterização da quitosana comercial (Q).....	43
4.3.2 Preparação da quitosana metilada (QM1).....	43
4.3.3 Preparação da quitosana metilada e succinilada (QM2).....	44
4.3.4 Preparação da quitosana metilada e esterificada com dianidrido do EDTA (QM3).....	46

4.3.4.1 Síntese do dianidrido do EDTA.....	46
4.3.4.2 Introdução do dianidrido do EDTA.....	46
4.3.5 Preparação da quitosana trifuncionalizada (QM4).....	47
4.3.5.1 Cinética de introdução do EDTA (DEDTA) na quitosana.....	48
4.3.6 Preparação da quitosana modificada quimicamente com anidrido ftálico- QM5.....	48
4.3.7 Preparação da quitosana metilada modificada quimicamente com anidrido ftálico- QM6.....	49
4.3.8 Preparação dos derivados de quitosana mesilados QM7, QM8 e QM9 (BUNDY et. al. 1981).....	49
4.3.9 Preparação dos derivados de quitosana azidados QM10, QM11 e QM12.....	50
4.3.10 Preparação dos derivados contendo alcinos terminais de quitosana QM13, QM14 e QM15.....	51
4.3.11 Preparação dos derivados triazólicos de quitosana QM16, QM17 e QM18.....	52
4.4 Caracterização dos produtos de síntese.....	53
4.4.1 Análise Elementar C, H e N (CHN).....	53
4.4.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	53
4.4.3 Ressonância Magnética Nuclear para o Estado Sólido (RMN ^{-13}C estado sólido).	53
4.4.4 Determinação do pH do ponto de Carga Zero (pH _{pcz}).....	53
4.4.5 Análises Térmicas.....	54
4.4.6 Análises Microscópicas.....	54
4.5 Ensaio de adsorção.....	54
4.5.1 Ensaio de Adsorção de violeta cristal (VC) no bagaço de cana modificado com ácido de Meldrum (BAM).....	54
4.5.1.1 Adsorção de violeta cristal (VC) pelo bagaço de cana modificado com ácido de Meldrum (BAM) em função da disponibilidade da massa inicial de adsorvente.....	55
4.5.1.2 Estudo cinético de adsorção de VC em BAM.....	55
4.5.1.3 Adsorção de VC em BAM em função do pH.....	56
4.5.1.4 Isotermas de adsorção.....	56
4.5.1.5 Experimentos de dessorção.....	56
4.5.1.6 Reuso de BAM após a dessorção.....	57
5 RESULTADOSE DISCUSSÃO.....	59
5.1 Obtenção do bagaço de cana modificado com ácido de Meldrum (BAM).....	60
5.1.1 Análise elementar e espectroscopia FTIR.....	61
5.1.2 Análise termogravimétrica (TGA).....	63
5.1.3 Determinação do ponto de carga zero (pH _{PCZ}).....	65

5.2 Obtenção de celulose microcristalina modificada com ácido de Meldrum (CM).....	66
5.3 Modificação química da quitosana.....	71
5.3.1. Caracterização da quitosana comercial (Q).....	71
5.3.2 Modificação química da quitosana com iodeto de metila: preparação da quitosana metilada (QM1).....	75
5.3.3 Preparação e caracterização da quitosana N-metilada e succinilada (QM2).....	76
5.3.4 Preparação da quitosana metilada e esterificada com dianidrido do EDTA (QM3)..	78
5.3.4.1 Síntese do dianidrido do EDTA.....	78
5.3.4.2 Esterificação da quitosana metilada (QM3).....	79
5.3.5 Preparação da quitosana QM4(Metilada, succinilada e Dianidrido do EDTA).....	81
5.3.6 Preparação da quitosana ftaloilada QM5 e da quitosana metilada ftaloilada QM6..	86
5.3.7 Preparação dos derivados triazólicos de quitosana.....	89
5.3.7.1 Preparação dos derivados de quitosana mesilados QM7, QM8 e QM9 (BUNDY et. al, 1981).....	90
5.3.7.2 Preparação dos derivados de quitosana azidados QM11, QM12 e QM13	93
5.3.7.3 Preparação dos derivados contendo alcinos terminais de quitosana QM13, QM14 e QM15.....	95
5.3.7.4 Preparação dos derivados triazólicos de quitosana QM16, QM17e QM18.....	97
5.4 Ensaio de adsorção.....	106
5.4.1 Estudos de adsorção de violeta cristal em solução aquosa (VC) empregando BAM	106
5.4.1.1 Efeito da dosagem do adsorvente na adsorção de violeta cristal.....	107
5.4.1.2 Efeito do pH da solução aquosa na adsorção de VC em BAM.....	108
5.4.1.3 Cinética de adsorção.....	110
5.4.1.4 Isotermas de adsorção.....	116
5.5. Comparação com os dados da literatura para adsorção de violeta cristal.....	122
6 CONCLUSÃO.....	124
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	126

LISTA DE FIGURAS

Figura	2.1	Classificação de isotermas de acordo com Weber e Chakravorti (1974).....	24
Figura	2.2	Sistema de classificação de isoterma de Giles e colaboradores (1960).....	25
Figura	2.3	Flutuação de energia na superfície de adsorvente (adaptado de Do, 1998).....	27
Figura	2.4	Curvas da Isoterma de Freundlich com variação de n.(adaptado de Do, 1998).....	30
Figura	2.5	Curvas da Sips apresentando variação de n.(adaptado de Do, 1998).....	32
Figura	5.1	Espectroscopia FTIR para o bagaço de cana (B) e para o bagaço de cana modificado com ácido de Meldrum (BAM) - nas formas básicas e ácidas.....	62
Figura	5.2	Análise termogravimétrica e curvas de DTG para o bagaço de cana (B) e para o bagaço de cana modificado com ácido de Meldrum (BAM) - nas formas básica e ácida.....	63
Figura	5.3	Espectro de FTIR para a celulose (C) e para a celulose modificada com ácido de Meldrum (CM).....	69
Figura	5.4	Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de estado sólido (ES-RMN de ¹³ C) - para a celulose microcristalina (a) e para a celulose modificada com ácido de Meldrum (b).....	70
Figura	5.5	Espectro na região do infravermelho da quitosana comercial Q.....	72
Figura	5.6	Espectro de RMN de ¹³ C no estado sólido para a quitosana.....	73
Figura	5.7	Espectro no FTIR para a quitosana (Q) e para a quitosana metilada (QM1).....	75
Figura	5.8	O complexo DMAc/LiCl e polissacarídeo em condições de dissolução.....	77
Figura	5.9	Espectro no FTIR para as quitosanas QM1 e para QM2.....	78
Figura	5.10	Espectro no FTIR para a quitosana metilada e succinilada (QM3).....	80
Figura	5.11	Cinética de introdução do dianidrido do EDTA em QM4.....	82
Figura	5.12	Ganho de massa (%) em função da concentração de dianidrido do EDTA.....	84
Figura	5.13	Espectro de FTIR para a quitosana QM2 e para a quitosana QM4.....	85
Figura	5.14	Espectro de RMN de ¹³ C de estado sólido de QM4.....	86
Figura	5.15	FTIR para os derivados N-ftaloilado e O-ftaloilado de quitosana.....	88
Figura	5.16	Espectro de RMN ¹³ C de estado sólido de QM5.....	89
Figura	5.17	Espectro de RMN ¹³ C de estado sólido para a N-Ftalolilquitosana mesilada.....	91
Figura	5.18	Espectro no FTIR para os derivados mesilados de quitosana.....	92
Figura	5.19	Espectro no FTIR para os derivados azidados de quitosana.....	94
Figura	5.20	Espectro no FTIR para os derivados esterificados de quitosana.....	96
Figura	5.21	Espectro no FTIR para os derivados "click" de quitosana.....	100
Figura	5.22	Análise morfológica da quitosana Aldrich.....	104
Figura	5.23	Micrografias eletrônicas de quitosanas reticuladas e suas morfologias: (a) QM19; (b) QM17; (c) QM18.....	105
Figura	5.24	Adsorção do violeta cristal na superfície de BAM.....	107
Figura	5.25	Efeito da dosagem do adsorvente BAM no desempenho de adsorção de VC (125 mg/L de VC, 150 rpm, 25°C e 15 h de agitação).....	108

Figura	5.26	Efeito do pH sobre a adsorção do VC em BAM (200 mg/L de VC, 150 rpm, 25°C e 15 h de agitação).....	109
Figura	5.27	Cinética de adsorção de violeta cristal em BAM - pH 7,0, 180 mg/L de violeta cristal (a)modelos cinéticos e (b) modelo de difusão intrapartícula.....	113
Figura	5.28	Modelo de Arrhenius (a); modelo de Eyring (b) para a adsorção de violeta cristal pelo BAM.....	115
Figura	5.29	Isotermas de adsorção de Langmuir e Sips para a adsorção de violeta cristal por BAM em pH 7,0 e 15 horas.....	117
Figura	5.30	Modelo de Van'Hoff para a adsorção de violeta cristal por BAM pH 7,0 e tempo de equilíbrio de 15 horas.....	121

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema	2.1	Estrutura molecular da celulose ($n = GP$, grau de polimerização).....	5
Esquema	2.2	Estruturas da quitina (A) e da quitosana (B).....	12
Esquema	2.3	Modificações químicas já realizadas nas fibras de quitosana.....	13
Esquema	3.1	Modificação do bagaço de cana com os agentes esterificantes anidrido succínico (a) e ácido de Meldrum (b).....	34
Esquema	3.2	Rota geral proposta para a obtenção dos derivados mono, bi e trifuncionalizados a partir de quitosana.....	35
Esquema	3.3	Proposta para a obtenção dos derivados de quitosana contendo o grupo ftaloíla.....	36
Esquema	3.4	Proposta de obtenção dos derivados reticulados triazólicos de quitosana.....	37
Esquema	5.1	Síntese do bagaço de cana modificado com ácido de Meldrum.....	60
Esquema	5.2	Síntese da celulose modificada com ácido de Meldrum.....	66
Esquema	5.3	Síntese da celulose modificada com ácido de Meldrum: Rota A - Obtenção de ácidos carboxílicos; Rota B- Diesterificação da celulose.....	68
Esquema	5.4	Obtenção de quitosana metilada.....	75
Esquema	5.5	Obtenção da quitosana bifuncionalizada.....	77
Esquema	5.6	Obtenção do Dianidrido do EDTA.....	79
Esquema	5.7	Obtenção da quitosana metilada e esterificada com dianidrido do EDTA.....	79
Esquema	5.8	Obtenção da quitosana trifuncionalizada (QM4).....	81
Esquema	5.9	Rota I e Rota II para obtenção da quitosana trifuncionalizada (QM4).....	83
Esquema	5.10	Derivados N-ftaloilado e O-ftaloilado de quitosana QM5 e QM6.....	87
Esquema	5.11	Síntese dos derivados mesilados QM8, QM9 e QM10.....	90
Esquema	5.12	Síntese dos derivados azidados QM10, QM11 e QM12.....	93
Esquema	5.13	Síntese dos derivados eterificados QM13, QM14 e QM15.....	95
Esquema	5.14	Proposta mecanística para a reação “click”.....	99
Esquema	5.15	Produtos “click” dos derivados de quitosana.....	102

LISTA DE TABELAS

Tabela	2.1	Agentes modificantes da celulose e suas aplicações em adsorção.....	6
Tabela	2.2	Composição de alguns materiais lignocelulósicos comuns.....	7
Tabela	2.3	Materiais lignocelulósicos modificados e adsorvatos estudados.....	9
Tabela	2.4	Bagaço de cana e suas aplicações.....	10
Tabela	2.5	Quitosanas modificadas quimicamente e suas aplicações para tratamento de soluções aquosas.....	15
Tabela	2.6	Breve história da adsorção (Dabrowski, 2001- Adaptado de Inglezakis e Pouloupoulos, 2007).....	18
Tabela	5.1	Resultados da otimização da modificação química do bagaço de cana com ácido de Meldrum.....	61
Tabela	5.2	Análise termogravimétrica para a decomposição do bagaço de cana (B) e do bagaço de cana modificado (BAM) nas formas básica e ácida.....	64
Tabela	5.3	Resultados da otimização da modif química de celulose com ácido de Meldrum.....	67
Tabela	5.4	Ensaio de solubilidade para os derivados de quitosana.....	101
Tabela	5.5	Análises termogravimétricas para a quitosana Q e seus derivados reticulados.....	103
Tabela	5.6	Modelos cinéticos e modelo de Estado de Transição Termodinâmico (TST) para a adsorção de violeta cristal em BAM em diferentes temperaturas (0.2 g/L de adsorvente, 180 mg/L de violeta cristal e pH 7,0).....	111
Tabela	5.7	Isotermas de adsorção e modelo van't Hoff modelo para a adsorção estudada em diferentes temperaturas (dose de adsorvente 20 mg/L, tempo de equilíbrio de 15 horas e pH 7,0).....	118
Tabela	5.8	Comparação entre Q_{max} , E_a , ΔG° , ΔH° e ΔS° para a remoção de violeta cristal em solução aquosa entre diferentes materiais.....	123

LISTA DE ABREVIACÕES E SÍMBOLOS

B_T	Constante de Temkin relacionada à energia de adsorção (J/mol)
b_{Te}	Constante de Temkin
C_e	Concentração da fase líquida
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
K	Constante termodinâmica de equilíbrio (adimensional)
K_1	Constante da taxa de adsorção do modelo de Pseudo primeira ordem (min^{-1})
K_2	Constante da taxa de adsorção do modelo de Pseudo segunda ordem (min.g/mg)
K_F	Constante de Freundlich (adimensional)
K_L	Constante de Langmuir (mL/g)
n	Constante empírica de Freundlich e Sips
N	Número de parâmetros da isoterma
P	Fator de interação de Langmuir estendido (adimensional)
PPO	Modelo Cinético de Pseudo primeira ordem
PSO	Modelo Cinético de Pseudo segunda ordem
q_e	Quantidade de adsorvato na fase sólida no equilíbrio (mg/g)
$Q_{m\acute{a}x}$	Quantidade adsorvida no equilíbrio de acordo com modelo de Langmuir (mg/g)
q_t	Quantidade de adsorvato na fase sólida em um tempo t (mg/g)
R_L	Fator de separação de Langmuir
rpm	Rotações por minuto
t	Tempo (min)
VC	Corante catiônico violeta cristal
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
BAM	Bagaço de cana modificado com ácido de Meldrum
C	Celulose
Q	Quitosana
QM	Quitosana modificada
AM	Ácido de Meldrum
AS	Anidrido Succínico
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético
DEDTA	Dianidrido do ácido etilenodiamino tetra-acético
	<i>Letra Grega</i>
η	Fator de interação de Langmuir estendido (adimensional)
	<i>Subescrito</i>
$calc$	Calculado
exp	Experimental

1 INTRODUÇÃO

O intenso desenvolvimento das atividades antrópicas, e em particular as de caráter industrial, trouxe como consequência sérios problemas ambientais, que incluem modificações na composição química da atmosfera, da hidrosfera e a poluição dos solos. A poluição da água é um dos mais graves problemas ambientais enfrentados pela sociedade moderna (BAIRD e CANN, 2011). A água é imprescindível à vida, e em relação à massa total da hidrosfera, a quantidade de água continental é relativamente pequena. Somente 3% dessa massa é representada por água doce e somente 0,8 % dessa quantidade corresponde à água superficial, daí a importância de sua preservação. Sua contaminação resulta em graves problemas ambientais e de saúde pública (BHATNAGAR & SILLANPÄÄ 2009; ABDOLALI et al., 2014).

Os rejeitos gerados pela indústria como os metais pesados, os corantes industriais e os compostos orgânicos são, geralmente, compostos químicos altamente tóxicos ao solo, à água e ao homem (PAULINO, 2008). Este tipo de contaminação dos recursos hídricos pode ser apontado como um dos grandes problemas em todos os países do mundo. O descarte inadequado destes materiais gera grande preocupação aos ambientalistas, uma vez que causam alterações nas condições naturais do meio onde são descartados. Dentre as indústrias que mais poluem os recursos hídricos se destaca a indústria têxtil, que consome grande quantidade de água e de corantes sintéticos, gerando grandes volumes de efluentes ricos em matéria orgânica e ainda fortemente tingidos pelos corantes que não se fixaram à fibra dos tecidos. Essa contaminação é facilmente visualizada a olho nu mesmo em baixas concentrações devido à natureza do corante. O lançamento deste tipo de efluentes confere cor e altera o valor estético dos corpos d'água possibilitando interferência na penetração da luz solar no meio aquático provocando uma diminuição nas taxas de fotossíntese, inibindo o crescimento da biótica aquática e interferindo na solubilidade de gases fundamentais à vida em corpos d'água (GARG et al., 2004).

A fim de controlar o descarte de efluentes industriais e minimizar seus impactos ambientais, as legislações têm se tornado cada vez mais rígidas e, com isso, novos e eficazes métodos de remoção desses contaminantes têm sido buscados. Dentre eles estão: os tratamentos biológicos, os processos com utilização de membrana de filtração, os processos de oxidação avançada, as técnicas eletroquímicas e os processos de adsorção utilizando novos materiais. A

adsorção é uma técnica simples e fácil que tem removido poluentes como espécies catiônicas usando, por exemplo, carvão ativado, polímeros, zeólitas e argilas (BHATNAGAR & SILLANPÄÄ, 2009; SOLIMAN et al., 2011). Por outro lado, a remoção de espécies aniônicas tem sido muito mais difícil do que a de espécies catiônicas. Esta remoção usando adsorventes convencionais como carvão ativado, zeólitas, óxidos de ferro e óxidos de alumínio tem sido mencionada, porém as técnicas descritas não são seletivas e nem efetivas (WARTELLE & MARSHALL, 2005). A remoção de espécies aniônicas tóxicas tem sido realizada com êxito pela precipitação, osmometria reversa e flotação com adsorção coloidal (ACF, do inglês “adsorbing colloid flotation”), entretanto estes métodos geralmente necessitam de instalações complexas e grandes, além de vários equipamentos e reagentes, que são usados em uma série de tratamentos (MARSHALL & WARTELLE, 2006; ELWAKEEL et al., 2009). Obter adsorventes efetivos para a remoção de aniônicos, por exemplo, apresenta, portanto, grande importância para a remediação ambiental.

Recentemente, vários adsorventes de baixo custo derivados de resíduos agrícolas, industriais, subprodutos ou materiais naturais tem sido investigados, a fim de se obter substitutos baratos e eficientes na remoção de contaminantes, como alternativas ao carvão. A quitina, a celulose e materiais lignocelulósicos como o bagaço de cana de açúcar são possíveis materiais de baixo custo que podem ser empregados para este fim, uma vez que, muitas vezes estes materiais representam rejeitos de alguns setores industriais importantes.

Diante do exposto, este trabalho visa desenvolver novos adsorventes de produção simples e de baixo custo por meio de modificações químicas do bagaço de cana, da celulose e da quitosana que sejam capazes de remover, simultaneamente, diferentes tipos de contaminantes catiônicos e aniônicos, além de estudar os mecanismos envolvidos no processo de adsorção.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nos últimos anos tem se observado uma intensa busca por novos materiais derivados de macromoléculas de origem renovável e que possam substituir, parcial ou totalmente, os já existentes e amplamente utilizados pela sociedade moderna (CUNHA & GANDINI, 2010a). O desenvolvimento destes novos materiais reflete a necessidade de se criar alternativas à utilização de derivados fósseis, por exemplo, devido à escassez previsível desta fonte, e representa uma solução para diversas problemáticas ambientais espalhadas pelo mundo (CUNHA et al., 2010a). Dentro deste cenário, a Ciência e Tecnologia de materiais poliméricos propõe a exploração de recursos renováveis na busca de monômeros, oligômeros e polímeros naturais passíveis de serem usados em aplicações antes dadas somente aos derivados fósseis. Entre as inúmeras investigações abordadas neste contexto destacam-se o interesse e a utilização de polissacarídeos, por exemplo, celulose e quitosana, como materiais de partida para a obtenção de novos biomateriais, ou para a obtenção de insumos químicos (CUNHA & GANDINI, 2010a). Os novos biomateriais preparados desta forma tem tido diversas aplicações com destaque para as ambientais, a produção de alimentos mais saudáveis e o desenvolvimento de novos medicamentos (SRINIVASA et al., 2003)

Como citado anteriormente, o crescimento da atividade industrial e o aumento do consumo de água, em vários países do mundo, levaram à liberação de vários poluentes no meio aquático, como metais pesados tóxicos, corantes, compostos orgânicos (como fenóis), pesticidas, substâncias húmicas, detergentes e outros poluentes orgânicos persistentes. Esses tipos de poluentes são marcados não só por sua alta persistência ambiental e/ou baixa biodegradação, mas também por sua alta mobilidade ambiental e forte tendência de bioacumulação na cadeia alimentar. Um grande número de métodos de tratamento (por exemplo, osmose reversa, filtração, adsorção, precipitação química, coagulação, evaporação, oxidação/redução, troca iônica, lodos ativados, tratamentos aeróbico e anaeróbico, eletrólise, separação magnética, entre outros) tem sido usado para a remoção destes poluentes (BHATNAGAR & SILLANPÄÄ, 2009; MIRETZKY & CIRELLI, 2009), no entanto a maioria das tecnologias existentes são frequentemente ineficazes, ou economicamente inviáveis e tecnicamente muito complicadas quando a concentração dos contaminantes está abaixo de 100 mg/L. Além disso, alguns métodos também têm desvantagens como o uso elevado de insumos químicos, alta exigência energética e produção secundária de lodos ou componentes tóxicos (ABDOLALI et al., 2014).

Assim, tem-se observado ultimamente um interesse crescente na utilização de alternativas baratas para o tratamento de efluentes industriais e muitas tentativas tem sido feitas por pesquisadores quanto ao potencial de bioadsorção de materiais lignocelulósicos e quitinosos (resíduos agro-industriais, derivados quimicamente modificados e até mesmo subprodutos) como opções econômicas e “*eco-friendly*”. Geralmente, os processos de bioadsorção podem reduzir significativamente o uso de insumos químicos, os custos operacionais e o custo total do tratamento de efluentes, em comparação com os sistemas convencionais (BULUT & TEZ, 2007).

Nesta revisão serão apresentados alguns exemplos de modificação química de biopolímeros, como a celulose, materiais lignocelulósicos e quitosana e a potencial aplicação dos novos materiais obtidos. Além disso, uma breve abordagem sobre alguns contaminantes importantes de águas poluídas será feita bem como serão apresentados alguns dados introdutórios sobre a técnica de adsorção.

2.1 Química de biopolímeros

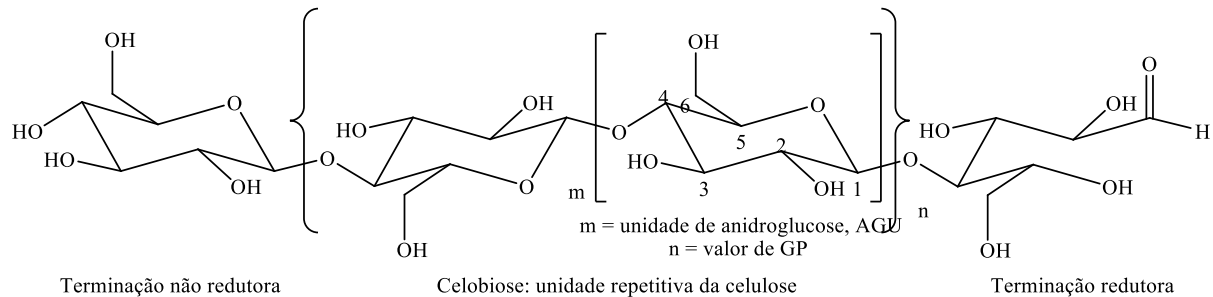
2.1.1 A modificação química de celulose e de materiais lignocelulósicos

A celulose é o mais importante membro da família dos polissacarídeos, tendo sido descoberta em 1838 pelo químico francês Anselme Payen em seus estudos utilizando tecidos vegetais. O termo “*celulose*” foi utilizado pela primeira vez em 1839, em uma reportagem da Academia Francesa sobre um dos trabalhos de Payen (KLEMM et al., 2005). A celulose é considerada o biopolímero mais abundante da crosta terrestre e a sua morfologia pode ser vista como um arranjo organizado de fibras (CUNHA & GANDINI, 2010a). Ela representa cerca de $1,5 \times 10^{12}$ toneladas da produção total anual de biomassa mundial, e é considerada uma fonte de matéria-prima quase inesgotável, suportando o aumento da demanda por produtos ambientalmente corretos e biocompatíveis (KLEMM et al., 2005).

A estrutura molecular da celulose (Esquema 2.1, página 5) mostra um polissacarídeo gerado pela junção de moléculas de β -D-glicopiranosose através de ligações covalentes formando acetais entre o grupo hidroxila (OH) equatorial do átomo de carbono quatro (C4) e o átomo de carbono um (C1; β -1,4-glucano). O Esquema 2.1 mostra ainda que a cadeia polimérica da celulose contém uma terminação de D-glicose com o grupo C4-OH original livre - que é denominada terminação não redutora- e outra terminação com o açúcar na forma de cadeia

aberta contendo um grupo C1-OH livre e um grupo aldeído- denominada de terminação redutora (KLEMM et al., 2005).

Esquema 2.1: Estrutura molecular da celulose ($n = \text{GP}$, grau de polimerização)



Este polímero apresenta um alto grau de insolubilidade em água e na maioria dos solventes orgânicos. A sua fraca solubilidade é atribuída principalmente às fortes interações de hidrogênio intra e inter-moleculares (KLEMM et al., 2005) em sua estrutura supramolecular. As fibras celulósicas exibem regiões cristalinas, que apresentam alto grau de organização, e regiões caracteristicamente amorfas onde existe uma baixa organização espacial. Nestas últimas regiões existe um grande número de hidroxilas primárias prontamente acessíveis e com conseqüente alta reatividade química, enquanto as hidroxilas primárias que se encontram em regiões cristalinas se apresentam menos reativas, já que essas regiões são compactadas, o que dificulta o acesso de reagentes químicos a estes grupos (KLEMM et al., 2005). Cabe salientar também que as hidroxilas primárias presentes na superfície das fibras da celulose são mais reativas quimicamente, independente do grau de cristalinidade do filamento a qual elas pertencem, devido à sua maior disponibilidade espacial.

A baixa solubilidade da celulose fez com que este polímero fosse amplamente utilizado nas indústrias têxteis, de papel, de embalagens, entre outros, e mais recentemente, como um elemento de reforço em materiais compósitos (CUNHA & GANDINI, 2010A), sendo utilizada neste caso como matriz macromolecular. Ao mesmo tempo, esta insolubilidade não é um entrave para um ramo industrial importante que é a modificação química para obtenção de derivados de celulose, tais como ésteres e éteres. As sínteses empregadas não requerem que a celulose esteja inicialmente dissolvida e têm sido exploradas com muito sucesso numa variedade de domínios. Através da modificação química, diversas características podem ser conferidas à celulose, sendo a hidrofília e a diversidade estrutural resultados principalmente da modificação dos grupos hidroxilas, principais alvos de estudos para as reações deste polímero (KLEMM et al., 2005). A modificação química de polímeros naturais é uma tarefa

experimental que visa melhorias nas propriedades superficiais originais, visando à obtenção dos novos derivados que possam ser utilizados em variadas aplicações tecnológicas. As novas superfícies obtidas podem ser utilizadas, por exemplo, para adsorver íons metálicos, oxianions e até mesmo contaminantes orgânicos em sistemas onde estas espécies estejam presentes (GURGEL et al., 2008). Estas novas superfícies podem ser de grande aplicabilidade, por exemplo, se o material original apresentar-se ligado covalentemente a novas moléculas orgânicas que exibam centros básicos para coordenar espécies catiônicas e/ou centros ácidos capazes de coordenar espécies aniônicas em solução aquosa ou mesmo em soluções não aquosas (DA SILVA FILHO et al., 2006).

A celulose é um dos biopolímeros mais explorados quimicamente para a obtenção de novos materiais sintéticos. Uma grande variedade de grupos funcionais já foi introduzida em sua superfície por meio de processos químicos de baixo custo, levando a obtenção de diferentes classes de compostos, tais como aminas, ácidos carboxílicos e tióis, para produzir materiais com uma maior capacidade de quelar espécies carregadas presentes nos mais diversos meios químicos (DA SILVA FILHO et al., 2006; ZHANG et al., 2014). A modificação química de celulose com o objetivo de produzir materiais quelantes tem sido realizada por vários pesquisadores, como pode ser observado na Tabela 2.1

Tabela 2.1: Agentes modificantes da celulose e suas aplicações em adsorção

Agente modificante	Adsorvato	Referências
Anidrido succínico, trietilamina e iodeto de metila	Cr ⁶⁺	Gurgel & Gil, 2009
Metacrilato de glicidila	Pesticidas	Takács et al., 2012
Oxicloreto de fósforo e etilenodiamina	Cr ⁶⁺	Torres et al., 2006
Ácido cloroacético	Alaranjado de metila Verde malaquita	Zhang et al., 2014
Anidrido maleíco	Metais	Melo et al., 2011
Dianidrido EDTA	Ca ²⁺ Mg ²⁺	Karnitz et al., 2007

Os materiais lignocelulósicos são biomateriais que podem ser genericamente chamados de fotomassas, já que são resultado da fotossíntese e incluem, além da celulose, as hemiceluloses

e as ligninas. A celulose está presente na biomassa lignocelulósica em percentuais que variam de 30-95%, enquanto que o restante é constituído por espécies menores e menos orientadas que podem ser associadas às hemiceluloses (15-80%) e às ligninas (10-40%). Deste modo os materiais lignocelulósicos apresentam características tais como hidrofília, quiralidade e degradabilidade. Além disso, apresentam altíssima reatividade química em função da presença de grupos OH nas moléculas de celulose, hemiceluloses e ligninas. Com menor grau de polimerização em relação à celulose, as hemiceluloses são polímeros formados por polissacarídeos do tipo pentoses e hexoses e são, caracteristicamente, não cristalinas, sendo esta característica dependente da estrutura e composição deste polímero. As ligninas são formadas de macromoléculas de estrutura complexa altamente ramificadas, sem estrutura cristalina definida e composta por unidades de carbono derivadas dos álcoois *p*-cumarílico, coniferílico, sinapílico e seus derivados substituídos. Pode-se observar também nos materiais lignocelulósicos a presença de pequenas quantidades de água, sais e hidrocarbonetos cíclicos (CAGNON et al., 2009; O'CONNELL et al., 2008). A composição química de alguns materiais lignocelulósicos comuns é apresentada na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Composição de alguns materiais lignocelulósicos comuns (GURGEL et al., 2008)

Tipo	Composição química (%)				
	Celulose	Ligninas	Hemiceluloses	Cinza	Sílica
Palha de arroz	25–35	10–15	20–30	15–20	9–15
Palha de trigo	30–35	16–21	26–32	4.5–9	3–7
Palha de cevada	30–35	14–15	24–29	5–7	3–6
Bagaço de cana	32–44	19–24	25–35	1.5–5	<4
Bambu	26–43	21–31	15–26	1.7–5	<1
Gramma	30–40	10–25	35–50	5–15	–
Sabugo de milho	35–45	5–15	35–45	1–2	<1
Folhas	15–25	5–10	70–80	<1	–
Resíduos de algodão	80–95	–	5–20	<1	–
Madeira	40–55	20–25	25–40	<1	–
Caroço de azeitona	30–35	20–25	20–30	<1	5–9
Cascas de noz e castanhas	25–35	30–40	25–30	–	–

Pode-se afirmar que a composição química presente nos componentes dos materiais lignocelulósicos apresentados na tabela 2.2 (página 7) são bem semelhantes, porém, em quantidades diferentes. Estes componentes químicos desempenham um papel importante na modificação química dos lignocelulósicos para adsorção de íons metálicos (GURGEL et al., 2008).

A fim de melhorar e reforçar o potencial quelante dos grupos funcionais presentes nos lignocelulósicos e aumentar o número de sítios ativos para algumas rotas sintéticas, alguns métodos de pré-tratamento, utilizando diferentes tipos de agentes ativantes, são aplicados segundo protocolos bem conhecidos na literatura (BHATNAGAR & SILLANPÄÄ, 2010; WAN NGAH & HANAFIAH, 2008; LIU & LEE, 2014). Dentre os agentes de modificação mais comumente usados incluem-se os ácidos minerais e orgânicos (HCl, HNO₃, H₂SO₄, ácido acético, ácido cítrico e ácido fórmico), bases e suas soluções (NaOH, Na₂CO₃, Ca(OH)₂), agentes oxidantes (H₂O₂ e KMnO₄) e muitos outros minerais e compostos químicos orgânicos (formol, glutaraldeído, CH₃OH, anidridos cíclicos e epiclorigrina).

De acordo com O'Connell et al. (2008), a modificação química pode ser aplicada para alterar certas propriedades dos biossorbentes lignocelulósicos, tais como o caráter hidrofílico ou hidrofóbico, a elasticidade, a capacidade de absorção de água, a capacidade de troca-iônica, a adsorção, a resistência ao ataque microbiológico e a resistência térmica. Na verdade a modificação química tem como objetivo a construção de uma nova estrutura molecular, através da funcionalização, introduzindo funções químicas quelantes por meio de esterificação (por exemplo, anidrido succínico e ácido cítrico), eterificação (por exemplo, metilato de sódio e epiclorigrina) e de oxidação (por exemplo, o metaperiodato de sódio);

Recentemente, os anidridos succínico, malêico e ftálico foram relatados como bons agentes de modificação de superfície de lignocelulósicos, devido ao fato de levarem à introdução de funções carboxílicas (COOH) na superfície do biossorbente. O dianidrido derivado do ácido etilenodiaminotetracético (EDTAD) também tem aparecido de forma destacada nestas modificações de lignocelulósicos, graças à sua biodegradabilidade. Este tipo de modificação é uma opção adequada para funcionalizar as superfícies dos lignocelulósicos através de reações simples de esterificação, introduzindo grupos carboxílicos e seguida da inserção de funções amina, bem como aumentando a capacidade quelante do novo biomaterial (PEREIRA et al., 2010).

Velazquez-Jimenez et al. (2013) compararam diferentes tipos de agentes modificantes para tratamento de bagaço de agave (uma planta suculenta da família *Agavaceae*, originária e abundante, sobretudo no México) e relataram que ácidos orgânicos como o cítrico, oxálico e tartárico são capazes de modificar estruturalmente este bagaço produzindo novos materiais que podem ser aplicados na adsorção de espécies catiônicas. Leyva-Ramos et al. (2012) investigaram a modificação química de sabugo de milho – um resíduo agrícola do milho – com ácido cítrico com o objetivo de se fazer estudos cinéticos e termodinâmicos de adsorção para cátions de cádmio (II). A Tabela 2.3 mostra o desempenho de diversos tipos de resíduos agro-industriais modificados, aplicados na remoção de espécies catiônicas em soluções aquosas, justificando a utilização de resíduos agrícolas locais.

Tabela 2.3: Materiais lignocelulósicos modificados e adsorvatos estudados

Adsorvente (Agente modificante)	Adsorvato	Referências
Bagaço de agave (ácidos orgânicos)	Cd ²⁺	Velazquez-Jimenez et al., 2013
Bagaço de agave (NaOH)	metais e corantes	Liu & Lee, 2014
Sabugo de milho (ácido cítrico)	Cd ²⁺	Leyva-Ramos et al., 2012
Caule de trigo (NaOH)	Cd ²⁺	Tan et al., 2010
Casca de arroz (formaldeído)	Cr ⁶⁺	Bansal et al., 2009
Bagaço de Cana (Anidrido Succínico)	Cu ²⁺ Pb ²⁺ Cd ²⁺	Gurgel e Gil., 2009
Madeira (Anidrido Succínico)	Zn ²⁺	Pereira et al., 2010
Bagaço de coco (Anidrido maleíco)	Metais	Melo et al., 2011

Levando em consideração a intensa atividade agrícola brasileira e, conseqüentemente, a imensa produção de biomassa nesta atividade, torna-se extremamente importante o desenvolvimento de projetos de química fina que busquem tirar proveito da situação privilegiada do país. Por exemplo, a produção de cana-de-açúcar, cultivada com o objetivo de obtenção de açúcar e bioetanol, chegou a cerca de 652 milhões de toneladas na safra de 2013/2014, segundo a Companhia Nacional de Abastecimento. Essa produção em larga escala de açúcar e álcool no Brasil tem como resultado uma elevada quantidade de bagaço de cana,

por exemplo, sendo gerado como subproduto. Este bagaço é queimado nas caldeiras das plantas industriais para a produção de vapor e energia. Este mesmo bagaço de cana apresenta um teor elevado de polissacarídeos, que representam aproximadamente 70% da matéria seca total. Por essas razões diversos pesquisadores no país têm concentrado suas atenções nas alterações químicas que este resíduo pode sofrer, com o objetivo de se encontrar aplicação prática nos mais variados setores econômicos e científicos (KARNITZ et al., 2010) e agregar valor ao produto.

Este cenário pode ser observado na Tabela 2.4, que mostra algumas modificações químicas realizadas usando como material de partida o bagaço de cana.

Tabela 2.4: Agentes modificantes do bagaço de cana e a aplicação dos derivados obtidos em adsorção.

Agente modificante	Adsorvato	Referências
Dianidrido EDTA	Cd ²⁺	Velazquez-Jimenez et al., 2013
Cloreto de hidroxilamina	Cu ²⁺	Jiang et al., 2009
Anidrido succínico	Cd ²⁺	Velazquez-Jimenez et al., 2013
Anidrido maleíco	Cd ²⁺	Leyva-Ramos et al., 2012
Anidrido ftálico	Cd ²⁺	Tan et al., 2010
Anidrido succinico	Cd ²⁺	Bansal et al., 2009
Dianidrido de EDTA	Azul de metileno Violeta cristal	Gusmão et al., 2013

2.1.2 Modificação química de quitosana

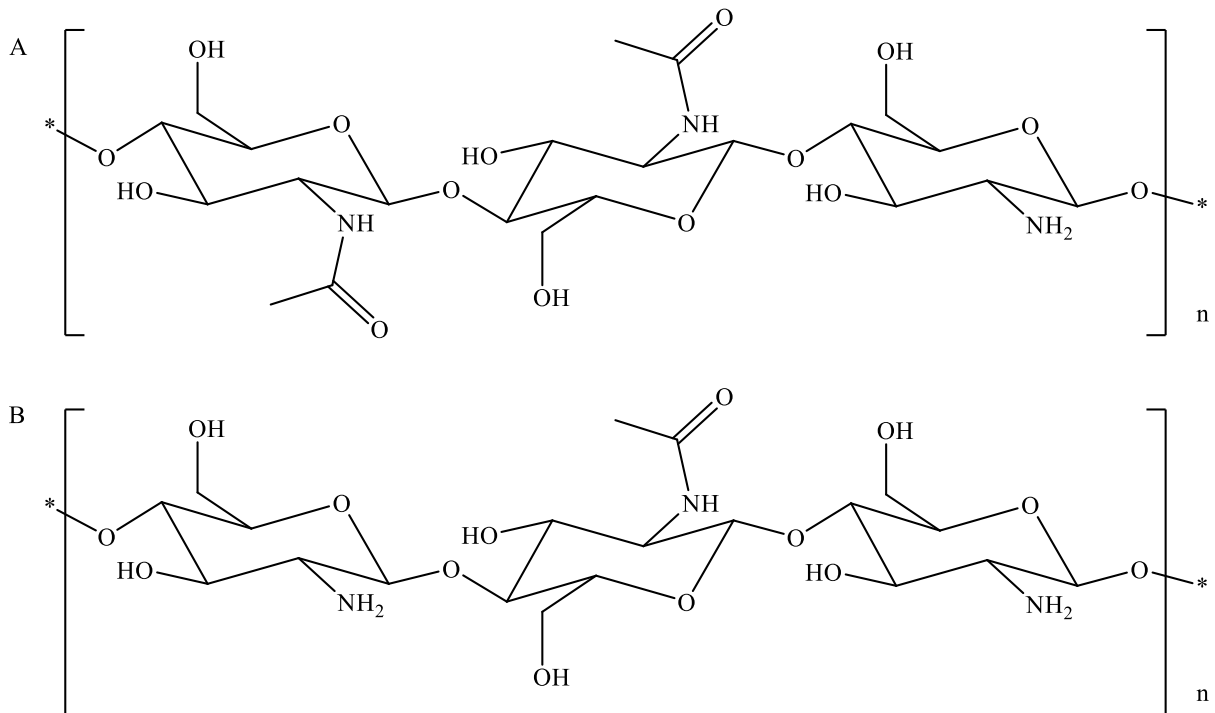
Outro biopolímero que tem recebido a atenção de diversos cientistas nas últimas décadas é a quitina (e seus derivados, por exemplo a quitosana). Observa-se para estes materiais uma vasta aplicação nas áreas da medicina, de desenvolvimento de novos produtos farmacêuticos, da agricultura, da indústria de biotecnologia, de desenvolvimento de produtos alimentícios e também como sorvente aplicado na remoção de contaminantes orgânicos e metálicos em diversas classes de efluentes industriais (CUNHA & GANDINI, 2010b; KYZAS et al., 2009).

O interesse pelo desenvolvimento desses novos materiais está diretamente ligado às propriedades intrínsecas destes polímeros tais como a biodegradabilidade, a biocompatibilidade, a baixa toxicidade e o grande potencial para a modificação química frente a diversos reagentes químicos.

Atualmente, o uso em escala industrial de quitina e quitosana ainda é muito inferior ao uso industrial da celulose. Porém, nos últimos 40 anos, alguns segmentos industriais vêm demonstrando que existe uma dependência entre as características estruturais e morfológicas destes biopolímeros e suas potenciais aplicações, o que pode ser constatado pelo enorme número de patentes depositadas nos países desenvolvidos (CUNHA & GANDINI, 2010b).

A quitina foi descoberta em 1811 pelo francês Henri Braconnot em seus estudos com fungos (LIMA & AIROLD, 2003). Seus estudos permitiram concluir que esta nova substância era quimicamente diferente daquela contida na madeira, a celulose, que havia sido recentemente descoberta. Anos depois, este mesmo pesquisador verificou que as carapaças de caranguejos continham quitina, sugerindo então que este seria o material básico da formação estrutural dos artrópodes.

A quitina é um polissacarídeo natural, biodegradável e não tóxico encontrado no ambiente marinho, em invertebrados de terra e em alguns fungos, e, após a celulose, é o segundo polissacarídeo natural mais abundante. É usualmente obtida do descarte de processamento de alimentos provenientes do mar, principalmente das cascas de caranguejos, camarões e lagostas. A quitosana, um derivado quitínico, apresenta menor abundância na biomassa sendo produzida então, principalmente, pela desacetilação dos grupos acetamido presentes na quitina, em meio alcalino em elevadas temperaturas (MOURYA & INAMDAR, 2008). Quimicamente, quitina e quitosana (Esquema 2.2, página 12) estão proximamente relacionadas, pois ambas são polissacarídeos lineares contendo as unidades 2-acetamido-2-desoxi- D-glicopiranoose (GlcNAc) e 2-amino-2-desoxi-D-glicopiranoose (GlcN) unidas por ligações glicosídicas do tipo β (1 \rightarrow 4). A proporção de unidades GlcNAc em relação às de GlcN é definida como grau de acetilação (GA) do biopolímero e diferencia quitina ($GA > 0,5$) de quitosana ($GA \leq 0,5$). Contudo, este valor é apenas uma aproximação, sendo a diferença também baseada na solubilidade do biopolímero em meio ácido, no qual quitosana é solúvel, diferentemente da quitina, que é insolúvel (MOURYA & INAMDAR, 2008).

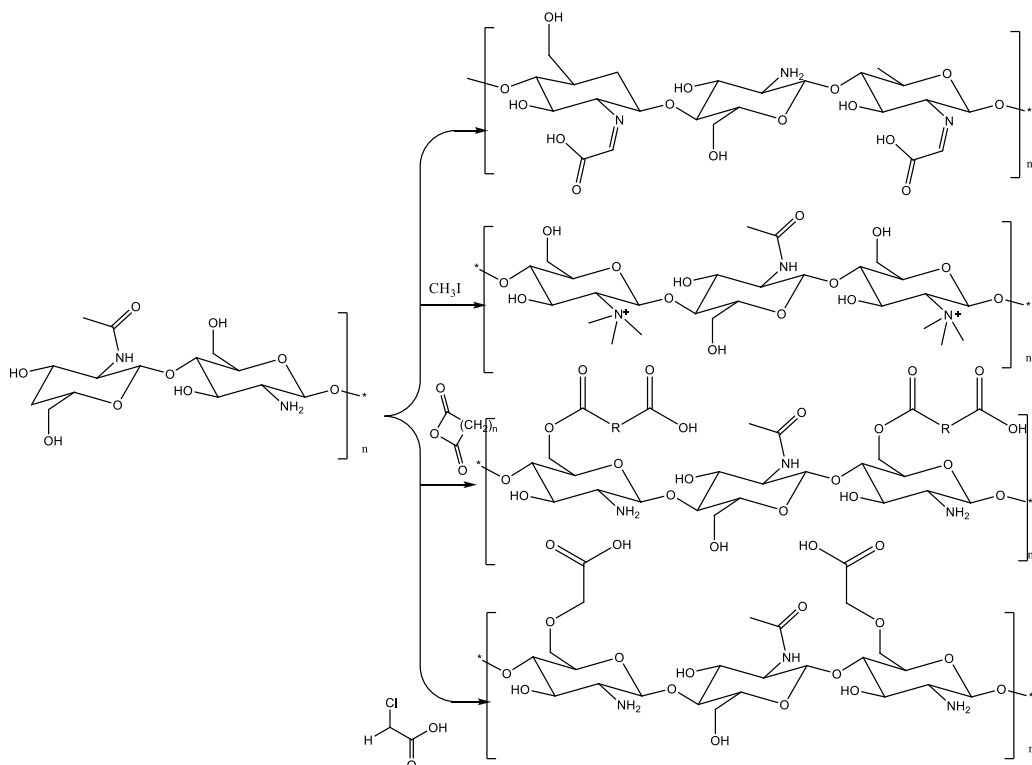
Esquema 2.2: Estruturas da quitina (A) e da quitosana (B)

A desacetilação da quitina para a transformação da mesma em quitosana geralmente não é completa, pois são necessárias muitas reações consecutivas, o que favorece também a despolimerização desta espécie. Logo, o termo quitosana designa o conjunto de copolímeros que contém ao menos 50-60% de unidades de 2-amino-2-desoxi-D-glicopiranosose (GlcN) e geralmente, consegue-se um grau de desacetilação entre 70-95%, o que depende do método utilizado. As propriedades e a qualidade da quitosana tais como pureza, viscosidade, desacetilação, massa molar e estrutura polimórfica, podem variar de acordo como a origem da quitina e com o processo de obtenção. A capacidade de absorção de espécies catiônicas via complexação com os pares de elétrons dos grupos amino, por exemplo, pode variar de acordo com o processo de hidrólise. Sabe-se que, uma quitosana obtida de um processo de hidrólise homogênea apresenta maior potencial de adsorção se comparada a uma quitosana obtida pela hidrólise heterogênea, mesmo quando apresentam o mesmo grau de desacetilação (CUNHA & GANDINI, 2010b).

Dentre os principais parâmetros que regem as características físico-químicas da quitosana podem ser citados a massa molecular, a cristalinidade de suas cadeias poliméricas e o seu grau de desacetilação. Este último parâmetro é importantíssimo quando se pensa em adsorção de espécies catiônicas, visto que o par de elétrons não ligantes do nitrogênio funciona como um

bom sítio quelante para estas espécies, como citado anteriormente. Outro fator importante que pode ser citado aqui é a influência do pH neste processo de absorção, já que com a variação do mesmo o grupo amino pode encontrar-se protonado ou não. A presença de grupos amino dispostos na cadeia polimérica da quitosana também torna este biopolímero muito atrativo do ponto de vista sintético, pois os mesmos podem sofrer diversas reações químicas que podem melhorar as propriedades da quitosana, ou até mesmo, acrescentar novas, tornando-a composta de sítios capazes de realizar a adsorção de contaminantes em água, por exemplo. A modificação química de quitosana torna este biopolímero ainda mais atraente do ponto de vista de aplicação, justificando ao menos dois objetivos: a) prevenir sua solubilidade quando em meio ácido, b) aumentar a seletividade, ou até mesmo a reatividade frente a uma aplicação específica (MARTINA et al., 2011). A maior parte das modificações químicas das fibras de quitosana está diretamente relacionada com a funcionalização dos grupos amino e/ou dos grupos hidroxilas primários, o que permite a formação de diversos novos biopolímeros. Dentre as reações envolvendo os grupos amino podemos citar a *N*-trialquilação, que produz uma quitosana quaternarizada, a *N*-acetilação, a carboxialquilação/(arilação) e a *O*-carboxiacilação (MIRETZKY & CIRELLI, 2009; MOURYA & INAMDAR, 2008), conforme mostrado no Esquema 2.3.

Esquema 2.3: Modificações químicas já realizadas nas fibras de quitosana



Em busca de aplicações mais eficientes para a quitosana, vários pesquisadores em todo o mundo continuam a usar a modificação química para obtenção de novos materiais. A modificação química, a priori, não altera a estrutura básica da quitosana, mas traz aos novos derivados propriedades físico-químicas melhoradas para aplicações especiais em diversas áreas (MOURYA & INAMDAR, 2008). Tais modificações podem melhorar, por exemplo, as propriedades de adsorção, a resistência química, a estabilidade mecânica e diminuir a biodegradação (MOURYA & INAMDAR, 2009). As modificações químicas mais relatadas na literatura utilizam os grupos amino em reações com funções aldeídicas do glutaraldeído, por exemplo, formando grupos iminas e acoplando uma matriz quitosânica à outra (RINAUDO, 2010). Nessa última técnica, chamada de reticulação, as ligações cruzadas diminuem a solubilidade da quitosana em meios básicos ou ácidos, o que aumenta a sua aplicação na área de tratamento de efluentes, por exemplo (NASEF & GÜVEN, 2012). Geralmente, a reticulação pode reduzir a capacidade de adsorção dos derivados de quitosana, já que os grupos aminos se tornam indisponíveis, porém a ligação cruzada pode aumentar a capacidade de absorção por parte de outros grupos funcionais presentes na estrutura do agente de reticulação (MIRETZKY & CIRELLI, 2009). Estas modificações químicas estruturais produzem derivados que podem ser aplicados na remoção de poluentes em soluções aquosas, na liberação controlada de fármacos, na preparação de novos fármacos, bactericidas e antifúngicos e no desenvolvimento de membranas filtrantes (MOURYA & INAMDAR, 2008).

Com relação à aplicação da quitosana quimicamente modificada como adsorvente na remoção de contaminantes presentes em meios aquosos, muitos trabalhos têm sido apresentados na literatura, especialmente na remoção de corantes e cátions metálicos. Estes trabalhos reportam principalmente os parâmetros relacionados ao processo de adsorção, como a ordem e as constantes cinéticas, a capacidade máxima de adsorção dos derivados de quitosana, o efeito do pH, as constantes de adsorção e os fatores termodinâmicos (K_e , ΔH° , ΔS° , ΔG°). A Tabela 2.5 (página 15) apresenta uma compilação de vários trabalhos envolvendo derivados modificados deste polissacarídeo utilizado como adsorvente frente a diferentes corantes e cátions metálicos, dissolvidos em soluções aquosas.

Tabela 2.5: Quitosanas modificadas quimicamente e suas aplicações em adsorção

Material	Adsorvato	Referências
Esferas de quitosana reticuladas com epícloridrina	Vermelho reativo 2	Chiou et al., 2004
Esferas de quitosana reticulada com tripolifosfato de sódio	Amarelo metanil	Chiou & Chuang, 2006
Quitosana reticulada com Glutaraldeído	Alaranjado de metila	Morais et al., 2007
Quitosana Monocarboximetilada	Violeta cristal	Pekkuz, Uzun & Guzel, 2008
N,O-carboximetil Quitosana	Vermelho do congo	Wang & Wang, 2008
Esferas de quitosana e ácido 4-hidróxibenzóico	Verde malaquita	Wang & Wang, 2008
N,O-succinilquitosana	Cu ²⁺	Lima & Airoid, 2003
Sal quaternário de quitosana	Cr ⁶⁺	Spinelli et al., 2004

2.2 Os corantes como contaminantes em meio aquoso

Até o século XIX, os corantes empregados para diversos fins nobres em uma sociedade, como tingimento de tecidos ou do corpo, eram de origem natural. O uso de corantes artificiais iniciou-se em 1856 com William Henry Perkin, um químico inglês que sintetizou a mauveína, considerado o primeiro corante sintético produzido. A partir daí, inúmeros corantes artificiais foram desenvolvidos para suprir as necessidades de diferentes setores, que apresentam uma demanda grande e variada, pois eles são utilizados em indústrias de couro, papel, cosméticos, plásticos, alimentícia, automotiva, madeireira, de vernizes, solventes e tintas, farmacêutica, de saponáceos e detergentes e, principalmente, em indústrias têxteis (ROYER, 2008).

Somente a indústria têxtil cataloga mais de 8.000 corantes sintéticos, diversidade essa justificada pelos diferentes critérios que influenciam na escolha do corante: natureza da fibra têxtil, características estruturais do corante e da fibra, classificação e disponibilidade do corante para aplicação, propriedades de fixação, custo, dentre outros (GUARATINI & ZANONI, 1999). Os corantes são compostos coloridos, solúveis no veículo de tingimento ou estampagem. São caracterizados por sua capacidade de absorver luz no espectro visível (400 a 700 nm) e por essa razão, parecem coloridos. São moléculas que possuem dois componentes-chave: o grupo cromóforo, responsável pela cor, e os grupos funcionais, que se ligam às fibras do tecido. Existem ainda os grupos que auxiliam nas características dos corantes, dentre eles,

os grupos auxocromos, que intensificam as cores e proporcionam qualidades tintoriais (grupos amino, amino substituídos, carboxílicos e hidroxílicos) e os grupos solubilizantes (grupos sulfônicos e aminas quaternárias (KUNZ et al., 2002)).

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química, de acordo com o método pelo qual ele é fixado à fibra têxtil ou ainda à aplicação a que se destinam (GUARATINI & ZANONI, 1999; NEEDLES, 1986).

A fixação do corante à fibra é feita por intermédio de reações químicas, da simples “insolubilização” do corante ou de derivados gerados e ocorre, usualmente, em diferentes etapas durante a fase de montagem e fixação do corante à fibra. Entretanto, todo processo de tingimento envolve, como operação final, uma etapa de lavagem em banhos correntes para a retirada do excesso de corante original ou corante hidrolisado não fixado à fibra nas etapas precedentes (GUARATINI & ZANONI, 1999). Os despejos do tingimento de tecidos são variados devido aos diferentes tipos de corantes empregados e à maneira pela qual são aplicados: em geral, são volumosos, apresentam forte coloração e alguns podem ser tóxicos. Eles são danosos, pois apresentam altas taxas de sólidos suspensos, alta demanda química e bioquímica de oxigênio, calor, cor e acidez ou basicidade (AL-DEGS et al., 2000). Mais de 700 mil toneladas de 10 mil tipos de corantes e pigmentos são produzidos anualmente no mundo. Segundo dados da Associação Brasileira de Química (Abiquim), de 2007, o Brasil é responsável por 2,6% da demanda mundial de corantes. Estima-se que pelo menos 20% dos corantes têxteis sejam descartados em efluentes, devido a perdas ocorridas durante o processo de fixação da tintura às fibras. Sabe-se que, para alguns corantes, uma concentração tão baixa quanto uma parte por milhão pode conferir coloração à água (AL-DEGS et al., 2000).

O lançamento direto desses efluentes causa danos aos corpos receptores, à sua biota e às populações que dele dependam. A coloração das águas, além de ser um problema estético, dificulta a penetração de luz, o que reduz a atividade fotossintética nos corpos receptores e, com isso, causa uma diminuição no desenvolvimento da biota aquática; além de diminuir a solubilidade de gases (GARG et al., 2004) e aumentar a demanda química de oxigênio (DQO). Vários desses corantes são tóxicos e até carcinogênicos, o que causa um sério perigo para os organismos vivos aquáticos (O’NEILL et al., 1999; KAO et al., 2006; CRINI, 2006). Estudos têm mostrado que diversos corantes, dentre eles o violeta cristal (VC), por exemplo, e seus subprodutos podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos (KUNZ et al., 2002). Porém,

mesmo corantes menos tóxicos, se não tratados devidamente, causam impacto evidente ao corpo hídrico. Dentre os danos causados pelo contato humano com corpos d'água contendo corantes podem ser citados: respiração curta e dificultada e sensação de queimação devido à inalação; náuseas, vômito, diarreia e gastrite se ingerido. A ingestão acidental de grandes quantidades pode produzir dores no tórax e abdômem, fortes dores de cabeça, sudorese profusa, confusão mental, micção dolorosa e metemoglobinemia (BHATTACHARYYA & SARMA, 2002).

As Resoluções CONAMA nº357/2005 e CONAMA 430/2011, que estabelecem os padrões de lançamento de efluentes nos corpos hídricos brasileiros, não fixam valores máximos para o parâmetro cor. Entretanto, estabelecem que o lançamento não pode modificar a característica original do corpo receptor, ou seja, visualmente não poderá haver alteração. Mesmo pequenas concentrações de corantes se tornam perceptíveis e causam impactos negativos sobre os corpos hídricos caso os efluentes dos processos de tingimento sejam lançados sem nenhuma forma de tratamento ou tratados inadequadamente. Há, portanto, a necessidade de tratamento da água residuária por meio de processos que podem ser físico-químicos ou biológicos.

Atualmente, os principais métodos utilizados para o tratamento de efluentes contendo corantes têxteis são processos físico-químicos como coagulação, floculação e decantação, adsorção em carvão ativado e os processos biológicos, dos quais os lodos ativados são os mais aplicados (KUNZ et al., 2002).

Os processos de tratamento de efluentes baseados na adsorção têm sido amplamente divulgados por literatura específica. O carvão ativado é, de longe, o adsorvente mais amplamente utilizado na remoção de uma extensa variedade de classes de corantes, porém apesar do relativo baixo custo apresenta algumas desvantagens. Por exemplo, uma vez usado, o carvão ativado é difícil de ser separado do sistema aquático quando se torna exaustivamente utilizado. Além disso, o processo de adsorção apenas transfere o poluente de uma fase para outra, sem realmente removê-lo do meio ambiente. A regeneração do carvão ativado por processos químicos ou térmicos é cara e resulta em perda do agente sorvente (JIUHUI, 2008).

2.3 Adsorção

Sabe-se que as primeiras aplicações industriais do processo de adsorção aconteceram durante o período da Primeira Grande Guerra, na década de 1920, servindo para a remoção de álcool e benzeno de correntes gasosas de plantas industriais alemãs (desenvolvido pela Bayer AG, Alemanha) e para a recuperação de etano e hidrocarbonetos pesados do gás natural (GUELFY & SCHEER, 2007). Provavelmente a utilização mais comum tenha sido o uso de colunas com material hidrofílico (como a sílica gel) para retirar traços de umidade de correntes gasosas. Nestas aplicações, os materiais adsorvidos estão em baixa concentração, são de baixo valor agregado e normalmente não são recuperados, sendo que, em função de sua filosofia de “limpeza” em correntes gasosas, são denominados processos de purificação (SCHEER, 2002). Na Tabela 2.6, a história da adsorção é resumidamente apresentada.

Tabela 2.6: Breve história da adsorção (Dabrowski, 2001- Adaptado de Inglezakis e Pouloupoulos, 2007)

Importantes Descobertas	Cientistas	Ano
Adaptado o uso de carvão ativado como um meio adsorvente em máscaras de gás para a Primeira Grande Guerra	W. A. Zelinsky	1915
Criado o conceito de adsorção em monocamada. Recebeu o Prêmio Nobel de Química em 1932	I. Langmuir	1918
Desenvolvimento da equação de isoterma em multicamada, nomeada B.E.T.	S. Brunauer, P. H. Emmet E. Teller	1938
Introduzida a prática laboratorial de separação cromatográfica sólido-líquido, tanto em coluna quanto planar	A. J. P. Martin B. L. M. Synge	1941
Inventado o método de síntese de zeólitas. No mesmo ano, a North-American Linde Company começou a produção de zeólitas sintéticas em escala comercial	R. M. Barrer D. W. Breck	1956

Hoje, sabe-se que a adsorção é capaz de realizar separações que seriam impossíveis ou impraticáveis por técnicas convencionais, como destilação, absorção (gás-líquido) e até mesmo em sistemas de membrana. A adsorção encontrou nas últimas décadas aplicações na

resolução de problemas ambientais, conseguindo se tornar uma técnica eficiente para a remoção de diversos tipos de contaminantes em meios aquosos e permitindo o atendimento das mais diversas legislações ambientais que normatizam a emissão de poluentes em efluentes líquidos (KNAEBEL, 2009).

O termo “sorção” é usado para descrever todo tipo de captura de substância em superfícies externas de sólidos. Dependendo do tipo de ligação envolvida, a sorção pode ser classificada de acordo com as definições abaixo (INGLEZAKIS & POULOPOULOS, 2007).

- **Sorção física ou fisiossorção:** não é observada troca de elétrons. Atrações intermoleculares se estabelecem entre sítios com energias favoráveis e independem das propriedades eletrônicas das moléculas envolvidas. A fisiossorção é caracterizada por energias de interação comparáveis a calores de vaporização (condensação). O adsorvato é mantido na superfície por forças de van der Waals relativamente fracas e múltiplas camadas podem ser formadas com aproximadamente o mesmo calor de adsorção. O calor de adsorção da fisiossorção é de poucas quilocalorias por mol e, por consequência, esse tipo de adsorção é estável somente até 150 °C.
- **Sorção química ou quimissorção:** envolve troca de elétrons entre sítios específicos de superfícies e moléculas do soluto; como resultado, ligações químicas são formadas. A quimissorção é caracterizada por energias de interação superfície-adsorvato comparáveis às forças das ligações químicas envolvidas (dezenas de kcal/mol) e conseqüentemente é mais forte e mais estável às altas temperaturas que a fisiossorção. Geralmente, apenas uma camada de adsorvato pode ser adsorvida.
- **Sorção eletrostática ou troca iônica:** é um termo reservado para forças de atração de Coulomb entre íons e grupos funcionais carregados.

O termo “adsorção” inclui a captação de componentes gasosos e líquidos de misturas pelas superfícies externas e/ou internas de substâncias porosas. Na engenharia, é denominado adsorção o processo de separação durante o qual componentes específicos de uma fase de fluido é transferida para a superfície de um sólido adsorvente (MCCABE et al., 1993). Sabe-se que a adsorção pode ocorrer em mono ou multicamadas, sendo que na adsorção de monocamada todas as moléculas adsorvidas estão diretamente em contato com a superfície do sólido adsorvente e na multicamada o adsorvente acomoda mais que uma camada de moléculas de adsorvato, assim, nem todas as moléculas adsorvidas estarão em contato direto

com a camada superficial do sólido, o que salienta a possível interação adsorvato-adsorvato corroborando, em alguns casos, com o processo adsorvativo (IUPAC, 1984).

O processo de adsorção é um processo cinético que envolve uma série de mecanismos de transferência de massa da fase fluida para a fase sólida (MCKAY & AL DURI, 1987):

1. Transporte das moléculas de adsorvato da fase líquida para a camada limite que circunda o adsorvente. Este mecanismo de transporte pode ocorrer por processos de difusão ou por advecção;
2. Transporte do adsorvato por difusão molecular da camada limite até a superfície externa do adsorvente (mecanismo de transferência externa de massa);
3. Uma vez que o adsorvato tenha ultrapassado a camada limite que circunda o adsorvente, o seu transporte passa a ocorrer em seu interior;
4. Após o encontro de um sítio de adsorção vazio por um adsorvato, o processo de adsorção propriamente dito é realizado, ou seja, é efetuada a ligação entre o adsorvente e o adsorvato. O processo de adsorção física ou química é muito rápido.

As evidências cinéticas deste processo podem ser entendidas como: a primeira etapa pode ser afetada pela concentração do adsorvato, assim, um aumento da concentração pode acelerar a difusão para a superfície do adsorvente; a segunda etapa da adsorção é dependente da natureza das moléculas do adsorvato e a terceira etapa é geralmente considerada a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos.

2.3.1 Estudos cinéticos

No momento em que um material adsorvente é colocado em solução aquosa rica em um adsorvato, o equilíbrio entre adsorvente e adsorvato não é imediato, pois as moléculas do adsorvato precisam ser transportadas dessa solução aquosa para a superfície externa do material adsorvente, em seguida, ao longo dos poros até atingir sua superfície mais interna. O desenvolvimento de modelos matemáticos para a descrição da cinética do processo de adsorção parte das seguintes hipóteses (ALÉM SOBRINHO E FERREIRA FILHO, 1997):

1. O processo de adsorção ocorre sob condições isotérmicas, ou seja em uma temperatura constante, e é um processo reversível;
2. Os processos difusivos são descritos pelos mecanismos de transferência de massa na camada limite que circunda o adsorvente e em seu interior;
3. A etapa de adsorção propriamente dita é mais rápida do que os mecanismos de transporte interparticular e intraparticular;
4. A partícula do adsorvente deve ser considerada esférica e isotrópica;
5. Assume-se que a fase líquida em torno do adsorvente é completamente homogênea.

Para se entender melhor os mecanismos envolvidos no processo de adsorção, a otimização das condições experimentais como, por exemplo, o ajuste da concentração do adsorvato, da concentração do adsorvente, do pH, da agitação ou do fluxo, a área superficial, a massa específica, a porosidade, o diâmetro da partícula e uma preparação adequada da matriz e da superfície de adsorção, se fazem necessárias.

Os modelos cinéticos atuais podem ser utilizados para descrever a adsorção de um adsorvato sobre um adsorvente. Pode-se citar dentre os modelos amplamente utilizados e que representam bem os processos cinéticos envolvidos na adsorção: o modelo de pseudoprimeira ordem (PPO) ou modelo de Lagergren e o modelo cinético de pseudossegunda ordem (PSO). Esses modelos consideram que a diferença entre a concentração da fase sólida em qualquer tempo e a concentração da fase sólida no equilíbrio é a força motriz da adsorção, e a taxa de adsorção global ou é proporcional à força motriz, no caso da equação de PPO, ou é o quadrado da força motriz, para o modelo de PSO. Esses modelos consideram, ainda, que a adsorção é um processo de “falsa” (pseudo) ordem de reação química e a taxa de adsorção pode ser determinada pelas equações de reação de primeira ordem e de segunda ordem, respectivamente.

2.3.1.1 Modelo Pseudo primeira Ordem (PPO)

O modelo de PPO assume que a taxa de variação da captação do soluto com o tempo é proporcional à diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade adsorvida

em qualquer tempo. Assim, uma análise simples da cinética de adsorção pode ser representada por:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (2.1)$$

onde, q_e (mol/g) é a concentração de adsorvato no equilíbrio, q_t (mol/g) é a concentração de adsorvato na fase sólida em um determinado tempo, t (min) é o tempo e K_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade de reação de **PPO**.

A equação de Lagergren é obtida integrando-se a equação 2.1 e é a comumente usada pra interpretar processos de adsorção.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (2.2)$$

Se este modelo se ajusta aos dados obtidos nos estudos cinéticos, o gráfico $\ln(q_e - q_t)$ versus t deve nos fornecer uma reta com coeficiente angular $-K_1$ e coeficiente linear $\ln q_e$.

2.3.1.2 Modelo Pseudo segunda Ordem (PSO)

Já o modelo de PSO propõe que a taxa de variação da captação do soluto com o tempo é proporcional ao quadrado da diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade adsorvida em qualquer tempo, matematicamente representado pela equação 2.3:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.3)$$

Onde K_2 é a constante da taxa de adsorção de **PSO** (min.g/mg).

O ajuste do modelo aos dados experimentais, de acordo com a equação 2.3, indica que este modelo descreve muito bem os dados experimentais obtidos nos estudos cinéticos. A equação (2.4) obtida a partir da equação diferencial 2.3 e na forma linearizada pode ser descrita por:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.4)$$

Se a cinética de **PSO** pode ser correlacionada com os dados experimentais obtidos, o gráfico (t/q_t) versus t deve mostrar uma relação linear, onde o coeficiente linear é definido por $1/(K_2 q_e^2)$ e coeficiente angular correlatadamente, definido por $(1/q_e)$. O valor da constante K_2

é obtido através do coeficiente linear da reta. O método gráfico cinético, conduz a verificação da aplicabilidade dos modelos cinéticos, de forma a avaliar os dados obtidos pela análise do coeficiente de correlação da reta (R^2), cujo valor deverá ficar próximo a 1 para que o modelo cinético e o conjunto de dados experimentais obtidos seja satisfatoriamente correlatados (YANG et al., 2005).

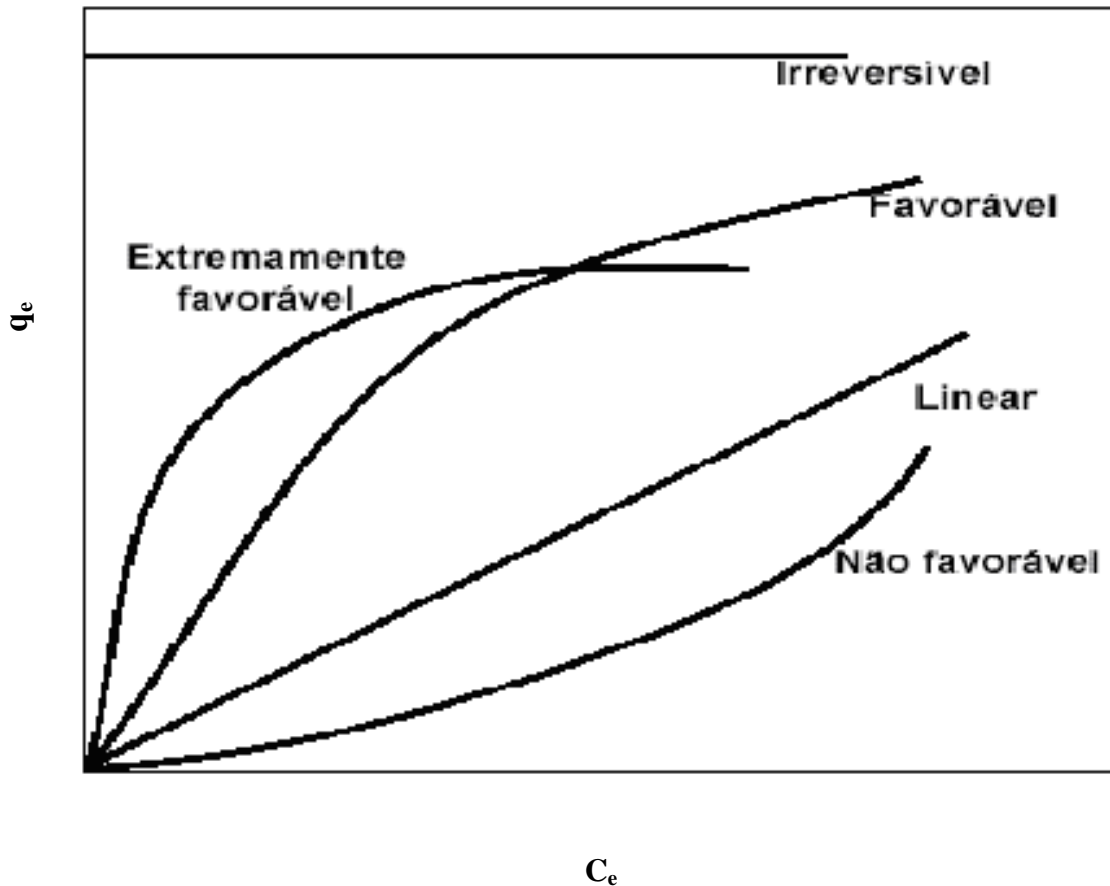
2.3.2 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção fornecem informações muito valiosas sobre como o adsorvente efetivamente adsorverá as impurezas presentes e podem ser usadas como ferramentas para projetos que visem atender as legislações ambientais vigentes. Além disso, pode-se ter uma estimativa da quantidade máxima de impurezas que será adsorvida, estimando a eficiência e o tempo de uso e reuso do adsorvente estudado (ROOSTAEI & TEZE, 2004).

Da mesma forma que proposto para os modelos cinéticos, as isotermas são descritas por equações matemáticas que evidenciam as relações entre a quantidade de um determinado elemento adsorvido e sua quantidade remanescente na solução em equilíbrio. Representam uma relação termodinâmica de equilíbrio entre as fases fluida e sólida do sistema a uma determinada temperatura e pH. Desta forma, o processo de adsorção pode ser avaliado quantitativamente por meio destas ferramentas matemáticas (SENA, 2005).

As isotermas de adsorção em meio aquoso foram classificadas por Weber e Chakravorti (1974) e relacionam o equilíbrio entre a concentração do adsorvato na solução e a concentração do adsorvato nas partículas do adsorvente a uma dada temperatura. Como citado anteriormente, a adsorção pode ter tanto caráter físico quanto químico e a sua classificação é indicada pela forma gráfica que a isoterma apresenta conforme pode ser observado na Figura 2.1 (página 24).

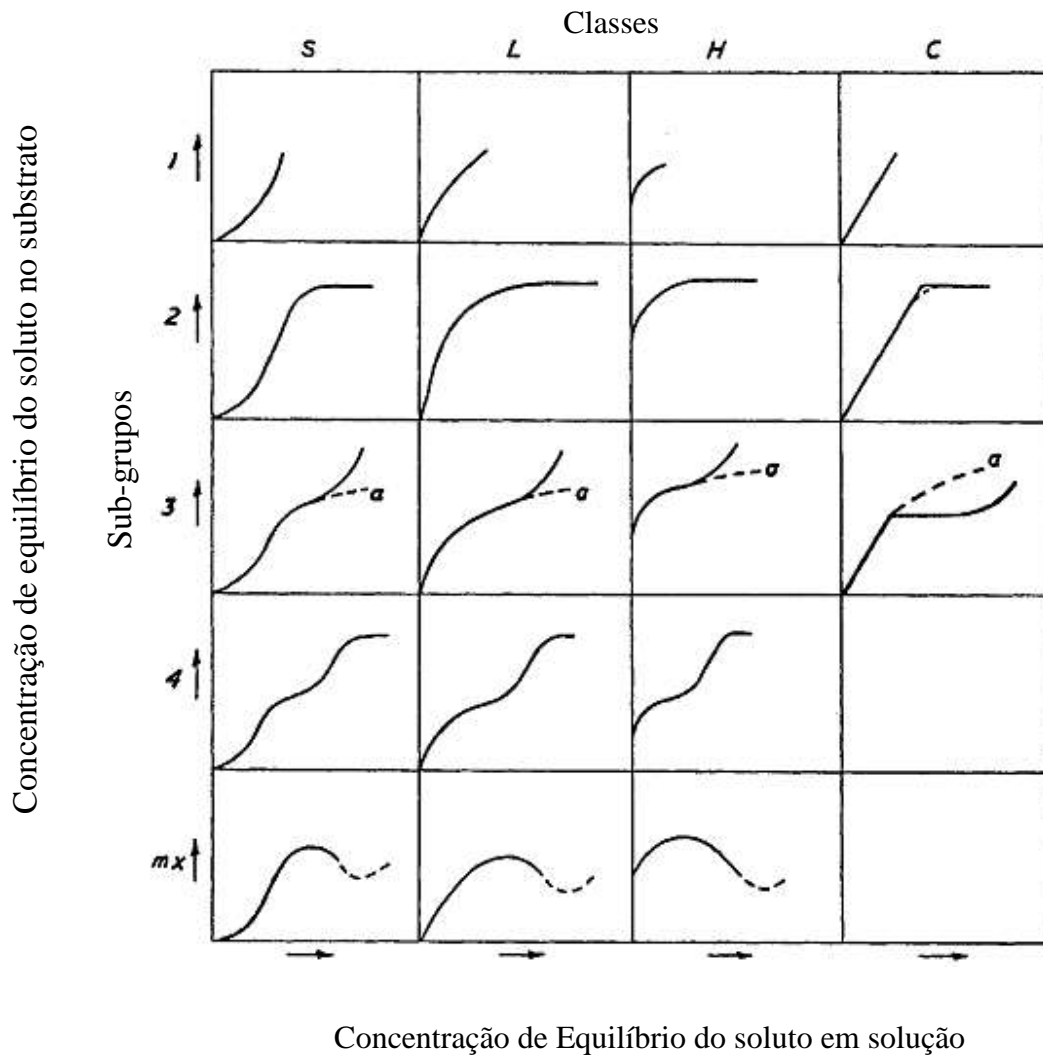
Figura 2.1: Classificação de isotermas de acordo com Weber e Chakravorti (1974)



Na isoterma linear apresentada na Figura 2.1 representa-se uma proporcionalidade direta entre a massa do adsorvato retido no adsorvente (q_e) e a concentração do adsorvato em solução (C_e), quando em equilíbrio. Logo, quanto maior for a concentração do adsorvente, maior será a adsorção. As isotermas com concavidade para baixo são favoráveis e idealmente desejadas, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de adsorvente. As isotermas com concavidade para cima não são favoráveis, pois indicam que, mesmo em grandes concentrações de adsorvente, ocorre uma baixa adsorção.

Outro sistema de classificação das isotermas foi proposto por de Giles e colaboradores (1960) que dividiram todas as isotermas em quatro classes principais, conforme o aclave ou declive inicial da curva (Figura 2.2, página 25).

Figura 2.2: Sistema de classificação de isoterma de Giles e colaboradores (1960)



As quatro classes em que as isoterma foram divididas foram chamadas **S**, **L** (Langmuir), **H** (*high affinity*) e **C** (*Constant partition*). Conforme descrito pelos autores, as variações dentro destas quatro classes criam as subdivisões ou os subgrupos. Os declives/aclives iniciais dependem da taxa de variação na disponibilidade de sítios adsorptivos com o aumento do soluto adsorvido. À medida que mais soluto é retido, há uma diminuição progressiva na probabilidade de uma molécula de soluto encontrar um sítio adsorptivo disponível, onde possa ser adsorvido. Já o patamar que pode ser observado nas curvas está relacionado à capacidade adsorptiva em monocamada. Costuma-se chamar ponto patamar ou ponto B uma leve mudança na inclinação da curva. Longos patamares podem indicar uma grande barreira energética que deve ser vencida para que uma nova camada de adsorção possa ocorrer seguidamente ao momento em que a superfície do adsorvente já está recoberta de adsorvato. Este fenômeno pode indicar também que o soluto apresenta alta afinidade pelo solvente, mas baixa afinidade

para o adsorvente que contém moléculas de soluto já adsorvidas e isso se deve, provavelmente, à tendência dos solutos adsorvidos de repelir outras moléculas de soluto em solução (GILES et al., 1960).

As curvas em **S** indicam que a adsorção é facilitada à medida que a concentração do soluto aumenta, o que pode ser evidenciado quando três condições são atendidas: a molécula de soluto (a) é monofuncional, (b) tem atração intermolecular moderada, causando um acondicionamento vertical em arranjo regular na superfície do adsorvente, e (c) encontra forte competição por sítios adsorptivos, com moléculas do solvente ou de outras espécies adsorptivas.

As curvas em **L** mostram que quanto mais sítios adsorptivos são preenchidos, maior se torna a dificuldade de moléculas de soluto encontrem sítios livres. Isso implica em uma adsorção sem orientação tradicional vertical (entre adsorvente e adsorvato) e com provável ausência de competição com o solvente. Isotermas do tipo **L** seguem pelo menos uma das características seguintes: (a) das moléculas adsorvidas, a maioria é adsorvida horizontalmente; ou (b) são (i) sistemas com soluto e adsorvente altamente polares; e (ii) sistemas nos quais há substâncias monofuncionais iônicas com atração intermolecular muito forte, os quais podem ser adsorvidos como aglomerações formadas anteriormente à adsorção. De todas as curvas descritas pela classificação de Giles e colaboradores, a mais conhecida é a **L**, sendo o subgrupo **L2**, provavelmente, o caso de maior ocorrência em soluções diluídas, podendo ser observadas corriqueiramente em experimentos em estudos laboratoriais em batelada.

A isoterma **H** é um caso especial da isoterma **L** em que o soluto apresenta uma alta afinidade pelo adsorvente e é adsorvido completamente ou até que valores muito baixos de adsorvato permaneçam em solução. A porção inicial da isoterma é, por esse motivo, vertical. As espécies adsorvidas são, geralmente, de grande dimensão. A curva **C** pode ser caracterizada por uma constante divisão de soluto entre a solução e o adsorvente. Fundamentalmente, a linearidade mostra que o número de sítios disponíveis para adsorção se mantêm constante, ou seja, quanto mais soluto é adsorvido, mais sítios são criados. Essa isoterma parece ocorrer em certos tipos de sistemas: (a) solutos aromáticos não iônicos ou mono iônicos em polímeros hidrofóbicos; (b) certos aminoácidos e peptídeos em meio aquoso adsorvidos em sílica em pó; e (c) fenóis em meio aquoso adsorvido em polipeptídeos sintéticos (GILES et al., 1960).

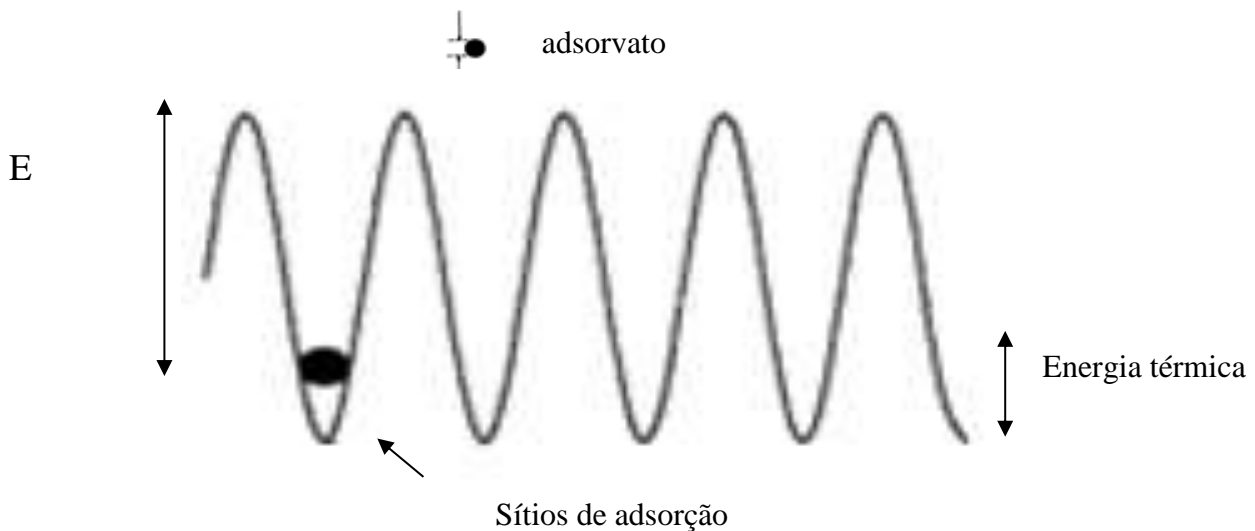
Estes sistemas adsorptivos podem ser descritos matematicamente por diversos modelos que transportam os comportamentos termodinâmicos dos processos de adsorção, e que levam em

conta o comportamento experimental de cada processo estudado. Assim, pode-se citar como modelos matemáticos mais comumente usados para a interpretação termodinâmica do processo de adsorção os modelos de Langmuir, de Freundlich, de Temkin e de Sips.

2.3.2.1 Modelo de Langmuir

Este é o modelo mais comumente utilizado para explicar os fenômenos de adsorção, o que permite compreender a adsorção superficial em monocamada quando em superfície ideal (que apresenta uma variação energética periódica e com magnitude maior que a energia térmica da molécula a ser adsorvida). Pode-se observar pela Figura 2.3, que se a distância entre dois sítios vizinhos for superior ao diâmetro da molécula de adsorvato, esta adsorção é localizada e cada adsorvato ocupará um sítio. Pode-se observar também que a profundidade dos sítios de adsorção de uma superfície ideal é sempre regular, o que faz com que a energia liberada pela adsorção em cada sítio seja sempre a mesma, independentemente do que é adsorvato (DO, 1998).

Figura 2.3: Flutuação de energia na superfície de adsorvente (adaptado de Do, 1998)



Em resumo, pode-se afirmar que o modelo de Langmuir assume que:

- A superfície é homogênea e que a energia de adsorção é constante em toda a superfície;

- A adsorção é localizada e os átomos ou moléculas de adsorvato são adsorvidas em sítios previamente definidos e localizados;
- Cada sítio pode acomodar somente uma molécula ou átomo formando-se assim, uma monocamada.

O modelo de Langmuir se baseia no princípio cinético de adsorção onde a taxa de adsorção é igual à taxa de dessorção (sistema no equilíbrio), mantendo a taxa de acumulação de adsorvato na superfície do adsorvente, no equilíbrio, igual à zero (DO, 1998).

O esboço da isoterma de Langmuir é a curva de isoterma **L** (subgrupo L_2) da classificação proposta por Giles e seus colaboradores (1960).

A equação de Langmuir (equação 2.5 e 2.6) tem ampla aplicação, podendo representar sistemas em fase sólida ou líquida; contudo, em soluções iônicas sua validade de uso se prende mais ao fato de constituir uma boa equação empírica do que atender às condições físicas pré-determinadas (Sena, 2005).

$$q_e = Q_{max} \frac{bC_e}{1+bC_e} \quad (2.5)$$

Ou alternativamente,

$$q_e = Q_{max} \frac{K_L C_e}{1+bC_e} \quad (2.6)$$

Nessas equações que representam o modelo matemático de Langmuir, os termos $Q_{máx}$, b e K_L são as constantes de Langmuir onde, $Q_{máx}$ representa a capacidade máxima de adsorção da fase sólida, b a constante de energia relacionada ao calor de adsorção e K_L a constante de equilíbrio de Langmuir (MOHANTY et al., 2006; TREVIÑO-CORDEIRO et al., 2013). Podemos concluir a partir do modelo matemático que, se a constante de afinidade b é grande, a superfície do adsorvente é mais recoberta por adsorvato como resultado da maior afinidade entre ambos (Do, 1998). C_e (mg/L) e q_e (mg/g) são as concentrações da fase líquida e sólida no equilíbrio, respectivamente.

As equações 2.5 e 2.6 podem ser rearranjadas para a forma linear, conforme a equação:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bQ_{max}} + \frac{C_e}{Q_{max}} \quad (2.7)$$

Assim, o gráfico de Langmuir é representado por C_e/q_e versus C_e , sendo uma reta onde os valores de Q_{max} e b podem ser determinados pelo intercepto e pela inclinação da curva do gráfico. Uma das características essenciais da isoterma de Langmuir segundo AL DEGS et al., (2000) pode ser expressa por um fator de separação ou parâmetro de equilíbrio, R_L , que é definido como:

$$R_L = \frac{1}{1+(bC_i)} \quad (2.8)$$

Onde C_i é a concentração inicial do corante. O valor de R_L indica parâmetros físico-químicos de uma isoterma, caso ela seja irreversível ($R_L=0$), favorável ($0 < R_L < 1$), linear ($R_L=1$), ou desfavorável ($R_L > 1$).

3.3.2.2 Modelo de Freundlich

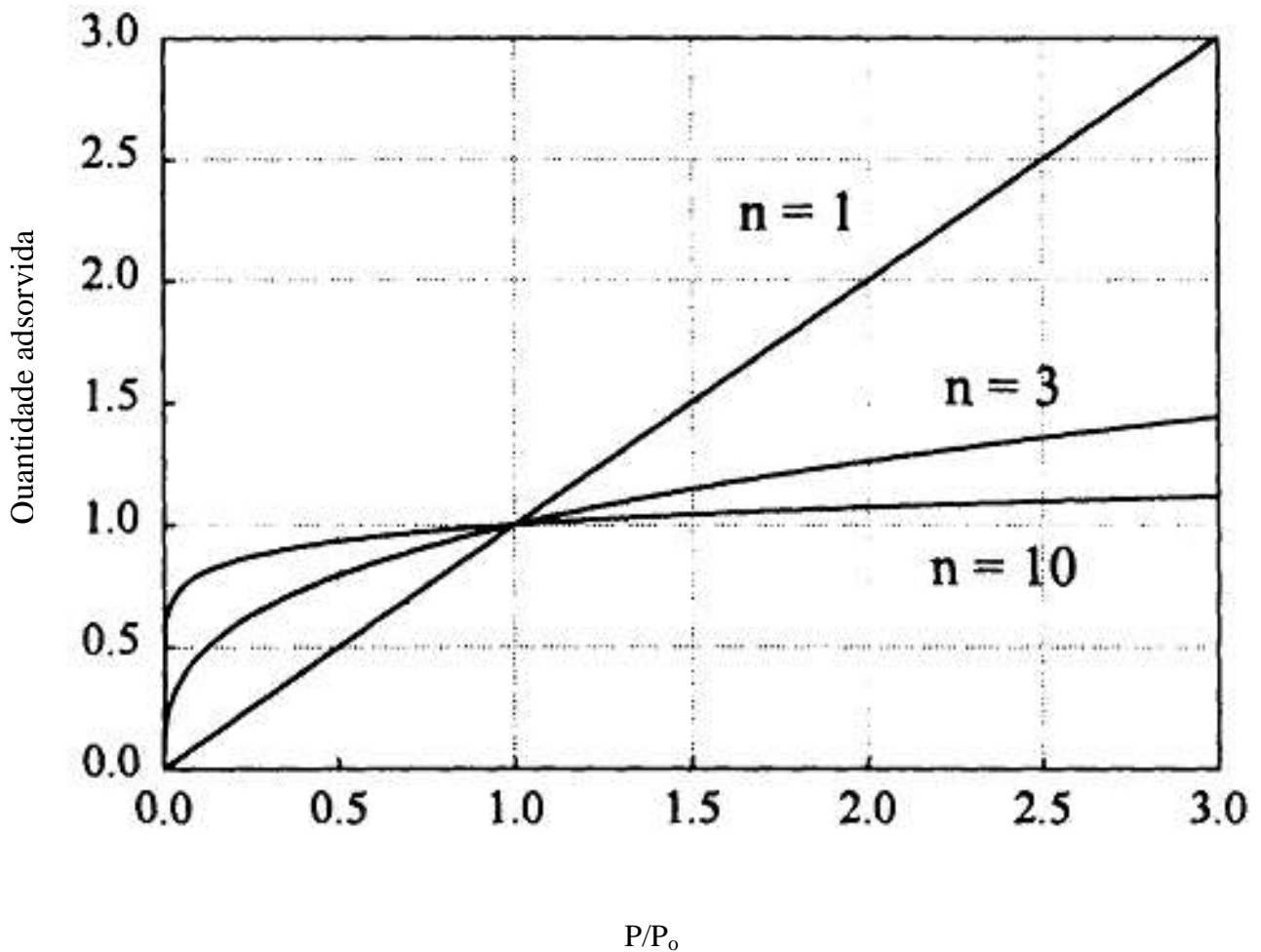
Já o modelo de Freundlich considera a não uniformidade da superfície adsorvente, o modelo de Freundlich pressupõe assim, a existência de diferentes sítios energéticos que possuem consequentemente, diferentes energias de adsorção. Além disso, o modelo considera também que é possível a formação de mais de uma camada de adsorção, sendo assim, ocorre interação entre as moléculas de adsorvato que estão adsorvidas e as que estão em solução.

A equação do modelo de Freundlich pode ser representada por:

$$q_e = (K_F C_e)^{\frac{1}{n}} \quad (2.9)$$

onde K_F determina a capacidade de adsorção apresentada pelo adsorvente e n apresenta a intensidade do processo adsorvativo de acordo com a teoria de Freundlich, mostrando se a adsorção é favorável e ainda um provável perfil da isoterma (Figura 2.4, página 30). Uma adsorção é favorável segundo este modelo, quando o parâmetro $1/n$ apresenta valores entre 0 e 1 (CHENG et al., 2010; DO, 1998).

Figura 2.4: Curvas da Isoterma de Freundlich com variação de n.(adaptado de Do, 1998)



Conforme apresentado na Figura 2.4 quanto maior o valor de n, menos linear se torna a curva e, quando se encontra no valor igual a 10, esta isoterma é denominada retangular (ou isoterma irreversível). Este termo irreversível é normalmente utilizado porque alguns parâmetros físico-químicos do meio (pressão e concentração do adsorvato) onde ocorre a adsorção devem ser reduzidos a valores extremamente baixos para que moléculas de adsorvato se desorbam da superfície do adsorvente (DO, 1998).

Tanto K_F quanto n são constantes empíricas de Freundlich obtidas pela linearização da Equação 2.9, demonstrada pela equação 2.10.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.10)$$

onde K_F e $1/n$ são calculados pelo intercepto e pela inclinação do gráfico de $\ln q_e$ versus $\ln C_e$.

2.3.2.3 Modelo de Temkin

A equação da isoterma de Temkin leva em conta interações indiretas entre as moléculas de adsorvato-adsorvato. A isoterma de Temkin sugere que, devido a essas interações e ignorando os extremos de concentração de adsorvato em uma solução, o calor de adsorção de todas as moléculas pode diminuir linearmente à medida que há uma cobertura do adsorvente por espécies de adsorvato (GIMBERT et al., 2008). Assim, pode-se admitir que a energia de adsorção de todas as moléculas envolve uma distribuição uniforme da energia máxima de ligação e uma diminuição do calor de adsorção de forma linear, e não logarítmica como proposto por Freundlich em seu modelo (HUBE et al., 2011). A equação da isoterma de Temkin é usualmente escrita como:

$$q_e = B_T \ln(A_T - C_e) \quad (2.11)$$

sendo,

$$B_T = \frac{RT}{b_{Te}} \quad (2.12)$$

onde R é a constante universal dos gases (8,314J/mol.K), T é a temperatura absoluta em Kelvin, a constante B_T está relacionada à energia de adsorção (J/mol), b_{Te} é a constante de Temkin, A_T é a constante de equilíbrio de ligação (L/g) (GUPTA et al., 2012), e corresponde à energia máxima de ligação (HUBE et al., 2011).

A equação pode ser linearizada e apresentada como:

$$q_e = B_T \ln A_T + B_T \ln C_e \quad (2.13)$$

Com a linearização é possível calcular A_T e B_T a partir dos coeficientes linear e angular da curva produzida pelo gráfico $\ln C_e$ versus q_e .

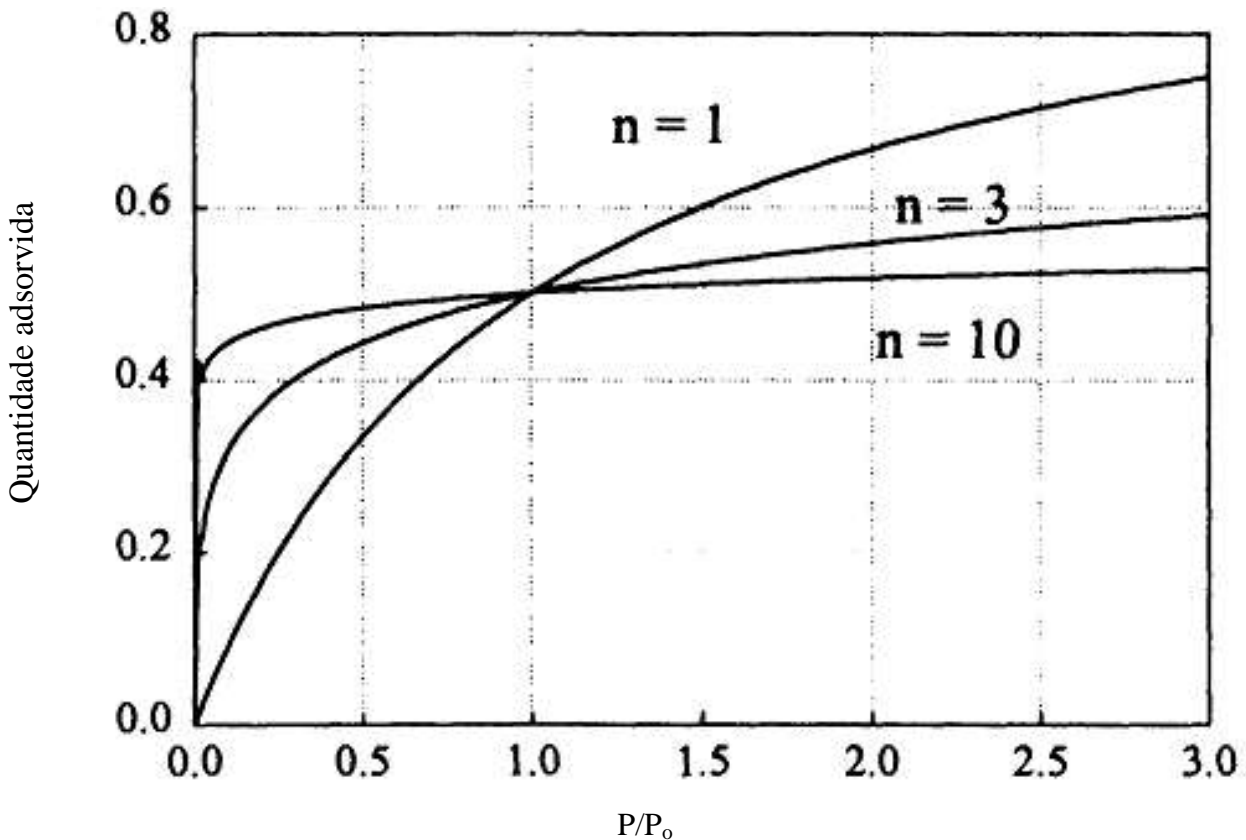
2.3.2.4 Modelo de Sips

Já o modelo de Sips (equação 2.14) é extremamente semelhante à de Langmuir, diferindo pelo parâmetro n que está presente também no modelo de Freundlich, ou seja, um modelo híbrido destes dois modelos matemáticos.

$$q_e = q_{max} \frac{(bc_e)^{1/n}}{1+(bc_e)^{1/n}} \quad (2.14)$$

O parâmetro n é, geralmente, maior que a unidade e quanto maior, maior é a heterogeneidade do sistema. A Figura 2.5 (página 32) mostra o comportamento da equação de Sips à medida que o parâmetro n varia. O comportamento se assemelha ao de Freundlich, exceto pelo fato de que a equação de Sips possui um limite finito de saturação quando a pressão ou concentração é suficientemente alta. Contudo a equação de Sips apresenta a mesma desvantagem que a isoterma de Freundlich, ambas apresentam ajuste ruim em baixas pressões ou concentrações (DO, 1998; GIL et al., 2011)

Figura 2.5: Curvas da Sips apresentando variação de n .(adaptado de Do, 1998)



3 OBJETIVOS E PROPOSTA DE TRABALHO

3.1 Objetivo geral

Considerando-se a demanda atual por novos materiais derivados de celulose, quitosana e lignocelulósicos que apresentem novas características, este trabalho teve como objetivo principal a modificação química deste biopolímeros usando-se reações rápidas, simples, baratas, reproduzíveis e que apresentam classicamente bons rendimentos. Sempre que possível seriam considerados os princípios de química verde para a realização das reações.

3.2 Objetivos específicos

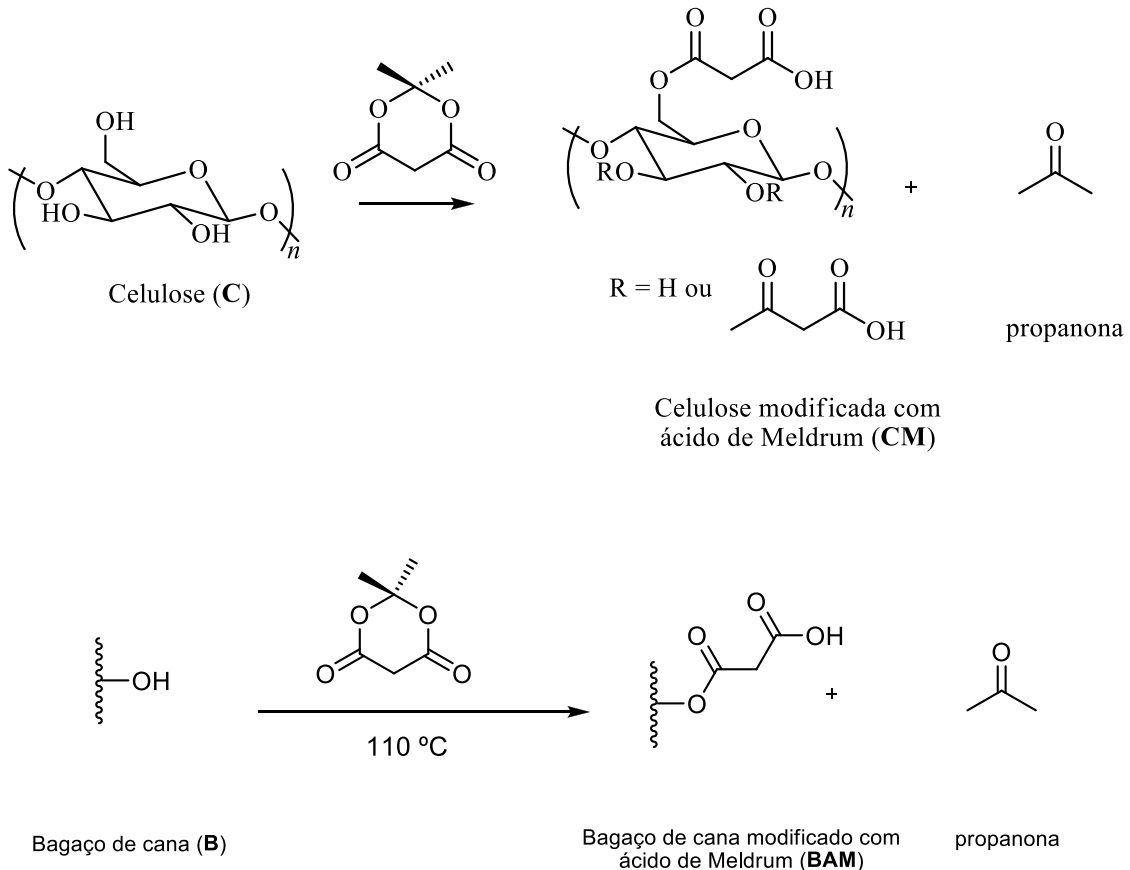
- Modificação química de celulose microcristalina (**CM**) e modificação química de bagaço de cana (**B**) com o ácido de Meldrum em uma rota sem o uso de solventes;
- Aplicação dos novos biomateriais obtidos em ensaios de adsorção do corante catiônico violeta cristal (**VC**) em meio aquoso.
- Realizar estudos de adsorção com o derivado de bagaço de cana em diversas condições, para avaliar a eficiência, a cinética e a termodinâmica do processo adsorptivo;
- Obtenção de derivados bifuncionalizados e trifuncionalizados de quitosana;
- Reticulação das cadeias da quitosana quimicamente modificadas ou não através da reação “click”, com a finalidade de obter materiais menos solúveis em meio aquoso;

3.3 Proposta de trabalho

A modificação química de celulose microcristalina e do bagaço de cana com o ácido de Meldrum (2,2-dimetil-1,3-dioxano-4,6-diona; esquema 3.1- página 34), avisando a introdução rápida de funções carboxílicas (transformadas posteriormente em carboxilatos) é uma abordagem inédita e foi planejada visando a geração de pequena quantidade de resíduos. Essa reação pode ser executada sem a presença de solvente, pois à medida que ocorre o ataque nucleofílico das hidroxilas ao carbono carbonílico do ácido de Meldrum acontece a liberação de propanona, que serve de solvente para a reação e pode ser facilmente evaporada após o

término da reação, sob vácuo. Assim, esta reação também se adequa aos princípios de Química Sustentável ou Química Verde.

Esquema 3.1: Modificação do bagaço de cana e de celulose com ácido de Meldrum

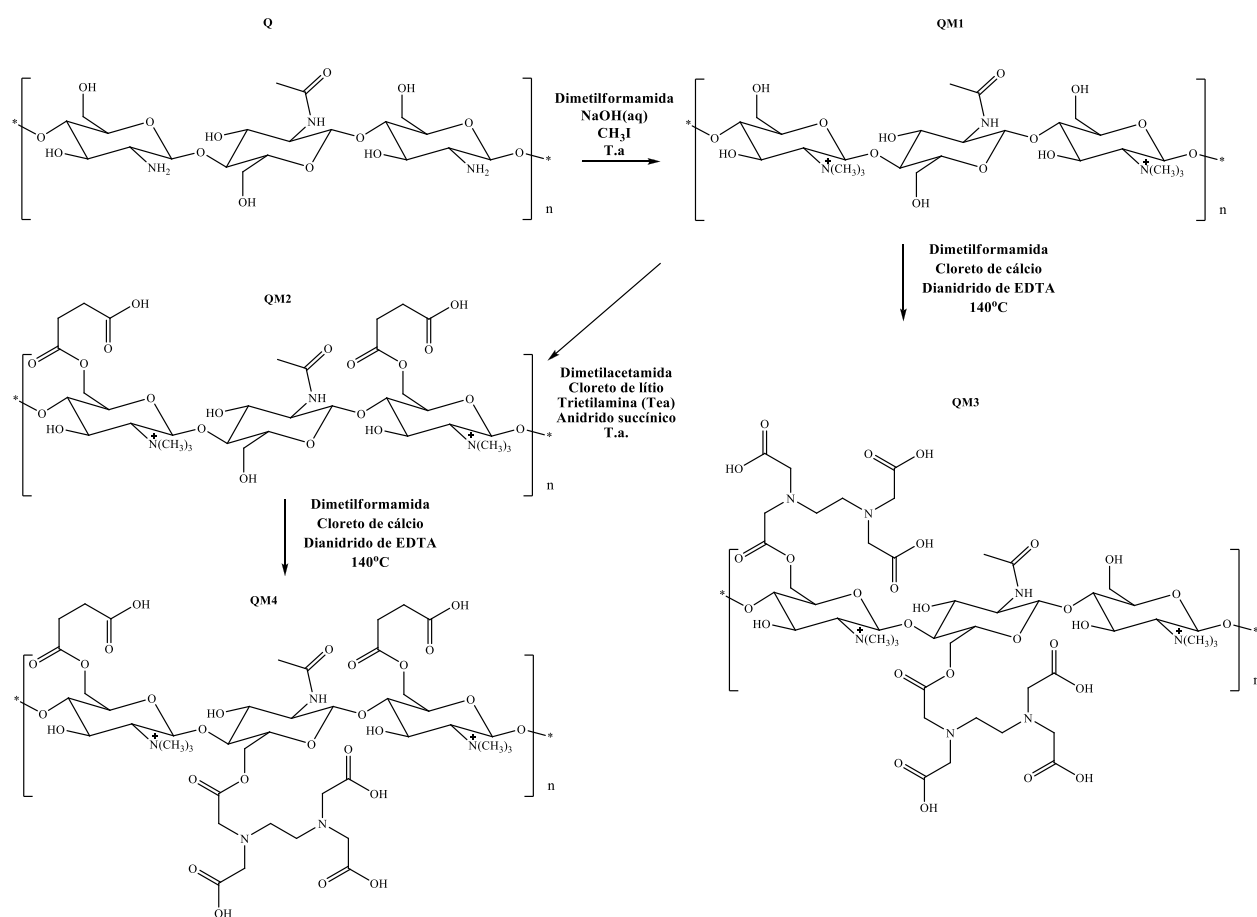


As reações planejadas com a quitosana comercial são mostradas no Esquema 3.2 (página 35). Em um primeiro momento a quitosana comercial (**Q**) pode ser modificada quimicamente com iodeto de metila, de maneira a se produzir sais de amônio quaternários do tipo **QM1** (GURGEL et al., 2009), caracteristicamente relatados como agentes quelantes de espécies aniônicas.

Em seguida o material quaternarizado pode ser submetido a reações com anidridos comerciais como o succínico e o **DEDTA** (dianidrido do ácido etilenodiamino tetraacético) com o intuito de se inserir funções ácidas na estrutura de **QM1**, funções estas classicamente usadas, na sua forma desprotonada, para quelar cátions. Com a introdução destes diferentes grupos funcionais na quitosana podem ser gerados novos materiais bi (**QM2** e **QM3**) ou trifuncionalizados (**QM4**) a partir de quitosana, uma inovação nesta área de estudo (criação

de material plurifuncional). Estes novos suportes podem promover tanto a adsorção de espécies catiônicas (a partir das funções carboxilato e amina - caso do uso do **DEDTA**, por exemplo) quanto de espécies aniônicas (a partir dos grupos amônio quaternários presentes) na estrutura inicial **QM** derivada da quitosana (Esquema 3.2).

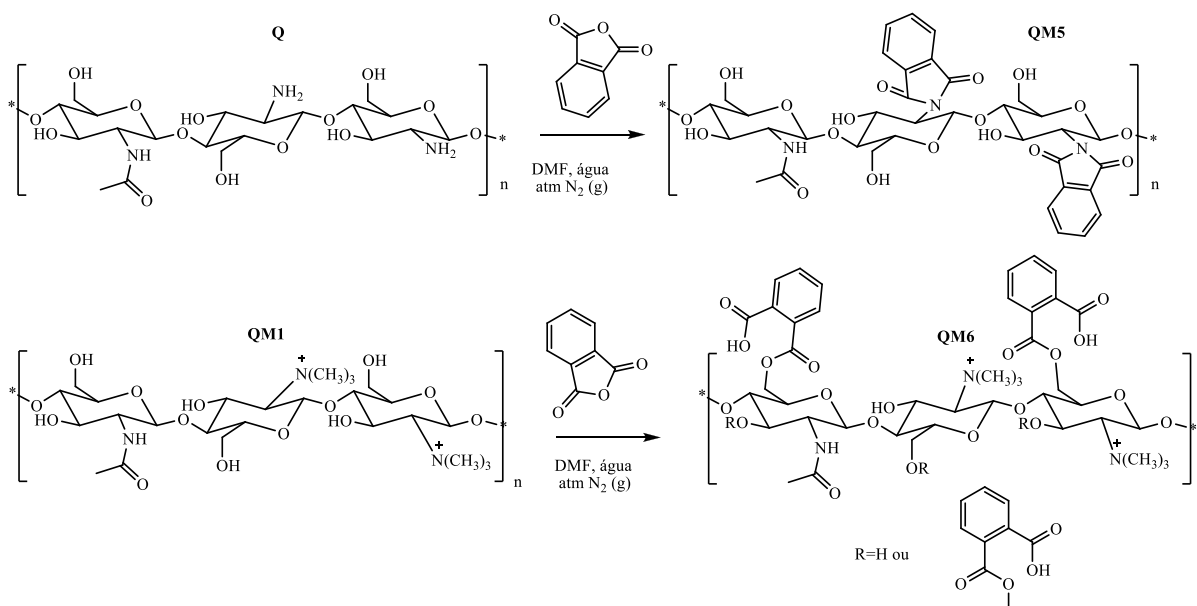
Esquema 3.2: Rota geral proposta para a obtenção dos derivados mono, bi e trifuncionalizados a partir de quitosana



Outra rota proposta para a modificação química da quitosanas (modificadas ou não) envolve a produção de derivados ftaloilados. Esta modificação química é corriqueiramente relatada na literatura com o intuito de modular a solubilidade de derivados de quitosana em diversos solventes (KURITA et al., 2002). Além disso, esta estratégia é particularmente atraente, do ponto de vista de obtenção de novos materiais para o uso em adsorção, para a adsorção de contaminantes orgânicos que contenham sistemas aromáticos em sua estrutura, por exemplo. É sabido que sistemas aromáticos adsorvente-adsorvato interagem de forma efetiva entre si, através de interações intermoleculares do tipo “ π - π ou π -stacking” o que pode gerar matrizes

sólidas para tratar sistemas aquosos ricos em contaminantes orgânicos aromáticos. O Esquema 3.3 apresenta os novos biomateriais funcionalizados propostos por modificação de precursores de quitosana com anidrido ftálico.

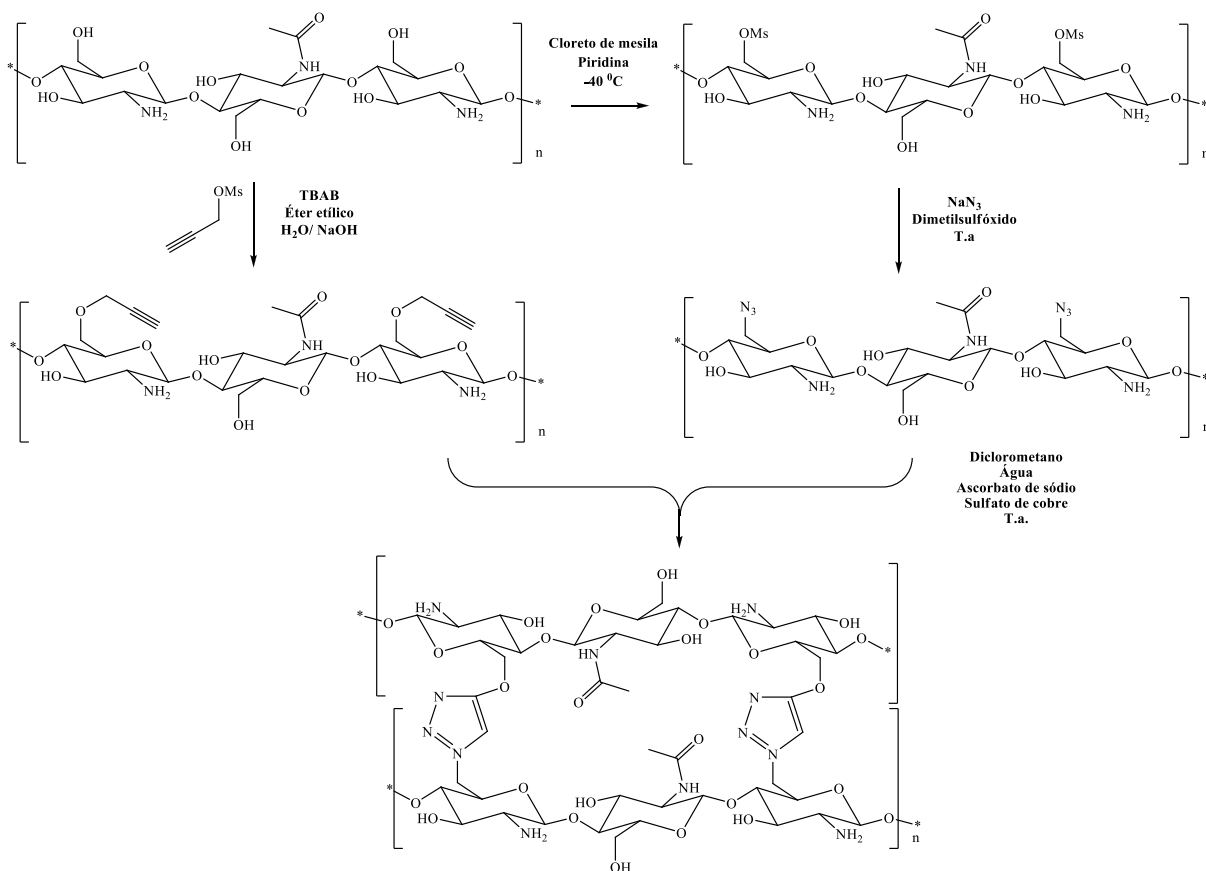
Esquema 3.3: Proposta para a obtenção dos derivados de quitosana contendo o grupo ftaloíla



Além dos materiais mostrados nos Esquemas 3.2 e 3.3, planejou-se a reticulação de fitas de quitosana utilizando a reação “click” (Esquema 3.4, página 37). Como citado anteriormente, já é conhecido na literatura que a solubilidade da quitosana em meio aquoso ácido pode ser controlada à medida que se faz a reticulação das suas cadeias. Neste trabalho, foi proposta a reticulação da quitosana e das quitosanas modificadas **Q**, **QM2**, **QM5** via cicloadição 1,3-dipolar de Huisgen (também conhecida como reação “click”), mostrada no Esquema 3.4 (FREITAS et al., 2011).

A cicloadição de Huisgen poder ser realizada reagindo-se uma cadeia de quitosana modificada contendo um alcino terminal e outra cadeia de quitosana modificada quimicamente com grupos azida, gerando cadeias reticuladas de quitosana com anéis triazólicos, de acordo com o Esquema 3.4. A reação é catalisada por Cu (I), e gera o isômero 1,2,3-triazol-1,4-dissubstituído e por conseguinte, uma quitosana reticulada.

Esquema 3.4: Proposta de obtenção dos derivados reticulados triazólicos de quitosana



Os materiais obtidos podem ser caracterizados por técnicas usuais para identificação de novos biomateriais (IV, RMN, Difração de Raios-X, MEV, CHN, etc). Estudos termodinâmicos e cinéticos de adsorção de contaminantes em solução aquosa foram realizados com um dos novos materiais obtidos, demonstrando a sua potencial aplicação em química ambiental.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

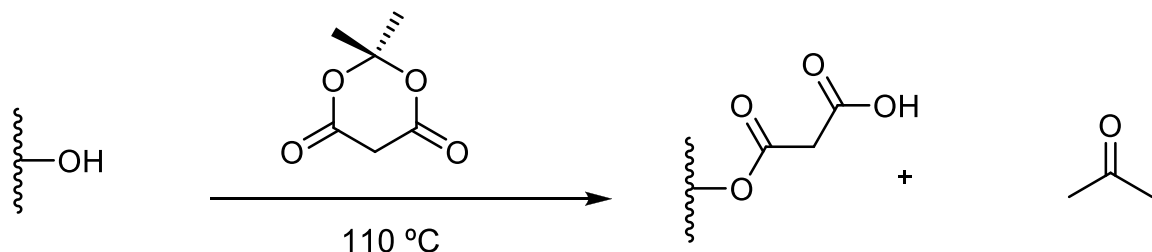
4.1 Materiais

Celulose microcristalina Avicel PH 101(C), quitosana (Q) – médio peso molecular Sigma Aldrich, ácido de Meldrum, álcool propargílico, cloreto de mesila e iodeto de metila foram comprados da empresa Sigma Aldrich (Brasil). Anidrido succínico, EDTA (ácido etilenodiamino tetra acético), dimetilformamida (DMF), piridina, dimetilacetamida (DMAC), sulfato de cobre, cloreto de níquel, cloreto de cobalto, dicromato de sódio, ascorbato de sódio, azida de sódio, cloreto de lítio, os solventes utilizados neste trabalho, e o corante violeta cristal foram comprados da empresa Synth (Brasil).

O bagaço de cana (B) usado neste trabalho foi cedido pelo Laboratório de Química Orgânica Ambiental da Universidade Federal de Ouro Preto-MG. Inicialmente o bagaço de cana integral foi secado na estufa por 24 h e depois pulverizado com auxílio de um moinho de facas portátil. Este procedimento teve a finalidade de transformar o bagaço em um pó fino e homogêneo. Em seguida 100 g do bagaço foram adicionados em um recipiente com 2 L de água destilada. A mistura foi aquecida a 65 °C e mantida nesta temperatura por 1 h sob agitação constante. Após este tempo, o bagaço foi filtrado em funil sinterizado e seco na estufa a 100 °C, este procedimento teve a finalidade de remover os compostos inorgânicos e glicídios de baixa massa molar que são solúveis em água quente. O bagaço assim obtido foi purificado através de uma extração usando aparelho de Soxhlet (solvente: hexano/etanol: 50/50) durante 4 h, com o objetivo de extrair substâncias organossolúveis. Em seguida o bagaço foi seco na estufa a 90 °C e armazenado em dessecador.

4.2 Obtenção de derivados celulósicos e lignocelulósicos

4.2.1 Preparação do bagaço de cana modificado com ácido de Meldrum (BAM)



Bagaço de cana (**B**)

Bagaço de cana modificado com
ácido de Meldrum (**BAM**)

propanona

Em um balão de fundo redondo de 100,0 mL pesaram-se 0,5 g de bagaço de cana (**B**) previamente seco juntamente com 0,5 g de ácido de Meldrum. Deixou-se a mistura reagir sob agitação magnética e sob temperatura controlada de 110 °C, utilizando-se banho de óleo, nos seguintes tempos de reação: 1, 2, 4, 6, 12 e 24 horas, obtendo-se assim os bagaços de cana modificados com ácido de Meldrum. Os produtos de reação foram filtrados, lavados com acetona, etanol, éter etílico, solução de bicarbonato de sódio, água destilada, solução de ácido clorídrico 0,1 mol/L, água destilada (até atingir pH 7), etanol e éter dietílico e secos à 80 °C em estufa por 3 horas, e em seguida foram mantidos sob alto vácuo por 2 horas e armazenados em dessecador. As porcentagens de ganho de massa (pgm) foram calculadas para cada um dos tempos de reação de acordo com a equação 4.1.

$$pgm, \% = \left[\frac{(M_f - M_i)}{M_f} \right] \times 100 \quad (4.1)$$

onde, pgm é o percentual de ganho de massa do produto final, M_i massa inicial de reagente e M_f é a massa final do produto obtido.

O grau de substituição (**DS**) dos derivados esterificados de bagaço de cana foi determinado medindo-se a quantidade de funções carboxílicas introduzida no material de partida. A concentração de funções carboxílicas por grama de bagaço modificado foi determinada por retrotitulação. Para isso 100 mg de do sólido foram tratados com 100,0 mL de uma solução aquosa de NaOH 0,01 mol/L em um erlenmeyer de 250 mL, mantendo-se o sistema sob agitação constante durante 1 hora. O sólido suspenso foi separado por filtração simples e três

alíquotas (25,0 mL) foram tituladas com uma solução de HCl 0,01 mol/L. A concentração de funções carboxílicas foi calculada segundo a equação 4.2.

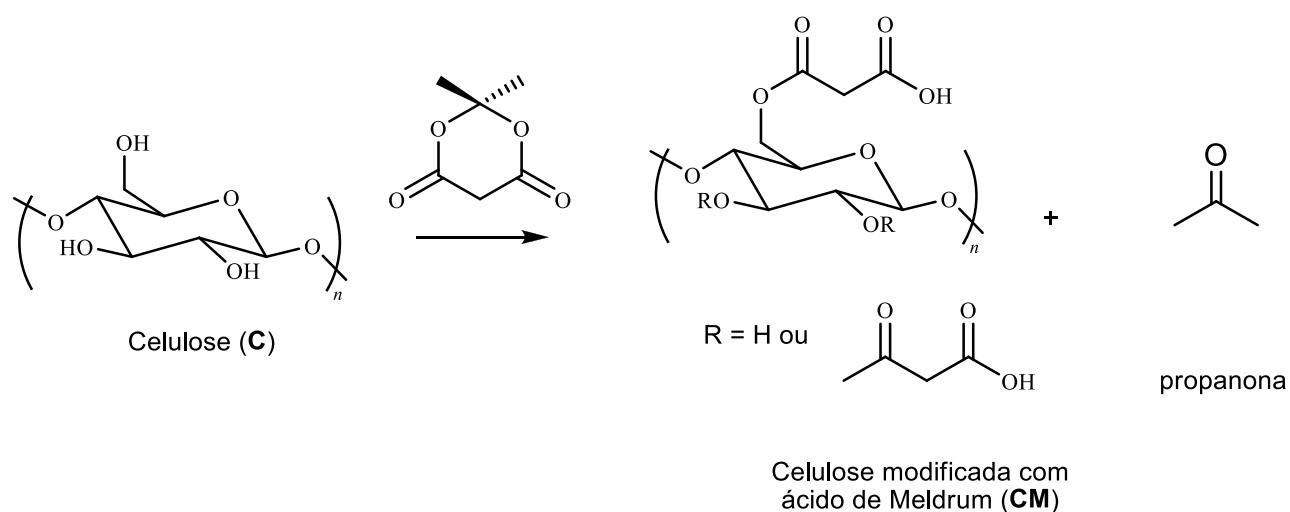
$$C_{COOH} = \left[\frac{(V_{NaOH} \cdot C_{NaOH}) - (f \cdot V_{HCl} \cdot C_{HCl})}{m_{BAM}} \right] \quad (4.2)$$

onde, C_{NaOH} (mmol/L) representa a concentração da solução aquosa de NaOH, C_{HCl} (mmol/L) representa a concentração da solução aquosa de HCl, V_{NaOH} (L) é o volume de solução aquosa de NaOH, V_{HCl} (L) é a o volume de solução aquosa de HCl gasto na titulação do hidróxido de sódio não consumido e m_{BAM} é a massa de bagaço modificado com ácido de Meldrum. O fator multiplicativo ($f=4$) indica o volume da alíquota tomada para titulação, sendo $\frac{1}{4}$ do volume inicial.

4.2.1.1 Estudo da modificação química do bagaço de cana em função da disponibilidade de ácido de Meldrum

Em um balão de fundo redondo de 100 mL pesaram-se 0,5 g de bagaço de cana previamente seco juntamente com 1,0, 1,5, 2,0 e 3,0 g de ácido de Meldrum. As misturas foram colocadas em banho de óleo cuja temperatura era de 110,0 °C, levando em consideração o melhor tempo encontrado no experimento cinético supracitado. Utilizou-se a mesma sequência de lavagem e secagem descrita previamente. As percentagens de ganho de massa (pgm) e o grau de modificação química foi calculado para cada produto (de acordo com as equações 4.1 e 4.2), correlacionando com a disponibilidade de ácido de Meldrum no sistema reagente.

4.2.2 Preparação da celulose microcristalina modificada com ácido de Meldrum (CM)



A celulose (**C**) (0,5 g) e ácido de Meldrum (**AM**) (0,5 g) foram adicionados a um balão de fundo redondo de 50 mL equipado com um condensador de refluxo em um banho de óleo, colocado sobre uma placa de aquecimento (Corning, modelo PC-420D), aqueceu-se a 110 °C por 1, 2, 4, 6, 12 ou 24 h, respectivamente, para a obtenção de celulose modificada com ácido de Meldrum (**CM**). Depois, foram realizados estudos de esterificação da celulose com o **AM** em função da quantidade de **AM** disponibilizado, de modo a otimizar as condições de síntese de (**CM**). Estudos de esterificação de celulose (**C**) com ácido de Meldrum, em função da sua concentração e do tempo de reação, foram conduzidos, as proporções utilizadas pra celulose e ácido de Meldrum adotadas foram 1: 2, 1: 3, 1: 4, 1: 6 e 1:10 (m/m). As reações foram realizadas a 110 ° C durante 4 h (de acordo como os dados obtidos no experimento anterior), usando o mesmo procedimento experimental supracitado neste tópico. No final das reações, a propanona foi evaporada em evaporador rotativo. Depois disso, os derivados modificados de celulose foram transferidos para um funil Buchner de vidro sinterizado de porosidade 3 e lavou-se em sequência com propanona, etanol, água destilada, solução de bicarbonato de sódio, água destilada, solução de ácido clorídrico 0,1 mol/L, água destilada (até atingir pH 7), etanol e éter dietílico. Após a secagem dos materiais a 80 °C em estufa durante 1 hora e armazenamento num dessecador sob vácuo durante 12 horas, a percentagem de ganho de massa (**pgm**) foi calculada utilizando a Equação 4.1, e o número de grupos de ácido carboxílico (n_{COOH}) introduzidos nos derivados de celulose microcristalina foi obtido de acordo com a equação 4.3 (página 42).

$$C_{COOH} = \left[\frac{(V_{NaOH} \cdot C_{NaOH}) - (f \cdot V_{HCl} \cdot C_{HCl})}{m_{CM}} \right] \quad (4.3)$$

Onde, C_{NaOH} (mmol/L) representa a concentração da solução aquosa de NaOH, C_{HCl} (mmol/L) representa a concentração da solução aquosa de HCl, V_{NaOH} (L) é o volume de solução aquosa de NaOH, V_{HCl} (L) é a o volume de solução aquosa de HCl gasto na titulação do hidróxido de sódio não consumido, o fator f ($f = 5$) é a relação entre o volume de solução aquosa de NaOH padrão usado na experiência (100,0 mL) e a alíquota tomada para determinar a quantidade de NaOH que não reagiu depois da experiência (20,0 mL) e m_{CM} (g) é o peso de celulose modificada (**CM**).

O grau de substituição (**DS**) dos derivados de celulose microcristalina foi determinado a partir do índice percentual de ganho massa (**DS_{pgm}**) e do índice percentual do número de grupos ácido carboxílicos introduzidos na matriz celulósica (**DS_{nCOOH}**), para tal, utilizou-se as equações 4.4 e 4.5, respectivamente.

$$DS_{pgm} = \left[\frac{(pgm \cdot MM_{AGU})}{100(MM_{MA} - MM_{OH})} \right] \quad (4.4)$$

$$DS_{C_{COOH}} = \left[\frac{(MM_{AGU} \cdot C_{COOH})}{1 - (MM_{MA} - MM_{OH}) \cdot C_{COOH}} \right] \quad (4.5)$$

onde pgm (%) representa a porcentagem de ganho de massa após a modificação química da celulose com ácido de Meldrum, n_{COOH} (mol/g) é o número de grupos de ácido carboxílico determinado por titulação ácido-base, MM_{AGU} (162 g/mol) é a massa molar de β -D-glicose anidra (**AGU**), MM_{MA} (104 g/mol) é a massa molar de ácido malônico e MM_{OH} (17 g/mol) é a massa molar do grupo hidroxila.

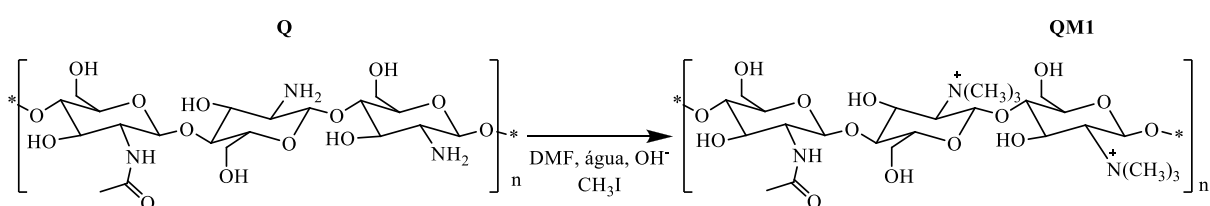
O grau de substituição (**DS**) refere-se ao número médio de grupos hidroxila substituídos por unidades de ácido malônico em cada unidade de D- β -anidroglicose (**AGU**) na matriz de celulose. O **DS** pode assumir valores entre 0 e 3, uma vez a celulose pode ser esterificada em um grupo hidroxila primária e em duas hidroxilas secundárias, C-6 e C-2 a C-3 de **AGU**.

4.3 Obtenção de derivados de quitosana

4.3.1. Caracterização da quitosana comercial (Q)

A quitosana de médio peso molecular (**Q**) foi caracterizada por titulação potenciométrica utilizando um titulador automático Metromhm 670, com o objetivo de determinar a quantidade de grupos aminas livres, ou seja, o grau de desacetilação (**GD**). Para tal caracterização foi utilizada uma massa de 25 mg de amostra, a qual foi solubilizada diretamente na célula eletroquímica em 25,0 mL de uma solução de HCl e titulada com solução de NaOH (0,0792 mol/L), ambas isentas de $\text{CO}_2(\text{g})$. A caracterização por espectrometria na região do infravermelho (pastilha de KBr) foi feita utilizando-se um espectrômetro Shimadzu IR-408 (Laboratório de Espectroscopia no Infravermelho, ICEX-DQ, UFMG) com um detector de 4 cm^{-1} de resolução e 32 varreduras por amostra. Os espectros de RMN de estado sólido foram obtidos em um espectrômetro Bruker 400 MHz. As análises elementares de C, H e N foram feitas em um equipamento de CHN da Perkin Elmer Series II modelo 2400 (ICEx-DQ, UFMG). As análises termogravimétricas das amostras foram feitas usando um equipamento DTG-60/60 Simultaneous Thermogravimetry/ Differential Thermal Analyzers (Laboratório de Análises Térmicas, Departamento de Química, ICEX- DQ, UFMG).

4.3.2 Preparação da quitosana metilada (QM1)



Em um balão de 250,0 mL, 4,0 g de quitosana foram suspensos em 160,0 mL de uma solução de DMF: hidróxido de sódio aquoso (0,28 mol/L) 1:1 V/V e em seguida, adicionaram-se 3,0 mL de iodeto de metila, quantidade para evitar a *O*-alquilação (equivalência molar entre as funções aminas da quitosana: NaOH e CH_3I igual à 1: 3: 6). Este sistema ficou sob agitação em temperatura ambiente durante 48 horas. Ao final deste período, o meio reagente foi tratado com acetona gelada, solvente este que favoreceu a precipitação de um sólido. Este sólido foi separado por centrifugação e novamente submetido a um novo ciclo reacional nas mesmas condições supracitadas (RÚNARSSON et al., 2007), gerando assim a quitosana metilada

(**QM1**). O sólido gerado neste segundo processo foi lavado com acetona e seco a 60 °C em estufa por 2 horas e armazenado em dessecador. A percentagem de ganho de massa (pgm) foi calculada de acordo com a equação 4.6.

$$pgm, \% = \left[\frac{(M_f - M_i)}{M_f} \right] \times 100 \quad (4.6)$$

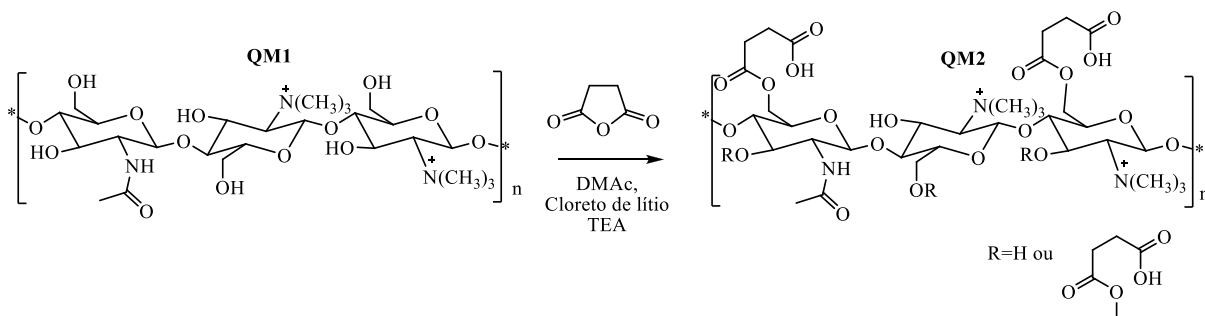
onde pgm é o percentual de ganho de massa do produto final, M_i massa inicial de reagente e M_f é a massa final do produto obtido.

O grau de quaternarização de **QM1** foi determinado segundo mostra a equação 4.7, através da medição da quantidade de íons iodeto presentes na amostra. Determinou-se assim a quantidade de grupos quaternários imobilizados na quitosana. Os contra-íons iodeto presentes em **QM1** foram titulados com solução padrão de $AgNO_3$. Uma amostra de 200 mg do material **QM1** foi transferida para um béquer de 250 mL, contendo 200 mL de água destilada no qual o sal foi suspenso e, posteriormente procedeu-se a titulação com adição de $AgNO_3$ 0,1 mol/L, realizada em triplicata, enquanto o volume final foi obtido pela média das três titulações (GURGEL e GIL., 2009). A concentração de grupos amônio foi calculada pela equação 4.7:

$$R - N^+(CH_3)_3 = \left[\frac{(C_{AgNO_3} \cdot V_{AgNO_3})}{m_{QM1}} \right] \times 100 \quad (4.7)$$

onde $C(AgNO_3)$ é a concentração da solução de nitrato de prata em mol/L e $V(AgNO_3)$ é o volume gasto desta solução na determinação iodométrica.

4.3.3 Preparação da quitosana metilada e succinilada (**QM2**)



Uma amostra de 1,0 g de quitosana metilada (**QM1**) foi agitada em 27,0 mL de solução 1,20 mol/L de cloreto de lítio em *N,N'*-dimetilacetamida por 15 min, em balão de duas bocas, à temperatura ambiente. A seguir, 0,4 g de anidrido succínico foi acrescentada à mistura, mantendo-se a agitação por mais 30 min. Em seguida adicionou-se 1,0 mL de trietilamina e a mistura foi agitada por 24 h. Após adição de 10 mL de metanol, continuou-se a agitação por mais 30 min. Ao término da reação, o conteúdo do balão foi transferido para um béquer contendo 40 mL de água deionizada, ao qual se adicionou uma solução de ácido clorídrico 2,0 mol/L para ajuste de pH até 7,0. Acrescentaram-se à suspensão formada três gotas da solução 0,10 mol/L de Na₂HPO₄ para acerto da força iônica do meio. Em seguida o meio reagente foi vertido em acetona gelada, e o sólido formado foi filtrado em funil de placa sinterizada porosidade 3, seco em estufa por 3,0 horas à 60 °C e em seguida submetido à eliminação do solvente em sistema de alto vácuo por 3 horas e armazenado em dessecador após total secagem (LIMA & AIROLDI, 2003).

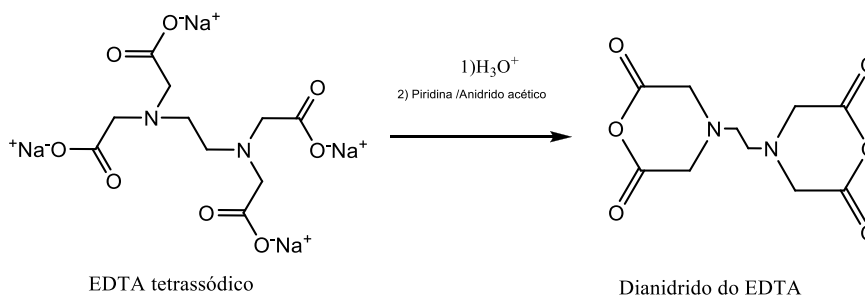
O grau de succinilação da **QM2** foi determinado medindo-se a quantidade de funções carboxílicas introduzidas no material de partida. A concentração de funções carboxílicas por grama de quitosana modificada foi determinada por retrotitulação. Para isso 100 mg de **QM2** foi tratada com 100,0 mL de uma solução aquosa de NaOH 0,01 mol/L em um erlenmeyer de 250 mL, mantendo-se o sistema sob agitação constante durante 1 hora. O sólido suspenso foi separado por filtração simples e três alíquotas (25,0 mL) foram tituladas com uma solução de HCl 0,01 mol/L. A concentração de funções carboxílicas foi calculada segundo a equação 4.8:

$$C_{COOH} = \left[\frac{(V_{NaOH} \cdot C_{NaOH}) - (f \cdot V_{HCl} \cdot C_{HCl})}{m_{QM2}} \right] \quad (4.8)$$

onde C_{NaOH} é a concentração da solução de NaOH (mmol/L), C_{HCl} é a concentração da solução de HCl (mmol/L), V_{NaOH} é o volume da solução de NaOH (L), V_{HCl} é o volume de HCl gasto na titulação, e m_{QM2} é a massa de quitosana em gramas.

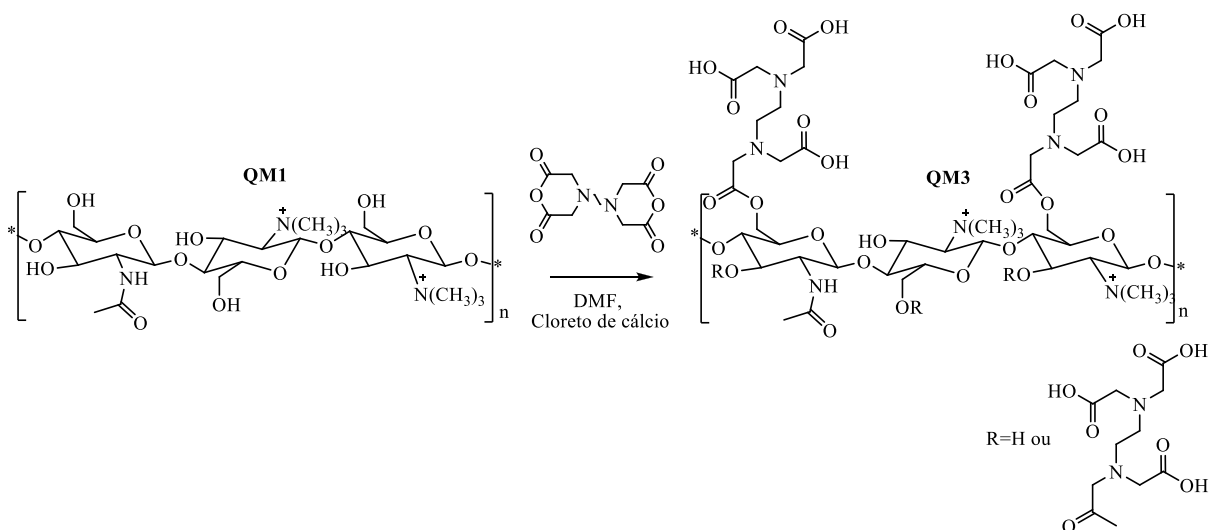
4.3.4 Preparação da quitosana metilada e esterificada com dianidrido do EDTA (QM3)

4.3.4.1 Síntese do dianidrido do EDTA



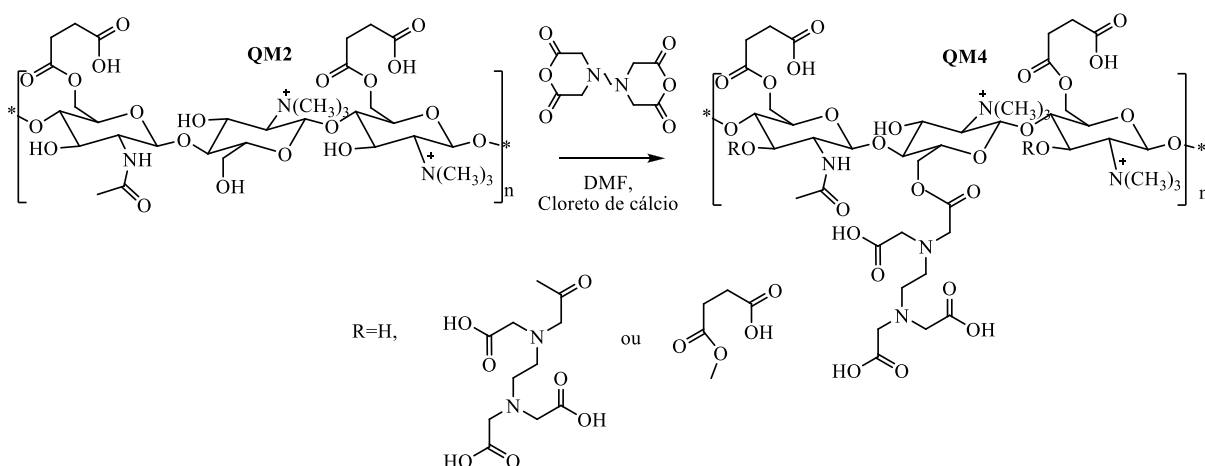
A síntese do dianidrido do EDTA foi realizada conforme o método descrito por Karnitz et al (2009). Em um béquer de 1,0 L foram dissolvidos 50,0 g de EDTA dissódico em 500,0 mL de água destilada. Na solução foi gotejado HCl concentrado até a precipitação do EDTA tetrácido. O sólido formado foi filtrado a vácuo e lavado com etanol 95,0 %, com éter etílico e depois foi seco na estufa por 2 horas à 105,0 °C e armazenado em dessecador. Em um balão de fundo redondo acoplado a um condensador de refluxo foram suspensos 18,0 g de EDTA tetrácido seco em 31,0 mL de piridina anidra e em seguida foram adicionados à mistura 24,0 mL de anidrido acético. A mistura foi agitada a 65,0 °C durante 24,0 horas. O sólido formado foi filtrado a vácuo e depois lavado com anidrido acético e éter etílico. O dianidrido do EDTA foi seco sob alto vácuo e guardado em dessecador.

4.3.4.2 Introdução do dianidrido do EDTA



Em um balão de fundo redondo de 50 mL, pesaram-se 500 mg de **(QM1)**, 2,5 g de EDTAD, 3,0 g de cloreto de cálcio e adicionaram-se 35 mL de DMF anidra (KARNITZ et. al, 2009). Conectou-se ao sistema um condensador de bolas no topo do qual havia um bulbo contendo $\text{CaCO}_{3(s)}$ e deixou-se o sistema sob agitação, em banho de óleo, à 75 °C, por 20 h. Ao término da reação, filtrou-se o produto **(QM3)** em funil sinterizado e lavou-se com DMF, água deionizada, etanol e acetona. Secou-se o produto obtido em estufa à 80 °C por 1 h e armazenou-se o mesmo em dessecador.

4.3.5 Preparação da quitosana trifuncionalizada (Metilada, succinilada e Dianidrido do EDTA; QM4)

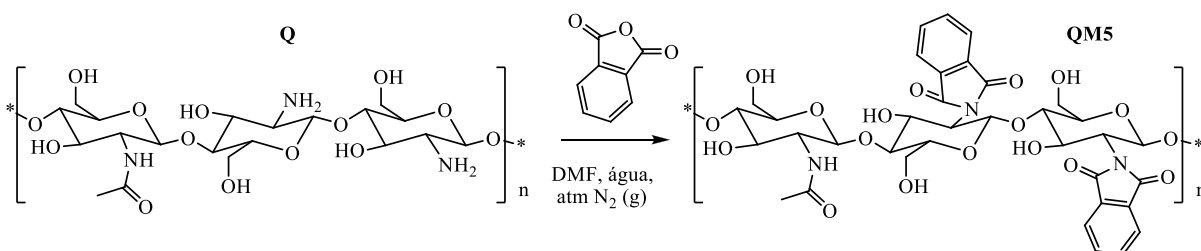


Em um balão de fundo redondo de 50 mL, equipado com um condensador de bolas, foram adicionados 500,0 mg de quitosana metilada e succinilada **(QM2)**, 35,0 mL de DMF e 2,5 g do dianidrido do EDTA (5,0 equivalentes em massa). A mistura foi agitada a 75,0 °C durante 24 h. O produto modificado com o dianidrido do EDTA foi filtrado a vácuo e depois lavado com DMF, água, solução saturada de bicarbonato de sódio (NaHCO_3), água e acetona. Em seguida o sólido foi secado a 80,0 °C por 3 horas em estufa e deixado esfriar em um dessecador. O procedimento acima foi repetido para tempos de 12,0, 36,0 e 48,0 horas com o objetivo de se determinar o tempo mínimo em que a reação chega ao equilíbrio. Para análise do ganho de massa foi utilizado o método gravimétrico, determinando-se as massas das amostras secas antes e depois da reação e utilizando-se a equação 4.6 (página 44). Nesta situação, a % pgm é a percentagem de ganho de massa da reação, M_f é a massa de **QM4** seca (g) e M_i é a massa de **QM2** seca (g).

4.3.5.1 Cinética de introdução do EDTA (EDTAD) na quitosana

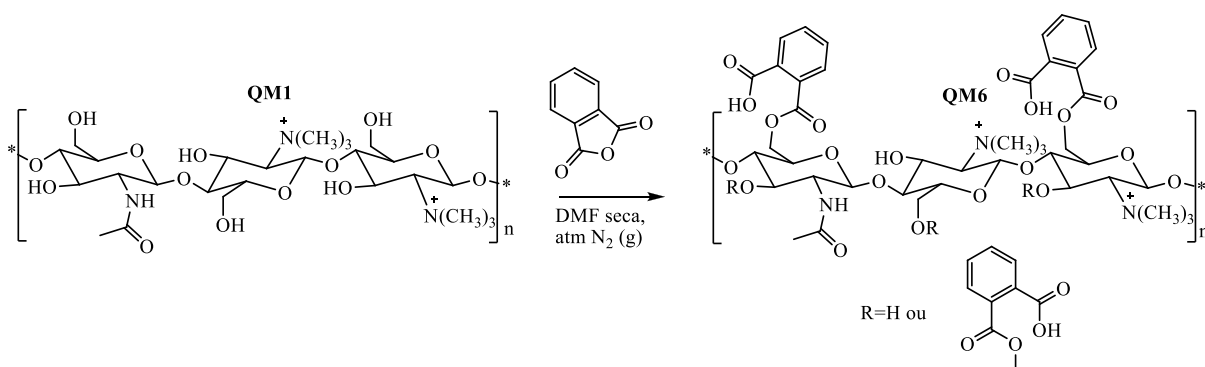
A proporção entre os reagentes foi otimizada fixando-se o tempo de reação e a temperatura e variando-se a quantidade do dianidrido do EDTA. Em um balão foram adicionados 500 mg de **QM2** seca, 250 mg (0,5 equivalentes em massa) do dianidrido do EDTA e 4,0 mL de DMF. O procedimento utilizado foi o mesmo da cinética e foi repetido para 500, 750, 1000, 1500 e 2500 mg (1,0, 1,5, 2,0, 3,0 e 5,0 equivalentes em massa) do dianidrido do EDTA em 4,0, 8,0, 10,5, 14,0, 22,0 e 35,0 mL de DMF, respectivamente, com o objetivo de se determinar a proporção mínima em que se obtém o maior ganho de massa. Avaliou-se o ganho de massa proporcionado a **QM2** após a reação com o dianidrido EDTA.

4.3.6 Preparação da quitosana modificada quimicamente com anidrido ftálico - **QM5**



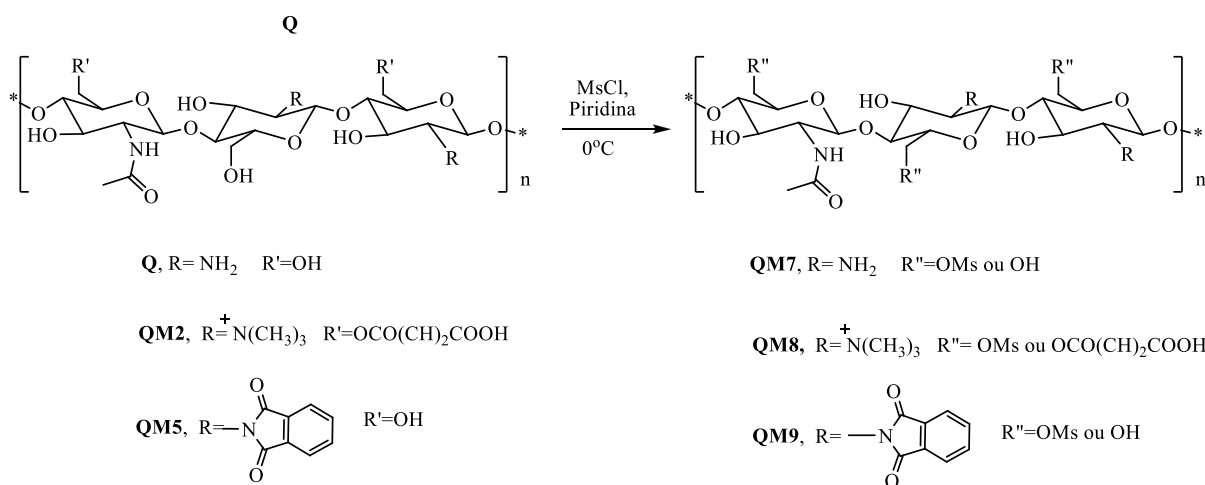
A síntese da *N*-ftaloilquitosana **QM5** foi feita de acordo com o método desenvolvido por Kurita et al., (2002). 2,0 g de quitosana previamente seca foram adicionadas a um balão de 250,0 mL contendo 5,5 g de anidrido ftálico e em seguida adicionaram-se 60,0 mL de DMF contendo 5,0 % de H₂O (v/v). A mistura foi aquecida a 120 °C durante 8 horas sob atmosfera de N₂, tempo após o qual a mistura foi arrefecida até que fosse atingida a temperatura ambiente, quando então foi vertida em água gelada. O sólido gerado neste processo foi filtrado em um funil de placa sinterizada e lavado cuidadosamente com metanol gelado e em seguida, seco em estufa por 3 horas à 80 °C, submetido à eliminação do solvente em sistema de alto vácuo por 3 horas e armazenado em dessecador após total secagem.

4.3.7 Preparação da quitosana metilada modificada quimicamente com anidrido ftálico- QM6



A síntese da *O*-ftaloilquitosana metilada **QM6** foi feita de acordo com o método previamente descrito para **QM5**, porém se usou DMF anidro. Assim, 2,0 g de quitosana metilada **QM1** previamente seca foi adicionada a um balão de 250,0 mL contendo 5,5 g de anidrido ftálico e em seguida adicionaram-se 60,0 mL de DMF seca, privilegiando-se assim o produto de *O*-ftalização (ZHANG et al., 2012). Esta mistura foi aquecida a 120 °C durante 8 horas sob atmosfera de N₂ e, após esse tempo, arrefecida até que fosse atingida a temperatura ambiente, sendo então vertida em água gelada (KURITA et al., 2002). O sólido gerado neste processo foi filtrado em um funil de placa sinterizada e lavado cuidadosamente com metanol gelado e em seguida, foi seco em estufa por 3 horas à 80 °C, submetido à eliminação do solvente em sistema de alto vácuo por 3 horas e armazenado em dessecador após total secagem.

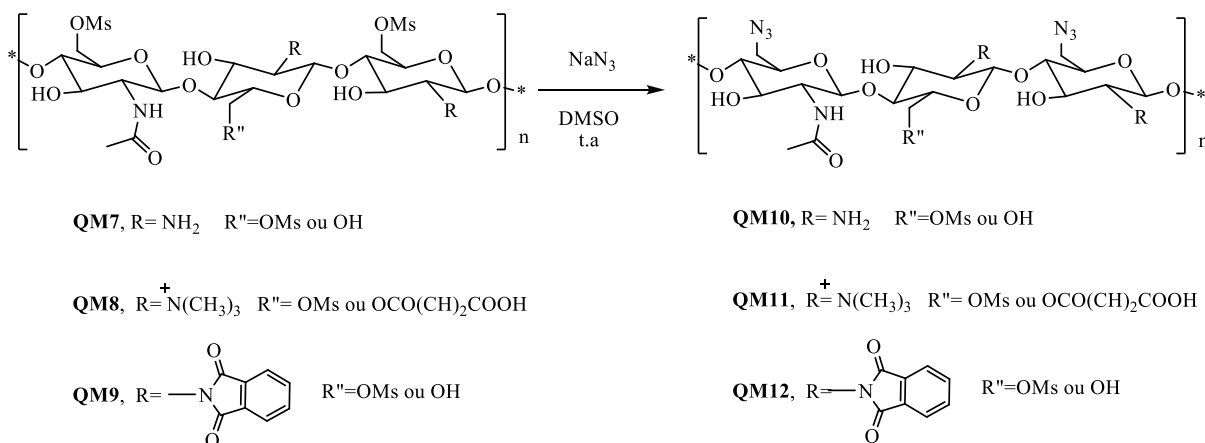
4.3.8 Preparação dos derivados de quitosana mesilados QM7, QM8 e QM9 (BUNDY et. al. 1981)



1,0 g de derivado de quitosana (**Q**, **QM2** ou **QM5**) previamente seco foi suspenso em 10,0 mL de piridina em um balão de 100,0 mL. O sistema foi resfriado a uma temperatura de -40

°C (banho de acetato de etila/acetato de n-butila e $N_{2(0)}$), e adicionou-se então 0,75 mL de cloreto de mesila, vagarosamente. O sistema foi mantido em temperatura inferior a 0 °C durante 2 horas, e em seguida vertido em acetona gelada para a precipitação e em seguida lavados com água destilada em um funil sinterizado de porosidade 3. O sólido foi lavado com acetona e seco em estufa por 2,0 horas a 80 °C e conduzido a secagem em alto vácuo por 3 horas, sendo posteriormente armazenado em dessecador.

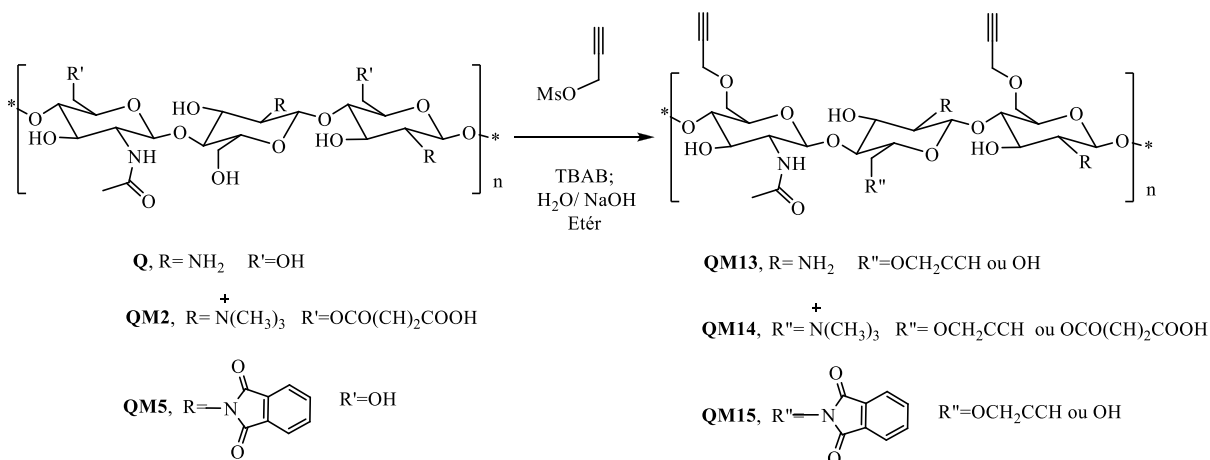
4.3.9 Preparação dos derivados de quitosana azidados QM10, QM11 e QM12



Os derivados mesilados **QM7**, **QM8** e **QM9** foram submetidos à reação de substituição nucleofílica bimolecular com azida de sódio. Atenção especial foi adotada ao se trabalhar com a azida de sódio e as azidas orgânicas, uma vez que estes compostos são explosivos, principalmente sob altas temperaturas e na presença de solventes clorados, como diclorometano e clorofórmio (BRÄSE et al., 2005).

Primeiramente, preparou-se uma solução de 600,0 mg de NaN_3 em 30,0 mL de DMSO, agitando-se a mistura por 2,0 h à temperatura ambiente. Em seguida foi adicionado 1,0 g de derivado de quitosana mesilada a esta solução. O sistema foi adaptado a uma saída de Nujol[®] e mantido sob agitação magnética durante 48 h. O meio reagente foi vertido em acetona gelada para precipitação da quitosana azidada e em seguida este sólido foi filtrado em funil de placa sinterizada, lavado com acetona, solução aquosa saturada de NaCl para ajudar a remover o DMSO do sólido produzido, água e éter. Removeram-se os solventes presentes no sistema em alto vácuo, sem aquecimento, durante 3,0 horas.

4.3.10 Preparação dos derivados contendo alcinos terminais de quitosana QM13, QM14 e QM15

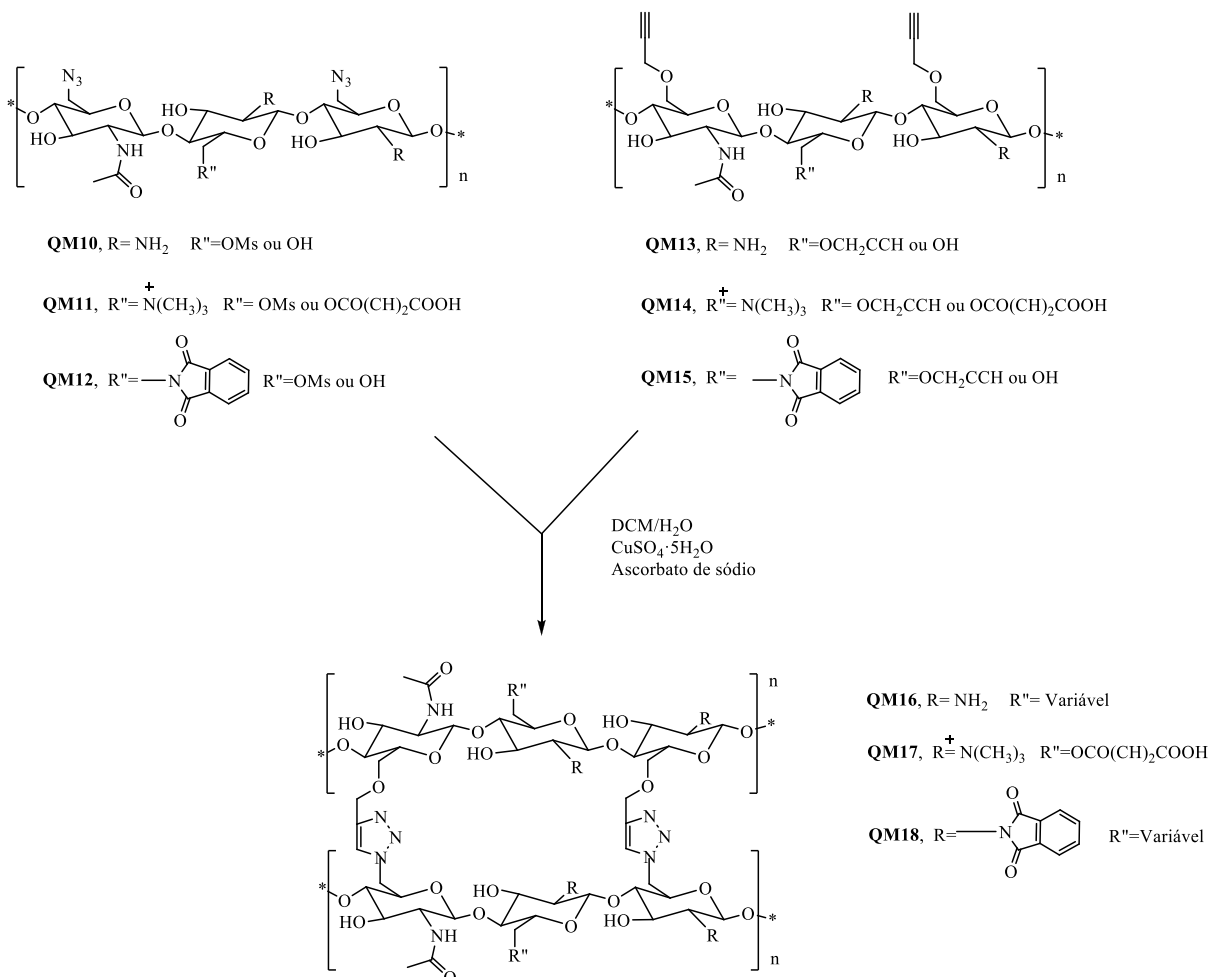


Síntese do álcool propargílico mesilado - Em um balão de 50,0 mL foram adicionados 35,0 mL de diclorometano (DCM) anidro e 1,0 mL (17,83 mmol) de álcool propargílico comercial. Adaptou-se um balão com N₂ à rolha de saia do balão. A solução foi resfriada a aproximadamente -40°C (com uma mistura de acetonitrila e N₂). Em seguida, adicionaram-se ao balão 3,70 mL (2,68 mmol) de trietilamina e depois, gota a gota, 1,50 mL (51,7 mmol) de cloreto de mesila. Após completa adição do cloreto de mesila, a mistura permaneceu sob agitação magnética, nessa mesma temperatura, por mais 20 minutos. Em seguida, adicionaram-se 3,0 mL de água gelada e a agitação permaneceu por mais 5 minutos em temperatura ambiente. A mistura reagente foi transferida para um funil de separação e então lavada com solução aquosa de HCl a 1,0% (v/v), depois com solução aquosa saturada de NaHCO₃ e finalmente com água destilada. Adicionou-se sulfato de sódio à fase orgânica e o solvente foi removido no rotaevaporador, fornecendo um óleo amarelado. Este foi purificado em uma coluna cromatográfica de sílica gel, eluída com DCM (eluente da CCD: Hex/EtOAc 9:1). O produto foi obtido nas primeiras frações da coluna, como um óleo incolor.

Síntese de derivados de quitosana contendo alcinos terminais – Em um balão de 50,0 mL foram adicionados 1,0 g de quitosana modificada (**Q**, **QM2** ou **QM5**), 0,4g de brometo de tetrabutíli amônio, 10,0 mL de éter etílico e 5,0 mL de solução aquosa de NaOH a 50% (P/V). Em seguida, adicionou-se 0,50 g do álcool propargílico previamente mesilado. Essa mistura permaneceu sob agitação magnética, à temperatura ambiente, por 48 horas. Ao término da reação verteu-se a mistura reagente em um béquer contendo 300,0 mL de acetona gelada e em seguida o sólido formado foi filtrado em funil de placa sinterizada de porosidade 2. Após a

filtração este sólido foi submetido à secagem em estufa por 3,0 horas à 80 °C e depois armazenado em dessecador.

4.3.11 Preparação dos derivados triazólicos de quitosana QM16, QM17 e QM18



Em um balão de 100,0 mL foram adicionados 1,0 g da quitosana contendo o grupo alcino terminal (**QM13**, **QM14** ou **QM15**) e 1,0 g da quitosana contendo o grupo azida (**QM10**, **QM11** ou **QM12**), previamente secas. Em seguida foram adicionados 20,0 mL de DCM, 20,0 mL de H₂O, 50,0 mg de CuSO₄·5H₂O e 150 mg de ascorbato de sódio. A mistura reagente foi agitada vigorosamente por 48 horas, à temperatura ambiente. Ao término da reação o produto foi precipitado em acetona gelada, filtrado em funil de placa sinterizada de porosidade 2. O sólido filtrado foi lavado com solução saturada de EDTA em meio amoniacal, objetivando a remoção do cobre residual aderido no produto final, seguido de lavagem com acetona gelada e seco em estufa por 3,0 horas à 80 °C.

4.4 Caracterização dos produtos de síntese

4.4.1 Análise Elementar C, H e N (CHN)

Foram feitas análises elementares C, H e N de todos os materiais obtidos neste trabalho. As análises foram conduzidas no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) em um equipamento Perkin Elmer Series II modelo 2400.

4.4.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os materiais obtidos neste trabalho foram submetidos à análise em espectrômetro Shimadzu IR-408 (Laboratório de Espectroscopia no Infravermelho, ICEX-DQ, UFMG). Em forma de pastilha, 1 mg de cada amostra foi prensado com 100 mg de KBr. O espectro na região do infravermelho foi gerado entre 4000 e 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras por amostra.

4.4.3 Ressonância Magnética Nuclear para o Estado Sólido (RMN de ^{13}C estado sólido)

Os espectros de ressonância magnética nuclear de carbono (RMN de ^{13}C) em estado sólido foram obtidos em espectrofotômetro Bruker 400 MHz (Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais-UFMG).

4.4.4 Determinação do pH do ponto de Carga Zero (pH_{pcz})

Soluções de NaNO_3 nos valores de pH 3, 6 e 11 foram preparadas usando soluções de HNO_3 (0,1 mol/L) e NaOH (0,1 mol/L). Foram pipetadas quatro alíquotas de 10 mL de cada solução preparada e essas alíquotas adicionadas à erlenmeyers contendo diferentes porcentagens mássicas (5 %, 10 %, 30 % e 60 %) do adsorvente **BAM** e **QM3**. As soluções foram agitadas a 150 rpm e 24 °C por 24 horas. Após esse tempo, mediu-se o pH de equilíbrio para cada solução. Os valores de pH obtidos foram empregados para a construção dos gráficos de porcentagem de massa *versus* pH.

4.4.5 Análises Térmicas

As análises termogravimétricas de algumas das amostras foram executadas usando um equipamento Simultaneous DTA-TGA da TA Instruments modelo TGA50 (laboratório de análises térmicas, ICEX/DQ, UFMG). As amostras foram analisadas de 25 a 700 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio (N₂).

4.4.6 Análises Microscópicas

A morfologia das amostras foi analisada em um equipamento de microscopia eletrônica de varredura e EDS modelo JEOL JSM5510 (Centro de Microscopia- UFMG). As amostras foram fixadas em fita de carbono e metalizadas por vaporização (Evaporadora à vácuo, modelo JEE-4C da marca JEOL) a fim de tornar a superfície condutora. As análises foram feitas usando uma ddp de 20 kV para o filamento capilar de tungstênio.

4.5 Ensaios de adsorção

4.5.1 Ensaios de Adsorção de violeta cristal (VC) no bagaço de cana modificado com ácido de Meldrum (BAM)

O material adsorvente **BAM**, em sua forma básica, foi usado nos estudos de adsorção do corante modelo violeta cristal em solução aquosa. Os estudos de adsorção foram conduzidos evidenciando a variação da quantidade de adsorvente (isotermas), a influência do tempo de contato (estudos cinéticos) e em função do pH do meio. Os dados obtidos neste experimento foram modelados cineticamente e termodinamicamente. Os estudos cinéticos executados em diferentes temperaturas permitiram acessar os parâmetros do estado de transição do processo de adsorção ($\Delta G_{\text{ads}}^{\ddagger}$, $\Delta H_{\text{ads}}^{\ddagger}$ and $\Delta S_{\text{ads}}^{\ddagger}$), enquanto, os estudos de isoterma também foram realizados em diferentes temperaturas e permitiram a obtenção das constantes de equilíbrio e de parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção tais como: $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$, $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$ and $\Delta S_{\text{ads}}^{\circ}$.

4.5.1.1 Adsorção de violeta cristal (VC) pelo bagaço de cana modificado com ácido de Meldrum (BAM) em função da disponibilidade da massa inicial de adsorvente

O efeito da disponibilidade de massa do adsorvente na remoção de violeta cristal foi avaliado. Amostras de **BAM** de 10,0, 20,0, 30,0, 40,0 and 50,0 mg foram pesadas e adicionadas a erlenmeyers de 250 mL contendo 100 mL de solução padrão de **VC** (125 mg/L) em pH 7. Este experimento foi conduzido em uma incubadora shaker termostatizada durante 15 horas e sob agitação de 150 rpm. Ao término de cada experimento, a suspensão foi submetida à centrifugação (centrifuga Excelsa® II, Modelo 206 BL) a 3600 rpm durante 10 min para a separação das fases sólida e líquida. A concentração de **VC** na fase sobrenadante foi determinada por espectroscopia no UV-Vis no espectrômetro BioSpectro, SP-220, em comprimento de onda igual a 584 nm. Soluções padrão de **VC** foram preparadas para a construção de curvas de calibração e o percentual de remoção de **VC** foi obtido usando a equação 4.9.

$$\text{Remoção, \%} = \left[\frac{C_i - C_f}{C_i} \right] \times 100 \quad (4.9)$$

onde C_i e C_f (mg/L) são as concentrações iniciais e finais de **VC** nas soluções em estudo.

4.5.1.2 Estudo cinético de adsorção de VC em BAM

Foram adicionados em erlenmeyers de 250 mL, 100 mL de solução de violeta cristal com concentração de 180 mg/L em pH 7 (ajustado com o auxílio de soluções de NaOH e HCl, 0,01 mol/L). Estas soluções foram termostatizadas em uma incubadora shaker a 25, 35, 45 e 55°C durante 2 horas. Seguida a termostatização, adicionaram-se a esses erlenmeyers amostras de 20 mg de **BAM** previamente pesadas e manteve-se a agitação de 150 rpm por diferentes intervalos de tempo, executando esta tarefa a cada temperatura estudada. Após o tempo final requerido para o contato entre adsorvente-adsorvato, o pH da suspensão foi mensurado e mudanças significativas no pH não foram observadas. A separação de fases foi então conduzida em centrífuga e a concentração de **VC** no sobrenadante foi obtida conforme o tópico 4.5.1.1. A quantidade de **VC** adsorvido pelo **BAM** em cada período de tempo foi calculada usando a equação 4.10.

$$q_t, mg/g = \left[\frac{(C_{i_{vc}} - C_{t_{vc}}) \cdot V_{VC}}{M_{BAM}} \right] \quad (4.10)$$

onde q_t (mg/g) é a quantidade de **VC** adsorvido por unidade de massa de **BAM** no tempo t , V_{VC} (L) é o volume da solução de **VC**, $C_{i,vc}$ é a concentração inicial da solução de **VC**, $C_{t,vc}$ (mg/L) é a concentração final de **VC** na solução sobrenadante no tempo t and M_{BAM} é a massa de **BAM** adicionada ao sistema de adsorção em batelada.

4.5.1.3 Adsorção de VC em BAM em função do pH

Para avaliar o efeito do pH no processo de adsorção do **VC** na superfície de **BAM**, amostras de 20 mg de **BAM** foram adicionadas a erlenmeyers contendo 100 mL de solução de **VC**, previamente ajustadas a pH entre 3-9 com o auxílio de soluções de HCl e NaOH (0,01-0,1 mol/L) e termostatizada a 25°C durante 2 horas. Os erlenmeyers foram submetidos a agitação em incubadora shaker a 25°C e agitação de 150 rpm até o tempo de equilíbrio estudado (15 h). Após a agitação procedeu-se conforme descrito na seção 4.5.1.2, inclusive, utilizou-se a equação 4.9 com o intuito de calcular a quantidade de **VC** adsorvido por grama de **BAM**, em função do pH do meio.

4.5.1.4 Isotermas de adsorção

Os experimentos de adsorção em função da concentração inicial de **CV** na superfície de **BAM** foram realizados para obter as isotermas de adsorção em diferentes temperaturas. Amostras de 20 mg de **BAM** foram pesadas e adicionadas a erlenmeyers de 250 mL contendo 100 mL de solução de **VC** com concentração conhecida variando de 55 até 175 mg/L e pH fixo em 7. Estas soluções foram previamente termostatizadas a 25, 30, 35, 40 e 45 °C durante 2 h. Após a adição de adsorvente este sistema ficou sob agitação de 150 rpm durante 15 horas para cada temperatura estudada. Após a agitação procedeu-se conforme supracitado, utilizando-se assim a equação 4.9 com o intuito de calcular a quantidade de **VC** adsorvido por grama de **BAM**, em função do pH da concentração de **VC** do meio.

4.5.1.5 Experimentos de dessorção

Os estudos de dessorção foram executados com o objetivo de entender a possibilidade de reuso do adsorvente **BAM**, na adsorção de nova carga de **VC**. 20 mg de **BAM** foram postos

em contato com uma solução de **VC** contendo 180 mg/L em pH 7 por 15 h (os melhores parâmetros obtidos nos estudos de adsorção). As amostras sólidas obtidas após esse tempo foram separadas por centrifugação e levadas a secagem em estufa por 24 horas a 75 °C. Em seguida a massa total foi adicionada em um erlenmeyer de 250 mL contendo 100 mL de soluções dessorventes de 0,1 e 1,0 mol/L de CH₃COOH ou 0,1 e 1,0 mol/L de HCl. Os erlenmeyers foram submetidos a agitação de 150 rpm e temperatura monitorada em 25 °C em diferentes intervalos de tempo 3, 6, 12 e 24 horas para determinar o tempo de equilíbrio do processo dessorptivo. Ao fim de cada período, os sólidos e líquidos foram separados por centrifugação e soluções padrão de **VC** foram preparadas para a construção de curvas de calibração auxiliando assim a determinação de **VC** dessorvido da fase sólida (**BAM**). A concentração de **VC** na fase sobrenadante foi determinada de acordo com a seção 4.5.1.1.

A eficiência de dessorção, E_{des} , foi calculada usando a equação 4.11.

$$E_{des}, \% = \left[\frac{(V \cdot C_{e_{vc}})}{Q_{t,max} \cdot M_{BAM}} \right] \quad (4.11)$$

onde $C_{e,vc}$ (mg/L) é a concentração de equilíbrio da solução de **VC** em CH₃COOH ou HCl, V (L) é o volume de solução de dessorção, $Q_{t,max}$ (mg/g) é a capacidade máxima teórica de adsorção de **VC** em **BAM** igual a 423,8 mg/g e M_{BAM} (g) é o peso de **BAM** e **VC** adsorvido.

4.5.1.6 Reuso de **BAM** após a dessorção

A avaliação do reuso de **BAM** após a dessorção foi avaliada. Assim, 20 mg de **BAM** recuperado foram adicionados a erlenmeyers de 250 mL contendo 100 mL de solução de **VC** com concentração de 180 mg/L. Estes experimentos foram conduzidos nos melhores pH e tempo encontrados nos experimentos de pH e cinéticos, 7 e 15 horas respectivamente. A eficiência de readsorção de **VC** em **BAM**, em um novo ciclo de adsorção após a regeneração de **BAM**, foi obtida usando a equação 4.12.

$$E_{reads} = \left\{ \frac{[(M_{BAM,VC} - M_{BAM})Q_{t,max}]_{des} + (Q_{Max} \cdot M_{BAM})_{ads}}{M_{BAM}} \right\} \frac{1}{Q_{t,max}} \quad (4.12)$$

onde $M_{\text{BAM,VC}}$ (g) é a massa de **BAM** com **VC** adsorvido, M_{BAM} (g) é a massa de **BAM** após a dessorção (calculado usando $M_{\text{BAM,VC}}$ usando a eficiência de dessorção (E_{des}), $Q_{\text{l,max}}$ (mg/g) é a capacidade máxima de adsorção teórica (423,8 mg/g) e Q_{max} (mg/g) é a nova capacidade máxima de adsorção depois da readsorção usando o **BAM** regenerado.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

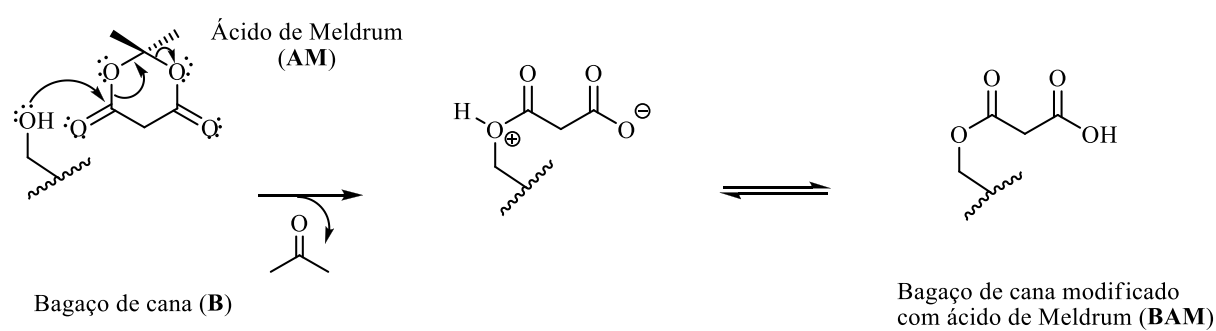
A primeira etapa deste trabalho consistiu na síntese de novos derivados de bagaço de cana (**B**) e de celulose microcristalina (**C**) através de esterificação, em uma rota sem solvente, utilizando o ácido de Meldrum como agente esterificante. Como já citado na introdução deste trabalho, a preparação de derivados de materiais lignocelulósicos funcionalizados com funções carboxílicas tem sido objeto de diversas investigações na última década, uma vez que estes novos derivados demonstram ter inúmeras aplicações nos diversos setores da escala produtiva industrial. Os métodos sintéticos atuais para a preparação destes derivados geralmente empregam solventes orgânicos ou produtos químicos tóxicos que são prejudiciais à saúde humana e não são “*ambientalmente corretos*”. Métodos de síntese para estes tipos de materiais sem o uso de solventes já são relatados na literatura como aqueles que utilizam ultrassom ou radiação de microondas, no entanto a baixa funcionalização dos derivados lignocelulósicos obtidos torna estes processos inviáveis. Neste contexto, um novo método isento de solvente seria de grande interesse para a preparação de derivados lignocelulósicos com alto grau de funcionalização, quando comparados aos produtos obtidos em sínteses que usam solventes como piridina, *N,N'*-dimetilformamida, dimetilsulfóxido e *N,N'*-dimetilacetamida. O método usado neste trabalho empregou o ácido de Meldrum (2,2-dimetil-1,3-dioxano-4,6-diona) como reagente esterificante. Sabe-se que este ácido reage facilmente com grupos hidroxilas de álcoois e fenóis, formando um éster e liberando uma função ácido carboxílico (EHLERT, LIN, & SODANO, 2011). O ácido de Meldrum é um composto clássico em química orgânica e comercialmente disponível a um preço razoável. Além disso, é fácil de ser sintetizado e suas reações são conhecidas por terem um rendimento muito elevado, superior a 80% (NIERENGARTEN et al., 1999; NIERENGARTEN, FELDER, & NICOUD, 2000). Os altos rendimentos das reações com este reagente, a natureza não-oxidativa do mesmo e a capacidade de gerar funções ácido carboxílico tornam este processo extremamente adequado para a modificação de biopolímeros quando a inserção de funções carboxílicas são necessárias na matriz polimérica. Uma revisão da literatura revelou que o ácido de Meldrum foi usado apenas uma vez em química de materiais, para introduzir funções carboxílicas em fibras de carbono (EHLERT, LIN, & SODANO, 2011). Entretanto, neste estudo os autores empregam uma variedade de solventes tóxicos como o benzeno, o tolueno, o xileno e a DMF. É bastante surpreendente que a reação utilizando o ácido de Meldrum com suportes sólidos ou materiais lignocelulósicos não tenha sido empregada usualmente até

agora. Assim, neste estudo, a modificação química de derivados lignocelulósicos com ácido de Meldrum foi extensivamente investigada.

5.1 Obtenção do bagaço de cana modificado com ácido de Meldrum (BAM)

A síntese do bagaço de cana modificado com ácido de Meldrum (**BAM**) e o mecanismo para a reação são apresentados no Esquema 5.1.

Esquema 5.1: Síntese do bagaço de cana modificado com ácido de Meldrum



Os estudos de modificação química do bagaço de cana com ácido de Meldrum para obter **BAM** foram divididos em duas partes, tendo o objetivo de otimizar o percentual de ganho de massa (pgm) e o número de funções carboxílicas (C_{COOH}) introduzidas na matriz celulósica. Na primeira parte, foi investigada a influência do tempo de modificação na evolução dos parâmetros supracitados (pgm e C_{COOH}). Em uma segunda etapa, avaliou-se a influência da disponibilidade de ácido de Meldrum nestes parâmetros. Esta etapa foi executada usando o melhor tempo de reação obtido na etapa anterior - 4 horas - correspondendo assim ao maior ganho de massa e número de funções carboxílicas introduzidas na primeira etapa do estudo. Os resultados destes estudos podem ser vistos na Tabela 5.1 (página 61), onde é possível noticiar que pouca variação no pgm e no C_{COOH} é observada após o tempo de 4 horas. Assim, todos os experimentos que envolviam a variação da disponibilidade em massa de ácido de Meldrum foram feitos utilizando-se este tempo.

Foi possível observar que a melhor razão mássica (B:AM) a ser utilizada foi a de 1:6 (p/p), sendo que nessa proporção atingiu-se os maiores valores de pgm e C_{COOH} . Ao término deste estudo cinético de modificação química do bagaço de cana, observou-se um número de

funções carboxílicas introduzidas na matriz lignocelulósica (C_{COOH}) igual a $4,69 \pm 0,20$ mmol/g.

Tabela 5.1: Resultados da otimização da modificação química do bagaço de cana com ácido de Meldrum

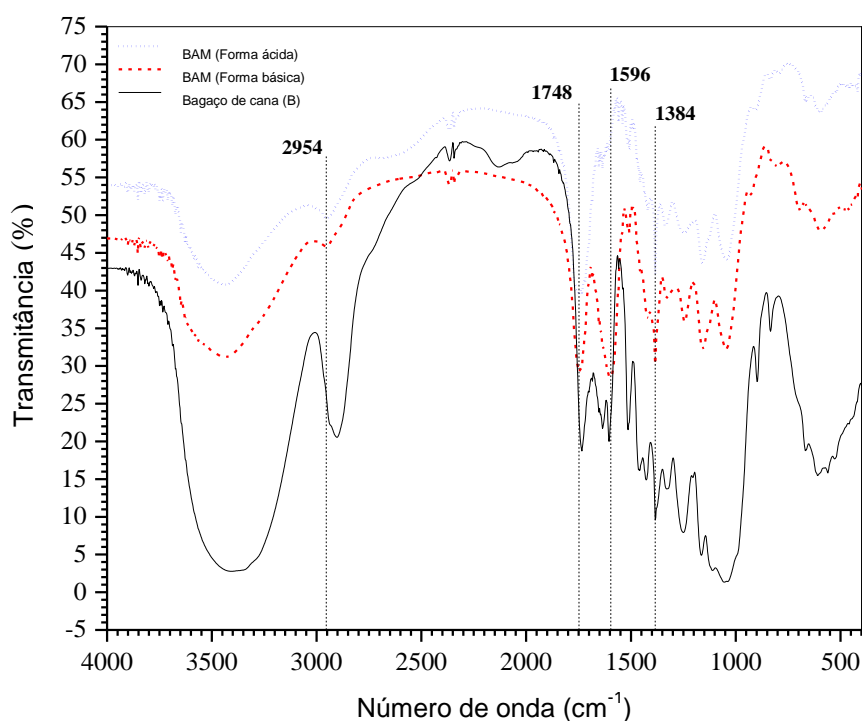
Tempo de reação (h)	Massa de ácido de Meldrum (g)	Massa de bagaço de cana (g)	BAM	
			pgm (%)	C_{COOH} mmol/g
1	0,5	0,5	20,0	$1,19 \pm 0,05$
2			29,0	$1,55 \pm 0,10$
4			45,8	$2,19 \pm 0,05$
6			46,2	$2,20 \pm 0,05$
12			45,9	$2,19 \pm 0,00$
24			46,2	$2,21 \pm 0,10$
4	1,0	0,5	45,8	$2,19 \pm 0,05$
	1,5		62,3	$3,71 \pm 0,20$
	2,0		74,0	$3,96 \pm 0,05$
	2,5		82,4	$4,35 \pm 0,10$
	3,0		86,0	$4,69 \pm 0,20$

5.1.1 Análise elementar e espectroscopia FTIR

A análise elementar foi executada para o bagaço de cana não modificado (**B**) e para o bagaço de cana modificado com ácido de Meldrum (**BAM**) - obtido após a otimização das condições reacionais. Os valores percentuais para carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio encontrados foram de 44,05%, 6,00%, 0,13% e 49,82% para o bagaço de cana não modificado (**B**) e 43,60%, 2,21%, 0,00% e 54,20% para o bagaço de cana modificado (**BAM**), evidenciando o aumento do percentual de oxigênio no material modificado com ácido de Meldrum. Os materiais foram submetidos a caracterização por FTIR e a Figura 5.1 (página 62) mostra o espectro no infravermelho do bagaço de cana (**B**) e do bagaço de cana modificado (**BAM**) – na forma básica e na forma ácida, respectivamente. O **BAM** na forma básica foi obtido após tratamento do **BAM** na forma ácida com uma solução saturada de bicarbonato de sódio e consequente formação do carboxilato correspondente. Sabe-se que as

bandas de estiramento das carbonilas de éster e ácidos carboxílicos podem se sobrepor na análise de FTIR, e que, muitas vezes não podem ser diferenciadas. A conversão do ácido carboxílico ao seu carboxilato, por tratamento com $\text{NaHCO}_{3(\text{aq})}$, facilita a caracterização e a identificação da presença dos dois tipos de carbonilas, evidenciando assim a esterificação e a inserção de funções ácido carboxílico na matriz lignocelulósica.

Figura 5.1: Espectros de FTIR para o bagaço de cana (B) e para o bagaço de cana modificado com ácido de Meldrum (BAM) - nas formas básicas e ácidas



As maiores mudanças que foram evidenciadas em **BAM** em relação à matriz lignocelulósica B, são: (1) a presença de bandas de absorção em 2954 cm^{-1} para as duas formas de **BAM**, correspondendo ao estiramento assimétrico dos grupos metilênicos (CH_2) da porção malonila inserida em B; (2) o aparecimento de bandas proporcionalmente intensas na região de 1748 cm^{-1} para as duas formas de **BAM**, equivalentes aos estiramentos simétricos e assimétricos do grupo éster introduzido via a formação do ester malônico e (3) a presença de bandas em 1596 e 1384 cm^{-1} para o **BAM** na forma básica, correspondendo aos estiramentos simétricos e assimétricos do grupo carboxilato ($-\text{COO}^-\text{Na}^+$). Estas três mudanças nos espectros FTIR de

BAM, nas formas básicas e ácidas em relação ao espectro de FTIR para o bagaço de cana (B) sugerem que os grupos malônicos foram inseridos na matriz lignocelulósica com sucesso.

5.1.2 Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas termogravimétricas e DTG de **B** e de **BAM** (na forma básica e na forma ácida) são mostradas na Figura 5.2 e as informações contidas nestas curvas são apresentadas na tabela 5.2 (página 64).

Figura 5.2: Análise termogravimétrica e curvas de DTG para o bagaço de cana (B) e para o bagaço de cana modificado com ácido de Meldrum (BAM) - nas formas básica e ácida

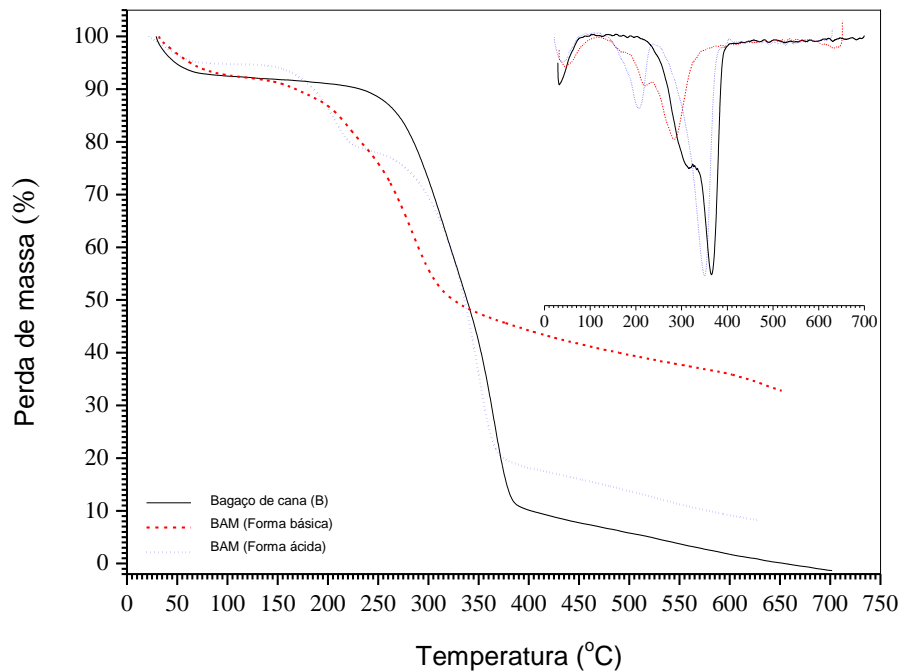


Tabela 5.2: Análise termogravimétrica para a decomposição do bagaço de cana (B) e do bagaço de cana modificado (BAM) nas formas básica e ácida - Principais eventos de perda de massa

	Bagaço de cana	BAM	
		Forma básica	Forma ácida
$T_{D,1}$ (°C)	32,3	45,3	42,2
ΔM_1 (%)	6,5	6,8	4,9
$T_{D,2}$ (°C)	316,3	219,4	206,9
ΔM_2 (%)	38,7	13,0	16,2
$T_{D,3}$ (°C)	365,7	284,1	350,5
ΔM_3 (%)	43,4	31,5	59,8
$T_{D,4}$ (°C)	-	-	-
ΔM_4 (%)	11,1	14,9	10,5

T_D (°C): Temperatura
 ΔM (%): Variação percentual de massa

Como pode ser observado, inicialmente ocorre pequena perda de massa nas temperaturas entre 32 e 45 °C, que corresponde a 5–7 % da perda de massa total para cada material. Essa perda pode ser atribuída à perda de água contida nas amostras, tanto de **B** quanto de **BAM** (na forma básica e na forma ácida). De acordo com Varhegyi e colaboradores (1989), a pirólise de bagaços de cana com taxa de aquecimento de 10 °C/min resulta em dois picos expressivos em 310 e 370 °C, o que pôde ser observado também no presente estudo. Estes autores propuseram em seus estudos que a decomposição térmica de materiais lignocelulósicos pode representar uma sobreposição da decomposição de seus componentes individuais. A componente lignina, por exemplo, sofre uma lenta degradação enquanto os polissacarídeos degradam mais rapidamente, gerando produtos voláteis. Assim, os picos de DTG a $T_{D,2}$ (316,3°C) e $T_{D,3}$ (365,7°C) podem ser atribuídos à decomposição das hemiceluloses e das celulosas, respectivamente, e ambos podem também ser atribuídos à degradação das ligninas, que pode estar ocorrendo de forma concomitante. Em uma comparação entre o bagaço de cana (B) e o bagaço de cana modificado (**BAM**), tanto na forma básica quanto na forma ácida, podemos perceber que os derivados modificados apresentaram uma menor estabilidade térmica já que a forma básica apresentou os picos de DTG a $T_{D,2}$ (219,3°C) e $T_{D,3}$ (284,1°C)

enquanto a forma ácida apresentou os picos de DTG a $T_{D,2}$ (206,9 °C) e $T_{D,3}$ (350,5 °C). Estes resultados sugerem que a malonização do bagaço de cana levou a uma diminuição da sua estabilidade térmica. Uma observação similar a esta foi reportada por Nada e Hassan (2006), que estudaram a decomposição térmica do bagaço de cana succinilado. A decomposição térmica do material estudado por Nada e Hassan apresentou três picos de DTG, evidenciados em 251, 319 e 417 °C.

5.1.3 Determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ})

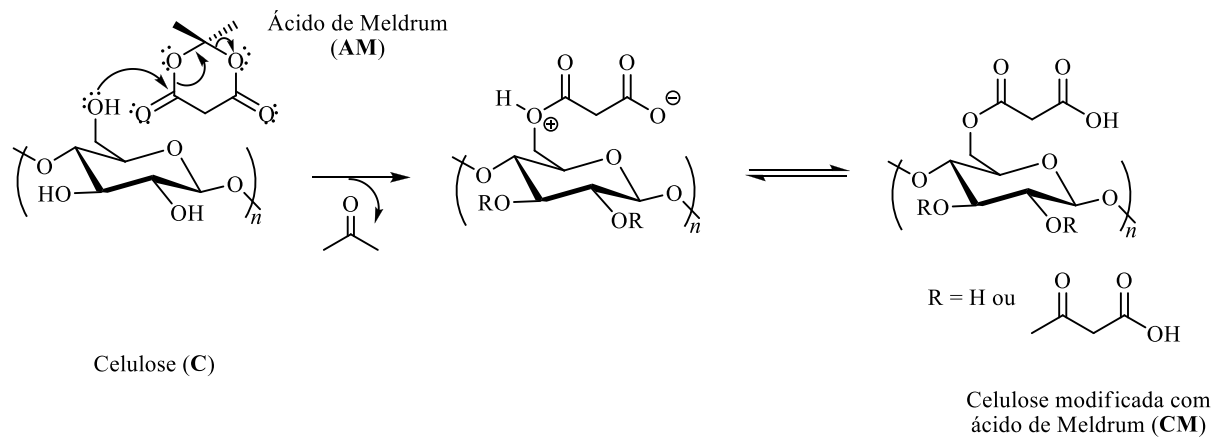
O pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foi usado para determinar as propriedades estáticas superficiais de **BAM** na forma básica. Sabe-se que o pH requerido para que o somatório das cargas superficiais de um material seja igual a zero está diretamente ligado a constante de acidez ou até mesmo com a constante de ionização do adsorvente (NOH e SCHWARZ, 1990). Assim, a superfície de um adsorvente apresenta um somatório de cargas globais positivas em pH's menores que o seu pH_{PCZ} , enquanto que em pH's maiores que pH_{PCZ} o somatório de cargas superficiais é negativo. O pH_{PCZ} do bagaço de cana modificado com ácido de Meldrum (**BAM**) foi estudado e o valor encontrado foi $4,78 \pm 0,03$.

Este valor de pH_{PCZ} sugere que o processo de adsorção de compostos catiônicos pela matriz lignocelulósica modificada deve ocorrer em pH's superiores à 4,78 já que, acima deste valor de pH o bagaço modificado (**BAM**) apresenta um somatório de cargas negativas em sua superfície atraindo assim partículas com cargas superficiais positivas. Comparando **BAM** com o bagaço de cana modificado com o anidrido succínico (SBC-2) descrito por Gusmão et al. (2012) - pH_{PCZ} de 5,26 - **BAM** apresenta uma maior aplicabilidade, já que pode funcionar como adsorvente de espécies catiônicas em pH's mais ácidos que SBC-2. Esta diferença pode ser atribuída ao grupo malonila que apresenta apenas um metileno entre as carbonilas, em comparação ao grupo succinila que apresenta dois grupos metilênicos, o que torna o efeito indutivo retirador de elétrons da carbonila do éster sobre a ligação O-H do ácido mais importante. Esta diferença confere ao grupo ácido carboxílico do éster malônico características mais ácidas e por consequência um menor pH_{PCZ} .

5.2 Obtenção de celulose microcristalina modificada com ácido de Meldrum (CM)

Da mesma forma que o bagaço de cana, também a celulose microcristalina comercial foi modificada quimicamente por esterificação com o ácido de Meldrum, conforme mostrado no Esquema 5.2 (página 67).

Esquema 5.2: Síntese da celulose modificada com ácido de Meldrum



Os resultados de otimização da esterificação da celulose microcristalina com ácido de Meldrum são mostrados na Tabela 5.3 (página 67).

Tabela 5.3: Resultados da otimização da modificação química de celulose com ácido de Meldrum

Tempo (h)	ácido Meldrum (g)	Razão mássica (C:AM)	CM			
			pgm (%)	C_{COOH} , experimental mmol/g	DS_{pgm}^a	DS_{nCOOH}^b
1	0,5	1:1	11,2	0,79±0,05	0,21	0,14
2			19,9	1,16±0,00	0,37	0,21
4			35,0	1,89±0,10	0,65	0,37
6			35,1	1,89±0,20	0,65	0,37
12			35,3	1,90±0,05	0,66	0,37
24			34,9	1,88±0,05	0,65	0,36
4	1,0	1:2	51,0	2,53±0,05	0,95	0,53
	1,5	1:3	69,3	3,85±0,10	1,29	0,94
	2,0	1:4	72,3	3,92±0,10	1,35	0,96
	3,0	1:6	79,9	4,21±0,20	1,49	1,08
	5,0	1:10	52,0	4,89±0,02	0,97	1,38

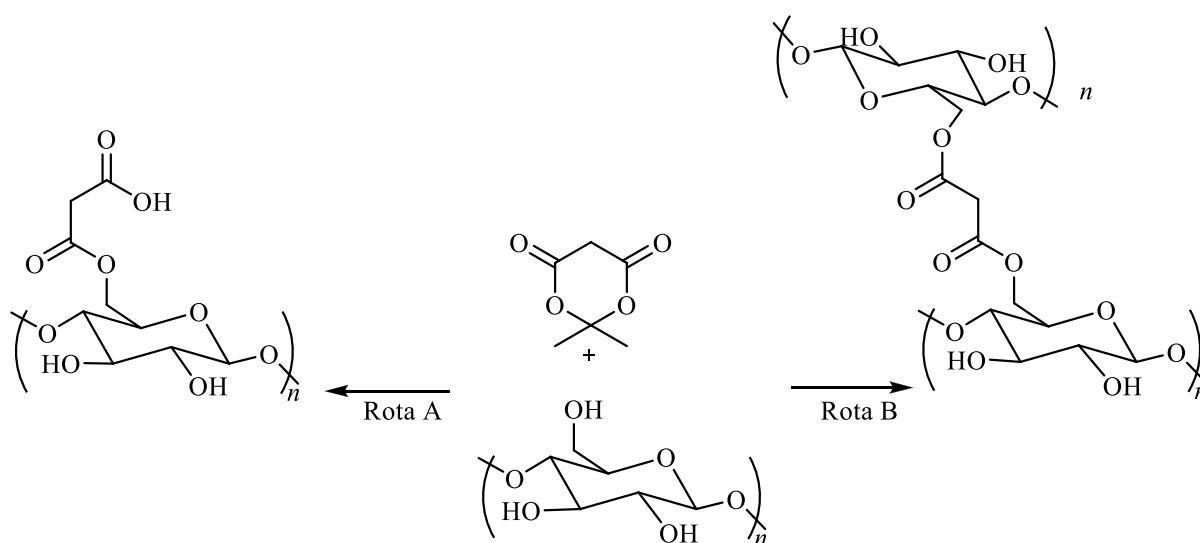
^a Grau de substituição (DS_{pgm}) calculado pelo percentual de ganho de massa (pgm) usando Eq. 4.4 (página 42).

^b Grau de substituição (DS_{nCOOH}) calculado pelo número de funções ácido carboxílico (n_{COOH}) usando a Eq. 4.5 (página 42).

Os resultados apresentados na Tabela 5.3, obtidos com o auxílio das equações 4.3-4.5 (página 42), evidenciam que, assim como ocorreu com o bagaço de cana, pouca variação no pgm e no C_{COOH} é observada após o tempo de quatro horas. Em relação à razão mássica, observa-se que a medida que se aumenta a quantidade de ácido de Meldrum, aumenta-se o ganho de massa e o número de funções ácidas introduzidas na matriz polimérica, até o uso da razão de 1:6. Ao aumentar a relação mássica para 1:10 observa-se perda de massa mas aumento de funções carboxílicas. Uma explicação seria que um grande excesso de ácido de Meldrum introduziria grande número de funções carboxílicas (rota A, Esquema 5.3). Em condições com menor disponibilidade do agente esterificante (relação mássica até 1:6, por exemplo), hidroxilas

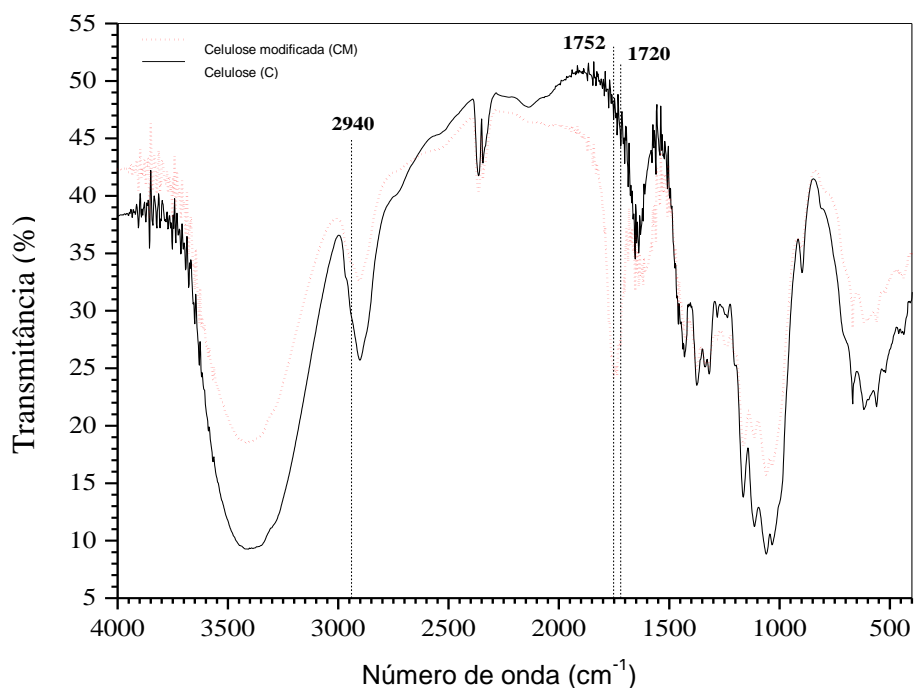
livres poderiam ser esterificadas não só pelo ácido de Meldrum mas também pelas funções carboxílicas já introduzidas no material (rota B, Esquema 5.3). Com isso, observar-se-ia um ganho de massa que não corresponde ao número de funções carboxílicas introduzidas. Além disso, um derivado altamente carboxilado seria altamente hidrossolúvel, o que poderia gerar perdas nos processos de lavagem durante a elaboração da reação.

Esquema 5.3: Síntese da celulose modificada com ácido de Meldrum: Rota A - Obtenção de ácidos carboxílicos; Rota B- Diesterificação da celulose



A celulose microcristalina (C) e a celulose microcristalina modificada quimicamente com ácido de Meldrum (CM) foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho acoplada a transformada de Fourier (FTIR) e os espectros são mostrados na Figura 5.3 (página 69).

Figura 5.3: Espectro de FTIR para a celulose (C) e para a celulose modificada com ácido de Meldrum (CM)

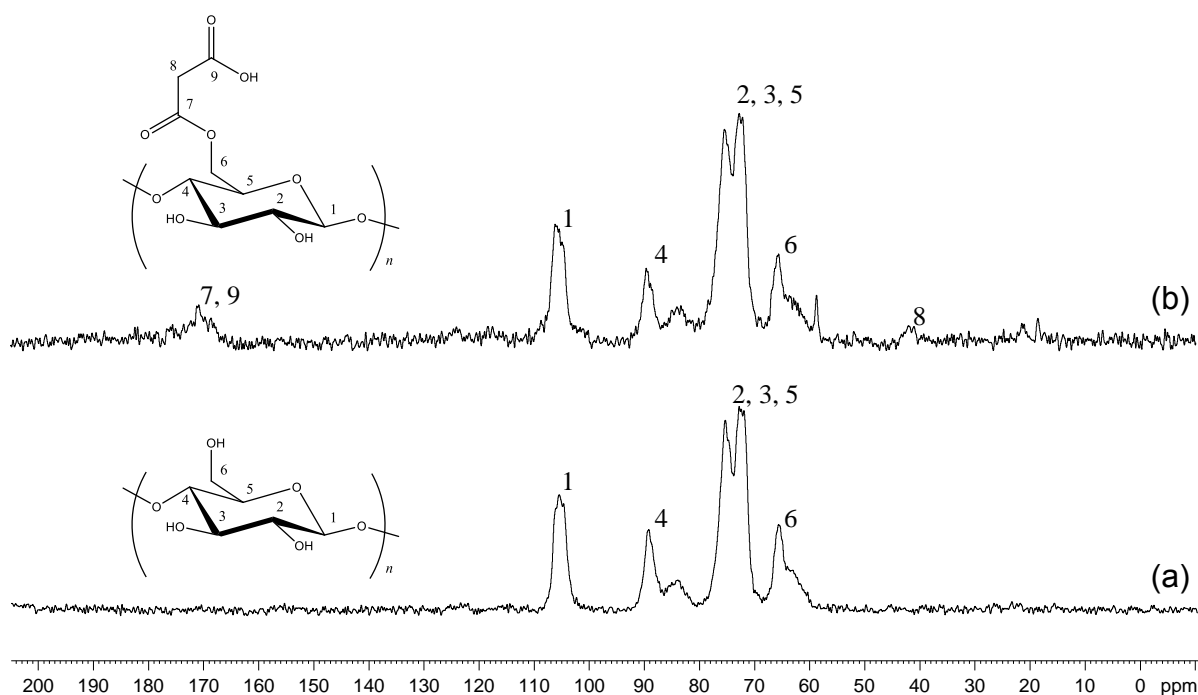


As maiores mudanças que podem ser observadas no espectro de FTIR para a celulose modificada (**CM**) em relação à celulose (**C**) são: (1) a presença de uma banda forte na região de 1752 cm^{-1} , correspondendo aos estiramentos simétricos e assimétricos do grupo éster ($-\text{O}-\text{C}=\text{O}$); (2) o aparecimento de uma banda forte em 1720 cm^{-1} , correspondendo ao estiramento assimétrico da carbonila ($\text{C}=\text{O}$) da porção carboxílica do grupo malônico, ausente no material de partida (DE MELO et al., 2011; LI et al., 2009). Estas mudanças sugerem que o grupo malônico foi inserido na matriz celulósica com sucesso.

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear – RMN – de ^{13}C para a celulose e celulose modificada (**CM**) são mostrados na Figura 5.4 (página 70). Na Figura 5.4a, todos os sinais evidenciados são atribuídos aos carbonos das unidades de β -D-anidroglicose (**AGU**) – entre 50 e 110 ppm. Os sinais em 105,55 e 89,37 ppm podem ser atribuídos ao C-1 e ao C-4, respectivamente. Já os sinais na região de 70,0 até 75,0 ppm podem ser atribuídos aos C-2, C-3 e C-5. Na Figura 5.4b, além dos sinais dos carbonos da unidade de **AGU** da celulose não modificada (**C**), novos sinais em 170,0 e 41,55 ppm podem ser observados e atribuídos à

inserção de grupos carbonila e metilenos da porção malônica ligada covalentemente à celulose – CM. Estes sinais sugerem a efetividade na esterificação da celulose microcristalina em uma rota sem solvente usando o ácido de Meldrum (DE MELO et al., 2010; LI et al., 2009).

Figura 5.4: Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de estado sólido (ES-RMN ^{13}C) - para a celulose microcristalina (a) e para a celulose modificada com ácido de Meldrum (b)



É importante ressaltar que estudos recentes relatam métodos “*eco-friendly*” para a modificação de celulose ou matrizes lignocelulósicas diversas (LIU et al., 2008; LI et al., 2009; ZHANG et al., 2010; MA et al., 2012), porém estes métodos de síntese não funcionalizam de forma eficiente a matriz celulósica e a baixa inserção de funções carboxílicas se torna uma limitação destas rotas. Isso é um fator limitante para a aplicação destes suportes sólidos em usos tecnológicos como, por exemplo, nas indústrias têxtil, aeroespacial, eletrônica, farmacêutica e na adsorção de espécies catiônicas, inorgânicas ou orgânicas, em águas ou efluentes industriais (CUNHA et al., 2010b; CUNHA & GANDINI, 2010a; DE MELO et al., 2010; STEPHEN et al., 2011; GU et al., 2013; GRIGORAY et al., 2014). No trabalho aqui apresentado, conseguiu-se um alto grau de modificação química comparado aos 2,70 mmol/g de funções ácidas inseridas na matriz celulósica em uma rota “free-solvent” relatada por Zhang e colaboradores (2010), permitindo

assim a produção de um novo derivado de celulose promissor usando processos de produção limpos e sem o consumo de solventes.

5.3 Modificação química da quitosana

Como citado anteriormente, a modificação química de quitosana é uma atividade de pesquisa muito explorada. Muitos métodos disponíveis na literatura para obtenção de derivados estruturais de quitosana promovem reações de reticulação, ou reações características de grupos amino (abundante nesta macromolécula), conferindo às quitosanas modificadas propriedades muito atraentes, tais como, menor dissolução em meio ácido, menor hidrofília, funcionalizações que permitem a fabricação de resinas de troca iônica, adsorventes de espécies iônicas em sistemas aquosos e desenvolvimento de sistemas de liberação controlada de fármacos. Este trabalho busca executar modificações não relatadas na literatura e adicionar, à matriz polimérica da quitosana, novas propriedades que a tornem ainda mais promissora em aplicações ambientais.

5.3.1. Caracterização da quitosana comercial (Q)

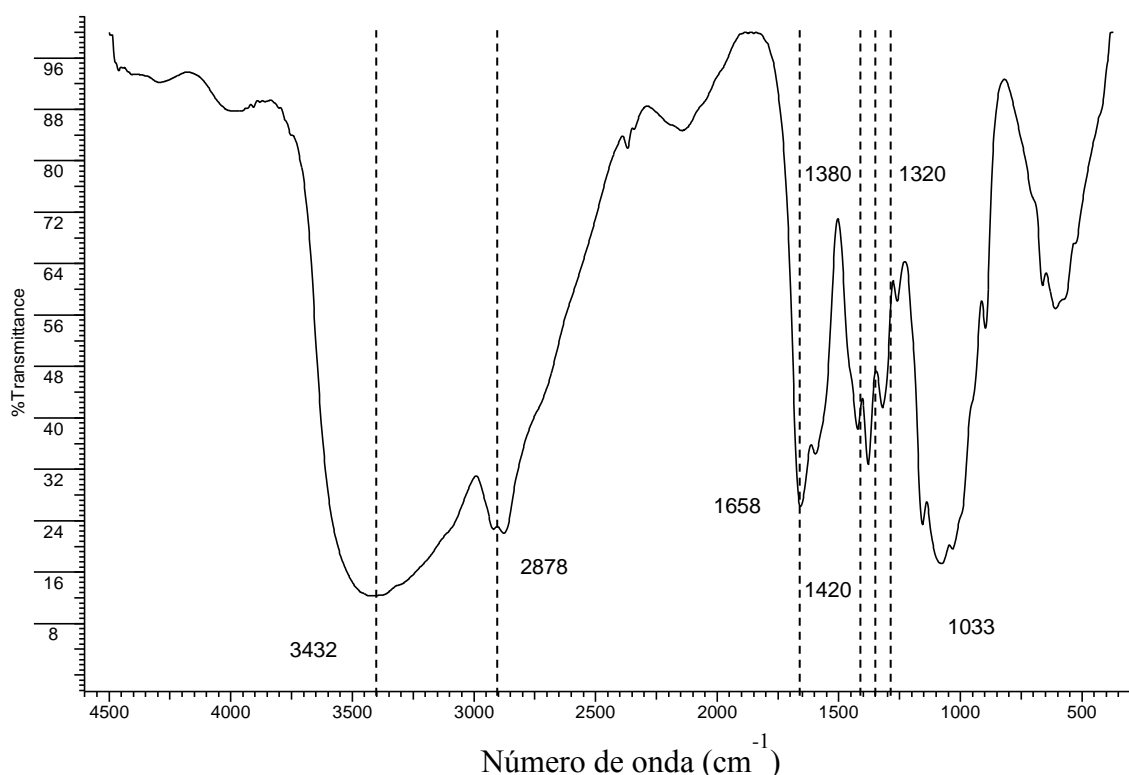
A primeira coisa a se fazer quando se trabalha com química de quitosana é a caracterização da quitosana de partida pois, como citado anteriormente, essa pode variar de maneira significativa em função da origem do material. A caracterização da quitosana baseia-se na determinação do seu grau de acetilação ou de desacetilação (GD), já que quando a desacetilação é maior que 50% este material pode ser considerado quitosana, e em valores de GD inferiores a 50% pode-se considerar este biopolímero como sendo a quitina. A literatura relata diversas formas de quantificar o grau de desacetilação da quitosana, incluindo técnicas de espectrometria na região do infravermelho (FTIR), titulometria e até mesmo a Ressonância Magnética Nuclear de carbono no estado sólido (ES-RMN de ^{13}C).

A espectroscopia no infravermelho foi utilizada para a determinação do grau de acetilação (GA) da amostra de quitosana levando em consideração a equação 5.1 (DESBRIE et al., 2001).

$$A_{1320}/A_{1420} = 0,3822 + 0,03133 \cdot GA \quad (5.1)$$

Onde A_{1320}/A_{1420} é a razão entre as absorvâncias evidenciadas para a quitosana, nas regiões de 1320 cm^{-1} e 1420 cm^{-1} , respectivamente. Estas bandas de absorção podem ser evidenciadas na Figura 5.5. Aplicando esta equação, o grau de acetilação encontrado foi igual a 24,3% e conseqüentemente, a quitosana usada neste trabalho apresenta grau de desacetilação (GD) de 75,7%, dentro da faixa rotulada para o produto (75,0%-85%), fornecida pela empresa Sigma Aldrich.

Figura 5.5: Espectro na região do infravermelho da quitosana comercial Q

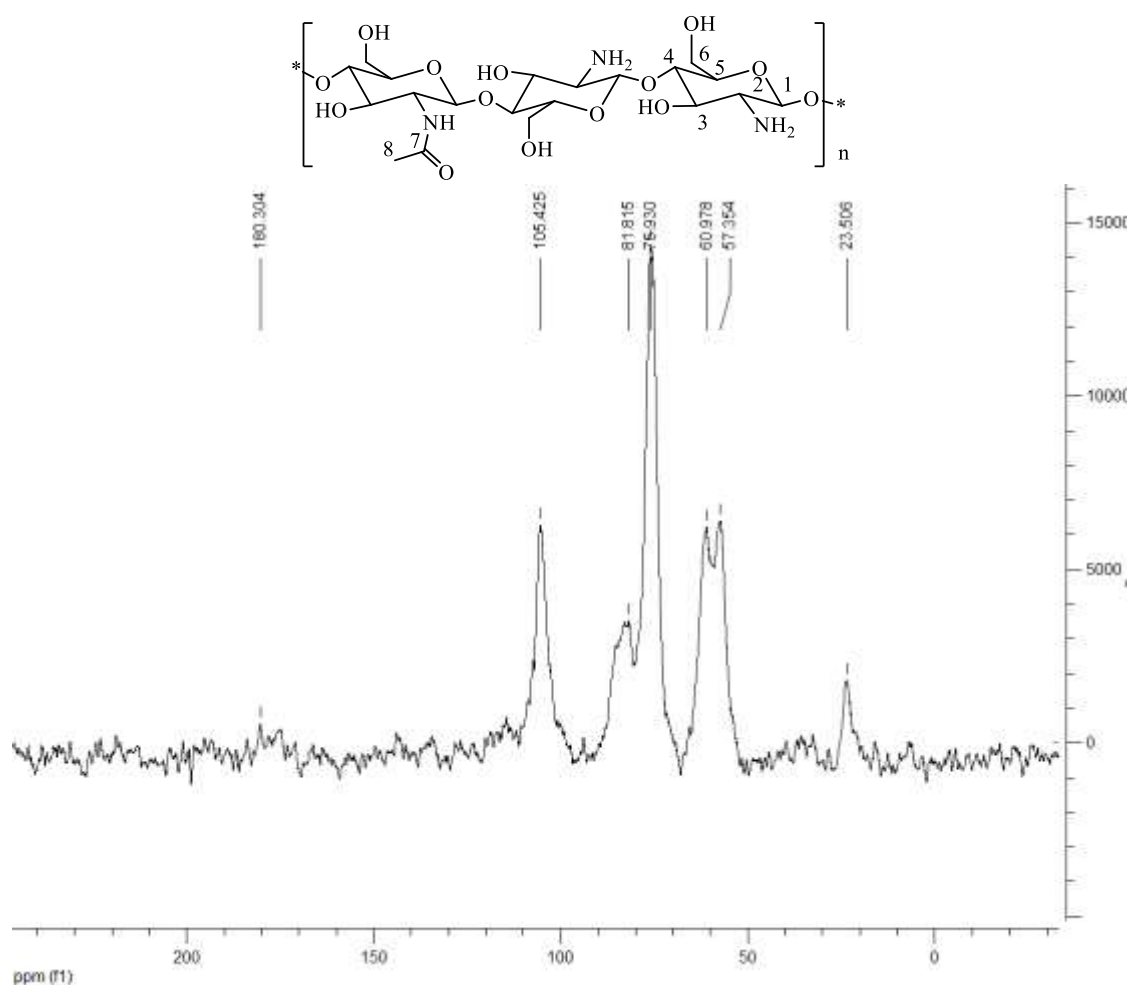


As bandas de transmitância que aparecem na região do infravermelho para a quitosana comercial usada neste trabalho (Figura 5.5) podem ser atribuídas da seguinte forma: banda larga associada aos estiramentos característicos dos grupos O-H e N-H - 3432 cm^{-1} , estiramentos vibracionais das ligações C-H - 2878 cm^{-1} , estiramento de ligação C=O dos grupos acetamida - 1658 cm^{-1} - deformação angular dos grupos NH_2 - 1422 cm^{-1} , estiramento da ligação C-O da função álcool, 1320 e 1158 cm^{-1} - estiramento da ligação C-N e 1081 e $1033,0\text{ cm}^{-1}$ - estiramento da ligação C-O em COH (KAVIANINIA et al., 2012).

O número de funções aminas livres foi calculado também pelo método de titulação potenciométrica (SANTOS et al. 2003), obtendo-se o valor de 1,846 mmol/g de funções aminas livres por grama de quitosana.

A quitosana de partida também foi caracterizada utilizando a técnica de Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido para o núcleo de ^{13}C . O espectro obtido é mostrado na Figura 5.6.

Figura 5.6: Espectro de RMN de ^{13}C no estado sólido para a quitosana



Os sinais com valores de deslocamentos químicos de 57,3 ppm, 60,9 ppm e 81,8 ppm podem ser atribuídos aos carbonos 2, 6 e 4 do anel piranosídico, respectivamente (TAO et al., 2012). O sinal em 75,9 ppm pode ser atribuído à sobreposição dos sinais referentes aos carbonos 3 e 5. O sinal do carbono 1, que está diretamente ligado a dois átomos de oxigênio, foi atribuído àquele com deslocamento químico de 105,4 ppm, bastante desprotegido em comparação com os sinais dos outros cinco carbonos. O grupo acetamido presente na estrutura da quitosana

pode ser evidenciado pelo sinal em 22,5 ppm, referente aos carbonos metílicos CH₃ (KAVIANINIA et al. 2012) e pelo sinal de deslocamento químico característico de carbonos carbonílicos de amidas em 180,3 ppm (TAO et al. 2012).

Na análise elementar para a quitosana **Q**, foram encontrados valores de 38,82% para carbono, 7,00% para hidrogênio e 6,63% para nitrogênio.

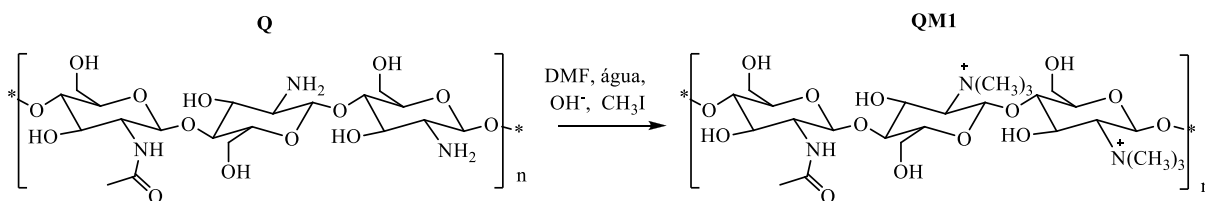
5.3.2 Modificação química da quitosana com iodeto de metila: preparação da quitosana metilada (QM1)

Há um grande interesse na obtenção de derivados de *N,N,N*-trimetilquitosana, derivado este que possui uma carga positiva fixa sobre os grupos amino quaternizados. Os derivados metilados podem ser produzidos em uma reação de substituição nucleofílica clássica entre os grupos amino livres da quitosana com o agente alquilante iodeto de metila na presença de hidróxido de sódio como base e usando *N*-metil-2-pirrolidona (NMP) como solvente. Um grande problema deste tipo de reação é a metilação dos grupos hidroxila com formação do éter de quitosana (*O*-metilação) e pesquisas indicam que é muito difícil conseguir a quitosana totalmente *N*-trimetilada, sem a ocorrência da *O*-metilação, mesmo o átomo de nitrogênio sendo um melhor nucleófilo que o oxigênio.

Rúnarsson et al., (2008) investigaram várias condições de reação que pudessem ser ajustadas para diminuir a *O*-metilação e favorecer a *N*-metilação, e os melhores resultados obtidos por estes pesquisadores foram usados neste trabalho para nortear as condições experimentais para a obtenção da *N,N,N*-trimetilquitosana, ou quitosana metilada (**QM1**) a partir da quitosana **Q**.

Na modificação da quitosana **Q** com iodeto de metila para obtenção da **QM1** (Esquema 5.4, página, 76), não foi obtido ganho de massa. Isto pode ser atribuído às perdas durante a elaboração da reação, uma vez que o material torna-se mais hidrossolúvel.

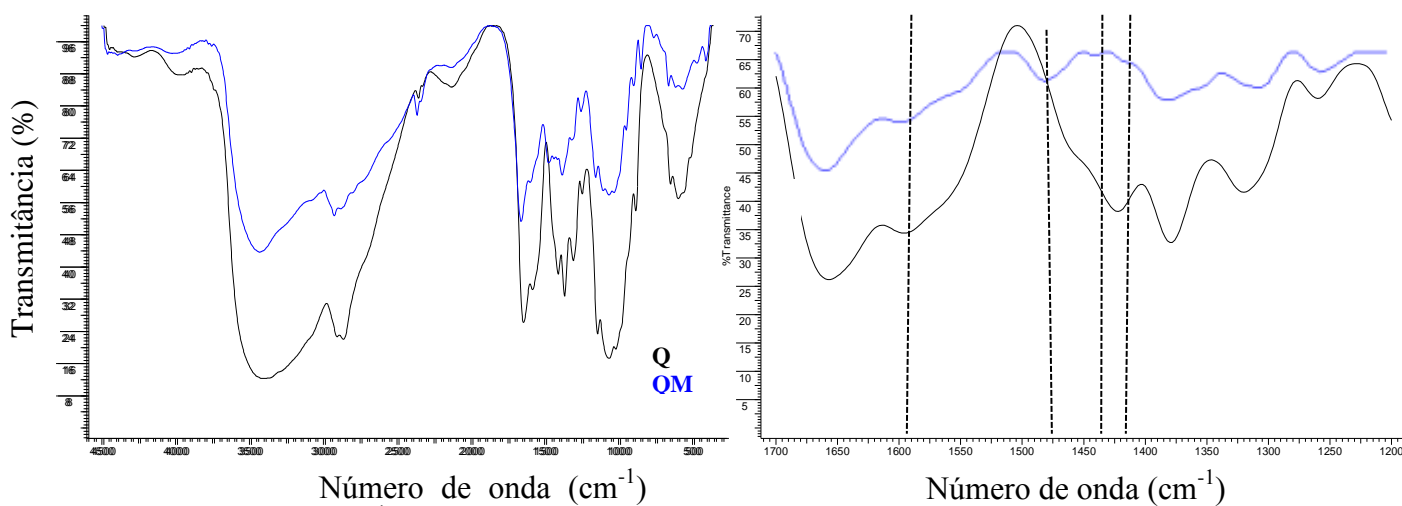
Esquema 5.4: Obtenção de quitosana metilada



O grau de quaternização pode ser determinado por iodometria, uma medida da quantidade de íons iodeto presentes no material sintetizado (o íon iodeto é o contra íon do sal obtido) (GURGEL et al. 2009) e que indica portanto, a quantidade de funções aminas quaternárias introduzidas no material de partida. A quitosana inicial apresentava 1,846 mmol/g de funções amino livre e após a metilação observou-se que 0,494 mmol/g deste montante foram quaternarizados, o que representa cerca de 27% do valor inicial.

Este derivado foi caracterizado por FTIR e a quaternarização pôde ser evidenciada especialmente pela análise do espectro obtido na região entre 1700 até 1200 cm⁻¹ (Figura 5.7). As principais evidências da quaternarização da quitosana são: (1) o aparecimento de banda centrada em 1475 cm⁻¹, que é atribuída à deformação angular assimétrica da ligação C-H dos grupos metilas de **QM1** (MOURYA e INAMDAR, 2009) e é ausente na quitosana de partida; (2) a banda devido à deformação angular da ligação N-H do grupo amino ocorre tanto nos espectros de **Q** e de **QM1** na região de 1577 cm⁻¹ e 1559 cm⁻¹, respectivamente, porém esta banda é fraca em **QM1**, devido à ocorrência da *N*-metilação; (3) Existem bandas em 1415-1430 cm⁻¹ atribuídas a absorções características de N-CH₃ (MOURYA e INAMDAR, 2009).

Figura 5.7: Espectro de FTIR para a quitosana (Q) e para a quitosana metilada (QM1)



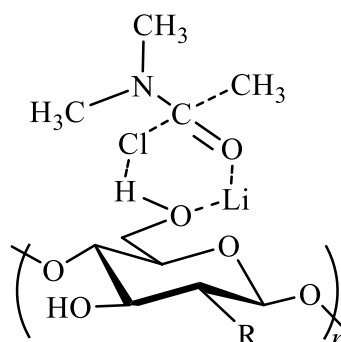
Na análise elementar para a quitosana **QM1**, foram encontrados valores de 41,34% para carbono, 6,87% para hidrogênio e 5,19% para nitrogênio, o que mostra uma elevação do percentual em massa de átomos de carbono em relação ao material de partida.

A quitosana quaternarizada foi utilizada como precursor para a preparação dos demais materiais neste trabalho. A descrição deste tipo de adsorvente- bi ou trifuncionalizado- é rara na literatura (MARSHALL et al., 2006) e os mesmos apresentam características de adsorventes universais, podendo adsorver tanto cátions (metais pesados ou substâncias orgânicas catiônicas) quanto aniônions (ou compostos orgânicos aniônicos) em solução aquosa.

5.3.3 Preparação e caracterização da quitosana N-metilada e succinilada (QM2)

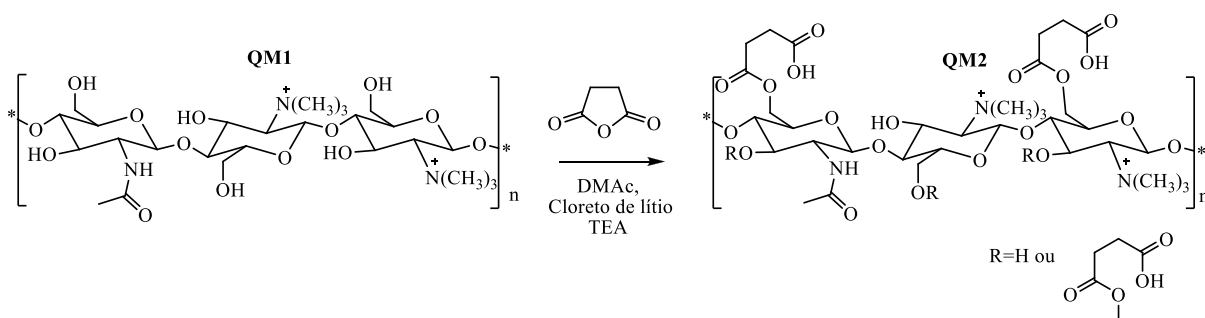
Como citado na proposta de trabalho, a succinilação da quitosana metilada **QM1** foi realizada com o objetivo de se obter o material bifuncionalizado **QM2** (Esquema 5.5, página 77). Assim, **QM1** foi tratada com excesso de anidrido succínico, na presença da base trietilamina, dimetilacetamida (DMAc) como solvente e cloreto de lítio. Sabe-se que a dissolução de polissacarídeos tais como quitosana e celulose raramente conduz a uma completa solubilização dos polímeros. Esta insolubilidade pode ser atribuída à forte tendência destas matrizes poliméricas em formarem ligações de hidrogênio intramoleculares (FROLINI et al., 2006). A dissolução de polissacarídeos em DMAc/LiCl é muito utilizada, pois permite controlar melhor a modificação química destas matrizes (MOURYA & INAMDAR, 2008). O sistema solvente DMAc/LiCl forma um complexo que disponibiliza íons lítio os quais passam a interagir com os grupos hidroxilas da matriz polimérica, rompendo então as fortes ligações de hidrogênio intramoleculares e facilitando a dispersão das cadeias do polímero no solvente, conforme mostrado na Figura 5.8 - página 77- (JING et al., 2007). Klemm e colaboradores (2005) relatam que a solução de LiCl em DMAc é um dos sistemas solvente mais importantes em síntese orgânica de polissacarídeos como a celulose e a quitosana.

Figura 5.8: O complexo DMAc/LiCl e polissacarídeo em condições de dissolução
(Adaptado de JING et al., 2007)



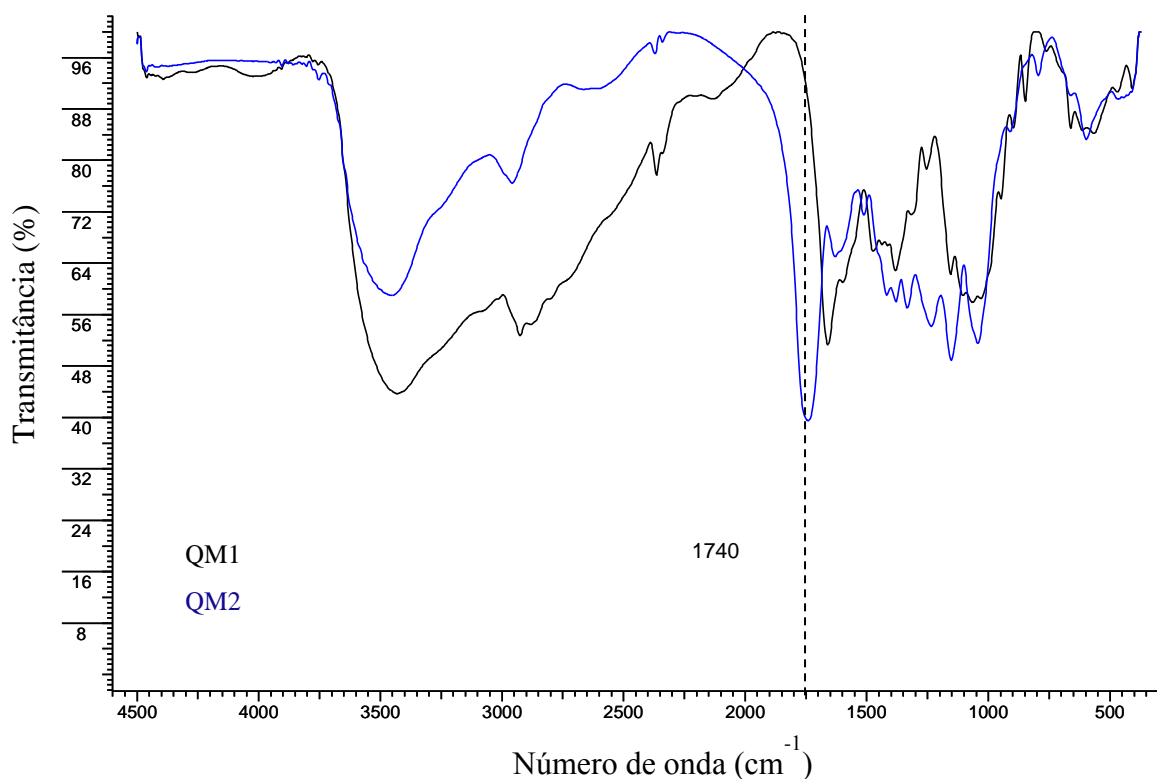
A síntese teve como objetivo a preparação do primeiro material bifuncionalizado deste trabalho. A inserção do anidrido succínico à quitosana é uma reação de fácil processamento, e se dá pelo ataque nucleofílico da hidroxila, muito provavelmente a primária, à carbonila do reagente modificante. Este tipo de reação é frequentemente descrito na literatura para matrizes poliméricas, como os materiais lignocelulósicos e o nosso grupo de pesquisa vem, ao longo do tempo, desenvolvendo estratégias que melhoram os rendimentos deste processo de transformação.

Esquema 5.5: Obtenção da quitosana bifuncionalizada



O grau de succinilação foi medido por titulometria ácido-base, com a finalidade de se determinar a quantidade de funções ácidas introduzidas e o valor encontrado para este biomaterial foi de 3,9 mmol/g, apresentando um ganho de massa de 37 %. A Figura 5.9 (página 78) mostra o espectro de FTIR obtido para a quitosana modificada **QM2**. A maior mudança que pode ser observada no espectro de **QM2** em relação ao espectro de **QM1** é o aparecimento de banda intensa em 1740 cm^{-1} devido ao estiramento de ligações C=O de ésteres, sugerindo o sucesso da reação de succinilação.

Figura 5.9: Espectro de FTIR para as quitosanas QM1 e para a quitosana metilada e succinilada (QM2)



Na análise elementar para a quitosana metilada e succinilada foram encontrados valores de 38,79% para carbono, 3,44% para hidrogênio e 1,67% para nitrogênio, mostrando uma diminuição dos percentuais em massa para os elementos em estudo, devido ao acréscimo de átomos de oxigênio na estrutura deste novo material.

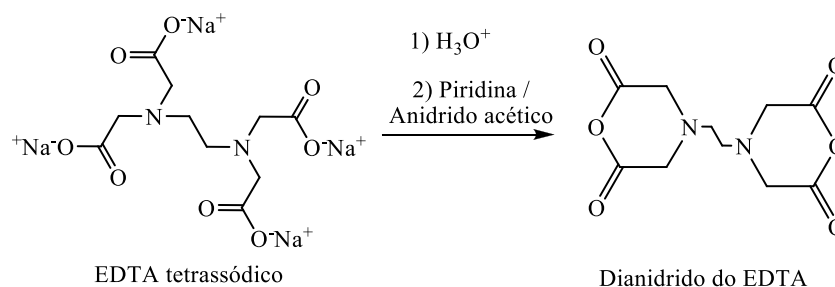
5.3.4 Preparação da quitosana metilada e esterificada com dianidrido do EDTA (QM3)

5.3.4.1 Síntese do dianidrido do EDTA

Agentes complexantes como o EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético) podem produzir bases de Lewis que interagem quimicamente com espécies catiônicas produzindo complexos altamente estáveis. Sabe-se que o EDTA é um reagente muito acessível e muito utilizado em modificação química de lignocelulósicos, para a obtenção de novos materiais adsorventes de espécies metálicas em soluções aquosas, por exemplo. Sendo assim, visou-se a síntese de matrizes derivadas de quitosana contendo também o EDTA em sua estrutura. A inserção do

EDTA se dá tradicionalmente pelo ataque nucleofílico de grupos hidroxilas da matriz polimérica à carbonila do dianidrido de EDTA, facilmente obtido pela desidratação do ácido etilenodiamino tetra-acético, conforme mostrado no Esquema 5.6, em metodologia adaptada de Karnitz (2007).

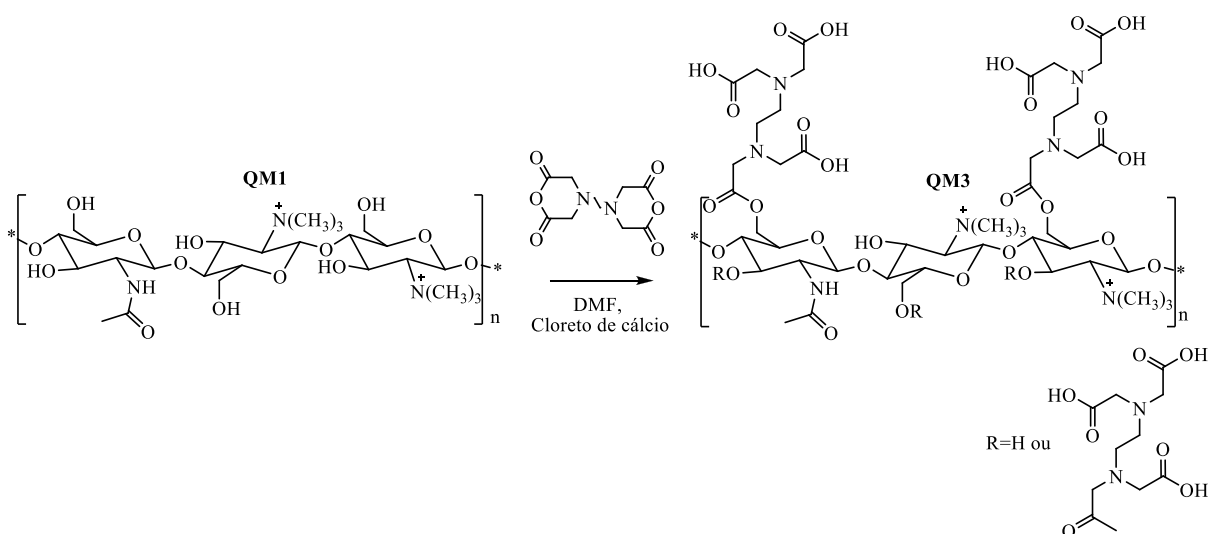
Esquema 5.6: Obtenção do Dianidrido do EDTA



5.3.4.2 Esterificação da quitosana metilada (QM3)

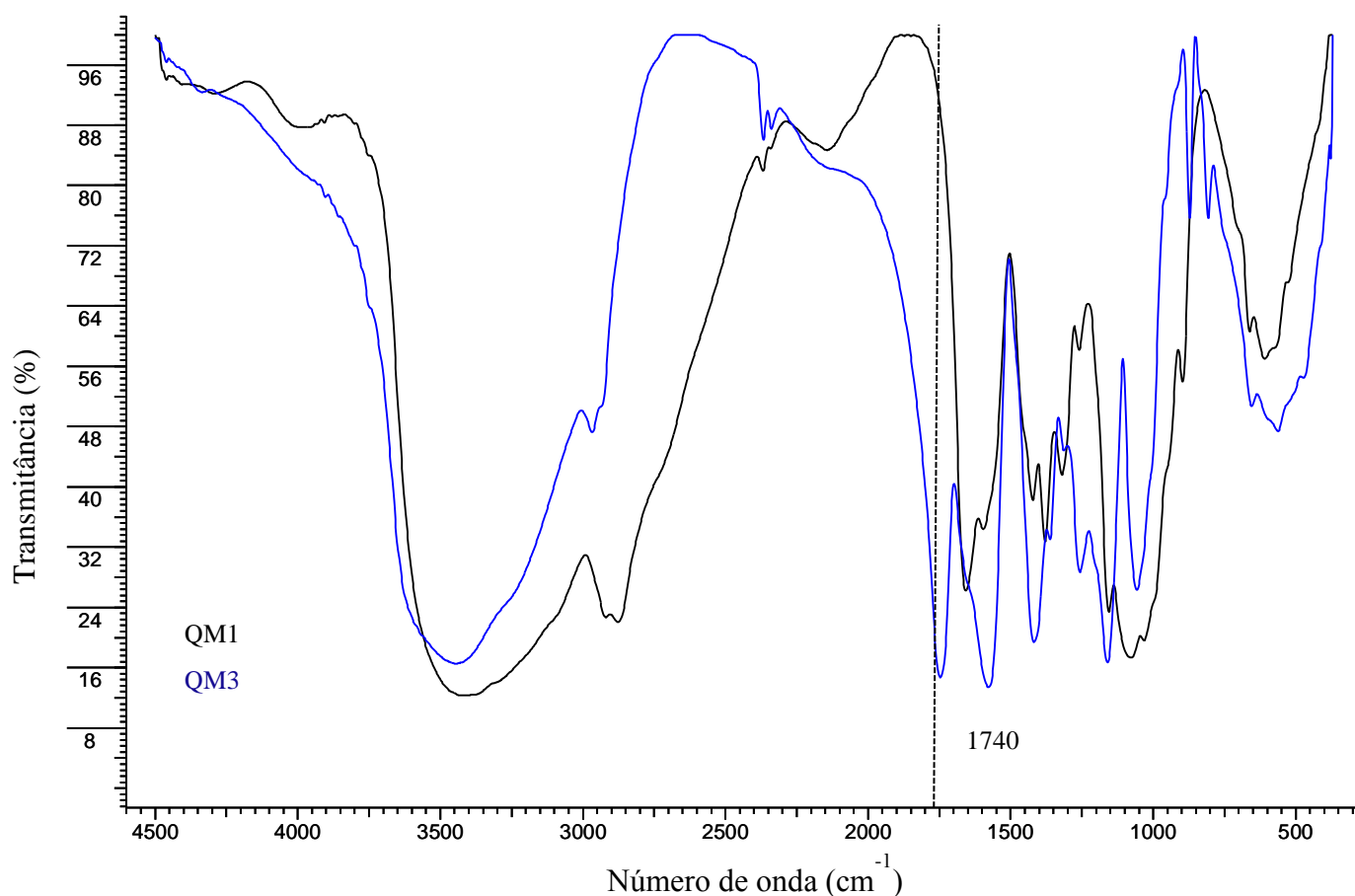
Os estudos de modificação química da quitosana metilada (**QM1**) para obter a quitosana metilada e esterificada com o dianidrido do EDTA (**QM3**) foram realizados de acordo com o Esquema 5.7. Assim, o tratamento de **QM1** com o dianidrido de EDTA em DMF (dimetilformamida), usando cloreto de cálcio como agente desidratante, levou à formação de um novo produto que foi analisado por FTIR, análise elementar e pH_{PCZ} .

Esquema 5.7: Obtenção da quitosana metilada e esterificada com dianidrido do EDTA



O espectro de FTIR de **QM3**, apresentado na Figura 5.10, mostra que há o aparecimento de uma nova e intensa banda na região característica para o estiramento C=O ($1720-1658\text{ cm}^{-1}$), em relação ao material de partida **QM1**, sugerindo a introdução de novas carbonilas na matriz polimérica após o processo de modificação química de **QM1**.

Figura 5.10: Espectro de FTIR para a quitosana metilada e succinilada (QM3)



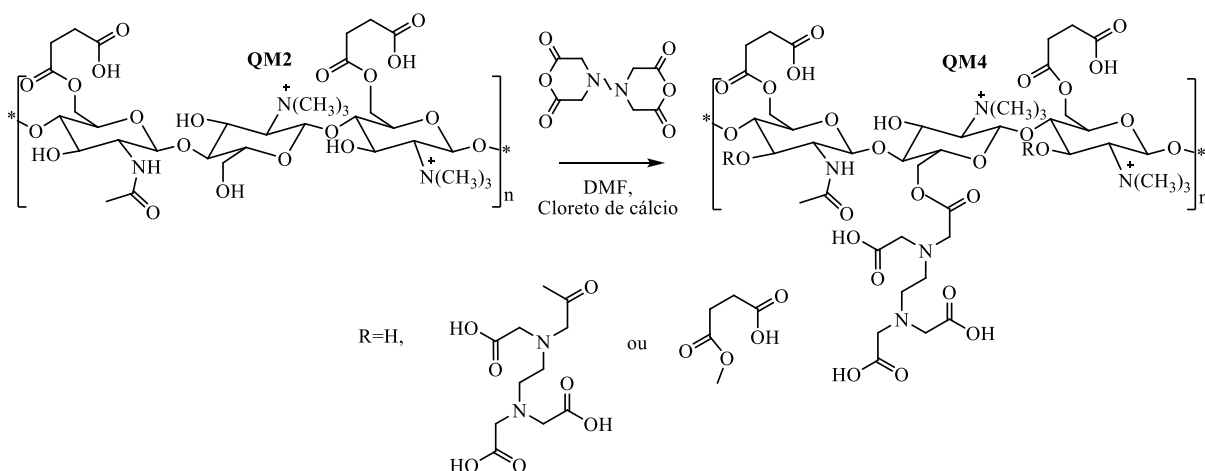
Como foi discutido anteriormente, o pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) é o pH no qual o sólido (**QM3**) apresenta um somatório nulo de carga superficial. Sabe-se também que abaixo do pH_{PCZ} o somatório das cargas superficiais é positivo, o que favorece a interação do biopolímero modificado com espécies carregadas negativamente. E acima do pH_{PCZ} o somatório das cargas superficiais é negativo, o que favorece a interação com espécies catiônicas. O valor do pH_{PCZ} encontrado para o material **QM3** foi de 4,8, o que torna este material bifuncionalizado um excelente adsorvente e com uso promissor para diversas aplicações industriais.

A inserção de grupos EDTA na matriz da quitosana quaternarizada de forma satisfatória nos motivou a obter quitosanas diferentemente derivatizadas, por exemplo, a partir da quitosana já metilada e succinilada **QM2**. De acordo com a literatura (LIMA & AIROLDI, 2003), após a reação de succinilação ainda pode haver hidroxilas livres que não reagiram e que muito possivelmente podem reagir com outro grupo esterificante, como em nosso caso, o dianidrido de EDTA.

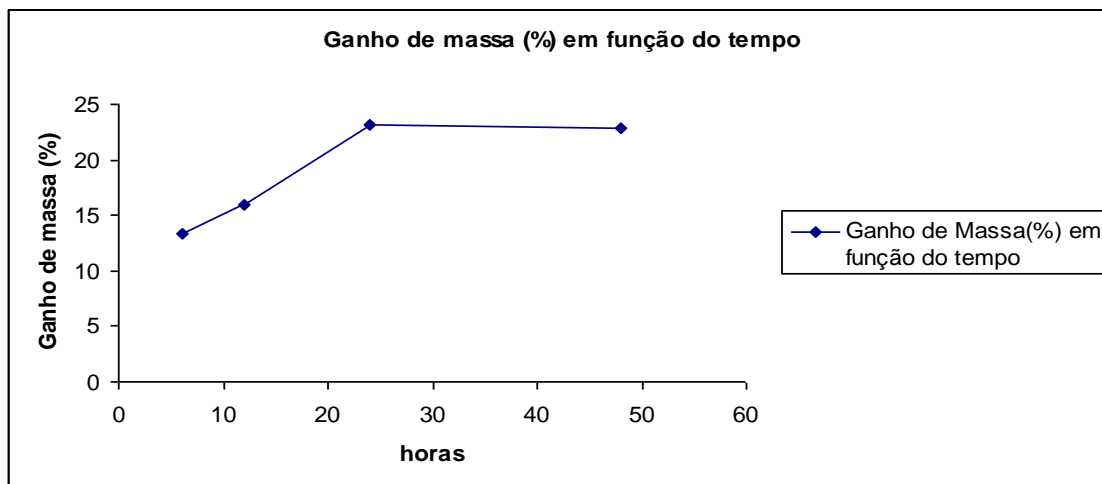
5.3.5 Preparação da quitosana **QM4** (Metilada, succinilada e com Dianidrido do EDTA)

Considerando que a reação de succinilação não é completa e que restam ainda hidroxilas livres em **QM2**, este material foi modificado por novo tratamento com o dianidrido do EDTA em DMF a 75 °C para a esterificação das hidroxilas restantes contidas na sua estrutura (Esquema 5.8).

Esquema 5.8: Obtenção da quitosana trifuncionalizada (QM4)

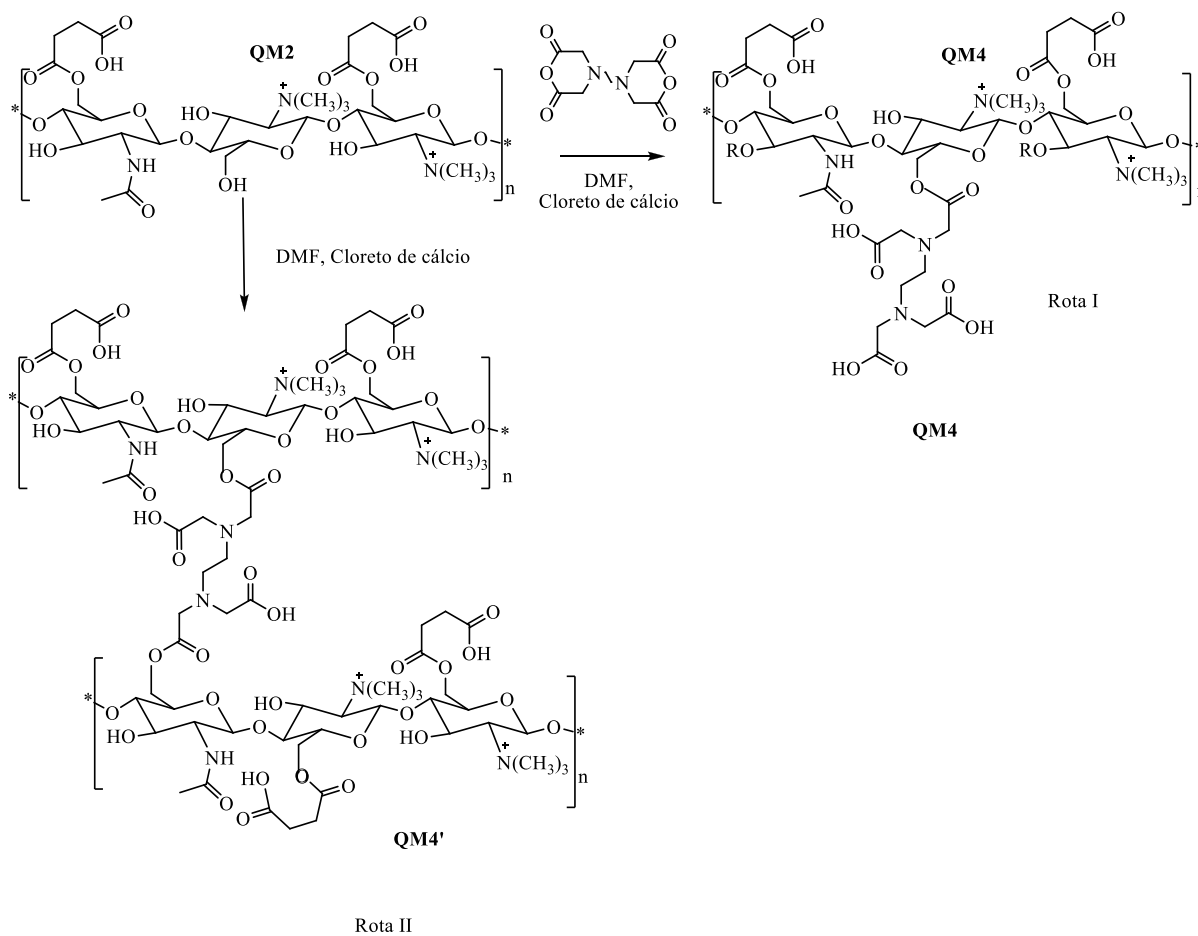


O estudo cinético de introdução do dianidrido do EDTA em **QM2** teve como objetivo a verificação do tempo mínimo de reação para que ocorresse a maior introdução possível do EDTA, sendo estudados os intervalos de tempo de 6, 12, 24 e 48 horas. Após filtração, lavagem e secagem, o ganho de massa de **QM2** foi verificado para determinar o quanto foi introduzido. A Figura 5.11 (página 82) mostra os resultados encontrados para este estudo.

Figura 5.11: Cinética de introdução do dianidrido do EDTA em QM4

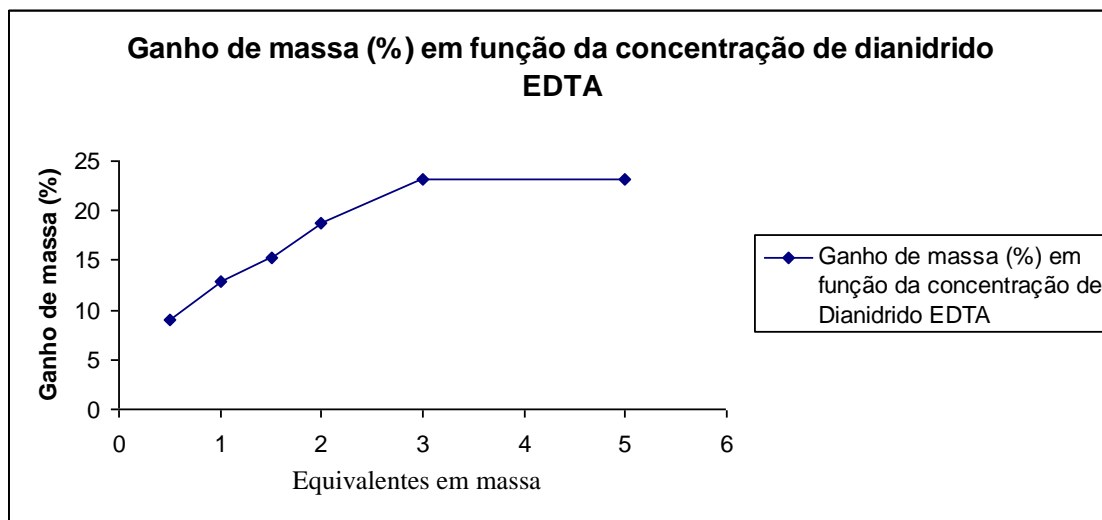
Através deste estudo foi observado que o ganho de massa aumenta com o aumento do tempo de modificação de **QM2** com o dianidrido do EDTA até chegar a um máximo em 24 horas. Os resultados ainda indicam que depois de 24 horas o sistema começa a perder massa, provavelmente devido à formação de ligações cruzadas ou intermoleculares, como mostrado na rota II do Esquema 5.9 (página 83), produzindo assim uma quitosana reticulada do tipo **QM4'**.

Esquema 5.9: Obtenção da quitosana trifuncionalizada (QM4)



Um estudo em função da quantidade do dianidrido do EDTA disponível no meio reagente foi feito com o objetivo de se verificar qual é a concentração mínima de dianidrido do EDTA no sistema para se obter o material mais modificado. Para este estudo, **QM2** foi modificado por 24 horas com o dianidrido do EDTA com 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 3,0, 5,0 equivalentes em massa do dianidrido do EDTA em relação à massa de **QM2** em DMF. Após filtração, lavagem e secagem, o ganho de massa do produto final foi verificado para a determinação do ganho de massa. A Figura 5.12 (página 84) mostra os resultados encontrados para este estudo.

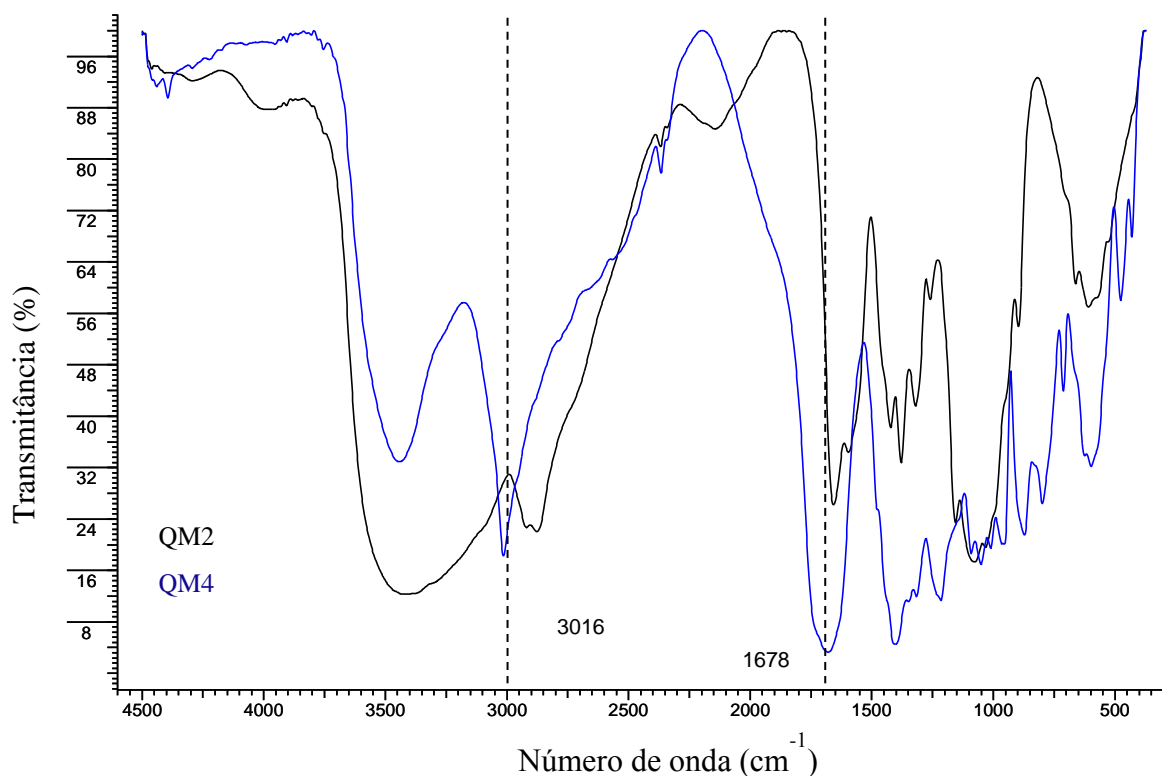
Figura 5.12: Ganho de massa (%) em função da concentração de dianidrido do EDTA



A partir destes estudos podem ser evidenciadas as melhores condições de introdução do dianidrido do EDTA na quitosana **QM2**, levando em conta fatores econômicos, ganho de massa e tempo de reação, sendo estes parâmetros: 24 horas de reação e número de equivalentes em massa do dianidrido EDTA em relação à massa de **QM2** igual a 3.

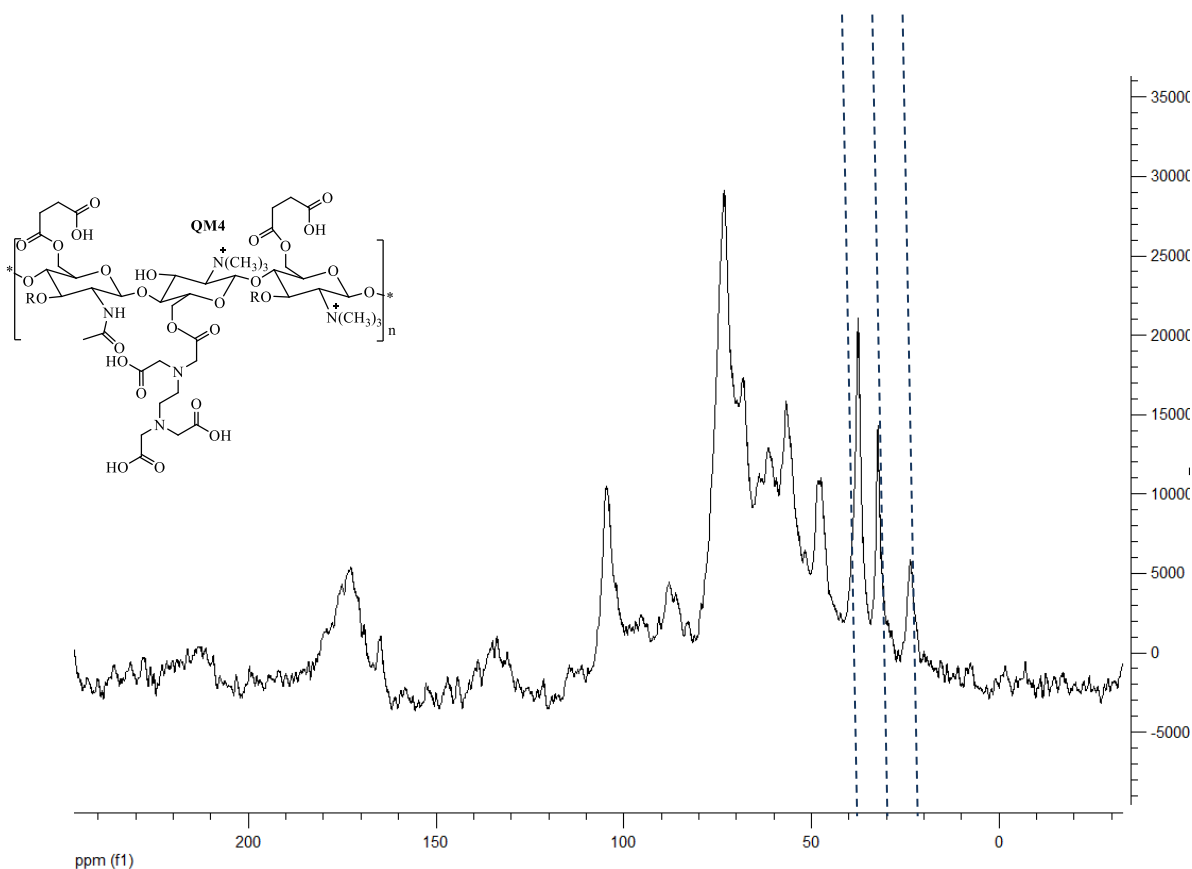
A esterificação de **QM2** com o dianidrido do EDTA foi comprovada por espectroscopia na região do infravermelho e análise elementar. A análise elementar para **QM4** resultou em valores de 39,81% para carbono, 5,56% para hidrogênio e 8,80% para nitrogênio. Observa-se assim um aumento considerável no teor de nitrogênio após esta esterificação em relação ao material de partida, **QM2** (1,67%). Este fato, juntamente com o espectro de FTIR (Figura 5.13, página 85) no qual se observa o alargamento da banda na região do estiramento da ligação C=O ($1600-1780\text{ cm}^{-1}$) são fortes indicativos da introdução do dianidrido do EDTA a **QM2** com a incorporação de novas carbonilas ao novo material obtido.

Figura 5.13: Espectro de FTIR para a quitosana QM2 e para a quitosana QM4



O espectro de RMN de ^{13}C no estado sólido para **QM4** (Figura 5.14, página 86) mostra, em relação a quitosana pura (espectro apresentado na página 73), o aumento dos sinais com deslocamentos químicos na região de 170,0-180 ppm, sinais estes característicos de carbonos carbonílicos inseridos no esqueleto da quitosana. A introdução de outros átomos de carbono, como por exemplo, aqueles resultantes da succinilação, da metilação ou até mesmo da inserção do dianidrido do EDTA, pode ser evidenciada pela aparição de novos sinais com deslocamentos químicos em torno de 25,0 ppm (CH_2 do anidrido succínico) (LI et al., 2009), 30,0 ppm (carbonos metálicos da amina quaternária) (BALSAMO et al., 2011) e 50,0 ppm (CH_2 entre os átomos de nitrogênio do EDTA) (AIME e NAN, 1987).

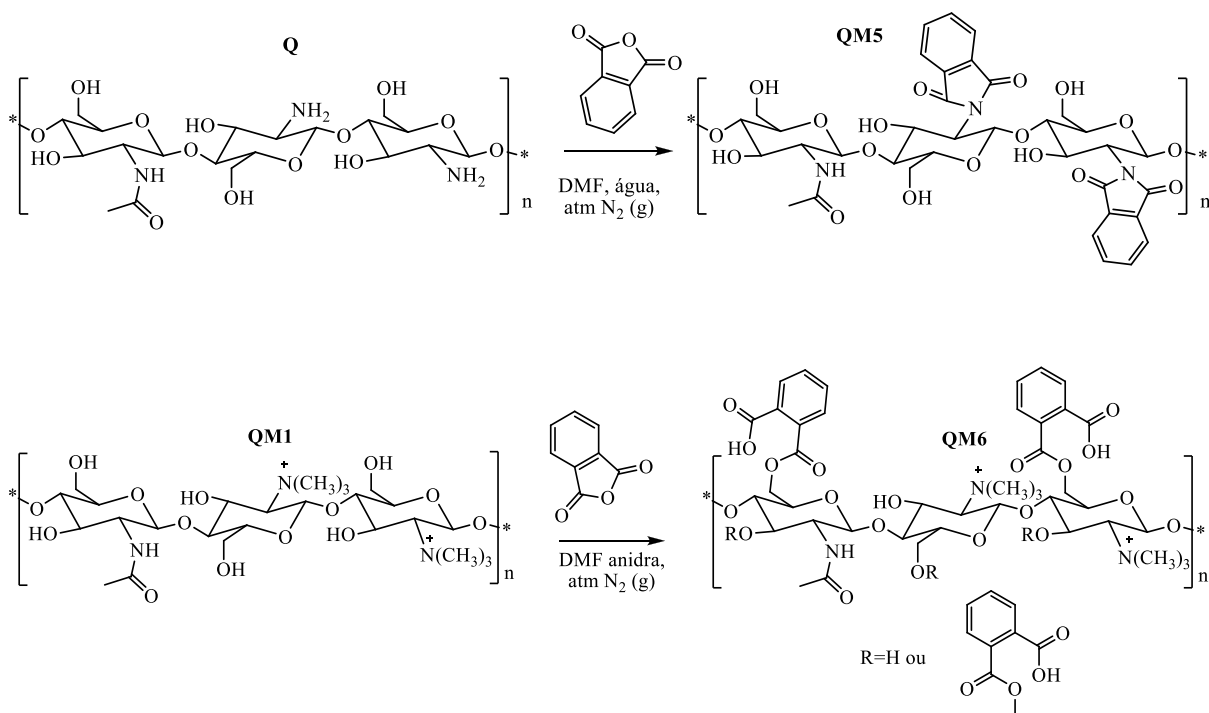
Figura 5.14: Espectro de RMN de ^{13}C de estado sólido de QM4



5.3.6 Preparação da quitosana ftaloilada QM5 e da quitosana metilada ftaloilada QM6

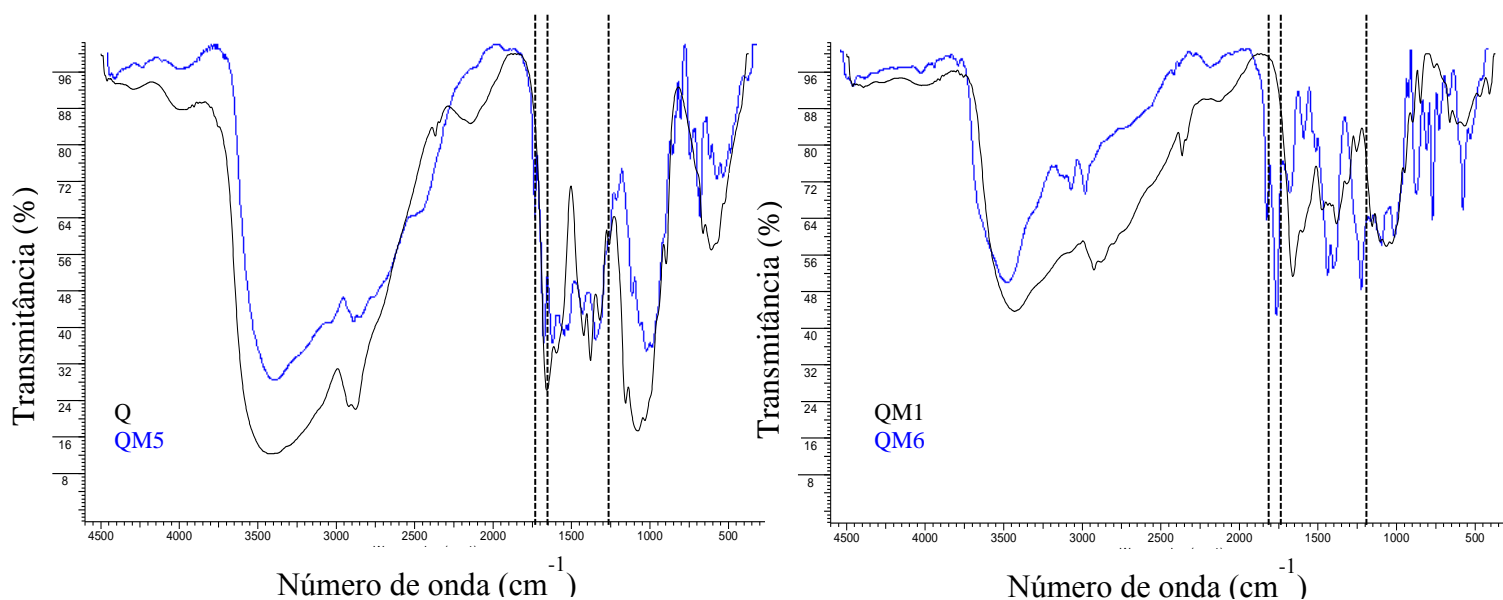
Outra modificação realizada na quitosana (**Q**) e na quitosana metilada (**QM1**) no trabalho aqui apresentado foi a reação de ftalização dos grupos amino livres (no caso de **Q**) e das hidroxilas livres (no caso de **QM1**; Esquema 5.10, página 87), por tratamento das mesmas com anidrido ftálico. A reação teve como objetivo aumentar a solubilidade das quitosanas em solventes orgânicos comuns, o que muitas vezes restringe a aplicação destes materiais (TAO et al., 2012). Criar rotas sintéticas que melhorem a solubilidade destes produtos em solventes orgânicos acaba, de certa forma, contribuindo com a diminuição da solubilidade dos mesmos em sistemas polares, tais como soluções aquosas levemente ácidas. Além disso, a introdução de grupos aromáticos pode facilitar a interação dos novos derivados obtidos com compostos orgânicos, por exemplo, aromáticos. A ftaloização da quitosana e de seus derivados tem sido amplamente utilizada para melhorar a organossolubilidade destas espécies, sendo essa uma reação quimiosseletiva, gerando produtos *N*-ftaloilados quando na presença de água e DMF ou *O*-ftaloilados, quando realizada na ausência de água (KURITA et al., 2002)

Esquema 5.10: Derivados *N*-ftaloilado e *O*-ftaloilado de quitosana QM5 e QM6



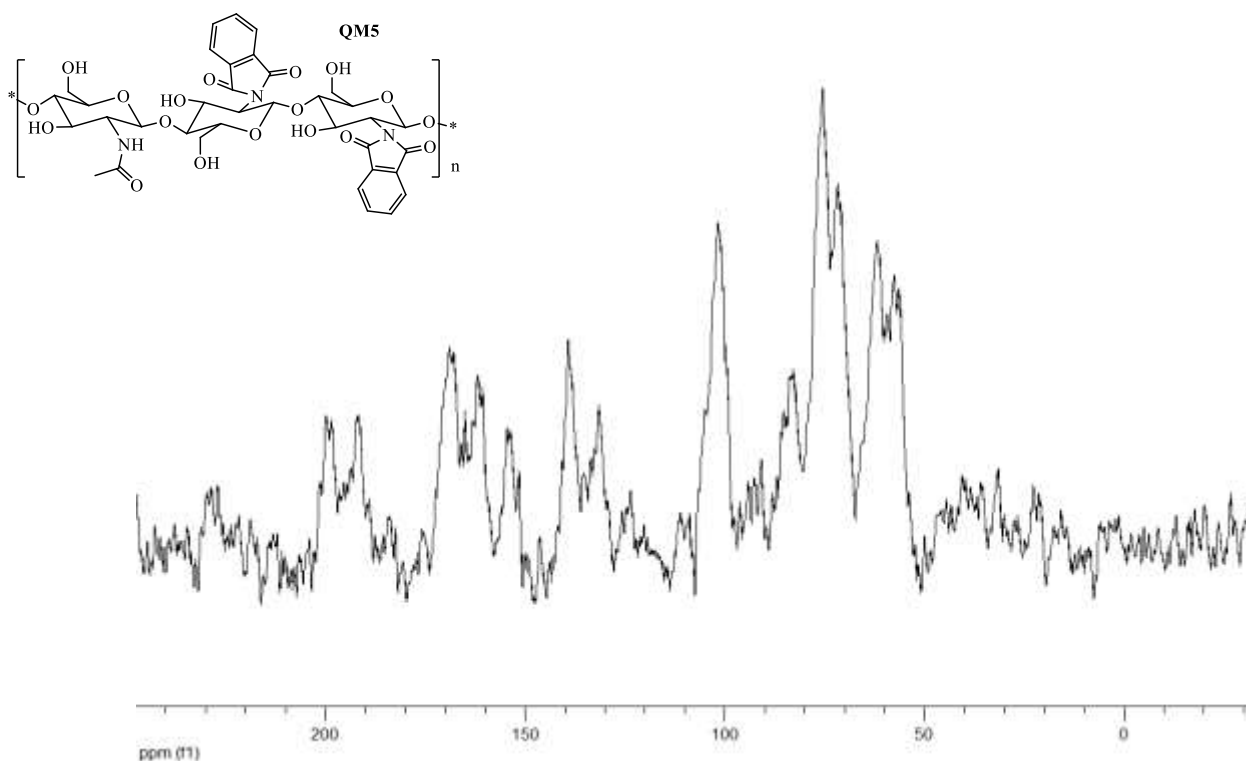
Espectros no infravermelho (FTIR) foram obtidos com o intuito de se confirmar a introdução do anidrido ftálico à estrutura da quitosana e da quitosana metilada (Figura 5.15, página 88). Observa-se para **QM5**, em relação ao espectro de infravermelho do material de partida **Q**, o aparecimento das bandas de absorção em 1776 e 1716 cm^{-1} (características do estiramento C=O de imidas) e 720 cm^{-1} atribuída a inserção do anel aromático (KURITA et al., 2002; TAO et al., 2012). Para **QM6** novas bandas, observadas em 1752 e 1740 cm^{-1} são atribuídas ao éster formado. Em 787 cm^{-1} observa-se banda relacionada às vibrações por estiramento dos grupos C-H do anel ftálico).

Figura 5.15: Espectros de FTIR para os derivados N-ftaloilado e O-ftaloilado de quitosana



O espectro de RMN de ^{13}C em estado sólido de **QM5** (Figura 5.16, página 89), quando comparado ao da quitosana **Q** (página 75), mostra que os sinais com deslocamentos químicos próximos de 22,5, 57,0, 61,0, 76,0, 82,0, 105,0 e 180,0 ppm podem ser atribuídos ao esqueleto da matriz quitosânica. Os sinais com deslocamentos químicos entre 115-140 ppm podem ser atribuídos ao anel aromático do anidrido ftálico, sugerindo a ftaloização. Observa-se também sinais com deslocamentos químicos próximos de 150,0 e 200,0 ppm, que podem ser atribuídos a carbonos carbonílicos do anel imida presentes na estrutura do biopolímero modificado (KAVIANINIA et al., 2012; TAO et al., 2012).

Figura 5.16: Espectro de RMN de ^{13}C de estado sólido de QM5



5.3.7 Preparação dos derivados triazólicos de quitosana

Durante os estudos iniciais para a obtenção de derivados de quitosana que pudessem ser usados para quelação de metais pesados, um dos principais problemas encontrados foi a solubilidade da quitosana no meio onde os testes eram realizados. Assim, surgiu a ideia de se inter cruzar moléculas de quitosana.

Já é conhecido na literatura, por exemplo, que a solubilidade da quitosana em meio aquoso ácido pode ser controlada à medida que se faz a reticulação das suas cadeias. Dentre os diferentes agentes de reticulação descritos na literatura podemos destacar o glutaraldeído (GUPTA & JABRAIL, 2006), a epícloridrina (GRISDANURAK et al., 2011) e o etilenoglicol diglicidil-éter (LIU et al., 2011) que reagem com as cadeias de quitosana formando principalmente grupos funcionais uretana e éter (LIU et al., 2008; CUNHA & GANDINI, 2010a). Nós optamos neste trabalho por tentar utilizar como reação chave para reticulação a cicloadição 1,3-dipolar de Huisgen (também conhecida como reação “click”), mostrada no Esquema 5.15 (FREITAS et al., 2011). Esse inter cruzamento teria como objetivo a obtenção

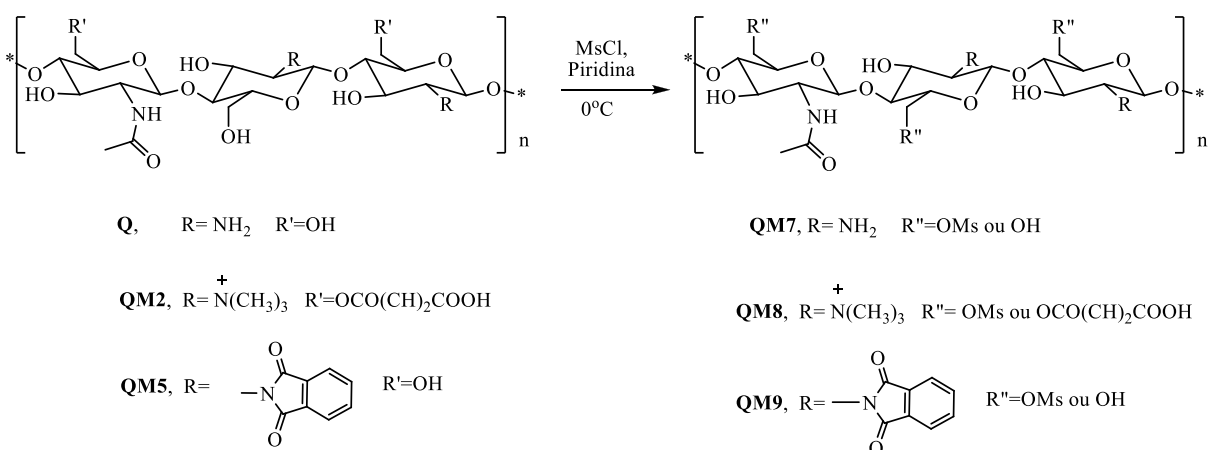
de um material menos hidrossolúvel e, ao nosso conhecimento, é ainda inédito na literatura. Os aspectos mecanísticos da reação “click” serão discutidos posteriormente neste trabalho.

A cicloadição de Huisgen poderia ser realizada reagindo-se uma cadeia de quitosana modificada contendo um alcino terminal e outra cadeia de quitosana modificada quimicamente com grupos azida, gerando cadeias reticuladas de quitosana com anéis triazólicos. Esta reação é catalisada por Cu (I), e gera o isômero 1,2,3-triazol-1,4-dissubstituído e por conseguinte, uma quitosana reticulada. Este tipo de reação amplamente relatada na literatura para os mais diversos substratos ficou conhecida como reação “click” ou CuAAC (reação de cicloadição (C) entre um alcino (A) e uma azida (A), catalisada por cobre (Cu)) (FREITAS et al., 2011).

5.3.7.1 Preparação dos derivados de quitosana mesilados QM7, QM8 e QM9 (BUNDY et al., 1981)

Inicialmente foram obtidas as azidas orgânicas a partir da quitosana **Q**, da quitosana metilada e succinilada **QM2** e da *N*-ftaloilquitosana **QM5**. A primeira etapa para esta obtenção consistiu na mesilação das hidroxilas primárias livres contidas na estrutura das diversas quitosanas (Esquema 5.11).

Esquema 5.11: Síntese dos derivados mesilados QM8, QM9 e QM10



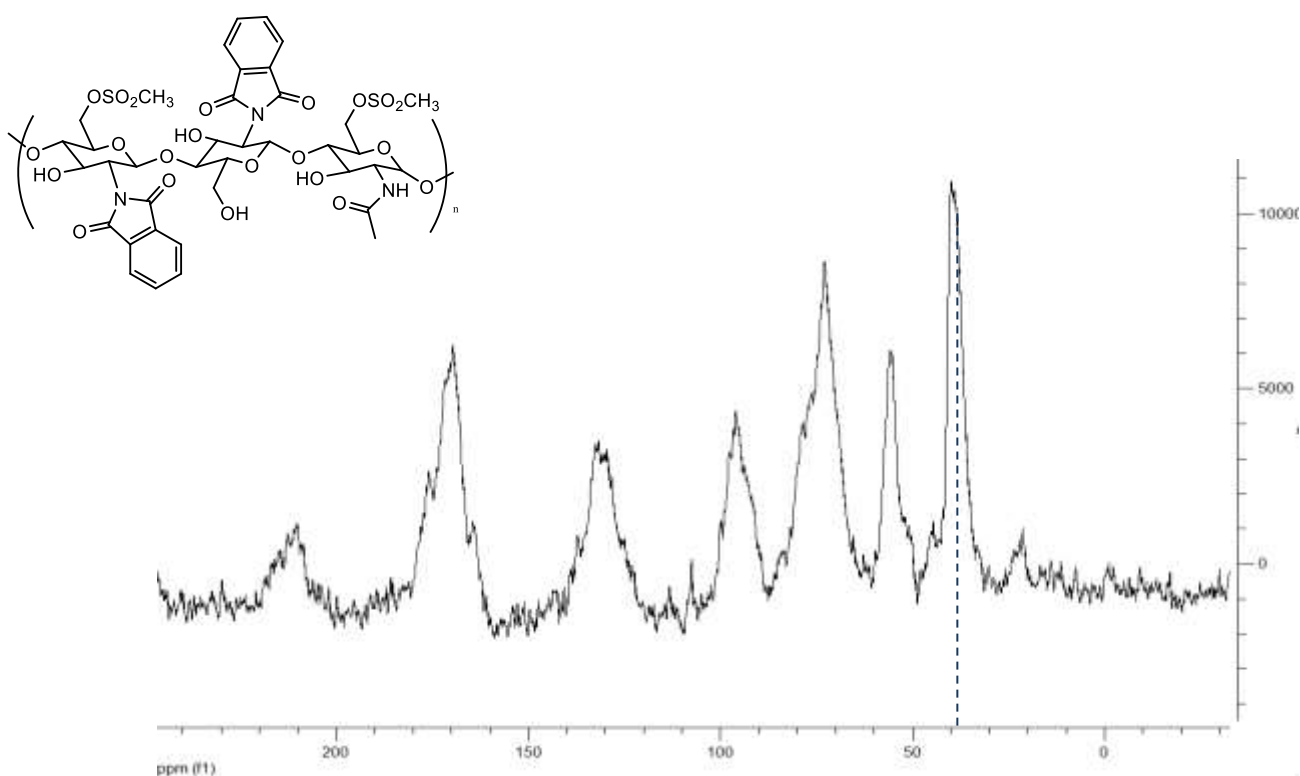
Inicialmente, realizou-se a mesilação da *N*-ftaloilquitosana **QM5**, com a finalidade de se estabelecer as condições apropriadas para este tipo de reação com substratos quitosânicos (RÚNARSSON et al., 2008). O produto da reação, a *N*-ftaloilquitosana mesilada **QM9**, foi

obtido com um ganho de massa de 19% após 2,0 horas de reação. De maneira similar, foram sintetizados os outros derivados mesilados da quitosana **Q** e **QM2**. No Esquema 5.11 estão representados os produtos obtidos nesta etapa do trabalho.

Os produtos **QM7**, **QM8** e **QM9** foram caracterizados por espectrometria no infravermelho (FTIR).

O estudo de RMN de ^{13}C no estado sólido para o derivado *N*-ftaloilizado e mesilado **QM9** é apresentado na Figura 5.17 (página 94) e os espectros no infravermelho para os demais derivados são mostrados na Figura 5.18.

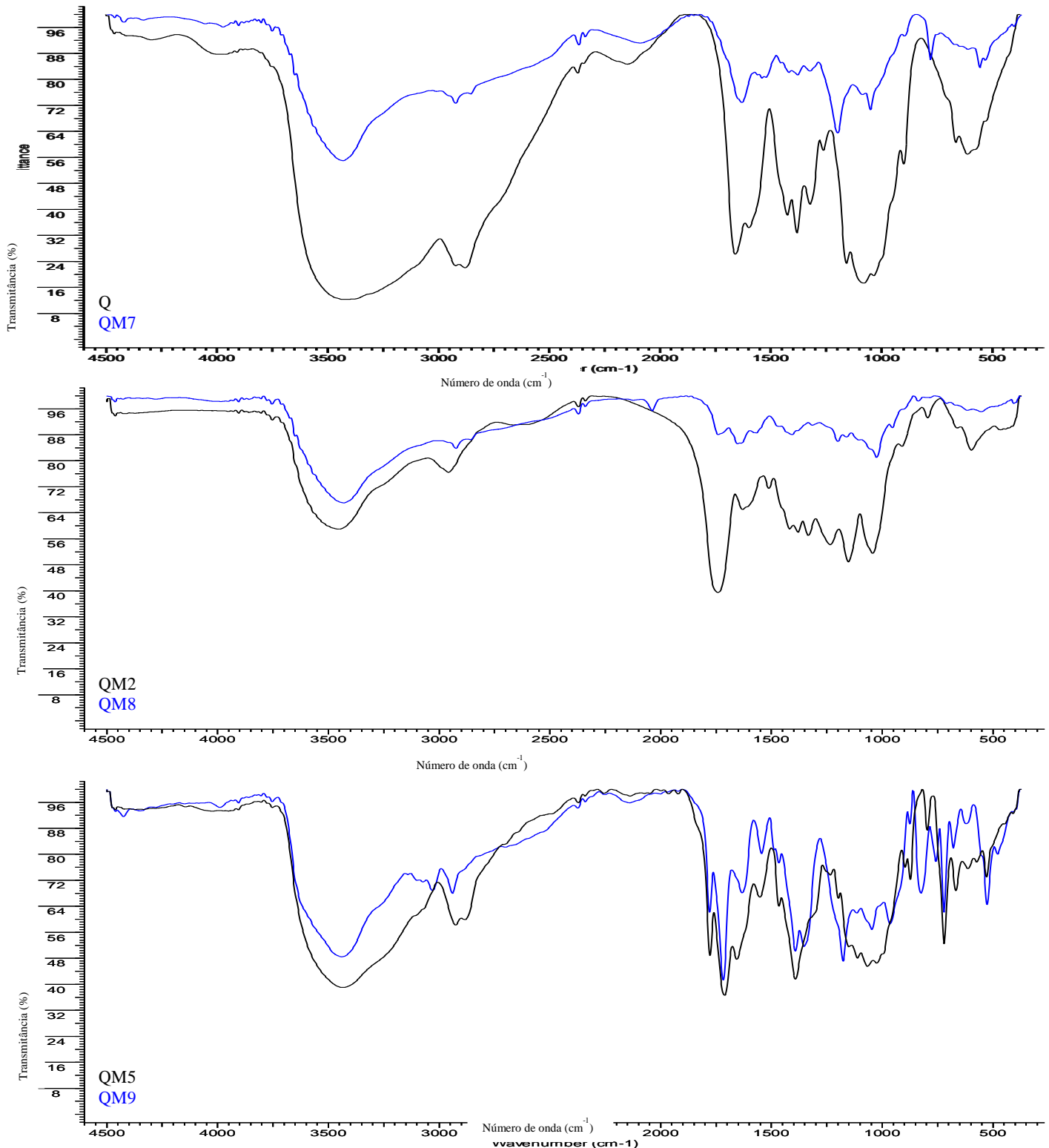
Figura 5.17: Espectro de RMN de ^{13}C de estado sólido para a *N*-Ftaloil quitosana mesilada



O aparecimento de um sinal de carbono na região em torno de 40,0 ppm sugere a mesilação da *N*-ftaloilquitosana, já que este grupo apresenta uma metila cujo sinal de carbono caracteristicamente possui este deslocamento químico. Este resultado comprova a possibilidade de mesilação de derivados inéditos de quitosana através do caminho proposto.

Nos espectros na região do infravermelho (Figura 5.18) dos derivados mesilados foram observadas, além das bandas tradicionalmente esperadas para os derivados da quitosana previamente discutidas, bandas características de ésteres sulfonatos, como aquelas na região de $1350\text{--}1360\text{ cm}^{-1}$ e $1165\text{--}1175\text{ cm}^{-1}$ referentes a estiramentos assimétricos e assimétricos do SO_2 e $515\text{--}555\text{ cm}^{-1}$ relativos aos estiramentos do grupo $\text{O-SO}_2\text{-CH}_3$ (BARBOSA, 2005).

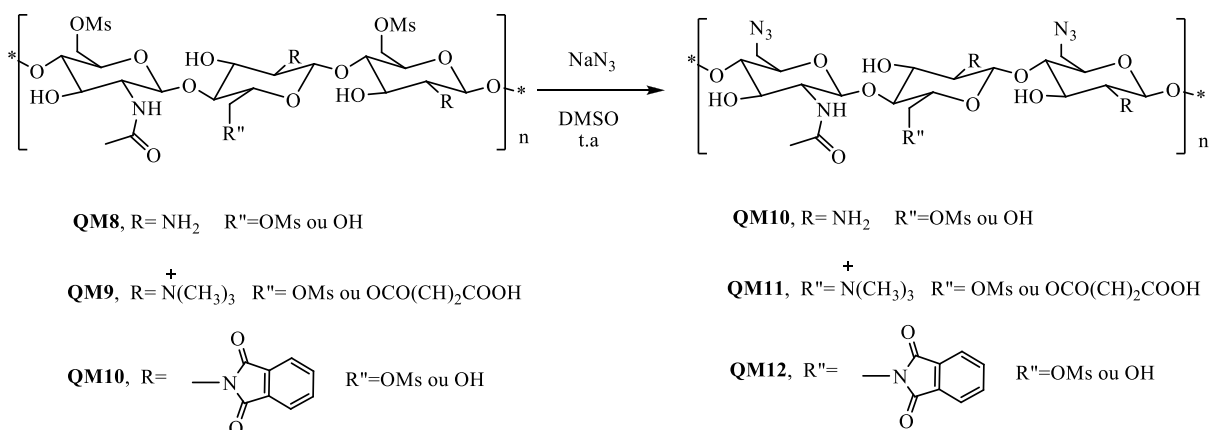
Figura 5.18: Espectro de FTIR para os derivados mesilados de quitosana



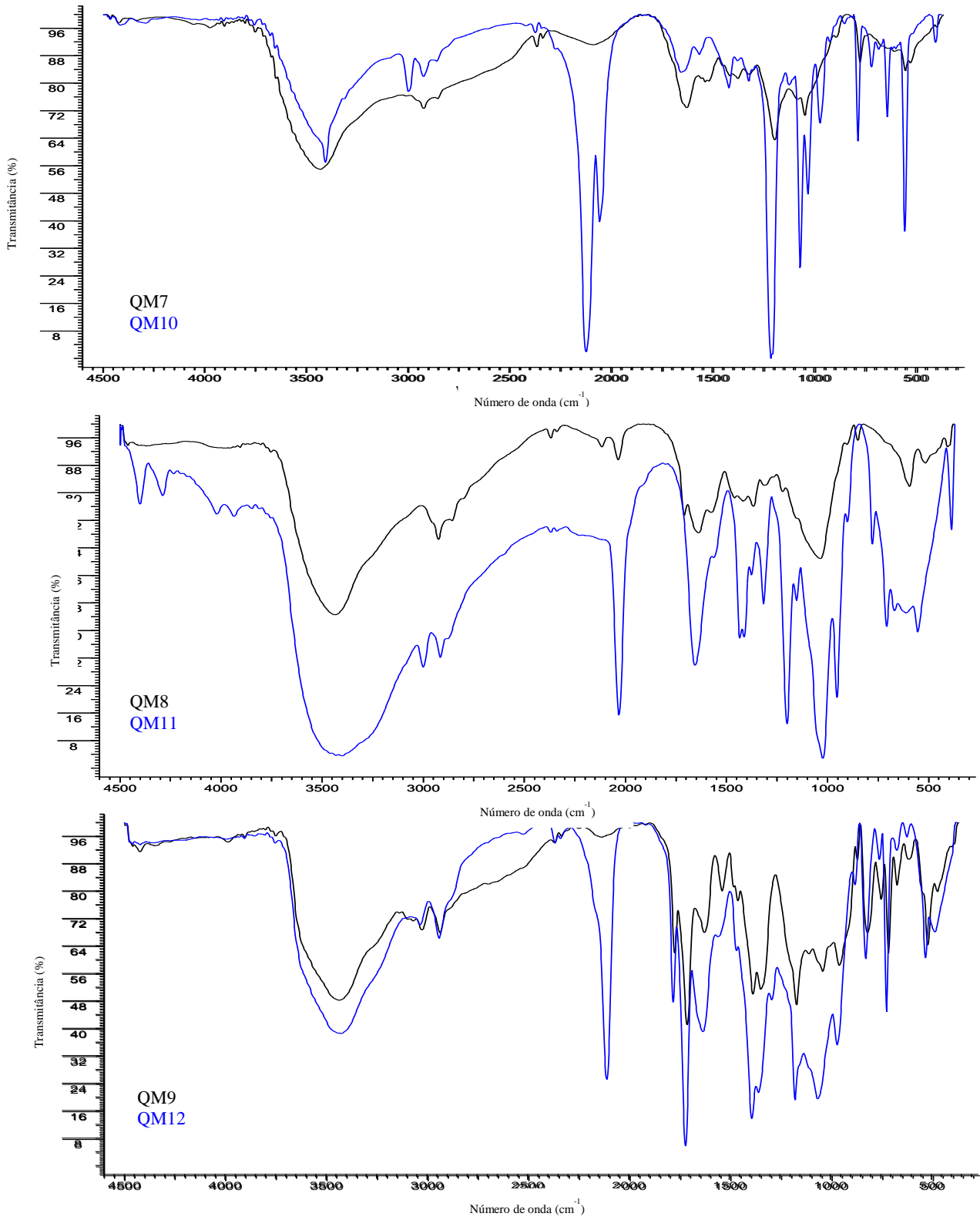
5.3.7.2 Preparação dos derivados de quitosana azidados QM10, QM11 e QM12

Nesta etapa (Esquema 5.12), a obtenção dos compostos **QM10**, **QM11** e **QM12** foi feita pela substituição do grupo mesila dos compostos previamente sintetizados, pelo grupo azida, em uma reação de substituição nucleofílica bimolecular clássica. Assim, o tratamento das quitosanas mesiladas com azida de sódio em dimetilsulfóxido levou à obtenção de materiais que foram caracterizados como possuindo a função azida. É importante ressaltar que azidas orgânicas e inorgânicas apresentam comportamento explosivo. As ligações π deste grupo são facilmente polarizáveis o que pode resultar em uma dissociação muito exotérmica liberando nitrogênio gasoso e sódio metálico (BRÄSE et al., 2005). Estes compostos também se decompõem ao serem friccionados ou se houver algum tipo de impacto mecânico ou variação brusca e acentuada de pressão (BRÄSE et al. 2005).

Esquema 5.12: Síntese dos derivados azidados QM10, QM11 e QM12



A formação de uma azida orgânica pode ser facilmente comprovada por análise dos espectros na região de infravermelho uma vez que o estiramento do grupo $-N=N^+=N^-$ é extremamente característico, na região de 2100 cm^{-1} . Na Figura 5.19 (página 94) observam-se estes estiramentos característicos para todos os derivados obtidos via esta rota de síntese, comprovando a obtenção dos mesmos.

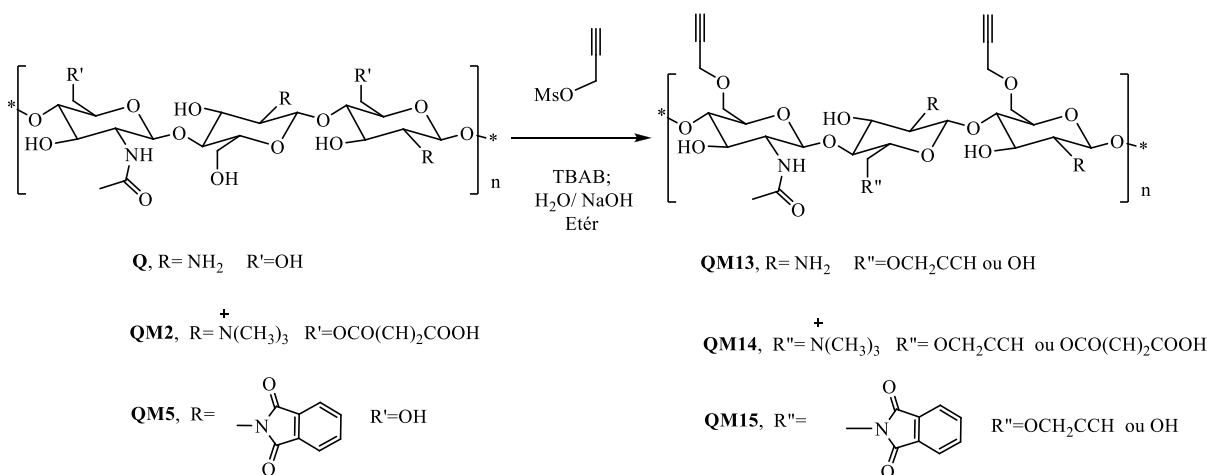
Figura 5.19: Espectro de FTIR para os derivados azidados de quitosana

A introdução de grupos azida foi verificada também por análise elementar, observando um aumento considerável no percentual de nitrogênio nos derivados de quitosana em relação aos materiais de partida. Esta técnica permitiu observar um acréscimo considerável do percentual em massa de nitrogênio para os três derivados de quitosana - **QM10**, **QM11** e **QM12**.

5.3.7.3 Preparação dos derivados contendo alcinos terminais de quitosana **QM13**, **QM14** e **QM15**

A introdução dos grupos funcionais alcinos na estrutura das quitosanas modificadas se deu pela reação das mesmas com o álcool propargílico mesilado, através de uma reação de eterificação em condições de transferência de fase. Nesta etapa a reação ocorrida foi uma S_N2 simples, onde as hidroxilas primárias livres das quitosanas deslocam os grupos mesilas, presentes no álcool propargílico mesilado, conforme mostrado no Esquema 5.13.

Esquema 5.13: Síntese dos derivados eterificados **QM13, **QM14** e **QM15****

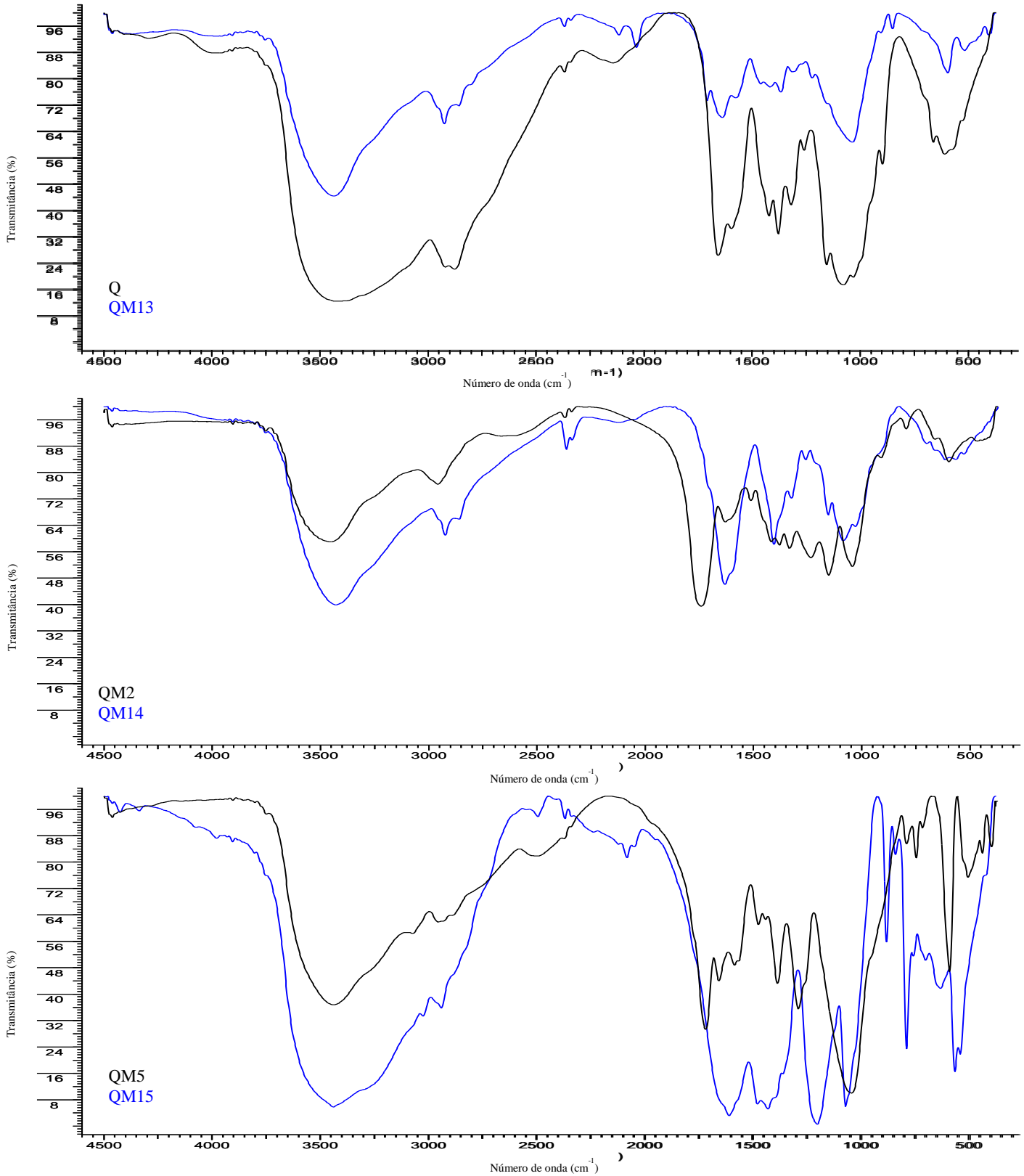


Optou-se pela realização desta reação em um tempo de 48 horas, usando condições de transferência de fase muito usadas no laboratório onde o trabalho foi desenvolvido.

Nos espectros de FTIR apresentados na Figura 5.20 (página 96) para os derivados alcinos obtidos a partir das quitosanas modificadas, podem ser observadas bandas discretas de absorção características de alcinos como aquelas na região de 2122 cm⁻¹ típica de alquinos monossustituídos (estiramento da ligação tripla C_{Sp}-C_{Sp}) seguidos de um acréscimo da banda característico do estiramento C-H (OLIVEIRA et al., 2012); e na região de 695-575 cm⁻¹

referente a deformação angular da ligação $C_{sp}-C_{sp}-H$, assim como a sua harmônica em torno de $1375-1225\text{ cm}^{-1}$ (BARBOSA, 2005)

Figura 5.20: Espectro de FTIR para os derivados eterificados de quitosana

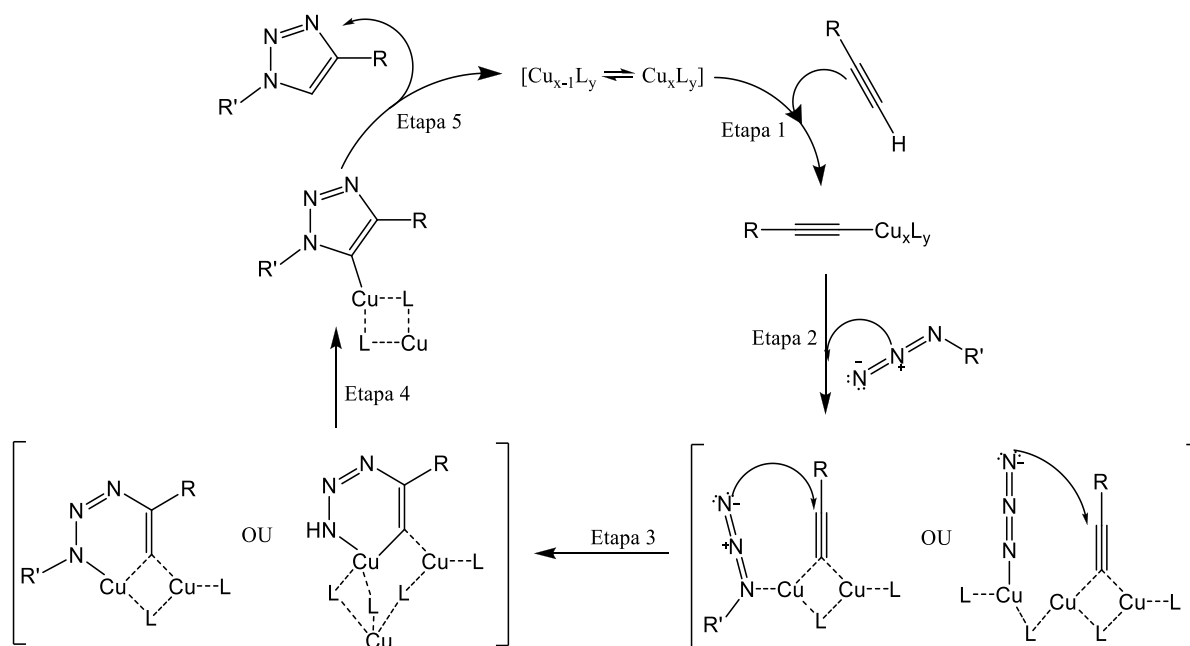


5.3.7.4 Preparação dos derivados triazólicos de quitosana QM16, QM17 e QM18

A última etapa de obtenção dos triazóis consistiu na reação entre as azidas orgânicas e os alcinos, *via* reação “click”. Como previamente mencionado, a reação “click” é uma cicloadição que vem sendo amplamente estudada por vários grupos de pesquisa em todo o mundo, inclusive na área de materiais, sendo a principal contribuição para sua melhoria a adição de cobre (I) como catalisador (BRÄSE et al., 2005). É uma rota sintética limpa, formando exclusivamente o isômero 1,4-triazólico. Em relação ao catalisador podem ser utilizados como fontes de cobre o Cu (0), sais de cobre (I) e (II), sendo este último o mais utilizado já que ele é facilmente reduzido *in situ* na presença, por exemplo, de ascorbato de sódio (ROSTOVTSEV et al., 2002).

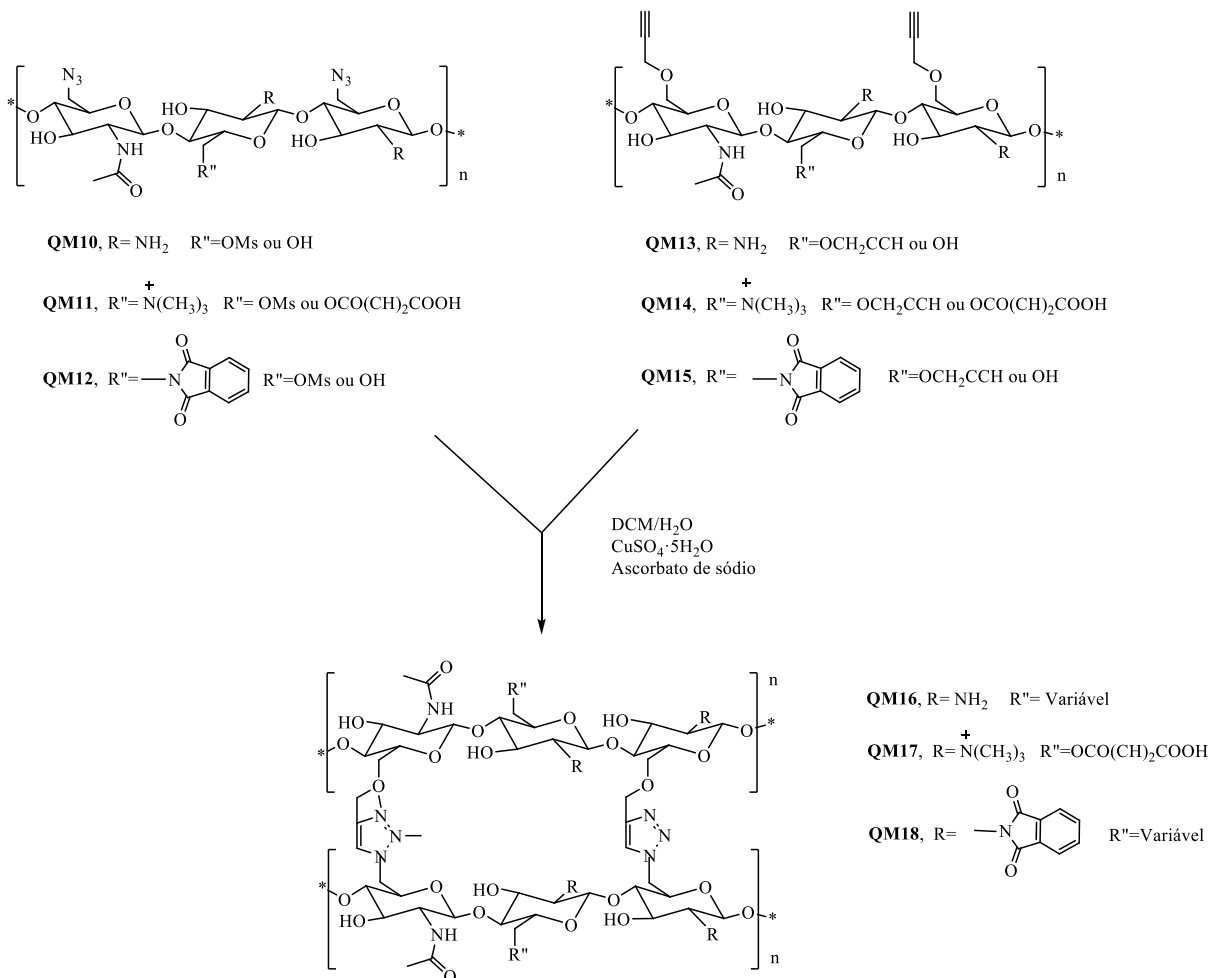
A proposta mecanística mais aceita para a reação “click” está mostrada no Esquema 5.14 (página 98). Sugere-se que na primeira etapa da reação ocorra a formação de um complexo de Cu(I) com o alcino (RODIONOV et al., 2005). Com a formação deste complexo o pka do alcino terminal reduz para 9,8, tornando mais ácido, o que possibilita a sua desprotonação em um meio aquoso sem o uso de bases (HIMO et al., 2005). Já a segunda etapa envolve a coordenação do Cu (I) com a azida orgânica. Esse novo complexo pode ser representado pela coordenação de um ou mais átomos de cobre entre o acetileto e a azida (BOCK et al., 2006). Em seguida a ligação 1,3 dipolar ocorre entre o nitrogênio terminal da azida e o acetileto formando o triazolídio. Este é hidrolisado formando o triazol 1,4-dissubstituído e regenerando o catalisador (HIMO et al., 2005).

Esquema 5.14: Proposta mecânica para a reação “click”

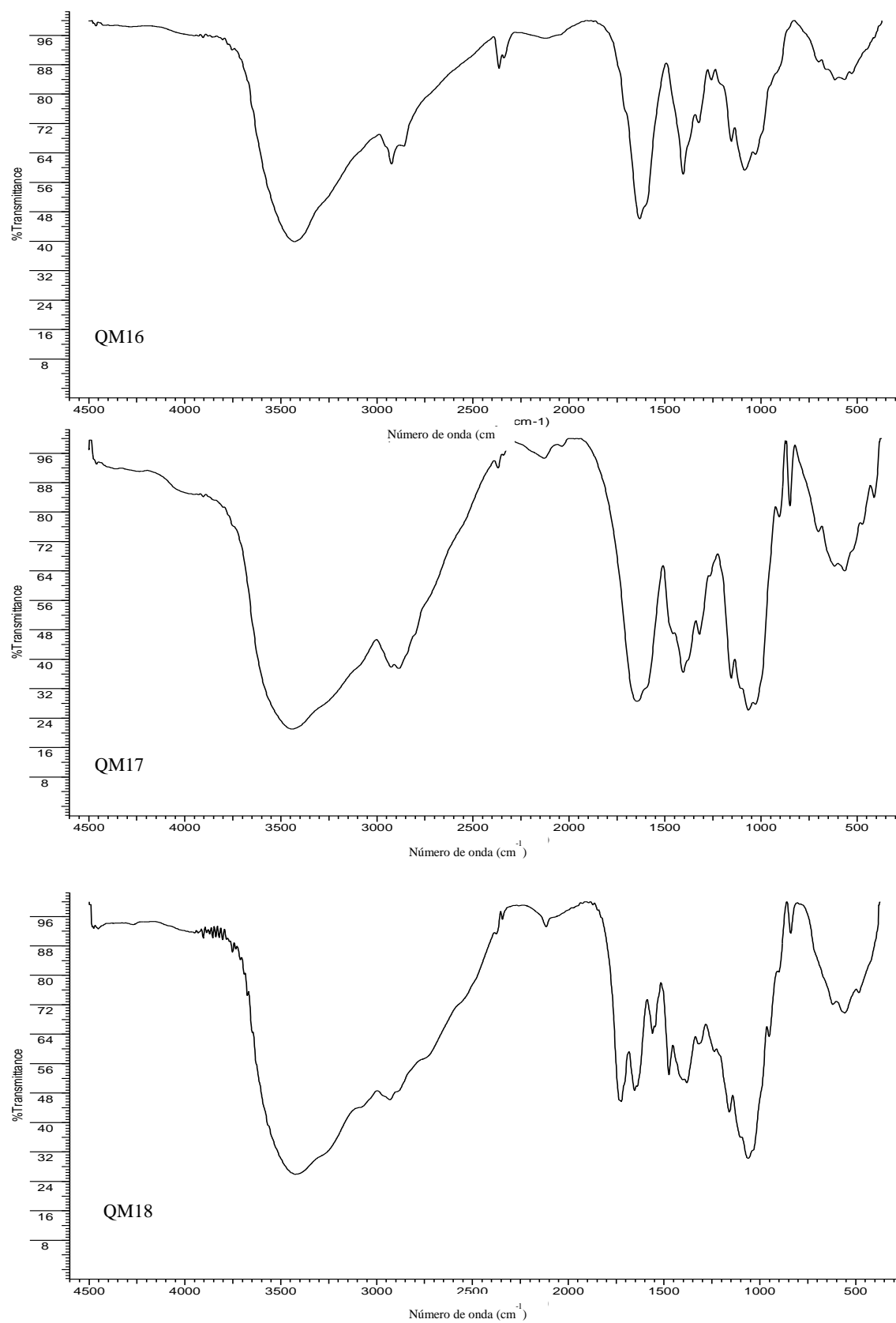


Optou-se por realizar a reação “click” entre os derivados azidados da quitosana e os derivados alcinos da quitosana durante 48 horas, um tempo relativamente grande, se comparado ao que é relatado na literatura. A escolha de um tempo maior de reação leva em conta que a reação está ocorrendo entre macromoléculas e também, por se tratar de uma reação onde os substratos apresentam baixa solubilidade no meio reagente. Os produtos obtidos são mostrados na Esquema 5.15 (página 99).

Esquema 5.15 : Produtos “click” dos derivados de quitosana



A análise dos espectros de FTIR (Figura 5.21, página 100) mostra que bandas características dos reagentes de partida, azidas e alcinos não aparecem no espectro dos seus respectivos produtos, o que é um forte indício de que a reação ocorreu.

Figura 5.21: Espectros de FTIR para os derivados "click" de quitosana

Como citado anteriormente, é sabido que a quitosana tem baixa solubilidade em água e quase nenhuma em solventes orgânicos. Esta característica é devido, principalmente, às fortes interações inter e intra-moleculares existentes em suas moléculas. Por outro lado, as quitosanas modificadas quimicamente mostram uma grande melhora em relação à solubilidade em solventes não polares e uma diminuição da solubilidade em solventes polares, como a água e o etanol por exemplo. A Tabela 5.4 ilustra a solubilidade da quitosana e de seus derivados obtidos neste trabalho em diversos solventes.

Tabela 5.4 : Ensaio de solubilidade para os derivados de quitosana

Material	Solventes orgânicos					
	Água pH 7,0	Água pH 5,0	Etanol	Acetona	DMF	DCM
Q	Parcialmente solúvel	Solúvel	Insolúvel	Insolúvel	Parcialmente solúvel	Insolúvel
QM1	Parcialmente solúvel	Parcialmente solúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel
QM2	Parcialmente solúvel	Parcialmente solúvel	Parcialmente solúvel	Insolúvel	Parcialmente solúvel	Insolúvel
QM3	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Parcialmente solúvel	Insolúvel
QM4	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Solúvel	Solúvel	Solúvel
QM5	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Solúvel	Parcialmente solúvel	Solúvel
QM6	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Solúvel	Parcialmente solúvel	Parcialmente solúvel
QM7	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Solúvel	Parcialmente solúvel	Parcialmente solúvel
QM8	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Solúvel	Parcialmente solúvel	Solúvel
QM9	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Parcialmente solúvel	Parcialmente solúvel	Parcialmente solúvel
QM10	Parcialmente solúvel	Parcialmente solúvel	Insolúvel	Insolúvel	Parcialmente solúvel	Parcialmente solúvel

Continua

QM11	Parcialmente solúvel	Parcialmente solúvel	Insolúvel	Insolúvel	Parcialmente solúvel	Parcialmente solúvel
QM12	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel
QM13	Parcialmente solúvel	Parcialmente solúvel	Insolúvel	Insolúvel	Parcialmente solúvel	Insolúvel
QM14	Insolúvel	Parcialmente solúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel
QM15	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel
QM16	Insolúvel	Parcialmente solúvel	Insolúvel	Insolúvel	Parcialmente solúvel	Insolúvel
QM17	Insolúvel	Parcialmente solúvel	Insolúvel	Insolúvel	Parcialmente solúvel	Insolúvel
QM18	Insolúvel	Parcialmente solúvel	Insolúvel	Insolúvel	Parcialmente solúvel	Insolúvel

A solubilidade em solventes orgânicos dos derivados de quitosana aumentou comparativamente em relação à quitosana **Q** original. À medida que se modificava quimicamente os grupos amino e as hidroxilas, a formação de interações intra e intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio se mostra comprometida. Como resultado, a solubilidade dos materiais derivados de quitosana em solventes comuns foi dramaticamente melhorada, e em relação aos solventes próticos, essa solubilidade apresentou uma diminuição considerável. As quitosanas reticuladas especialmente se mostraram menos solúveis em qualquer tipo de solvente testado. Esta nova característica as torna promissoras para as diversas aplicações tecnológicas que estes tipos de materiais podem assumir.

As amostras obtidas após a reticulação das quitosanas foram submetidas a análises térmicas, usando uma razão de aquecimento de 10 °C/min. Este valor foi fixado já que a taxa de aquecimento apresenta influência significativa no aspecto quantitativo da curva TG e taxas de aquecimento maiores levam a uma menor definição e podem induzir uma sobreposição de eventos térmicos sucessivos. Tais experimentos revelaram que, sob atmosfera dinâmica de N₂, as amostras analisadas apresentaram uma etapa de desidratação, seguida da etapa principal de decomposição do biopolímero, com produção de material carbonizado (cinzas).

As perdas de massa, porcentagem de resíduos e intervalos de temperatura observados em cada etapa das curvas TG das amostras de quitosana comercial e quitosanas reticuladas são apresentadas na Tabela 5.5.

Tabela 5.5: Análises termogravimétricas para a quitosana Q e seus derivados reticulados

	Quitosana	QM16	QM17	QM18
$T_{D,1}$ (°C)	25,0	24,7	28,2	30,7
ΔM_1 (%)	8,9	8,6	16,5	29,3
$T_{D,2}$ (°C)	358,8	341,5	385,6	323,9
ΔM_2 (%)	34,9	47,1	51,2	20,9
$T_{D,3}$ (°C)	597,5	597,5	596,2	595,1
ΔM_3 (%)	36,2	35,3	32,3	49,8

T_D (°C): Temperatura

ΔM (%):Variação percentual de massa

De acordo com (NETO et al., 2005), a degradação térmica de quitosana apresenta uma etapa endotérmica em torno de 36,6°C atribuída à desidratação deste material e um pico de decomposição exotérmica, próximo de 358,8 °C correspondendo à decomposição (térmica e oxidativa) da quitosana, vaporização e eliminação dos produtos voláteis.

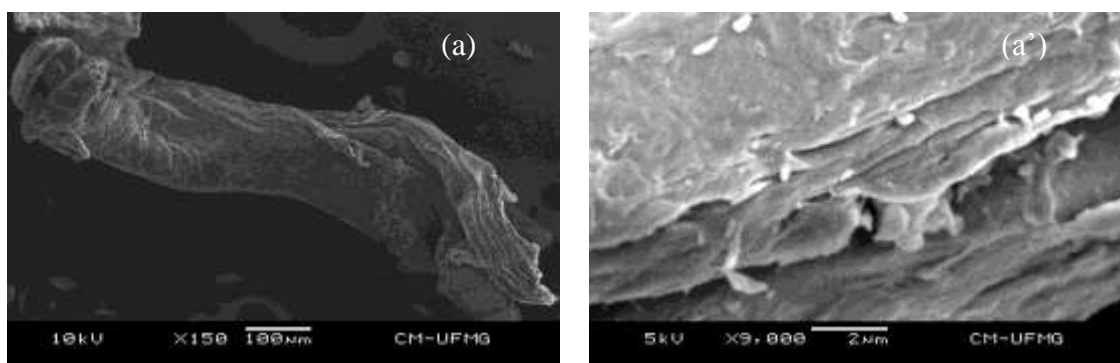
Já as amostras de quitosana reticuladas apresentam estabilidades térmicas distintas das observadas para a quitosana de partida. Isto pode ser atribuído às diferenças das massas molares das cadeias poliméricas, agora reticuladas, e também às modificações químicas ocorridas nos grupos amina da quitosana original (como a metilação, ou até mesmo a formação da ftalimida) e nas hidroxilas primárias com a esterificação das mesmas.

Em geral, a reticulação leva a um aumento da temperatura de decomposição, a partir de novas ligações covalentes cruzadas entre as fibras de quitosana, aumentando a resistência à degradação térmica desse biopolímero. No entanto, no presente estudo, as análises termogravimétricas mostram que as quitosanas **QM16** e **QM18** se decompõem em temperaturas mais baixas, indicando que essas amostras reticuladas são menos estáveis que a quitosana (Q). Resultados semelhantes a estes foram relatados por (KIM & LEE, 1993) em

seus estudos de quitosanas reticuladas com cloreto de dietilamina. Estes autores afirmam que, a reticulação em um grau muito baixo tende a reduzir a estabilidade térmica dos materiais e uma possível explicação para este decréscimo de estabilidade térmica está diretamente ligada ao rompimento das ligações de hidrogênio entre as fibras e consequente maior susceptibilidade à decomposição térmica (NETO et al., 2005). Dentre as quitosanas reticuladas, **QM17** (quitosana metilada, succinilada e reticulada) foi a mais estável termicamente, podendo-se sugerir que, além do maior número de reticulações entre as fibras quitosânicas para este material.

A morfologia dos derivados reticulados de quitosana obtidos *via* reação “click” foi analisada por microscopia eletrônica de varredura com o objetivo de identificar as modificações superficiais na estrutura das fibras de quitosana original. Estas investigações morfológicas indicaram que, após a reticulação, as superfícies dos derivados apresentam modificação considerável. As características morfológicas da quitosana comercial Aldrich são mostradas na Figura 5.22 a e a’.

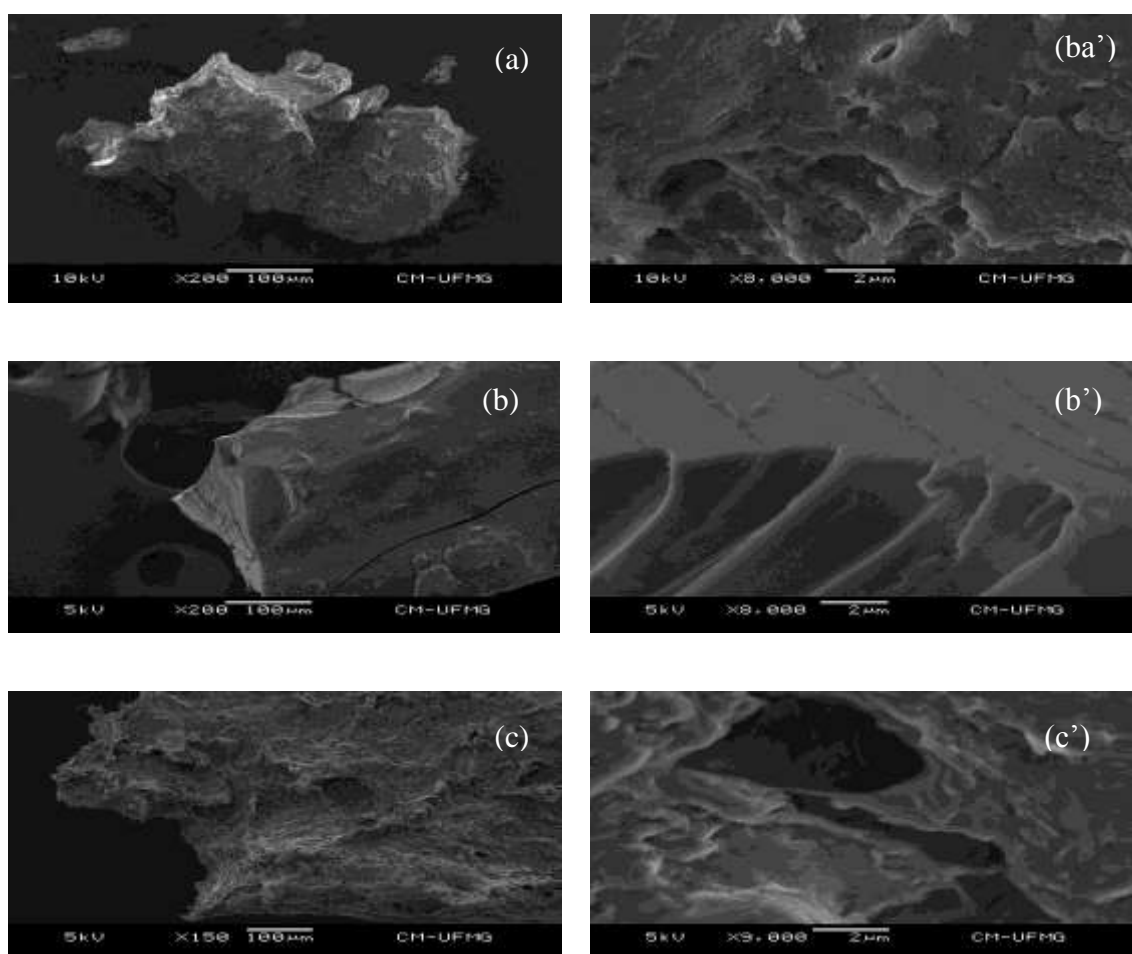
Figura 5.22: Análise morfológica da quitosana Aldrich



É sabido que o grau de reticulação controla as propriedades físico-químicas da quitosana tais como a solubilidade e a cristalinidade. Como citado anteriormente, o glutaraldeído e o glioxal têm sido frequentemente utilizados como agentes de reticulação. Os derivados de quitosana reticulada com glutaraldeído ou glioxal, descritos na literatura, são amplamente caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A reticulação com glutaraldeído faz com que ocorra uma diminuição no tamanho das microesferas de quitosana de 119 para 32 µm (GUPTA & JABRAIL, 2006). Esta diminuição das microesferas é uma evidência das reticulações entre as fibras de quitosana. Outra evidência da ocorrência da reticulação é a

alteração superficial da fibra, mostrando, para alguns agentes reticulantes, superfícies mais lisas que da quitosana original ou, em outros casos, superfícies mais rugosas para outros agentes reticulantes. As microscopias eletrônicas de varredura (MEV) para os derivados reticulados de quitosana (QM16, QM17 e QM18) são apresentados na Figura 5.23 a, b e c.

Figura 5.23: Micrografias eletrônicas de quitosanas reticuladas e suas morfologias: (a) QM16; (b) QM17; (c) QM18



Como pode ser visto na Figura 5.23, a reticulação *via* reação “click” com possível formação do anel triazólico entre as fibras dos diferentes tipos de quitosana gera nos novos derivados obtidos características superficiais distintas. Para o derivado da *N*-ftaloilquitosana **QM18**, por exemplo, observa-se a formação de estruturas irregulares e mais compactas que a quitosana original. Já para o derivado reticulado de quitosana metilada e succinilada, **QM17**, observa-se uma estrutura com formação de cavidades ou poros, evidenciando a complexidade estrutural das novas fibras preparadas por esta metodologia.

5.4 Ensaios de adsorção

Após a síntese dos novos derivados de celulose, de bagaço de cana e de quitosana apresentados neste trabalho, selecionou-se um destes novos materiais para aplicação em ensaios de adsorção de contaminantes, orgânicos e inorgânicos, em meio aquoso. O material escolhido foi o bagaço de cana modificado com ácido de Meldrum (**BAM**). A escolha deste material foi feita levando em conta, as inovações dos processos de obtenção deste biopolímero modificado, em relação ao que é relatado na literatura até o presente momento. Privilegiou-se assim uma rota “free-solvent” que apresenta um grau de funcionalização da superfície do bagaço de cana muito semelhante a rotas que utilizam solventes como a piridina, *N,N*- dimetilacetamida, entre outros.

5.4.1 Estudos de adsorção de violeta cristal em solução aquosa (VC) empregando BAM

Sabe-se que, mesmo em pequenas concentrações de corantes nos efluentes industriais, os impactos negativos sobre os corpos hídricos se tornam extremamente visíveis. Por isso, evita-se ao máximo que efluentes do processo de tingimento na indústria têxtil sejam lançados sem nenhuma forma de tratamento ou tratados de forma inadequada. Há portanto, a necessidade de tratamentos eficazes da água residuária por meios que podem ser físico-químicos ou até mesmo biológicos (KUNZ et al., 2002).

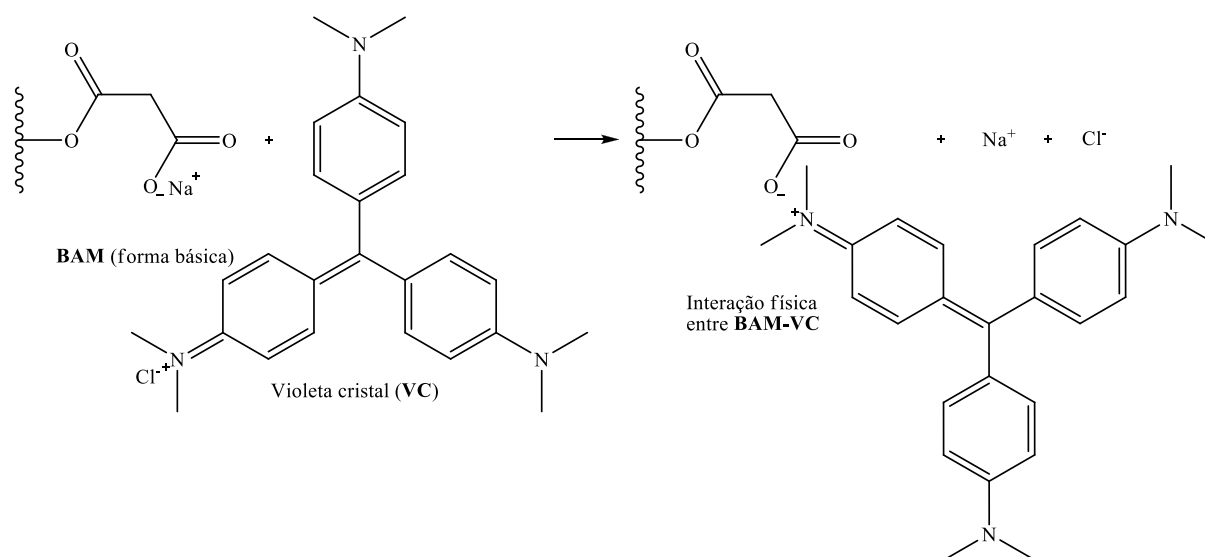
O violeta cristal (VC) é um corante extensivamente usado na indústria têxtil e na indústria de papel. Esta substância é tradicionalmente conhecida pelo seu potencial mutagênico e carcinogênico. Além disso, o contato direto com águas poluídas por este insumo químico pode causar irritações moderadas no globo ocular, na pele e problemas digestivos (SAHOO et al., 2005). Em casos de exposição extrema, pode também ocorrer falhas respiratória e renal (AHMAD, 2009; KAUR et al., 2013; MITTAL et al., 2010; SAEED et al., 2010). Portanto, o estudo de processos “*eco-friendly*” possuindo baixo custo de operação e de alta eficiência para remover este corante dos efluentes industriais e de corpos d'água é de fundamental importância.

Como citado anteriormente, vários processos de tratamento para remover corantes de recursos hídricos e de efluentes industriais tem sido amplamente estudados (GUPTA et al., 2012; GUPTA & SUHAS, 2009; KAUR et al., 2013). No entanto, estes processos de tratamento têm

inúmeras desvantagens e limitações como o custo elevado, a geração de poluentes secundários e a baixa na eficiência de remoção do contaminante (KAUR et al., 2013; WANG, 2012). No entanto, a adsorção tem sido apontada como um processo promissor com alta eficácia para o tratamento de efluentes contendo corantes. A adsorção apresenta vantagens altamente salientadas devido à sua fácil operação, insensibilidade aos demais poluentes tóxicos existentes no efluente, capacidade de tratar efluentes contendo concentrações variáveis do contaminante e a possibilidade da reutilização do adsorvente após o seu uso (KAUR et al., 2013), além de permitir a reciclagem da água de processo e a recuperação dos contaminantes, diminuindo assim os custos globais do processo de tingimento das fibras na indústria têxtil.

Neste trabalho, diversos estudos de adsorção foram realizados para avaliar a capacidade de um dos materiais inéditos obtidos, o bagaço de cana modificado com ácido de Meldrum (**BAM**) ser usado como adsorvente para a remoção deste importante corante industrial. O processo de adsorção do corante violeta cristal na superfície de **BAM**, com a possível interação química existente, é mostrado na Figura 5.24.

Figura 5.24: Adsorção do violeta cristal na superfície de BAM

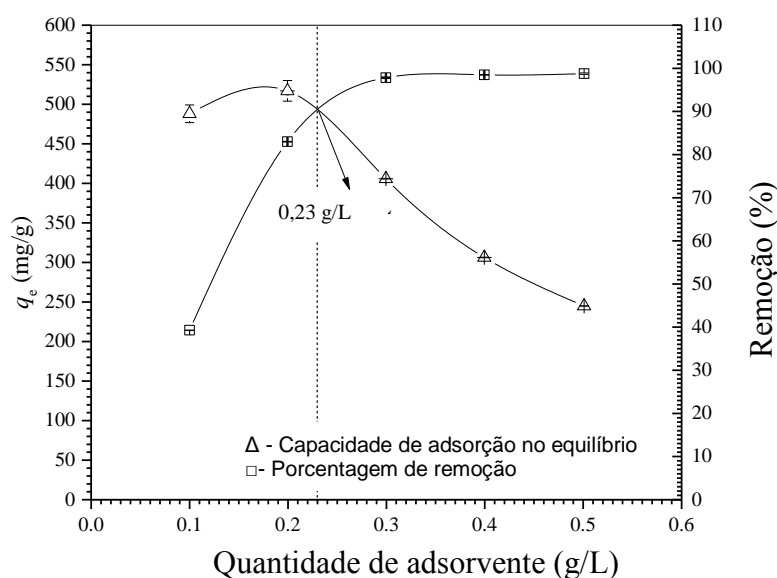


5.4.1.1 Efeito da dosagem do adsorvente na adsorção de violeta cristal

A Figura 5.25 (página 111) ilustra a remoção de violeta de cristal (**VC**) em função da disponibilidade de **BAM**. A remoção de VC aumenta a medida que há uma maior disponibilização de **BAM** e isso ocorre como consequência do aumento dos sítios de disponíveis para a adsorção. No entanto, a quantidade de **VC** adsorvida por unidade de massa

de **BAM** (q_e) diminuiu a medida que a quantidade de **BAM** na suspensão é diminuída. Resultados semelhantes foram observados por Nunes et al. (2011) no estudo de adsorção de azul de metileno em *Raphanus sativus*. Como pode ser observado na Figura 5.25, a intercepção corresponde a uma dose de adsorvente de 0,23 g/L. Com base neste resultado inicial, os ensaios posteriores de adsorção foram realizados com uma dosagem do adsorvente próxima do determinado neste ensaio, ou seja, 20 mg/L uma vez que doses muito elevadas de adsorvente levaram a uma diminuição significativa na capacidade de adsorção do adsorvente.

Figura 5.25: Efeito da dosagem do adsorvente BAM no desempenho de adsorção de VC (125 mg/L de VC, 150 rpm, 25°C e 15 h de agitação)

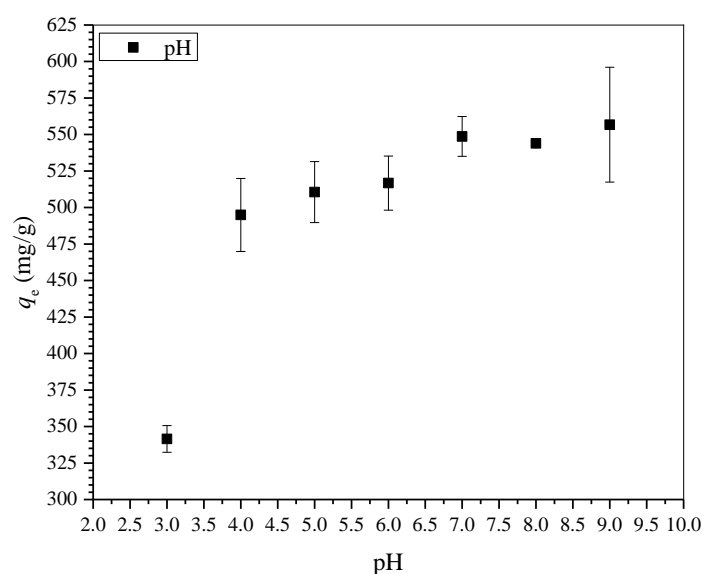


5.4.1.2. Efeito do pH da solução aquosa na adsorção de VC em BAM

O efeito do pH sobre a adsorção de VC foi investigado a 25 °C em uma solução aquosa contendo 180 mg/L de violeta cristal e 0,02 g/L de adsorvente (20 mg de **BAM** em 100,0 mL de solução). A Figura 5.26 (página 112) mostra a adsorção de violeta cristal pelo **BAM** em função do pH da solução, variando de 3 até 9. O pH_{PCZ} de **BAM** foi determinado e o valor encontrado, 4,78, ajudando a subsidiar os resultados de adsorção em função do pH encontrados nesta etapa do trabalho. Conforme discutido previamente, a adsorção de espécies catiônicas por **BAM**, tais como VC, é favorecida quando o pH da solução aquosa é maior que o pH do ponto de carga Zero (pH_{PCZ}) pois é nesta situação que o material adsorvente **BAM**

tem uma carga superficial líquida negativa. De acordo com Cotoruelo et al. (2012), em diferentes valores de pH o violeta cristal assume diversas especiações: quando em valores de pH entre 0 e 2 o VC está na forma de $VC^{3+} \cdot 3Cl^-$, em pH entre 2 e 9 o violeta cristal está sob a forma de $VC^{2+} \cdot 2Cl^-$ e $VC^+ \cdot Cl^-$ e em pH acima de 9 o corante violeta cristal se encontra sob a forma de VC-OH. Assim, no presente estudo, as formas mais prováveis de se encontrar moléculas do adsorvato em solução aquosa são $VC^{2+} \cdot 2Cl^-$ e $CV^+ \cdot Cl^-$. Como pode ser visto na Figura 5.26, a capacidade de adsorção em função do pH foi aumentada até atingir um patamar entre os valores de pH entre 7 e 9. Em valores de pH mais baixos ($pH < 4$), a protonação dos grupos carboxilatos na superfície adsorvente **BAM** muito provavelmente diminui a capacidade de adsorção de espécies catiônicas. Em valores de pH superiores ao encontrado para o pH_{PCZ} (4,78) observou-se um aumento na capacidade de adsorção devido à forte atração eletrostática entre grupos carboxilatos carregados negativamente e moléculas de violeta cristal carregadas positivamente. A partir de pH 7,0 não observou-se efeitos significativos de aumento na capacidade de adsorção de violeta cristal por **BAM**. Assim, o pH 7,0 foi considerado como um pH ótimo para a execução dos estudos subsequentes de adsorção do corante.

Figura 5.26: Efeito do pH sobre a adsorção do VC em BAM (200 mg/L de VC, 150 rpm, 25°C e 15 h de agitação)



5.4.1.3. Cinética de adsorção

A cinética de adsorção é um parâmetro muito importante para a concepção de sistemas de adsorção e é necessária para a seleção das condições de operação ótimas para o processo de adsorção em escala industrial (KAUR et al., 2013). Três modelos cinéticos de adsorção foram testados para modelar a cinética de adsorção em solução aquosa de violeta cristal no bagaço de cana modificado quimicamente com ácido de Meldrum, **BAM**.

Os modelos aqui utilizados são citados na revisão bibliográfica deste trabalho. Os melhores ajustes dos modelos cinéticos de adsorção foram avaliados embasados nos valores dos coeficientes de correlação determinados e na diferença entre os valores para as capacidades de adsorção q_t calculadas ($q_{t,calc}$) pelos modelos, e os valores de q_t experimentais ($q_{t,exp}$) por meio da função de erro “*root mean square*” (raiz quadrática média) (*RMS*) como usado por Nunes et al., (2011), a seguir:

$$RMS = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^N \left[\frac{(q_{t,calc} - q_{t,exp})}{q_{t,exp}} \right]^2}}{N} \quad (5.2)$$

em que N corresponde ao número de pontos experimentais. Levando em conta que cada modelo nos fornece uma capacidade de adsorção teórica ($q_{e,calc}$), avaliou-se a diferença percentual entre os valores calculados de q_e por estes modelos e os valores obtidos de forma experimental.

Os resultados obtidos a partir da análise de regressão não linear dos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e de pseudo segunda ordem dos modelos executados no *software* Microcal Origin 9.1TM, configurado para o uso do algoritmo de interação Levenberg Marquardt, são mostrados na Tabela 5.6 (página 111). A Figura 5.27a (página 116) mostra os gráficos de q_t versus t para os modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem. Conforme pode ser observado na Tabela 5.6, os valores de R^2 (coeficiente de correlação) obtidos a partir do modelo de pseudo primeira ordem foram mais baixos em comparação com os obtidos para o modelo de pseudo segunda ordem. Além disso, os valores de $q_{e,calc}$ foram subestimados em comparação com os valores de $q_{e,exp}$. A partir de uma avaliação dos valores de R^2 e *RMS* e a comparação entre $q_{e,exp}$ e $q_{e,calc}$ para o modelo cinético de pseudo segunda

ordem, foi possível concluir que este modelo descreve a adsorção de violeta cristal em **BAM** de forma satisfatória. Este modelo nos sugere ainda que a quimissorção pode ser o mecanismo pelo qual VC é adsorvido por **BAM**. Observou-se também que, quando se faz experimentos cinéticos com o aumento da temperatura, os valores de $q_{e,calc}$ e de k_2 também aumentam, indicando que o aumento da temperatura favorece o processo de adsorção. Resultados semelhantes a estes foram relatados por Kaur et al. (2013) quando a adsorção de violeta cristal foi estudada em outra matriz sólida.

Tabela 5.6. Modelos cinéticos e modelo de Estado de Transição Termodinâmico (TST) para a adsorção de violeta cristal em BAM em diferentes temperaturas (0,2 g/L de adsorvente, 180 mg/L de violeta cristal e pH 7,0)

Parâmetros	Temperatura (°C)			
	25	35	45	55
$q_{e,exp}$ (mg/g)	545,8 ± 14,3	671,7 ± 6,2	758,2 ± 7,6	875,1 ± 0,4
Pseudo primeira ordem				
$q_{e,calc}$ (mg/g)	500,8 ± 14,9	620,1 ± 20,0	720,5 ± 18,6	834,5 ± 16,5
k_1 (min ⁻¹)	(3,16 ± 0,41) x 10 ⁻²	(3,78 ± 0,57) x 10 ⁻²	(3,47 ± 0,42) x 10 ⁻²	(4,15 ± 0,47) x 10 ⁻²
R^2	0,7641	0,6821	0,7611	0,7275
χ^2	2,602	3,4107	2,9326	2,4455
<i>RMS</i>	0,0216	0,0225	0,0197	0,0155
Pseudo segunda ordem				
$q_{e,calc}$ (mg/g)	552,7 ± 10,8	673,8 ± 16,2	746,8 ± 17,8	862,0 ± 14,4
$q_{e,calc}$ (mmol/g)	1,48 ± 0,03	1,81 ± 0,04	2,00 ± 0,05	2,31 ± 0,04
k_2 (g/mg,min)	(8,20 ± 0,99) x 10 ⁻⁵	(1,00 ± 0,17) x 10 ⁻⁴	(1,21 ± 0,26) x 10 ⁻⁴	(1,37 ± 0,26) x 10 ⁻⁴
k_2 (g/mol,min)	30,55 ± 3,67	37,25 ± 6,51	45,08 ± 9,73	51,04 ± 9,76
R^2	0,9387	0,9007	0,8706	0,8757
χ^2	0,6760	1,0650	1,5883	1,1156
<i>RMS</i>	0,0115	0,0126	0,0144	0,0106

Continua

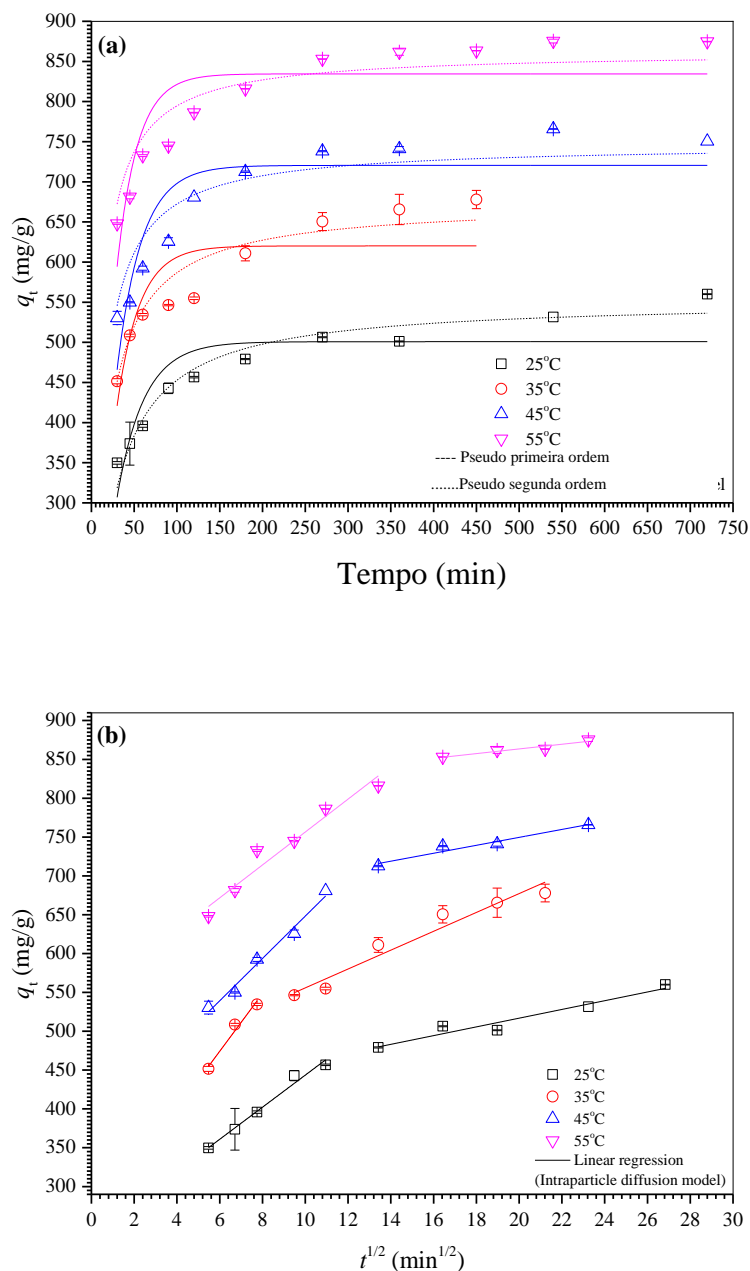
Difusão intrapartícula					
	k_{id} (mg/g.min ^{1/2})	20,65 ± 1,52	37,13 ± 6,00	27,25 ± 2,12	21,18 ± 2,46
<i>Etapa 1</i>	<i>C</i>	237,0 ± 12,4	251,5 ± 39,87	375,73 ± 17,24	544,68 ± 22,51
	R^2	0,9786	0,9491	0,9762	0,9360
	k_{id} (mg/g.min ^{1/2})	5,62 ± 0,82	12,14 ± 1,38	5,11 ± 0,82	3,01 ± 0,64
<i>Etapa 2</i>	<i>C</i>	404,5 ± 16,5	434,4 ± 21,20	647,35 ± 15,02	803,21 ± 12,88
	R^2	0,9200	0,9382	0,9263	0,8756
	Eyring				
	ΔG^\ddagger (kJ/mol)	64,52 ± 9,51	66,30 ± 9,77	68,08 ± 10,03	69,86 ± 10,30
	ΔH^\ddagger (kJ/mol)	11,45 ± 0,80	-	-	-
	ΔS^\ddagger (J/K,mol)	-178,00 ± 23,13	-	-	-
	R^2	0,9856	-	-	-
	χ^2	2,32 x 10 ⁻⁴	-	-	-

O modelo de difusão intrapartícula proposto por Weber e Chakravort (1974) foi utilizado com o intuito de determinar o mecanismo de difusão e a constante de difusão intrapartícula. Este modelo pode ser matematicamente representado pela Equação 5.3:

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (5.3)$$

onde K_{id} (mg / g.min^{1/2}) é a constante de difusão intrapartícula e *C* nos dá uma ideia sobre a espessura da camada limite, ou seja, quanto maior for a intercepção, maior é o efeito da camada limite. A partir do gráfico de q_t versus $t^{1/2}$ o valor de K_{id} pode ser obtido como a inclinação da reta assim como o intercepto *C* (Figura 5.27b, página 113),

Figura 5.27: Cinética de adsorção de violeta cristal em BAM - pH 7,0, 180 mg/L de violeta cristal (a) modelos cinéticos e (b) modelo de difusão intrapartícula



No gráfico de q_t versus $t^{1/2}$ podemos observar um comportamento linear, o que evidencia que o processo de adsorção do corante violeta cristal no bagaço de cana modificado com ácido de Meldrum acontece obedecendo o modelo de difusão intrapartícula. Os resultados obtidos pela análise de regressão linear dos dados experimentais são apresentados na Tabela 5.6 (página 111). Como podemos perceber na Figura 5.27b, os dados experimentais linearizados

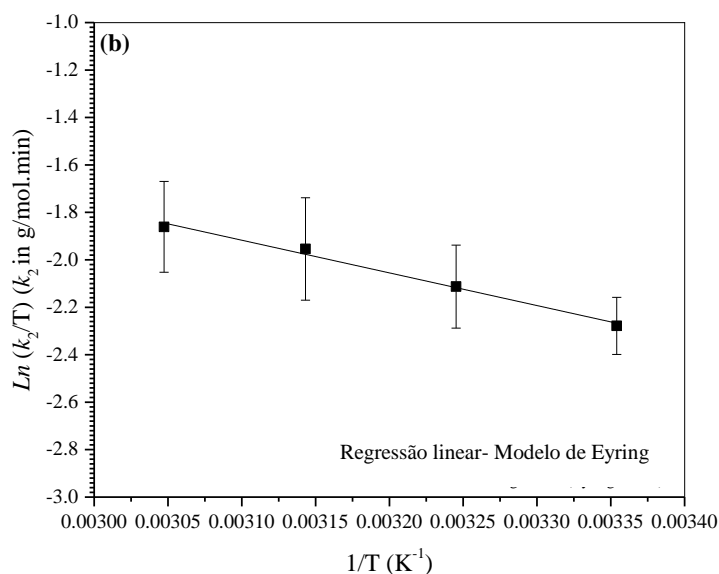
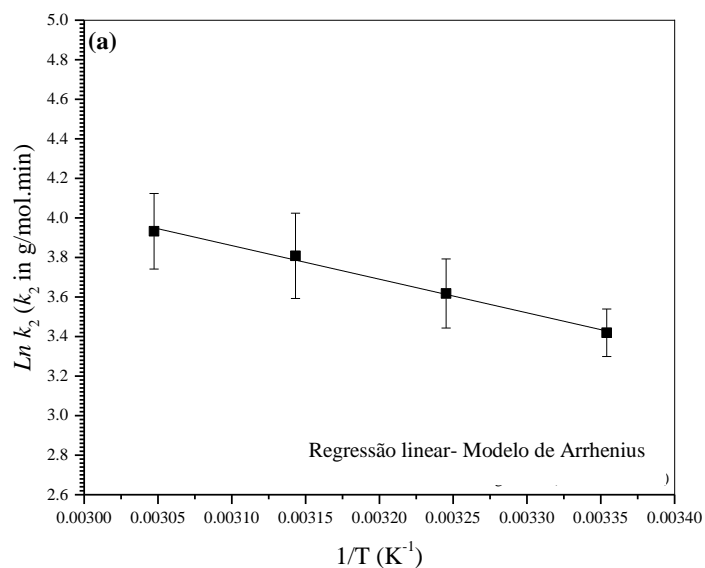
apresentaram características gerais bem semelhantes, mesmo com o acréscimo da temperatura. A primeira etapa pode ser atribuída a difusão do corante violeta cristal na superfície do adsorvente sólido (**BAM**), sendo este processo denominado de camada limite de difusão das moléculas de soluto (KAUR et al., 2013; NUNES et al., 2011). A segunda etapa ocorre também pelo mecanismo de difusão intrapartícula, porém a difusão começa a ter sua taxa diminuída devido à baixa disponibilidade de espécies do adsorvato na solução (KAUR et al., 2013; NUNES et al., 2011). Pode-se afirmar também que, a medida em que as linearizações propostas neste estudo não atravessam a origem do plano cartesiano, $C \neq 0$, há uma contribuição da camada limite no processo adsorptivo, confirmando que a difusão intrapartícula não é a única etapa que limita a velocidade do processo de adsorção.

A constante cinética de velocidade encontrada para o modelo cinético de pseudo segunda ordem, k_2 , foi usada para calcular a energia de ativação de Arrhenius, E_a , para o processo de adsorção do corante violeta cristal em **BAM**, de acordo com a equação 5.3:

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (5.3)$$

onde k_2 (g/mol.min) é a constante de velocidade de pseudo segunda ordem, A é o fator pré-exponencial relacionado com a frequência de colisões efetivas (min^{-1}), R é a constante universal dos gases ideais (8,314 J/K.mol), T é a temperatura absoluta (K) e E_a é a energia de ativação de Arrhenius (kJ/mol). Os parâmetros E_a e A foram obtidos a partir do gráfico de logaritmo neperiano da constante do modelo cinético de pseudo segunda ordem $\ln k_2$ versus $1/T$ (conforme mostrado na Figura 5.28a, página 115). Os valores dos parâmetros E_a e A para o sistema de adsorção estudado foram de $14,14 \pm 0,74$ kJ/mol e $9,26 \times 10^3 \pm 2,64 \times 10^3 \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Sabe-se que a magnitude da energia de ativação pode dar ideia sobre o tipo de interação que ocorre no processo de adsorção, ou seja, se a adsorção é física ou química. Valores de E_a menores que 40 kJ/mol estão associados a adsorção física, enquanto que os valores de E_a maiores que 40 kJ/mol indicam que a adsorção ocorre através de um processo considerado quimiossorção ou adsorção química (ANIRUDHAN e RADHAKRISHNAN, 2008). Além disso, de acordo com Saha et al. (2012) pode-se afirmar que o processo de troca iônica é caracterizado por valores de E_a entre 8-16 kJ/mol. Portanto, o valor da E_a para o processo estudado nos permite dizer que a adsorção de VC em **BAM** trata-se de adsorção física ocorrendo em um mecanismo regulado pelo processo de troca de iônica.

Figura 5.28: Modelo de Arrhenius (a); modelo de Eyring (b) para a adsorção de violeta cristal pelo BAM



A equação de Eyring (Equação 5.4) foi usada para a determinação dos parâmetros termodinâmicos do estado de transição como a variação de entalpia de ativação (ΔH_{ads}^\ddagger), entropia (ΔS_{ads}^\ddagger) e da energia livre (ΔG_{ads}^\ddagger) como segue:

$$\ln\left(\frac{k_2}{T}\right) = -\frac{\Delta H_{ads}^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S_{ads}^\ddagger}{R} + \ln\frac{k_B}{h} \quad (5.4)$$

onde k_2 (g/mol.min) é a constante de velocidade de pseudo segunda ordem, k_B é a constante de Boltzmann ($1,3807 \times 10^{-23}$ J/K), h é a constante de Plank ($6,6261 \times 10^{-34}$ Js), R é a constante dos gases ideais ($8,314$ J/K.mol), T é a temperatura absoluta (K), ΔH_{ads}^\ddagger é a variação de entalpia de ativação (kJ / mol) e ΔS_{ads}^\ddagger é a variação de entropia de ativação (J/mol) para o processo de adsorção. O termo $\ln(k_B/h)$ é igual a 23,76. Os valores de ΔH_{ads}^\ddagger e ΔS_{ads}^\ddagger foram obtidos a partir de regressão linear e calculados a partir da inclinação e intercepto da reta de $\ln(k_2/T)$ versus $1/T$ (Figura 5.28b, página 118). Estes valores subsidiaram o cálculo da variação de energia livre de Gibbs ΔG_{ads}^\ddagger , do processo de adsorção, como mostrado pela Equação 5.5:

$$\Delta G_{ads}^\ddagger = \Delta H_{ads}^\ddagger - T\Delta S_{ads}^\ddagger \quad (5.5)$$

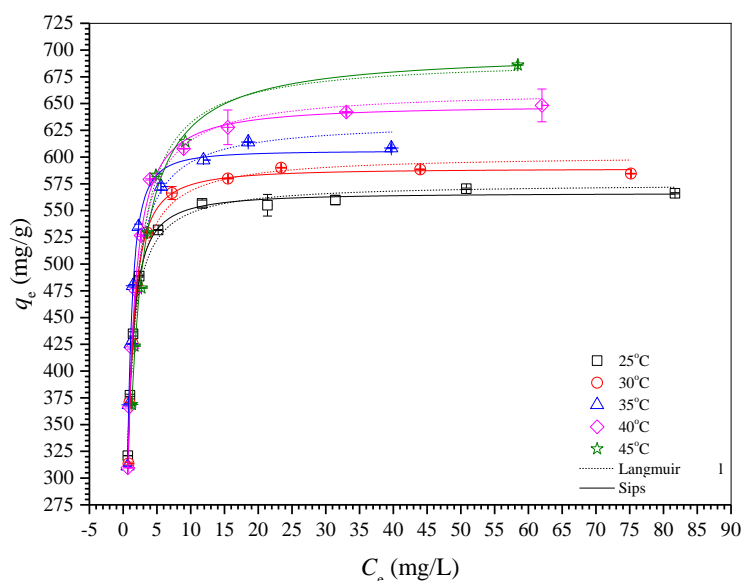
Os valores dos ΔH_{ads}^\ddagger , ΔS_{ads}^\ddagger e ΔG_{ads}^\ddagger obtidos para este processo são apresentados na Tabela 5.5 (página 111). De acordo com o que foi observado a partir da análise destes resultados pode-se concluir que os valores de ΔH_{ads}^\ddagger são reflexos da alta energia requerida na reorganização das espécies na interface sólido-líquido e os valores positivos de ΔH_{ads}^\ddagger refletem a energia requerida para se alcançar o estado de transição do processo de adsorção. Vale salientar que, para a formação deste estado de transição, as moléculas de água que coordenavam à superfície do adsorvente, através de uma interação intermolecular íon-dipolo, devem ser substituídas por moléculas do corante violeta cristal. Os resultados de entalpia observados para a cinética de adsorção de VC por **BAM** ($\Delta H_{ads}^\circ < 0$) sugerem que esta energia é parcialmente absorvida pela matriz adsorvente e a outra parte é dissipada no sistema. A porção de energia absorvida pelo sólido provavelmente é utilizada para atingir o estado de transição em que uma molécula de VC é adsorvida por um sítio adsorvente da superfície de **BAM** e provavelmente aumenta a constante de velocidade de adsorção. Os valores negativos de ΔS_{ads}^\ddagger são uma medida dos graus de liberdade resultante da formação do complexo ativado, sugerindo que moléculas de água são liberadas a partir da superfície sólida enquanto moléculas do corante violeta cristal são adsorvidas pelos sítios de adsorção, resultando em um estado de transição mais organizado e com menor grau de liberdade.

5.4.1.4. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção descrevem como os adsorvatos interagem com os adsorventes. Três modelos de isotermas mais comumente relatadas na literatura, isoterma de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich (Sips), descritas previamente, foram utilizadas para avaliar os resultados de equilíbrio de adsorção para as temperaturas de 25, 30, 35, 40 e 45 °C.

Os resultados obtidos a 25, 30, 35, 40 e 45 ° C, com uma dosagem de adsorvente de 0,2 g/L, agitação de 150 rpm e pH igual a 7,0 são apresentados na Figura 5.29, onde são expostos os dois modelos mais adequados ao processo estudado - modelo de Langmuir e modelo de Sips.

Figura 5.29: Isotermas de adsorção de Langmuir e Sips para a adsorção de violeta cristal por BAM em pH 7,0 e 15 horas



A Tabela 5.7 (página 118) mostra os resultados obtidos para os três modelos previamente mencionados e como pode ser visto, o comportamento do processo de adsorção em diferentes temperaturas foi melhor descrito pelo modelo Langmuir-Freundlich (Sips), exibindo os valores mais baixos de RMS e os maiores valores do coeficiente de correlação R^2 . Os menores valores de R^2 e os maiores valores de RMS foram observados para o modelo Freundlich, indicando que este modelo não pode descrever eficientemente a adsorção do corante violeta cristal pelo bagaço de cana modificado com ácido de Meldrum. Os valores de RMS e R^2 para o modelo proposto por Langmuir são relativamente próximos aos encontrados para o modelo de Sips, o que era esperado, devido ao aumento do parâmetro n a medida que a temperatura também aumenta, sabe-se que o aumento do parâmetro n está relacionado a heterogeneidade do sistema, que de acordo com os resultados, diminui à medida que a temperatura aumenta, aproximando o modelo de isoterma de Sips ao modelo de isoterma de Langmuir.

Tabela 5.7: Isotermas de adsorção e modelo van't Hoff modelo para a adsorção estudada em diferentes temperaturas (dose de adsorvente 20 mg/L, tempo de equilíbrio de 15 horas e pH 7,0)

Modelo	Parâmetros	Temperatura				
		25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
-	$Q_{\max, \text{exp}}$ (mg/g)	568,3 ± 2,1	586,5 ± 2,0	611,2 ± 2,8	645,2 ± 3,1	686,0 ± 0,0
Langmuir	Q_{\max} (mg/g)	575,4 ± 4,8	601,9 ± 9,0	633,5 ± 17,3	662,7 ± 7,1	692,1 ± 23,4
	Q_{\max} (mmol/g)	1,41 ± 0,01	1,48 ± 0,02	1,55 ± 0,04	1,62 ± 0,02	1,70 ± 0,06
	b (L/mg)	1,98 ± 0,09	1,70 ± 0,13	1,55 ± 0,17	1,30 ± 0,06	1,05 ± 0,15
	R_L	0,009-0,003	0,010-0,003	0,011-0,004	0,014-0,004	0,014-0,005
	R^2	0,9899	0,9763	0,9497	0,9919	0,9451
	χ^2	0,1973	0,5841	1,4572	0,2717	1,3404
	RMS	0,0062	0,0116	0,0164	0,0066	0,0300
Freundlich	K (mg/g; L/mg) ^{1/n}	400,3 ± 20,9	400,6 ± 23,7	409,2 ± 23,9	407,5 ± 24,1	411,9 ± 26,8
	N	10,21 ± 1,96	8,95 ± 1,81	7,34 ± 1,48	7,22 ± 1,28	7,03 ± 1,46
	R^2	0,7571	0,7320	0,7486	0,7739	0,7712
	χ^2	4,7524	6,5947	7,2867	7,5956	5,5893
	RMS	0,0299	0,0352	0,0386	0,0371	0,0341

Sips	Q_{\max} (mg/g)	$566,5 \pm 2,0$	$589,3 \pm 5,8$	$605,9 \pm 5,4$	$648,8 \pm 5,1$	$698,6 \pm 18,2$
	b (L/mg)	$1,75 \pm 0,03$	$1,45 \pm 0,05$	$1,60 \pm 0,04$	$1,34 \pm 0,03$	$0,87 \pm 0,05$
	N	$0,791 \pm 0,025$	$0,737 \pm 0,056$	$0,638 \pm 0,039$	$0,857 \pm 0,035$	$0,994 \pm 0,105$
	R^2	0,9986	0,9923	0,9953	0,9975	0,9877
	χ^2	0,0263	0,1890	0,1374	0,0852	0,3005
	RMS	0,0019	0,0061	0,0045	0,0035	0,0069
van't Hoff	$K_a \times 10^3$	$(737,6 \pm 35,1)$	$(633,3 \pm 47,9)$	$(577,4 \pm 63,6)$	$(484,3 \pm 21,4)$	$(391,2 \pm 55,7)$
	$\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ (kJ/mol)	$-33,55 \pm 8,10$	$-33,70 \pm 8,14$	$-33,86 \pm 8,17$	$-34,02 \pm 8,21$	$-34,17 \pm 8,25$
	$\Delta H^\circ_{\text{ads}}$ (kJ/mol)	-	-	$-24,23 \pm 2,16$	-	-
	$\Delta S^\circ_{\text{ads}}$ (J/K,mol)	-	-	$31,24 \pm 7,01$	-	-
	R^2	-	-	0,9690	-	-
	χ^2	-	-	-	-	-

A partir dos parâmetros calculados para a isoterma de Langmuir (Tabela 5.7) é possível notar que a capacidade máxima de adsorção em monocamada, Q_{\max} , aumentou à medida que a temperatura também foi aumentada, elevando-se Q_{\max} de 575,5 mg/g a 25°C para 692,1 mg/g quando o estudo foi executado a 45 °C. Para a constante do modelo de Langmuir, b , o inverso ocorreu, sendo esta constante associada com a afinidade entre os sítios do adsorvente e as moléculas de adsorvato. Outra informação importante que se pode obter deste modelo é que a forma das isotermas e os valores de separação, R_L , também indicam que o processo de adsorção é favorável com o aumento da temperatura.

Os resultados obtidos neste estudo são respaldados pela variação de energia livre ($\Delta G^\circ_{\text{ads}}$) que indica a espontaneidade do processo de adsorção. De acordo com os princípios da termodinâmica, a energia livre de adsorção ($\Delta G^\circ_{\text{ads}}$) pode ser obtida da seguinte forma:

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln K_a \quad (5.6)$$

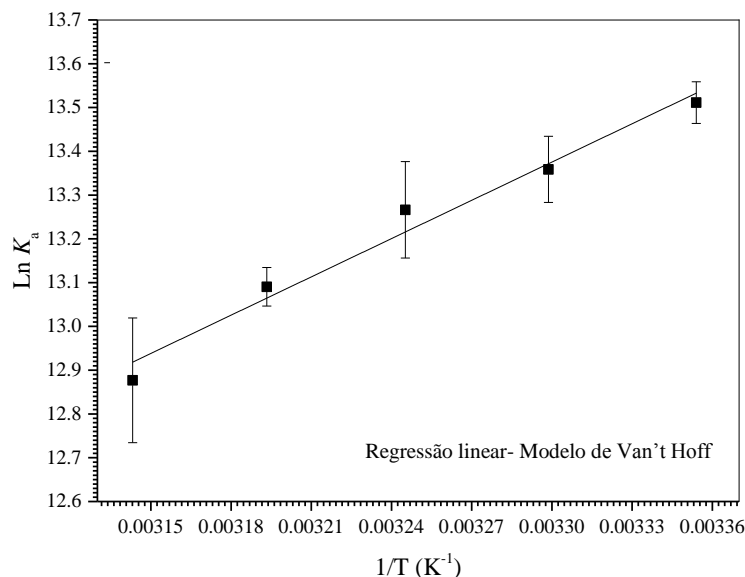
onde K_a é a constante termodinâmica de equilíbrio (a estimativa de K_a foi feita conforme descrito por Liu (2009), T é a temperatura absoluta (K) e R é a constante dos gases ideais (8,314 J/K.mol).

A relação entre ΔG°_{ads} , a variação de entalpia (ΔH°_{ads}) e a variação de entropia de adsorção (ΔS°_{ads}), foram descritas, também, pela Equação 5.7, obtida pela substituição de 5.4 em 5.5.

$$\ln K_a = -\frac{\Delta H^{\circ}_{ads}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}_{ads}}{R} \quad (5.7)$$

De acordo com o modelo de van'Hoff, ao colocar os dados de $\ln K_a$ contra $1/T$ observou-se uma reta onde ΔH°_{ads} e ΔS°_{ads} puderam ser obtidos pela inclinação e intercepto, conforme pode ser observado na Figura 5.30 (página 121). Assim os valores de ΔG°_{ads} foram obtidos para as diferentes temperaturas estudadas, conforme mostrado na Tabela 5.7 (página 118). Estes dados termodinâmicos foram usados para determinar o mecanismo do processo de adsorção. Observa-se que a constante de equilíbrio, K_a , diminui com o aumento da temperatura, de forma similar ao parâmetro b de Langmuir. Os valores de ΔG°_{ads} se tornam mais negativos, a medida em que a temperatura do sistema aumenta, indicando que o processo de adsorção é cada vez mais espontâneo com o acréscimo da temperatura. Os valores negativos de ΔH°_{ads} (-24.23 ± 2.16) indicam que o processo de adsorção apresenta uma natureza exotérmica (DO, 1998). Enquanto, os valores positivos de ΔS°_{ads} (31.24 ± 7.01) confirmam a desordem na interface sólido-líquido acentuam o processo de adsorção (KAUR et al., 2013; NUNES et al., 2011). Então, se $\Delta H^{\circ}_{ads} = \Delta G^{\circ}_{ads} + T\Delta S^{\circ}_{ads} < 0$, para um processo de adsorção espontâneo o ΔG°_{ads} deve diminuir e o aumento de entropia (ΔS°_{ads}) deve ser baixo, isto é, nenhuma mudança muito notável deve ocorrer na entropia durante o processo de adsorção (LIU, 2009), devido do efeito de compensação termodinâmica (DO, 1998). Este efeito justifica o baixo valor do ΔS°_{ads} encontrado neste estudo.

Figura 5.30: Modelo de Van'Hoff para a adsorção de violeta cristal por BAM pH 7,0 e tempo de equilíbrio de 15 horas



De acordo com Liu (2009) a variação de entalpia ($\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$) envolvida durante o processo de adsorção física está na ordem de 2,1-20,9 kJ/mol. Já para o processo de quimiossorção este valor se encontra na ordem de 80 a 200 kJ/mol. Assim, o valor de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ do processo estudado sugere que a adsorção de violeta cristal seja um processo de adsorção misto, ao invés de puramente um processo de adsorção física ou química, o que corrobora com o valor da energia de ativação obtido a partir dos estudos cinéticos deste trabalho.

Estudos de dessorção também foram realizados para o bagaço de cana modificado com Meldrum e usado como adsorvente para violeta cristal. A dessorção do corante violeta cristal da superfície de **BAM** foi realizada por um processo em batelada, a 25 ° C, utilizando soluções aquosas 100,0 mL de 1,0 mol/L de CH₃COOH ou 0,01 mol /L de HCl durante 6 h. Estas foram as melhores condições estabelecidas a partir dos estudos de otimização de dessorção como uma função da concentração de CH₃COOH ou HCl em função do tempo. As porcentagens de VC dessorvidas para a solução de 1,0 mol/L de CH₃COOH e para solução de HCl 0,01 mol/L foram de 61,6 ± 4,6% e 57,9 ± 2,6%, respectivamente.

Como o corante VC não foi totalmente dessorvido da superfície de **BAM**, a capacidade de reutilização deste material foi reavaliada, a fim de se verificar se a capacidade de adsorção foi afetada pelo processo de dessorção em meio ácido. Estudos de re-adsorção foram realizados

usando as mesmas condições experimentais descritas anteriormente. As eficiências de adsorção para os dois sistemas (**BAM** tratado com 1,0 mol / L de CH_3COOH 1,0 mol / L ou **BAM** tratado com HCl 0,01 mol/L) foram calculadas usando a Equação (4.10) e verificou-se que a capacidade de re-adsorção é de 82,2 e 100%, respectivamente, para as situações em estudo. Estes resultados sugerem que, apesar de dessorção de VC de **BAM** não ser completa, o adsorvente **BAM** pode ainda ser reutilizado sem perda da capacidade de adsorção quando se usa como dessorvente a solução de 0,01 mol/L de HCl . A eficiência da dessorção encontrada no presente estudo sugere que as moléculas de corante **VC** são fortemente ligadas aos sítios de adsorção na superfície da **BAM**, mesmo quando os grupos carboxilato estão protonados (pH 2), o que indica que as interações eletrostáticas não são as únicas forças responsáveis pela adsorção de VC na superfície de **BAM**.

5.5. Comparação com os dados da literatura para adsorção de violeta cristal

A Tabela 5.8 (página 123) mostra os vários materiais utilizados para remover violeta cristal de soluções aquosas já relatados na literatura, para fins de comparação. Esta comparação mostra que o **BAM** apresenta uma maior capacidade de adsorção máxima (Q_{max}) se comparado aos demais adsorventes para este corante, o que comprova sua eficiência. Além disso, o bagaço de cana modificado com ácido de Meldrum foi preparado usando um método isento de solvente, diminuindo os custos de preparação e o uso de insumos químicos, uma vez que não é necessário o uso de solventes orgânicos tóxicos e nocivos ao meio ambiente.

Tabela 5.8. Comparação entre Q_{\max} , E_a , ΔG° , ΔH° e ΔS° para a remoção de violeta cristal em solução aquosa entre diferentes materiais

Material adsorvente	Q_{\max} (mg/g)	E_a (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/K.mol)	Referência
Casca de coníferas	32,78	-	-6,42 (30°C)	20,24	80,0	Ahmad (2009)
Biomassa de jaca	43,40	45,98	-21,46 (30°C)	-110,50	-292,38	Saha et al., (2012)
Carvão ativado	60,42	58,69 ^b	-79,11 (33°C)	71,49	258,76	Senthilkumaar et al., (2006)
Carvão ativado	85,84	-5,60 ^b	-32,94 (33°C)	73,38	107,90	Senthilkumaar et al., (2006)
Lodo ativo	58,13	31,82	-29,29 (30°C)	9,16	127,0	Kaur et al. (2013)
BAM	692,1	-14,14	-33,70 (30°C)	-24,23	31,24	Ferreira et al. (2014)

Na preparação de **BAM**, o ácido de Meldrum que não reagiu pode ser recuperado juntamente com a acetona produzida nesta síntese através de filtração da fase sólida seguida pela destilação do líquido formado. Além disso, o ácido de Meldrum decomposto pode ser regenerado por meio de uma reação de condensação entre o ácido malônico e a acetona na presença de ácido sulfúrico como catalisador. Esta regeneração de ácido de Meldrum pode contribuir de forma efetiva para a redução dos custos de preparação da **BAM**.

Outro aspecto que deve ser salientado a respeito de **BAM** é que este adsorvente se mostrou altamente eficiente na remoção do poluente estudado (corante violeta cristal), conseguindo remover cerca de 10 vezes mais **VC** em solução aquosa que os demais adsorventes relatados por diversos grupos de pesquisa espalhados pelo mundo, conforme pode ser observado na Tabela 5.8.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi possível a obtenção de dois novos materiais, denominados **CM** e **BAM**, preparados a partir da celulose microcristalina e do bagaço de cana de açúcar, respectivamente, em uma rota “free-solvent”, usando uma estratégia inédita na literatura, onde o agente esterificante foi o ácido de Meldrum.

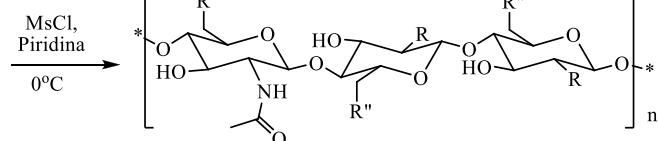
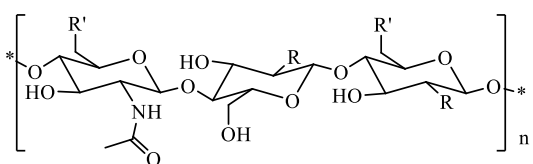
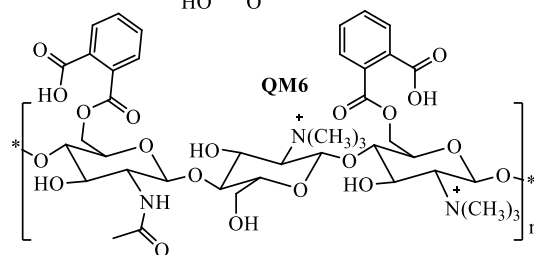
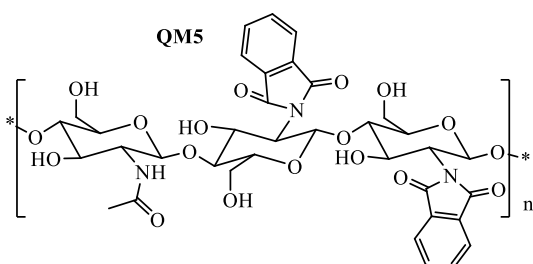
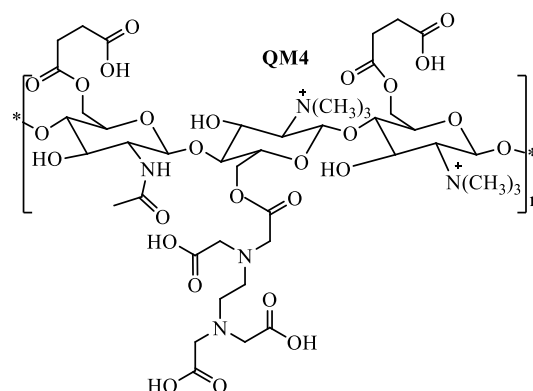
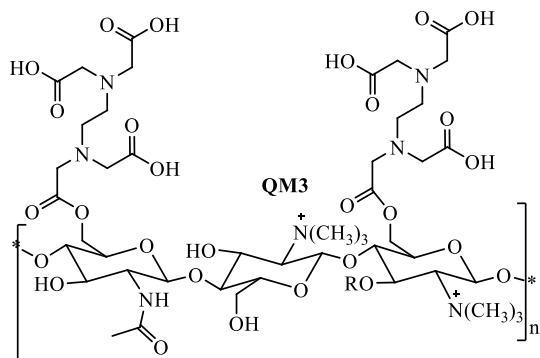
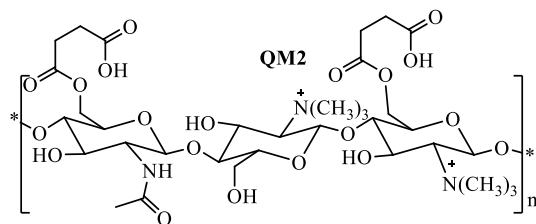
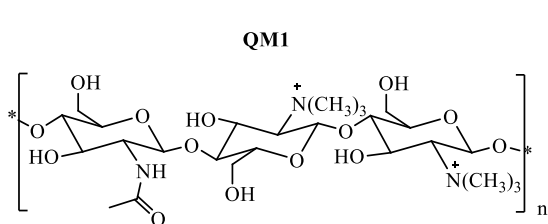
Nos ensaios de adsorção com um destes novos materiais, o bagaço de cana modificado com ácido de Meldrum (**BAM**), percebeu-se que o mesmo foi muito eficiente na remoção do corante violeta de cristal (**VC**) a partir de soluções aquosas. Foi possível observar que a adsorção de **VC** em **BAM** atingiu o equilíbrio depois de 12 h de contato e que este processo é favorecido em pH's próximos da neutralidade, tendo seu melhor resultado em pH igual a 7,0. A cinética de adsorção deste sistema seguiu o modelo de pseudo-segunda ordem e as constantes de velocidade aumentavam a medida que ocorria o aumento da temperatura. Pode-se observar também que o modelo de difusão intrapartícula revela que a adsorção de violeta cristal pela superfície de **BAM** ocorre em duas etapas. Os estudos cinéticos revelam ainda que a energia de ativação de Arrhenius para este processo é de 14,14 kJ/mol e sugerem que a adsorção física é o principal mecanismo de controle da adsorção de **VC** em **BAM**. Já os dados experimentais gerados nos estudos termodinâmicos foram tratados seguindo três modelos de isothermas, e os dados experimentais se enquadram muito bem nos modelos de Langmuir e Sips. Ambos os modelos revelaram que a capacidade máxima de adsorção aumentou à medida que a temperatura aumenta, atingindo 692,1 mg/g a 45 °C, de acordo com o modelo de Langmuir. Comparativamente com os dados apresentados na literatura, o bagaço de cana modificado com ácido de Meldrum (**BAM**) apresentou uma maior capacidade de adsorção (Q_{max}) para o corante violeta cristal. Este trabalho pode evidenciar também a dessorção de **VC** da superfície de **BAM** atingindo valores próximos a 80%, utilizando CH_3COOH e HCl como soluções de dessorção, o que é muito significativo para aplicações em escala industrial. Estudos de readsorção provaram que **BAM** pode ser reutilizado sem perdas significativas da sua capacidade de adsorção.

Também foram obtidos, neste trabalho, os derivados modificados de quitosana **QM1**, **QM2**, **QM3**, **QM4**, **QM5** e **QM6**, sendo que dentre estes, apenas **QM1** e **QM5** já haviam sido descritos na literatura.

Foram obtidos também os intermediários inéditos **QM7**, **QM8**, **QM9**, **QM10**, **QM11**, **QM12**, **QM13**, **QM14** e **QM15** que geraram os derivados reticulados de quitosana **QM16**, **QM17** e **QM18**, usando uma estratégia inédita na literatura via a junção de derivados azidados de quitosana e de derivados alcinos, formando um anel triazólico entre estes derivados.

As modificações químicas realizadas foram confirmadas com base nas análises de ganho de massa, análise elementar (CHN), espectroscopia na região do infravermelho, Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C , termogravimetria, Microscopia Eletrônica de Varredura e ponto de carga zero (pH_{PCZ}).

Derivados de quitosana obtidos neste trabalho:

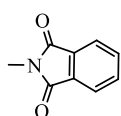


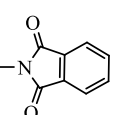
Q, R = NH₂ R' = OH

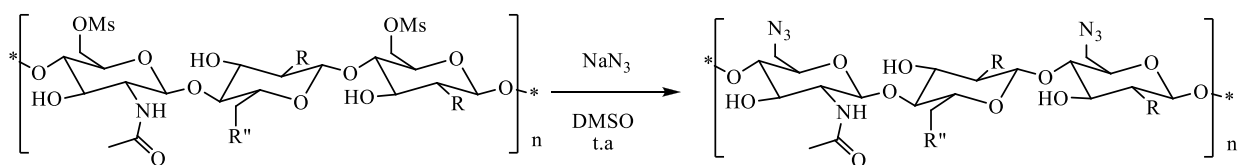
QM7, R = NH₂ R'' = OMs ou OH

QM2, R = N⁺(CH₃)₃ R' = OCO(CH₂)₂COOH

QM8, R = N⁺(CH₃)₃ R'' = OMs ou OCO(CH₂)₂COOH

QM5, R =  R' = OH

QM9, R =  R'' = OMs ou OH

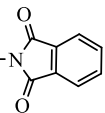


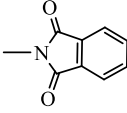
QM8, $\text{R} = \text{NH}_2$ $\text{R}'' = \text{OMs}$ ou OH

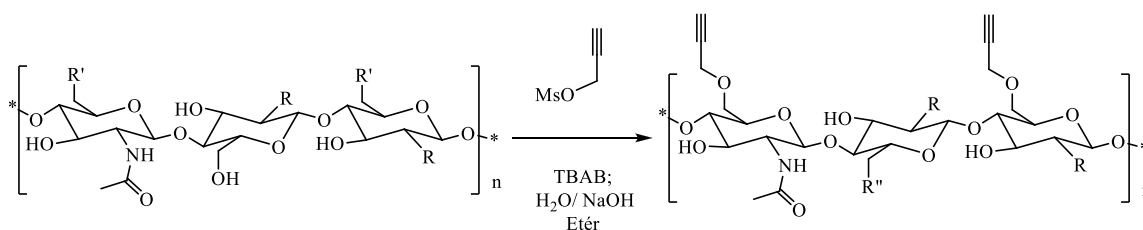
QM10, $\text{R} = \text{NH}_2$ $\text{R}'' = \text{OMs}$ ou OH

QM9, $\text{R} = \text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ $\text{R}'' = \text{OMs}$ ou $\text{OCO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$

QM11, $\text{R}'' = \text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ $\text{R}'' = \text{OMs}$ ou $\text{OCO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$

QM10, $\text{R} =$  $\text{R}'' = \text{OMs}$ ou OH

QM12, $\text{R}'' =$  $\text{R}'' = \text{OMs}$ ou OH

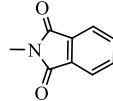


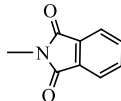
Q, $\text{R} = \text{NH}_2$ $\text{R}' = \text{OH}$

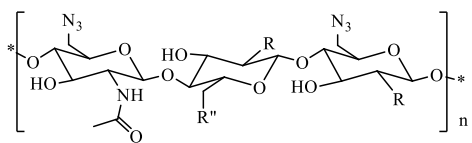
QM13, $\text{R} = \text{NH}_2$ $\text{R}'' = \text{OCH}_2\text{CCH}$ ou OH

QM2, $\text{R} = \text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ $\text{R}' = \text{OCO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$

QM14, $\text{R}'' = \text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ $\text{R}'' = \text{OCH}_2\text{CCH}$ ou $\text{OCO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$

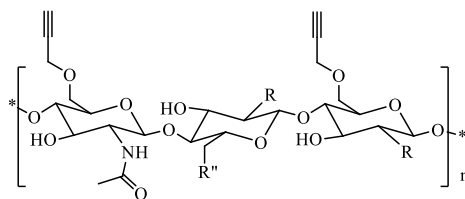
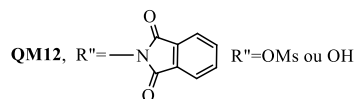
QM5, $\text{R} =$  $\text{R}' = \text{OH}$

QM15, $\text{R}'' =$  $\text{R}'' = \text{OCH}_2\text{CCH}$ ou OH



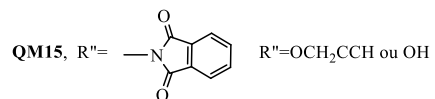
QM10, R=NH₂ R''=OMs ou OH

QM11, R⁺=N(CH₃)₃ R''=OMs ou OCO(CH)₂COOH

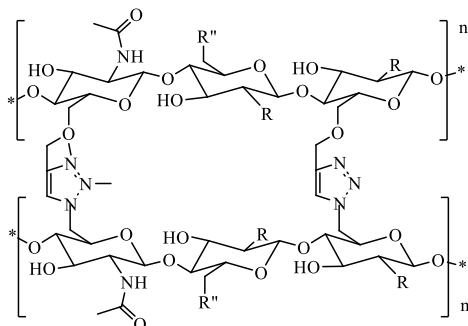


QM13, R=NH₂ R''=OCH₂CCH ou OH

QM14, R⁺=N(CH₃)₃ R''=OCH₂CCH ou OCO(CH)₂COOH

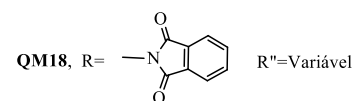


DCM/H₂O
CuSO₄·5H₂O
Ascorbato de sódio



QM16, R=NH₂ R''= Variável

QM17, R⁺=N(CH₃)₃ R''=OCO(CH)₂COOH



7 REFERÊNCIAS

Abdolali, A. et al. (2014); Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: a critical review; *Bioresource Technology*; 160; p. 57–66.

Ahmad, R. (2009); Studies on adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto coniferous pinus bark powder (CPBP); *Journal Hazardous Materials*; 171(1–3); p. 767–773.

Aime, S. e Nan, R. (1987); ^{13}C solid state CP/MAS NMR studies of EDTA complexes; *Inorganica Chimica Acta - The International Inorganic Chemistry*; 129; p. 23–25.

Al-Degs, Y. et al. (2000); Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent; *Water Research*; 34 (3); p. 927–935.

Além Sobrinho, P. e Ferreira Filho, S. S. (1997); Aspectos cinéticos envolvidos no processo de absorção em meios adsorvedores fixos utilizados no tratamento de água. In: XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental; Foz do Iguaçu; Anais do XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental.

Ali, H. (2010); Biodegradation of Synthetic Dyes -A Review; *Water, Air, & Soil Pollution*; 213(1-4); p. 251–273.

Anirudhan, T. S. e Radhakrishnan, P.G. (2008); Thermodynamics and kinetics of adsorption of Cu(II) from aqueous solutions onto a new cation exchanger derived from tamarind fruit shell; *The Journal of Chemical Thermodynamics*; 40(4); p. 702–709.

Balsamo, V. et al. (2011); Preparation and thermal stability of carboxymethyl starch/quaternary ammonium salts complexes; *Carbohydrate Polymers*; 83(4); p. 1680–1689.

Baird, C. e Cann, M. (2011); Química ambiental; 4ª. Edição; Porto Alegre: Bookman; p. 844.

Bansal, M. et al. (2009); Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using pre-consumer processing agricultural waste: a case study of rice husk; *Journal of Hazardous Materials*; 162; p. 312–320.

Barbosa, L. C. A. (2005); Espectroscopia no Infravermelho; Viçosa; Editora UFV; p. 189.

Bhatnagar, A. e Sillanpää, M. (2009); Applications of chitin- and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater-a short review; *Advances in Colloid and Interface Science*; 152(1-2); p. 26–38.

Bhattacharyya, K.G. e Sarma, A. (2003); Adsorption characteristics of the dye, brilliant green; *Dyes Pigments*; 57; p. 211–216.

Bock, V.D., Hiemstra, H. e Van Maarseveen, J.H. (2006); CuI-Catalyzed Alkyne-Azide “Click” Cycloadditions from a Mechanistic and Synthetic Perspective; *European Journal of Organic Chemistry*; 1; p. 51–68.

Bräse, S. et al. (2005); Organic azides: an exploding diversity of a unique class of compounds; *Angewandte Chemie (International ed. in English)*; 44 (33); p. 5188–5240.

Bundy, G. L., Lin, C. H. e Sih, J. C. (1981); The synthesis of 2,3-dinorprostacyclin metabolites - a new approach to spirolactone hemiacetals; *Tetrahedron*; 37; p. 4419-4429.

Bulut, Y. e Tez, Z. (2007); Adsorption studies on ground shells of hazelnut and almond; *Journal of Hazardous Materials*; 149(1); p. 35–41.

Cagnon, B. et al. (2009); Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors; *Bioresource Technology*; 100; p. 292–298.

Cheng, S. H., Darivandi, N. e Ghrib, F.(2010); The design of an optimal viscous damper for a bridge stay cable using energy-based approach; *Journal Of Sound And Vibration*; 329-22; p. 4689-4704.

Chiou, M. S.,Ho, P. Y. e Li, H. Y. (2004); Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads; *Dyes And Pigments*; 60; p. 69–84.

Chiou, M. S. e Ghuang G. S. (2006); Competitive adsorption of dye metanil yellow and RB15 in acid solutions on chemically cross-linked chitosan beads; *Chemosphere*; 62 (15); p. 731-740.

Choy, K. K. H., Mckay, G. e Porter, J. F. (1999); Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon; *Resources, Conservation And Recycling*; 27; p. 57-71.

Cotoruelo, L.M. et al. (2012); Lignin-based activated carbons as adsorbents for crystal violet removal from aqueous solutions; *Environmental Progress & Sustainable Energy*; 31(3); p. 386-396.

Crini, C. (2006); Non-Conventional Low-Cost Adsorbents For Dye Removal: A Review; *Bioresource Technology*; 97; p. 1061-1066.

Cunha, A.G. e Gandini, A. (2010a); Turning polysaccharides into hydrophobic materials: a critical review. Part 1: Cellulose; *Cellulose*; 17 (5); p. 875–889.

Cunha, A.G. e Gandini, A. (2010b); Turning polysaccharides into hydrophobic materials: a critical review. Part 2: Hemicelluloses, chitin/chitosan, starch, pectin and alginates; *Cellulose*; 17 (6); p. 1045–1065.

Cunha, A.G. et al. (2010a); Preparation and characterization of novel highly omniphobic cellulose fibers organic–inorganic hybrid materials; *Carbohydrate Polymers*; 80(4); p. 1048–1056.

- Cunha, A.G. et al. (2010b); Preparation of highly hydrophobic and lipophobic cellulose fibers by a straightforward gas-solid reaction; *Journal of Colloid and Interface Science*; 344(2); p. 588–595.
- Da Silva Filho, E. C., De Melo, J. C. P. e Airoidi, C. (2006); Preparation of ethylenediamine-anchored cellulose and determination of thermochemical data for the interaction between cations and basic centers at the solid/liquid interface; *Carbohydrate Research*; 341 (17); p. 2842–2850.
- Dabrowski, A. (2001); Adsorption – From Theory To Practice; *Advances In Colloid And Interface Science*; 93; p. 135-224.
- De Melo, J. C. P. et al. (2010); Exploring the favorable ion-exchange ability of phthalylated cellulose biopolymer using thermodynamic data; *Carbohydrate Research*; 345(13); p. 1914–1921.
- Desbrie, J. et al. (2001); An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization; *Polymer*; 42; p. 3569-3580.
- Do, D. D. (1998); Pratical Approches of Pure Component Adsorption Equilibria. Adsorption analysis: Equilibria and kinetcs; *London: Imperial College*; p.49-148.
- Ehlert, G. J., Lin, Y. e Sodano, H. A. (2011); Carboxyl functionalization of carbon fibers through a grafting reaction that preserves fiber tensile strength; *Carbon*; 49(13); p. 4246–4255.
- Elwakeel, K. Z., Atia, A. e Donia, A.M. (2009); Removal of Mo (VI) as oxoanions from aqueous solutions using chemically modified magnetic chitosan resins; *Hydrometallurgy*; 97(1-2); p. 21–28.
- Ferreira, B. C. F. et al. (2014); Applications of new carboxylate-funcionalized sugarcane bagasse for adsorpition removal of crystal violet from aqueos solution:Kinetc, equilibrium and thermodynamic studies; *Industrial Crops and products*; coloca o DOI por favor
- Freitas, L. B. et al. (2011); A reação "click" na síntese de 1,2,3-triazóis: aspectos químicos e aplicações; *Química Nova*; 34 (10); p. 1791-1804
- Frollini, E. et al. (2006); Mercerized Linters Cellulose: Characterizations And Acetylation In *N,N*-Dimethylacetamide/Lithium Chloride; *Carbohydrates Polymers*; 63; p. 19-29.
- Garg, U. K. et al. (2008); Removal of nickel (II) from aqueous solution by adsorption on agricultural waste biomass using a response surface methodological approach. *Bioresource Technology*; 99; p. 1325–1331.
- Garg, V. K. et al. (2004); Basic Dye (Methylene Blue) Removal from Simulated wastewater by Adsorption using indian rosewood sawdust: A timber industry waste; *Dyes And Pigments*; 63; p. 243-250.
- Gil, A. et al. (2011); Removal of dyes from wastewater by adsorption on pillared clays;

Chemical Engineering Journal; 168; p. 1032-1040.

Giles, C. H. et al. (1960); Studies in adsorption: A system of classification of solution adsorption isotherms, and its diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids; *Journal of Chemical Society*; p. 3973-3993.

Gimbert, F. et al. (2008); Adsorption Isotherm Models For Dye Removal By Cationized Starch-Based Material In A Single Component System: Error Analysis; *Journal Of Hazardous Materials*; 157; p. 34-46.

Grigoray, O. et al. (2014); Photoresponsive cellulose fibers by surface modification with multifunctional cellulose derivatives; *Carbohydrate Polymer*; 111; p. 280-287.

Grisdanurak, N. et al. (2011); The Study of Copper Adsorption from Aqueous Solution Using Crosslinked Chitosan Immobilized on Bentonite; *Journal of Applied Polymer Science*; 125; p-132-142.

Gu, J. et al. (2013); Quantification of cellulose nanowhiskers sulfate esterification levels. *Carbohydrate Polymers*; 92(2); p. 1809-1816.

Guaratini, C. C. I. e Zandoni, M. V. B. (1999); Corantes Têxteis: Revisão. *Química Nova*; 23-(1); p. 71-78.

Guelfi, L. R. e Scheer, A. P. (2007); *Estudo de adsorção para purificação e separação de misturas na indústria petrolífera*; Curitiba; 44 p; Monografia (Graduação) – Programa Interdisciplinar em Engenharia de Petróleo e Gás Natural; Universidade Federal do Paraná.

Gupta, K. C. e Jabrail, F.H. (2006); Glutaraldehyde and glyoxal cross-linked chitosan microspheres for controlled delivery of centchroman; *Carbohydrate Research*; 341 (6); p. 744-756.

Gupta, V. K. et al. (2012); Chemical treatment technologies for waste-water recycling-an overview; *RSC Advances*; 2(16); p. 6380-6388.

Gupta, V. K. e Suhas. S. (2009); Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review; *Journal Environmental Management*; 90 (8); p. 2313-2342.

Gurgel, L. V. A. et al. (2008); Adsorption of Cu (II), Cd (II), and Pb (II) from aqueous single metal solutions by cellulose and mercerized cellulose chemically modified with succinic anhydride; *Bioresource technology*; 99 (8); p. 3077-3083.

Gurgel, L. V. A. e Gil, L. F. (2009); Adsorption of Cu (II), Cd (II), and Pb (II) from aqueous single metal solutions by succinylated mercerized cellulose modified with triethylenetetramine; *Carbohydrate Polymers*; 77; p. 142-148.

Himo, F. et al. (2005); Copper (I)-catalyzed synthesis of azoles. DFT study predicts unprecedented reactivity and intermediates; *Journal of the American Chemical Society*, 127 (1); p. 210-216.

Hube, M. A., Hasan, S. H. e Ducoste, J. J. (2011); Cellulosic substrates for removal pollutants from aqueous systems: a review -Metals; *Bioresources*; 6; p. 2161-2287.

Inglezakis, V. J. e Pouloupoulos, S. G. (2007); *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis*. Elsevier Science and Technology.

IUPAC- International Union off Pure And Applied Chemistry; Recommendation (1984); Reporting physiosorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area end porosity; *Pure And Applied Chemistry*; 57; p. 603-619.

Jiang, Y., Pang, H. e Liao, B. (2009); Removal of copper (II) ions from aqueous solution by modified bagasse; *Journal of Hazardous Materials*; 164 (1); p. 1–9.

Jing, H. et al. (2007); Solubility of wood-cellulose in LiCl/DMAC solvent system; *Forestry Studies in China*; 9 (3); p. 217–220.

Juihui, Q. U. (2008); Research progress of novel adsorption progresses in water purification: a review; *Journal of Envirommental Science*; 20; p.1-13.

Kao, C. M. et al. (2006); Regulating Colored Textile Wastewater By 3/31 Wavelength Admi Methods In Taiwan; *Chemosphere*; 44; p. 1055–1063.

Karnitz J. O. et al. (2007); Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse; *Bioresource Technology*; 98 (6); p. 1291-1297.

Karnitz J. O. et al. (2009); Adsorption of Cu (II), Cd (II), and Pb (II) from aqueous single metal solutions by mercerized cellulose and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with EDTA dianhydride (EDTAD); *Carbohydrate Polymers*; 77; p. 643-650.

Kaur, S. et al. (2013); Adsorptive removal of dye crystal violet onto low-cost carbon produced from Eichhornia plant: kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies; *Desalination and Water Treatment*; 64; p. 1-14.

Kavianinia, I. et al. (2012); Fixed-bed column studies on a modified chitosan hydrogel for detoxification of aqueous solutions from copper (II); *Carbohydrate Polymers*; 90(2); p. 875–886.

Kim, J. H. e Lee, Y. M. (1993); Synthesis and properties of diethylaminoethyl chitosan; *Polymer*; 34 (9); p. 1952–1957.

Klemm, D. et al. (2005); Polymer Science Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable; *Angewandte Chemie*; 44; p. 3358–3393.

Knaebel, K. S. (2009); Adsorption; *Albright's Chemical Engineering Handbook*; CRE; p. 1119-1172.

Kunz, A. et al. (2002); Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis, *Química Nova*, 25; p. 78-84.

Kurita, K. et al. (2002); Chemoselective Protection of the Amino Groups of Chitosan by Controlled Phthaloylation: Facile Preparation of a Precursor Useful for Chemical Modifications; *Biomacromolecules*; 3(1); p. 11–14.

Kyzas, G. Z., Kostoglou, M. e Lazaridis, N. K. (2009); Copper and chromium (VI) removal by chitosan derivatives - Equilibrium and kinetic studies; *Chemical Engineering Journal*; 152 (2-3); p. 440–448.

Leyva-Ramos, R. et al. (2012); Modification of corncob with citric acid to enhance its capacity for adsorbing cadmium(II) from water solution; *Chemical Engineering Journal*; 180 (15); p. 113-120.

Li, W. Y. et al. (2009); Homogeneous modification of cellulose with succinic anhydride in ionic liquid using 4-dimethylaminopyridine as a catalyst; *Carbohydrate Polymers*; 78 (3); p. 389–395.

Lima, I. S. e Airoidi, C. (2003); Interaction of copper with chitosan and succinic anhydride derivative - a factorial design evaluation of the chemisorption process; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*; 229(1-3); p. 129–136.

Liu, C. F. et al. (2008); Succinylation of sugarcane bagasse under ultrasound irradiation; *Bioresearch Technology*; 99; p. 1465–1473.

Liu, X. e Lee, D. J. (2014); Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewaters; *Bioresource technology*; 160; p. 24–31.

Liu, Y. (2009); Is the free energy change of adsorption correctly calculated; *Journal Chemical Engineering Data*; 54; p. 1981–1985

Liu, Y. et al. (2011); Biosorption studies of uranium (VI) on cross-linked chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic aspects; *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*; 290 (2); p. 231–239.

Ma, S. et al. (2012); High-intensity ultrasound irradiated modification of sugarcane bagasse cellulose in an ionic liquid; *Industrial Crops and Products*; 35 (1); p. 135–139.

Marshall, W. E. e Wartelle, L. H. (2005); Chromate ion adsorption by agricultural by-products modified with dimethyloldihydroxyethylene urea and choline chloride; *Water Research*; 39; p. 2869–2876.

Marshall, W. E. e Wartelle, L. H. (2006); Chromate (CrO_4^{2-}) and copper (Cu^{2+}) adsorption by dual-functional ion exchange resins made from agricultural by-products. *Water Research*; 40; p. 2541–2548.

Martina, K. et al. (2011); In situ cross-linked chitosan Cu (I) or Pd (II) complexes as a versatile, eco-friendly recyclable solid catalyst; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*; 334(1-2); p. 60–64.

Mccabe, W. L., Smith, J. C. e Harriott, P. (1993); *Unit Operations Od Chemical Engineering*. 5. Ed. Singapore: Mcgraw-Hill.

Mckay, G. e Al Duri, B. (1987); Simplified Model For The Equilibrium Adsorption Of Dyes From Mixtures Using Activated Carbon; *Chemical Engineering And Processing*; 22; p. 145-156.

Melo, J. C. P. et al. (2011); Synthesized cellulose/succinic anhydride as an ion exchanger. Calorimetry of divalent cations in aqueous suspension; *Thermochimica Acta*; 524 (1-2); p. 29-34.

Miretzky, P. e Cirelli, A. F. (2009); Hg (II) removal from water by chitosan and chitosan derivatives: A review; *Journal of Hazardous Materials*; 167; p.10–23.

Mittal, A. et al. (2010); Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials; *Journal Colloides Interface Science*; 343(2); p. 463-473.

Mohanty, K., Naidu, J. T. e Biswas, M. N. (2006); Removal of crystal violet from wastewater by activated carbons prepared from rice husk; *Industrial & Engineering Chemistry Research*; 45(14); p. 5165-5171.

Morais, W. A. et al. (2007); Sorption studies of a model anionic dye on crosslinked chitosan; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*; 310 (3); p. 20-31.

Mourya, V. K. e Inamdar, N. N. (2008); Chitosan-modifications and applications: Opportunities galore; *Reactive and Functional Polymers*; 68 (6); p. 1013–1051.

Mourya, V. K. e Inamdar, N. N. (2009); Trimethyl chitosan and its applications in drug delivery; *Journal Material Science*; 20; p. 1057–1079.

Nada, A. M. A. e Hassan, M. L. (2006); Ion exchange properties of carboxylated bagasse. *Journal Applied Polymer Science*; 102 (2); p. 1399-1404.

Nasef, M. M. e Güven, O. (2012); Radiation-grafted copolymers for separation and purification purposes: Status, challenges and future directions; *Progress in Polymer Science*; 37(12); p. 1597-1656.

Needles, H. L. (1986); Preparation, dyeing and finishing processes; *Textile fibers, Dyes, finished and processes: A Concise Guide*; Nova Jersey: Noyes Publications; p. 154-211.

Neto, C. G. T. et al. (2005); Thermal analysis of chitosan based networks; *Carbohydrate Polymers*; 62(2); p. 97–103.

Ngah, W. S. W. e Hanafiah, M. A. K. M. (2008); Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant waste as adsorbent: A Review. *Bioresource Technology*; 99; p. 3935-3948.

Nierengarten, J., Felder, D. e Nicoud, J. (2000); Methanofullerene-functionalized dendritic branches; *Tetrahedron Letters*; 41; p. 41–44.

Nierengarten, J., Felder, D. e Nicoud, J. (1999); Preparation of dendrons with peripheral fullerene units; *Tetrahedron Letters*; 40; p. 269–272.

Noh, J. S. e Schwarz, J. A. (1990); Effect of HNO₃ treatment on the surface acidity of activated carbons; *Carbon*; 28 (5); p. 675-682.

Nunes, D. L. et al. (2011); Use of Raphanussativus press cake, a solid residue from biodiesel processing, in the production of adsorbents by microwave activation; *Environmental Technology*; 32 (10); p. 1073-1083.

O’Connell D. W., Birkinshaw. C. e O’Dwyer T. F. (2008); Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review; *Bioresource Technology*; 99; p. 6709–6724.

Oliveira, J. R. et al. (2012); Synthesis of an O-alkynyl-chitosan and its chemoselective conjugation with a PEG-like amino-azide through click chemistry; *Carbohydrate Polymers*; 87 (4); p. 240-249.

O’Neill, C. et al. (1999); Colour in textile effluents-sources, measurement, discharge consents and simulation: A Review; *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 74; p. 1009-1014.

Paulino, A. T. (2008); Produção de adsorventes não-convencionais e aplicação na remediação de águas e efluentes industriais; 181p.; Tese (Doutorado em Ciências) Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Maringá.

Pereira, F. V., Gurgel, L. V. A. e Gil, L. F. (2010); Removal of Zn²⁺ from aqueous single metal solutions and electroplating wastewater with wood sawdust and sugarcane bagasse modified with EDTA dianhydride (EDTAD); *Journal Hazardous Materials*; 176; p. 856-863.

Pekkuz, H., Uzun, I. e Güzel, F. (2008); Kinetics and thermodynamics of the adsorption of some dyestuffs from aqueous solution by poplar sawdust; *Bioresource Technology*; 99 (6); p. 2009-2017.

Rinaudo, M. (2010); New way to crosslink chitosan in aqueous solution; *Polymer Journal*; 46 (7); p. 1537-1544

Rodionov, V.O., Fokin, V. V e Finn, M.G. (2005); Mechanism of the ligand-free CuI-catalyzed azide-alkyne cycloaddition reaction.; *Angewandte Chemie (International ed. in English)*; 44 (15); p. 2210–2215.

Roostaei, N. e Teze, F. H. (2004); Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption; *Journal Of Environmental Management*; 70; p. 157-164.

Rostovtsev, V. V. et al. (2002); A stepwise Huisgen cycloaddition process: copper(I)-catalyzed regioselective “ligation” of azides and terminal alkynes; *Angewandte Chemie (International ed. in English)*; 41(14); p. 2596–2599.

Royer, B. (2008); *Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de araucária augustifolia como biosorvente*; Porto Alegre; 68 p; Dissertação (Mestrado Em Química) – Universidade Federal do Rio Grande Do Sul.

Rúnarsson, O. V. et al. (2007); Antibacterial activity of methylated chitosan and chitooligomer derivatives: Synthesis and structure activity relationships; *European Polymer Journal*; 43 (6); p. 2660–2671.

Rúnarsson, O. V. et al. (2008); Tert-Butyldimethylsilyl *O*-protected chitosan and chitooligosaccharides: useful precursors for N-modifications in common organic solvents; *Carbohydrate Research*; 343 (15); p. 2576–2582.

Ruthven, D. M. (1984); *Principles of adsorption and adsorption process*; United States of America: Wiley – Interscience Publication.

Saeed, A. et al. (2010); Application potential of grapefruit peel as dye sorbent: Kinetics, equilibrium and mechanism of crystal violet adsorption; *Journal Hazardous Materials*; 179 (1–3); p. 564-572.

Saha, P.D., Chakraborty, S. e Chowdhury, S. (2012); Batch and continuous (fixed-bed column) biosorption of crystal violet by *Artocarpus heterophyllus* (jackfruit) leaf powder; *Colloids Surface.B: Biointerfaces*; 92; p. 262–270.

Sahoo, C. et al. (2005); Photocatalytic degradation of crystal violet on silver ion doped TiO₂; *Dyes Pigments*; 66(3); p. 189-196.

Santos, J. E. et al. (2003); Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens; *Polímeros*; 13(4); p.242–249.

Scheer, A. P. (2002); *Desenvolvimento de um sistema para simulação e otimização do processo de adsorção para avaliação da separação de misturas líquidas*; Campinas; 164p; Tese (Doutorado) – Faculdade De Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.

Sena, L. F. (2005); *Adsorção de chumbo por caulinita tratada com ácidos acético e cítrico*; Belém; 67p; Dissertação (Mestrado) – Pós Graduação em Geoquímica- Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará.

Soliman, E. M., Ahmed, S. A. e Fadl, A. A. (2011); Removal of calcium ions from aqueous solutions by sugar cane bagasse modified with carboxylic acids using microwave-assisted solvent-free synthesis; *Desalination*; 278(1-3); p.18-25.

Spinelli, V. A. et al. (2004); Preparation and characterization of quaternary chitosan salt: adsorption equilibrium of chromium (VI) ion; *Reactive and Functional Polymers*; 61 (3); p. 347-352.

Srinivasa, P. C. et al. (2003); Properties And Sorption Studies Of Chitosan–Polyvinyl Alcohol Blend Films; *Carbohydrate Polymers*; 53 (4); p.431-438.

Stephen, M. et al. (2011); Oxolane-2,5-dione modified electrospun cellulose nanofibers for heavy metals adsorption; *Journal of Hazardous Materials*; 192 (2); p.922–927.

Takács, E. et al. (2012); Improvement Of Pesticide Adsorption Capacity Of Cellulose Fibre By High-Energy Irradiation-Initiated Grafting Of Glycidyl Methacrylate; *Radiation Physics And Chemistry*; 81 (9); p.1389–1392.

Tan T. et al. (2010); Removal of lead from aqueous solution with native and chemically modified corncobs; *Journal Hazardous Materials*; 174; p. 740–745.

Tao, S. et al. (2012); Synthesis, characterization and slow release properties of O-naphthylacetyl chitosan; *Carbohydrate Polymers*; 88 (4); p. 1189–1194.

Torres, J. D. et al. (2006); Thermodynamic studies of the interaction at the solid/liquid interface between metal ions and cellulose modified with ethylenediamine; *Journal Of Hazardous Materials*; 176; p. 239–243.

Treviño-Cordero et al. (2013); Synthesis and adsorption properties of activated carbons from biomass of *Prunus domestica* and *Jacaranda mimosifolia* for the removal of heavy metals and dyes from water; *Industrial Crops And Products*; 42; p. 315-323.

Varhegyi, G. et al. (1989); Kinetics of the thermal decomposition of cellulose, hemicellulose, and sugarcane bagasse; *Energy & Fuels*; 3 (3); p.329-335.

Velazquez-Jimenez et al. (2013); Chemical characterization of raw and treated agave bagasse and its potential as adsorbent of metal cations from water; *Industrial Crops and Products*; 43; p. 200–206.

Wan Ngah, W.S. e Hanafiah, M.A.K.M. (2008); Biosorption of copper ions from dilute aqueous solutions on base treated rubber (*Hevea brasiliensis*) leaves powder: kinetics, isotherm, and biosorption mechanisms; *Journal of Environmental Sciences*; 20 (10); p. 1168-1176.

Wang, L. e Wang, A. (2008); Adsorption properties of congo red from aqueous solution onto *N,O*-carboxymethyl-chitosan; *Bioresource Technology*; 99 (5); p. 1403-1408.

Wang, L. (2012); Application of activated carbon derived from ‘waste’ bamboo culms for the adsorption of azo disperse dye: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Journal Environmental Management*; 102(0); p. 79-87.

Weber, T.W. e Chakravorti, R.K. (1974); Pore And Solid Diffusion Models For Fixed-Bed Adsorbers; *American Institute of Chemical Engineers Journal*; 20 (2); p. 228-238.

Yang, Q. et al. (2005); Decolorization of azo dye, reactive black 5 and MNP production by yeast isolate: *debaryomyces polymorphus*; *Biochemical Engineering Journal*; 24; p. 249-253.

Zhang, G. et al. (2014); Dyes adsorption using a synthetic carboxymethyl cellulose-acrylic acid adsorbent; *Journal of Environmental Sciences (China)*; 26 (5); p. 1203-1211.

Zhang, K. et al. (2012); One-pot synthesis of chitosan-g-(PEO-PLLA-PEO) via “click” chemistry and “SET-NRC” reaction; *Carbohydrate Polymers*; 90 (4); p. 1515–1521.

Zhang, W. et al. (2010); Preparation of carboxylate-functionalized cellulose via solvent-free mechanochemistry and its characterization as a biosorbent for removal of Pb^{2+} from aqueous solution; *Journal of Hazardous Materials*; 181 (1-3); p. 468–473.