

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Jean Carlos Bauer Vieira

**QUITOSANA FUNCIONALIZADA COM LÍQUIDOS IÔNICOS PARA ADSORÇÃO  
DE CORANTES**

Santa Maria, RS

2024

Jean Carlos Bauer Vieira

**QUITOSANA FUNCIONALIZADA COM LÍQUIDOS IÔNICOS PARA ADSORÇÃO  
DE CORANTES**

Tese apresenta ao Programa de Pós-graduação em Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientadora: Dra. Clarissa Piccinin Frizzo

Santa Maria, RS  
2024

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001

Vieira, Jean Carlos Bauer  
Quitosana funcionalizada com líquidos iônicos para  
adsorção de corantes / Jean Carlos Bauer Vieira.- 2024.  
166 p.; 30 cm

Orientadora: Clarissa Piccinin Frizzo  
Coorientador: Marcos Antônio Villetti  
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa  
Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de  
Pós-Graduação em Química, RS, 2024

1. Quitosana 2. Líquidos iônicos 3. Adsorção 4.  
Gelificação I. Frizzo, Clarissa Piccinin II. Villetti,  
Marcos Antônio III. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

Declaro, JEAN CARLOS BAUER VIEIRA, para os devidos fins e sob as penas da lei, que a pesquisa constante neste trabalho de conclusão de curso (Tese) foi por mim elaborada e que as informações necessárias objeto de consulta em literatura e outras fontes estão devidamente referenciadas. Declaro, ainda, que este trabalho ou parte dele não foi apresentado anteriormente para obtenção de qualquer outro grau acadêmico, estando ciente de que a inveracidade da presente declaração poderá resultar na anulação da titulação pela Universidade, entre outras consequências legais.

**Jean Carlos Bauer Vieira**

**QUITOSANA FUNCIONALIZADA COM LÍQUIDOS IÔNICOS PARA ADSORÇÃO  
DE CORANTES**

Tese apresenta ao Programa de Pós-graduação em Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Aprovada em 19 de abril de 2024:

---

Clarissa Piccinin Frizzo, Dra. (UFSM)  
(Presidente/Orientadora)

---

Marcos Antônio Villetti, Dr. (UFSM)  
(Coorientador)

---

Jorge Fernando Brandão Pereira, Dr. (UC)

---

Rosane Michele Duarte Soares, Dra. (UFRGS)

---

Caroline Raquel Bender, Dra. (UFSM)

---

Poliana Pollizello Lopes, Dra. (UFSM)

Santa Maria, RS  
2024

## AGRADECIMENTOS

*Agradeço, primeiramente, a minha família que, com muito esforço, permitiu-me cursar o ensino superior e sempre esteve ao meu lado me apoiando.*

*Agradeço também a profa. Clarissa, minha orientadora, por sempre ter demonstrado confiança no meu trabalho e me guiado até aqui. Ao prof. Villetti, meu coorientador, agradeço muito pela ajuda dada a mim durante tantos anos desde a graduação. São ambas pessoas que eu admiro muito e certamente serão sempre importantes para mim.*

*Agradeço aos muitos colegas de laboratório ao longo de toda a pós graduação pelos momentos de diversão, mas também pela ajuda prestada sempre que necessário. Agradeço em especial meus colegas e amigos Alisson, Guilherme e Vithória, os quais tornaram esse período muito mais alegre.*

*Agradeço também ao prof. Jorge Pereira por ter me recebido em seu laboratório na Universidade de Coimbra (UC) durante seis meses, tendo sido um período muito agradável. Estendo meus agradecimentos a toda equipe do prof. Jorge que me recebeu muito bem e me ajudou em tudo o que precisei. Agradeço também a Dra. Ana Dias, também da UC, por todo auxílio e orientação na execução das atividades.*

*Agradeço também a Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), especialmente ao Departamento de Química e seus professores, os quais são os responsáveis pela minha formação e sempre se mostraram dispostos a auxiliar no que precisei.*

*Por fim, agradeço a CAPES pelo auxílio financeiro na forma das bolsas de doutorado e de doutorado sanduíche, sem as quais este trabalho não poderia ter sido desenvolvido. Agradeço também as agências de fomento CNPq, FAPERGS e FAPESP que financiaram os projetos de pesquisa dentro dos quais as atividades realizadas neste trabalho estão incluídas.*

## RESUMO

### QUITOSANA FUNCIONALIZADA COM LÍQUIDOS IÔNICOS PARA ADSORÇÃO DE CORANTES

AUTOR: Jean Carlos Bauer Vieira  
ORIENTADORA: Dra. Clarissa Piccinin Frizzo

Este trabalho apresenta a síntese e caracterização de derivados da quitosana contendo grupos imidazólio em sua estrutura. A caracterização foi realizada por meio das técnicas de ressonância magnética nuclear (RMN), espectroscopia de infravermelho (FTIR) e análise termogravimétrica (TGA). Os derivados obtidos foram chamados de Polímero A e Polímero B. Foram obtidos hidrogéis de ambos os compostos, variando-se o método de preparação. Esses hidrogéis foram caracterizados por meio de análises reológicas, medindo-se os módulos de armazenamento ( $G'$ ) e perda ( $G''$ ), além da viscosidade. Obtiveram-se também imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos hidrogéis. Os resultados indicaram a ocorrência da formação dos hidrogéis, uma vez que se observou  $G' > G''$  no intervalo de frequência utilizado. A análise de viscosidade demonstrou o comportamento pseudoplástico dos hidrogéis. Supõe-se que a formação dos hidrogéis se deu pela reticulação física das cadeias poliméricas. Os resultados também indicaram que os hidrogéis formados podem ser classificados como fracos de acordo com os valores de  $G'$  e pelo perfil das curvas, principalmente no caso do hidrogel do Polímero B. Ademais, o Polímero B foi utilizado na adsorção do corante *Acid Orange 7* (AO7) a partir de soluções aquosas. Devido à solubilidade do Polímero B em água, este foi reticulado com quitosana e glutaraldeído (Quit-PolB). Os testes de adsorção de AO7 foram feitos utilizando outros três compostos para comparação: quitosana pura (Quit), quitosana reticulada com tripolifosfato (Quit-TPP) e quitosana reticulada com um poli(líquido iônico) formando um *semi-interpenetrating polymer network* (sIPN). Esses adsorventes foram caracterizados por meio das técnicas citadas acima, além de análise por isotermas BET, porosimetria por intrusão de mercúrio e MEV. Vários parâmetros foram variados nos experimentos de adsorção, medindo-se os valores de eficiência e capacidade de adsorção ( $q$ ). A capacidade de adsorção dos adsorventes contendo grupos derivados de líquidos iônicos (Quit-PolB e sIPN) se mostrou resistente a mudanças de pH. O adsorvente Quit-PolB demonstrou sofrer menor impacto com a variação da força iônica do meio. O mesmo adsorvente apresentou um  $q_{\max}$  de 292 mg g<sup>-1</sup>, sendo o maior valor dentre os adsorventes utilizados e um valor alto em comparação com a literatura. As análises cinéticas demonstraram que a maioria dos adsorventes segue um perfil de pseudo-primeira ordem. Supõe-se que o mecanismo principal de adsorção envolve a interação eletrostática entre o polímero carregado positivamente e o corante aniônico, com o adsorvente Quit-PolB apresentando interações adicionais. Foram realizados estudos de dessorção do corante a partir dos adsorventes e de reutilização dos adsorventes em novos ciclos de captura e liberação do corante.

**Palavras-chave:** quitosana, líquidos iônicos, adsorção, gelificação.

## ABSTRACT

### CHITOSAN FUNCTIONALIZED WITH IONIC LIQUIDS FOR DYE ADSORPTION

AUTHOR: Jean Carlos Bauer Vieira  
ADVISOR: Dr. Clarissa Piccinin Frizzo

This work presents the synthesis and characterization of chitosan derivatives containing imidazolium groups in their structure. The characterization was carried out using nuclear magnetic resonance (NMR), infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric analysis (TGA) techniques. The derivatives obtained were called Polymer A and Polymer B. Hydrogels were obtained from both compounds, varying the preparation method. These hydrogels were characterized through rheological analyses, measuring the storage ( $G'$ ) and loss ( $G''$ ) moduli, in addition to viscosity. Scanning electron microscopy (SEM) images of the hydrogels were also obtained. The results indicated the occurrence of hydrogel formation, since  $G' > G''$  was observed in the frequency range used. Viscosity analysis demonstrated the pseudoplastic behavior of the hydrogels. It is assumed that the formation of hydrogels occurred through the physical cross-linking of polymer chains. The results also indicated that the hydrogels formed can be classified as weak according to the  $G'$  values and the profile of the curves, especially in the case of the Polymer B hydrogel. Furthermore, Polymer B was used in the adsorption of the dye Acid Orange 7 (AO7) from aqueous solutions. Due to the solubility of Polymer B in water, it was cross-linked with chitosan and glutaraldehyde (Quit-PolB). AO7 adsorption tests were carried out using three other compounds for comparison: pure chitosan (Quit), chitosan cross-linked with tripolyphosphate (Quit-TPP) and chitosan cross-linked with a poly(ionic liquid) forming a semi-interpenetrating polymer network (sIPN). These adsorbents were characterized using the techniques mentioned above, in addition to analysis using BET isotherms, mercury intrusion porosimetry and SEM. Several parameters were varied in the adsorption experiments, measuring the efficiency and adsorption capacity ( $q$ ) values. The adsorption capacity of adsorbents containing groups derived from ionic liquids (Quit-PolB and sIPN) proved to be resistant to pH changes. The Quit-PolB adsorbent demonstrated less impact with variation in the ionic strength of the medium. The same adsorbent presented a  $q_{\max}$  of 292 mg g<sup>-1</sup>, being the highest value among the adsorbents used and a high value compared to the literature. Kinetic analyzes demonstrated that most adsorbents follow a pseudo-first order profile. It is assumed that the main adsorption mechanism involves the electrostatic interaction between the positively charged polymer and the anionic dye, with the Quit-PolB adsorbent showing additional interactions. Studies on dye desorption from adsorbents and reuse of adsorbents in new dye capture and release cycles were carried out.

**Keywords:** chitosan, ionic liquids, adsorption, gelation.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química da quitina e da quitosana. ....	18
Figura 2 - Tipos comuns de modificações estruturais da quitosana. ....	20
Figura 3 – Esquema da formação de aminas quaternárias derivadas da quitosana por reação direta com um alquilante (a) (WEI et al., 2019) ou pela adição com um substituinte já carregado (b) (YANG et al., 2015). ....	21
Figura 4 – Esquema da síntese do composto da entrada 6 da Tabela 1 (LI et al., 2016a). ....	26
Figura 5 - Esquema da síntese dos compostos mostrados nas entradas 15 (a) (DZIENISZEWSKA et al., 2022) e 12 (b) (RAHIMI et al., 2019) da Tabela 1. ....	27
Figura 6 - Esquema da síntese dos compostos mostrados nas entradas 2 (a) (WEI et al., 2013), 5 (b) (LI et al., 2016b) e 9 (c) (WEI et al., 2019) da Tabela 1. ....	28
Figura 7 - Esquema da síntese dos compostos mostrados nas entradas 11 (a) (LYU et al., 2019), 4 (b) (SIRVIÖ; VISANKO; LIIMATAINEN, 2016) e 9 (c) (DROZD et al., 2023) da Tabela 1. ....	30
Figura 8 - Ilustração da estrutura tridimensional de um gel. ....	36
Figura 9 - Representação dos tipos de reticulação física para a quitosana: interação com aditivo aniônico (a), interação com polímero polianiônico (b), interações com polímeros neutros (c) e efeito da temperatura (d). ....	39
Figura 10 - Uso de TPP como agente reticulante para a formação de hidrogéis de quitosana. ....	39
Figura 11 – Representação ilustrativa da reticulação química da quitosana utilizando formaldeído (região i), glioxal (região ii) ou glutaraldeído (região iii). ....	41
Figura 12 - Reticulação química da quitosana utilizando genipina. ....	41
Figura 13 - Esquema da síntese do Polímero A. ....	59
Figura 14 - Espectros de RMN de $^1\text{H}^a$ da quitosana (a) e dos produtos de reação com 3 h (b), 6 h (c) e 9 h (d) de duração para a primeira etapa da formação do Polímero A. ....	60
Figura 15 - Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ no estado sólido com polarização cruzada (CPMAS) do Polímero A (em azul) e da quitosana (em laranja) (150,32 MHz, MAS 15 kHz). ....	61
Figura 16 - Espectro de RMN de $^1\text{H}$ da fração solúvel do Polímero A ( $\text{D}_2\text{O}$ , 13 mg $\text{mL}^{-1}$ , 25 °C). ....	63
Figura 17 - Espectro de FTIR do Polímero A. ....	64
Figura 18 - Curvas de TGA da quitosana e do Polímero A. ....	65
Figura 19 - Esquema de síntese do Polímero B. ....	66
Figura 20 - Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do Polímero B ( $\text{D}_2\text{O}$ , 8 mg $\text{mL}^{-1}$ , 25 °C). ....	67
Figura 21 - Espectro de FTIR do Polímero B (a) com expansão da região 2000 $\text{cm}^{-1}$ a 1000 $\text{cm}^{-1}$ (b). ....	68
Figura 22 - Curvas de TGA da quitosana e do Polímero B. ....	69
Figura 23 - Fotografias das misturas do Polímero B em água: 10 mg $\text{mL}^{-1}$ (a), 20 mg $\text{mL}^{-1}$ (b), 40 mg $\text{mL}^{-1}$ (c) e 60 mg $\text{mL}^{-1}$ (d). ....	70
Figura 24 - Gráficos de $G'$ e $G''$ m função da frequência para os hidrogéis (a) do Polímero A (170 g $\text{L}^{-1}$ ) e (b) do Polímero B (60 g $\text{L}^{-1}$ ). ....	72

Figura 25 - Possíveis interações intra e intermoleculares presentes nos hidrogéis dos Polímeros A e B. ....	74
Figura 26 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento dos hidrogéis dos Polímeros A e B. ....	76
Figura 27 – Imagens de MEV da estrutura interna dos hidrogéis formados com quitosana pura (a), Polímero A (b) e Polímero B (c) (escala 1 mm). ....	77
Figura 28 – Espectro de FTIR do Quit-TPP em comparação com a quitosana. ....	79
Figura 29 – Curvas de TGA do derivado Quit-TPP em comparação com a quitosana. ....	79
Figura 30 – Ilustração da estrutura do sIPN. ....	80
Figura 31 - Espectro de TFIR do sIPN em comparação com a quitosana. ....	81
Figura 32 - Curvas de TGA do derivado sIPN em comparação com a quitosana. ....	81
Figura 33 - Espectro de RMN de <sup>13</sup> C no estado sólido (CPMAS) do sIPN e da quitosana. ....	82
Figura 34 – Ilustração da estrutura do Quit-PolB. ....	83
Figura 35 - Espectro de TFIR do Quit-PolB em comparação com a quitosana. ....	84
Figura 36 - Curvas de TGA do derivado Quit-PolB em comparação com a quitosana. ....	84
Figura 37 - Espectro de RMN de <sup>13</sup> C no estado sólido (CPMAS) do Quit-PolB e da quitosana. ....	85
Figura 38 – Imagens de MEV dos adsorventes quitosana pura (a), Quit-TPP (b), seção transversal do sIPN (c), seção transversal do Quit-PolB (d) e superfície do sIPN (e) (mesma escala – 100 μm). ....	89
Figura 39 - Eficiência e capacidade de adsorção do AO7 em função do pH. ....	91
Figura 40 - Equilíbrio azo-hidrazona do corante AO7 em solução. ....	92
Figura 41 - Eficiência e capacidade de adsorção do AO7 em função da quantidade de adsorvente. ....	93
Figura 42 - Eficiência e capacidade de adsorção do AO7 em função da [NaCl]. ....	94
Figura 43 - Eficiência de adsorção em função da temperatura. ....	94
Figura 44 - Capacidade de adsorção do AO7 em função do tempo. ....	95
Figura 45 - Variação da taxa de adsorção ao longo do tempo para os adsorventes utilizados. ....	98
Figura 46 - Capacidade de adsorção do AO7 em função da concentração inicial de corante ([AO7] <sub>i</sub> ). ....	100
Figura 47 - Ilustração da estrutura proposta para a superfície dos adsorventes Quit-TPP e Quit-PolB. ....	102
Figura 48 - Dessorção do AO7 em função do tempo. ....	104
Figura 49 - Eficiência e capacidade de adsorção dos adsorventes reutilizados em função do tempo. ....	105

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Derivados de quitosana contendo o grupo imidazólio reportados na literatura e os estudos de aplicabilidade realizados. ....	22
Tabela 2. Parâmetros do ajuste das curvas de variação de $\eta$ com $\gamma$ a um modelo do tipo lei de potência para os hidrogéis dos Polímeros A e B. ....	77
Tabela 3. Resultados da análise de área superficial por meio do método de BET. ....	86
Tabela 4. Resultados da análise de porosimetria por intrusão de mercúrio. ....	88
Tabela 5. Parâmetros da cinética de adsorção obtidos a partir de modelos teóricos.....	96
Tabela 6 – Resultados da análise das isotermas de adsorção utilizando os modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson. ....	100
Tabela 7 – Comparação de diversos parâmetros dos adsorventes utilizados neste trabalho. ....	101
Tabela 8. Capacidade de adsorção do corante AO7 por diferentes adsorventes.	107

## LISTA DE ABREVIATURAS

[AO7] <sub>i</sub>	concentração inicial de AO7
ACN	acetonitrila
AO7	<i>acid orange 7</i>
ATR	<i>attenuated total reflectance</i>
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
CIM	concentração inibitória mínima
CPMAS	<i>cross-polarization magic angle spinning</i>
DMF	dimetilformamida
EDS	<i>energy-dispersive spectroscopy</i>
exp	experimental
FTIR	espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
GA	grau de acetilação
GD	grau de desacetilação
GS	grau de substituição
IPNs	<i>interpenetrating polymer networks</i>
LI <sub>s</sub>	líquidos iônicos
MBA	<i>N,N'</i> -metilenobis(acrilamida)
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MIM	metilimidazol
NMP	N-metilpirrolidona
PLI	poli(líquido iônico)
PPO	pseudo-primeira ordem
PSO	pseudo-segunda ordem
Quit-PoIB	quitosana reticulada com Polímero B e glutaraldeído
Quit-TPP	quitosana reticulada com tripolifosfato
RMN	ressonância magnética nuclear
sIPN	<i>semi-interpenetrating polymer network</i>
t.a.	temperatura ambiente
TGA	análise termogravimétrica
TPP	tripolifosfato
US	ultrassom
UV-vis	ultravioleta-visível

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	13
2. OBJETIVOS .....	17
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	18
3.1 A QUITOSANA .....	18
3.1.1 A reatividade da quitosana .....	19
3.1.2 Funcionalização da quitosana com o grupo imidazólio .....	20
3.1.2.1 Reações de funcionalização .....	26
3.1.2.2 Caracterização dos derivados .....	30
3.1.2.3 Estudos de aplicabilidade dos produtos funcionalizados .....	32
3.1.3 Hidrogéis de quitosana .....	36
3.1.3.1 Hidrogel .....	36
3.1.3.2 Hidrogéis de quitosana e seus derivados .....	38
3.1.3.2.1 Reticulação física .....	38
3.1.3.2.2 Reticulação química .....	40
3.2 ADSORÇÃO DE CORANTES USANDO DERIVADOS DA QUITOSANA .....	41
3.2.1 Adsorção .....	41
3.2.2 Adsorção de corantes usando derivados da quitosana .....	46
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	49
4.1 REAGENTES E SOLVENTES .....	49
4.2 FUNCIONALIZAÇÃO DA QUITOSANA .....	49
4.1.1 Síntese do Polímero A .....	49
4.1.2 Síntese do polímero B .....	50
4.3 SÍNTESE DOS ADSORVENTES .....	51
4.3.1 Síntese do adsorvente Quit-TPP .....	51
4.3.2 Síntese do adsorvente sIPN .....	51
4.3.3 Síntese do adsorvente Quit-PoIB .....	52
4.4 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL .....	52
4.4.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	52
4.4.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) .....	53
4.5 ESTABILIDADE TÉRMICA .....	53
4.5.1 Análise termogravimétrica (TGA) .....	53
4.6 ANÁLISES REOLÓGICAS .....	54
4.6.1 Reometria oscilatória e rotacional .....	54
4.7 MORFOLOGIA .....	54

4.7.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	54
4.8 ÁREA SUPERFICIAL E POROSIDADE .....	55
4.8.1 Isotermas de adsorção de BET .....	55
4.8.2 Porosimetria por intrusão de mercúrio.....	55
4.9 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO.....	55
4.10 EXPERIMENTOS DE DESSORÇÃO E REUTILIZAÇÃO.....	57
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO POLÍMERO A .....	59
5.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO POLÍMERO B .....	66
5.3 HIDROGÉIS DOS DERIVADOS DA QUITOSANA.....	69
5.3.1 Formação dos hidrogéis dos Polímeros A e B .....	69
5.4 DERIVADOS DA QUITOSANA NA ADSORÇÃO DE ACID ORANGE 7 .....	78
5.4.1 Obtenção e caracterização estrutural e térmica dos adsorventes .....	78
5.4.2 Área superficial e porosidade .....	85
5.4.3 Morfologia.....	89
5.4.4 Adsorção do Acid Orange 7 .....	90
5.4.4.1 Variação do pH.....	90
5.4.4.2 Variação da quantidade de adsorvente .....	92
5.4.4.3 Variação da força iônica.....	93
5.4.4.4 Variação da temperatura.....	94
5.4.4.5 Cinética de adsorção .....	95
5.4.4.6 Isotermas de adsorção.....	98
5.4.5 Considerações sobre o processo de adsorção.....	101
5.4.6 Dessorção do Acid Orange 7 .....	103
5.4.7 Reutilização dos adsorventes.....	105
5.4.8 Comparação com outros adsorventes .....	106
CONCLUSÃO .....	109
SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DO TRABALHO .....	111
REFERÊNCIAS .....	112
ANEXO A.....	126
APÊNDICE A .....	142

## 1. INTRODUÇÃO

A preocupação com os efeitos nocivos de materiais não biodegradáveis sobre o meio ambiente e a perspectiva de uma escassez de recursos fósseis têm, nas últimas décadas, levado a um aumento de interesse no uso de materiais baseados em polímeros ambientalmente amigáveis, não tóxicos e biodegradáveis. Biopolímeros naturais têm chamado atenção nesse contexto devido à alta disponibilidade, baixo custo, biocompatibilidade, propriedades únicas e um grande número de possíveis aplicações (SUN et al., 2022). Esses compostos são obtidos a partir de plantas, animais e microrganismos e têm sido utilizados em várias indústrias, como a de alimentos e na indústria farmacêutica (CHRISTINA et al., 2024).

Dentre os biopolímeros naturais que têm suscitado interesse no desenvolvimento de materiais ambientalmente amigáveis, a quitosana se mostra como um dos mais promissores e estudados. A quitosana é um aminopolissacarídeo natural biodegradável, biocompatível e não tóxico derivado da quitina, a qual é o segundo biopolímero mais abundante no planeta, atrás apenas da celulose, e presente principalmente na carapaça de diversos crustáceos, além de ser produzida por algumas espécies de fungos, insetos e krill (EGOROV et al., 2023). A produção global de resíduos de carapaças de crustáceos como caranguejos, camarões e lagostas representa milhões de toneladas de resíduo sendo descartados na natureza (TOPIĆ POPOVIĆ et al., 2023; ZHAN; LU; WANG, 2022). Recentemente, a introdução do conceito de '*shell biorefinery*' despertou grande interesse devido à possibilidade de obtenção de diversos produtos a partir desse resíduo, uma vez que ele é composto de 20 – 40 % de proteínas, 20 – 50 % de  $\text{CaCO}_3$  e 15 – 40 % de quitina, podendo ser empregado na produção de ração animal, na construção civil, na agricultura, entre outras áreas (YAN; CHEN, 2015).

A quitosana tem sido empregada na forma de filmes, géis ou nanopartículas, seja pura ou em misturas com outros compostos, em diversas áreas, mas principalmente no desenvolvimento de materiais para uso médico no tratamento de lesões e doenças (THAMBILYAGODAGE et al., 2023). Outras áreas em que o uso de quitosana tem sido investigado incluem cosméticos (ARANAZ et al., 2018), alimentos (CHEN et al., 2023) e na agricultura (RISEH et al., 2022). A grande variedade de estudos e potenciais aplicações da quitosana está relacionada à presença dos grupos funcionais hidroxila (-OH) e amino (-NH<sub>2</sub>) na estrutura desse biopolímero, permitindo a ocorrência

de interações com diversos compostos, bem como a possibilidade de modificação estrutural do polímero por meio de reações de funcionalização envolvendo, principalmente, o grupo  $-NH_2$  presente na estrutura (ARGÜELLES-MONAL et al., 2018).

A funcionalização da quitosana tem como principais objetivos melhorar alguma propriedade do polímero, principalmente as propriedades mecânicas e a solubilidade, além da introdução de algum efeito relacionado ao substituinte (ARGÜELLES-MONAL et al., 2018). Quanto à solubilidade, a quitosana é conhecidamente um dos poucos polissacarídeos naturais que podem ser obtidos carregados positivamente em soluções aquosas, desde que em pH ácido, pois nesse meio há a formação de grupos  $-NH_3^+$  na estrutura do polímero, possibilitando a solubilização em água. Em muitos casos, porém, é de interesse que se obtenha soluções de quitosana independentes do pH do meio ou do solvente escolhido (a quitosana é por si só insolúvel em solventes orgânicos convencionais) (ZARGAR; ASGHARI; DASHTI, 2015).

Nesse contexto, uma das estratégias mais empregadas é a obtenção de derivados da quitosana com cargas permanentes em suas estruturas, principalmente por meio da quaternização do grupo  $-NH_2$ , formando grupos amônio quaternário ( $-NR_4^+$ ). A primeira reação empregada na obtenção desse tipo de derivado envolveu a reação da quitosana com iodometano e a obtenção de iodeto de *N,N,N*-trimetilquitosana, porém esse método é reconhecidamente ineficiente, uma vez que leva a formação de diversos subprodutos, além de envolver procedimentos demorados e reagentes tóxicos como o próprio iodometano. Dessa forma, uma série de outras estratégias foram desenvolvidas e a obtenção dos derivados da quitosana contendo grupos  $-NR_4^+$ , bem como o estudo de suas propriedades, notadamente de suas propriedades antioxidantes, antifúngicas e antimicrobianas é, atualmente, uma área bem estabelecida no estudo dos biopolímeros (ANDREICA; CHENG; MARIN, 2020).

Menos desenvolvida é a obtenção de derivados da quitosana permanentemente carregados contendo grupos funcionais diferentes de amônio quaternário. É sabido que a funcionalização da quitosana tem entre as suas vantagens a introdução de novas propriedades ao polímero, permanecendo inalteradas as propriedades biológicas e ambientais da quitosana não funcionalizada (EGOROV et al., 2023). Dentre os grupos funcionais diferentes de amônio quaternário que se pode adicionar à estrutura da quitosana, o grupo imidazólio apresenta características interessantes, estando presente em uma série de compostos conhecidos como líquidos iônicos (LIs),

os quais representam uma classe de compostos que têm sido muito estudada devido às suas propriedades particulares que podem ser ajustadas por meio da seleção adequada de seus íons formadores (WELTON, 2018). Lis imidazólicos têm sido obtidos e suas propriedades como lubrificantes (GINDRI et al., 2016), surfactantes (PILLAI; MANDAL, 2022) e solventes (MARTINS et al., 2014) determinadas, além de serem estudados em diversas outras áreas (KAUR; KUMAR; SINGLA, 2022).

A funcionalização da quitosana com o grupo imidazólio poder ser feita utilizando diversas estratégias de síntese, dentre as quais se destacam as reações de substituição envolvendo um substrato contendo o grupo imidazólio, o qual reage com o grupo  $-NH_2$  da estrutura do polímero (LI et al., 2016b; SUO et al., 2019). Os derivados da quitosana, funcionalizados com o grupo imidazólio, obtidos por essa ou outras vias sintéticas têm sido avaliados, principalmente, em termos de suas capacidades antioxidantes (LI et al., 2016b; MA et al., 2023a), antifúngicas (MA et al., 2023a; WEI et al., 2019), antibacterianas (DROZD et al., 2023; MA et al., 2023a), além de estudos empregando esses derivados como catalisadores (YAHYA, 2022; ZHANG et al., 2015) e em estudos de adsorção de contaminantes em solução (DZIENISZEWSKA et al., 2022; LYU et al., 2019; WEI et al., 2013).

A utilização de quitosana no estado de gel é uma das principais formas de aplicação desse biopolímero, porém, a obtenção de géis de quitosana funcionalizada contendo grupos imidazólio ainda não foi apresentada. A obtenção de géis da quitosana pode ser feita de duas maneiras, empregando um processo de reticulação física, envolvendo interações intermoleculares entre as cadeias do polímero ou entre as cadeias poliméricas e um agente reticulante, ou um processo de reticulação química, em que as cadeias poliméricas são ligadas entre si covalentemente (DE ASSIS GONSALVES et al., 2011). Os derivados da quitosana funcionalizada com grupos imidazólio, supõe-se, poderiam formar géis por interações físicas entre as cadeias poliméricas carregadas por meio de interações eletrostáticas entre as porções iônicas do polímero funcionalizado.

Uma importante aplicação dos derivados da quitosana carregados permanentemente é em estudos de adsorção de contaminantes em soluções aquosas, tais como íons metálicos e corantes, pois a carga permanente na estrutura do polímero permite que o adsorvente mantenha sua ação mesmo com consideráveis variações das propriedades do meio como, por exemplo, o pH, o que poderia levar a uma perda ou diminuição da capacidade de adsorção do material composto por

quitosana, uma vez que a carga nesse polímero é dependente do pH (LOU et al., 2018; LYU et al., 2019).

A contaminação dos corpos aquáticos com corantes usados industrialmente, principalmente pela indústria têxtil, é um grave problema em várias regiões do mundo, pois afeta todo o ecossistema do local, além de ser perigoso para a saúde das comunidades que vivem nessas regiões (JORGE et al., 2023). O tratamento dos efluentes aquosos produzidos pela indústria têxtil tem, cada vez mais, se tornado uma exigência legal em muitos países e, conseqüentemente, o desenvolvimento de novos e melhores adsorventes é uma área de pesquisa sempre ativa, pois o processo de adsorção pode ser considerado como o mais eficiente método de tratamento desses efluentes para a remoção dos corantes presentes no meio (KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018).

No processo de tingimento na indústria têxtil são utilizados um conjunto de corantes para se obter uma coloração específica, sendo que esses corantes podem ser divididos em diferentes grupos de acordo com suas estruturas químicas e mecanismo de tingimento (corantes ácidos, básicos, diretos, dispersos e reativos). Os corantes do grupo dos corantes ácidos, do qual o *Acid Orange 7* (AO7) é um exemplo, compreende ácidos orgânicos usados no tingimento de lã, algodão, poliamida e *nylon*, sendo que aproximadamente 40 % de todos os corantes consumidos pela indústria têxtil são dessa classe (JORGE et al., 2023).

Nesse sentido, a aplicação dos derivados da quitosana contendo grupos imidazólios nos processos de adsorção de corantes a partir dos efluentes da indústria têxtil é uma estratégia interessante, pois une as características do grupo carregado como a possibilidade de realização de diversas interações intermoleculares, as quais são importantes nos processos de adsorção, com as características ambientalmente amigáveis da quitosana como biocompatibilidade, biodegradabilidade e não toxicidade. Há, porém, poucos estudos publicados em que se investigou o uso de derivados de quitosana contendo grupos imidazólio na adsorção de corantes (LYU et al., 2019; SIRVIÖ; VISANKO; LIIMATAINEN, 2016). Portanto, novos trabalhos nesse contexto são importantes a fim de melhor entender a influência desse tipo de substituinte nos processos de adsorção, além de expandir as possibilidades de aplicação dos derivados da quitosana, os quais, conforme discutido, apresentam uma série de vantagens.

## 2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo geral:

*Obter derivados da quitosana contendo líquidos iônicos imidazólicos na estrutura e investigar a formação de géis a partir desses compostos, bem como aplicar esses polímeros em processos de adsorção de corantes a partir de soluções aquosas.*

Os objetivos específicos são:

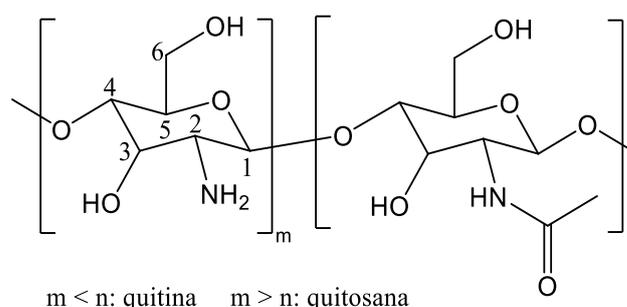
- 1. Sintetizar e caracterizar, estrutural e termicamente, dois derivados da quitosana contendo líquidos iônicos imidazólicos na estrutura (Polímeros A e B);*
- 2. Obter hidrogéis formados pelos Polímeros A e B;*
- 3. Medir a viscosidade dos hidrogéis em função da taxa de cisalhamento;*
- 4. Medir os módulos de armazenamento ( $G'$ ) e perda ( $G''$ ) dos hidrogéis em função da frequência;*
- 5. Utilizar os Polímeros A e B na adsorção do adsorvente aniônico Acid Orange 7 (AO7) a partir de soluções aquosas;*
- 6. Sintetizar outros derivados da quitosana para estudos de comparação da capacidade de adsorção em relação aos Polímeros A e B;*
- 7. Comparar a capacidade de adsorção dos Polímeros A e B com a quitosana não funcionalizada;*
- 8. Determinar o efeito da variação de diversos fatores envolvidos no processo (pH, quantidade de adsorvente, força iônica) sobre a capacidade de adsorção.*
- 9. Analisar a cinética de adsorção do AO7 para todos os adsorventes utilizados;*
- 10. Analisar as isotermas de adsorção do AO7 para todos os adsorventes utilizados;*
- 11. Comparar os resultados desses adsorventes com aqueles reportados na literatura.*

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 A QUITOSANA

A quitosana é um polímero natural proveniente da desacetilação da quitina, um biopolímero presente principalmente na carapaça de crustáceos marinhos. A quitina é o biopolímero natural mais abundante na natureza depois da celulose. A estrutura química tanto da quitina como da quitosana são mostradas na Figura 1. Os dois são polissacarídeos lineares formados principalmente por unidades de 2-acetamido-2-deoxi- $\beta$ -D-glucopiranosose e 2-amino-2-deoxi- $\beta$ -D-glucopiranosose, respectivamente, ligadas por ligações glicosídicas  $\beta(1\rightarrow4)$  (BASTIAENS et al., 2020).

Figura 1 - Estrutura química da quitina e da quitosana.



A desacetilação da quitina acarreta na perda do grupamento  $-(C=O)CH_3$  na posição 2 do anel e conseqüente formação de um grupamento  $-NH_2$  na mesma posição. A definição mais comum é de que caso a proporção de monômeros contendo o grupo  $-NH_2$  ultrapasse 50 %, pode-se dizer que o polímero deixa de ser quitina e se torna quitosana. Portanto, a quitosana pode apresentar valores de desacetilação entre 50 % e 100 % e, a esse valor, dá-se o nome de grau de desacetilação (GD). Com a transformação da quitina em quitosana ocorre a mudança de algumas propriedades desses polímeros. A principal mudança talvez seja em relação à solubilidade em água, pois a quitina é um polímero insolúvel, enquanto que a quitosana é solúvel em soluções aquosas ácidas devido à protonação da amina e formação de grupos  $-NH_3^+$  (BASTIAENS et al., 2020).

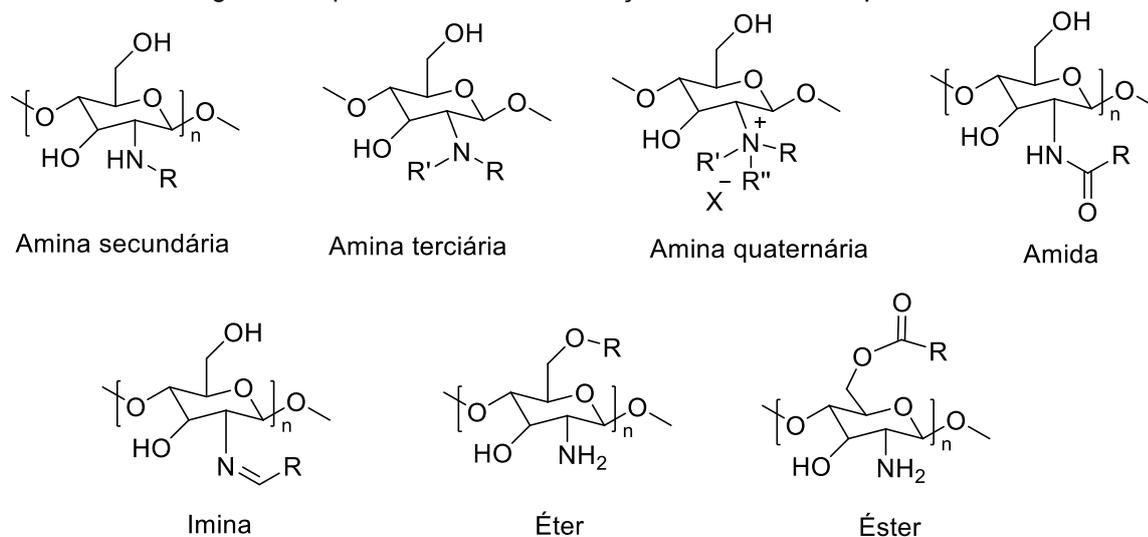
Outras propriedades interessantes da quitosana incluem biocompatibilidade, não toxicidade, atividade antimicrobiana e alta capacidade de mucoadesão, gerando um grande interesse no uso desse biopolímero em aplicações médicas e biotecnológicas (HAMED I et al., 2022; HARUGADE; SHERJE; PETHE, 2023). Esse

interesse se reflete nas dezenas de trabalhos de revisão da literatura publicados apenas nesta década sobre esta aplicação da quitosana. Há trabalhos tratando de aspectos gerais desses materiais, principalmente na forma de hidrogéis (KHAN; ALAMRY, 2021; MU et al., 2019; OU; TIAN, 2021; PELLÁ et al., 2018; XU et al., 2018) ou sobre aplicações mais específicas como liberação de medicamentos em geral (AGARWAL et al., 2023; HAMEDI et al., 2018; PEERS; MONTEBAULT; LADAVIÈRE, 2020, 2022; TIAN et al., 2020; TIAN; LIU, 2023) ou para o tratamento de doenças particulares como glaucoma (KUMARA; BHAT; PRASAD, 2021) e osteomielite (TAO et al., 2021), por exemplo. O uso da quitosana e derivados em tratamento antivirais também tem chamado atenção em tempos recentes (SHARMA et al., 2021; TAN et al., 2022). Outro importante campo de estudo é a aplicação desses compostos em engenharia de tecidos (AGARWAL et al., 2023; LAVANYA et al., 2020; PITA-LÓPEZ et al., 2021). Para além das aplicações biomédicas, a quitosana também apresenta potencial de uso na indústria de alimentos (AIDER, 2010; CHEN et al., 2023; MESGARI; AALAMI; SAHEBKAR, 2021), cosméticos (ARANAZ et al., 2018; CASADIDIO et al., 2019), petróleo (NEGI; VERMA; SINGH, 2021) e também na agricultura (BANDARA et al., 2020; QU; LUO, 2020; RISEH et al., 2022). Os trabalhos aqui referenciados não cobrem toda a gama de trabalhos de revisão que podem ser encontrados na literatura, apenas ressaltam a relevância atual do tema.

### **3.1.1 A reatividade da quitosana**

Outra importante propriedade da quitosana é a sua considerável reatividade, devido à presença do grupo  $-NH_2$  e, em menor grau, aos grupos  $-OH$  presentes em sua estrutura (DE ASSIS GONSALVES et al., 2011). Usando-se o grupo  $-NH_2$  nucleófilo é possível fazer uma série de modificações estruturais na quitosana, incluindo a formação de aminas secundárias ou terciárias, amidas e iminas (bases de Schiff) (RAHIMI et al., 2019; SUN et al., 2012; WEI et al., 2013). Além disso, pode-se obter derivados carregados pela formação de aminas quaternárias ( $-NR_4^+$ ) (ANDREICA; CHENG; MARIN, 2020). Os grupos  $-OH$  da quitosana também podem ser alvo de modificações estruturais, principalmente na posição 6, formando éteres e ésteres (LI et al., 2016b; WEI et al., 2019). Esses diversos tipos de modificações estruturais são ilustrados na Figura 2.

Figura 2 - Tipos comuns de modificações estruturais da quitosana.

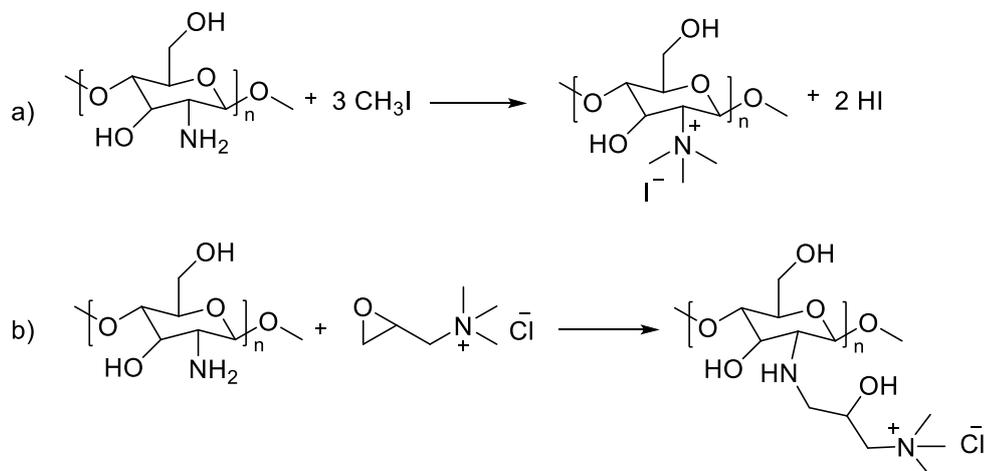


Os substituintes adicionados à estrutura da quitosana são dos mais diversos tipos (variando-se o grupo R nas estruturas da Figura 2), limitando-se apenas pela presença de um grupo eletrofílico capaz de reagir com os grupos nucleofílicos do polímero (DE ASSIS GONSALVES et al., 2011). Além disso, pode-se também introduzir mais de uma modificação no polímero como, por exemplo, a formação de uma amida reagindo o grupo  $-NH_2$  e de um éter reagindo o grupo  $-OH$  (LI et al., 2016b). São muitas as possibilidades de modificações estruturais da quitosana dependendo dos substituintes escolhidos bem como da posição e do número de substituintes, de forma a se obter derivados com as mais diversas propriedades.

### 3.1.2 Funcionalização da quitosana com o grupo imidazólio

Conforme discutido anteriormente, uma das características marcantes da quitosana é a presença do grupo  $NH_2$  sem sua estrutura, conferindo-lhe grande reatividade. Dentre os diversos tipos de funcionalizações que se pode fazer na estrutura da quitosana, a formação de grupos carregados se mostra bastante interessante considerando as propriedades desse tipo de derivados, principalmente a solubilidade em água independente do pH do meio e considerável aumento da atividade antifúngica, antioxidante e antimicrobiana comparado à quitosana pura (ANDREICA; CHENG; MARIN, 2020; QIN; LI; GUO, 2020). Nesse sentido, o principal tipo de funcionalização é a formação de aminas quaternárias, seja pela reação direta do grupo  $-NH_2$  com um alquilante ou pela reação com uma molécula já contendo o grupo carregado (ANDREICA; CHENG; MARIN, 2020), como ilustrado no esquema da Figura 3.

Figura 3 – Esquema da formação de aminas quaternárias derivadas da quitosana por reação direta com um alquilante (a) (WEI et al., 2019) ou pela adição com um substituinte já carregado (b) (YANG et al., 2015).



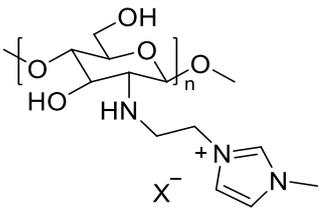
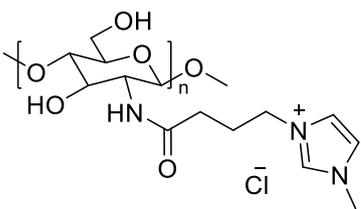
Menos comuns são as modificações estruturais para formação de derivados carregados da quitosana contendo grupos diferentes de aminas quaternárias (FREITAS et al., 2020). Tais derivados incluem, por exemplo, a adição de substituintes contendo grupos heterocíclicos carregados como imidazólio e piridíneo. A forma mais comum de se adicionar esses grupos heterocíclicos carregados é utilizar reações do tipo mostrado na Figura 3b, em que um substituinte contendo o grupo carregado é adicionado à estrutura do polímero (FREITAS et al., 2020). Comparados aos derivados contendo aminas quaternárias, os derivados com heterociclos carregados possuem a capacidade de interagir com outras moléculas por interações do tipo  $\pi$ - $\pi$  (GUO; XU; LI, 2022). Além disso, heterociclos como o grupo imidazol estão presentes em um considerável número de moléculas biologicamente ativas, sendo que, muitas vezes, os derivados carregados (imidazólios) mantem as propriedades do grupo imidazol neutro (MA et al., 2023a).

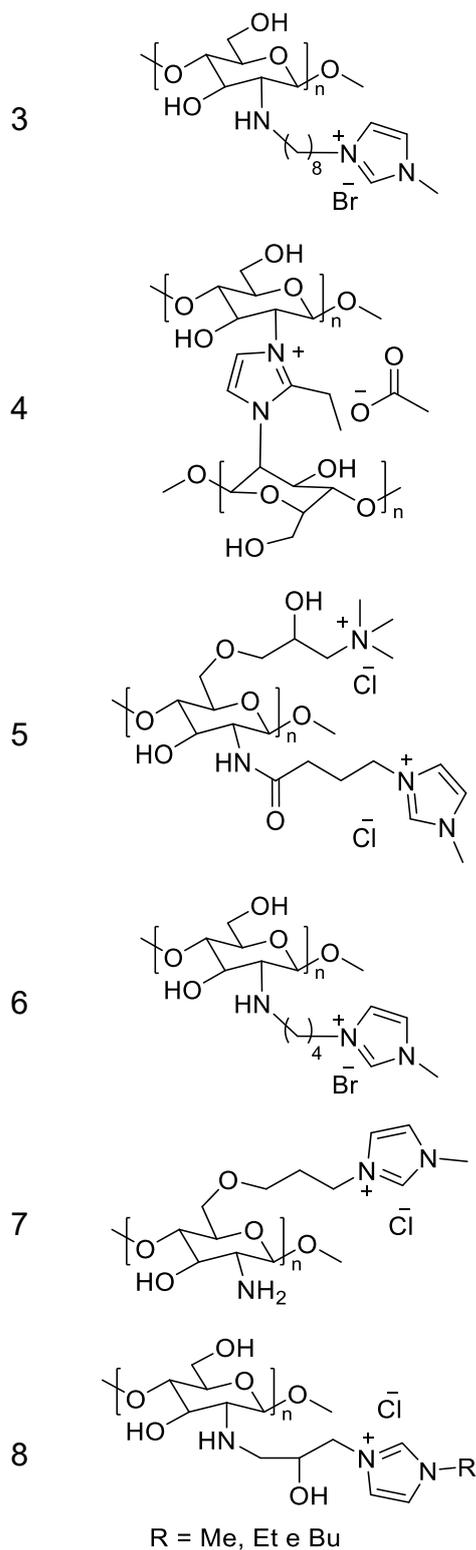
O grupo imidazólio é de especial interesse na funcionalização de biopolímeros e outros materiais, pois os produtos obtidos podem apresentar as mesmas propriedades dos componentes de origem, ou seja, do biopolímero puro e do composto imidazólico (DROZD et al., 2023). Boa parte dos compostos imidazólicos usados nesse tipo de funcionalização podem ser classificados como líquidos iônicos (LIs), sendo essa uma classe de compostos que tem recebido imensa atenção nas últimas décadas devido às suas interessantes propriedades físico-químicas (SAHEED; AZEEZ; SUAHI, 2022). LIs são sais orgânicos formados por um cátion orgânico e um ânion orgânico ou inorgânico que, geralmente, apresentam ponto de fusão em temperaturas relativamente baixas (menor que  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ) (WELTON, 2018).

Além disso, essa classe de compostos apresenta propriedades como alta estabilidade térmica, química e eletroquímica, baixa pressão de vapor e não inflamabilidade comparados aos solventes orgânicos convencionais (WELTON, 1999). Devido à essas propriedades, os LIs têm sido extensivamente utilizados como solventes em reações químicas bem como em processos de extração e separação (KAUR; KUMAR; SINGLA, 2022; WASSERSCHIED; WELTON, 2002). Devido à grande possibilidade de variação da estrutura química do cátion e do ânion e as diferentes propriedades que derivam dessas combinações, os LIs têm sido também aplicados como surfactantes (BUETTNER et al., 2022), lubrificantes (SONG, 2021), catalisadores (SINGHAL et al., 2019), eletrólitos em baterias (LIU et al., 2021), entre outras possíveis aplicações.

Em relação à funcionalização da quitosana com o grupo imidazólio, os derivados obtidos podem apresentar tantos as propriedades do biopolímero (biocompatibilidade, ação antioxidante, etc) como as do composto imidazólico sozinho, o qual pode ser considerado um LI. Na Tabela 1 são apresentados uma série de exemplos desse tipo de funcionalização da quitosana, juntamente com os estudos da aplicabilidade desses compostos. As próximas seções serão dedicadas a analisar esses exemplos em maior detalhe.

Tabela 1 – Derivados de quitosana contendo o grupo imidazólio reportados na literatura e os estudos de aplicabilidade realizados.

Estrutura	Estudo(s) de aplicabilidade realizado(s)	Referência
<p>1</p>  <p>X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup></p>	<p>- Catálise de uma reação de cicloadição de CO<sub>2</sub>.</p>	<p>(SUN et al., 2012)</p>
<p>2</p> 	<p>- Adsorção de Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> e PF<sub>6</sub><sup>-</sup>;</p>	<p>(WEI et al., 2013)</p>




---

- Catálise de uma reação de *N*-alquilação. (ZHANG et al., 2015)

---

- Adsorção do corante *Direct Yellow 27*. (SIRVIÖ; VISANKO; LIIMATAINEN, 2016)

---

- Análise antioxidante; (LI et al., 2016b)  
- Inibição da proteína catepsina D.

---

- Formação de compósito com óxido de grafeno; (LI et al., 2016a)  
- Possíveis aplicações não foram estudadas.

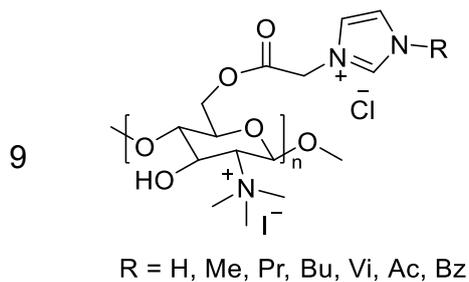
---

- Recobrimento de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; (AZIZI et al., 2016)  
- Catálise em uma reação de oxidação de álcoois.

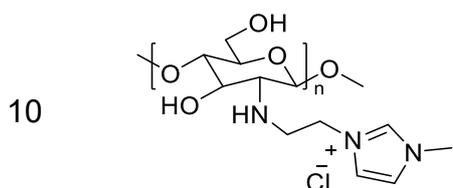
---

- Adsorção de Re(VII). (LOU et al., 2018)

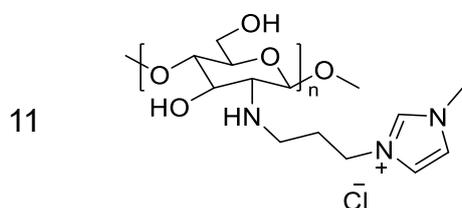
---



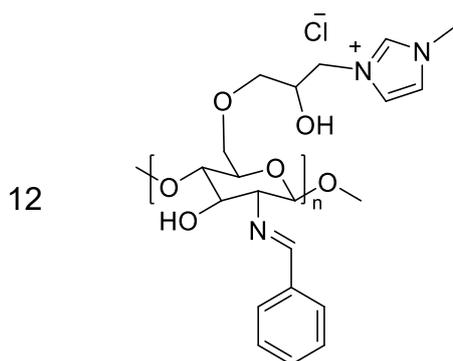
- 
- Análise antioxidante; (WEI et al., 2019)
  - Análise antifúngica.



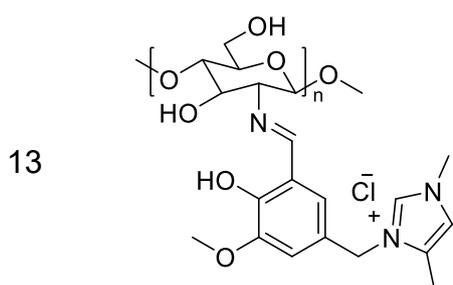
- 
- Recobrimento de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; (SUO et al., 2019)
  - Imobilização da proteína lipase pancreática (suína).



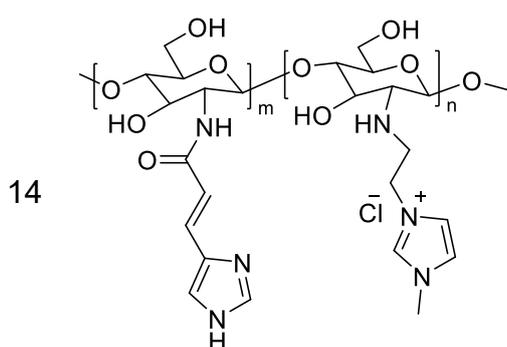
- 
- Adsorção do corante *Sunset Yellow FCF*. (LYU et al., 2019)



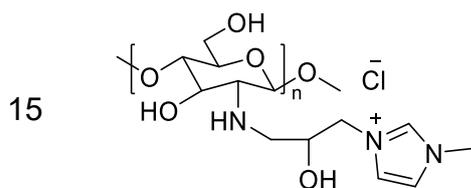
- 
- Formação de compósito com nanopartículas de prata; (RAHIMI et al., 2019)
  - Compatibilidade celular, ação antimicrobiana e como potencial curativo em lesões.



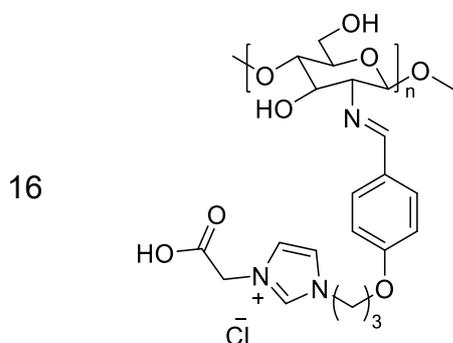
- 
- Suportes para os íons Pd(II) Ru(II); (ALKABLI et al., 2021)
  - Catálise de reações de Susuki.



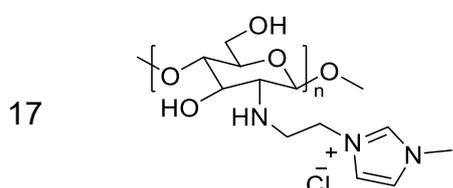
- 
- Análise de citotoxicidade; (DOUSTI et al., 2021)
  - Encapsulamento e liberação do fármaco mitoxantrona.
-



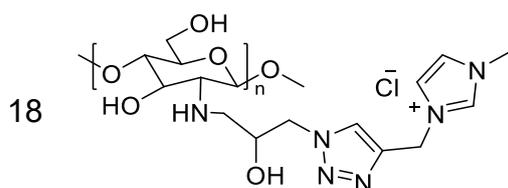
- Adsorção de fluoreto. (DZIENISZEWSKA et al., 2022)



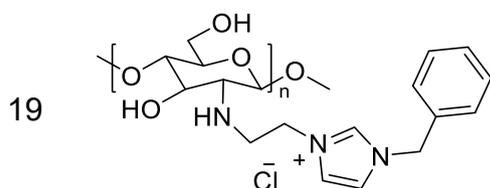
- Obtenção de um compósito com óxido de grafeno;  
- Catálise da reação de redução do nitrobenzeno. (YAHYA, 2022)



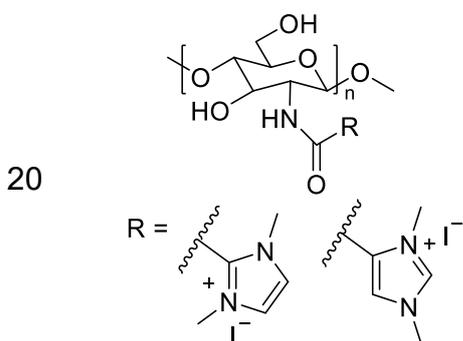
- Formação de compósito com  $MnMo_6$ ;  
- Medição da atividade citotóxica e da ação anticancerígena. (MAHVASH et al., 2023)



- Medição da atividade antibacteriana e da hemocompatibilidade. (DROZD et al., 2023)

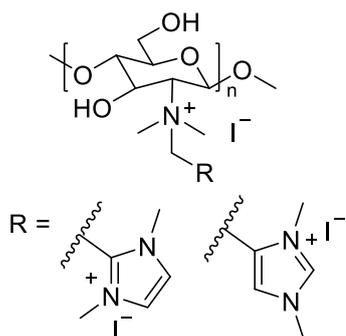


- Recobrimento de nanopartículas de  $Fe_3O_4$ ;  
- Uso na determinação de antibióticos em amostras de leite. (SAHEBI et al., 2023)



- Medição da atividade antioxidante, antibacteriana e análise citotoxicológica. (MA et al., 2023b)

21

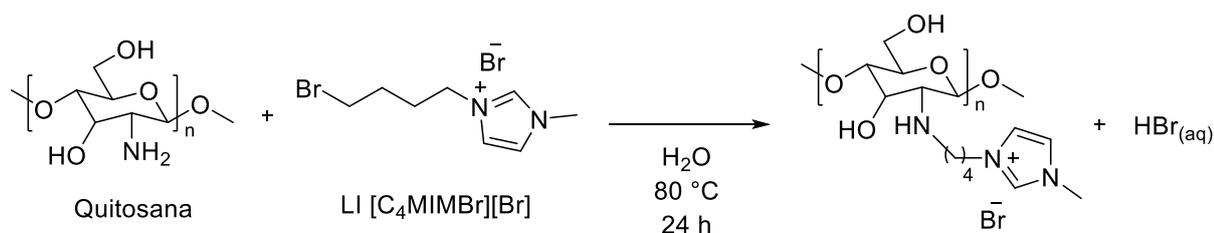


Medição da atividade (MA et al., 2023a) antioxidante, antifúngica, antibacteriana.

### 3.1.2.1 Reações de funcionalização

Os derivados da quitosana funcionalizados com o grupo imidazólio mostrados na Tabela 1 foram obtidos por meio de diversas rotas sintéticas. A rota mais comum, entretanto, é a reação de substituição nucleofílica de segunda ordem ( $S_N2$ ) entre o grupo  $-NH_2$  da quitosana e um LI contendo um grupo abandonador na ponta da cadeia alquílica. Essa rota foi utilizada na obtenção dos derivados da quitosana mostrados nas entradas 1, 3, 6, 7, 10, 14, 17 e 19 da Tabela 1. O esquema mostrado na Figura 4 mostra a reação utilizada na obtenção do composto da entrada 6 da Tabela 1, obtido por Li e colaboradores (LI et al., 2016a). Conforme o esquema da Figura 4, reagiu-se a quitosana com o LI  $[C_4MIMBr][Br]$ , obtido em uma etapa anterior, utilizando-se água como solvente, a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  por 40 h. Dentre os exemplos que utilizam uma rota semelhante à mostrada na Figura 4, pode-se destacar o exemplo 7, em que a funcionalização ocorreu em um dos grupos  $-OH$  da quitosana, pois se utilizou o grupo  $(CH_3O)_3Si-$  na terminação da cadeia (na posição ocupada pelo Br no exemplo da Figura 4), o qual possui afinidade maior por grupos  $-OH$  do que  $-NH_2$  (AZIZI et al., 2016). Outra variação que vale ressaltar é o uso de uma mistura de água e isopropanol como solvente nos casos 10, 14, 17 e 19.

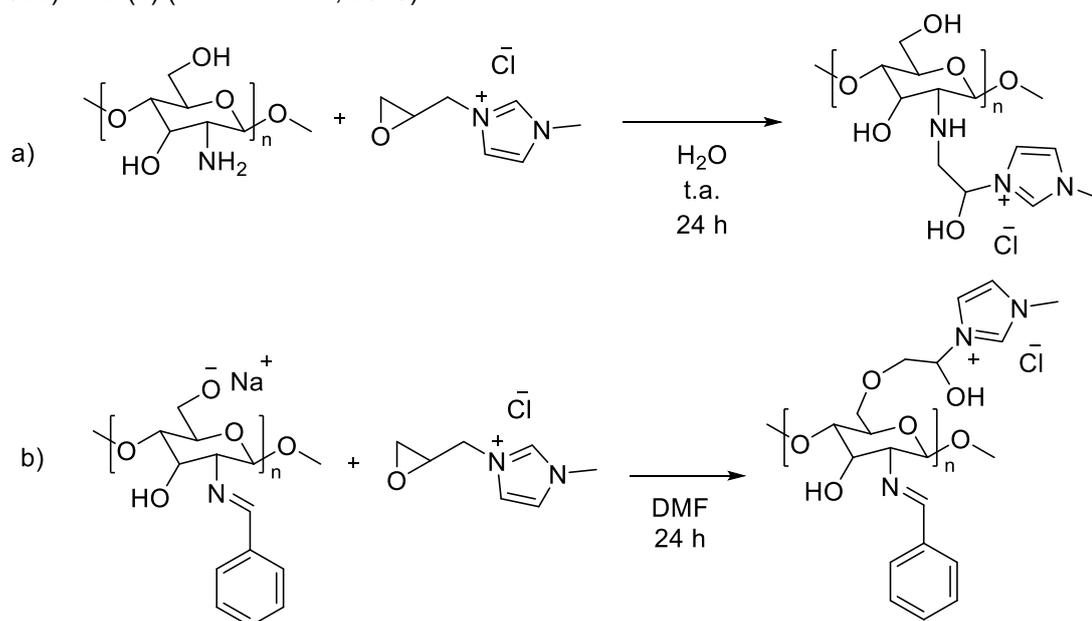
Figura 4 – Esquema da síntese do composto da entrada 6 da Tabela 1 (LI et al., 2016a).



Outra metodologia de síntese bastante empregada na funcionalização da quitosana com o grupo imidazólio é o uso, como eletrófilos, de epóxidos contendo tal

grupo em reações de substituição nucleofílica (semelhantes à reação mostrada na Figura 4). Esse tipo de reação foi empregada na obtenção dos compostos das entradas 8, 12 e 15 da Tabela 1. As reações para a síntese dos compostos dos exemplos 8 e 15 (com o composto sintetizado em 15 tendo sido também obtido em 8) envolvem a abertura do anel epóxido em água por 24 h a temperatura ambiente (DZIENISZEWSKA et al., 2022) ou a 80 °C (LOU et al., 2018), conforme mostrado no esquema da Figura 5a para a obtenção do composto da entrada 15 da Tabela 1. No caso do composto do exemplo 12 (Figura 5b), reagiu-se o grupo -OH da quitosana na abertura do epóxido. Para tanto, fez-se primeiramente a proteção do grupo -NH<sub>2</sub> por meio da formação de imina utilizando benzaldeído. Para aumentar a eficiência da reação de abertura do anel, fez-se a desprotonação do grupo -OH utilizando metóxido de sódio (CH<sub>3</sub>ONa) antes da reação com o epóxido (RAHIMI et al., 2019).

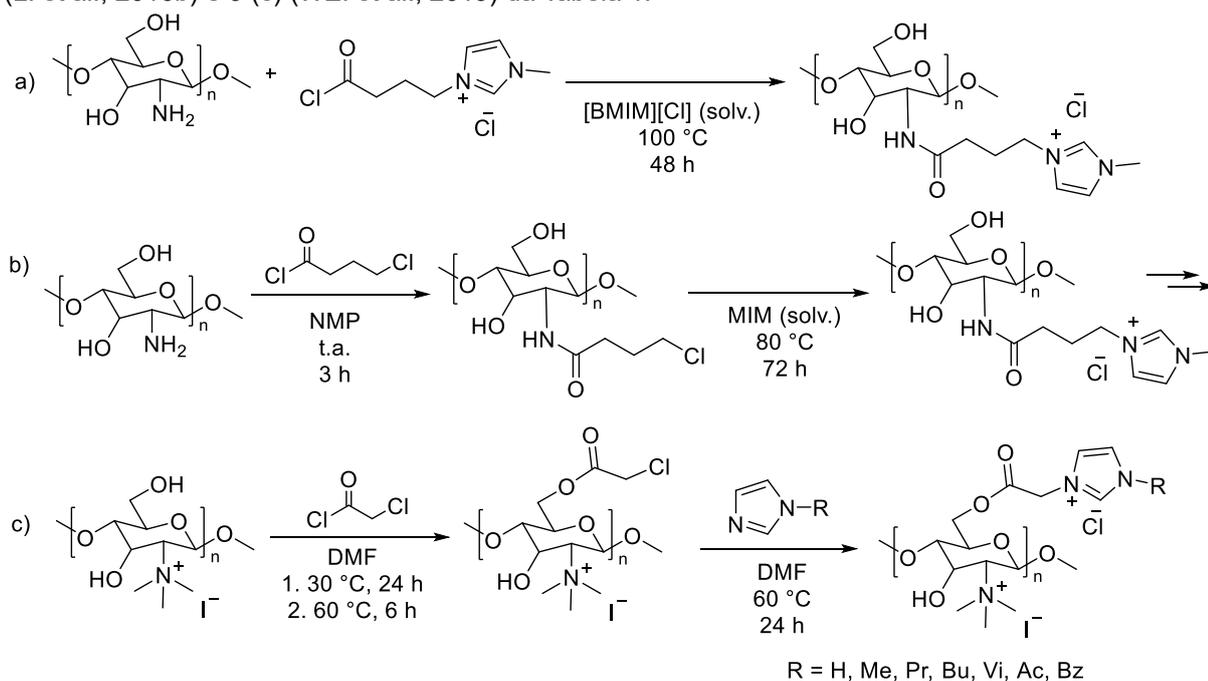
Figura 5 - Esquema da síntese dos compostos mostrados nas entradas 15 (a) (DZIENISZEWSKA et al., 2022) e 12 (b) (RAHIMI et al., 2019) da Tabela 1.



O grupo -NH<sub>2</sub> da quitosana reage facilmente com aldeídos formando iminas e essa estratégia foi utilizada na obtenção dos derivados imidazólicos das entradas 13 e 16 da Tabela 1. Alkabli e colaboradores (ALKABLI et al., 2021) realizaram a reação entre a quitosana e um aldeído em etanol a 60 °C por 7 h, enquanto Yahya (YAHYA, 2022) utilizou o mesmo solvente, mas em refluxo por 72 h. A alta reatividade dos cloretos ácidos frente ao grupo amina levando à formação de amidas também foi utilizada na funcionalização da quitosana com o grupo imidazólico. Na Tabela 1, os

derivados das entradas 2, 5 e 9 foram obtidos utilizando esse tipo de reação. Os procedimentos, porém, diferem consideravelmente entre os trabalhos. O composto obtido por Wei e colaboradores (WEI et al., 2013) foi sintetizado utilizando o LI [BMIM][Cl] como solvente na dissolução da quitosana, seguido da reação com o cloreto ácido contendo o grupo imidazólio em sua estrutura, conforme mostrado no esquema da Figura 6a. Alternativamente, Li e colaboradores (LI et al., 2016b) inicialmente reagiram a quitosana com um cloreto ácido contendo um grupo abandonador cloro na ponta da cadeia alquílica e, em uma segunda etapa, esse derivado foi aquecido a 80 °C por 72 h em metilimidazol como solvente, levando a formação do produto imidazólico (Figura 6b), o qual reagiu posteriormente com um composto amino quaternário formando o produto mostrado na entrada 5 da Tabela 1. No caso do composto do exemplo 9, Wei e colaboradores (WEI et al., 2019) realizaram primeiro a trimetilação do grupo -NH<sub>2</sub> da quitosana utilizando CH<sub>3</sub>I. Em uma segunda etapa, fez-se a reação desse derivado com um cloreto ácido substituído na ponta da cadeia alquílica. Devido à reação prévia dos grupos -NH<sub>2</sub>, a segunda reação envolveu os grupos -OH do polímero. Em uma terceira etapa, fez-se a substituição do grupo de saída cloro por metilimidazol, levando a formação do derivado imidazólico mostrado na entrada 9 da Tabela 1, conforme mostrado no esquema da Figura 6c.

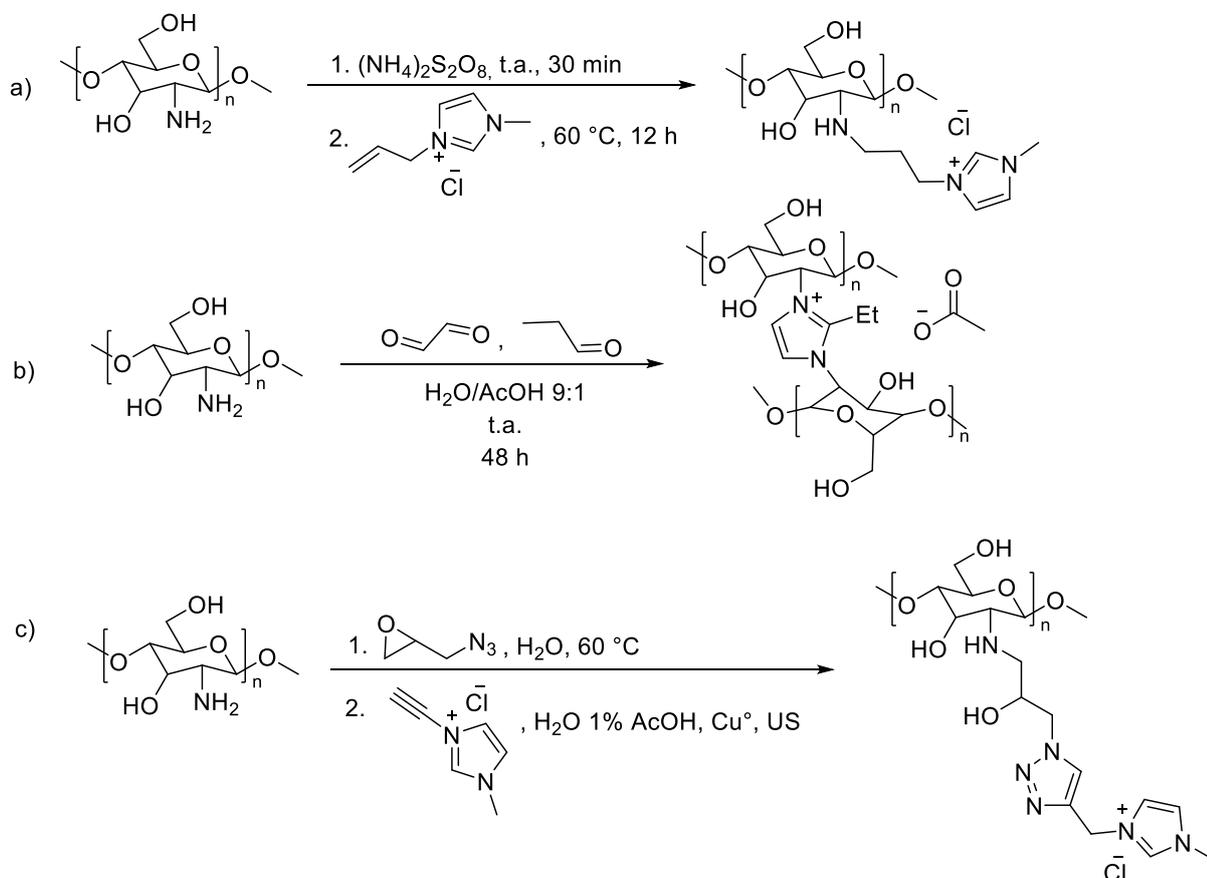
Figura 6 - Esquema da síntese dos compostos mostrados nas entradas 2 (a) (WEI et al., 2013), 5 (b) (LI et al., 2016b) e 9 (c) (WEI et al., 2019) da Tabela 1.



Alternativamente aos casos de introdução do grupo imidazólio, pode-se também introduzir na estrutura da quitosana o grupo imidazol neutro e, em uma segunda reação, converte-lo no derivado carregado. Essa estratégia foi utilizada por Ma e colaboradores (MA et al., 2023b, 2023a) nos trabalhos das entradas 20 e 21 da Tabela 1. No exemplo 20, inicialmente fez-se a funcionalização da quitosana formando uma amida contendo o grupo imidazol. Esse derivado foi então submetido a uma reação com  $\text{CH}_3\text{I}$  em DMF, a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h, levando à metilação dos nitrogênios do polímero e, conseqüentemente, formação do grupo imidazólio (MA et al., 2023b). No caso do composto obtido no exemplo 21 da Tabela 1, primeiro se obteve uma imina reagindo um anel imidazol substituído com um grupo aldeído e o grupo  $-\text{NH}_2$  da quitosana, sendo que essa imina foi posteriormente reduzida utilizando  $\text{NaBH}_4$ , formando uma amina secundária. Em uma etapa seguinte, fez-se a metilação do polímero utilizando  $\text{CH}_3\text{I}$ , na presença de  $\text{NaI}$  e  $\text{NaOH}$ , em NMP a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h (MA et al., 2023a), obtendo-se os derivados mostrados na entrada 21 da Tabela 1.

Outras reações de funcionalização da quitosana e incorporação do grupo imidazólio incluem a reação radicalar entre o grupo  $-\text{NH}_2$  do polímero e compostos com ligações duplas (LYU et al., 2019), a formação do anel imidazólio entre as cadeias poliméricas (SIRVIÖ; VISANKO; LIIMATAINEN, 2016) e reações do tipo *click chemistry* (DROZD et al., 2023) correspondentes às entradas 11, 4 e 18 da Tabela 1, respectivamente. Lyu e colaboradores (LYU et al., 2019) reagiram a quitosana ativada com persulfato de amônio e o LI vinílico cloreto de 1-propileno-3-metilimidazólio para obtenção do polímero funcionalizado, conforme o esquema da Figura 7a. Sirviö, Visanko e Liimatainen (SIRVIÖ; VISANKO; LIIMATAINEN, 2016) sintetizaram um derivado da quitosana contendo o grupo imidazólio por meio da formação do anel carregado a partir de dois aldeídos (glicoxal e propionaldeído) reagindo com a quitosana em meio aquoso contendo 10 % (m/m) de ácido acético (Figura 7b), a temperatura ambiente por 48 h. Drozd e colaboradores (DROZD et al., 2023) utilizaram uma reação do tipo *click chemistry* (reação entre o grupo  $-\text{N}_3$  e a ligação tripla do LI formando um anel triazol) para incorporar a estrutura do LI brometo de 1-propargil-3-metilimidazólio na cadeia polimérica da quitosana, conforme mostrado no esquema da Figura 7c.

Figura 7 - Esquema da síntese dos compostos mostrados nas entradas 11 (a) (LYU et al., 2019), 4 (b) (SIRVIÖ; VISANKO; LIIMATAINEN, 2016) e 9 (c) (DROZD et al., 2023) da Tabela 1.



### 3.1.2.2 Caracterização dos derivados

A caracterização estrutural dos derivados da quitosana a fim de comprovar a ocorrência da funcionalização com o grupo imidazólio pode ser feita por meio do uso de diferentes técnicas espectroscópicas. Dentre tais técnicas, a espectroscopia de infravermelho é uma das mais utilizadas. O surgimento, desaparecimento ou modificação de bandas nos espectros de infravermelho é indicativo da modificação dos grupos funcionais da quitosana ou da presença de novos grupos nos produtos. A presença do grupo imidazólio poder se indicada pelo aparecimento das bandas de vibração provenientes das ligações C=C e C=N do anel, bem como das ligações N-C. Porém, em muitos casos, as atribuições dessas bandas nos espectros presentes nos trabalhos publicados na literatura são divergentes.

A presença da ligação C=N, por exemplo, foi indicada, em diferentes trabalhos, pelo surgimento de bandas em  $1600\text{ cm}^{-1}$  (SUO et al., 2019; WEI et al., 2013),  $1688\text{ cm}^{-1}$  (ZHANG et al., 2015) ou  $1552\text{ cm}^{-1}$  (LYU et al., 2019). À banda de vibração da

ligação C=C, por sua vez, foram atribuídas bandas em  $1686\text{ cm}^{-1}$  (LI et al., 2016b),  $1515\text{ cm}^{-1}$  (ZHANG et al., 2015) ou  $1559\text{ cm}^{-1}$  (SAHEBI et al., 2023). Em muitos casos, diz-se que as bandas novas no espectro de infravermelho são “características do anel imidazol” sem indicação de quais ligações especificamente correspondem aos novos sinais (ALKABLI et al., 2021; DOUSTI et al., 2021; DZIENISZEWSKA et al., 2022; MAHVASH et al., 2023; WEI et al., 2019; YAHYA, 2022).

Não somente o aparecimento de novas bandas referentes aos sinais do anel imidazólico pode ser usado como indicativo da ocorrência da funcionalização. A diminuição de intensidade das bandas de vibração das ligações N-H e O-H, por exemplo, podem indicar que esses grupos estão presentes em menor quantidade nos produtos e, conseqüentemente, que reagiram na etapa de funcionalização (DOUSTI et al., 2021; DZIENISZEWSKA et al., 2022). O desaparecimento, no espectro do produto final, de bandas de vibração de ligações presentes apenas nos compostos intermediários também é indicativo de ocorrência da reação de funcionalização (ALKABLI et al., 2021; DROZD et al., 2023; LOU et al., 2018; SIRVIÖ; VISANKO; LIIMATAINEN, 2016; ZHANG et al., 2015).

Outra técnica bastante utilizada para verificar a ocorrência da funcionalização da quitosana é a espectroscopia de ressonância magnética nuclear. O aparecimento de novos sinais ou a mudança de deslocamento químico dos sinais do polímero puro são indicativos da ocorrência de uma modificação estrutural na cadeia polimérica. Dentre os trabalhos indicados na Tabela 1, onze deles utilizaram essa técnica na caracterização estrutural dos produtos obtidos. A principal mudança observada nos espectros foi o aparecimento dos sinais correspondentes aos hidrogênios ligados aos carbonos do anel imidazólico na região entre 9 ppm e 7 ppm, em que, no caso da quitosana pura, nenhum sinal é observado (ALKABLI et al., 2021; DOUSTI et al., 2021; DROZD et al., 2023; LI et al., 2016a, 2016b; MA et al., 2023a, 2023b; MAHVASH et al., 2023; WEI et al., 2019, 2013; ZHANG et al., 2015).

Para além das técnicas utilizadas na caracterização estrutural, a funcionalização da quitosana com o grupo imidazólico pode ser caracterizada em termos de mudanças em outras propriedades desses compostos. A mudança do perfil da curva de perda de massa em função do aquecimento, determinado por análise termogravimétrica, por exemplo, pode ser um indicativo de mudança estrutural do

polímero (AZIZI et al., 2016; LI et al., 2016a; MAHVASH et al., 2023; SUO et al., 2019; YAHYA, 2022; ZHANG et al., 2015). Técnicas de difração de raios-X também podem ser utilizadas na caracterização dos derivados da quitosana, uma vez que as mudanças estruturais por vezes levam à mudança ou desaparecimento de fases cristalinas do polímero (RAHIMI et al., 2019; ZHANG et al., 2015).

A espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível permite observar o perfil de absorção de amostras dos derivados da quitosana funcionalizados com o grupo imidazólio e do polímero puro, sendo que esse último não apresenta absorções nessa região do espectro eletromagnético, de forma que a presença de bandas de absorção pode ser correlacionada com a ocorrência da funcionalização das cadeias poliméricas (ALKABLI et al., 2021; LI et al., 2016a, 2016b). A composição elementar de amostras dos polímeros funcionalizados, em comparação com a quitosana pura, pode ser utilizada como indicativo de funcionalização. Técnicas como análise elementar (SIRVIÖ; VISANKO; LIIMATAINEN, 2016; SUN et al., 2012; WEI et al., 2019) e espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS, na sigla em inglês) (AZIZI et al., 2016; DZIENISZEWSKA et al., 2022; LOU et al., 2018; RAHIMI et al., 2019; YAHYA, 2022) têm sido utilizadas na caracterização de derivados da quitosana contendo o grupo imidazólio.

### 3.1.2.3 Estudos de aplicabilidade dos produtos funcionalizados

São diversas as aplicações estudadas para os derivados da quitosana contendo o grupo imidazólio, como pode ser visto na Tabela 1. Entretanto, pode-se distinguir entre os estudos que visam aplicações biomédicas desses compostos e aqueles que utilizam os polímeros obtidos em processos não biológicos. Nesse segundo caso, destaca-se o uso dos polímeros funcionalizados como catalisadores de reações orgânicas como a cicloadição do CO<sub>2</sub> (SUN et al., 2012) e reações de N-alkilação (ZHANG et al., 2015). Esses compostos, em associação com nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (AZIZI et al., 2016), Pd(II) e Ru(II) (ALKABLI et al., 2021) ou ainda com óxido de grafeno (YAHYA, 2022), foram utilizados como catalisadores em reações de oxidação de álcoois, reações de acoplamento de Suzuki e na redução de nitrobenzenos, respectivamente. Também em um processo não biológico, Sahebi e colaboradores (SAHEBI et al., 2023) utilizaram um derivado da quitosana (entrada 19 na Tabela 1)

combinado com nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  como agente de extração em fase sólida na determinação da concentração de antibióticos em amostras de leite.

Outro importante estudo de aplicação desses derivados da quitosana é na adsorção de corantes e íons inorgânicos presentes em soluções aquosas. Em geral, os adsorvatos são substâncias carregadas negativamente, de forma que são adsorvidas principalmente por interações eletrostáticas com o adsorvente. Nesse contexto, os derivados da quitosana contendo o grupo imidazólio, por conterem uma carga positiva permanente, são adsorventes mais robustos que a quitosana pura, a qual sofre desprotonação, perdendo a carga positiva, em meios cujo pH seja menor que aproximadamente 6. Especificamente, considerando-se os compostos da Tabela 1, os derivados obtidos foram empregados em estudos de adsorção dos ânions dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) e hexafluorofosfato ( $\text{PF}_6^-$ ) (WEI et al., 2013), fluoreto (DZIENISZEWSKA et al., 2022) e  $[\text{ReO}_4]^-$  (LOU et al., 2018). Além disso, avaliou-se também o uso dos derivados da quitosana na adsorção dos corantes aniônicos *Direct Yellow 27* (SIRVIÖ; VISANKO; LIIMATAINEN, 2016) e *Sunset Yellow FCF* (LYU et al., 2019).

Considerando-se aplicações biomédicas dos derivados da quitosana contendo grupos imidazólicos, vários testes foram empregados na investigação desse tipo de aplicação. Testes de atividade antifúngica foram realizados com os derivados obtidos por Wei e colaboradores (WEI et al., 2019) e Ma e colaboradores (MA et al., 2023a), cujas estruturas são mostradas nas entradas 9 e 21 da Tabela 1, respectivamente. Os compostos foram utilizados na inibição do crescimento dos fungos *B. cinerea* (MA et al., 2023a; WEI et al., 2019), *G. zeae* (WEI et al., 2019), *G. saubineti* e *C. lagenarium* (MA et al., 2023a). No trabalho de Ma e colaboradores (MA et al., 2023a), os compostos com o grupo imidazólio apresentaram atividades antifúngicas consideradas excelentes pelos autores, alcançando até 81,7 % de inibição do crescimento de *B. cinérea*, 75,4 % para *G. saubineti* e 84,5 % para o fungo *C. lagenarium*. Os testes realizados por Wei e colaboradores (WEI et al., 2019) indicaram excelente atividade antifúngica de todos os derivados sintetizados no trabalho, com uma inibição do crescimento entre 75,5 % e 90,6 % para *B. cinérea*, com valores semelhantes obtidos para a inibição do crescimento de *G. zeae*. Os autores atribuíram as excelentes atividades antifúngicas observadas à interações dos derivados carregados positivamente com enzimas carregadas negativamente na matriz celular

dos fungos, levando a inibição da respiração celular (MA et al., 2023a) ou ao bloqueio externo das células do fungo pela formação de uma camada impermeável à nutrientes essenciais, consequentemente levando à morte celular (WEI et al., 2019).

A ação antibacteriana de alguns dos derivados da quitosana mostrados na Tabela 1 foi avaliada em termos da inibição do crescimento dos microrganismos *E. coli* (DROZD et al., 2023; MA et al., 2023a, 2023b; RAHIMI et al., 2019), *P. aeruginosa* (RAHIMI et al., 2019), *S. aureus* (MA et al., 2023a, 2023b; RAHIMI et al., 2019), *S. epidermidis* (DROZD et al., 2023) e *V. harvey* (MA et al., 2023a). Os resultados indicaram que os derivados da quitosana são mais ativos na inibição do crescimento das espécies investigadas do que a quitosana pura. Obtiveram-se valores de concentração inibitória mínima (CIM) contra *E. coli* entre 0,0625 mg mL<sup>-1</sup> (DROZD et al., 2023; MA et al., 2023b) e 2 mg mL<sup>-1</sup> (MA et al., 2023b), enquanto que no caso de *S. epidermidis* os valores de CIM foram encontrados no intervalo 0,0078 mg mL<sup>-1</sup> a 0,0156 mg mL<sup>-1</sup> (DROZD et al., 2023) e ainda, no caso de *S. aureus*, foram observados valores entre 0,125 mg mL<sup>-1</sup> e 8 mg mL<sup>-1</sup> (MA et al., 2023b). Em geral, os autores atribuem a ação antibacteriana dos polímeros estudados às interações com as membranas celulares das bactérias, levando ao bloqueio da entrada de nutrientes ou rompimento da membrana celular.

Estudou-se também a atividade antioxidante de alguns dos derivados mostrados na Tabela 1 por meio de medidas da capacidade de captura de radicais em solução. Foram realizados testes de captura de DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazila), além de radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) e superóxido ( $\cdot\text{O}_2^-$ ), principalmente. Todos os derivados estudados apresentaram atividades antioxidante maiores que a quitosana pura nas mesmas condições (LI et al., 2016b; MA et al., 2023a, 2023b; WEI et al., 2019). Valores de capacidade de captura dos radicais DPPH em solução entre 59,9 % (LI et al., 2016b) e 96,1 % (MA et al., 2023a) foram observados. No caso dos radicais superóxido, verificou-se valores entre 69,7 % (MA et al., 2023b) e 88,2 % (LI et al., 2016b), enquanto que os radicais hidroxila foram capturados em proporções entre 77,8 % (MA et al., 2023b) e 93,9 % (MA et al., 2023a). Em geral, os autores atribuíram as elevadas capacidades de captura de radicais em solução à presença de uma grande quantidade de grupos -OH e -NH<sub>2</sub> nos polímeros, além de o grupo imidazólio também poder agir como doador de prótons e, consequentemente, neutralizador de radicais em solução (LI et al., 2016b).

Outro importante aspecto dos estudos de aplicabilidade dos derivados da quitosana contendo o grupo imidazólio na área de biomedicina é a verificação da citotoxicidade desses compostos. Estudos de viabilidade celular, tanto utilizando células cancerígenas como saudáveis, foram realizados utilizando alguns os derivados da quitosana mostrados na Tabela 1. Ma e colaboradores (MA et al., 2023b) estudaram o efeito dos derivados da quitosana obtidos no trabalho (estrutura na entrada 20 da Tabela 1) sobre células tumorais humanas MCF-7 (câncer de mama) e A549 (câncer de pulmão), além de células fibroblastos L929 saudáveis. Os resultados apontaram considerável atividade antitumoral dos compostos analisados, uma vez que a viabilidade celular foi menor que para a quitosana pura nas mesmas condições. Para o caso das células saudáveis, uma viabilidade celular maior que 80 % foi observada, indicando a não citotoxicidade dos compostos. No estudo de Rahimi e colaboradores (RAHIMI et al., 2019), a viabilidade celular de células epiteliais humanas HFFF foi estudada na presença do derivado da quitosana mostrado na entrada 12 da Tabela 1. Os resultados indicaram a não citotoxicidade do composto com o grupo imidazólio, tendo sido alcançada uma viabilidade celular maior que 90 %. No mesmo estudo, a presença de nanopartículas de prata junto com o polímero funcionalizado levou a uma diminuição da viabilidade celular. Outros estudos (DOUSTI et al., 2021; MAHVASH et al., 2023) indicaram resultados semelhantes para compósitos que incluem derivados da quitosana, porém, a viabilidade celular correspondente aos polímeros funcionalizados puros não foi avaliada.

Em alguns dos trabalhos apresentados na Tabela 1, realizaram-se análises mais específicas em termos de aplicações biomédicas. Li e colaboradores (LI et al., 2016b) investigaram o efeito da funcionalização da quitosana com o grupo imidazólio na inibição da enzima catepsina-D. A inibição da ação dessa enzima é de interesse na conservação de alimentos, uma vez que ela é responsável, parcialmente, pela decomposição das proteínas da carne de boa parte dos mamíferos. Os resultados obtidos no trabalho indicaram que a inibição da enzima foi dependente da concentração de polímero nas amostras, chegando a 34 % quando esta era de 2,4 mg mL<sup>-1</sup>. Em um estudo de Suo e colaboradores (SUO et al., 2019), os autores testaram a capacidade do derivado da quitosana (estrutura da entrada 10 da Tabela 1) de servir como auxiliar na imobilização da proteína lipase pancreática suína em nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, as quais foram recobertas com o polímero. Os resultados mostraram que a

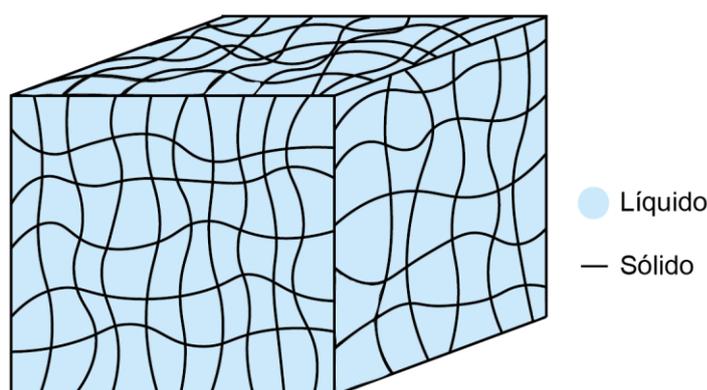
presença dos grupos imidazólio elevou de 84 % para aproximadamente 97 % a capacidade de imobilização da proteína nas nanopartículas. Além disso, observou-se um aumento da atividade da proteína em temperaturas superiores ( $\approx 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) a temperatura máxima de utilização da proteína sozinha ( $\approx 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). A imobilização da proteína nas nanopartículas contendo a quitosana funcionalizada com o grupo imidazólio também aumentou a resistência da proteína à variação do pH do meio.

### 3.1.3 Hidrogéis de quitosana

#### 3.1.3.1 Hidrogel

Um hidrogel pode ser definido como um gel em que o agente de intumescimento é a água (ALEMÁN et al., 2007). Um gel, por sua vez, é uma rede coloidal ou rede polimérica, que não é um fluido, mas que é expandida por todo seu volume por um fluido (ALEMÁN et al., 2007). Além disso, um gel pode conter uma rede polimérica covalente formada pelas cadeias poliméricas reticuladas ou por polimerização não-linear, ou ainda conter uma rede polimérica formada pela agregação física das cadeias poliméricas por meio de ligações de hidrogênio, cristalização, formação de hélices, complexação, etc. (ALEMÁN et al., 2007). A Figura 8 mostra uma ilustração da estrutura tridimensional de um gel formado por uma fase sólida (rede polimérica) preenchida com um líquido.

Figura 8 - Ilustração da estrutura tridimensional de um gel.



O processo de gelificação ocorre pela absorção de um solvente por um sólido sem que ocorra a solubilização do segundo pelo primeiro. Esse processo é possível devido à reticulação da estrutura sólida, seja pela ocorrência de ligações covalentes ou interações como, por exemplo, ligações de hidrogênio ou interações hidrofóbicas, entre diferentes regiões da fase sólida. Segue-se, portanto, que géis são estruturas

tridimensionais reticuladas, física ou quimicamente, que absorvem algum solvente até certo ponto sem que ocorra a dissolução da fase sólida (YAMAUCHI, 2001).

Quanto às propriedades físico-químicas e mecânicas de hidrogéis contendo uma rede polimérica, o comportamento é diferente de acordo com a estrutura do polímero que forma a fase sólida do sistema. A presença de grupamentos funcionais (-OH, -CONR, -COOH, -SO<sub>3</sub>H, etc.) na estrutura do polímero altera propriedades como rigidez e a capacidade de absorção de água, por exemplo. Além disso, esses grupamentos funcionais alteram significativamente as possibilidades de reticulação das estruturas poliméricas (KACZMAREK; NADOLNA; OWCZAREK, 2020). A reticulação da rede polimérica pode ser classificada como química ou física, sendo que os géis reticulados quimicamente são aqueles em que as diferentes cadeias poliméricas da fase sólida estão ligadas entre si por meio de ligações covalentes. Os demais tipos de reticulação, que não envolvem ligações covalentes, estão presentes em géis reticulados fisicamente. Géis reticulados por meio de forças coulombianas são aqueles em que as cadeias poliméricas se atraem por possuírem cargas opostas ou são atraídas por algum tipo de aditivo carregado com carga também oposta. No caso da reticulação por ligações de hidrogênio, esse tipo de gel é comum para polímeros naturais, os quais apresentam uma variedade de grupamentos capazes de fazer esse tipo de ligação entre as cadeias. A reticulação por coordenação ocorre normalmente com o uso de algum aditivo coordenante. O entrelaçamento de cadeias poliméricas também possibilita a formação de géis, porém, esse tipo de reticulação é menos efetiva e com o tempo pode ocorrer a solubilização da fase sólida (YAMAUCHI, 2001).

Os géis em geral também apresentam comportamentos reológicos característicos, uma vez que correspondem a um estado físico intermediário entre sólidos e líquidos (PICOUT; ROSS-MURPHY, 2001). Assim como todos os materiais de elevada massa molecular, os hidrogéis, compostos por uma fase sólida polimérica e água nos interstícios, apresentam comportamento viscoelástico, ou seja, dissipam (como os materiais viscosos) e armazenam (assim como os materiais elásticos) o trabalho aplicado a eles (BRETAS; D'ÁVILA, 2005). Em deformações muito baixas, os hidrogéis apresentam um módulo de armazenamento ( $G'$ ) maior que o módulo de perda ( $G''$ ), ou seja, respondem à deformação da mesma forma que os sólidos, isto é, apresentam comportamento elástico armazenando a energia aplicada e, ao retornar

ao estado inicial, liberam essa mesma energia. Entretanto, quando da aplicação de grandes deformações (compressão ou tensão), diferentes géis podem apresentar diferentes tipos de comportamento, como o retorno à forma inicial até mesmo o rompimento da estrutura e não recuperação da forma original (PICOUT; ROSS-MURPHY, 2001).

### 3.1.3.2 Hidrogéis de quitosana e seus derivados

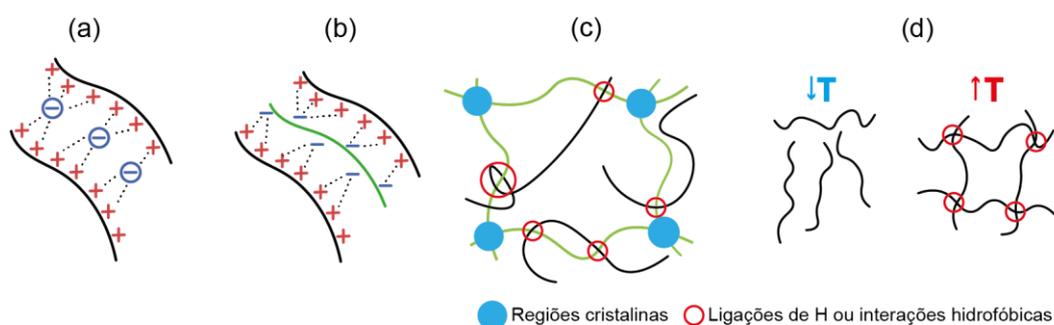
Há uma série de estratégias para a obtenção de hidrogéis de quitosana, variando fatores que vão desde de a adição de agentes reticulantes até a funcionalização do polímero covalentemente. As alterações na estrutura do polímero ou a mistura com outros compostos para a formação do hidrogel é uma forma de tentar melhorar propriedades desse material, tais como rigidez, estabilidade térmica ou química, permeabilidade e capacidade de absorver espécies químicas específicas (DE ASSIS GONSALVES et al., 2011).

#### 3.1.3.2.1 Reticulação física

A reticulação da quitosana por um processo físico possui essencialmente dois requisitos para que seja possível. Primeiramente, as interações entre as cadeias poliméricas devem ser fortes o suficiente para formar regiões de interação semipermanentes. Além disso, a rede polimérica do hidrogel deve poder trocar e difundir moléculas de água internamente à sua estrutura (PITA-LÓPEZ et al., 2021). Esse tipo de reticulação pode ser de vários tipos, conforme mostra a Figura 9. Sendo a quitosana um polímero carregado positivamente em soluções aquosas ácidas, a adição de uma espécie aniônica à mistura pode fazer com que ocorra uma interação maior entre as cadeias levando à gelificação (Figura 9a). Outra maneira de se reticular uma solução de quitosana é por meio da adição de um polieletrólito carregado negativamente (uma proteína ou polímero natural ou sintético, por exemplo), formando um complexo polieletrólítico, gerando o mesmo efeito que no caso anterior, porém utilizando uma macromolécula (Figura 9b). Não necessariamente uma espécie carregada é necessária para que ocorra a reticulação, sendo possível obter um hidrogel de quitosana por meio da mistura com um polímero neutro, o qual irá formar regiões cristalinas e regiões de complexação interpolimérica após um processo de liofilização ou diversos ciclos de congelamento e descongelamento (Figura 9c). Outra possibilidade para a formação de hidrogéis físicos é o uso de um efeito de

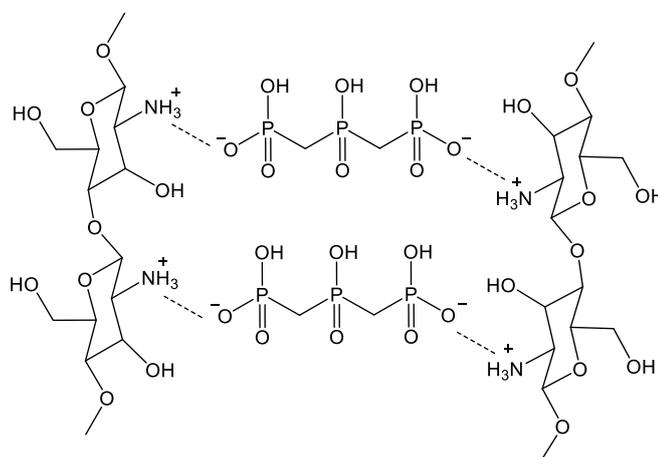
temperatura, por meio do qual uma solução de quitosana passa a formar uma rede reticulada acima de certa temperatura (Figura 9d) (BHATTARAI; GUNN; ZHANG, 2010). Todos esses tipos de reticulação física são reversíveis e podem ser afetados por características do meio como, por exemplo, pH e força iônica (BHATTARAI; GUNN; ZHANG, 2010; PITA-LÓPEZ et al., 2021).

Figura 9 - Representação dos tipos de reticulação física para a quitosana: interação com aditivo aniônico (a), interação com polímero polianiônico (b), interações com polímeros neutros (c) e efeito da temperatura (d).



A reticulação da quitosana com o uso de aditivos carregados negativamente (Figura 9a) pode ser exemplificada com a formação de hidrogéis utilizando o composto tripolifosfato de sódio (NaTPP), o qual é um composto inorgânico e não tóxico muito utilizado em processos de reticulação iônica (PITA-LÓPEZ et al., 2021). O modo pelo qual o TPP age como reticulante da quitosana é demonstrado na Figura 10. O TPP, dependendo do pH da solução, da concentração do reticulante e do tempo de reticulação, pode apresentar várias cargas negativas em sua estrutura, as quais interagem, tridimensionalmente, com até três grupamentos  $-NH_3^+$  das cadeias poliméricas da quitosana (GIRALDO; CAMPOS-REQUENA; RIVAS, 2019).

Figura 10 - Uso de TPP como agente reticulante para a formação de hidrogéis de quitosana.

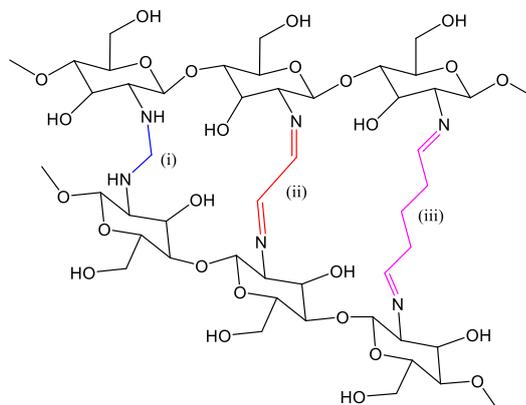


A formação de hidrogéis de quitosana ou derivados pode ocorrer também por meio da utilização de *interpenetrating polymer networks* (IPNs) como fase sólida do hidrogel. IPNs são compostos poliméricos constituídos por duas ou mais redes poliméricas que estão, ao menos parcialmente, entrelaçadas a nível molecular, que não são ligadas covalentemente uma à outra e que não podem ser separadas sem que se quebrem ligações químicas (ALEMÁN et al., 2007). Os semi-IPNs (sIPNs), por sua vez, apresentam todas as características dos IPNs exceto que as redes poliméricas podem ser separadas sem haver quebra de ligações químicas (ALEMÁN et al., 2007). IPNs de quitosana podem ser obtidos pela mistura com outros polímeros, naturais ou sintéticos, a fim de se obter uma rede polimérica tridimensional enovelada que sirva como fase sólida em hidrogéis. Nesse sentido, Kanaan e colaboradores (KANAAAN et al., 2021) produziram hidrogéis com a fase sólida composta de quitosana e um poli(líquido iônico) imidazólico enovelados na forma de sIPN e estudaram as propriedades elétricas do material, bem como seu potencial na liberação controlada de hidrocloreto de lidocaína utilizando estímulos elétricos externos.

#### 3.1.3.2.2 Reticulação química

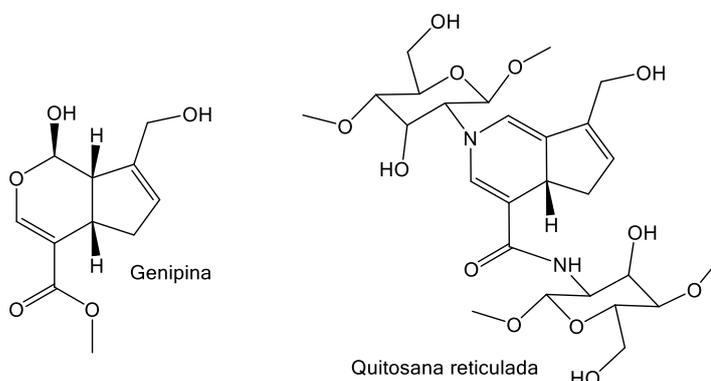
A reticulação química (ou reticulação covalente) da quitosana para a formação de hidrogéis depende da reatividade dos substituintes presentes na cadeia do polímero para ligar covalente um agente reticulante em duas dessas cadeias poliméricas, de forma que elas não possam se afastar suficientemente a ponto de ocorrer a solubilização do polímero, mas sim a incorporação de água e consequente formação do hidrogel (DE ASSIS GONSALVES et al., 2011). Alguns dos agentes reticulantes covalentes mais comuns para a reação com a quitosana são os dialdeídos, os quais levam a formação de bases de Schiff por meio da adição do grupamento amino do polímero à carbonila do aldeído, conforme mostrado na Figura 11. Dentre os aldeídos mais comuns empregados com esse fim estão o formaldeído, glioxal e glutaraldeído. O uso desses compostos dialdeídos é atrativo devido à facilidade com que as reações ocorrem em condições relativamente brandas, porém, ao mesmo tempo, esses compostos são conhecidos por apresentarem considerável toxicidade (HAMED I et al., 2018).

Figura 11 – Representação ilustrativa da reticulação química da quitosana utilizando formaldeído (região i), glicoxal (região ii) ou glutaraldeído (região iii).



Um agente reticulante químico que tem se apresentado como alternativa ao uso de dialdeídos é a genipina, um composto natural extraído do jenipapo (*Genipa americana*). Os hidrogéis obtidos a partir da reticulação usando esse composto são considerados adequados para usos clínicos, pois eles apresentam boa biocompatibilidade, biodegradabilidade e não são tóxicos às células de seres humanos (KITANO et al., 2006; MUZZARELLI et al., 2015). A Figura 12 mostra a reticulação da quitosana utilizando a genipina como agente reticulante.

Figura 12 - Reticulação química da quitosana utilizando genipina.



## 3.2 ADSORÇÃO DE CORANTES USANDO DERIVADOS DA QUITOSANA

### 3.2.1 Adsorção

O processo de adsorção que ocorre entre um sólido e um gás ou líquido pode ser definido como um aumento da quantidade de um ou mais componentes do fluido nas proximidades da interface sólido/fluido (ROUQUEROL et al., 2014). Esse processo é de grande importância industrial, com adsorventes (fase sólida) sendo aplicados como secantes e catalisadores. Adsorventes são comumente usados na

separação e armazenamento de gases, purificação de líquidos, liberação controlada de fármacos, controle de poluentes e proteção respiratória (ROUQUEROL et al., 2014).

O aumento da quantidade do adsorvato (um ou mais componentes do fluido) na interface sólido/fluido pode ocorrer por meio de interações físicas ou formação de ligações químicas, sendo chamado de adsorção física (fisissorção) ou adsorção química (quimissorção), respectivamente. Esse processo é dependente da temperatura e da área superficial do sólido, de forma que técnicas de adsorção são utilizadas na medição dessa propriedade. Fisissorção e quimissorção também se diferenciam quanto à formação de múltiplas ou monocamadas de adsorvato sobre a superfície do adsorvente, sendo que a quimissorção é limitada à monocamadas, enquanto que a fisissorção pode levar à ocorrência de ambas (ROUQUEROL et al., 2014).

A relação entre a quantidade de adsorvato adsorvido e a concentração do adsorvato no equilíbrio, numa dada temperatura constante, é chamada de isoterma de adsorção (ROUQUEROL et al., 2014). O processo de adsorção também envolve o aumento da concentração de um soluto de uma solução na interface sólido/líquido, sendo que as isotermas de adsorção, nesse caso, são obtidas pela relação entre a adsorção aparente do soluto, a qual está relacionada à diminuição da concentração na solução após o contato com o adsorvente, e a concentração do soluto na solução, no equilíbrio (ROUQUEROL et al., 2014).

O soluto a ser adsorvido de uma solução pode ser, por exemplo, um contaminante na água de certo ambiente ou efluente de algum processo industrial. As isotermas de adsorção obtidas para esses casos permitem estudar como as moléculas ou íons (adsorvatos) em solução interagem com a superfície do adsorvente. Esse estudo pode ser feito utilizando equações que representam modelos conhecidos de isotermas de adsorção. As principais variáveis dessas equações são a concentração do adsorvato no equilíbrio ( $C_e$ ) e a capacidade de adsorção no equilíbrio ( $q_e$ ). A  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) pode ser calculada por meio de alguma técnica analítica quantitativa e  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é obtida a partir da Equação 1, onde  $C_i$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é a concentração inicial do adsorvato,  $C_f$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é a concentração final do adsorvato,  $m$  (g) é a massa de adsorvente e  $V$  (L) é o volume da solução contendo o adsorvato. Nota-se que  $C_e$  é igual a  $C_f$  no equilíbrio (PICCIN; DOTTO; PINTO, 2011).

$$q_e = \frac{C_i - C_f}{m} \times V \quad (1)$$

Há uma série de equações que correlacionam os valores de  $C_e$  e  $q_e$ , obtidos a partir de diferentes concentrações iniciais do adsorvato, a fim de se avaliar o processo de adsorção em solução. O modelo de Langmuir é um dos mais utilizados e se baseia na suposição da formação de uma monocamada de adsorvato sobre a superfície do adsorvente, com energia de adsorção constante em todos os pontos da superfície e não ocorre a transmigração de adsorvato na superfície do adsorvente. O modelo de Langmuir é expresso pela Equação 2, onde  $q_m$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a capacidade máxima de adsorção e  $K_L$  é a constante de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ ) (LANGMUIR, 1916, 1918; MOZAFFARI MAJD et al., 2022). A Equação 3 expressa a forma linear da Equação 2 e representa uma reta  $C_e/q_e$  vs  $C_e$ , cujo coeficiente angular é igual a  $1/q_m$  e o coeficiente linear é igual a  $1/K_L q_m$  (PICCIN; DOTTO; PINTO, 2011).

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3)$$

Outro modelo de adsorção bastante utilizado é o modelo de Freundlich, o qual leva em conta a heterogeneidade da superfície do adsorvente e uma distribuição exponencial dos sítios ativos e suas energias. O modelo de Freundlich é expresso pela Equação 4, em que  $K_F$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a constante de Freundlich e  $n$  indica o grau de irregularidade da superfície do adsorvente (FREUNDLICH, 1907; HE et al., 2023; JING et al., 2023). Aplicando-se a função logaritmo em ambos lados da Equação 4, obtém-se a Equação 5, que representa a forma linear do modelo de Freundlich, sendo que o coeficiente angular da reta  $\log q_e$  vs  $\log C_e$  é igual a  $1/n$  e o coeficiente linear é igual a  $\log K_F$  (PICCIN; DOTTO; PINTO, 2011).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

Os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich são os mais comumente encontrados na literatura no estudo de adsorção de adsorvatos em solução. Porém, há uma série de outros modelos, com variados níveis de complexidade, que podem ser utilizados no caso de os modelos de Langmuir ou Freundlich não descreverem os dados experimentais de maneira satisfatória (MOZAFFARI MAJD et al., 2022).

Um desses modelos é o modelo de adsorção de Redlich-Peterson, o qual é aplicável em um grande intervalo de concentração e pode ser usado tanto em sistemas heterogêneos como homogêneos de adsorção. Esse modelo é uma combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich e é expresso pela Equação 6, em que  $K_{RP}$  ( $L g^{-1}$ ) e  $a_{RP}$  ( $L mg^{-1}$ ) são constantes do modelo e o expoente  $\beta_{RP}$  varia de 0 a 1 (MOZAFFARI MAJD et al., 2022; REDLICH; PETERSON, 1959). A forma linear do modelo de Redlich-Peterson é expressa pela Equação 7, a partir da qual não se pode obter, de maneira simples, uma reta que correlacione o lado esquerdo da equação com  $\ln C_e$ , uma vez que  $K_{RP}$  é desconhecido, sendo necessário um ajuste desse parâmetro que leve à minimização da diferença entre os dados previstos e os dados experimentais (PICCIN; DOTTO; PINTO, 2011).

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^{\beta_{RP}}} \quad (6)$$

$$\ln \left( K_{RP} \frac{C_e}{q_e} - 1 \right) = \ln a_{RP} + \beta_{RP} \ln C_e \quad (7)$$

O processo de adsorção de um soluto de uma solução pode também ser estudado em termos cinéticos, ou seja, considerando-se como o processo ocorre ao longo do tempo. A variação da capacidade de adsorção em função do tempo pode ser descrita por modelos teóricos, os quais permitem que se façam previsões sobre o sistema de adsorção em questão, além de fornecer informações sobre o mecanismo de adsorção (LARGITTE; PASQUIER, 2016). O processo de transferência de massa na adsorção inclui três etapas, sendo a primeira a difusão do adsorvato do seio da solução para a interface do adsorvente devido à diferença de concentração. Em seguida, ocorre o processo de difusão interna nos poros do adsorvente. A terceira etapa consiste na adsorção do adsorvato nos sítios ativos do adsorvente (WANG; GUO, 2020).

Dentre os modelos teóricos que podem ser aplicados aos dados experimentais de adsorção, os modelos de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) estão entre os mais utilizados (WANG; GUO, 2020). O modelo de PPO (LAGERGREN, 1898) é expresso pela Equação 8, em que  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a capacidade de adsorção no tempo  $t$ ,  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a capacidade de adsorção no equilíbrio e  $k$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é a constante de velocidade de adsorção (WANG; GUO, 2020). O modelo teórico de cinética de adsorção de PSO (HO; WASE; FORSTER, 1996) é expresso pela Equação 9, em que  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a capacidade de adsorção no tempo  $t$  (min),  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a capacidade de adsorção no equilíbrio e  $k$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) é a constante de velocidade de adsorção (WANG; GUO, 2020).

$$q_t = q_e(1 - e^{-kt}) \quad (8)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 kt}{1 + q_e kt} \quad (9)$$

Outros modelos teóricos de cinética de adsorção bastante utilizados incluem o modelo de Elovich (ELOVICH; LARIONOV, 1962a, 1962b), expresso pela Equação 10, em que  $a$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) corresponde a taxa inicial de adsorção e  $b$  ( $\text{g mg}^{-1}$ ) é uma constante relacionada à cobertura da superfície e energia de ativação de adsorção (LARGITTE; PASQUIER, 2016). Considerando-se a possibilidade de a etapa determinante da velocidade de adsorção ser a difusão interna do adsorvato nos poros do adsorvente, o modelo de Weber e Morris (WEBER; MORRIS, 1963), muitas vezes chamado de modelo de difusão intrapartícula, descreve esse comportamento e é expresso pela Equação 11, em que  $k$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ ) é a constante de velocidade de adsorção e  $C$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é uma constante experimental (WANG; GUO, 2020).

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(1 + abt) \quad (10)$$

$$q_t = kt^{1/2} + C \quad (11)$$

### 3.2.2 Adsorção de corantes usando derivados da quitosana

A produção de efluentes contendo grandes quantidades de corantes, além de dispersante e metais pesados, é um dos maiores problemas enfrentados pela indústria têxtil atualmente, sendo que esse setor é responsável por cerca de 75 % do uso de corantes globalmente (JORGE et al., 2023; SLAMA et al., 2021). Cerca de 54 % do efluente contaminado produzido pela indústria têxtil é descartado no meio ambiente, o que inclui a liberação de cerca de 280 mil toneladas de corantes na natureza (CARNEY ALMROTH et al., 2021; JORGE et al., 2023; RÁPÓ; TONK, 2021; SUDARSHAN et al., 2023). A presença de corantes na água causa impactos na fauna e flora das regiões afetadas, seja pela ação tóxica direta desses compostos frente aos organismos vivos ou por mudanças em propriedades como pH do meio, diminuição na incidência de luz no interior dos corpos aquáticos e diminuição da quantidade de oxigênio dissolvido (CARNEY ALMROTH et al., 2021; SLAMA et al., 2021). Nesse sentido, um manejo mais adequado desses efluentes tem se tornado cada vez mais uma exigência em vários países.

No processo de tingimento na indústria têxtil são utilizados um conjunto de corantes para se obter uma coloração específica, sendo que esses corantes podem ser divididos em diferentes grupos de acordo com suas estruturas químicas e mecanismo de tingimento. Os corantes do grupo dos corantes ácidos, do qual o *Acid Orange 7* é um exemplo, compreende ácidos orgânicos usados no tingimento de lã, algodão, poliamida e *nylon*, sendo que aproximadamente 40 % de todos os corantes consumidos pela indústria têxtil são dessa classe (JORGE et al., 2023).

Devido à mistura de diversos componentes nos processos de tingimento, os efluentes da indústria têxtil são de difícil tratamento. Em geral, processos físico-químicos ou biológicos são empregados no tratamento desses efluentes em detrimento da valorização do efluente devido à toxicidade dos corantes e o baixo preço desses compostos (PENSUPA et al., 2017). Um grande número de estudos têm sido feitos a fim de se verificar quais processos e materiais apresentam os melhores resultados no tratamento dos efluentes da indústria têxtil, incluindo processos de extração líquido-líquido, adsorção, filtração, coagulação, floculação, precipitação, oxidação, decomposição por microrganismos ou enzimas, decomposição fotolítica, entre outros (JORGE et al., 2023; PENSUPA et al., 2017). Os métodos físicos de

tratamento desses efluentes têm chamado a atenção do setor, com o método de adsorção sendo um dos melhores e mais empregados na remoção de corantes presentes em efluentes aquosos (KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018).

São vários os tipos de materiais que têm sido estudados na adsorção de corantes de efluentes, sendo a quitosana e seus derivados um destes materiais. O uso da quitosana nos processos de adsorção de corantes está relacionado ao baixo custo desse biopolímero, a presença de grupos funcionais consideravelmente reativos, permitindo a obtenção de materiais derivados e com propriedades ajustáveis, além da biocompatibilidade e não toxicidade da quitosana (CRINI et al., 2019; SIRAJUDHEEN et al., 2021). A quitosana tem sido usada nos estudos de adsorção de corantes na forma de géis, esferas (*beads*), filmes, entre outros. Na maior parte dos estudos de adsorção a quitosana é combinada com algum outro material ou composto, orgânico ou inorgânico, como, por exemplo, óxido de grafeno, argila, outros polímeros (naturais ou sintéticos), nanopartículas metálicas, entre outros (SIRAJUDHEEN et al., 2021).

A capacidade de adsorção dos corantes *direct blue 71* e *reactive blue 19* por um composto formado por óxido de silício, nanotubos de carbono e quitosana reticulada utilizando glutaraldeído foi estudada por Abbasi e colaboradores (ABBASI, 2017), apresentando resultados satisfatórios com valores de capacidade máxima de adsorção de 61,35 mg g<sup>-1</sup> para o corante *direct blue 71* e 97,08 mg g<sup>-1</sup> para o corante *reactive blue 19*. Em um estudo de Amjlef e colaboradores (AMJLEF et al., 2023), a capacidade de adsorção do corante *Orange G* por um composto formado pela mistura de quitosana reticulada e areia de quartzo apresentou resultados indicando uma eficiência de adsorção > 95 % e uma capacidade máxima de adsorção de 172,65 mg g<sup>-1</sup>, além de ter sido mostrado que mesmo após seis ciclos de adsorção e dessorção o material não apresentou uma diminuição considerável da sua capacidade de adsorção.

A formação de esferas (*beads*) de quitosana é uma estratégia bastante utilizada na confecção de materiais a partir deste biopolímero para aplicação em processo de adsorção de corantes em soluções aquosas (SIRAJUDHEEN et al., 2021). Esse tipo de material baseado em quitosana pode ser preparado contendo certos aditivos capazes de melhorar suas propriedades, incluindo a obtenção de esferas de quitosana impregnadas com LIs (KARIMI-MALEH et al., 2021; NASEERUTEEN et al., 2018).

Karimi-Maleh e colaboradores (KARIMI-MALEH et al., 2021) obtiveram esferas de quitosana impregnadas com brometo de 1-butil-3-metilimidazólio ([BMIM][Br]) e as testaram na adsorção de azul de metileno a partir de soluções aquosas e obtiveram resultados indicando uma eficiência de adsorção de até 86 % após 25 min de contato do adsorvente com a solução do corante. É interessante notar que o azul de metileno é um corante catiônico, de forma que o processo de adsorção mostrou melhores resultados em pH alcalino, no qual não há formação dos grupos  $\text{-NH}_3^+$  na estrutura da quitosana. A capacidade máxima de adsorção, entretanto, foi de aproximadamente  $7 \text{ mg g}^{-1}$ , o que pode ser considerado um valor baixo em comparação com outros estudos. De fato, a maior parte dos estudos de adsorção de corantes utilizando a quitosana e seus derivados envolve o uso de corantes aniônicos, uma vez que os grupos  $\text{-NH}_3^+$  da cadeia polimérica da quitosana auxiliam fortemente no aumento da capacidade de adsorção desses corantes (SIRAJUDHEEN et al., 2021).

Como mencionado anteriormente e mostrado na Tabela 1 (entradas 4 e 11), os derivados da quitosana funcionalizados com grupos imidazólio obtidos por Lyu e colaboradores (LYU et al., 2019) e Sirviö e colaboradores (SIRVIÖ; VISANKO; LIIMATAINEN, 2016) foram empregados na adsorção dos corantes *sunset yellow FCF* e *direct yellow 27*, respectivamente. Ambos os materiais apresentaram ótima resistência da capacidade de adsorção mesmo com variações do pH no meio, uma vez que os grupos imidazólicos fornecem cargas positivas permanentes à estrutura do polímero. Para a adsorção de *sunset yellow FCF*, um grande aumento foi observado na capacidade máxima de adsorção do composto funcionalizado em comparação com a quitosana pura, com valores de  $300,28 \text{ mg g}^{-1}$  e  $36,08 \text{ mg g}^{-1}$ , respectivamente (LYU et al., 2019). A capacidade máxima de adsorção de *direct yellow 27*, por sua vez, foi determinada como sendo de  $2340 \text{ mg g}^{-1}$ , um valor que pode ser considerado excelente (SIRVIÖ; VISANKO; LIIMATAINEN, 2016). Ambos os estudos demonstram os ótimos resultados obtido com o uso de derivados da quitosana contendo grupos imidazólio nos processos de adsorção de corantes a partir de soluções aquosas.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 REAGENTES E SOLVENTES

Os reagentes quitosana (GD: 76 % determinado por RMN de  $^1\text{H}$ , peso molecular médio), cloreto de 4-clorobutanoíla, metilimidazol, 1,8-dibromoctano, tripolifosfato de sódio (TPP), cloreto de 1-butil-3-vinilimidazólio, *N,N'*-metilenobis(acrilamida), dihidrocloreto de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida), solução de glutaraldeído 20 %, ácido acético glacial e os solventes dimetilformamida (DMF) e acetonitrila (ACN), ambos grau HPLC, foram adquiridos da Sigma Aldrich (EUA). O etanol usado foi grau PA adquirido da Êxodo Científica (Brasil). Todos os reagentes e solventes foram utilizados sem purificação prévia. Quando utilizado água como solvente, esta foi destilada e filtrada previamente. Nos experimentos de adsorção se utilizou água ultra pura (Milli-Q ou equivalente).

### 4.2 FUNCIONALIZAÇÃO DA QUITOSANA

A fim de calcular as quantidades de reagentes em mol, determinou-se um valor de massa molecular média do monômero da quitosana, considerando-se a soma das massas moleculares dos monômeros acetilados ( $203 \text{ g mol}^{-1}$ ) e desacetilados ( $161 \text{ g mol}^{-1}$ ) multiplicados por 0,24 (grau de acetilação) e 0,76 (grau de desacetilação), respectivamente. O valor encontrado para a massa molecular média do monômero da quitosana utilizado neste trabalho foi de  $171 \text{ g mol}^{-1}$ .

#### 4.1.1 Síntese do Polímero A

A síntese do Polímero A foi feita com base em procedimentos disponíveis na literatura com algumas alterações (JIA et al., 2016; LI et al., 2016b). Inicialmente, deixou-se a quitosana secando em uma estufa a vácuo a  $\pm 30 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h para eliminar boa parte da umidade presente no polímero. Na primeira etapa da reação, em um balão de fundo redondo de 100 mL, com duas bocas, se adicionou 1 g (4,4 mmol de unidades desacetiladas) de quitosana e 30 mL de DMF e se deixou agitando, com o auxílio de uma barra magnética, sob fluxo de  $\text{N}_2$ , por 30 min. Não ocorreu a solubilização. Após esse tempo, acoplou-se um funil de adição ao balão e se adicionou 20 mL de DMF no funil juntamente com 4 mL (aproximadamente 40 mmol) de cloreto de 4-clorobutanoíla. Com o sistema todo sob uma atmosfera de  $\text{N}_2$ , iniciou-se a adição, gota-a-gota, da solução do acilante à dispersão do polímero. Essa adição demorou certa de 3 h para se completar. Deixou-se reagindo por mais 3 h. Passado

esse tempo, a dispersão foi vertida em 150 mL de água destilada, formando um sólido gelatinoso, o qual foi filtrado à vácuo usando um funil de büchner e um kitassato e lavado com etanol (aproximadamente 200 mL). O filtrado foi então colocado em uma placa de Petri e deixado secar em uma estufa a  $\pm 25$  °C por 24 h. Na segunda etapa da funcionalização, esse sólido seco foi colocado em um balão de fundo redondo de 100 mL, com duas bocas, juntamente com 30 mL de DMF. Colocou-se o balão em um banho de areia e se aqueceu a 60 °C, sob agitação magnética e atmosfera de N<sub>2</sub> (em torno de 30 min). Após esse tempo, adicionou-se 4 mL (50 mmol) de metilimidazol e se deixou reagindo por 24 h. Ao final da reação, o polímero foi retirado e lavado com 250 mL de etanol à vácuo usando um funil de büchner e um kitassato. O polímero foi então deixado secar em uma estufa a  $\pm 25$  °C por 24 h. Esse produto foi então adicionado à 60 mL de água e colocado sob forte agitação a aproximadamente 60 °C por 24 h. Formou-se uma dispersão turva, a qual foi congelada (-20 °C *overnight*), liofilizada e então guardada em um dessecador para uso posterior.

#### 4.1.2 Síntese do polímero B

O Polímero B foi sintetizado com base em procedimentos reportados na literatura (LI et al., 2016a; ZHANG et al., 2015). Primeiramente, sintetizou-se o LI brometo de 1-(8-bromooctil)-3-metilimidazólio. Em um balão de fundo redondo de 100 mL, com duas bocas, adicionou-se 30 mL de ACN e 5 equivalentes de 1,8-dibromooctano. Colocou-se o sistema sob atmosfera de N<sub>2</sub> e, em seguida, acoplou-se um funil de adição ao balão contendo 20 mL de ACN e 1 equivalente de metilimidazol. Colocou-se o sistema em um banho de areia e se iniciou o aquecimento até 60 °C. Um condensador de refluxo foi então acoplado acima do funil de adição. Quando o sistema atingiu 60 °C, iniciou-se a adição, gota-a-gota, da solução de metilimidazol sobre a solução de 1,8-dibromooctano. O processo de adição demorou cerca de 4 h e, após finalizada a adição, o funil foi retirado e o condensador acoplado diretamente no balão. Deixou-se reagindo por 24 h. Ao final desse tempo, retirou-se o balão do banho, deixou-se esfriar e se evaporou o solvente sob pressão reduzida em um rotaevaporador. O líquido viscoso obtido foi então lavado com 20 mL de éter etílico três vezes e seco sob vácuo.

Tendo-se obtido o LI, reagiu-se com a quitosana. Ao balão contendo o LI seco se adicionou 40 mL de água e 1 g de quitosana. Colocou-se o sistema sob agitação e aquecimento em um banho de areia a 70 °C. Deixou-se reagindo por 48 h. Após esse

tempo, retirou-se a solução amarelada viscosa que se formou e, após resfriada, passou-se a solução para uma membrana de diálise (celulose, 33 mm x 50 mm), a qual foi colocada em um béquer contendo aproximadamente 2 L de água, que foi trocada após aproximadamente 10 h, e deixou-se o sistema em diálise até se completar 24 h. A solução foi então congelada ( $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  *overnight*), liofilizada e o produto seco obtido foi guardado em um dessecador para uso posterior.

### 4.3 SÍNTESE DOS ADSORVENTES

#### 4.3.1 Síntese do adsorvente Quit-TPP

Preparou-se uma solução de quitosana 0,2 % (m/v) em 600 mL de uma solução aquosa de ácido acético 0,5 %. Deixou-se agitando por 20 h. Enquanto isso, preparou-se 400 mL de uma solução aquosa 0,14 % (m/v) de TPP. Separou-se a solução de quitosana em volumes iguais colocados em quatro béqueres e se adicionou gota-a-gota, com auxílio de uma bomba peristáltica e um fluxo de  $10\text{ mL min}^{-1}$ , 95,4 mL da solução de TPP em cada béquer, sob agitação. Observou-se um leve aumento da turbidez do meio. Congelou-se as soluções dos quatro béqueres *overnight*, as quais foram descongeladas após esse tempo. As quatro dispersões obtidas foram então reunidas em um único béquer e deixadas agitando por 24h. Após esse tempo, centrifugou-se as dispersões e o precipitado obtido foi lavado abundantemente com água, sendo posteriormente congelado ( $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  *overnight*) e liofilizado. O material obtido foi moído utilizando grau e pistilo e armazenado para uso posterior. Obteve-se um material na forma de um pó branco. Obtiveram-se cerca de 1,5 g de Quit-TPP para cada grama de quitosana utilizada.

#### 4.3.2 Síntese do adsorvente sIPN

Preparou-se uma solução 1 % (m/v) de quitosana em 50 mL de uma solução 0,5 % de ácido acético em um balão de fundo redondo de duas bocas. Deixou-se agitando vigorosamente por 24 h. Ao final desse tempo, adicionou-se 1 g de cloreto de 1-butil-3-vinilimidazólio e 16,51 mg do reticulante *N,N'*-metilenobis(acrilamida) e se deixou agitando por 1 h. Colocou-se então a solução em um banho de ultrassom por 30 min para eliminar o ar da solução. O balão com a solução foi então colocado em um banho de óleo a  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , adicionou-se 3 mg do iniciador dihidroclorato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) e, rapidamente, borbulhou-se  $\text{N}_2$  na solução e,

mantendo o fluxo de N<sub>2</sub>, acoplou-se um condensador de refluxo ao balão. Deixou-se a reação ocorrer, sob agitação e atmosfera inerte, por 8 h. Ao final da reação, resfriou-se a solução utilizando um banho de gelo e se colocou a solução em formas contendo dez poços de dimensões 16 x 22 mm. Congelou-se a solução por 24 h com posterior liofilização. O material obtido foi então colocado em um béquer contendo 2 L de água, a qual foi trocada duas vezes ao dia por três dias. Ao final desse tempo, o material foi retirado do béquer (secou-se o excesso de água seco com papel absorvente), congelado (-20 °C *overnight*) e liofilizado. Obteve-se um sólido branco macio (Figura A1 no Apêndice A). A massa obtida de sIPN foi aproximadamente a mesma de quitosana utilizada.

#### 4.3.3 Síntese do adsorvente Quit-PoIB

Adicionou-se 0,5 g de quitosana e 0,5 g do Polímero B em 80 mL de uma solução aquosa de ácido acético 1 % e se deixou agitando por 24 h. Formou-se uma solução viscosa. Após esse tempo, adicionou-se gota-a-gota, sob agitação forte, 1 mL de uma solução 20 % de glutaraldeído. Agitou-se fortemente por mais 1 min e então colocou-se a solução em formas contendo dez poços de dimensões 16 x 22 mm e se deixou imóvel *overnight* (aproximadamente 16 h). Após esse tempo, verificou-se a formação de um material mais rígido e gelatinoso de coloração amarelada, o qual foi congelado e liofilizado. Tirou-se o material das formas e estes foram adicionados à um béquer contendo 2 L de água. Deixou-se o material na água por dois dias com trocas da água ao final do primeiro dia e no início e final do segundo dia. O material foi então retirado do béquer (o excesso de água seco com papel absorvente), congelado (-20 °C *overnight*) e liofilizado. Obteve-se o material como um sólido macio de coloração marrom-alaranjada (Figura A2 no Apêndice A). Obteve-se cerca de 1,1 g de material.

### 4.4 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

#### 4.4.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR foram adquiridos em um espectrofotômetro do modelo Vertex 70 (Bruker, Alemanha) com um amostrador ATR (*attenuated total reflectance*). O Polímero A e a quitosana pura foram analisados conforme obtidos, enquanto que o Polímero B e os adsorventes Quit-TPP, sIPN e Quit-PoIB foram analisados secos após liofilização. As amostras foram postas sobre o cristal de ATR e 64 *scans* foram

medidos de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $30\text{ cm}^{-1}$ , com uma resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e 16 *scans* do espectro de fundo. Os espectros das figuras foram obtidos utilizando o *software* OriginPro versão 8.5 (OriginLab, EUA). A análise foi feita no Laboratório de Materiais Inorgânicos (LMI) da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

#### **4.4.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)**

As análises de RMN foram feitas utilizando um equipamento do modelo Bruker Avance III (Bruker, Alemanha) operando em 600,13 MHz para  $^1\text{H}$  e 150,32 MHz para  $^{13}\text{C}$ . As amostras foram preparadas em  $\text{D}_2\text{O}$  com ou sem adição de HCl concentrado. Após a completa solubilização, as amostras foram transferidas para tubos de 5 mm e analisadas. Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  foram calibrados utilizando o sinal residual do solvente considerando a temperatura da análise de acordo com o reportado na literatura (GOTTLIEB; KOTLYAR; NUDELMAN, 1997). Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido foram adquiridos no mesmo equipamento. Foram utilizados rotores de zircônia de 2,5 mm ou 4 mm, os quais foram completamente preenchidos com as amostras. Durante a análise, as amostras foram submetidas ao giro no ângulo mágico utilizando polarização cruzada (CPMAS) para aquisição dos espectros. A velocidade de giro utilizada foi de 15 kHz. A calibração do deslocamento químico nos espectros foi feita por meio da obtenção de um espectro do padrão glicina ou adamantano antes da análise das amostras. Os espectros foram tratados utilizando o *software* MestReNova v. 11.0 (Metrelab Research, Espanha). As análises foram feitas no Núcleo de Química de Heterociclos (NUQUIMHE) da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

### **4.5 ESTABILIDADE TÉRMICA**

#### **4.5.1 Análise termogravimétrica (TGA)**

As análises de estabilidade térmica por TGA foram feitas utilizando equipamentos dos modelos TA Q500 ou TA Q5000 (TA Instruments, EUA). O Polímero A e a quitosana pura foram analisados conforme obtidos, enquanto que o Polímero B e os adsorventes Quit-TPP, sIPN e Quit-PoIB foram analisados secos após liofilização. Todas as amostras foram analisadas de aproximadamente  $40\text{ }^\circ\text{C}$  até  $600\text{ }^\circ\text{C}$  com uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . Entre 5 mg e 10 mg de amostra foram utilizadas no equipamento modelo Q500 e entre 1 mg e 5 mg no equipamento Q5000. Todas as

análises foram realizadas sob atmosfera de N<sub>2</sub> com um fluxo de 25 mL min<sup>-1</sup>. A calibração do equipamento foi verificada por meio da medida do perfil de perda de massa de uma amostra de oxalato cálcio monohidratado. As curvas de TGA foram construídas utilizando o *software* OriginPro versão 8.5 (OriginLab, EUA). As análises foram realizadas no Núcleo de Química de Heterociclos (NUQUIMHE) da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) e no Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Universidade de Coimbra (UC).

## 4.6 ANÁLISES REOLÓGICAS

### 4.6.1 Reometria oscilatória e rotacional

As análises reológicas foram feitas utilizando um equipamento do modelo MCR 102 (Anton Paar, Alemanha) utilizando uma geometria cone-placa com um diâmetro de placa de 50 mm (ângulo de 1°) e altura entre as placas de 1 mm. As propriedades viscoelásticas dinâmicas (módulo de armazenamento G' e módulo de perda G'') foram medidas no modo de cisalhamento oscilatório em função da frequência angular no intervalo de 0,1 rad s<sup>-1</sup> a 100 rad s<sup>-1</sup> e com uma amplitude de deformação de 3 %, a qual foi estabelecida de acordo com medidas prévias da região viscoelástica das amostras (Figura A3 no Apêndice A).

As medidas de viscosidade foram feitas utilizando a mesma geometria com a diferença de que o diâmetro de placa foi de 25 mm. A viscosidade aparente das amostras foi medida em função da taxa de cisalhamento no intervalo de 0,1 s<sup>-1</sup> até 100 s<sup>-1</sup>. Todas as medidas foram feitas a 25 °C. Os gráficos mostrando os resultados das análises reológicas foram construídos utilizando o *software* OriginPro versão 8.5 (OriginLab, EUA). As medidas foram feitas no Departamento de Física do Solo da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

## 4.7 MORFOLOGIA

### 4.7.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram feitas utilizando os equipamentos dos modelos Quanta 200FEG 30 kV (FEI Company, EUA) e Jeol JSM-5310 (Jeol Ltd., Japão). Os hidrogéis foram preparados nas concentrações de ≈ 170 g L<sup>-1</sup> para o Polímero A, 60 g L<sup>-1</sup> para o Polímero B e 100 g L<sup>-1</sup> para a quitosana pura

(solubilizada em uma solução aquosa de ácido acético 1 %), congelados a aproximadamente  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  *overnight* e liofilizados antes da análise de microscopia. Os adsorventes sIPN, Quit-TPP e Quit-PolB foram obtidos liofilizados no final da síntese e assim foram analisados, enquanto que a quitosana pura usada na adsorção não passou por nenhum tratamento anterior à microscopia. As amostras foram recobertas com uma camada de ouro e analisadas com uma voltagem de 10 kV. As análises foram realizadas pelo Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE, Recife, Brasil) e pelo Instituto Pedro Nunes (IPN, Coimbra, Portugal).

#### 4.8 ÁREA SUPERFICIAL E POROSIDADE

##### 4.8.1 Isotermas de adsorção de BET

A área de superfície e o volume dos poros foram obtidos utilizando um equipamento modelo ASAP 2000 20Q-34001-01 (Micromeritics Instruments, EUA) e o método Brunauer-Emmet-Teller (BET). Os adsorventes sIPN, Quit-TPP e Quit-PolB foram obtidos liofilizados no final da síntese e assim foram analisados, enquanto que a quitosana pura usada na adsorção não passou por nenhum tratamento prévio. As análises foram realizadas pelo Instituto Pedro Nunes (IPN, Coimbra, Portugal).

##### 4.8.2 Porosimetria por intrusão de mercúrio

A distribuição de tamanho dos poros, a área total dos poros e a porosidade das amostras foram medidas utilizando um equipamento modelo Autopore IV (Micromeritics Instruments, EUA). Os adsorventes sIPN, Quit-TPP e Quit-PolB foram obtidos liofilizados no final da síntese e assim foram analisados, enquanto que a quitosana pura usada na adsorção não passou por nenhum tratamento prévio. Antes das medidas, resíduos de água e outras impurezas foram removidas submetendo as amostras a uma pressão de  $50\text{ }\mu\text{m Hg}$  por 5 min. As análises foram realizadas pelo Instituto Pedro Nunes (IPN, Coimbra, Portugal).

#### 4.9 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO

Os experimentos de adsorção foram realizados utilizando o corante *Acid Orange 7* na sua forma de sal de sódio solubilizado em água ultrapura (Milli-Q ou equivalente). A concentração de corante utilizada nos experimentos, exceto na obtenção das isotermas de adsorção, foi de  $50\text{ mg L}^{-1}$  (obtida por diluição de uma

solução  $1 \text{ g L}^{-1}$ ). A concentração de corante nas soluções antes e depois do processo de adsorção foi determinada por meio da medida da absorbância dessas soluções (diluídas quando necessário) e aplicação do valor medido em uma curva de calibração. Utilizou-se um espectrofotômetro UV-vis modelo P9 (Avantor VWR, EUA) operando no comprimento de onda de  $485 \text{ nm}$ . O valor de comprimento de onda utilizado foi o valor de máxima absorbância visualizado no espectro de absorção da solução de corante. A quitosana pura e o Quit-TPP, por se tratarem de um material floculoso e na forma de pó, respectivamente, foram utilizados diretamente como obtidos. O sIPN e o Quit-PolB, por outro lado, foram cortados em pedaços de massa adequada com o auxílio de uma lâmina. Em todos os testes de adsorção o adsorvente foi colocado sobre a solução contendo corante e deixou-se agitando em uma incubadora de agitação orbital a  $70 \text{ rpm}$  pelo tempo determinado de cada experimento. O volume de solução de corante utilizado foi, em geral, de  $20 \text{ mL}$  postos em béqueres de  $50 \text{ mL}$ . Ao final do tempo de adsorção, retirou-se uma alíquota da solução para a medida da absorbância. Em alguns casos, fez-se necessário uma etapa de centrifugação ( $6000 \text{ rpm}$  por  $5 \text{ min}$ ) da solução antes da coleta da alíquota. Essa alíquota foi então diluída até concentração adequada à faixa de concentração da curva de calibração. Em alguns casos onde se verificou visualmente coloração muito fraca ao final do processo de adsorção, a medida foi feita diretamente na solução sem diluição. À exceção do teste específico de variação de temperatura, todos os experimentos de adsorção foram realizados a temperatura ambiente de  $27 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Para os testes de variação de pH foram utilizadas soluções de  $\text{NaOH } 0,1 \text{ M}$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4 0,1 \text{ M}$  para correção do pH até o valor desejado, o qual foi medido utilizando um pHmetro equipado com um eletrodo de vidro previamente calibrado. Os testes foram realizados nos pHs 3, 5, 7 e 9, sendo que o valor de pH em que obteve o melhor resultado de adsorção foi utilizado nos testes seguintes. Para os testes de variação da quantidade de adsorvente, utilizaram-se as massas adequadas para se obter soluções de concentração  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ,  $1 \text{ g L}^{-1}$  e  $2 \text{ g L}^{-1}$  de adsorvente. Os testes de variação da força iônica do meio foram realizados utilizando soluções de  $\text{NaCl}$  nas concentrações  $0,1 \text{ M}$ ,  $0,5 \text{ M}$  e  $1 \text{ M}$ . O pH dessas soluções foi corrigido antes da adição do adsorvente para os valores de melhor desempenho de adsorção. A quantidade de adsorvente utilizada foi a que apresentou os melhores resultados no teste anterior.

Para os testes de cinética de adsorção, a concentração do corante foi de 50 mg L<sup>-1</sup> e um volume de solução de 20 mL e a quantidade de adsorvente foi de 1 g L<sup>-1</sup>. Em tempos pré-determinados, alíquotas da solução foram retiradas para análise da concentração e um volume igual de solvente foi repostado no recipiente. Os volumes das alíquotas variaram de acordo com tempo e com o experimento, ficando entre 150 µL e 300 µL. Na obtenção das isotermas de adsorção se utilizaram volumes iguais (20 mL) de solução de corante com concentrações crescentes: (12,5, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 250 e 300) mg L<sup>-1</sup> para a quitosana, (12,5, 25, 50, 100, 125, 150, 175, 200, 250, 300, 400, 500, 600 e 700) mg L<sup>-1</sup> para o Quit-TPP, (25, 50, 75, 100, 150, 200, 250, 300, 400 e 500) mg L<sup>-1</sup> para o sIPN e (25, 50, 75, 100, 150, 200, 250, 300, 400, 500, 600 e 700) mg L<sup>-1</sup> para o Quit-PolB. O adsorvente foi deixado em contato com as soluções de diversas concentrações *overnight* (cerca de 16 h) para que o equilíbrio pudesse ser atingido em todas as concentrações e, ao final desse tempo, uma alíquota da solução foi retirada para a determinação da concentração de corante.

Todos os testes foram realizados em triplicata.

#### 4.10 EXPERIMENTOS DE DESSORÇÃO E REUTILIZAÇÃO

Realizaram-se experimentos de dessorção do corante AO7 a partir dos adsorventes utilizados nos experimentos de adsorção. Para tanto, testou-se a utilização dos solventes água pura, uma solução de água e etanol 50:50 (v/v), etanol e uma solução de NaOH 1 M como candidatos a agentes de dessorção do corante. Para cada adsorvente contendo AO7 adsorvido, testou-se esses solventes e aquele que apresentou o melhor resultado foi utilizado no estudo do perfil de dessorção. Os resultados desses testes preliminares podem ser vistos nas Figuras A43-A46 no Apêndice A. Os melhores resultados foram obtidos utilizando a solução de NaOH 1 M para os adsorventes quitosana pura, sIPN e Quit-PolB. Para o Quit-TPP o melhor resultado foi obtido utilizando a solução hidroalcolica (para esse adsorvente não se testou a solução de NaOH 1 M porque ele degrada nesse meio). Definido o solvente mais adequado, o perfil de dessorção do AO7 a partir dos adsorventes foi analisado em função do tempo. Utilizou-se 50 mL de solvente e uma quantidade de 1 g L<sup>-1</sup> de adsorvente contendo corante e os testes foram realizados sob agitação orbital a 100 rpm. Alíquotas da solução foram retiradas em tempos pré-determinados para se determinar a concentração de corante, sendo que o mesmo volume de solvente foi

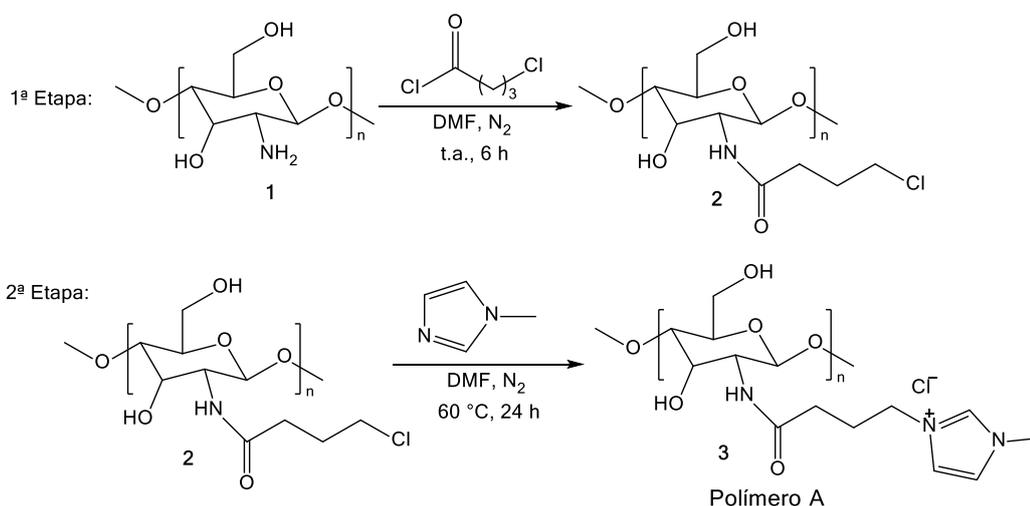
reposto no recipiente. Testou-se também a capacidade dos adsorventes de serem utilizados mais de uma vez na adsorção do corante AO7. Utilizaram-se as condições definidas como melhores para cada adsorvente testado com a mesma porção de adsorvente sendo utilizada em sequências de adsorção e dessorção. Alíquotas da solução foram retiradas em tempos pré-determinados para se determinar a concentração de corante, sendo que o mesmo volume de solvente foi repostado no recipiente. A temperatura utilizada em todos os testes foi a temperatura ambiente em torno de  $27\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$ . Todos os testes foram realizados em triplicata.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO POLÍMERO A

O primeiro produto de funcionalização da quitosana refere-se à introdução do heterociclo metilimidazólio usando um conector proveniente do cloreto de 4-clorobutanoila, conforme mostrado no esquema da Figura 13. A reação ocorre em duas etapas e envolve, primeiramente, a acilação do grupo  $-NH_2$  da quitosana (**1**) com o cloreto ácido e, posteriormente, a substituição do átomo de cloro da cadeia alquílica do polímero funcionalizado (**2**) por metilimidazol. O produto formado é a quitosana ligada a uma espécie de cloreto de metilimidazólio (substituinte carregado) (**3**).

Figura 13 - Esquema da síntese do Polímero A.

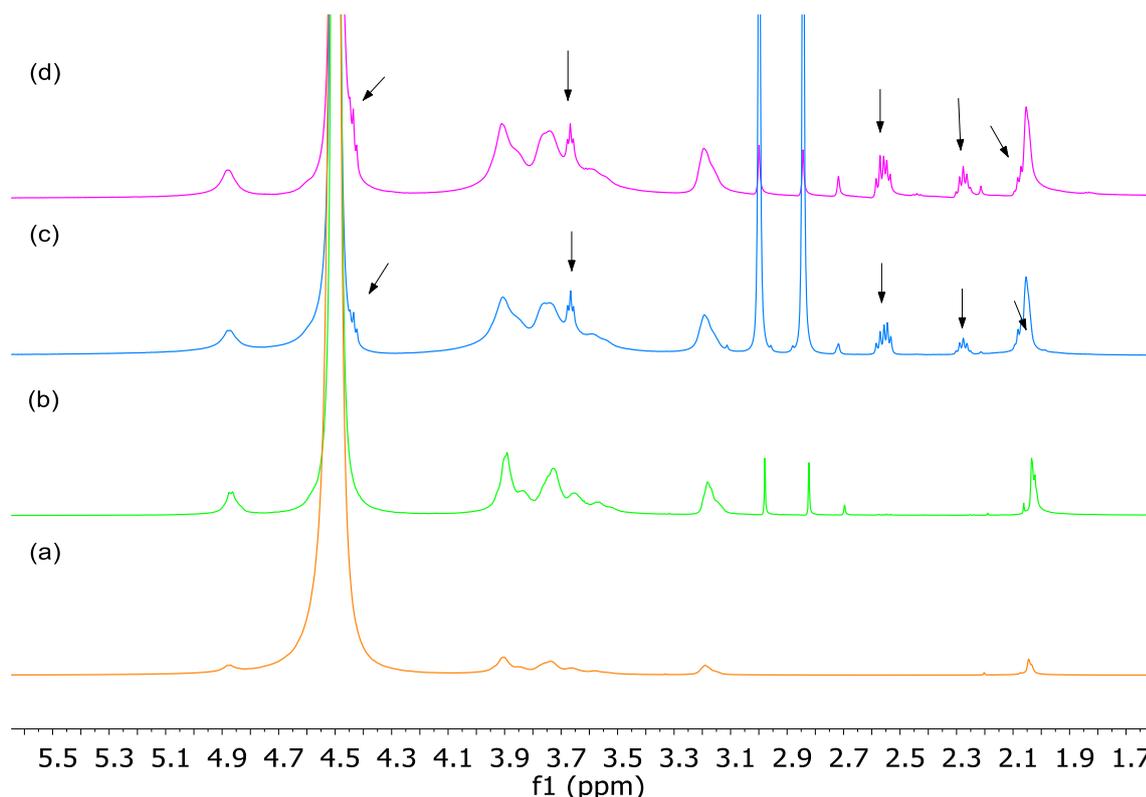


A síntese do Polímero A foi feita com base em procedimentos disponíveis na literatura (JIA et al., 2016; LI et al., 2016b). Nesses trabalhos, a primeira etapa da reação foi feita utilizando *N*-metilpirrolidona (NMP) como solvente e 3 h de duração. No presente trabalho, porém, foi utilizado DMF como solvente, o qual além de ser semelhante ao NMP, é de mais fácil acesso. O tempo de reação de 3 h foi testado, mas se mostrou insatisfatório, pois não houve mudança considerável no espectro de RMN de  $^1H$  do polímero (Figura 14). Testou-se então os tempos de reação de 6 h e 9 h, para os quais os espectros de RMN de  $^1H$  apresentaram mudanças consideráveis, além disso, ambos os espectros não diferiram muito, de forma que o tempo de 6 h foi escolhido como o mais adequado. A Figura 14 mostra os espectros de RMN de  $^1H$  da quitosana pura e dos polímeros funcionalizados obtidos com diferentes tempos de reação na etapa de acilação, sendo que as setas indicam os sinais novos que

aparecem nos tempos de 6 h e 9 h. O par de sinais intensos entre 2,75 ppm e 3 ppm é referente ao resíduo de DMF na amostra.

É importante salientar que a reação da primeira etapa é feita de modo heterogêneo, uma vez que o DMF não é um solvente para a quitosana. Ao final dessa etapa, o conteúdo da reação é vertido em água, levando ao produto **2** na forma de um sólido gelatinoso, o qual é filtrado, lavado com etanol, e deixado secar. Alguma quantidade residual do cloreto ácido, que tenha sobrado no meio reacional, foi transformada no ácido carboxílico ao reagir com a água. O produto **2** obtido nesta etapa é solúvel em água (sem necessidade de acidificação), diferentemente da quitosana pura, indicando que provavelmente ocorreu a funcionalização das cadeias poliméricas, uma vez que a adição do substituinte clorado apolar leva a uma maior repulsão das cadeias e, conseqüentemente, permite à água dissolver o polímero.

Figura 14 - Espectros de RMN de  $^1\text{H}^a$  da quitosana (a) e dos produtos de reação com 3 h (b), 6 h (c) e 9 h (d) de duração para a primeira etapa da formação do Polímero A.



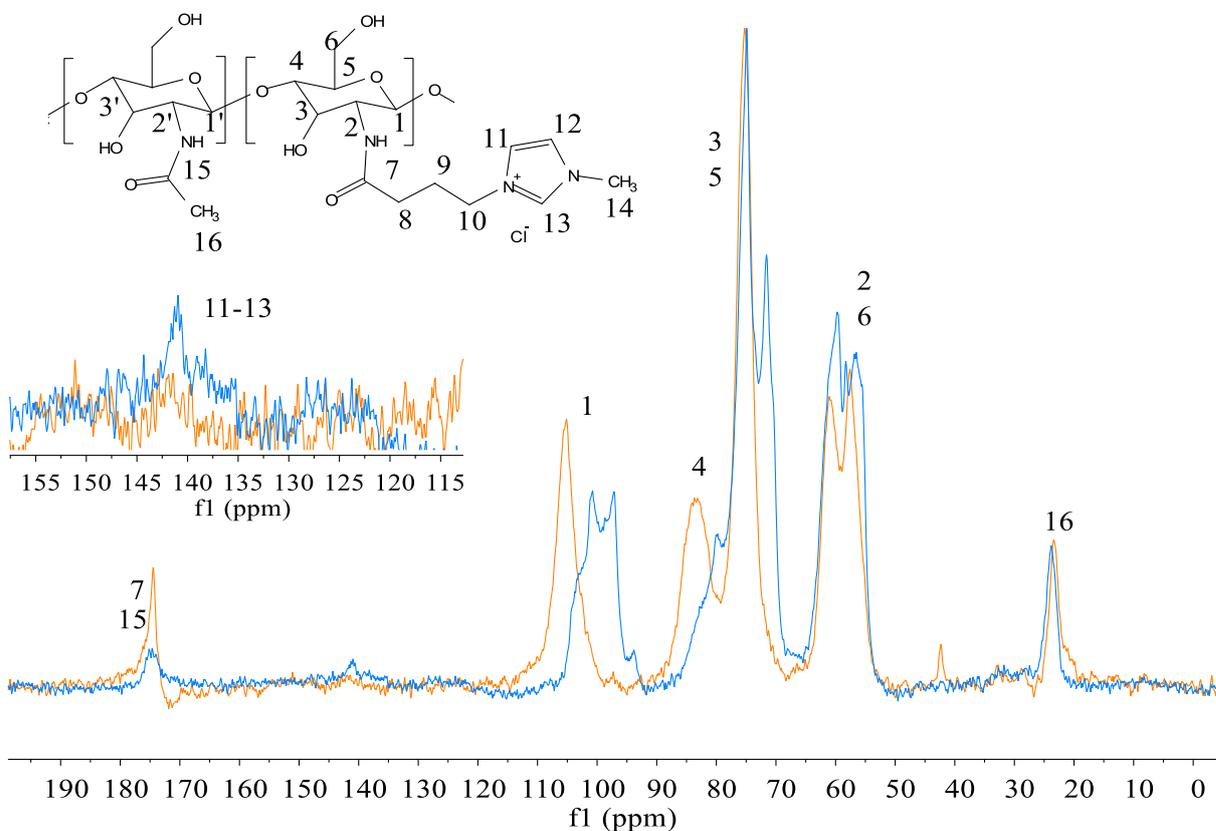
<sup>a</sup> Espectro (a) feito em  $\text{D}_2\text{O}$  1 % HCl (v/v),  $10 \text{ mg mL}^{-1}$ ,  $50^\circ\text{C}$ , 600 MHz; espectro (b) em  $\text{D}_2\text{O}$  0,7 % HCl (v/v),  $7 \text{ mg mL}^{-1}$ ,  $50^\circ\text{C}$ , 600 MHz; espectro (c) em  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $6,5 \text{ mg mL}^{-1}$ ,  $50^\circ\text{C}$ , 600 MHz e espectro (d) em  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $6,7 \text{ mg mL}^{-1}$ ,  $50^\circ\text{C}$ , 600 MHz.

Quanto à segunda etapa da reação (Figura 13), nos trabalhos usados como referência (JIA et al., 2016; LI et al., 2016b) os autores utilizam o próprio heterociclo

como solvente a 80 °C por 72 h. No presente trabalho, utilizou-se DMF como solvente e o heterociclo metilimidazol em solução em condições mais brandas (60 °C) por menos tempo (24 h), seguindo o proposto por Wei e colaboradores (WEI et al., 2019). Ao final da reação, o produto **3** (sólido) foi lavado com etanol (200 mL). O produto **3** é insolúvel em água, indicando a modificação do intermediário solúvel **2**. Porém, quando submetido a agitação intensa sob aquecimento ( $\approx 60$  °C) por 24 h, com posterior congelamento e liofilização, o polímero **3** se mostrou parcialmente solúvel.

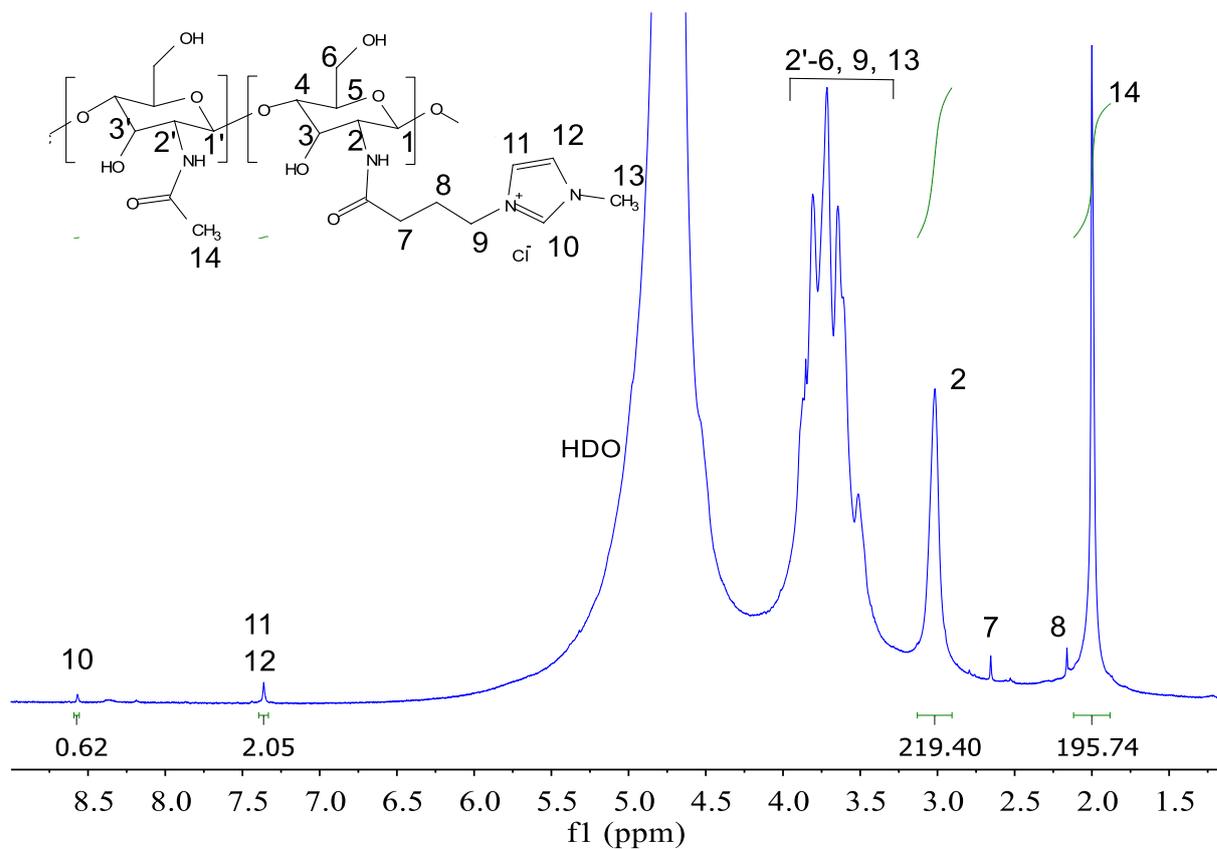
A caracterização estrutural do Polímero A foi feita utilizando as técnicas de RMN e FTIR. Os espectros de RMN foram obtidos para o produto **3** antes e depois de este ser agitado sob aquecimento e liofilizado. Antes desse procedimento a amostra insolúvel foi analisada no estado sólido utilizando uma sonda de RMN de estado sólido e o espectro é mostrado na Figura 15. Após o procedimento descrito, a parcela solúvel do produto **3** foi analisada por RMN de  $^1\text{H}$  em solução e o espectro é mostrado na Figura 16.

Figura 15 - Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido com polarização cruzada (CPMAS) do Polímero A (em azul) e da quitosana (em laranja) (150,32 MHz, MAS 15 kHz).



Pode-se notar, na Figura 15, algumas diferenças entre o espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  da quitosana pura e do Polímero A que são indicativos da funcionalização. Primeiramente, o novo sinal em aproximadamente 140 ppm no espectro do Polímero A pode ser atribuído à presença dos carbonos contidos no anel imidazólio do produto (C11, C12 E C13) (VIEIRA et al., 2024). Os demais sinais do substituinte (C7-C10 e C14) não apareceram como novos sinais no espectro, o que pode ser atribuído aos seus deslocamentos químicos ( $\delta_{\text{C}}$ ) serem semelhantes aos dos carbonos da cadeia polimérica, de forma que tenham ficado sobrepostos pelos sinais destes últimos. Entretanto, comparando-se os espectros da quitosana pura e do Polímero A, nota-se que há grande diferença no perfil dos sinais, tanto em termos de forma como posição. O sinal do carbono C1, por exemplo, no espectro do Polímero A, desloca-se para menores valores de  $\delta_{\text{C}}$ , além de se desdobrar em diversos picos que se sobrepõem. Essas mudanças indicam que o ambiente químico dos núcleos C1 mudaram no produto, o que pode ser atribuído à ocorrência da funcionalização do grupo  $-\text{NH}_2$  ligado ao carbono vizinho C2. O sinal do carbono C2, por sua vez, se encontra juntamente com o sinal de C6 na região de 65 ppm a 55 ppm, e também sofre mudanças no espectro do produto em comparação com a quitosana pura, principalmente o aparecimento de mais um pico entre os sinais que já apareciam no espectro da quitosana pura. Considerando-se os sinais dos carbonos C3, C4 e C5 da quitosana, pode-se notar que há variação do perfil dos sinais e do  $\delta_{\text{C}}$ , principalmente o aparecimento de um pico intenso em aproximadamente 70 ppm, o que pode estar relacionado à funcionalização do polímero. O aumento de intensidade deste sinal em aproximadamente 70 ppm e também do sinal dos carbonos C2 e C6 pode ser consequência da presença dos carbonos C8-C10 no produto, uma vez que esses carbonos são consideravelmente hidrogenados e a intensidade dos sinais nos espectros de RMN no estado sólido obtidos por meio de CPMAS estão relacionados à proximidade dos núcleos de carbono da amostra com núcleos de hidrogênio vizinhos (REIF et al., 2021).

Figura 16 - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da fração solúvel do Polímero A ( $\text{D}_2\text{O}$ ,  $13 \text{ mg mL}^{-1}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ).

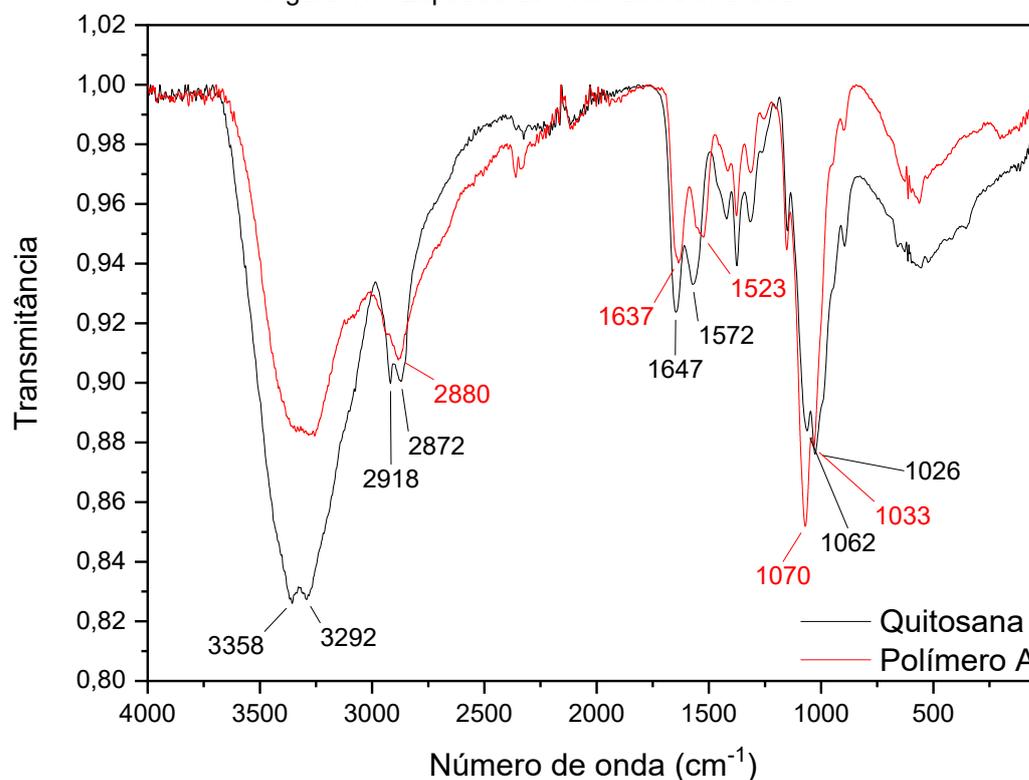


O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da porção solúvel do Polímero A, obtida após forte agitação sob aquecimento e posterior liofilização, mostrado na Figura 16, apresenta os sinais correspondentes aos hidrogênios da cadeia polimérica da quitosana e sinais novos que correspondem aos hidrogênios do substituinte nas regiões de  $\delta_{\text{H}}$  característicos desses núcleos (VIEIRA et al., 2024). Esse resultado mostra que ocorreu a funcionalização da quitosana formando o Polímero A, considerando-se a fração solúvel do produto. A partir do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da Figura 16, calculou-se o grau de substituição (GS) de acordo com a Equação 12, onde  $I_{\text{Im}}$  é a integral dos sinais dos hidrogênios do anel imidazólio,  $n$  é o número de hidrogênios do anel imidazólio,  $I_2$  é a integral do sinal do H2 da quitosana ( $\approx 3 \text{ ppm}$ ) e  $I_{\text{NHAc}}$  é a integral do sinal dos hidrogênios do grupo metila da porção acetilada da quitosana (JIA et al., 2016; LI et al., 2016b). O valor encontrado para o GS da funcionalização da quitosana formando o Polímero A foi de 0,46 % para a fração solúvel do produto. Esse resultado indica uma baixa eficiência para essa funcionalização.

$$GS(\%) = \frac{I_{\text{Im}}/n}{(I_2 + 1/3 I_{\text{NHAc}})} \times 100 \quad (12)$$

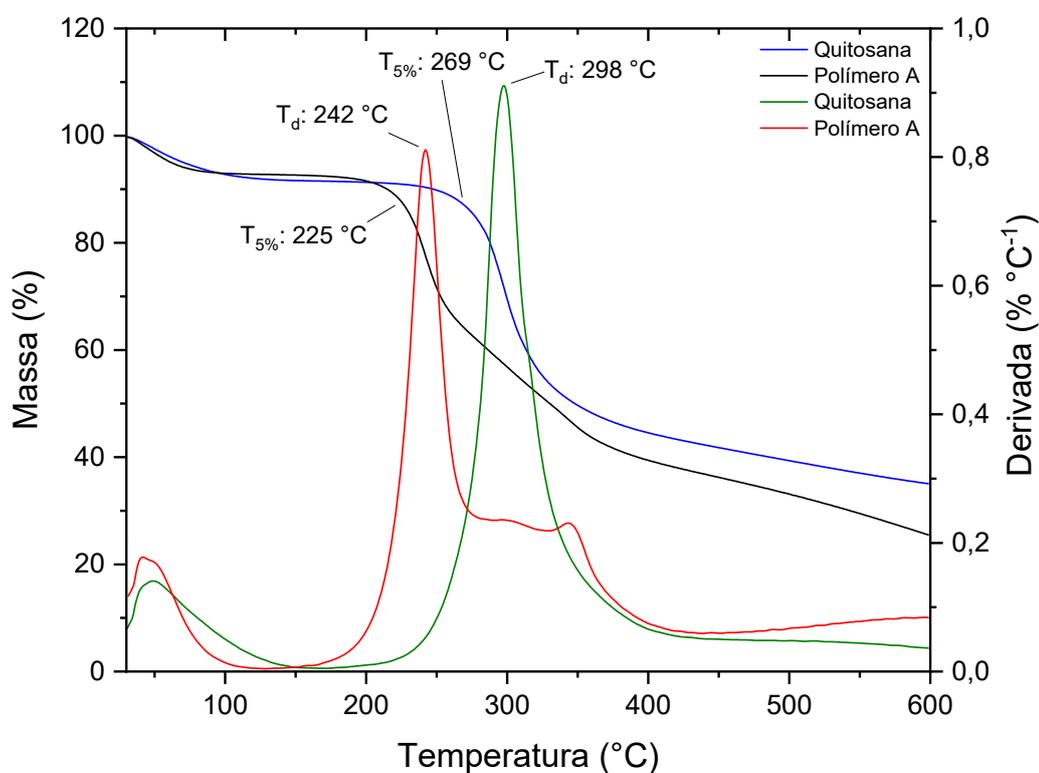
O Polímero A também foi analisado utilizando FTIR e o espectro é mostrado na Figura 17, na qual é possível notar algumas diferenças entre os espectros da quitosana pura e do Polímero A. A banda em  $1572\text{ cm}^{-1}$  da quitosana, referente à banda de amida II (deformação N-H) (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005), é deslocada para  $1523\text{ cm}^{-1}$  no Polímero A, enquanto que a banda de amida I (estiramento C=O), em  $1647\text{ cm}^{-1}$  (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005), sofre um deslocamento menor, indo para  $1637\text{ cm}^{-1}$  no espectro do Polímero A. Essas mudanças podem indicar a formação de um novo grupo amida na cadeia polimérica (além do presente na porção acetilada da quitosana), sendo este proveniente da reação de acilação na primeira etapa de síntese do Polímero A. Não há, porém, na região de  $1650\text{ cm}^{-1}$  a  $1500\text{ cm}^{-1}$ , bandas novas no espectro do produto que indiquem a presença de grupos imidazólio. Esse fato está relacionado com o baixo GS e, portanto, essas bandas podem estar sobrepostas pelas bandas da cadeia polimérica da quitosana presentes em proporção muito maior. Observa-se também a diminuição de intensidade das bandas de estiramento das ligações O-H e N-H na região de  $3500\text{ cm}^{-1}$  a  $3000\text{ cm}^{-1}$  (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005), o que pode estar relacionado à reação dos grupos  $\text{-NH}_2$  da quitosana.

Figura 17 - Espectro de FTIR do Polímero A.



Analisou-se também o perfil das curvas de TGA da quitosana pura e do Polímero A, mostradas na Figura 18, em que  $T_{5\%}$  é a temperatura na qual a amostra perdeu 5 % de massa (considerando a massa após eliminação de voláteis) e  $T_d$  é a temperatura em que a taxa de decomposição é máxima (pico das curvas da derivada). As perdas de massa de 30 °C até 150 °C foram atribuídas a perda de voláteis das amostras, principalmente água, e os valores foram de 8,2 % para a quitosana e 6,9 % para o Polímero A. Verificou-se mudanças do perfil de perda de massa da quitosana após funcionalização. O Polímero A é menos estável termicamente que a quitosana pura, apresentando  $T_{5\%}$  de 225 °C, enquanto que a quitosana perdeu a mesma porcentagem de massa em 269 °C. A perda de estabilidade térmica do produto de funcionalização pode ser explicada pelo rompimento de parte da rede de ligações de hidrogênio da quitosana pura após a reação (YUAN et al., 2022). Nota-se também que na curva do Polímero A há uma considerável perda de massa na região de 250 °C a 350 °C, a qual se sobrepõe à perda de massa da quitosana, podendo ser atribuída à decomposição térmica da quitosana que não reagiu.

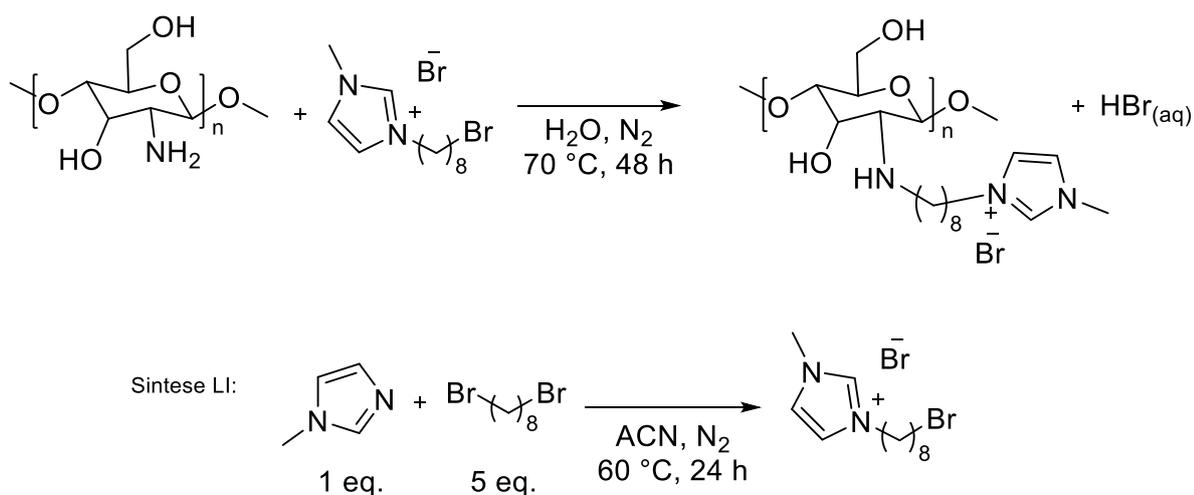
Figura 18 - Curvas de TGA da quitosana e do Polímero A.



## 5.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO POLÍMERO B

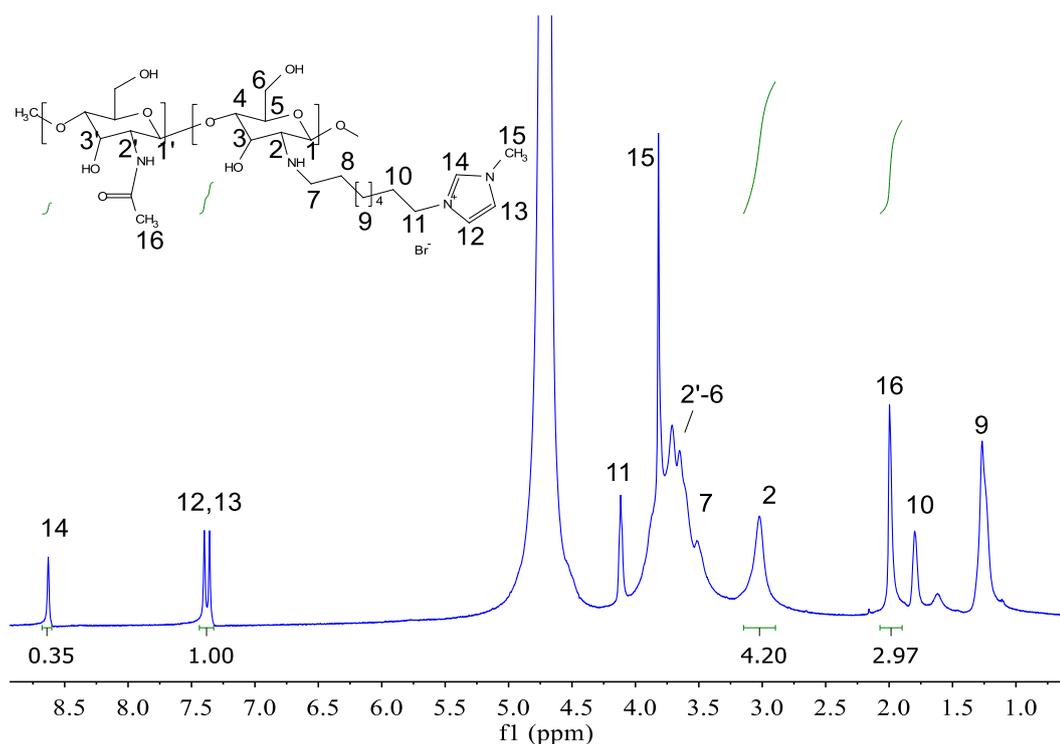
O segundo produto de funcionalização da quitosana com o grupo imidazólio se refere à introdução de um substituinte metilimidazólio conectado à cadeia polimérica utilizando um conector alifático de oito metilenos, conforme mostrado no esquema da Figura 19. A reação ocorre entre a quitosana e o líquido iônico brometo de 1-(8-bromooctil)-3-metilimidazólio ( $[\text{C}_8\text{MIMBr}][\text{Br}]$ ) sob aquecimento, utilizando água como solvente por 48 h, baseando-se em trabalhos publicados na literatura (LI et al., 2016a; ZHANG et al., 2015). Antes, porém, sintetizou-se o  $[\text{C}_8\text{MIMBr}][\text{Br}]$  por meio de uma reação de substituição nucleofílica entre metilimidazol e 1,8-dibromooctano, utilizando um excesso de haleto (LI et al., 2016a; ZHANG et al., 2015). Ao final da reação, formou-se uma solução viscosa amarelada, a qual foi purificada por diálise utilizando água para extrair o  $[\text{C}_8\text{MIMBr}][\text{Br}]$  que não reagiu.

Figura 19 - Esquema de síntese do Polímero B.



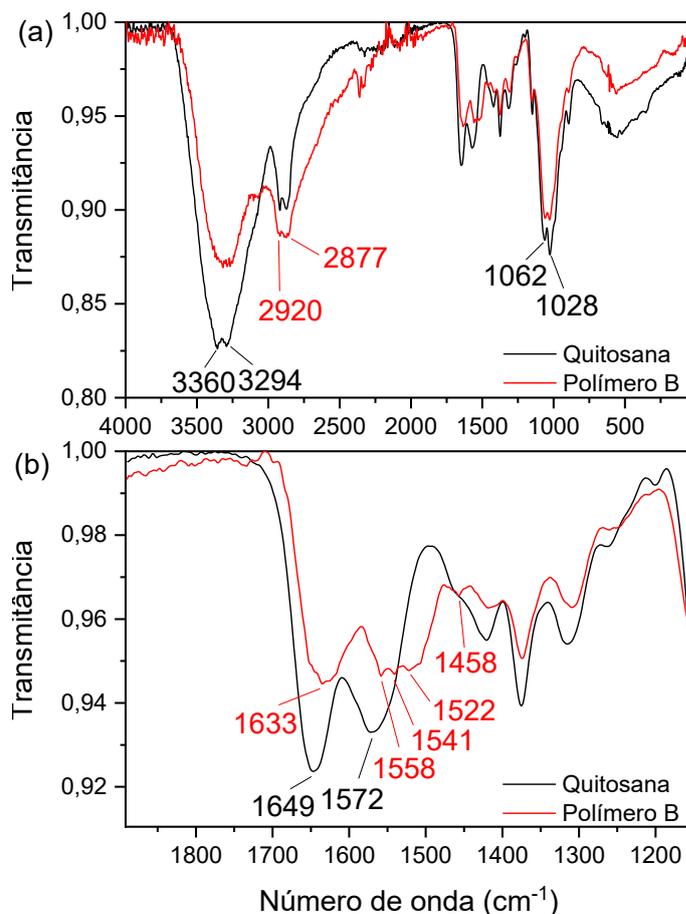
O produto obtido ao final do processo é solúvel em água e o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  é mostrado na Figura 20. Nota-se a presença dos sinais tanto da cadeia alquílica como do anel metilimidazólio, além dos sinais da quitosana, indicando a ocorrência da funcionalização. O grau de substituição foi calculado de acordo com a Equação 12 e se encontrou um valor de 8,7 %.

Figura 20 - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do Polímero B ( $\text{D}_2\text{O}$ ,  $8 \text{ mg mL}^{-1}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ).



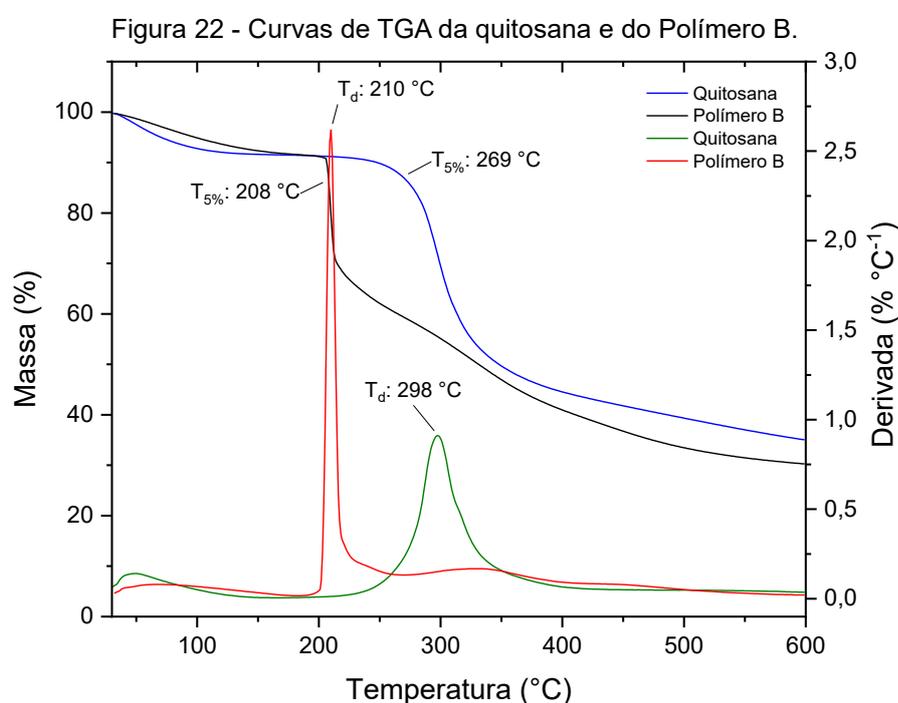
A Figura 21 mostra o espectro de FTIR do Polímero B. Comparando-se os espectros da quitosana e do Polímero B se nota que há, no segundo, novas bandas em  $1541 \text{ cm}^{-1}$  e  $1522 \text{ cm}^{-1}$ , as quais podem ser atribuídas às ligações  $\text{C}=\text{C}$  e  $\text{C}=\text{N}$  do anel imidazólio. Entretanto, uma vez que não há consenso na literatura sobre a posição dessas bandas nos espectros de FTIR de derivados da quitosana contendo o grupo imidazólio, como previamente discutido, não se pode afirmar com certeza que seja esse o caso. Nota-se também que há uma variação de posição das bandas de amida I e II de  $1649 \text{ cm}^{-1}$  para  $1633 \text{ cm}^{-1}$  e  $1572 \text{ cm}^{-1}$  para  $1558 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Verifica-se na região de  $3500 \text{ cm}^{-1}$  a  $2500 \text{ cm}^{-1}$  que, proporcionalmente, as bandas em torno de  $2900 \text{ cm}^{-1}$  são mais intensas no espectro do Polímero B do que no espectro da quitosana, quando comparadas com as bandas de O-H e N-H dos respectivos espectros. Isso pode estar relacionado tanto com o aumento do número de ligações C-H, cujas bandas são observadas em torno de  $2900 \text{ cm}^{-1}$  (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005), como com a diminuição da quantidade de ligações N-H devido à reação do grupo  $-\text{NH}_2$  da quitosana.

Figura 21 - Espectro de FTIR do Polímero B (a) com expansão da região 2000  $\text{cm}^{-1}$  a 1000  $\text{cm}^{-1}$  (b).



A obtenção do Polímero B também foi verificada analisando as curvas de TGA da quitosana e do produto da reação, as quais são mostradas na Figura 22. Nota-se que há grande diferença entre as curvas da quitosana e do Polímero B. Os valores de  $T_{5\%}$  encontrados foram de 269  $^{\circ}\text{C}$  e 208  $^{\circ}\text{C}$  para a quitosana e para o Polímero B, respectivamente. Mais notável, entretanto, é a rápida (alto valor da derivada) perda de massa que ocorre com o Polímero B em 200  $^{\circ}\text{C}$ , com  $T_d$  em 210  $^{\circ}\text{C}$ . Essa perda de massa pode ser atribuída à decomposição térmica da fração funcionalizada dos monômeros que compõe a cadeia do Polímero B (MAHVASH et al., 2023). Após essa etapa, há uma perda de massa gradual até 600  $^{\circ}\text{C}$ . Na região entre 300  $^{\circ}\text{C}$  e 350  $^{\circ}\text{C}$ , pode-se ver que há uma considerável perda de massa na curva do Polímero B que se sobrepõe à curva da quitosana pura e pode ser atribuída à parte da quitosana que não reagiu e que, além disso, possui fortes ligações de hidrogênio internas, as quais são responsáveis pela alta estabilidade térmica da quitosana (DE BRITTO; CAMPANA-FILHO, 2007).

Comparando-se com o Polímero A ( $T_{5\%} = 225 \text{ }^\circ\text{C}$ ), o Polímero B ( $T_{5\%} = 208 \text{ }^\circ\text{C}$ ) apresenta menor estabilidade térmica, o que pode estar relacionado com o maior GS do segundo em relação ao primeiro. Além disso, pode-se atribuir essa diferença de estabilidade térmica às diferenças na síntese desses compostos, com o Polímero A tendo sido obtido por via heterogênea e o Polímero B por via homogênea. A homogeneização do Polímero B rompe as ligações de hidrogênio abundantes na quitosana sólida, as quais não são completamente recuperadas no Polímero B seco, de forma que a estabilidade térmica diminui. Tal processo não ocorre (ou ocorre em menor grau) para o sistema heterogêneo de síntese do Polímero A.



### 5.3 HIDROGÉIS DOS DERIVADOS DA QUITOSANA

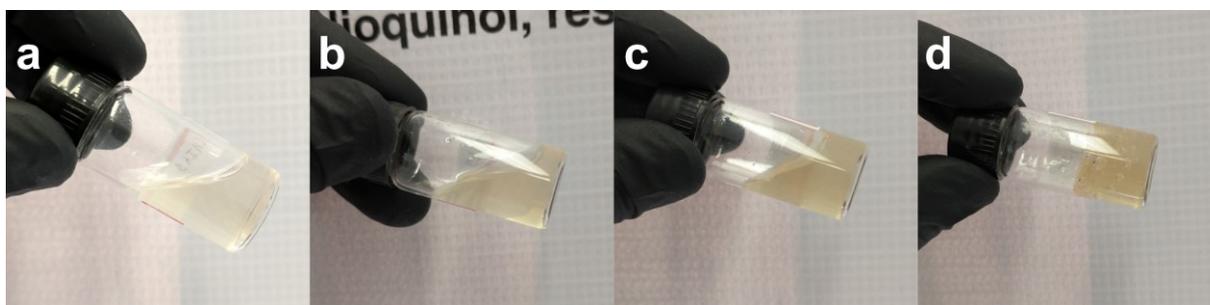
#### 5.3.1 Formação dos hidrogéis dos Polímeros A e B

Os Polímeros A e B foram avaliados em termos de sua capacidade de formarem hidrogéis. Para tanto, diferentes métodos foram empregados para cada um dos polímeros, pois apenas o Polímero B se mostrou completamente solúvel em água, sendo o Polímero A parcialmente solúvel. No caso do Polímero A, o hidrogel foi obtido por evaporação do solvente (água) da solução contendo a parte solúvel até se obter uma mistura viscosa que, ao ser invertida no frasco, não escoasse. A concentração do polímero nesse ponto foi determinada pela razão entre a massa seca (após evaporação completa do solvente) e o volume de água, considerado como a diferença

de massa da amostra antes e depois da evaporação do solvente. O valor encontrado foi de aproximadamente  $170 \text{ mg mL}^{-1}$ .

No caso do Polímero B, misturas com concentrações crescentes do polímero foram preparadas até se verificar que não ocorria o escorrimento da mistura ao virar o frasco. A Figura 23 mostra fotografias das misturas preparadas. Observa-se que a partir de  $60 \text{ mg mL}^{-1}$  a mistura se torna bastante viscosa e deixa de escorrer, sendo um forte indicativo da formação de um gel da mistura.

Figura 23 - Fotografias das misturas do Polímero B em água:  $10 \text{ mg mL}^{-1}$  (a),  $20 \text{ mg mL}^{-1}$  (b),  $40 \text{ mg mL}^{-1}$  (c) e  $60 \text{ mg mL}^{-1}$  (d).



Tendo-se obtido misturas aquosas dos Polímeros A e B em que visualmente se verificou a formação de um gel, fez-se medidas reométricas a fim de se verificar o comportamento reológico dessas misturas. Sabe-se que um gel pode ser caracterizado em termos dos módulos de armazenamento ( $G'$ ) e perda ( $G''$ ), os quais estão relacionados com o comportamento viscoelástico de um material. Em um teste reológico no qual se aplica uma certa tensão oscilatória sobre um material, o módulo de armazenamento ( $G'$ ) pode ser pensado como a porção dessa energia aplicada que é armazenada no material e que permite que, suspensa a tensão, a amostra recupere sua forma inicial, ou seja, comporte-se semelhantemente a um sólido elástico. O módulo de perda ( $G''$ ), por sua vez, pode ser interpretado como a porção da energia aplicada que é dissipada no meio, de forma que a amostra, ao ser suspensa a tensão, já não pode usar esta energia para recuperar sua forma inicial, como é o caso dos líquidos e de soluções poliméricas, por exemplo (STEFFE, 1996).

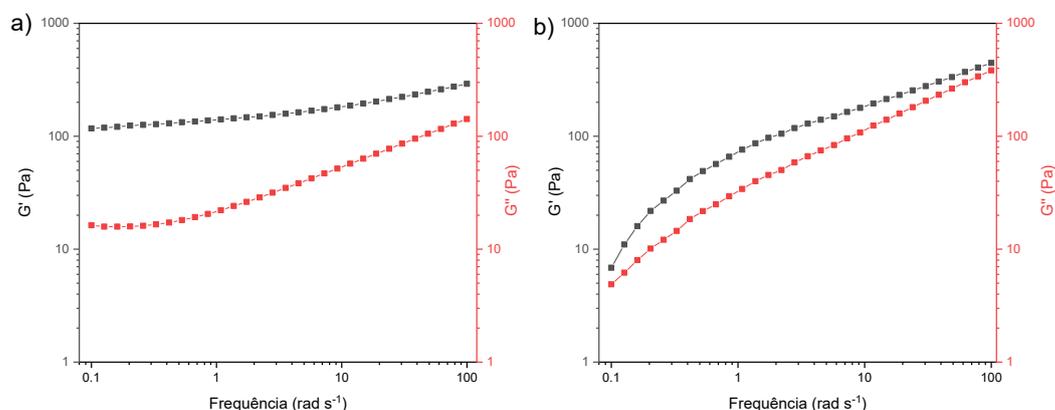
A diferenciação entre um gel e uma solução polimérica concentrada em termos de  $G'$  e  $G''$  pode ser feita considerando que o valor de  $G'$  será maior que o valor de  $G''$  para o gel, enquanto que para uma solução polimérica concentrada o perfil será o contrário. Isso significa que, em um gel, o componente que se refere ao comportamento de um sólido,  $G'$ , se sobrepõe ao componente relacionado ao

comportamento de um líquido viscoso,  $G''$ . Os valores de  $G'$  e  $G''$  para uma amostra podem ser adquiridos ao longo de um determinado intervalo de tempo ou de frequência em testes reológicos oscilatórios. É importante salientar que é possível que, num dado intervalo de tempo ou frequência, ocorra uma inversão do perfil das curvas de  $G'$  e  $G''$ , ou seja, pode ser o caso que, após um certo tempo, ou acima de certo valor de frequência, uma solução polimérica concentrada se torne um gel ou que um gel passe a um outro estado de organização molecular (STEFFE, 1996).

No caso das misturas aquosas dos Polímeros A e B obtidos neste trabalho, mediram-se os valores de  $G'$  e  $G''$  por meio de um teste reológico oscilatório em função da frequência e os resultados são mostrados na Figura 24. O perfil das curvas de  $G'$  e  $G''$  mostradas na Figura 24 confirmam a formação dos hidrogéis dos Polímeros A e B, uma vez que os valores de  $G'$  são maiores que os valores de  $G''$  no intervalo de frequência considerado. Nota-se, entretanto, uma diferença de perfil entre os hidrogéis, com os valores de  $G'$  e  $G''$  mais próximos entre si para o hidrogel do Polímero B (Figura 24b) do que para o hidrogel do Polímero A (Figura 24a). A distância entre os módulos  $G'$  e  $G''$  é um indicativo da força de um hidrogel, sendo que quanto mais próximos os valores, mais fraco é o gel (SÁNCHEZ-CID et al., 2023). Portanto, o hidrogel do Polímero B é mais fraco que o hidrogel do Polímero A nas concentrações utilizadas ( $170 \text{ g L}^{-1}$  para o hidrogel do Polímero A e  $60 \text{ g L}^{-1}$  para o hidrogel do Polímero B), sendo que a força do hidrogel é dependente da concentração do polímero, de forma que, em outras concentrações, pode não ser esse o caso. A força de um hidrogel é um parâmetro importante quando se considera a aplicabilidade do material e está relacionada com a capacidade deste em manter a própria forma mesmo sob efeito de alguma tensão, o que está diretamente relacionado com a força das interações entre as cadeias poliméricas, as quais mantêm a estrutura do hidrogel (JI et al., 2022). Além disso, nota-se no gráfico da Figura 24b que as curvas de  $G'$  e  $G''$  para o hidrogel do Polímero B são crescentes em relação à frequência, o que também indica um gel fraco. Para o hidrogel do Polímero A, apenas os valores de  $G''$  são crescentes em relação à frequência a partir de aproximadamente  $1 \text{ rad s}^{-1}$ , sendo que este perfil é comum para hidrogéis e indica a tendência do material em apresentar um comportamento mais viscoso do que elástico em altas frequências (STEFFE, 1996).

Os perfis das curvas mostradas na Figura 24 para os hidrogéis dos Polímeros A e B podem ser comparados com trabalhos reportados na literatura a fim de se avaliar o comportamento dos hidrogéis obtidos neste trabalho. Sacco e colaboradores (SACCO et al., 2016) realizaram a reticulação física da quitosana utilizando tripolifosfato (TPP) ou pirofosfato (PPi) para obtenção de hidrogéis, os quais apresentaram valores de  $G'$  de aproximadamente 5 kPa e 2 kPa, respectivamente, com apenas uma leve dependência em relação à frequência, sendo esses valores em torno de dez vezes os valores de  $G''$  para os mesmos hidrogéis. Em comparação, os hidrogéis dos Polímeros A e B apresentam valores muito menores de  $G'$ , em torno de 0,1 kPa, além de uma considerável dependência em relação à frequência no caso do Polímero B, indicando que os hidrogéis dos Polímeros A e B são muito mais fracos. Essa diferença de força entre os hidrogéis pode estar associada aos diferentes mecanismos de reticulação envolvidos, com os aditivos TPP e PPi formando uma quantidade maior de ligações eletrostáticas fortes com os grupos  $-NH_3^+$  da quitosana em comparação com as interações presentes nos hidrogéis dos Polímeros A e B, os quais foram obtidos sem a adição de um agente reticulante.

Figura 24 - Gráficos de  $G'$  e  $G''$  m função da frequência para os hidrogéis (a) do Polímero A (170 g L<sup>-1</sup>) e (b) do Polímero B (60 g L<sup>-1</sup>).



Procedimento semelhante foi empregado por Bratskaya e colaboradores (BRATSKAYA et al., 2021), que obtiveram hidrogéis de quitosana, carboximetilquitosana e carboxietilquitosana funcionalizadas com um grupo fenol em suas estruturas. Valores de  $G'$  de 2,6 kPa e 2,2 kPa foram encontrados para os hidrogéis obtidos a partir da quitosana de peso molecular alto e médio, respectivamente, além de não ter sido observada dependência em relação à frequência. A formação dos hidrogéis envolvendo os polímeros utilizados no estudo foi atribuída às ligações de hidrogênio entre as cadeias poliméricas dos derivados da

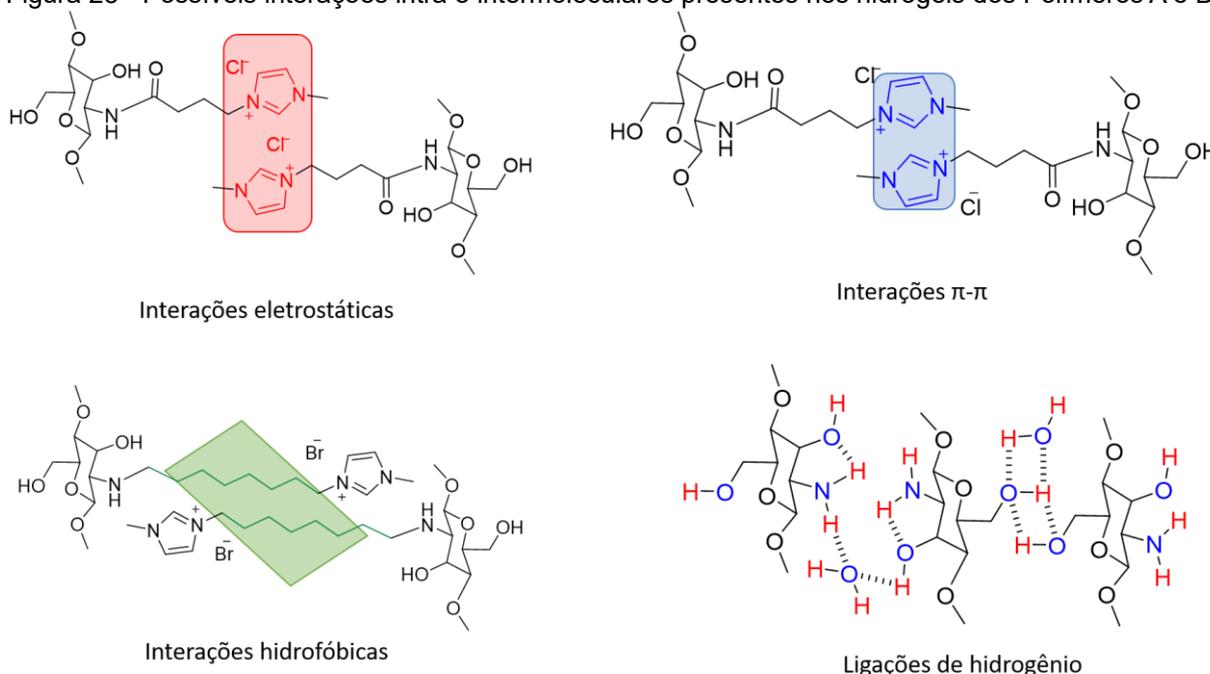
quitosana. Novamente, em comparação, os hidrogéis dos Polímeros A e B são muito mais fracos que os hidrogéis reportados por Bratskaya e colaboradores (BRATSKAYA et al., 2021), indicando uma maior força de interação entre as cadeias poliméricas nesses últimos.

Nesse sentido, as interações intermoleculares, que se supõe existirem entre as cadeias poliméricas dos Polímeros A e B, as quais permitem a reticulação e consequente formação dos hidrogéis são ilustradas na Figura 25. São quatro os tipos de interações que podem ocorrer entre as cadeias poliméricas. Os grupos imidazólio presentes na estrutura de ambos os produtos A e B possuem contra-íons Cl<sup>-</sup> (Polímero A) ou Br<sup>-</sup> (Polímero B) adjacentes, os quais podem interagir, por atração eletrostática, com outros grupos imidazólio desde que a posição dos íons seja adequada, ou seja, com cátions e ânions intercalados. Além disso, os grupos imidazólio são capazes de interagir por meio de seus orbitais do tipo  $\pi$  desde que haja simetria adequada à interação, isto é, os anéis imidazólio precisam estar perpendiculares entre si. No caso do Polímero B, em que a cadeia alquílica do substituinte é relativamente grande, deve-se levar em consideração a existência de interações hidrofóbicas entre essas cadeias alquílicas. Esses três tipos de interação são dependentes do grau de substituição no produto, o qual se sabe ser muito pequeno no caso do Polímero A e, apesar de maior, também é pequeno para o Polímero B. Outro tipo importante de interação intermolecular presente nos hidrogéis dos Polímeros A e B, e que não está diretamente ligado ao grau de substituição, são as ligações de hidrogênio (mostradas na Figura 25 para a porção da cadeia que não reagiu) que podem ocorrer entre as cadeias poliméricas e entre o polímero e a água. Uma vez que as ligações de hidrogênio presentes na quitosana são naturalmente muito abundantes devido à grande presença de grupos funcionais doadores e receptores de hidrogênio na estrutura, é razoável supor que esse fator seja também de grande importância na formação da estrutura tridimensional dos hidrogéis. A formação dos hidrogéis, portanto, é o resultado de um “efeito cooperativo” de todas essas interações intermoleculares, as quais, em conjunto, levam à formação de uma rede tridimensional dos Polímeros A e B em água.

Em termos de valores de  $G'$ , os hidrogéis dos Polímeros A e B apresentaram valores semelhantes ao observado para hidrogéis obtidos a partir de um derivado da quitosana funcionalizada com adenina, um heterociclo nitrogenado neutro, o qual

diminuiu a força do hidrogel conforme o grau de substituição aumentou, o que foi atribuído a um crescente aumento do rompimento das ligações de hidrogênio do sistema (DENG et al., 2022). Nota-se, portanto, que o efeito da introdução do grupo carregado imidazólio não foi superior, em termos de força de hidrogel, à introdução de um substituinte nitrogenado neutro na estrutura da quitosana. Além disso, o perfil das curvas de  $G'$  para os derivados contendo adenina não demonstrou uma dependência considerável em relação à frequência (DENG et al., 2022), ao contrário do perfil para o hidrogel do Polímero B. Os hidrogéis dos Polímeros A e B também apresentaram valores de  $G'$  próximos daqueles apresentados por alguns hidrogéis de sIPN obtidos por Sánchez-Cid e colaboradores (SÁNCHEZ-CID et al., 2023), os quais, assim como no exemplo anterior, não demonstraram uma dependência de  $G'$  em relação à frequência. Em geral, porém, os hidrogéis dos Polímeros A e B, se comparados a outros exemplos de reticulação física reportados na literatura (KANAAAN et al., 2021; LI et al., 2017; WANG et al., 2021; YANG et al., 2018), apresentam uma força menor, indicada principalmente pelos valores comparativamente baixos de  $G'$ , além de, no caso do Polímero B, haver uma forte dependência em relação à frequência.

Figura 25 - Possíveis interações intra e intermoleculares presentes nos hidrogéis dos Polímeros A e B.



Em comparação com hidrogéis compostos por uma fase sólida reticulada quimicamente pela reação entre quitosana e genipina, obtidos por del Olmo e colaboradores (ANDRADE DEL OLMO et al., 2022), os quais apresentaram valores de  $G'$  próximos de 1 kPa para o hidrogel na proporção 1:0,05 (m/m) de

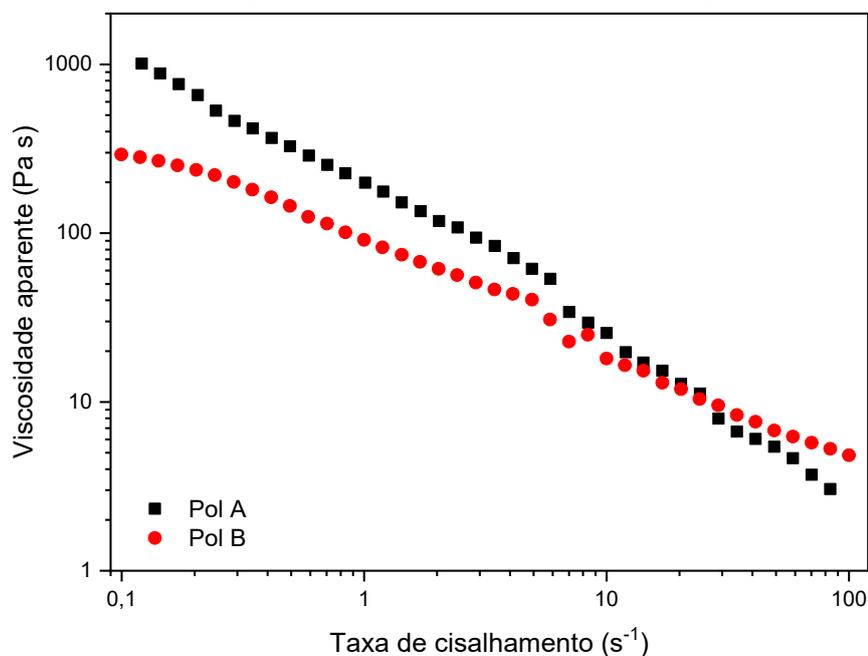
quitosana:genipina e até 10 kPa na proporção 1:0,2, os hidrogéis dos Polímeros A e B se mostram muito mais fracos com  $G'$  em torno de 0,1 kPa. Comparando-se com o trabalho de Batool e colaboradores (BATOOL et al., 2021), no qual foram obtidos hidrogéis de derivados da quitosana contendo substituintes antraceno e metacrilato, reticulados quimicamente, cujos valores de  $G'$  foram de aproximadamente 2 kPa no caso da dimerização do antraceno e 8 kPa no caso da dimerização do antraceno acompanhada da fotopolimerização do substituinte metacrilato, os hidrogéis dos Polímeros A e B novamente se mostram mais fracos. O comportamento viscoelástico de um hidrogel obtido pela reticulação química da quitosana utilizando genipina como agente reticulante foi estudado por Dimida e colaboradores (DIMIDA et al., 2015), que observaram a formação de hidrogéis com valores de  $G'$  na faixa de, aproximadamente, 0,2 kPa a 1 kPa dependendo do grau de reticulação. Esses valores se encontram mais próximos do observado para os hidrogéis dos Polímeros A e B, porém no caso da reticulação química da quitosana não se observou a dependência de  $G'$  e  $G''$  em relação à frequência. A menor força dos hidrogéis dos Polímeros A e B, em comparação à hidrogéis de quitosana reticulada quimicamente, é observada quando comparados com outros trabalhos publicados na literatura (GUARESTI et al., 2019; HOU et al., 2021; LI et al., 2022).

Em geral, a reticulação química das cadeias poliméricas da quitosana leva à formação de hidrogéis mais fortes, ou seja, apresentando valores maiores de  $G'$  e uma independência dos módulos elástico e viscoso em relação à frequência. Esse comportamento pode ser explicado pela rigidez que acompanha a reticulação química das cadeias poliméricas da quitosana, a qual aumenta com o aumento do grau de reticulação, sendo necessário uma força cada vez maior para se obter a deformação do hidrogel requerida nos testes reológicos. Consequentemente, observa-se um aumento dos valores do módulo de armazenamento,  $G'$ , o que pode estar relacionado a um aumento do tempo de relaxação desse movimento devido à reduzida mobilidade das cadeias poliméricas (DIMIDA et al., 2015).

Mediu-se também a viscosidade dos hidrogéis em função da taxa de cisalhamento e o resultado é mostrado na Figura 26. Nota-se que a viscosidade do hidrogel diminui com o aumento da taxa de cisalhamento, o que indica um comportamento pseudoplástico do material (STEFFE, 1996). O comportamento pseudoplástico está relacionado à quebra de interações moleculares entre as cadeias

poliméricas quando a amostra é submetida a uma tensão de cisalhamento, de forma que essas cadeias passam a se orientar no sentido do fluxo e, conseqüentemente, ocorre uma diminuição da viscosidade do meio (SILVA-WEISS et al., 2013; WANG et al., 2017).

Figura 26 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento dos hidrogéis dos Polímeros A e B.



O comportamento pseudoplástico pode ser avaliado quantitativamente por meio de um modelo teórico simples do tipo lei de potência como o da Equação 13, onde  $\eta$  corresponde à viscosidade,  $\dot{\gamma}$  é a taxa de cisalhamento,  $k$  é chamado coeficiente de consistência e  $n$  é índice de comportamento de fluxo. Para um fluido newtoniano,  $n$  é igual à unidade e, conforme esse valor diminui, aproximando-se de zero, mais proeminente se torna o comportamento pseudoplástico do material (STEFFE, 1996). O resultado do ajuste das curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para os hidrogéis dos Polímeros A e B (curvas com o ajuste podem ser vistas no Apêndice A – Figuras A4 e A5) são mostrados na Tabela 2. Nota-se claramente que ambos os hidrogéis apresentam um considerável comportamento pseudoplástico com valores de  $n < 0,5$ . Além disso, comparando-se os hidrogéis, o hidrogel do Polímero A apresenta um comportamento pseudoplástico mais proeminente com um valor de  $n$  de menos da metade do valor para o hidrogel do Polímero B. Além disso, o índice de consistência ( $k$ ) do hidrogel do Polímero A é maior que para o hidrogel do Polímero B, indicando uma maior resistência ao escoamento. Pode-se inferir que o menor tamanho da cadeia espaçadora alifática do substituinte

no Polímero A favoreça as interações entre as cadeias poliméricas, aumentando a viscosidade

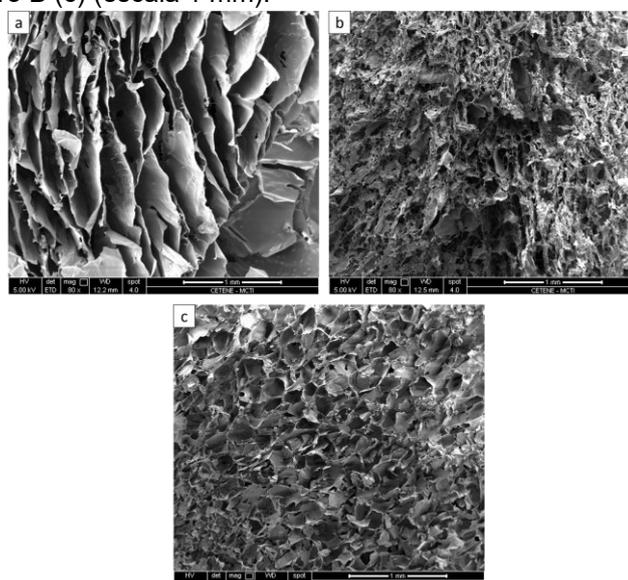
$$\eta = k\dot{\gamma}^{n-1} \quad (13)$$

Tabela 2. Parâmetros do ajuste das curvas de variação de  $\eta$  com  $\dot{\gamma}$  a um modelo do tipo lei de potência para os hidrogéis dos Polímeros A e B.

Hidrogel	$k$	$n$	$r^2$
Polímero A	188	0,21	0,9978
Polímero B	95	0,47	0,9893

A morfologia da estrutura interna dos hidrogéis obtidos foi analisada por microscopia eletrônica de varredura e as imagens são mostradas na Figura 27 (imagens adicionais no Apêndice A – Figuras A6-A8). Notam-se, na Figura 27, diferenças na estrutura interna dos poros dos hidrogéis formados a partir da quitosana pura ou a partir dos Polímeros A e B. O hidrogel da quitosana pura (Figura 27a) apresenta poros grandes e alongados, enquanto que no caso do Polímero A (Figura 27b) são observados poros consideravelmente menores e uma superfície mais rugosa. No caso do Polímero B (Figura 27c), podem ser observados poros de tamanhos menores que no caso da quitosana pura, além de possuírem formato arredondado ao invés dos poros alongados da quitosana pura. Em comparação com a estrutura do Polímero A, nota-se uma distribuição mais uniforme do tamanho e forma dos poros.

Figura 27 – Imagens de MEV da estrutura interna dos hidrogéis formados com quitosana pura (a), Polímero A (b) e Polímero B (c) (escala 1 mm).



## 5.4 DERIVADOS DA QUITOSANA NA ADSORÇÃO DE ACID ORANGE 7

Dentre as muitas possibilidades de aplicação da quitosana e seus derivados, a adsorção de contaminantes em efluentes aquosos é uma das áreas de maior interesse, uma vez que os derivados da quitosana tem demonstrado ótimos resultados para esse tipo de aplicação, aliado à biocompatibilidade intrínseca da quitosana (LYU et al., 2019; SIRVIÖ; VISANKO; LIIMATAINEN, 2016). Neste trabalho, três derivados da quitosana foram obtidos e utilizados, assim como a quitosana pura, na adsorção do corante *acid orange 7* (AO7) a partir de soluções aquosas. Os derivados obtidos são compostos formados pela reticulação da quitosana com tripolifosfato (TPP), pela formação de um semi-IPN (sIPN) entre a quitosana e um poli(líquido iônico) (PLI) e pela formação de uma mistura reticulada do Polímero B com quitosana.

### 5.4.1 Obtenção e caracterização estrutural e térmica dos adsorventes

Obtiveram-se três derivados da quitosana para a realização dos testes de adsorção de AO7. Iniciando-se pelo derivado obtido pela reticulação da quitosana utilizando TPP com agente reticulante (Quit-TPP), a síntese desse derivado foi realizada de acordo com a literatura (REYNA G et al., 2023). De maneira simples, uma solução aquosa de TPP foi misturada gota-a-gota com uma solução aquosa ácida de quitosana e o produto precipitado foi lavado e liofilizado. Esse primeiro derivado foi obtido a fim de ser usado como exemplo de uma reticulação simples da quitosana em comparação com os derivados obtidos por vias mais complexas discutidos a seguir.

A Figura 28 mostra o espectro de FTIR do derivado Quit-TPP, no qual há um aumento de intensidade das bandas na região de  $1200\text{ cm}^{-1}$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$ , principalmente considerando a banda em  $1064\text{ cm}^{-1}$ . Há também novas bandas em  $513\text{ cm}^{-1}$  e  $181\text{ cm}^{-1}$ . Essas modificações são indicativos da presença do TPP no produto (GURSES et al., 2018; LOUTFY et al., 2016). A presença do TPP também afetou a estabilidade térmica do derivado Quit-TPP, que diminuiu em comparação com a quitosana, como pode ser visto nas curvas de TGA mostradas na Figura 29. Nota-se também que o Quit-TPP apresentou uma perda de umidade muito maior no intervalo até aproximadamente  $150\text{ °C}$ , perdendo 15,8 % de massa em comparação com a quitosana (8,5 %), o que se deve a maior hidrofilicidade do derivado com o TPP devido à um maior número de cargas presentes no produto.

Figura 28 – Espectro de FTIR do Quit-TPP em comparação com a quitosana.

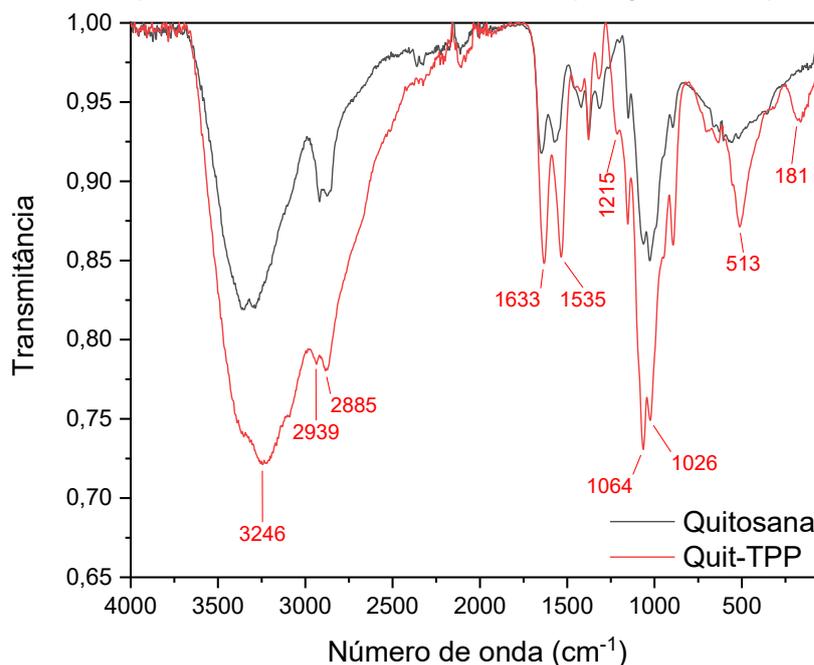
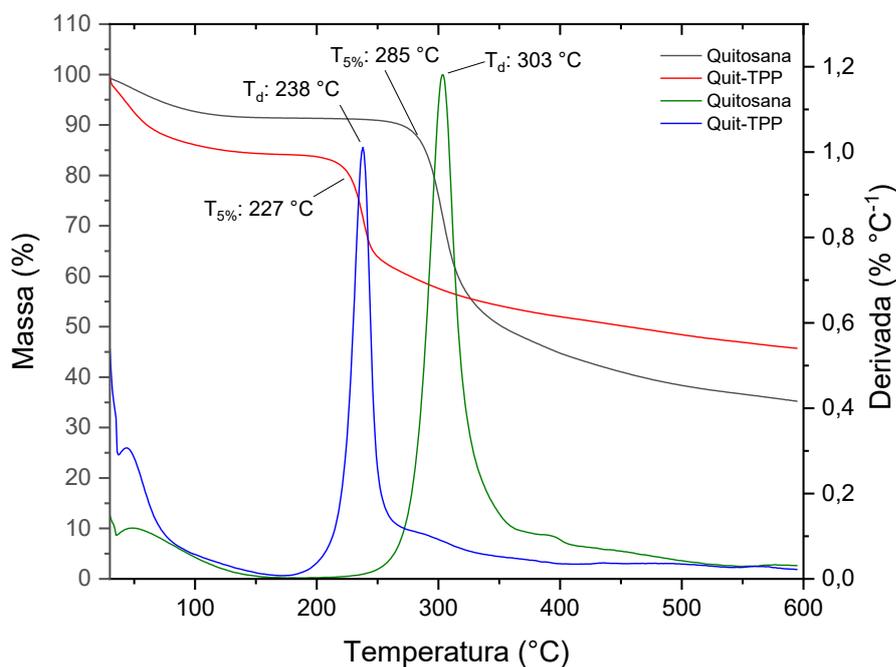


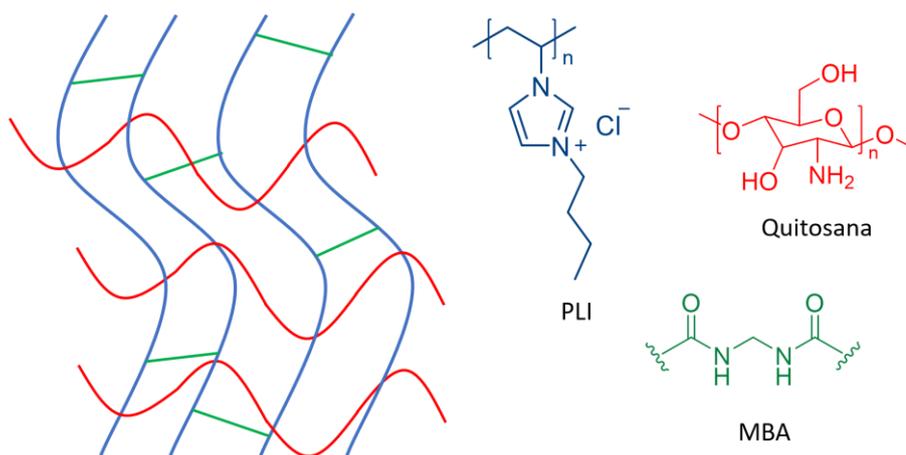
Figura 29 – Curvas de TGA do derivado Quit-TPP em comparação com a quitosana.



O segundo derivado da quitosana obtido a fim de ser utilizado nos testes de adsorção de AO7 foi um sIPN contendo a quitosana e um PLI, mais especificamente uma mistura de quitosana e poli(cloreto de 1-butil-3-vinilimidazólio), como ilustrado na Figura 30. O procedimento utilizado na obtenção desse derivado foi o mesmo descrito por Kanaan e colaboradores (KANAAAN et al., 2021), com a diferença de que neste trabalho se utilizou quitosana de peso molecular médio enquanto que no trabalho de

referência foi utilizada quitosana de peso molecular baixo. A formação do sIPN se deve a reticulação do PLI, utilizando *N,N'*-metilenobis(acrilamida) (MBA), na presença da quitosana, formando-se uma estrutura tridimensional enovelada das cadeias de ambos os polímeros.

Figura 30 – Ilustração da estrutura do sIPN.



Após a obtenção e purificação do produto, fez-se as análises de FTIR, TGA e RMN no estado sólido, pois o material obtido é insolúvel em água. A Figura 31 mostra o espectro de FTIR do sIPN em comparação com o espectro da quitosana. A principal diferença que se pode notar é o aumento de intensidade da banda em  $2875\text{ cm}^{-1}$  proporcionalmente à banda em  $2926\text{ cm}^{-1}$  no espectro do sIPN em comparação com o espectro da quitosana, o que pode ser atribuído a um número maior de ligações C-H presentes no produto do que na quitosana. Porém, em geral, os espectro do sIPN e da quitosana não apresentaram muita diferença.

Obteve-se também a curva de TGA do sIPN, a qual é mostrada na Figura 32 juntamente com a curva da quitosana. O valor de  $T_{5\%}$  para o sIPN é menor que para a quitosana, indicando a menor estabilidade térmica do derivado. Os valores de  $T_d$ , por outro lado, são bastante próximos. Entretanto, o perfil da curva da derivada do sIPN é diferente em comparação à curva da quitosana, com o sinal mais largo e os valores da derivada menores, indicando uma decomposição mais lenta da quitosana, o que pode estar relacionada às suas cadeias poliméricas estarem entrelaçadas com o PLI.

Figura 31 - Espectro de TFIR do sIPN em comparação com a quitosana.

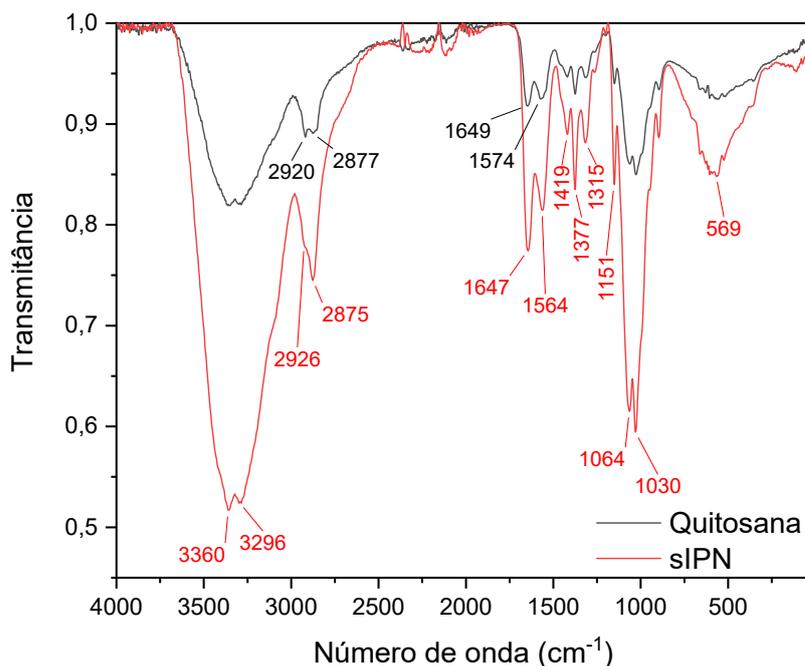
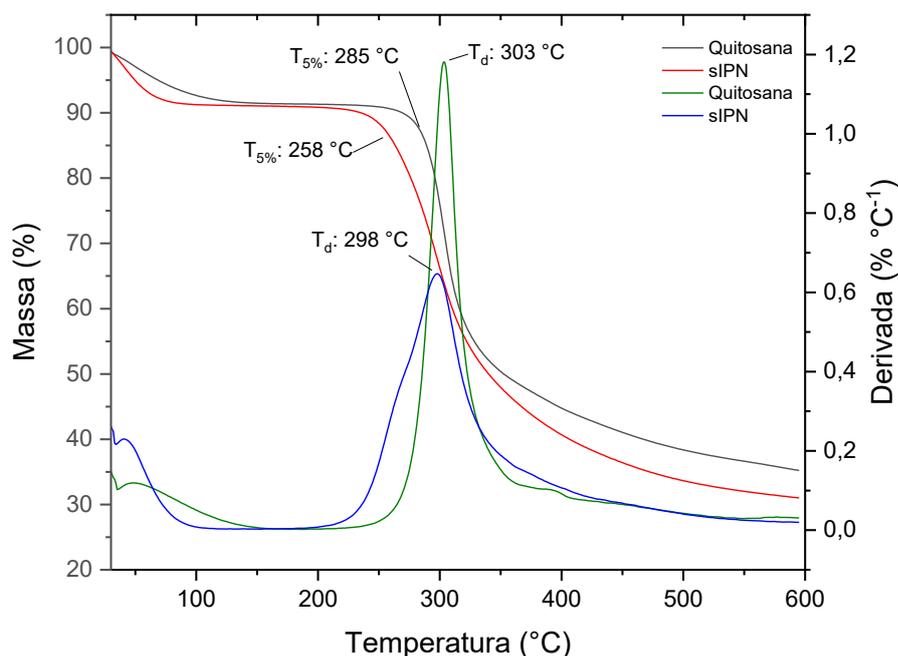


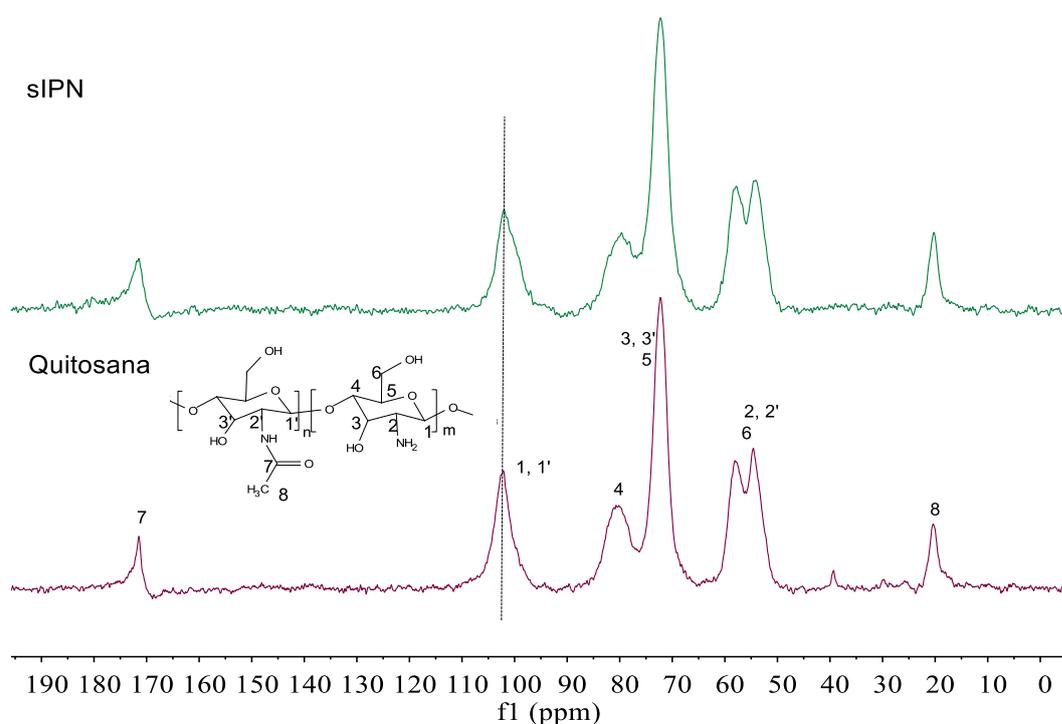
Figura 32 - Curvas de TGA do derivado sIPN em comparação com a quitosana.



O sIPN foi também analisado utilizando RMN no estado sólido e o espectro de RMN de <sup>13</sup>C é mostrado na Figura 33. Nota-se que o espectro do sIPN é muito semelhante ao espectro da quitosana. Esse resultado, juntamente com os resultados de FTIR e TGA, demonstram que o sIPN é composto majoritariamente de quitosana. Esses resultados se juntam à observação de uma perda de massa do produto após a etapa de purificação, implicando que ocorreu a perda do PLI nessa etapa. A perda de massa durante a purificação do derivado sIPN pode estar relacionada a uma baixa

eficiência do enovelamento das cadeias da quitosana e do PLI. Por sua vez, o baixo grau de enovelamento pode estar relacionado à quitosana utilizada neste trabalho ser de peso molecular médio, sendo que a metodologia empregada na síntese foi desenvolvida utilizando quitosana de peso molecular baixo (KANAN et al., 2021). De qualquer forma, apesar do baixo grau de enovelamento, o sIPN foi testado preliminarmente na adsorção de AO7 e mostrou resultados promissores em diversos pHs em comparação com a quitosana pura, de forma que esse derivado foi aplicado nos estudos de adsorção na forma como foi obtido, sem que se fizesse um estudo para o aprimoramento da metodologia.

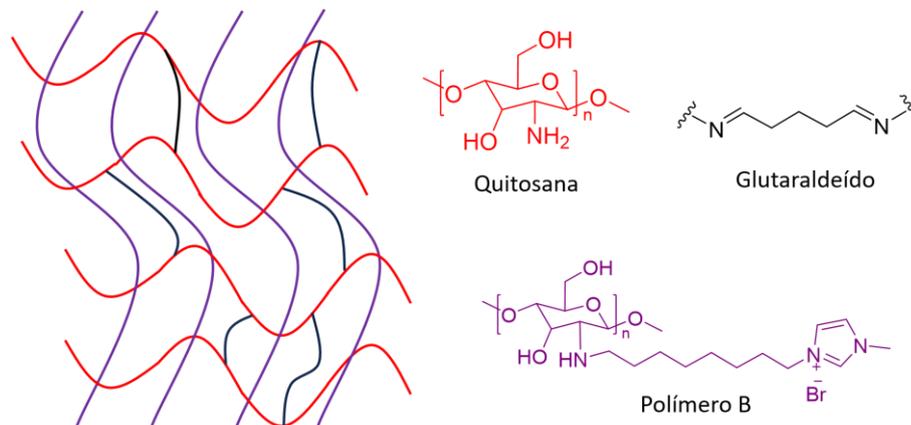
Figura 33 - Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido (CPMAS) do sIPN e da quitosana.



No caso do terceiro derivado da quitosana obtido a fim de ser utilizado como adsorvente do corante AO7, buscou-se empregar o Polímero B obtido neste trabalho. Entretanto, esse polímero é solúvel em água, o que limita seu uso como adsorvente. Para contornar esse problema, reticulou-se a quitosana com glutaraldeído na presença do Polímero B, formando um material que foi chamado de Quit-PolB, como ilustrado na Figura 34. Obteve-se um material composto de quitosana e Polímero B na mesma proporção em massa (50 % de cada), uma vez que misturando quantidades iguais (em massa) de ambos os polímeros, a massa final, após purificação, foi de aproximadamente a soma das massas dos componentes. Um pequeno aumento de

massa foi observado devido à presença do agente reticulante na estrutura do produto. O produto Quit-PolB foi caracterizado por FTIR, TGA e RMN no estado sólido.

Figura 34 – Ilustração da estrutura do Quit-PolB.



O espectro de FTIR do Quit-PolB é mostrado na Figura 35. O espectro do Quit-PolB é bastante semelhante ao espectro da quitosana, o que é esperado uma vez que o GS calculado para o Polímero B foi menor que 10 % e se adicionou uma quantidade considerável de quitosana no sistema, logo, o componente em maior quantidade é a quitosana e as bandas indicativas das modificações estão, provavelmente, sobrepostas pelas bandas do material de partida. Apesar disso, nota-se um aumento de intensidade da banda em 2933 cm<sup>-1</sup>, relativamente à banda em 2876 cm<sup>-1</sup>, comparando-se o espectro do Quit-PolB com as mesmas bandas no espectro da quitosana. Esse resultado pode ser relacionado com o aumento da quantidade de ligações C-H no Quit-PolB, provenientes tanto do substituinte  $-(\text{CH}_2)_8\text{-MIM}$  como da cadeia alquílica do glutaraldeído utilizado como agente reticulante.

O resultado da TGA do Quit-PolB é mostrado na Figura 36 e se pode notar que há uma grande diferença no perfil de perda de massa do Quit-PolB em comparação com a quitosana. Considerando-se os valores de T<sub>5%</sub>, o Quit-PolB é menos estável que a quitosana e é também mais hidrofílico considerando a maior perda de umidade até aproximadamente 150 °C. A diminuição de estabilidade térmica é também visualizada pela diminuição do valor de T<sub>d1</sub> do Quit-PolB em relação à quitosana. Entretanto, a maior diferença entre a quitosana e o Quit-PolB é a presença de mais uma etapa de decomposição térmica para o Quit-PolB com T<sub>d2</sub> igual a 431 °C. Sabe-se que o processo de reticulação da quitosana com glutaraldeído envolve reações complexas, uma vez que pode ocorrer autopolimerização do glutaraldeído se a quantidade deste for maior que a quantidade estequiométrica em relação aos grupos

-NH<sub>2</sub> da quitosana (KILDEEVA et al., 2009). A porção das cadeias da quitosana reticuladas por meio de ligações com o glutaraldeído polimerizado apresenta maior estabilidade química que a quitosana pura, pois a perda de ligações de hidrogênio pelo consumo dos grupos -NH<sub>2</sub> na reticulação é compensada pelas interações de van der Waals envolvendo o glutaraldeído polimerizado (POON; WILSON; HEADLEY, 2014). Portanto, pode-se relacionar a perda de massa com T<sub>d2</sub> em 431 °C à decomposição térmica da porção do material composto pela quitosana reticulada por meio do glutaraldeído polimerizado.

Figura 35 - Espectro de TFIR do Quit-PoIB em comparação com a quitosana.

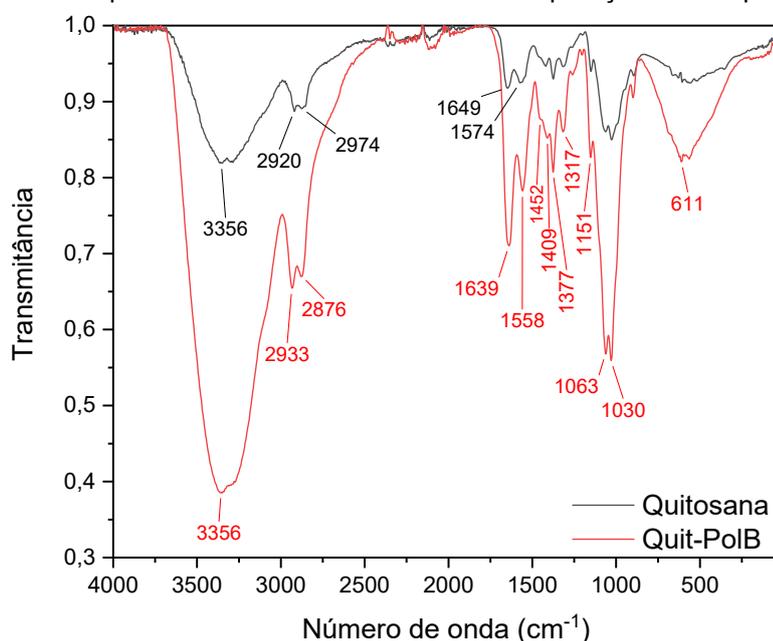
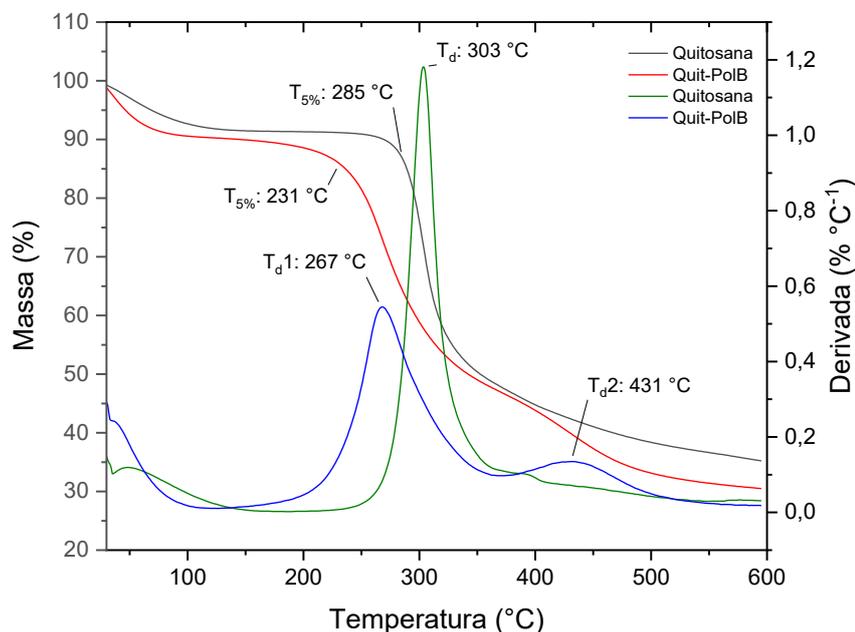
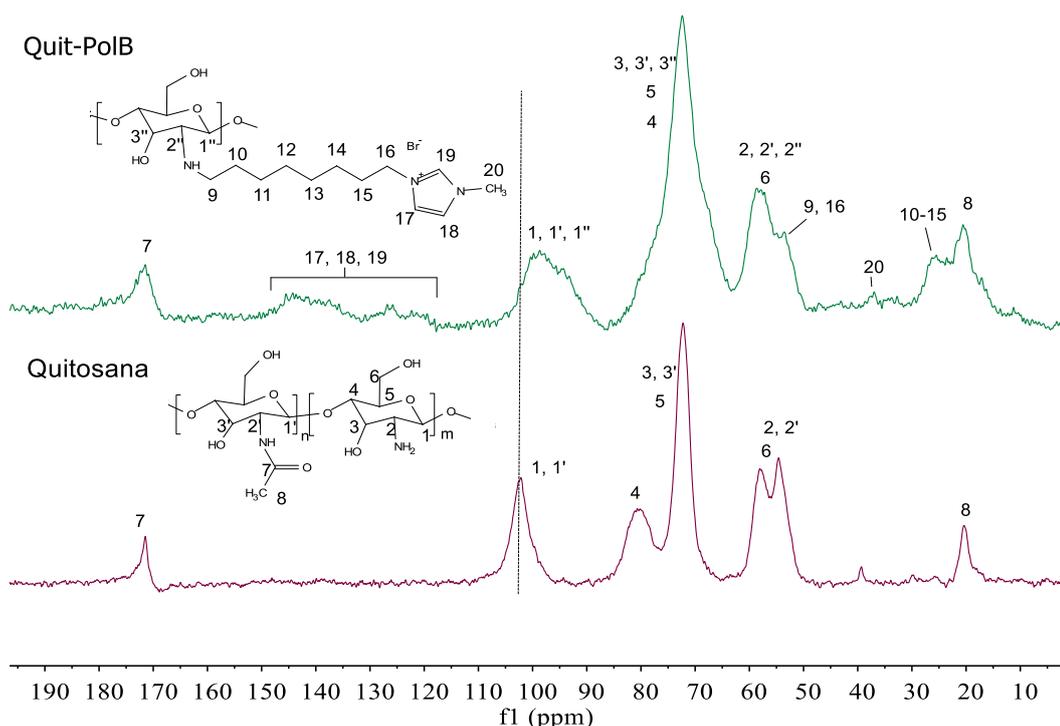


Figura 36 - Curvas de TGA do derivado Quit-PoIB em comparação com a quitosana.



Na análise do Quit-PolB por RMN se obteve o espectro de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido do material, o qual é mostrado na Figura 37. Nota-se uma grande diferença entre os espectros da quitosana e do Quit-PolB, sendo possível observar os sinais referentes aos substituintes  $-(\text{CH}_2)_8\text{MIM}$  do Polímero B além de modificações na forma e  $\delta_{\text{C}}$  dos sinais da quitosana. Os resultados das análises de FTIR, TGA e RMN do Quit-PolB indicam sucesso na obtenção desse derivado da quitosana. É válida a observação de que a reticulação com o glutaraldeído provavelmente não ocorreu somente entre as cadeias da quitosana não modificada, mas também entre cadeias do Polímero B com grupos  $-\text{NH}_2$  disponíveis (o GS foi menor que 10 %) e até mesmo entre cadeias da quitosana não modificada e cadeias do Polímero B. Porém, supõe-se que a capacidade de absorção de AO7 não é afetada por quais cadeias poliméricas estão interligadas e tal discussão não é aprofundada neste trabalho.

Figura 37 - Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido (CPMAS) do Quit-PolB e da quitosana.



#### 5.4.2 Área superficial e porosidade

Fez-se também a medição da área superficial da quitosana e dos derivados obtidos por meio do método de BET (Brunauer-Emmett-Teller), o qual envolve a medida da quantidade de nitrogênio adsorvida na superfície do material analisado. O resultado da medida fornece diferentes valores de gás adsorvido de acordo com a pressão relativa aplicada. Esses valores podem ser relacionados por meio da

Equação 14, a qual representa uma forma linear da equação de BET, em que  $v$  representa o volume de gás adsorvido na pressão relativa  $p/p^\circ$ ,  $v_m$  representa o volume de gás adsorvido na monocamada de adsorvato e  $C$  é uma constante relacionada ao calor de adsorção. Uma reta  $y = ax + b$  com as variáveis  $1/v(p^\circ/p - 1)$  vs  $p/p^\circ$  apresenta um coeficiente angular ( $a$ ) igual a  $C - 1/v_m C$  e coeficiente linear ( $b$ ) igual a  $1/v_m C$ . Dessa forma,  $v_m$  e  $C$  podem ser obtidos a partir das Equações 15 e 16, respectivamente. Sabendo-se o valor de  $v_m$ , é possível determinar a área superficial ( $A_{BET}$ ) do adsorvente por meio da relação expressa na Equação 17 para o caso da adsorção de  $N_2$ , com  $A_{BET}$  expresso em  $m^2 g^{-1}$  e  $v_m$  em  $cm^3 g^{-1}$  (SING, 2014).

$$\frac{1}{v(p^\circ/p - 1)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{C - 1}{v_m C} \frac{p}{p^\circ} \quad (14)$$

$$v_m = \frac{1}{a + b} \quad (15)$$

$$C = (a + b) + 1 \quad (16)$$

$$A_{BET} = 4,35v_m \quad (17)$$

Os resultados obtidos na análise da área superficial dos adsorvente quitosana pura, Quit-TPP, sIPN e Quit-PolB por meio do método de BET são mostrados na Tabela 3, em que  $r$  é o coeficiente de correlação da Equação 14 em relação aos dados experimentais. A reticulação da quitosana com TPP levou a um aumento da área superficial do material, assim como no caso da formação do sIPN e Quit-PolB. O aumento de área superficial, entretanto, foi muito maior no caso do sIPN e Quit-PolB em comparação ao Quit-TPP, o que pode estar relacionado à estrutura porosa dos primeiros. Comparando-se o sIPN e o Quit-PolB, o sIPN apresenta maior área superficial.

Tabela 3. Resultados da análise de área superficial por meio do método de BET.

	Quitosana	Quit-TPP	sIPN	Quit-PolB
$A_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	1,1266	1,4415	8,0128	4,4213
	( $\pm 0,0309$ )	( $\pm 0,0365$ )	( $\pm 0,2838$ )	( $\pm 0,0753$ )
$v_m$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	0,258803	0,331146	1,840675	1,015633
$C$	15,046310	18,913	8,502023	19,031376
$a$	3,607135	2,860150	0,479379	0,932871

	(± 0,103989)	(± 0,075034)	(± 0,01888)	(± 0,016444)
<i>b</i>	0,256803	0,159669	0,063900	0,051736
	(± 0,020536)	(± 0,014815)	(± 0,003724)	(± 0,003243)
<i>r</i>	0,998342	0,998626	0,996912	0,999379

$A_{\text{BET}}$ : área determinada por BET;  $V_m$ : volume de gás adsorvido na monocamada;  $C$ : constante relacionada ao calor de adsorção;  $a$  e  $b$  são os coeficientes da reta e  $r$  é o coeficiente de determinação.

Uma vez que o grande aumento da área superficial do sIPN e do Quit-PolB se comparados à quitosana pura pode estar associada a presença de poros nas estruturas desses materiais, analisou-se a porosidade dos adsorventes quitosana pura, Quit-TPP, sIPN e Quit-PolB por meio da técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio. Essa técnica é comumente usada na caracterização da porosidade de materiais em que os poros possuem diâmetros maiores que 50 nm, fornecendo bons resultados em uma faixa que se estende até aproximadamente 400  $\mu\text{m}$ . A porosimetria por intrusão de mercúrio se baseia no uso de uma pressão positiva e crescente que faça o metal entrar nos poros do material. Essa pressão está relacionada com o diâmetro dos poros pela equação de Washburn (Equação 18), em que  $d_p$  é o diâmetro do poro,  $\gamma$  é a tensão superficial do mercúrio,  $p$  é a pressão aplicada e  $\theta$  é o ângulo de contato entre o mercúrio e a superfície sólida (ROUQUEROL et al., 2011). Além do diâmetro, a técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio permite também a determinação do volume dos poros, da área superficial e do grau de porosidade da amostra (GIESCHE, 2002).

$$d_p = - \left( \frac{4\gamma}{p} \right) \cos \theta \quad (18)$$

Na Tabela 4 são mostrados os valores de diâmetro médio ( $d_p$ ) e volume ( $V$ ) dos poros (por grama de amostra), assim como a área superficial ( $A$ ) e porosidade dos adsorventes quitosana pura, Quit-TPP, sIPN e Quit-PolB. Comparando-se com a quitosana pura, os derivados reticulados apresentarem diferentes características em relação à porosidade. O Quit-TPP apresentou um grande aumento do diâmetro médio dos poros, enquanto que no caso do sIPN e Quit-PolB houve considerável diminuição de  $d_p$ . Por outro lado, o volume dos poros apresentou um aumento na ordem quitosana ( $1,5844 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) < Quit-TPP ( $1,8103 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) < sIPN ( $7,8592 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) < Quit-PolB ( $25,8463 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ). Vale a pena ressaltar que o  $d_p$  dos poros não se refere ao diâmetro da cavidade em si, mas da maior entrada ou “garganta” em direção ao poro

(GIESCHE, 2002). O valor de área superficial, em comparação com a quitosana pura, diminuiu para o Quit-TPP e aumentou consideravelmente no caso do sIPN e do Quit-PoIB. Entretanto, a determinação da área superficial por meio da porosimetria por intrusão de mercúrio sofre de uma série de limitações, de forma que, se disponíveis, é aconselhável que se utilize os dados de área superficial determinados pelo método de BET (GIESCHE, 2002). Em termos de porosidade percentual, há um aumento para o derivado Quit-TPP (70 %) e uma diminuição para os derivados sIPN (46 %) e Quit-PoIB (64 %) em comparação com a quitosana pura (66 %).

Tabela 4. Resultados da análise de porosimetria por intrusão de mercúrio.

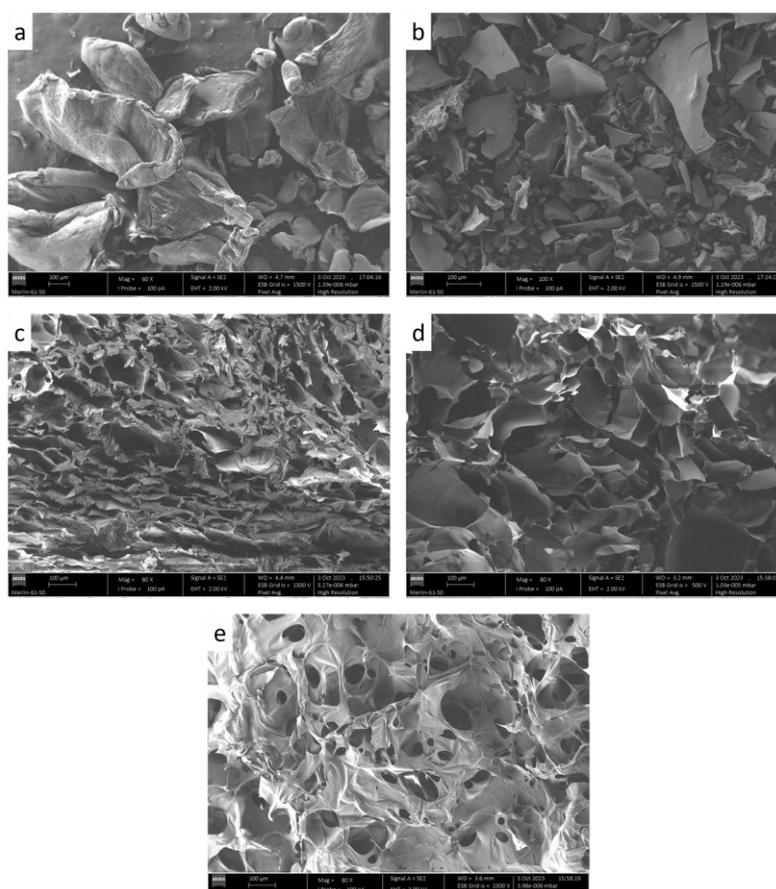
	Quitosana	Quit-TPP	sIPN	Quit-PoIB
$d_p$ ( $\mu\text{m}$ )	1,2467	10,8414	0,2811	0,8491
$V$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	1,5844	1,8103	7,8592	25,8463
$A$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	5,084	0,668	111,844	121,755
Porosidade (%)	66,196	70,0336	46,5369	63,7723

Uma vez que os valores de  $d_p$  na Tabela 4 não correspondem ao tamanho real dos poros na amostra, e que a área superficial medida por porosimetria é menos fiável que os valores medidos pelo método de BET (Tabela 3), os parâmetros principais a serem avaliados a partir da Tabela 4 são o volume,  $V$ , e a porosidade percentual da amostra. Nesse sentido, observa-se para o derivado Quit-TPP valores maiores de  $A_{BET}$ , porosidade percentual e  $V$  em relação à quitosana. No caso do sIPN, a área superficial medida por BET foi muito maior que para os demais adsorventes, ao mesmo tempo que a porosidade percentual observada foi bem menor, o que indica que esse adsorvente possui uma grande área de superfície não porosa. Ainda assim, o volume dos poros presentes no sIPN são consideravelmente maiores que os poros da quitosana, pois o valor de  $V$  obtido é aproximadamente cinco vezes maior. No caso do Quit-PoIB, há uma ligeira queda da porosidade percentual em relação à quitosana, porém um grande acréscimo de  $V$  e um aumento considerável de  $A_{BET}$ , indicando que, apesar de estarem presentes em uma fração menor, o volume dos poros do Quit-PoIB são muito maiores em comparação com a quitosana pura. Comparando-se os valores de  $V$  dos derivados da quitosana, observa-se que o aumento de porosidade percentual do Quit-TPP não é acompanhado de um aumento de  $V$  tão grande quanto no caso do sIPN e do Quit-PoIB, indicando que o aumento da porosidade do Quit-TPP está relacionado à presença de poros pequenos, porém numerosos.

### 5.4.3 Morfologia

A morfologia dos adsorventes quitosana pura, Quit-TPP, sIPN e Quit-PolB foi analisada por MEV e algumas das imagens são mostradas a seguir (as demais imagens são mostradas no Apêndice A – Figuras A9-A13). Observa-se uma grande diferença entre as imagens dos derivados da quitosana em comparação com o polímero puro. A quitosana pura (Figura 38a) se apresenta na forma de flocos medindo centenas de micrometros, enquanto que as partículas do Quit-TPP (Figura 38b) apresentam formatos irregular e de variados tamanhos. No caso do sIPN e Quit-PolB (Figura 38c e 38d), observa-se uma grande porosidade interna nos adsorventes, com poros maiores no Quit-PolB em comparação ao sIPN, concordando com o resultado da análise de porosimetria por intrusão de mercúrio, a qual mostrou que o volume dos poros do Quit-PolB é cerca de três vezes maior do que no sIPN. A imagem da superfície do sIPN, mostrada na Figura 38e, corrobora a conclusão da análise de área superficial e porosimetria de que o sIPN possui uma considerável área de superfície não porosa.

Figura 38 – Imagens de MEV dos adsorventes quitosana pura (a), Quit-TPP (b), seção transversal do sIPN (c), seção transversal do Quit-PolB (d) e superfície do sIPN (e) (mesma escala – 100  $\mu\text{m}$ ).



#### 5.4.4 Adsorção do Acid Orange 7

Os experimentos de adsorção de AO7 foram realizados empregando a quitosana pura e os derivados Quit-TPP, sIPN e Quit-PolB como adsorventes. Inicialmente, fez-se testes preliminares para verificar se esses materiais adsorveriam o corante e, como esperado, todos demonstraram a capacidade de adsorver o AO7. Durante os testes preliminares também se estabeleceu o tempo necessário para se alcançar o equilíbrio de adsorção: 60 min para a quitosana pura, 180 min para Quit-TPP e Quit-PolB e 360 min para o sIPN. Passou-se então aos experimentos de investigação do efeito da variação de parâmetros como pH, quantidade de adsorvente, força iônica e temperatura do meio. Analisou-se também a cinética de adsorção e se obtiveram isotermas de adsorção partindo de diferentes concentrações iniciais de AO7.

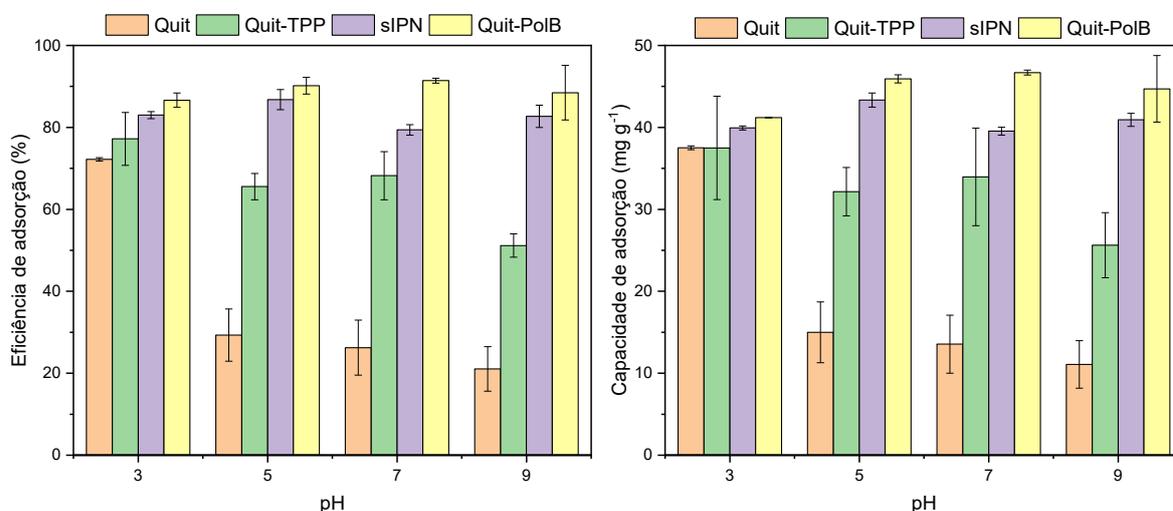
##### 5.4.4.1 Variação do pH

O pH um dos fatores mais importantes nos processos de adsorção em solução, pois muitas espécies químicas se encontram em diferentes formas dependendo do pH do meio. A quitosana, por exemplo, tem seus grupos  $-NH_2$  protonados em  $pH < 6$ , de forma que a adsorção de espécies carregadas negativamente é muito mais eficiente em pH ácido do que em pHs neutro ou básico (ARANAZ et al., 2021). Esse comportamento é claramente verificado no gráfico da Figura 39, em que a quitosana (Quit) perde cerca de 40 % de eficiência de adsorção entre os pHs 3 e 5, permanecendo os valores baixos em pH neutro e pH 9. Os derivados da quitosana, entretanto, apresentam maior resistência à mudança de pH do meio. O Quit-TPP só apresenta uma considerável perda de eficiência em pH 9 apesar de ainda ser capaz de adsorver cerca de 50 % do AO7 do meio. Esse comportamento do Quit-TPP pode ser explicado pela presença de grupos  $-NH_3^+$  na estrutura das cadeias poliméricas da quitosana, mesmo em  $pH > 6$ , pois esses grupos estão interagindo fortemente com o ânion TPP. No caso dos adsorventes sIPN e Quit-PolB, ambos os compostos apresentam alta resistência às mudanças de pH, o que está relacionado à presença dos grupos imidazólio permanentemente carregados na estrutura desses compostos. Esse resultado para o sIPN é interessante porque mostra que, apesar do baixo grau de enovelamento (como discutido na seção 5.4.1) esse derivado apresenta uma alta eficiência de adsorção mesmo em pH básico. Os resultados para o Quit-PolB são

especialmente bons, pois apresenta cerca de 90 % de remoção do AO7 da solução em toda a faixa de pH estudada.

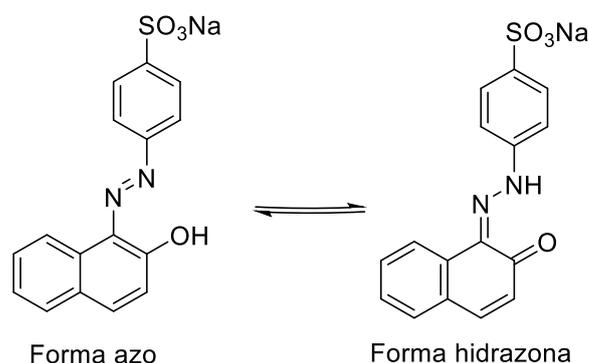
A partir dos resultados mostrado na Figura 39, os demais experimentos foram feitos em pH 3 para a quitosana pura e para o Quit-TPP e em pH 9 para o sIPN, uma vez que a adsorção de um corante carregado negativamente em pH básico é um processo menos comum e, por isso, mais interessante de ser avaliado. No caso do Quit-PolB, os demais experimentos foram feitos sem correção do pH da solução, levando a uma economia de tempo e recursos no processo de adsorção.

Figura 39 - Eficiência e capacidade de adsorção do AO7 em função do pH.



Considerando-se a estrutura química do corante AO7 em solução, este ocorre em um equilíbrio tautomérico entre suas formas azo e hidrazona, conforme mostrado na Figura 40, sendo que em soluções aquosas a forma mais abundante é a hidrazona (OAKES; GRATTON, 1998). Além disso, em pH fortemente alcalino, ocorre a desprotonação do grupo hidroxila, cujo pKa é igual a 11,4 (OAKES; GRATTON, 1998). No caso dos experimentos de adsorção em função do pH do meio, cujos resultados são mostrados na Figura 39, o corante se encontra majoritariamente na forma de hidrazona. Não ocorre a desprotonação do grupo hidroxila, pois o pH do meio não atinge o valor do pKa.

Figura 40 - Equilíbrio azo-hidrazona do corante AO7 em solução.

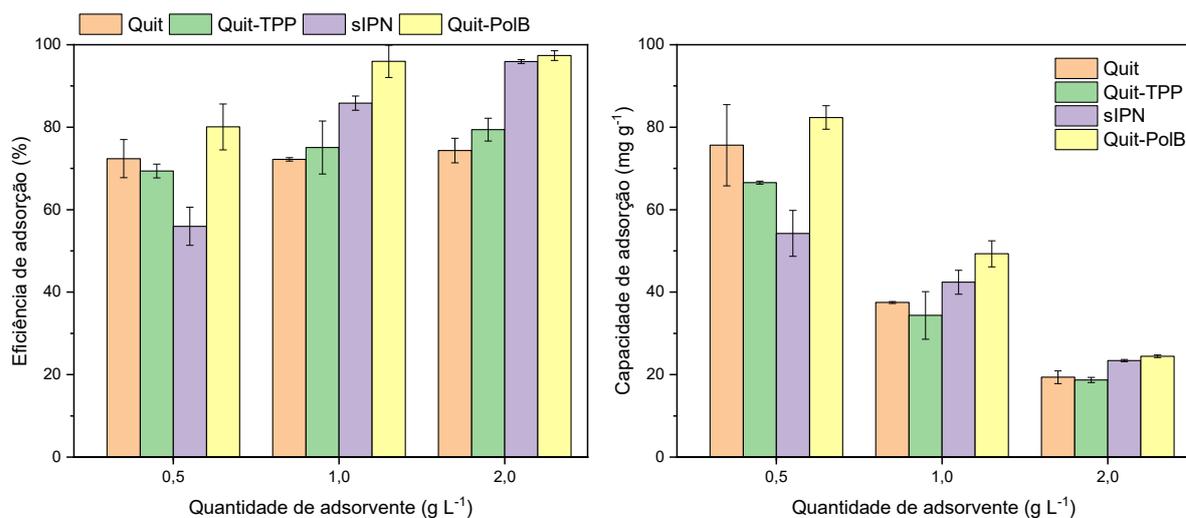


#### 5.4.4.2 Variação da quantidade de adsorvente

Tendo sido estabelecido o valor de pH do meio para cada um dos adsorventes, testou-se o efeito de diferentes quantidades de adsorvente sobre a capacidade de adsorção do AO7 mantendo o volume e concentração da solução constantes. Os resultados mostrados na Figura 41 indicam um aumento da eficiência de adsorção com o aumento da quantidade de adsorvente. Porém, ao se analisar o perfil do gráfico de capacidade de adsorção, nota-se uma acentuada diminuição da capacidade de adsorção com o aumento da quantidade de adsorvente. Portanto, os demais experimentos foram feitos utilizando  $1 \text{ g L}^{-1}$  de adsorvente para todos os sistemas, pois com essa quantidade de adsorvente há uma grande eficiência na remoção aliada a uma considerável capacidade de adsorção.

O aumento de eficiência de adsorção com o aumento da quantidade de adsorvente está relacionado com o aumento da área superficial de adsorvente e, conseqüentemente, com o aumento dos sítios ativos disponíveis para interagir com o corante (KARIMI-MALEH et al., 2021; LYU et al., 2019). Ao mesmo tempo, um aumento da quantidade de adsorvente, considerando uma concentração constante de corante, leva a uma diminuição da quantidade de moléculas de corante interagindo com a superfície do adsorvente por unidade de massa, ou seja, diminui-se a capacidade de adsorção, expressa em  $\text{mg g}^{-1}$ , do adsorvente (RAEISZADEH et al., 2018; SAHEED; OH; SUA, 2021)

Figura 41 - Eficiência e capacidade de adsorção do AO7 em função da quantidade de adsorvente.



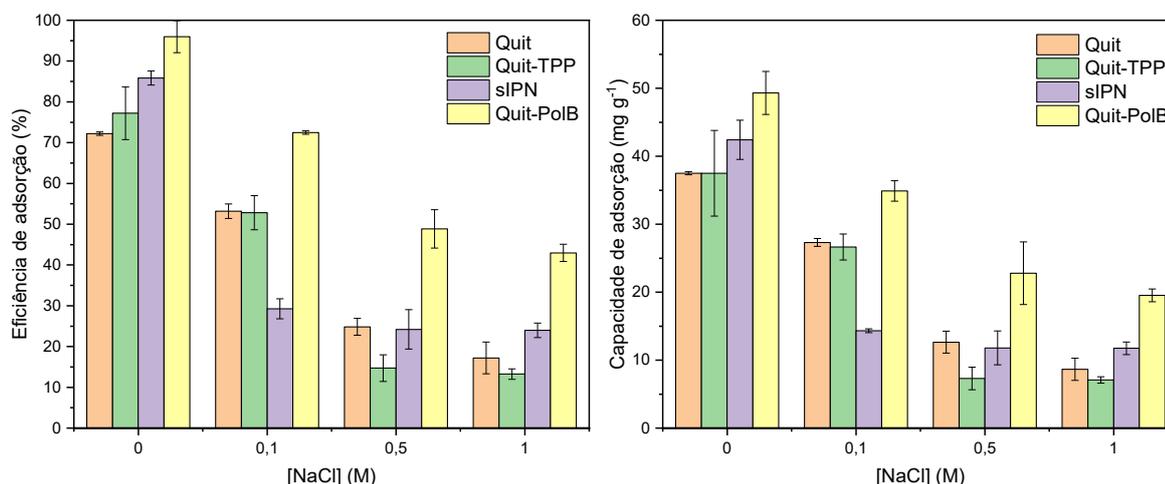
#### 5.4.4.3 Variação da força iônica

A presença de íons em solução pode interferir no processo de adsorção de corantes carregados, pois pode ser o caso de os íons interferentes apresentarem maior afinidade com o adsorvente do que as moléculas do corante, levando a uma diminuição da capacidade de adsorção (LYU et al., 2019). A Figura 42 mostra os gráficos de eficiência e capacidade de adsorção de AO7 pelos derivados da quitosana investigados neste trabalho. Nota-se que todos os adsorventes sofrem uma diminuição de eficiência e capacidade de adsorção com o aumento da concentração de NaCl (aumento da força iônica). Entretanto, o Quit-PolB apresenta considerável resistência a mudança da força iônica se comparado com os demais adsorventes. Os resultados mostrados na Figura 42 indicam que para quitosana pura, Quit-TPP e sIPN a adsorção do corante ocorre principalmente por meio de interações eletrostáticas do corante com a superfície do adsorvente, enquanto que no caso do Quit-PolB a maior resistência a mudança de força iônica do meio indica que outros mecanismos estão envolvidos no processo de adsorção além da interação eletrostática entre o corante e a superfície do adsorvente, tais como interações do tipo  $\pi$ - $\pi$  entre os anéis imidazólio do substituinte e os anéis aromáticos do corante.

É interessante notar que a eficiência de adsorção do AO7 pelo Quit-PolB nos testes de variação da quantidade de adsorvente (Figura 41) aumentou em relação aos testes com variação de pH (Figura 39), o que pode estar relacionado ao fato de que nesse segundo experimento se corrigiu o pH das soluções com pequenas quantidades de soluções de NaOH 0,1 M ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M, as quais elevaram a força iônica do

meio e, conseqüentemente, levaram a uma diminuição da capacidade de adsorção do AO7 pelo Quit-PolB, enquanto que nos testes de variação da quantidade de adsorvente não se fez a correção do pH do meio e, dessa forma, a força iônica se manteve baixa, levado a uma maior capacidade de adsorção do corante.

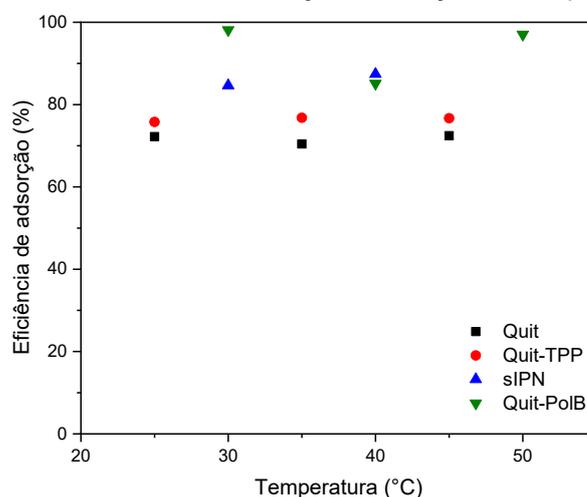
Figura 42 - Eficiência e capacidade de adsorção do AO7 em função da [NaCl].



#### 5.4.4.4 Variação da temperatura

Avaliou-se o efeito da temperatura sobre a eficiência de adsorção e os resultados são mostrados na Figura 43. Para todos os sistemas estudados não houve grande variação da capacidade de adsorção com a mudança de temperatura durante a adsorção. Não foram estudadas a adsorção em temperaturas menores que a ambiente por uma limitação instrumental, nem maiores que 50 °C, pois a evaporação do solvente acima dessa temperatura afetou a determinação da concentração do corante na solução após a adsorção.

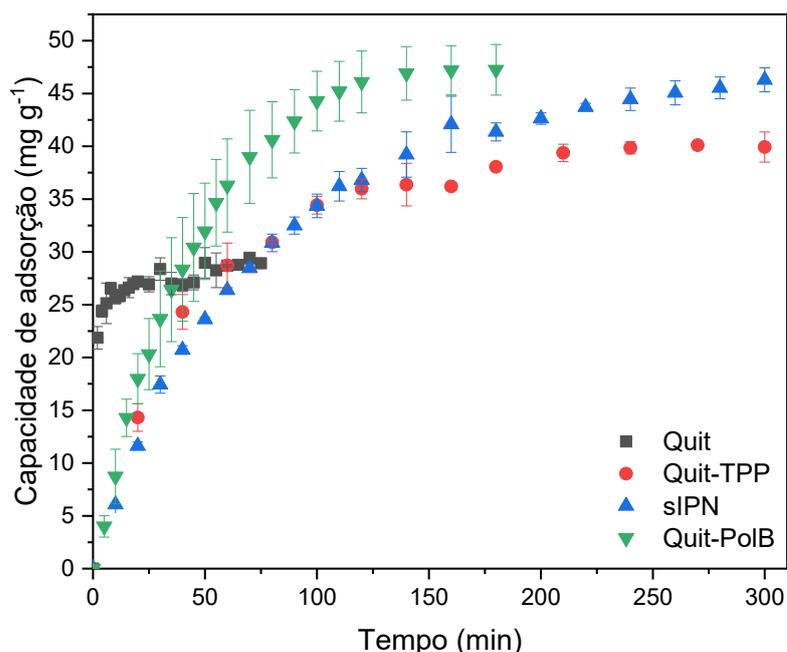
Figura 43 - Eficiência de adsorção em função da temperatura.



#### 5.4.4.5 Cinética de adsorção

O perfil da capacidade de adsorção do AO7 pelos adsorventes estudados em função do tempo é mostrado na Figura 44. O perfil das curvas é caracterizado por um aumento da capacidade de adsorção para tempos curtos e intermediários, em que há sítios ativos disponíveis na superfície do adsorvente para interagir com o corante e, para tempos mais longos, verifica-se a formação de platô nas curvas indicando a saturação da superfície do adsorvente. A quitosana pura foi o adsorvente que apresentou a mais rápida adsorção do AO7, alcançando o equilíbrio em aproximadamente 30 min, porém apresentou a menor capacidade de adsorção entre os adsorventes. A quitosana reticulada com TPP apresentou um perfil mais lento de adsorção, com o equilíbrio sendo atingido após aproximadamente 200 min, porém a capacidade de adsorção foi superior à quitosana pura. O sIPN apresentou o perfil mais lento de adsorção entre os adsorventes estudados, uma vez que não se observou um platô claro na curva da Figura 44 mesmo após 300 min, de forma que nos experimentos de adsorção no equilíbrio (itens anteriores) se utilizou um tempo de 360 min. O Quit-PolB, por sua vez, apresentou um perfil relativamente rápido de adsorção até atingir o equilíbrio em aproximadamente 140 min. Além disso, esse adsorvente apresentou a maior capacidade de adsorção dentre os adsorventes estudados.

Figura 44 - Capacidade de adsorção do AO7 em função do tempo.



A variação da capacidade de adsorção com o tempo foi estudada utilizando os modelos cinéticos teóricos de pseudo-primeira ordem (PPO), pseudo-segunda ordem (PSO), Elovich e Weber e Morris, conforme as Equações 8, 9, 10 e 11 (página 45), respectivamente. Os valores dos parâmetros cinéticos de adsorção e o coeficiente de determinação ( $r^2$ ) são mostrados na Tabela 5 para os quatro adsorventes estudados. Os gráficos para cada adsorvente podem ser vistos no Apêndice A (Figuras A14–A29).

Tabela 5. Parâmetros da cinética de adsorção obtidos a partir de modelos teóricos.

	PPO			PSO		
	$r^2$	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	k (min <sup>-1</sup> )	$r^2$	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	k (min <sup>-1</sup> )
Quitosana	0,5386	27,35	0,715	0,8232	28,31	0,052
Quit-TPP	0,9790	39,68	0,021	0,9895	45,65	5,95x10 <sup>-4</sup>
sIPN	0,9970	45,95	0,014	0,9965	57,95	2,44x10 <sup>-4</sup>
Quit-PolB	0,9983	49,13	0,022	0,9908	63,97	3,17x10 <sup>-4</sup>
	Elovich			Weber e Morris		
	$r^2$	a (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	b (g mg <sup>-1</sup> )	$r^2$	k (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )	C (mg g <sup>-1</sup> )
Quitosana	0,8771	946730	0,606	0,7907	0,711	23,27
Quit-TPP	0,9396	3,233	0,113	0,8227	1,525	15,64
sIPN	0,9837	1,171	0,065	0,9313	2,720	3,97
Quit-PolB	0,9757	1,691	0,055	0,9275	4,087	0,75

$q_e$  (exp) (mg g<sup>-1</sup>): Quitosana = 29,44. Quit-TPP = 41,27. sIPN= 46,29. Quit-PolB= 47,25.

Os parâmetros cinéticos da Tabela 5 permitem analisar quantitativamente o processo de adsorção em relação ao tempo e a adequação do modelo teórico aos dados experimentais pode ser avaliada em termos do valor de  $r^2$ . Nesse sentido, nota-se que o modelo de Weber e Morris não serve para descrever os dados experimentais em nenhum dos casos. No caso da adsorção pela quitosana pura, o modelo de Elovich foi o que apresentou a melhor correspondência com os dados experimentais (apesar de o valor de  $r^2$  não ser muito alto). O valor bastante alto do parâmetro  $a$  é consequência da alta adsorção inicial do AO7 na quitosana pura, como pode ser visto na Figura 44. Os demais adsorventes utilizados têm deus perfis de adsorção ao longo do tempo melhor descritos pelos modelos de PPO e PSO. Nesses casos, além do valor de  $r^2$ , pode-se também avaliar a adequação do modelo teórico aos dados experimentais pela proximidade do valor de  $q_e$  teórico com o  $q_e$  experimental. Portanto, para os adsorventes Quit-TPP, sIPN e Quit-PolB o modelo mais adequado é o modelo de PPO. A adequação dos dados experimentais e esse modelo é normalmente associada ao predomínio da fisissorção como principal mecanismo de

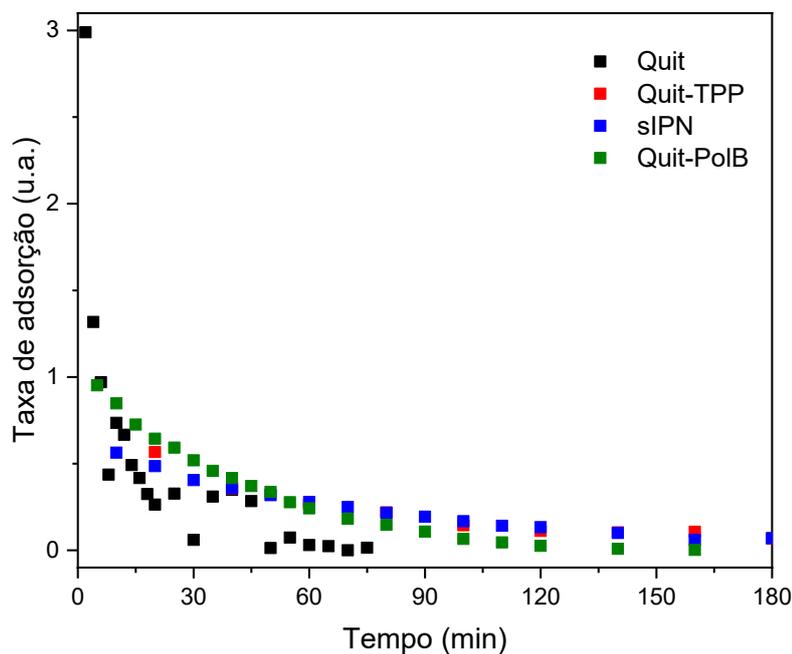
adsorção no sistema (KARIMI-MALEH et al., 2021; WAHAB; YUSUP, 2021). No caso dos adsorventes empregados neste trabalho, trata-se de um processo de adsorção por interações eletrostáticas entre a superfície do adsorvente carregada positivamente e o AO7 carregado negativamente, em acordo com o perfil verificado na análise de variação da força iônica do meio.

A fim de se estabelecer uma ordem de velocidade de adsorção baseada em valores quantitativos, pode-se considerar os valores de  $k$  obtidos a partir dos modelos teóricos. Uma vez que o modelo de Elovich não fornece um valor de  $k$  comparável aos valores obtidos pelo modelo de PPO, pode-se considerar, neste contexto, para a quitosana pura, o valor de  $k$  obtido a partir do modelo de PPO. Portanto, a ordem de velocidade de adsorção estabelecida a partir dos valores de  $k$  é: quitosana pura ( $k = 0,715 \text{ min}^{-1}$ ) > Quit-PolB ( $k = 0,022 \text{ min}^{-1}$ )  $\approx$  Quit-TPP ( $k = 0,021 \text{ min}^{-1}$ ) > sIPN ( $k = 0,014 \text{ min}^{-1}$ ). Além disso, pode-se também avaliar a variação da taxa de adsorção ao longo do tempo por meio das Equações 19 e 20 para os modelos de PPO e PSO, respectivamente (WANG; GUO, 2020). A Figura 45 mostra o gráfico da variação da taxa de adsorção ao longo do tempo para os quatro adsorventes utilizados. O gráfico mostrado na Figura 45 indica claramente os diferentes perfis cinéticos de adsorção, com a quitosana apresentando altos valores iniciais da taxa de adsorção com uma queda rápida dos valores. Distingue-se, na Figura 45, o comportamento do Quit-PolB e do Quit-TPP, os quais apresentaram valores de  $k$  bastante semelhantes (Tabela 5), pois o Quit-PolB apresenta uma queda mais lenta de sua taxa de adsorção em tempos mais curtos (até aproximadamente 60 min) e uma menor taxa de adsorção em tempos mais longos, indicando que o Quit-PolB atua rapidamente na adsorção do AO7 e atinge o equilíbrio mais rápido que o Quit-TPP, o qual adsorve o corante mais lentamente (menor taxa de adsorção) e permanece adsorvendo por mais tempo (maiores valores da taxa de adsorção em tempos mais longos) até atingir o equilíbrio. Tal comportamento pode ser visto apenas qualitativamente nas curvas da Figura 44. O gráfico da Figura 45, além disso, reforça a observação de que o sIPN é o adsorvente com a mais lenta adsorção do AO7.

$$\text{Taxa PPO} = k(q_e - q_t) \quad (19)$$

$$\text{Taxa PSO} = k(q_e - q_t)^2 \quad (20)$$

Figura 45 - Variação da taxa de adsorção ao longo do tempo para os adsorventes utilizados



#### 5.4.4.6 Isotermas de adsorção

O uso de diferentes concentrações iniciais de AO7 nos experimentos de adsorção permite a análise da capacidade de adsorção máxima do AO7 pelos adsorventes. A Figura 46 mostra o gráfico da capacidade de adsorção em função da concentração inicial de AO7. Na Figura 46, nota-se que há um aumento aproximadamente linear da capacidade de adsorção com o aumento da concentração inicial de AO7 na solução nos primeiros pontos das curvas. Isso se deve ao aumento da quantidade de sítios ativos que interagem com o corante, de forma que, quando já não há tantos sítios disponíveis, a curva acaba por diminuir de inclinação até alcançar um patamar em que não ocorre aumento da capacidade de adsorção, uma vez que todos os sítios ativos estão ocupados. A concentração inicial que não gera uma capacidade maior de adsorção pode ser considerada como sendo o limite da capacidade de adsorção do adsorvente em questão. É interessante notar que para a quitosana pura e para o sIPN ocorre uma diminuição da capacidade de adsorção a partir de um certo valor de concentração inicial de corante (aproximadamente 250 mg L<sup>-1</sup>).

O valor da capacidade máxima de adsorção, assim como outras informações sobre o processo de adsorção, pode ser obtido por meio da aplicação dos dados das

isotermas de adsorção em equações de modelos teóricos como os de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson, os quais são expressos pelas Equações 3, 5 e 6, respectivamente. No caso dos modelos de Langmuir e Freundlich, aplicou-se os dados às equações lineares desses modelos, enquanto que para o modelo de Redlich-Peterson foi utilizada a equação não linear. Os dados obtidos a partir das equações das retas ou do ajuste não linear são mostrados na Tabela 6. O gráfico da capacidade de adsorção em função da concentração de AO7 no equilíbrio, assim como os gráficos das retas ou ajuste não linear, são mostrados no Apêndice A (Figuras A30-A42).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^{\beta_{RP}}} \quad (6)$$

Conforme indicado pelos valores do coeficiente de determinação ( $r^2$ ) mostrados na Tabela 6, o modelo que melhor descreve os dados experimentais, exceto para a quitosana pura, é o modelo de Langmuir. Para a quitosana pura, o modelo de Redlich-Peterson se mostrou mais adequado. Entretanto, a fim de se comparar o efeito da modificação da quitosana pura sobre a capacidade de adsorção do AO7 utilizando o mesmo parâmetro, pode-se considerar o  $q_{\max}$  (capacidade de adsorção máxima), obtido pela aplicação do modelo de Langmuir, dos quatro adsorventes utilizados. Nesse sentido, a modificação da quitosana levou tanto a um aumento como a uma diminuição da capacidade máxima de adsorção. A reticulação da quitosana utilizando TPP levou a um aumento de 74 % da capacidade de adsorção, enquanto que a formação do Quit-PolB levou a um aumento de 71 %. Por outro lado, no caso do sIPN, houve uma diminuição de 30 % na capacidade de adsorção de AO7. Vale ressaltar que, no caso do sIPN, os modelos de isotermas de adsorção foram aplicados desconsiderando as três concentrações iniciais mais altas.

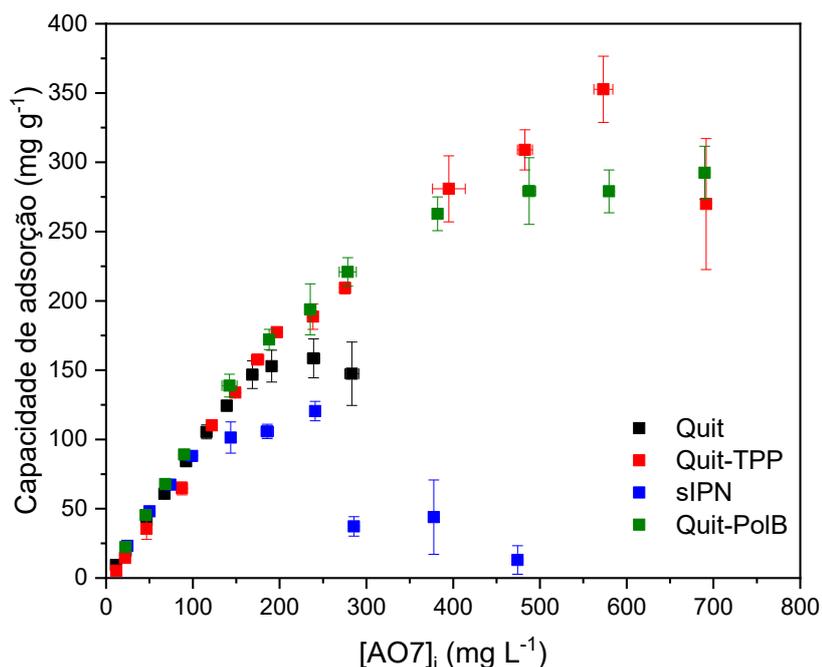
Figura 46 - Capacidade de adsorção do AO7 em função da concentração inicial de corante ( $[AO7]_i$ ).

Tabela 6 – Resultados da análise das isotermas de adsorção utilizando os modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson.

	Quitosana	Quit-TPP	sIPN	Quit-PoIB
<b>Langmuir</b>				
$r^2$	0,9426	0,9740	0,9941	0,9969
$q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	171	298	121	292
$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,077	0,075	0,182	0,130
<b>Freundlich</b>				
$r^2$	0,7085	0,8479	0,8269	0,9282
$K_F$ (mg g <sup>-1</sup> )	15,31	67,35	32,67	72,88
$n$	1,67	3,62	3,38	3,81
<b>Redlich-Peterson</b>				
$r^2$	0,9717	0,8507	0,9665	0,9929
$K_{RP}$ (L g <sup>-1</sup> )	11,61	15,25	36,62	457,77
$a_{RP}$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,011	0,049	0,41	3,81
$\beta_{RP}$	1,39	0,99	0,94	0,85

#### 5.4.5 Considerações sobre o processo de adsorção

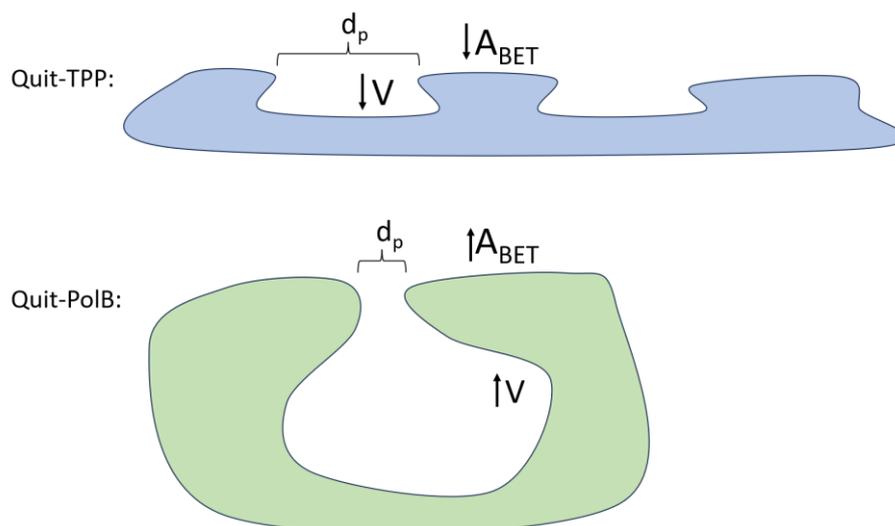
Os principais parâmetros calculados para a análise de adsorção do corante AO7 pelos adsorventes estudados são a capacidade máxima de adsorção,  $q_{\max}$  (Tabela 6) e a constante de velocidade de adsorção,  $k$  (Tabela 5). Os valores de  $q_{\max}$  e  $k$  podem ser correlacionados com os resultados obtidos na caracterização dos adsorventes, principalmente no que se refere à porosidade e área superficial. A Tabela 7 apresenta a ordem dos adsorventes em relação aos parâmetros de adsorção e de caracterização das superfícies. A seguir, apresentam-se algumas correlações entre esses parâmetros a fim de tentar explicar os resultados obtidos.

Tabela 7 – Comparação de diversos parâmetros dos adsorventes utilizados neste trabalho.

$q_{\max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	Quit-TPP (298) > Quit-PolB (292) > Quit (171) > sIPN (121)
$k$ (x10 <sup>-3</sup> min <sup>-1</sup> )	Quit (715) > Quit-PolB (22) ≈ Quit-TPP (21) > sIPN (14)
$A_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	sIPN (8,01) > Quit-PolB (4,42) > Quit-TPP (1,44) > Quit (1,13)
Porosidade (%)	Quit-TPP (70) > Quit (66) > Quit-PolB (64) > sIPN (46)
$V$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Quit-PolB (25,8) > sIPN (7,8) > Quit-TPP (1,8) > Quit (1,6)
$d_p$ (μm)	Quit-TPP (10,8) > Quit (1,2) > Quit-PolB (0,8) > sIPN (0,3)

Observa-se, na Tabela 7, que os adsorventes Quit e Quit-TPP apresentam valores baixos de volume dos poros por grama de amostra, porém, apresentam os maiores valores de porosidade percentual na amostra. Pode-se supor que isso se deve à presença de poros numerosos, mas com volume relativamente pequeno. O adsorvente Quit-PolB, por outro lado, apresenta um alto valor de  $V$  e porosidade próxima à do Quit, podendo indicar a existência de poros maiores na amostra, o que é corroborado pelos valores de área superficial medidos nas isotermas de BET, as quais indicaram uma maior área superficial do Quit-PolB em relação aos adsorventes Quit e Quit-TPP. Além disso, os valores de  $d_p$ , os quais indicam a diâmetro da entrada dos poros, mostram que os poros do adsorvente Quit-TPP são muito maiores que para o Quit-PolB. Nesse sentido, propõe-se que as estruturas das superfícies dos adsorventes Quit-TPP e Quit-PolB são do tipo indicado na Figura 47.

Figura 47 - Ilustração da estrutura proposta para a superfície dos adsorventes Quit-TPP e Quit-PolB.



Conforme indicado pelos valores de  $k$  mostrados na Tabela 7, ambos os adsorventes Quit-TPP e Quit-PolB, cujas propostas de organização das superfícies são ilustradas na Figura 47, apresentam velocidades de adsorção praticamente idênticas, indicando que o corante não apresenta dificuldades ao se mover em direção ao interior dos poros do Quit-PolB. A alta capacidade de adsorção do Quit-PolB pode ser atribuída, portanto, à alta  $A_{BET}$ , proveniente da superfície externa e dos poros volumosos do material, possibilitando um elevado nível de contato entre o corante e os sítios ativos na superfície. No caso do adsorvente Quit-TPP, a alta velocidade e capacidade de adsorção podem ser atribuídas ao fácil contato da superfície do adsorvente com o corante. Porém, esse adsorvente apresentou um baixo valor de  $A_{BET}$ , o que é contraditório com a possibilidade levantada. Nesse sentido, pode ser o caso que a alta capacidade de adsorção esteja associada à um número elevado de sítios ativos no adsorvente.

Quando comparados com a quitosana pura (Quit), os adsorventes Quit-TPP e Quit-PolB apresentaram capacidades de adsorção muito maiores, mas um processo de adsorção mais lento. Em termos de organização da superfície do adsorvente Quit, os dados obtidos indicam características semelhantes ao Quit-TPP (alta porosidade, baixo volume dos poros e baixa  $A_{BET}$ ). O valor de  $d_p$ , entretanto, é muito menor para o Quit do que para o Quit-TPP, indicando que, se é o caso que a organização da superfície do primeiro é semelhante à do segundo (Figura 47), os poros são muito menores. As imagens de MEV dos adsorventes Quit e Quit-TPP (Figura 38 e Figuras A9-10), entretanto, não possibilitam a distinção visual desses poros, com as

superfícies apresentando um caráter relativamente contínuo. A rápida adsorção do AO7 pela quitosana pura pode ser atribuída a um número bastante elevado de sítios ativos (grupos  $\text{-NH}_3^+$ ) presentes na superfície.

Quanto ao adsorvente sIPN, observou-se um valor baixo de  $d_p$  e de porosidade percentual, podendo-se supor que a superfície desse adsorvente é semelhante à proposta para o Quit-PolB na Figura 47, porém com poros de menor volume, visto que o valor de  $V$  para o sIPN é menor que para o Quit-PolB, mas maior que para os demais adsorventes. Além disso, conforme mostrado anteriormente no resultado da análise de MEV, a superfície do sIPN é mais “lisa” que a dos demais adsorventes. Em contraste, a  $A_{\text{BET}}$  desse adsorvente é maior que para os demais adsorventes, porém, esse valor não é acompanhado de maior capacidade de adsorção, pelo contrário, o sIPN apresentou o menor  $q_{\text{max}}$  dentre os adsorventes utilizados. Pode-se atribuir a baixa capacidade de adsorção do sIPN à baixa eficiência de enovelamento do PLI, conforme discutido anteriormente, aliado ao pH alcalino, no qual a parte formada pela quitosana não possui os sítios ativos  $\text{-NH}_3^+$  responsáveis pela interação com o corante aniônico.

#### 5.4.6 Dessorção do Acid Orange 7

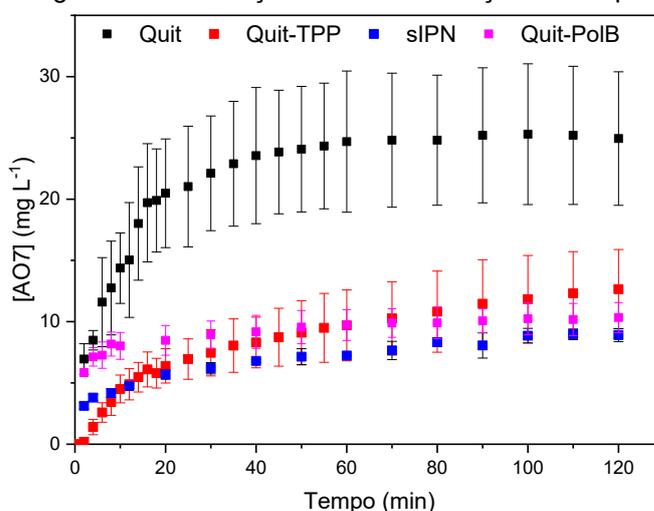
Para além da capacidade de um material de adsorver poluentes como corantes, é interessante que seja possível a recuperação do adsorvente a fim de este ser reutilizado, sendo que o processo de recuperação do adsorvente consiste na dessorção do adsorvato. No caso dos adsorventes utilizados neste trabalho, o processo de dessorção do AO7 foi feito utilizando um solvente adequado. Preliminarmente, testou-se a capacidade de quatro diferentes solventes em solubilizar o AO7 adsorvido, sendo eles água pura, uma mistura água:etanol 50:50 (v/v), etanol puro e uma solução aquosa de NaOH 1 M (imagens disponíveis no Apêndice A – Figuras A43-A46). O resultado do teste preliminar indicou que o solvente mais adequado para a dessorção do AO7 adsorvido na quitosana pura, no sIPN e no Quit-PolB foi a solução aquosa de NaOH 1 M, enquanto que para o corante adsorvido no adsorvente Quit-TPP foi melhor dissolvido utilizando a mistura água:etanol 50:50 (v/v).

Tendo sido verificado o solvente ideal para a dessorção do AO7, analisou-se a liberação do corante a partir da superfície do adsorvente em função do tempo e os

resultados são mostrados na Figura 48. A quitosana pura apresentou uma maior capacidade de liberação do AO7 adsorvido em comparação com os demais adsorventes. Os demais adsorventes apresentaram capacidades de liberação do corante próximas entre si. Nota-se, porém, que o adsorvente Quit-TPP apresentou, no início, uma liberação mais lenta em comparação com os IPNs.

A liberação do AO7 utilizando uma solução aquosa de NaOH 1 M pode ser atribuída à um processo de troca iônica entre os íons hidroxila da solução de NaOH e os íons do corante aniônico na superfície do adsorvente. Além disso, é possível também que ocorra um processo de neutralização de cargas positivas provenientes de grupos  $-NH_3^+$  na superfície do adsorvente, principalmente no caso da quitosana pura, uma vez que se utilizou um meio ácido no processo de adsorção, a qual se deu muito provavelmente por interações iônicas entre o corante e os grupos  $-NH_3^+$ , conforme discutido anteriormente. Tendo ocorrido a neutralização dos grupos  $-NH_3^+$  na superfície da quitosana pura, o AO7 passou então para a fase aquosa do sistema. No caso dos adsorventes sIPN e Quit-PolB, não se utilizou um meio ácido no processo de adsorção, de forma que a retenção do corante pelo adsorvente se deu principalmente pelas interações iônicas entre os íons do AO7 e os grupos imidazólio presentes nestes adsorventes. A capacidade de dessorção da solução de NaOH 1 M nestes sistemas foi bastante reduzida em comparação à quitosana pura, indicando que a interação do corante com os grupos imidazólio é pouco suscetível a ser desfeita por meio da troca iônica utilizando ânions hidroxila.

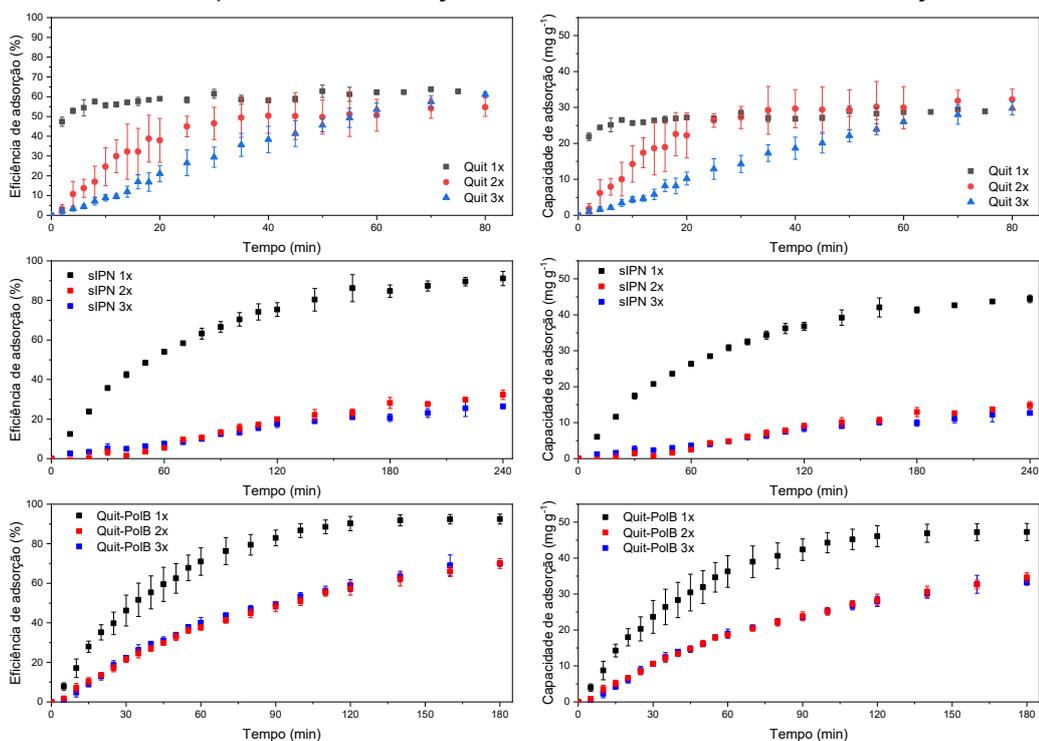
Figura 48 - Dessorção do AO7 em função do tempo.



### 5.4.7 Reutilização dos adsorventes

A possibilidade de se utilizar um adsorvente mais de uma vez é de grande interesse tanto ecológico como econômico, uma vez que é gerada uma menor quantidade de resíduo e a mesma porção adquirida pode ser empregada diversas vezes no mesmo processo. Nesse sentido, os adsorventes quitosana pura, sIPN e Quit-PolB utilizados neste trabalho foram empregados repetidas vezes no processo de adsorção de AO7 a partir de soluções aquosas. O processo foi avaliado em termos de eficiência e capacidade de adsorção em função do tempo e os resultados são mostrados na Figura 49. Nota-se para a quitosana pura que a mesma eficiência de adsorção é alcançada mesmo na terceira utilização da mesma porção de adsorvente, porém mais tempo é necessário para se alcançar o mesmo patamar de adsorção do primeiro experimento. No caso do sIPN, ocorre uma grande diminuição da capacidade de adsorção após o primeiro ciclo de adsorção e dessorção, porém após o segundo ciclo, na terceira utilização como adsorvente de AO7, o perfil da curva não muda em relação à adsorção anterior. Para o Quit-PolB, ocorre o mesmo processo, porém em escala muito menor, sendo que este adsorvente manteve até 60 % de eficiência de adsorção na segunda e terceira utilização como adsorvente.

Figura 49 - Eficiência e capacidade de adsorção dos adsorventes reutilizados em função do tempo.



#### 5.4.8 Comparação com outros adsorventes

Dentre os adsorventes estudados neste trabalho, aquele que demonstrou os melhores resultados foi o Quit-PolB, com o qual foi possível se obter uma alta capacidade máxima de adsorção ( $q_{\max} = 292 \text{ mg g}^{-1}$ ) e um tempo de contato razoável (3 horas) para os experimentos com uma concentração inicial de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , nos quais se atingiu em torno de 95 % de eficiência de adsorção (fotografia do antes e depois da adsorção podem ser vistas no Apêndice A – Figura A47). Nesse sentido, o adsorvente Quit-PolB foi comparado com outros materiais publicados na literatura em termos de suas capacidades máximas de adsorção, determinadas pelas respectivas isotermas de adsorção. Na Tabela 8 são mostrados os valores de  $q_{\max}$  para esses exemplos, além do valor do pH do meio utilizado nos experimentos.

Na Tabela 8 são citados exemplos de adsorventes orgânicos e inorgânicos apresentando um largo intervalo de capacidades de adsorção, desde um composto de montmorillonita impregnada com o LI tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BIM-MMT) apresentando um  $q_{\max}$  de  $1,7 \text{ mg g}^{-1}$  (YILMAZOĞLU et al., 2022) até uma esponja de melamina recoberta com quitosana, a qual apresentou um  $q_{\max}$  de  $712 \text{ mg g}^{-1}$  (ZENG et al., 2023). O Quit-PolB, como pode ser visto pelos valores de  $q_{\max}$  na Tabela 8, apresenta um valor consideravelmente alto de  $q_{\max}$ , ficando abaixo apenas do composto de quitosana/melamina e de um exemplo dos chamados *layered double hydroxides* funcionalizado com polietilenoglicol (LDH-PEG), o qual apresentou um  $q_{\max}$  de  $625 \text{ mg g}^{-1}$  (MANDAL; KALAIVANAN; MANDAL, 2019).

Outro aspecto importante de se notar na Tabela 8 são os valores de pH do meio utilizados nos experimentos de adsorção. Conforme já discutido, a quitosana apresenta cargas positivas em sua estrutura em pH ácido, facilitando a adsorção do corante negativamente carregado AO7. De fato, para a maior parte dos trabalhos citados na Tabela 8, o pH ideal para os experimentos de adsorção (obtenção das isotermas de adsorção no caso da determinação de  $q_{\max}$ ) foi na faixa do pH ácido, tipicamente com pH igual a 2 ou 3. Nenhum trabalho utilizou pH alcalino na obtenção das isotermas de adsorção, porém, o composto formado por bentonita funcionalizada com o polímero catiônico PMETAC (cloreto de poli([2-(metacriloiloxi)etil]trimetilamônio) demonstrou ótima capacidade de adsorção independente do pH, de forma que a escolha do pH 7 na obtenção das isotermas foi

uma escolha arbitrária dos autores (WANG et al., 2019). Por outro lado, o gel formado por quitosana, gelatina e grafeno estudado por Wu e colaboradores (WU et al., 2019) demonstrou uma capacidade de adsorção decrescente com o aumento do pH do meio, porém os autores optaram por realizar os experimentos das isotermas de adsorção em pH 7, no qual a capacidade de adsorção pôde ainda ser considerada razoável. No caso da utilização do composto  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}@ \text{UiO-66-NH}_2$ , um exemplo de *metallic-organic framework* (MOF) magnético, como adsorvente do AO7, não foi realizado um estudo do efeito da variação do pH do meio sobre a capacidade de adsorção (YANG; ZHU; CHEN, 2019).

Tabela 8 - Capacidade de adsorção do corante AO7 por diferentes adsorventes.

Adsorvente	pH	$q_{\max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	Referência
LDH/PEG	6	625	(MANDAL; KALAIVANAN; MANDAL, 2019)
PANI/FeOOH	3	156	(XIONG et al., 2022)
Quitosana/melamina	3	712	(ZENG et al., 2023)
Biomassa carbonizada	2	92	(MU; MA, 2021)
Bent-PMETAC	7	209	(WANG et al., 2019)
MIM-MMT	2	2,3	(YILMAZOĞLU et al., 2022)
BIM-MMT		1,7	
MC zwitteriônica	2	201	(MARTINS et al., 2022)
Quitosana/Gelatina/grafeno	7	72	(WU et al., 2019)
$\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}@ \text{UiO-66-NH}_2$	7	48	(YANG; ZHU; CHEN, 2019)
Quit-PolB	6-7	292	Este trabalho

LDH/PEG: *layered double hydroxide* funcionalizado com polietilenoglicol; PANI/FeOOH: compósito de oxi-hidróxido de ferro e polianilina; Bent-PMETAC: bentonita funcionalizada com cloreto de poli([2-(metacriloiloxi)etil]trimetilamônio; MIM-MMT: montmorillonita impregnada com o LI tetrafluoroborato de 1-metil-3-metilimidazólio; BIM-MMT: montmorillonita impregnada com o LI tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio; MC: metilcelulose ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}@ \text{UiO-66-NH}_2$ : *metallic-organic framework* (MOF) magnético.

O Quit-PolB estudado neste trabalho demonstrou, assim com o composto Bent-PMETAC, ótima resistência às mudanças de pH do meio e as isotermas de adsorção foram obtidas em água ultra pura sem correção do pH, apresentando uma capacidade de adsorção alta, assim como o composto Bent-PMETAC também apresentou ( $q_{\max} = 209 \text{ mg g}^{-1}$ ). Nesse sentido, nota-se o efeito pronunciado das cargas positivas permanentes na estrutura do adsorvente em relação às suas capacidades de

adsorção de AO7 a partir de soluções aquosas, com o Bent-PMETAC contendo grupos amônio quaternário em sua estrutura e o Quit-PolB grupos imidazólio.

## CONCLUSÃO

Os dois polímeros derivados da quitosana contendo líquidos iônicos imidazólicos na estrutura (Polímero A e Polímero B) foram obtidos com diferentes graus de substituição, sendo 0,46 % para o Polímero A e o 8,7 % para o Polímero B. O Polímero A é parcialmente solúvel em água e o Polímero B totalmente solúvel.

Os polímeros formaram hidrogéis por metodologias diferentes. Os experimentos de reologia evidenciaram que o hidrogel obtido a partir do Polímero B (de preparação mais simples) tem interações intermoleculares que sustentam o hidrogel relativamente fracas. O hidrogel obtido a partir do Polímero A apresentou, na concentração estudada, interações mais fortes (mas método de preparação mais complexo).

O polímero B foi utilizado na preparação de adsorventes para o corante *acid orange 7* (AO7) a partir de soluções aquosas, uma vez que este apresentou maior grau de substituição e maior solubilidade em água. A adsorção foi comparada com de outros adsorventes.

Os testes de adsorção de AO7 indicaram que os derivados contendo grupos imidazólicos, Quit-PolB e sIPN, sofrem pouca influência na capacidade de adsorção por feito de uma mudança no pH do meio. Esse comportamento foi atribuído à presença das cargas positivas permanentes na estrutura dos polímeros.

Quit-PolB apresentou uma considerável resistência à diminuição da capacidade de adsorção com o aumento da força iônica do meio, tendo um desempenho superior aos demais adsorventes.

Esse resultado é indicativo de que o mecanismo de adsorção do Quit-PolB é menos dependente da interação eletrostática entre o adsorvente carregado positivamente e o corante aniônico que os demais adsorventes.

A quitosana pura apresentou uma adsorção muito mais rápida, porém proporcionalmente menor em termos de capacidade e eficiência de adsorção. Além disso, torna-se um adsorvente lento na reutilização e é sensível a meio ácido, tendo seu uso limitado na indústria têxtil.

O adsorvente Quit-PolB apresentou uma capacidade de adsorção maior em um menor tempo comparado aos demais adsorventes. A capacidade máxima de adsorção do Quit-PolB foi de  $292 \text{ mg g}^{-1}$ , valor que pode ser considerado alto em comparação com outros adsorventes baseados em quitosana reportados na literatura.

Os resultados ciclos de adsorção-dessorção indicaram que, em comparação com a quitosana pura, o adsorvente Quit-PolB apresenta uma menor capacidade de liberação do AO7 adsorvido. Os testes de reutilização dos adsorventes indicaram que, exceto no caso da quitosana pura, ocorre uma diminuição da capacidade de adsorção dos adsorventes utilizados. Porém, o Quit-PolB, apresenta uma capacidade de adsorção ainda alta e comparável à quitosana pura.

A união dessa alta capacidade de adsorção do Quit-PolB, em pelo menos três ciclos de adsorção, aliada à sua resistência a mudanças de pH e força iônica do meio (que a quitosana pura não apresenta), demonstra seu grande potencial como adsorvente de corantes aniônicos a partir de soluções aquosas.

## **SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DO TRABALHO**

Possíveis continuidades do trabalho aqui desenvolvido incluem, principalmente: o estudo mais detalhado das propriedades dos hidrogéis dos Polímeros A e B, principalmente das soluções e dos hidrogéis do Polímero B em concentrações crescentes; utilização dos adsorventes aqui estudados empregando misturas de corante a fim de se aproximar mais do efluente real; utilização dos adsorventes na purificação de amostras de efluentes reais da indústria têxtil. Estudo mais aprofundado do mecanismo de adsorção envolvendo o adsorvente Quit-PolB.

## REFERÊNCIAS

- ABBASI, Mahmoud. Synthesis and characterization of magnetic nanocomposite of chitosan/SiO<sub>2</sub>/carbon nanotubes and its application for dyes removal. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 145, p. 105–113, 2017. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.01.046.
- AGARWAL, Tarun et al. Chitosan and its derivatives in 3D/4D (bio) printing for tissue engineering and drug delivery applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 246, n. June, p. 125669, 2023. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.125669.
- AIDER, Mohammed. Chitosan application for active bio-based films production and potential in the food industry: Review. **LWT - Food Science and Technology**, [S. l.], v. 43, n. 6, p. 837–842, 2010. DOI: 10.1016/j.lwt.2010.01.021.
- ALEMÁN, J. et al. Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials (IUPAC recommendations 2007). **Pure and Applied Chemistry**, [S. l.], v. 79, n. 10, p. 1801–1829, 2007. DOI: 10.1351/pac200779101801.
- ALKABLI, J.; RIZK, Moustafa A.; ELSHAARAWY, Reda F. M.; EL-SAYED, W. N. Ionic chitosan Schiff bases supported Pd(II) and Ru(II) complexes; production, characterization, and catalytic performance in Suzuki cross-coupling reactions. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 184, n. May, p. 454–462, 2021. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.06.105.
- AMJLEF, Asma; FARSAD, Salaheddine; CHAOUI, Ayoub; BEN HAMOU, Aboubakr; EZZAHERY, Mohamed; ET-TALEB, Saïd; EL ALEM, Nouredine. Effective adsorption of Orange G dye using chitosan cross-linked by glutaraldehyde and reinforced with quartz sand. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 239, n. February, p. 124373, 2023. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.124373.
- ANDRADE DEL OLMO, Jon; PÉREZ-ÁLVAREZ, Leyre; SÁEZ-MARTÍNEZ, Virginia; BENITO-CID, Sandra; RUIZ-RUBIO, Leire; PÉREZ-GONZÁLEZ, Raúl; VILAS-VILELA, José Luis; ALONSO, José María. Wound healing and antibacterial chitosan-genipin hydrogels with controlled drug delivery for synergistic anti-inflammatory activity. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 203, n. November 2021, p. 679–694, 2022. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2022.01.193.
- ANDREICA, Bianca-Iustina; CHENG, Xinjian; MARIN, Luminita. Quaternary ammonium salts of chitosan. A critical overview on the synthesis and properties generated by quaternization. **European Polymer Journal**, [S. l.], v. 139, n. June, p. 110016, 2020. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2020.110016.
- ARANAZ, Inmaculada; ACOSTA, Niuris; CIVERA, Concepción; ELORZA, Begoña; MINGO, Javier; CASTRO, Carolina; GANDÍA, María de los Llanos; CABALLERO, Angeles Heras. Cosmetics and cosmeceutical applications of chitin, chitosan and their derivatives. **Polymers**, [S. l.], v. 10, n. 2, 2018. DOI: 10.3390/polym10020213.
- ARANAZ, Inmaculada; ALCÁNTARA, Andrés R.; CIVERA, Maria Concepción; ARIAS, Concepción; ELORZA, Begoña; CABALLERO, Angeles Heras; ACOSTA, Niuris. Chitosan: An overview of its properties and applications. **Polymers**, [S. l.], v. 13, n. 19, 2021. DOI: 10.3390/polym13193256.

ARGÜELLES-MONAL, Waldo M.; LIZARDI-MENDOZA, Jaime; FERNÁNDEZ-QUIROZ, Daniel; RECILLAS-MOTA, Maricarmen T.; MONTIEL-HERRERA, Marcelino. Chitosan derivatives: Introducing new functionalities with a controlled molecular architecture for innovative materials. **Polymers**, [S. l.], v. 10, n. 3, 2018. DOI: 10.3390/POLYM10030342.

AZIZI, Kobra; ESFANDIARY, Naghmeh; KARIMI, Meghdad; YAZDANI, Elahe; HEYDARI, Akbar. Imidazolium chloride immobilized on copper acetylacetonate-grafted magnetic chitosan as a new metal/ionic liquid bifunctional catalyst for selective oxidation of benzyl alcohols in water. **RSC Advances**, [S. l.], v. 6, n. 92, p. 89313–89321, 2016. DOI: 10.1039/c6ra18100g.

BANDARA, Subhani; DU, Hongbo; CARSON, Laura; BRADFORD, Debra; KOMMALAPATI, Raghava. Agricultural and biomedical applications of chitosan-based nanomaterials. **Nanomaterials**, [S. l.], v. 10, n. 10, p. 1–31, 2020. DOI: 10.3390/nano10101903.

BASTIAENS, Leen; SOETEMANS, Lise; D'HONDT, Els; ELST, Kathy. Sources of Chitin and Chitosan and their Isolation. In: BROEK, LAMBERTUS A. M. VAN DEN; BOERIU, CARMEN G. (org.). **Chitin and Chitosan: Properties and Applications**. 1. ed. [s.l.] : John Wiley & Sons, Inc., 2020. p. 1–34.

BATOOL, Syeda Rubab; NAZEER, Muhammad Anwaar; YILDIZ, Erdost; SAHIN, Afsun; KIZILEL, Seda. Chitosan-anthracene hydrogels as controlled stiffening networks. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 185, n. April, p. 165–175, 2021. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.06.023.

BHATTARAI, Narayan; GUNN, Jonathan; ZHANG, Miqin. Chitosan-based hydrogels for controlled, localized drug delivery. **Advanced Drug Delivery Reviews**, [S. l.], v. 62, n. 1, p. 83–99, 2010. DOI: 10.1016/j.addr.2009.07.019.

BRATSKAYA, Svetlana; PRIVAR, Yuliya; SKATOVA, Anna; SLOBODYUK, Arseny; KANTEMIROVA, Ekaterina; PESTOV, Alexander. Carboxyalkylchitosan-based hydrogels with “imine clip”: Enhanced stability and amino acids-induced disassembly under physiological conditions. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 274, n. August, p. 118618, 2021. DOI: 10.1016/j.carbpol.2021.118618.

BRETAS, Rosario E. D.; D'ÁVILA, Marcos A. **Reologia de polímeros fundidos**. 2. ed. São Carlos: EdUFSCar, 2005.

BUETTNER, Cornelia S.; COGNIGNI, Alice; SCHRÖDER, Christian; BICA-SCHRÖDER, Katharina. Surface-active ionic liquids: A review. **Journal of Molecular Liquids**, [S. l.], v. 347, p. 118160, 2022. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.118160.

CARNEY ALMROTH, Bethanie et al. Assessing the effects of textile leachates in fish using multiple testing methods: From gene expression to behavior. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [S. l.], v. 207, p. 111523, 2021. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2020.111523.

CASADIDIO, Cristina; PEREGRINA, Dolores Vargas; GIGLIOBIANCO, Maria Rosa; DENG, Siyuan; CENSI, Roberta; DI MARTINO, Piera. Chitin and chitosans: Characteristics, eco-friendly processes, and applications in cosmetic science. **Marine Drugs**, [S. l.], v. 17, n. 6, 2019. DOI: 10.3390/md17060369.

CHEN, Yu; LIU, Yong; DONG, Qingfeng; XU, Changhua; DENG, Shangui; KANG, Yongfeng; FAN, Min; LI, Li. Application of functionalized chitosan in food: A review. **International**

**Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 235, n. February, 2023. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.123716.

CHRISTINA, Karen; SUBBIAH, Kavitha; ARULRAJ, Prince; KRISHNAN, Suresh Kumar; SATHISHKUMAR, Palanivel. A sustainable and eco-friendly approach for environmental and energy management using biopolymers chitosan, lignin and cellulose — A review.

**International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 257, n. P2, p. 128550, 2024. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.128550.

CRINI, Grégorio; TORRI, Giangiacomo; LICHTFOUSE, Eric; KYZAS, George Z.; WILSON, Lee D.; MORIN-CRINI, Nadia. Dye removal by biosorption using cross-linked chitosan-based hydrogels. **Environmental Chemistry Letters**, [S. l.], v. 17, n. 4, p. 1645–1666, 2019. DOI: 10.1007/s10311-019-00903-y.

DE ASSIS GONSALVES, Arlan; ARAUJO, Cleonia Roberta Melo; SOARES, Nivaldo Alves; GOULART, Marília Oliveira Fonseca; DE ABREU, Fabiane Caxico. Diferentes Estratégias Para A Reticulação De Quitosana. **Química Nova**, [S. l.], v. 34, n. 7, p. 1215–1223, 2011. DOI: 10.1590/S0100-40422011000700021.

DE BRITTO, Douglas; CAMPANA-FILHO, Sergio Paulo. Kinetics of the thermal degradation of chitosan. **Thermochimica Acta**, [S. l.], v. 465, n. 1–2, p. 73–82, 2007. DOI: 10.1016/j.tca.2007.09.008.

DENG, Pengpeng; YAO, Lichao; CHEN, Juanjuan; TANG, Zhigang; ZHOU, Jinping. Chitosan-based hydrogels with injectable, self-healing and antibacterial properties for wound healing. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 276, n. May 2021, p. 118718, 2022. DOI: 10.1016/j.carbpol.2021.118718.

DIMIDA, Simona; DEMITRI, Christian; DE BENEDICTIS, Vincenzo M.; SCALERA, Francesca; GERVASO, Francesca; SANNINO, Alessandro. Genipin-cross-linked chitosan-based hydrogels: Reaction kinetics and structure-related characteristics. **Journal of Applied Polymer Science**, [S. l.], v. 132, n. 28, p. 1–8, 2015. DOI: 10.1002/app.42256.

DOUSTI, Fatemeh; SOLEIMANBEIGI, Monireh; MIRIAN, Mina; VARSHOSAZ, Jaleh; HASSANZADEH, Farshid; KASESAZ, Yaser; ROSTAMI, Mahboubeh. Boron phenyl alanine targeted ionic liquid decorated chitosan nanoparticles for mitoxantrone delivery to glioma cell line. **Pharmaceutical Development and Technology**, [S. l.], v. 26, n. 8, p. 899–909, 2021. DOI: 10.1080/10837450.2021.1955927.

DROZD, Natalia; LUNKOV, Alexey; SHAGDAROVA, Balzhima; IL'INA, Alla; VARLAMOV, Valery. New N-Methylimidazole-Functionalized Chitosan Derivatives: Hemocompatibility and Antibacterial Properties. **Biomimetics**, [S. l.], v. 8, n. 3, 2023. DOI: 10.3390/biomimetics8030302.

DZIENISZEWSKA, A.; NOWICKI, J.; RZEPA, G.; KYZIOL-KOMOSINSKA, J.; SEMENIUK, I.; KIEŁKIEWICZ, D.; CZUPIOŁ, J. Adsorptive removal of fluoride using ionic liquid-functionalized chitosan – Equilibrium and mechanism studies. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 210, n. November 2021, p. 483–493, 2022. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2022.04.179.

EGOROV, Anton R.; KIRICHUK, Anatoly A.; RUBANIK, Vasili V.; RUBANIK, Vasili V.; TSKHOVREBOV, Alexander G.; KRITCHENKOV, Andreii S. Chitosan and Its Derivatives:

Preparation and Antibacterial Properties. **Materials**, [S. l.], v. 16, n. 18, p. 6076, 2023. DOI: 10.3390/ma16186076.

ELOVICH, S. Yu.; LARIONOV, O. G. Theory of adsorption from nonelectrolyte solutions on solid adsorbents. **Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science**, [S. l.], v. 11, n. 2, p. 198–203, 1962. a. DOI: 10.1007/BF00908017.

ELOVICH, S. Yu.; LARIONOV, O. G. Theory of adsorption from nonelectrolyte solutions on solid adsorbents. **Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science**, [S. l.], v. 11, n. 2, p. 191–197, 1962. b. DOI: 10.1007/BF00908016.

FREITAS, Emanuelle Dantas; MOURA, Celso Fidelis; KERWALD, Jonas; BEPPU, Marisa Masumi. An overview of current knowledge on the properties, synthesis and applications of quaternary chitosan derivatives. **Polymers**, [S. l.], v. 12, n. 12, p. 1–41, 2020. DOI: 10.3390/polym12122878.

FREUNDLICH, Herbert. Über die Adsorption in Lösungen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, [S. l.], v. 57U, n. 1, p. 385–470, 1907. DOI: 10.1515/zpch-1907-5723.

GIESCHE, Herbert. Mercury Porosimetry. In: **Handbook of Porous Solids**. [s.l.] : Wiley, 2002. p. 309–351. DOI: 10.1002/9783527618286.ch9.

GINDRI, Izabelle M.; SIDDIQUI, Danyal A.; FRIZZO, Clarissa P.; MARTINS, Marcos A. P.; RODRIGUES, Danieli C. Improvement of tribological and anti-corrosive performance of titanium surfaces coated with dicationic imidazolium-based ionic liquids. **RSC Advances**, [S. l.], v. 6, n. 82, p. 78795–78802, 2016. DOI: 10.1039/c6ra13961b.

GIRALDO, Juan D.; CAMPOS-REQUENA, Víctor H.; RIVAS, Bernabe L. Chitosan–tripolyphosphate bead: the interactions that govern its formation. **Polymer Bulletin**, [S. l.], v. 76, n. 8, p. 3879–3903, 2019. DOI: 10.1007/s00289-018-2574-9.

GOTTLIEB, Hugo E.; KOTLYAR, Vadim; NUDELMAN, Abraham. NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities. **The Journal of Organic Chemistry**, [S. l.], v. 62, n. 21, p. 7512–7515, 1997. DOI: 10.1021/jo971176v.

GUARESTI, O.; BASASORO, S.; GONZÁLEZ, Kizkitza; ECEIZA, Arantxa; GABILONDO, Nagore. In situ cross–linked chitosan hydrogels via Michael addition reaction based on water–soluble thiol–maleimide precursors. **European Polymer Journal**, [S. l.], v. 119, n. May, p. 376–384, 2019. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2019.08.009.

GUO, Jian-Zhong; XU, Huan; LI, Bing. A Pyridinium Functionalization Chitosan for Efficient Elimination of Methyl Orange and Cr(VI). **SSRN Electronic Journal**, [S. l.], v. 365, n. August, p. 128112, 2022. DOI: 10.2139/ssrn.4204604.

GURSES, M. Sadi; ERKEY, Can; KIZILEL, Seda; UZUN, Alper. Characterization of sodium tripolyphosphate and sodium citrate dehydrate residues on surfaces. **Talanta**, [S. l.], v. 176, p. 8–16, 2018. DOI: 10.1016/j.talanta.2017.07.092.

HAMEDI, Hamid; MORADI, Sara; HUDSON, Samuel M.; TONELLI, Alan E. Chitosan based hydrogels and their applications for drug delivery in wound dressings: A review. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 199, n. June, p. 445–460, 2018. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.06.114.

HAMEDI, Hamid; MORADI, Sara; HUDSON, Samuel M.; TONELLI, Alan E.; KING, Martin W. Chitosan based bioadhesives for biomedical applications: A review. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 282, n. January, p. 119100, 2022. DOI: 10.1016/j.carbpol.2022.119100.

HARUGADE, Anuja; SHERJE, Atul P.; PETHE, Anil. Chitosan: A review on properties, biological activities and recent progress in biomedical applications. **Reactive and Functional Polymers**, [S. l.], v. 191, n. June, p. 105634, 2023. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2023.105634.

HE, Shaochun; LI, Junting; CAO, Xundan; XIE, Fei; YANG, Hui; WANG, Cheng; BITTENCOURT, Carla; LI, Wenjiang. Regenerated cellulose/chitosan composite aerogel with highly efficient adsorption for anionic dyes. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 244, n. March, p. 125067, 2023. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.125067.

HO, Y. S.; WASE, D. A. J.; FORSTER, C. F. Removal of lead ions from aqueous solution using sphagnum moss peat as absorbent. **Water SA**, [S. l.], v. 22, n. 3, p. 219–224, 1996.

HOU, Guanghui; SUN, Tiantian; QIAN, Junmin; ZHANG, Yaping; GUO, Min; XU, Weijun; WANG, Jinlei; SUO, Aili. Hydroxyethyl chitosan hydrogels for enhancing breast cancer cell tumorigenesis. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 184, n. May, p. 768–775, 2021. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.06.110.

JI, Donghwan; PARK, Jae Min; OH, Myeong Seon; NGUYEN, Thanh Loc; SHIN, Hyunsu; KIM, Jae Seong; KIM, Dukjoon; PARK, Ho Seok; KIM, Jaeyun. Superstrong, superstiff, and conductive alginate hydrogels. **Nature Communications**, [S. l.], v. 13, n. 1, p. 1–10, 2022. DOI: 10.1038/s41467-022-30691-z.

JIA, Ruixiu; DUAN, Yunfei; FANG, Qiang; WANG, Xiangyang; HUANG, Jianying. Pyridine-grafted chitosan derivative as an antifungal agent. **Food Chemistry**, [S. l.], v. 196, p. 381–387, 2016. DOI: 10.1016/j.foodchem.2015.09.053.

JING, Zhenyu et al. Simple synthesis of chitosan/alginate/graphene oxide/UiO-67 amphoteric aerogels: Characterization, adsorption mechanism and application for removal of cationic and anionic dyes from complex dye media. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 242, n. P1, p. 124683, 2023. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.124683.

JORGE, Alexandre M. S.; ATHIRA, K. K.; ALVES, Mariana B.; GARDAS, Ramesh L.; PEREIRA, Jorge F. B. Textile dyes effluents: A current scenario and the use of aqueous biphasic systems for the recovery of dyes. **Journal of Water Process Engineering**, [S. l.], v. 55, n. August, p. 104125, 2023. DOI: 10.1016/j.jwpe.2023.104125.

KACZMAREK, B.; NADOLNA, K.; OWCZAREK, A. The physical and chemical properties of hydrogels based on natural polymers. In: **Hydrogels Based on Natural Polymers**. [s.l.] : Elsevier, 2020. p. 151–172. DOI: 10.1016/B978-0-12-816421-1.00006-9.

KANAAN, Akel F.; PIEDADE, Ana P.; DE SOUSA, Hermínio C.; DIAS, Ana M. A. Semi-interpenetrating chitosan/ionic liquid polymer networks as electro-responsive biomaterials for potential wound dressings and iontophoretic applications. **Materials Science and Engineering: C**, [S. l.], v. 121, n. November 2020, p. 111798, 2021. DOI: 10.1016/j.msec.2020.111798.

KARIMI-MALEH, Hassan et al. Novel 1-butyl-3-methylimidazolium bromide impregnated chitosan hydrogel beads nanostructure as an efficient nanobio-adsorbent for cationic dye

removal: Kinetic study. **Environmental Research**, [S. l.], v. 195, n. November 2020, 2021. DOI: 10.1016/j.envres.2021.110809.

KATHERESAN, Vanitha; KANSEDO, Jibrail; LAU, Sie Yon. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 6, n. 4, p. 4676–4697, 2018. DOI: 10.1016/j.jece.2018.06.060.

KAUR, Gagandeep; KUMAR, Harsh; SINGLA, Meenu. Diverse applications of ionic liquids: A comprehensive review. **Journal of Molecular Liquids**, [S. l.], v. 351, p. 118556, 2022. DOI: 10.1016/j.molliq.2022.118556.

KHAN, Ajahar; ALAMRY, Khalid A. Recent advances of emerging green chitosan-based biomaterials with potential biomedical applications: A review. **Carbohydrate Research**, [S. l.], v. 506, n. June 2020, p. 108368, 2021. DOI: 10.1016/j.carres.2021.108368.

KILDEEVA, N. R.; PERMINOV, P. A.; VLADIMIROV, L. V.; NOVIKOV, V. V.; MIKHAILOV, S. N. About mechanism of chitosan cross-linking with glutaraldehyde. **Russian Journal of Bioorganic Chemistry**, [S. l.], v. 35, n. 3, p. 360–369, 2009. DOI: 10.1134/S106816200903011X.

KITANO, Ai; SAIKA, Shizuya; YAMANAKA, Osamu; REINACH, Peter S.; IKEDA, Kazuo; OKADA, Yuka; SHIRAI, Kumi; OHNISHI, Yoshitaka. Genipin suppression of fibrogenic behaviors of the  $\alpha$ -TN4 lens epithelial cell line. **Journal of Cataract and Refractive Surgery**, [S. l.], v. 32, n. 10, p. 1727–1735, 2006. DOI: 10.1016/j.jcrs.2006.05.015.

KUMARA, B. N.; BHAT, S. Rashmi; PRASAD, K. Sudhakara. Why chitosan could be apt candidate for glaucoma drug delivery - An overview. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 176, p. 47–65, 2021. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.02.057.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar**, [S. l.], v. 24, n. 4, p. 1–39, 1898.

LANGMUIR, Irving. THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS. **Journal of the American Chemical Society**, [S. l.], v. 38, n. 11, p. 2221–2295, 1916. DOI: 10.1021/ja02268a002.

LANGMUIR, Irving. THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. **Journal of the American Chemical Society**, [S. l.], v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918. DOI: 10.1021/ja02242a004.

LARGITTE, L.; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical Engineering Research and Design**, [S. l.], v. 109, p. 495–504, 2016. DOI: 10.1016/j.cherd.2016.02.006.

LAVANYA, K.; CHANDRAN, S. Viji; BALAGANGADHARAN, K.; SELVAMURUGAN, N. Temperature- and pH-responsive chitosan-based injectable hydrogels for bone tissue engineering. **Materials Science and Engineering C**, [S. l.], v. 111, n. March, p. 110862, 2020. DOI: 10.1016/j.msec.2020.110862.

LI, Hang; ZHOU, Xujie; LUO, Lei; DING, Qiang; TANG, Shunqing. Bio-orthogonally crosslinked catechol–chitosan hydrogel for effective hemostasis and wound healing. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 281, n. April 2021, p. 119039, 2022. DOI: 10.1016/j.carbpol.2021.119039.

LI, Pei Ying; CHENG, Kai Yu; ZHENG, Xiu Cheng; LIU, Pu; XU, Xiu Juan. Facile synthesis of water-soluble graphene-based composite: Non-covalently functionalized with chitosan-ionic liquid conjugation. **Functional Materials Letters**, [S. l.], v. 9, n. 3, p. 1–5, 2016. a. DOI: 10.1142/S1793604716500454.

LI, Peng; ZHAO, Jian; CHEN, Yu; CHENG, Bin; YU, Ziyang; ZHAO, Ying; YAN, Xiaoting; TONG, Zongrui; JIN, Shaohua. Preparation and characterization of chitosan physical hydrogels with enhanced mechanical and antibacterial properties. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 157, p. 1383–1392, 2017. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.11.016.

LI, Wenjuan; DUAN, Yunfei; HUANG, Jianying; ZHENG, Qunxiong. Synthesis, antioxidant and cathepsin D inhibition activity of quaternary ammonium chitosan derivatives. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 136, p. 884–891, 2016. b. DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.09.111.

LIU, Kexin; WANG, Zhuyi; SHI, Liyi; JUNGSTTIWONG, Siriporn; YUAN, Shuai. Ionic liquids for high performance lithium metal batteries. **Journal of Energy Chemistry**, [S. l.], v. 59, p. 320–333, 2021. DOI: 10.1016/j.jechem.2020.11.017.

LOU, Zhenning; XING, Shanshan; XIAO, Xin; SHAN, Weijun; XIONG, Ying; FAN, Yu. Selective adsorption of Re(VII) by chitosan modified with imidazolium-based ionic liquid. **Hydrometallurgy**, [S. l.], v. 179, n. May, p. 141–148, 2018. DOI: 10.1016/j.hydromet.2018.05.025.

LOUTFY, Samah A.; ALAM EL-DIN, Hanaa M.; ELBERRY, Mostafa H.; ALLAM, Nanis G.; HASANIN, M. T. M.; ABDELLAH, Ahmed M. Synthesis, characterization and cytotoxic evaluation of chitosan nanoparticles: in vitro liver cancer model. **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, [S. l.], v. 7, n. 3, p. 035008, 2016. DOI: 10.1088/2043-6262/7/3/035008.

LYU, Haixia; FAN, Jingshuang; LING, Yunxiafei; YU, Yan; XIE, Zenghong. Functionalized cross-linked chitosan with ionic liquid and highly efficient removal of azo dyes from aqueous solution. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 126, p. 1023–1029, 2019. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.12.117.

MA, Bing; TAN, Wenqiang; ZHANG, Jingjing; MI, Yingqi; MIAO, Qin; GUO, Zhanyong. Preparation and Characterization of Chitosan Derivatives Bearing Imidazole Ring with Antioxidant, Antibacterial, and Antifungal Activities. **Starch/Staerke**, [S. l.], v. 75, n. 3–4, p. 1–13, 2023. a. DOI: 10.1002/star.202200204.

MA, Bing; ZHANG, Jingjing; MI, Yingqi; MIAO, Qin; TAN, Wenqiang; GUO, Zhanyong. Preparation of imidazole acids grafted chitosan with enhanced antioxidant, antibacterial and antitumor activities. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 315, n. April, p. 120978, 2023. b. DOI: 10.1016/j.carbpol.2023.120978.

MAHVASH, Shahrzad; ZAVAREH, Vajihe Azimian; TAYMOURI, Somayeh; MIRIAN, Mina; RAMEZANI-ALIAKBARI, Maryam; DOUSTI, Fatemeh; ROSTAMI, Mahboubeh. Anderson-type manganese polyoxomolybdate hybrid nanocomposite for boosting drug delivery against breast cancer. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, [S. l.], v. 87, n. May, p. 104778, 2023. DOI: 10.1016/j.jddst.2023.104778.

MANDAL, Sujata; KALAIVANAN, Sandhya; MANDAL, Asit Baran. Polyethylene glycol-modified layered double hydroxides: Synthesis, characterization, and study on adsorption

characteristics for removal of acid orange II from aqueous solution. **ACS Omega**, [S. l.], v. 4, n. 2, p. 3745–3754, 2019. DOI: 10.1021/acsomega.8b02743.

MARTINS, Luide Rodrigo; CATONE SOARES, Liliane; ALVES GURGEL, Leandro Vinícius; GIL, Laurent Frédéric. Use of a new zwitterionic cellulose derivative for removal of crystal violet and orange II from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 424, n. October 2021, 2022. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.127401.

MARTINS, Marcos A. P.; FRIZZO, Clarissa P.; TIER, Aniele Z.; MOREIRA, Dayse N.; ZANATTA, Nilo; BONACORSO, Helio G. Update 1 of: Ionic liquids in heterocyclic synthesis. **Chemical Reviews**, [S. l.], v. 114, n. 20, p. PR1–PR70, 2014. DOI: 10.1021/cr500106x.

MESGARI, Mohammad; AALAMI, Amir Hossein; SAHEBKAR, Amirhossein. Antimicrobial activities of chitosan/titanium dioxide composites as a biological nanolayer for food preservation: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 176, p. 530–539, 2021. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.02.099.

MOZAFFARI MAJD, Mahdieh; KORDZADEH-KERMANI, Vahid; GHALANDARI, Vahab; ASKARI, Anis; SILLANPÄÄ, Mika. Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020). **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 812, 2022. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.151334.

MU, Min; LI, Xiaoling; TONG, Aiping; GUO, Gang. Multi-functional chitosan-based smart hydrogels mediated biomedical application. **Expert Opinion on Drug Delivery**, [S. l.], v. 16, n. 3, p. 239–250, 2019. DOI: 10.1080/17425247.2019.1580691.

MU, Yongkang; MA, Hongzhu. NaOH-modified mesoporous biochar derived from tea residue for methylene Blue and Orange II removal. **Chemical Engineering Research and Design**, [S. l.], v. 167, p. 129–140, 2021. DOI: 10.1016/j.cherd.2021.01.008.

MUZZARELLI, Riccardo A. A.; EL MEHTEDI, Mohamad; BOTTEGONI, Carlo; AQUILI, Alberto; GIGANTE, Antonio. Genipin-crosslinked chitosan gels and scaffolds for tissue engineering and regeneration of cartilage and bone. **Marine Drugs**, [S. l.], v. 13, n. 12, p. 7314–7338, 2015. DOI: 10.3390/md13127068.

NASEERUTEEN, Faizah; HAMID, Nur Shahirah Abdul; SUAHI, Faiz Bukhari Mohd; NGAH, Wan Saime Wan; MEHAMOD, Faizatul Shimal. Adsorption of malachite green from aqueous solution by using novel chitosan ionic liquid beads. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 107, n. PartA, p. 1270–1277, 2018. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.09.111.

NEGI, Himani; VERMA, Priyanka; SINGH, Raj Kumar. A comprehensive review on the applications of functionalized chitosan in petroleum industry. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 266, n. April, p. 118125, 2021. DOI: 10.1016/j.carbpol.2021.118125.

OAKES, John; GRATTON, Peter. Kinetic investigations of azo dye oxidation in aqueous media. **Journal of the Chemical Society. Perkin Transactions 2**, [S. l.], n. 9, p. 1857–1864, 1998. DOI: 10.1039/a803892i.

OU, Yi; TIAN, Meng. Advances in multifunctional chitosan-based self-healing hydrogels for biomedical applications. **Journal of Materials Chemistry B**, [S. l.], v. 9, n. 38, p. 7955–7971, 2021. DOI: 10.1039/d1tb01363g.

PEERS, S.; MONTEBAULT, A.; LADAVIÈRE, C. Chitosan hydrogels for sustained drug delivery. **Journal of Controlled Release**, [S. l.], v. 326, n. February, p. 150–163, 2020. DOI: 10.1016/j.jconrel.2020.06.012.

PEERS, S.; MONTEBAULT, A.; LADAVIÈRE, C. Chitosan hydrogels incorporating colloids for sustained drug delivery. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 275, n. June 2021, 2022. DOI: 10.1016/j.carbpol.2021.118689.

PELLÁ, Michelly C. G.; LIMA-TENÓRIO, Michele K.; TENÓRIO-NETO, Ernandes T.; GUILHERME, Marcos R.; MUNIZ, Edvani C.; RUBIRA, Adley F. Chitosan-based hydrogels: From preparation to biomedical applications. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 196, n. March, p. 233–245, 2018. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.05.033.

PENSUPA, Nattha; LEU, Shao-Yuan; HU, Yunzi; DU, Chenyu; LIU, Hao; JING, Houde; WANG, Huaimin; CAROL SZE KI LIN. Recent Trends in Sustainable Textile Waste Recycling Methods: Current Situation and Future Prospects. *In*: [s.l.: s.n.]. p. 189–228. DOI: 10.1007/978-3-319-90653-9\_7.

PICCIN, J. S.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption isotherms and thermochemical data of FDandC RED N° 40 Binding by chitosan. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, [S. l.], v. 28, n. 2, p. 295–304, 2011. DOI: 10.1590/S0104-66322011000200014.

PICOUT, David R.; ROSS-MURPHY, Simon B. Thermoreversible and Irreversible Physical Gels from Biopolymers. *In*: OSADA, Yoshihito; KHOKHLOV, Alexei R. (org.). **Polymer Gels and Networks**. [s.l.] : Marcel Dekker, Inc., 2001. p. 395.

PILLAI, Prathibha; MANDAL, Ajay. Synthesis and characterization of surface-active ionic liquids for their potential application in enhanced oil recovery. **Journal of Molecular Liquids**, [S. l.], v. 345, p. 117900, 2022. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.117900.

PITA-LÓPEZ, María Luisa; FLETES-VARGAS, Gabriela; ESPINOSA-ANDREWS, Hugo; RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ, Rogelio. Physically cross-linked chitosan-based hydrogels for tissue engineering applications: A state-of-the-art review. **European Polymer Journal**, [S. l.], v. 145, n. July 2020, p. 110176, 2021. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2020.110176.

POON, Louis; WILSON, Lee D.; HEADLEY, John V. Chitosan-glutaraldehyde copolymers and their sorption properties. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 109, p. 92–101, 2014. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.02.086.

QIN, Yukun; LI, Pengcheng; GUO, Zhanyong. Cationic chitosan derivatives as potential antifungals: A review of structural optimization and applications. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 236, n. February, p. 116002, 2020. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.116002.

QU, Bai; LUO, Yangchao. Chitosan-based hydrogel beads: Preparations, modifications and applications in food and agriculture sectors – A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 152, p. 437–448, 2020. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.02.240.

RAEISZADEH, Milad; HAKIMIAN, Alireza; SHOJAEI, Akbar; MOLAVI, Hossein. Nanodiamond-filled chitosan as an efficient adsorbent for anionic dye removal from aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 6, n. 2, p. 3283–3294, 2018. DOI: 10.1016/j.jece.2018.05.005.

RAHIMI, Mahdi; AHMADI, Raman; SAMADI KAFIL, Hossein; SHAFIEI-IRANNEJAD, Vahid. A

novel bioactive quaternized chitosan and its silver-containing nanocomposites as a potent antimicrobial wound dressing: Structural and biological properties. **Materials Science and Engineering C**, [S. l.], v. 101, n. March, p. 360–369, 2019. DOI: 10.1016/j.msec.2019.03.092.

RÁPÓ, Eszter; TONK, Szende. Factors Affecting Synthetic Dye Adsorption; Desorption Studies: A Review of Results from the Last Five Years (2017–2021). **Molecules**, [S. l.], v. 26, n. 17, p. 5419, 2021. DOI: 10.3390/molecules26175419.

REDLICH, O.; PETERSON, D. L. A Useful Adsorption Isotherm. **The Journal of Physical Chemistry**, [S. l.], v. 63, n. 6, p. 1024–1024, 1959. DOI: 10.1021/j150576a611.

REIF, Bernd; ASHBROOK, Sharon E.; EMSLEY, Lyndon; HONG, Mei. Solid-state NMR spectroscopy. **Nature Reviews Methods Primers**, [S. l.], v. 1, n. 1, p. 2, 2021. DOI: 10.1038/s43586-020-00002-1.

REYNA G, Sánchez Duarte; YEDIDIA, Villegas Peralta; MARÍA DEL ROSARIO, Martínez Macias; JAIME, López Cervantes; DALIA I, Sánchez Machado; MA. A, Correa Murrieta. Behavior of the adsorption of Allura Red dye by chitosan beads and nanoparticles. **Nanotechnology for Environmental Engineering**, [S. l.], v. 8, n. 1, p. 49–62, 2023. DOI: 10.1007/s41204-022-00268-8.

RISEH, Roohallah Saberi; HASSANISAADI, Mohadeseh; VATANKHAH, Masoumeh; BABAKI, Somayeh Abdani; BARKA, Essaid Ait. Chitosan as a potential natural compound to manage plant diseases. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 220, n. August, p. 998–1009, 2022. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2022.08.109.

ROUQUEROL, Françoise; ROUQUEROL, Jean; SING, Kenneth S. W.; MAURIN, Guillaume; LLEWELLYN, Philip. Introduction. *In: Adsorption by Powders and Porous Solids*. [s.l.] : Elsevier, 2014. p. 1–24. DOI: 10.1016/B978-0-08-097035-6.00001-2.

ROUQUEROL, Jean et al. Liquid intrusion and alternative methods for the characterization of macroporous materials (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, [S. l.], v. 84, n. 1, p. 107–136, 2011. DOI: 10.1351/PAC-REP-10-11-19.

SACCO, Pasquale; PAOLETTI, Sergio; COK, Michela; ASARO, Fioretta; ABRAMI, Michela; GRASSI, Mario; DONATI, Ivan. Insight into the ionotropic gelation of chitosan using tripolyphosphate and pyrophosphate as cross-linkers. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 92, p. 476–483, 2016. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2016.07.056.

SAHEBI, Hamed; TALAEI, Amir Jouya; ABDOLLAHI, Elham; HASHEMPOUR-BALTORK, Fataneh; ZADE, Somaye Vali; JANNAT, Behrooz; SADEGHI, Nafiseh. Rapid determination of multiclass antibiotics and their metabolites in milk using ionic liquid-modified magnetic chitosan nanoparticles followed by UPLC-MS/MS. **Talanta**, [S. l.], v. 253, n. November 2022, p. 124091, 2023. DOI: 10.1016/j.talanta.2022.124091.

SAHEED, Ismaila Olalekan; AZEEZ, Samsudeen Olanrewaju; SUAHA, Faiz Bukhari Mohd. Imidazolium based ionic liquids modified polysaccharides for adsorption and solid-phase extraction applications: A review. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 298, n. September, p. 120138, 2022. DOI: 10.1016/j.carbpol.2022.120138.

SAHEED, Ismaila Olalekan; OH, Wen Da; SUAHA, Faiz Bukhari Mohd. Enhanced adsorption of acid Blue-25 dye onto chitosan/porous carbon composite modified in 1-allyl-3-methyl

imidazolium bromide ionic liquid. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 183, p. 1026–1033, 2021. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.05.042.

SÁNCHEZ-CID, Pablo; ROMERO, Alberto; DÍAZ, M. J.; DE-PAZ, M. V.; PEREZ-PUYANA, Víctor. Chitosan-based hydrogels obtained via photoinitiated click polymer IPN reaction. **Journal of Molecular Liquids**, [S. l.], v. 379, p. 121735, 2023. DOI: 10.1016/j.molliq.2023.121735.

SHARMA, Nivya; MODAK, Chandrima; SINGH, Pankaj Kumar; KUMAR, Rahul; KHATRI, Dharmender; SINGH, Shashi Bala. Underscoring the immense potential of chitosan in fighting a wide spectrum of viruses: A plausible molecule against SARS-CoV-2? **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 179, p. 33–44, 2021. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.02.090.

SILVA-WEISS, A.; BIFANI, V.; IHL, M.; SOBRAL, P. J. A.; GÓMEZ-GUILLÉN, M. C. Structural properties of films and rheology of film-forming solutions based on chitosan and chitosan-starch blend enriched with murta leaf extract. **Food Hydrocolloids**, [S. l.], v. 31, n. 2, p. 458–466, 2013. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2012.11.028.

SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. Seventh ed ed. [s.l.] : John Wiley & Sons, Inc., 2005.

SING, Kenneth S. W. Assessment of Surface Area by Gas Adsorption. *In: Adsorption by Powders and Porous Solids*. [s.l.] : Elsevier, 2014. p. 237–268. DOI: 10.1016/B978-0-08-097035-6.00007-3.

SINGHAL, Shailey; AGARWAL, Shilpi; SINGH, Manjeet; RANA, Sravendra; ARORA, Shefali; SINGHAL, Naveen. Ionic liquids: Green catalysts for alkene-isoalkane alkylation. **Journal of Molecular Liquids**, [S. l.], v. 285, n. 1, p. 299–313, 2019. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.03.145.

SIRAJUDHEEN, Palliyalil; POOVATHUMKUZHI, Nabeena Chettithodi; VIGNESHWARAN, Sivakumar; CHELAVEETTIL, Basheer Meethale; MEENAKSHI, Sankaran. Applications of chitin and chitosan based biomaterials for the adsorptive removal of textile dyes from water — A comprehensive review. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 273, n. August, p. 118604, 2021. DOI: 10.1016/j.carbpol.2021.118604.

SIRVIÖ, Juho Antti; VISANKO, Miikka; LIIMATAINEN, Henriikki. Synthesis of imidazolium-crosslinked chitosan aerogel and its prospect as a dye removing adsorbent. **RSC Advances**, [S. l.], v. 6, n. 61, p. 56544–56548, 2016. DOI: 10.1039/c6ra08301c.

SLAMA, Houda Ben et al. Diversity of Synthetic Dyes from Textile Industries, Discharge Impacts and Treatment Methods. **Applied Sciences**, [S. l.], v. 11, n. 14, p. 6255, 2021. DOI: 10.3390/app11146255.

SONG, Jun. Research Progress of Ionic Liquids as Lubricants. **ACS Omega**, [S. l.], v. 6, n. 44, p. 29345–29349, 2021. DOI: 10.1021/acsomega.1c04512.

STEFFE, J. F. **Rheological Methods in Food Process Engineering**. 2. ed. East Lansing: Freeman Press, 1996.

SUDARSHAN, Shanmugam; HARIKRISHNAN, Sekar; RATHIBHUVANESWARI, Govindarajan; ALAMELU, Venkatesan; AANAND, Samraj; RAJASEKAR, Aruliah; GOVARTHANAN, Muthusamy. Impact of textile dyes on human health and bioremediation of textile industry effluent using microorganisms: current status and future prospects. **Journal of Applied Microbiology**, [S.

*l.*], v. 134, n. 2, 2023. DOI: 10.1093/jambio/lxac064.

SUN, Jian; WANG, Jinquan; CHENG, Weiguo; ZHANG, Jianxin; LI, Xiaohua; ZHANG, Suojiang; SHE, Yuanbin. Chitosan functionalized ionic liquid as a recyclable biopolymer-supported catalyst for cycloaddition of CO<sub>2</sub>. **Green Chemistry**, [*S. l.*], v. 14, n. 3, p. 654–660, 2012. DOI: 10.1039/c2gc16335g.

SUN, Yitao; BAI, Yinping; YANG, Wenlong; BU, Kangmin; TANVEER, Sikander Khan; HAI, Jiangbo. Global Trends in Natural Biopolymers in the 21st Century: A Scientometric Review. **Frontiers in Chemistry**, [*S. l.*], v. 10, n. July, p. 1–17, 2022. DOI: 10.3389/fchem.2022.915648.

SUO, Hongbo; GAO, Zhen; XU, Lili; XU, Chao; YU, Dinghua; XIANG, Xinran; HUANG, He; HU, Yi. Synthesis of functional ionic liquid modified magnetic chitosan nanoparticles for porcine pancreatic lipase immobilization. **Materials Science and Engineering C**, [*S. l.*], v. 96, n. November 2017, p. 356–364, 2019. DOI: 10.1016/j.msec.2018.11.041.

TAN, Rebecca Shu Ling; HASSANDARVISH, Pouya; CHEE, Chin Fei; CHAN, Lai Wah; WONG, Tin Wui. Chitosan and its derivatives as polymeric anti-viral therapeutics and potential anti-SARS-CoV-2 nanomedicine. **Carbohydrate Polymers**, [*S. l.*], v. 290, n. April, p. 119500, 2022. DOI: 10.1016/j.carbpol.2022.119500.

TAO, Fenghua; MA, Sijia; TAO, Hai; JIN, Lin; LUO, Yue; ZHENG, Jian; XIANG, Wei; DENG, Hongbing. Chitosan-based drug delivery systems: From synthesis strategy to osteomyelitis treatment – A review. **Carbohydrate Polymers**, [*S. l.*], v. 251, n. July 2020, p. 117063, 2021. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.117063.

THAMBILYAGODAGE, Charitha; JAYANETTI, Madara; MENDIS, Amavin; EKANAYAKE, Geethma; LIYANAARACHCHI, Heshan; VIGNESWARAN, Saravanamuthu. Recent Advances in Chitosan-Based Applications—A Review. **Materials**, [*S. l.*], v. 16, n. 5, 2023. DOI: 10.3390/ma16052073.

TIAN, Bingren; HUA, Shiyao; TIAN, Yu; LIU, Jiayue. Chemical and physical chitosan hydrogels as prospective carriers for drug delivery: A review. **Journal of Materials Chemistry B**, [*S. l.*], v. 8, n. 44, p. 10050–10064, 2020. DOI: 10.1039/d0tb01869d.

TIAN, Bingren; LIU, Jiayue. Smart stimuli-responsive chitosan hydrogel for drug delivery: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, [*S. l.*], v. 235, n. February, p. 123902, 2023. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.123902.

TOPIĆ POPOVIĆ, Natalija; LORENCIN, Vanesa; STRUNJAK-PEROVIĆ, Ivančica; ČOŽ-RAKOVAC, Rozelindra. Shell Waste Management and Utilization: Mitigating Organic Pollution and Enhancing Sustainability. **Applied Sciences**, [*S. l.*], v. 13, n. 1, p. 623, 2023. DOI: 10.3390/app13010623.

VIEIRA, Jean C. B.; VILLETTI, Marcos A.; BENDER, Caroline R.; FRIZZO, Clarissa P. Thermal decomposition kinetics and mechanisms of long alkyl chain ionic liquids with carboxylate anions. **Thermochimica Acta**, [*S. l.*], v. 732, n. December 2023, p. 179640, 2024. DOI: 10.1016/j.tca.2023.179640.

WAHAB, W. R. A.; YUSUP, S. Kinetics, isotherm and thermodynamic modeling of liquid phase saponin sorption in soils. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, [*S. l.*], v. 765, n. 1, p. 012111, 2021. DOI: 10.1088/1755-1315/765/1/012111.

- WANG, Beibei; QIAO, Congde; GAO, Xinyue; YANG, Xiaodeng; LI, Yan; LI, Tianduo. Rheological properties of N-[(2-hydroxyl)-propyl-3-trimethyl ammonium] chitosan chloride. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 171, p. 50–58, 2017. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.05.008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.05.008>.
- WANG, Jianlong; GUO, Xuan. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 390, n. November 2019, p. 122156, 2020. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122156.
- WANG, Luyan; MENG, Fanqiu; PEI, Meishan; GUO, Wenjuan; LIU, Guoran; DU, Sen. Synthesis of a Cationic Polymer-Bentonite Composite Utilizing a Simple and Green Process for the Adsorption of Acid Orange 7 from Aqueous Solution. **Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics**, [S. l.], v. 58, n. 10, p. 794–809, 2019. DOI: 10.1080/00222348.2019.1644788.
- WANG, Te; REN, Xiuyan; BAI, Yu; LIU, Li; WU, Guangfeng. Adhesive and tough hydrogels promoted by quaternary chitosan for strain sensor. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 254, n. May 2020, p. 117298, 2021. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.117298.
- WASSERSCHIED, Peter; WELTON, Tom. **Ionic Liquids in Synthesis**. Stuttgart, Germany: Wiley-VCH Verlag, 2002.
- WEBER, Walter J.; MORRIS, J. Carrell. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, [S. l.], v. 89, n. 2, p. 31–59, 1963. DOI: 10.1061/JSEDAI.0000430.
- WEI, Lijie; LI, Qing; CHEN, Yuan; ZHANG, Jingjing; MI, Yingqi; DONG, Fang; LEI, Chunqing; GUO, Zhanyong. Enhanced antioxidant and antifungal activity of chitosan derivatives bearing 6-O-imidazole-based quaternary ammonium salts. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 206, n. October 2018, p. 493–503, 2019. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.11.022.
- WEI, Yanqi; HUANG, Wei; ZHOU, Yuan; ZHANG, Shuang; HUA, Daoben; ZHU, Xiulin. Modification of chitosan with carboxyl-functionalized ionic liquid for anion adsorption. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 62, p. 365–369, 2013. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2013.09.020.
- WELTON, Thomas. Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis Thomas. **Chemical Reviews**, [S. l.], v. 99, n. 8, p. 2071–2084, 1999. DOI: 10.1021/cr980032t. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr980032t>.
- WELTON, Tom. Ionic liquids: a brief history. **Biophysical Reviews**, [S. l.], v. 10, n. 3, p. 691–706, 2018. DOI: 10.1007/s12551-018-0419-2.
- WU, Min; CHEN, Wenjuan; MAO, Qinghua; BAI, Yunshan; MA, Hongzhu. Facile synthesis of chitosan/gelatin filled with graphene bead adsorbent for orange II removal. **Chemical Engineering Research and Design**, [S. l.], v. 144, p. 35–46, 2019. DOI: 10.1016/j.cherd.2019.01.027.
- XIONG, Huixin; ZHANG, Bailin; CUI, Can; XU, Yiqun. Polyaniline/FeOOH composite for removal of Acid Orange II from aqueous solutions. **Materials Chemistry and Physics**, [S. l.], v. 278, n. December 2021, p. 125701, 2022. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2022.125701.
- XU, Yanshuang; LI, Yongsan; CHEN, Qiaomei; FU, Lihua; TAO, Lei; WEI, Yen. Injectable and self-healing chitosan hydrogel based on imine bonds: Design and therapeutic applications.

**International Journal of Molecular Sciences**, [S. l.], v. 19, n. 8, 2018. DOI: 10.3390/ijms19082198.

YAHYA, Rana O. Magnetic Graphene Oxide/Carboxymethyl-Imidazolium-Grafted Chitosan Schiff Base Nanocomposite: A New PdNPs Support for Efficient Catalytic Reduction of Hazardous Nitroarenes. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, [S. l.], v. 32, n. 10, p. 3813–3825, 2022. DOI: 10.1007/s10904-022-02368-z.

YAMAUCHI, Aizo. Gels: Introduction. In: OSADA, Yoshihito; KAJIWARA, Kanji (org.). **Gels Handbooks - Volume 1: The Fundamentals**. [s.l.] : Academic Press, 2001. p. 421.

YAN, Ning; CHEN, Xi. Sustainability: Don't waste seafood waste. **Nature**, [S. l.], v. 524, n. 7564, p. 155–157, 2015. DOI: 10.1038/524155a.

YANG, W. et al. Polyvinyl alcohol/chitosan hydrogels with enhanced antioxidant and antibacterial properties induced by lignin nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 181, n. March 2017, p. 275–284, 2018. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.10.084.

YANG, Xiaodeng; ZHANG, Chuanguang; QIAO, Congde; MU, Xueli; LI, Tianduo; XU, Jinku; SHI, Lei; ZHANG, Dongju. A simple and convenient method to synthesize N-[(2-hydroxyl)-propyl-3-trimethylammonium] chitosan chloride in an ionic liquid. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 130, p. 325–332, 2015. DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.05.014.

YANG, Zhibo; ZHU, Liang; CHEN, Lin. Selective adsorption and separation of dyes from aqueous solution by core-shell structured NH<sub>2</sub>-functionalized UiO-66 magnetic composites. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 539, p. 76–86, 2019. DOI: 10.1016/j.jcis.2018.11.064.

YILMAZOĞLU, Mesut; TURAN, Büşra; DEMIRCIVI, Pelin; HIZAL, Jülide. Synthesis and characterization of imidazolium based ionic liquid modified montmorillonite for the adsorption of Orange II dye: Effect of chain length. **Journal of Molecular Structure**, [S. l.], v. 1249, 2022. DOI: 10.1016/j.molstruc.2021.131628.

YUAN, Yuting; TAN, Wenqiang; ZHANG, Jingjing; LI, Qing; GUO, Zhanyong. Water-soluble amino functionalized chitosan: Preparation, characterization, antioxidant and antibacterial activities. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 217, n. May, p. 969–978, 2022. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2022.07.187.

ZARGAR, Vida; ASGHARI, Morteza; DASHTI, Amir. A Review on Chitin and Chitosan Polymers: Structure, Chemistry, Solubility, Derivatives, and Applications. **ChemBioEng Reviews**, [S. l.], v. 2, n. 3, p. 204–226, 2015. DOI: 10.1002/cben.201400025.

ZENG, Yang; LIU, Xin; ZHANG, Yimo; QIN, Yan; TANG, Xiangtao; ZHANG, Wenqing; ZHANG, Lingfan. Excellent regeneration, easy separation and high capacity of 3D chitosan–melamine sponge composites for anionic dye removal. **New Journal of Chemistry**, [S. l.], p. 6342–6352, 2023. DOI: 10.1039/d2nj05954a.

ZHAN, Junxiong; LU, Jinshan; WANG, Di. Review of shell waste reutilization to promote sustainable shellfish aquaculture. **Reviews in Aquaculture**, [S. l.], v. 14, n. 1, p. 477–488, 2022. DOI: 10.1111/raq.12610.

ZHANG, Lei; WANG, Xiaoyan; XI, Xiaojuan; LIU, Pu. Preparation and N-hydroxyl alkylation catalytic performance of methyl imidazole bromide bonded on chitosan. **Chinese Journal of Organic Chemistry**, [S. l.], v. 35, n. 7, p. 1475–1483, 2015. DOI: 10.6023/cjoc201412019.

## ANEXO A

RESULTADOS DAS ANÁLISES DE ADSORÇÃO DE N<sub>2</sub> PELO MÉTODO DE BET

## Quitosana pura

ASAP 2000 V2.04 UGRAN - LED&MAT PAGE 1

SAMPLE DIRECTORY/NUMBER: DATA2023/169 START 11:47:15 05/23/23  
 SAMPLE ID: 2023/A1029 - CHI COMPL 14:11:25 05/23/23  
 SUBMITTER: FCTUC REPR 16:38:22 08/24/23  
 OPERATOR: VR SAMPLE WT: 0.6280 g  
 UNIT NUMBER: 1 FREE SPACE: 83.2300 cc  
 ANALYSIS GAS: Nitrogen EQUIL INTRVL: 5 sec

## BET SURFACE AREA REPORT

BET SURFACE AREA: 1.1266 0.0309 sq. m/g  
 SLOPE: 3.607135 0.103989  
 Y-INTERCEPT: 0.256803 0.020536  
 C: 15.046310  
 VM: 0.258803 cc/g STP  
 CORRELATION COEFFICIENT: 9.98342E-01

RELATIVE PRESSURE	VOL ADSORBED (cc/g STP)	1/ [VA(Po/P - 1)]
0.0571	0.1304	0.464584
0.1150	0.1917	0.677784
0.1600	0.2263	0.841403
0.1997	0.2586	0.965054
0.2495	0.2947	1.127944
0.2997	0.3140	1.362937

ASAP 2000 V2.04 UGRAN - LED&MAT PAGE 3

SAMPLE DIRECTORY/NUMBER: DATA2023/169	START 11:47:15 05/23/23
SAMPLE ID: 2023/A1029 - CHI	COMPL 14:11:25 05/23/23
SUBMITTER: FCTUC	REPRT 16:38:22 08/24/23
OPERATOR: VR	SAMPLE WT: 0.6280 g
UNIT NUMBER: 1	FREE SPACE: 83.2300 cc
ANALYSIS GAS: Nitrogen	EQUIL INTRVL: 5 sec

## SUMMARY REPORT

## AREA

BET SURFACE AREA:	1.1266	sq. m/g
SINGLE POINT SURFACE AREA AT P/P <sub>0</sub> 0.2997:	0.9572	sq. m/g

## VOLUME

SINGLE POINT TOTAL PORE VOLUME OF PORES LESS THAN 391.3473 nm DIAMETER AT P/P <sub>0</sub> 0.9951:	0.002331	cc/g
---	----------	------

## PORE SIZE

AVERAGE PORE DIAMETER (4V/A BY BET):	8.2756	nm
--------------------------------------	--------	----

## Quit-TPP

ASAP 2000 V2.04 UGRAN - LED&MAT PAGE 1

SAMPLE DIRECTORY/NUMBER: DATA2023/170 START 14:32:15 05/25/23  
 SAMPLE ID: 2023/A1030 - CHI-TPP COMPL 17:50:31 05/25/23  
 SUBMITTER: FCTUC REPRT 16:48:52 08/24/23  
 OPERATOR: VR SAMPLE WT: 0.4230 g  
 UNIT NUMBER: 1 FREE SPACE: 86.7811 cc  
 ANALYSIS GAS: Nitrogen EQUIL INTRVL: 5 sec

## BET SURFACE AREA REPORT

BET SURFACE AREA: 1.4415 0.0365 sq. m/g  
 SLOPE: 2.860150 0.075034  
 Y-INTERCEPT: 0.159669 0.014815  
 C: 18.913000  
 VM: 0.331146 cc/g STP  
 CORRELATION COEFFICIENT: 9.98626E-01

RELATIVE PRESSURE	VOL ADSORBED (cc/g STP)	1/ [VA(Po/P - 1)]
0.0570	0.1809	0.333833
0.1149	0.2661	0.488097
0.1597	0.3119	0.609379
0.1999	0.3462	0.721608
0.2496	0.3871	0.859270
0.2995	0.4125	1.036402

ASAP 2000 V2.04 UGRAN - LED&MAT PAGE 3

SAMPLE DIRECTORY/NUMBER: DATA2023/170	START 14:32:15 05/25/23
SAMPLE ID: 2023/A1030 - CHI-TPP	COMPL 17:50:31 05/25/23
SUBMITTER: FCTUC	REPRT 16:48:52 08/24/23
OPERATOR: VR	SAMPLE WT: 0.4230 g
UNIT NUMBER: 1	FREE SPACE: 86.7811 cc
ANALYSIS GAS: Nitrogen	EQUIL INTRVL: 5 sec

## SUMMARY REPORT

## AREA

BET SURFACE AREA:	1.4415	sq. m/g
SINGLE POINT SURFACE AREA AT P/P <sub>0</sub> 0.2995:	1.2579	sq. m/g

## VOLUME

SINGLE POINT TOTAL PORE VOLUME OF PORES LESS THAN 864.6299 nm DIAMETER AT P/P <sub>0</sub> 0.9978:	0.012336	cc/g
---	----------	------

## PORE SIZE

AVERAGE PORE DIAMETER (4V/A BY BET):	34.2291	nm
--------------------------------------	---------	----

sIPN

ASAP 2000 V2.04 UGRAN - LED&MAT PAGE 3

SAMPLE DIRECTORY/NUMBER: DATA2023/205 START 13:10:32 10/12/23  
 SAMPLE ID: 2023/A2042 - IPN1 COMPL 15:59:44 10/12/23  
 SUBMITTER: FCTUC REPRT 12:20:01 10/13/23  
 OPERATOR: VR SAMPLE WT: 0.0900 g  
 UNIT NUMBER: 1 FREE SPACE: 84.6429 cc  
 ANALYSIS GAS: Nitrogen EQUIL INTRVL: 5 sec

## BET SURFACE AREA REPORT

BET SURFACE AREA: 8.0128 0.2838 sq. m/g  
 SLOPE: 0.479379 0.018880  
 Y-INTERCEPT: 0.063900 0.003724  
 C: 8.502023  
 VM: 1.840675 cc/g STP  
 CORRELATION COEFFICIENT: 9.96912E-01

RELATIVE PRESSURE	VOL ADSORBED (cc/g STP)	1/ [VA(Po/P - 1)]
0.0570	0.6330	0.095470
0.1149	1.1045	0.117570
0.1595	1.3799	0.137534
0.1995	1.5988	0.155839
0.2495	1.8125	0.183402
0.2993	2.0226	0.211132

ASAP 2000 V2.04 UGRAN - LED&MAT PAGE 5

SAMPLE DIRECTORY/NUMBER: DATA2023/205	START 13:10:32 10/12/23
SAMPLE ID: 2023/A2042 - IPN1	COMPL 15:59:44 10/12/23
SUBMITTER: FCTUC	REPRT 12:20:01 10/13/23
OPERATOR: VR	SAMPLE WT: 0.0900 g
UNIT NUMBER: 1	FREE SPACE: 84.6429 cc
ANALYSIS GAS: Nitrogen	EQUIL INTRVL: 5 sec

## SUMMARY REPORT

## AREA

BET SURFACE AREA:	8.0128	sq. m/g
SINGLE POINT SURFACE AREA AT P/P <sub>0</sub> 0.2993:	6.1700	sq. m/g

## VOLUME

SINGLE POINT TOTAL PORE VOLUME OF PORES LESS THAN 423.6491 nm DIAMETER AT P/P <sub>0</sub> 0.9954:	0.012582	cc/g
---	----------	------

## PORE SIZE

AVERAGE PORE DIAMETER (4V/A BY BET):	6.2811	nm
--------------------------------------	--------	----

## Quit-PoIB

ASAP 2000 V2.04 UGRAN - LED&MAT PAGE 3

SAMPLE DIRECTORY/NUMBER: DATA2023/206 START 16:15:59 10/12/23  
 SAMPLE ID: 2023/A2043 - IPN 2 COMPL 18:59:54 10/12/23  
 SUBMITTER: FCTUC REPRT 12:22:12 10/13/23  
 OPERATOR: VR SAMPLE WT: 0.1160 g  
 UNIT NUMBER: 1 FREE SPACE: 85.6760 cc  
 ANALYSIS GAS: Nitrogen EQUIL INTRVL: 5 sec

## BET SURFACE AREA REPORT

BET SURFACE AREA: 4.4213 0.0753 sq. m/g  
 SLOPE: 0.932871 0.016444  
 Y-INTERCEPT: 0.051736 0.003243  
 C: 19.031376  
 VM: 1.015633 cc/g STP  
 CORRELATION COEFFICIENT: 9.99379E-01

RELATIVE PRESSURE	VOL ADSORBED (cc/g STP)	1/ [VA(Po/P - 1)]
0.0568	0.5632	0.106864
0.1146	0.8078	0.160263
0.1596	0.9613	0.197594
0.1993	1.0644	0.233901
0.2494	1.1695	0.284055
0.2994	1.2779	0.334434

ASAP 2000 V2.04 UGRAN - LED&MAT PAGE 5

SAMPLE DIRECTORY/NUMBER: DATA2023/206	START 16:15:59 10/12/23
SAMPLE ID: 2023/A2043 - IPN 2	COMPL 18:59:54 10/12/23
SUBMITTER: FCTUC	REPRT 12:22:12 10/13/23
OPERATOR: VR	SAMPLE WT: 0.1160 g
UNIT NUMBER: 1	FREE SPACE: 85.6760 cc
ANALYSIS GAS: Nitrogen	EQUIL INTRVL: 5 sec

## SUMMARY REPORT

## AREA

BET SURFACE AREA:	4.4213	sq. m/g
SINGLE POINT SURFACE AREA AT P/P <sub>0</sub> 0.2994:	3.8973	sq. m/g

## VOLUME

SINGLE POINT TOTAL PORE VOLUME OF PORES LESS THAN 437.7118 nm DIAMETER AT P/P <sub>0</sub> 0.9956:	0.042085	cc/g
---	----------	------

## PORE SIZE

AVERAGE PORE DIAMETER (4V/A BY BET):	38.0751	nm
--------------------------------------	---------	----

# RESULTADOS DA ANÁLISE DE POROSIMETRIA POR INTRUSÃO DE MERCÚRIO

## Quitosana pura



### UGRAN

AutoPore IV 9500 V1.09

Serial: 734

Port: 2/1

Page 1

Sample ID: 2023/A2045 - CS

Operator: VR

Submitter: FCTUC

File: D:\9500\DATA\2023\UNIVER~2\FCTUC\DEQ\ANADIA~1\OUTUBROVA2045.SMP

LP Analysis Time: 10-10-2023 12:34:30

Sample Weight: 0.0920 g

HP Analysis Time: 10-10-2023 13:15:27

Correction Type: None

Report Time: 17-10-2023 15:01:01

Show Neg. Int: No

### Summary Report

#### Penetrometer parameters

Penetrometer:	080626 -(08) 5 Bulb, 0.392 Stem, Powder		
Pen. Constant:	11.007 $\mu\text{L}/\text{pF}$	Pen. Weight:	64.0460 g
Stem Volume:	0.3920 mL	Max. Head Pressure:	4.4500 psia
Pen. Volume:	5.1029 mL	Assembly Weight:	130.2800 g

#### Hg Parameters

Adv. Contact Angle:	140.000 degrees	Rec. Contact Angle:	140.000 degrees
Hg Surface Tension:	480.000 dynes/cm	Hg Density:	13.5462 g/mL

No Blank Correction

(From Pressure 0.50 to 33000.00 psia)

#### Intrusion Data Summary

Total Intrusion Volume =	1.5844 mL/g
Total Pore Area =	5.084 $\text{m}^2/\text{g}$
Median Pore Diameter (Volume) =	52.0096 $\mu\text{m}$
Median Pore Diameter (Area) =	0.0073 $\mu\text{m}$
Average Pore Diameter (4V/A) =	1.2467 $\mu\text{m}$
Bulk Density at 0.50 psia =	0.4178 g/mL
Apparent (skeletal) Density =	1.2359 g/mL
Porosity =	66.1960 %



## Quit-TPP



## UGRAN

AutoPore IV 9500 V1.09

Serial: 734

Port: 2/1

Page 1

Sample ID: 2023/A2041 - CHI-TPP

Operator: VR

Submitter: FCTUC

File: D:\9500\DATA\2023\UNIVER~2\FCTUC\DEQ\ANADIA~1\OUTUBROVA2041.SMP

LP Analysis Time: 09-10-2023 15:59:56

HP Analysis Time: 09-10-2023 16:40:11

Report Time: 17-10-2023 15:00:57

Sample Weight: 0.1210 g

Correction Type: None

Show Neg. Int: No

## Summary Report

## Penetrometer parameters

Penetrometer:	080626 -(08) 5 Bulb, 0.392 Stem, Powder		
Pen. Constant:	11.007 $\mu\text{L/pF}$	Pen. Weight:	64.0610 g
Stem Volume:	0.3920 mL	Max. Head Pressure:	4.4500 psia
Pen. Volume:	5.1029 mL	Assembly Weight:	129.0700 g

## Hg Parameters

Adv. Contact Angle:	140.000 degrees	Rec. Contact Angle:	140.000 degrees
Hg Surface Tension:	480.000 dynes/cm	Hg Density:	13.5462 g/mL

No Blank Correction

(From Pressure 0.50 to 33000.00 psia)

## Intrusion Data Summary

Total Intrusion Volume =	1.8103 mL/g
Total Pore Area =	0.668 $\text{m}^2/\text{g}$
Median Pore Diameter (Volume) =	38.8593 $\mu\text{m}$
Median Pore Diameter (Area) =	0.0419 $\mu\text{m}$
Average Pore Diameter (4V/A) =	10.8414 $\mu\text{m}$
Bulk Density at 0.51 psia =	0.3869 g/mL
Apparent (skeletal) Density =	1.2910 g/mL
Porosity =	70.0336 %

**UGRAN**

AutoPore IV 9500 V1.09

Serial: 734

Port: 2/1

Page 2

Sample ID: 2023/A2041 - CHI-TPP

Operator: VR

Submitter: FCTUC

File: D:\9500\DATA\2023\UNIVER~2\FCTUC\DEQ\ANADIA~1\OUTUBRO\A2041.SMP

LP Analysis Time: 09-10-2023 15:59:56

HP Analysis Time: 09-10-2023 16:40:11

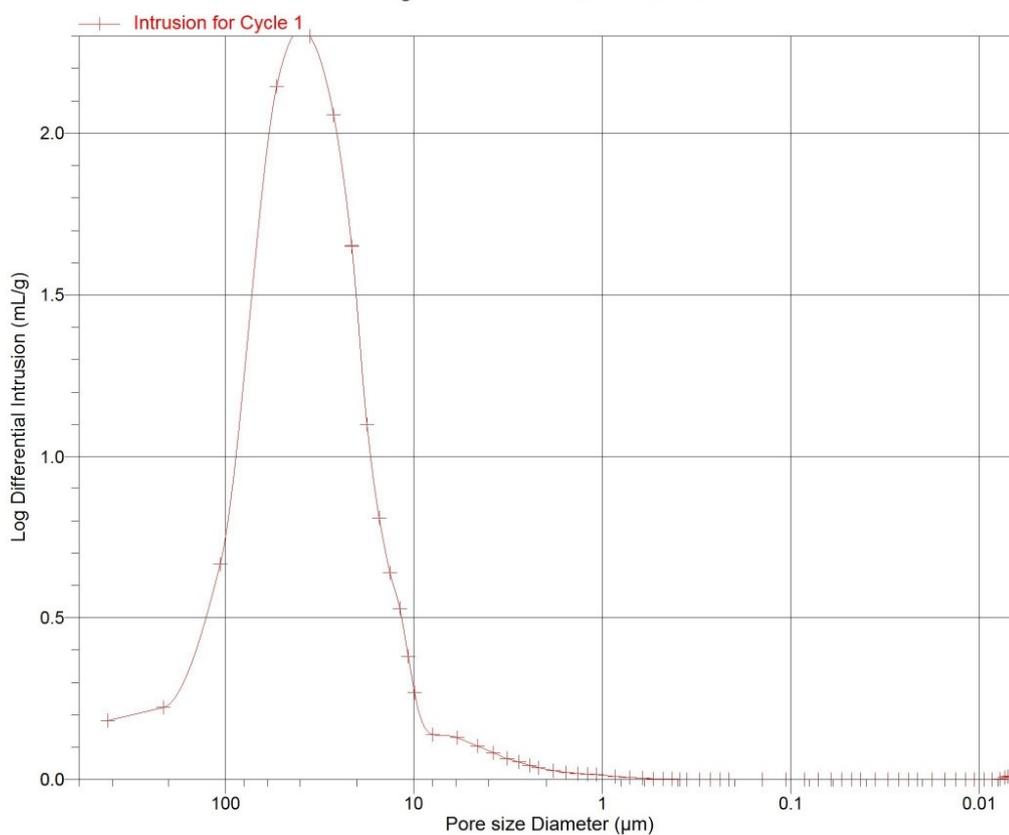
Report Time: 17-10-2023 15:00:57

Sample Weight: 0.1210 g

Correction Type: None

Show Neg. Int: No

Log Differential Intrusion vs Pore size



sIPN



## UGRAN

AutoPore IV 9500 V1.09

Serial: 734

Port: 1/1

Page 1

Sample ID: 2023/A2042 - IPN1

Operator: VR

Submitter: FCTUC

File: D:\9500\DATA\2023\UNIVER~2\FCTUC\DEQ\ANADIA~1\OUTUBROVA2042.SMP

LP Analysis Time: 16-10-2023 16:20:19

HP Analysis Time: 16-10-2023 16:57:29

Report Time: 17-10-2023 15:00:58

Sample Weight: 0.0210 g

Correction Type: None

Show Neg. Int: No

## Summary Report

## Penetrometer parameters

Penetrometer:	090916 - (09) 5 Bulb, 1.131 Stem, Solid		
Pen. Constant:	22.065 $\mu\text{L/pF}$	Pen. Weight:	68.6170 g
Stem Volume:	1.1310 mL	Max. Head Pressure:	4.4500 psia
Pen. Volume:	6.7123 mL	Assembly Weight:	154.7600 g

## Hg Parameters

Adv. Contact Angle:	140.000 degrees	Rec. Contact Angle:	140.000 degrees
Hg Surface Tension:	480.000 dynes/cm	Hg Density:	13.5462 g/mL

No Blank Correction

(From Pressure 0.50 to 33000.00 psia)

## Intrusion Data Summary

Total Intrusion Volume =	7.8592 mL/g
Total Pore Area =	111.844 $\text{m}^2/\text{g}$
Median Pore Diameter (Volume) =	31.8261 $\mu\text{m}$
Median Pore Diameter (Area) =	0.0099 $\mu\text{m}$
Average Pore Diameter (4V/A) =	0.2811 $\mu\text{m}$
Bulk Density at 0.51 psia =	0.0592 g/mL
Apparent (skeletal) Density =	0.1108 g/mL
Porosity =	46.5369 %

**UGRAN**

AutoPore IV 9500 V1.09

Serial: 734

Port: 1/1

Page 2

Sample ID: 2023/A2042 - IPN1

Operator: VR

Submitter: FCTUC

File: D:\9500\DATA\2023\UNIVER~2\FCTUC\DEQ\ANADIA~1\OUTUBRO\A2042.SMP

LP Analysis Time: 16-10-2023 16:20:19

HP Analysis Time: 16-10-2023 16:57:29

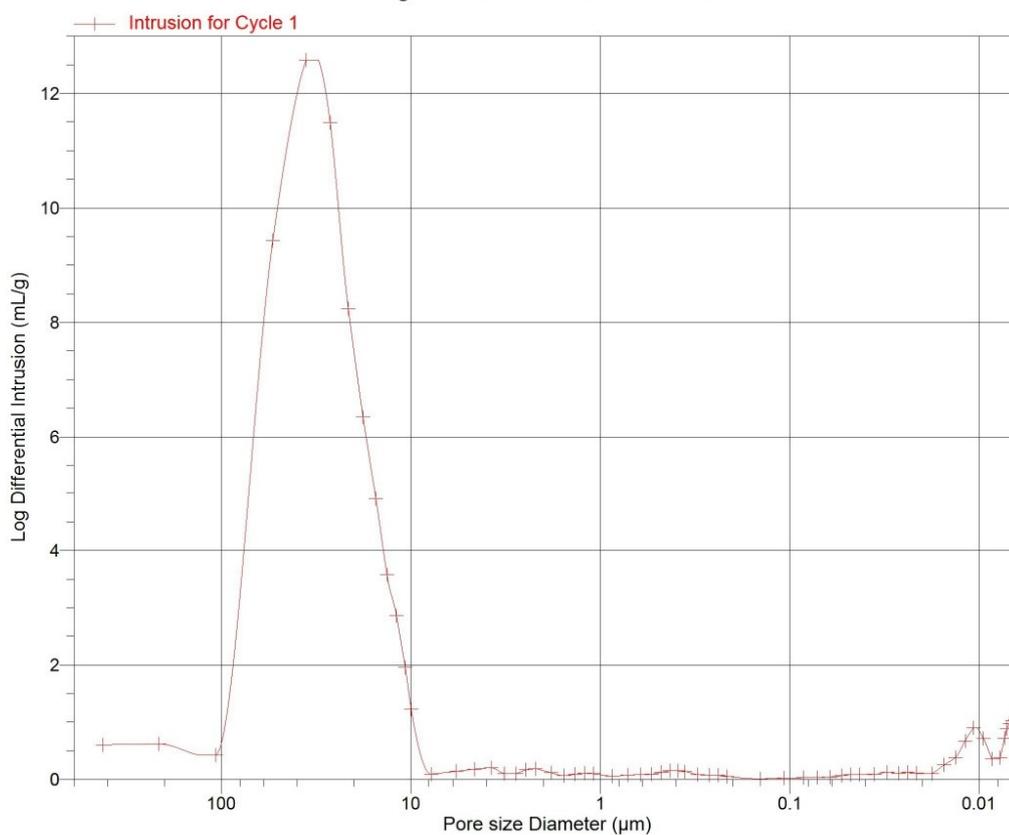
Report Time: 17-10-2023 15:00:59

Sample Weight: 0.0210 g

Correction Type: None

Show Neg. Int: No

Log Differential Intrusion vs Pore size



## Quit-PoIB



## UGRAN

AutoPore IV 9500 V1.09

Serial: 734

Port: 1/1

Page 1

Sample ID: 2023/A2043 - IPN2

Operator: VR

Submitter: FCTUC

File: D:\9500\DATA\2023\UNIVER-2\FCTUC\DEQ\ANADIA~1\OUTUBROVA2043.SMP

LP Analysis Time: 17-10-2023 11:39:10

HP Analysis Time: 17-10-2023 12:20:45

Report Time: 17-10-2023 15:01:00

Sample Weight: 0.0120 g

Correction Type: None

Show Neg. Int: No

## Summary Report

## Penetrometer parameters

Penetrometer:	090916 - (09) 5 Bulb, 1.131 Stem, Solid		
Pen. Constant:	22.065 $\mu\text{L/pF}$	Pen. Weight:	68.5800 g
Stem Volume:	1.1310 mL	Max. Head Pressure:	4.4500 psia
Pen. Volume:	6.7123 mL	Assembly Weight:	152.9300 g

## Hg Parameters

Adv. Contact Angle:	140.000 degrees	Rec. Contact Angle:	140.000 degrees
Hg Surface Tension:	480.000 dynes/cm	Hg Density:	13.5462 g/mL

No Blank Correction

(From Pressure 0.50 to 33000.00 psia)

## Intrusion Data Summary

Total Intrusion Volume =	25.8463 mL/g
Total Pore Area =	121.755 $\text{m}^2/\text{g}$
Median Pore Diameter (Volume) =	68.1044 $\mu\text{m}$
Median Pore Diameter (Area) =	0.0075 $\mu\text{m}$
Average Pore Diameter (4V/A) =	0.8491 $\mu\text{m}$
Bulk Density at 0.51 psia =	0.0247 g/mL
Apparent (skeletal) Density =	0.0681 g/mL
Porosity =	63.7723 %

Sample ID: 2023/A2043 - IPN2

Operator: VR

Submitter: FCTUC

File: D:\9500\DATA\2023\UNIVER~2\FCTUC\DEQ\ANADIA~1\OUTUBRO\A2043.SMP

LP Analysis Time: 17-10-2023 11:39:10

HP Analysis Time: 17-10-2023 12:20:45

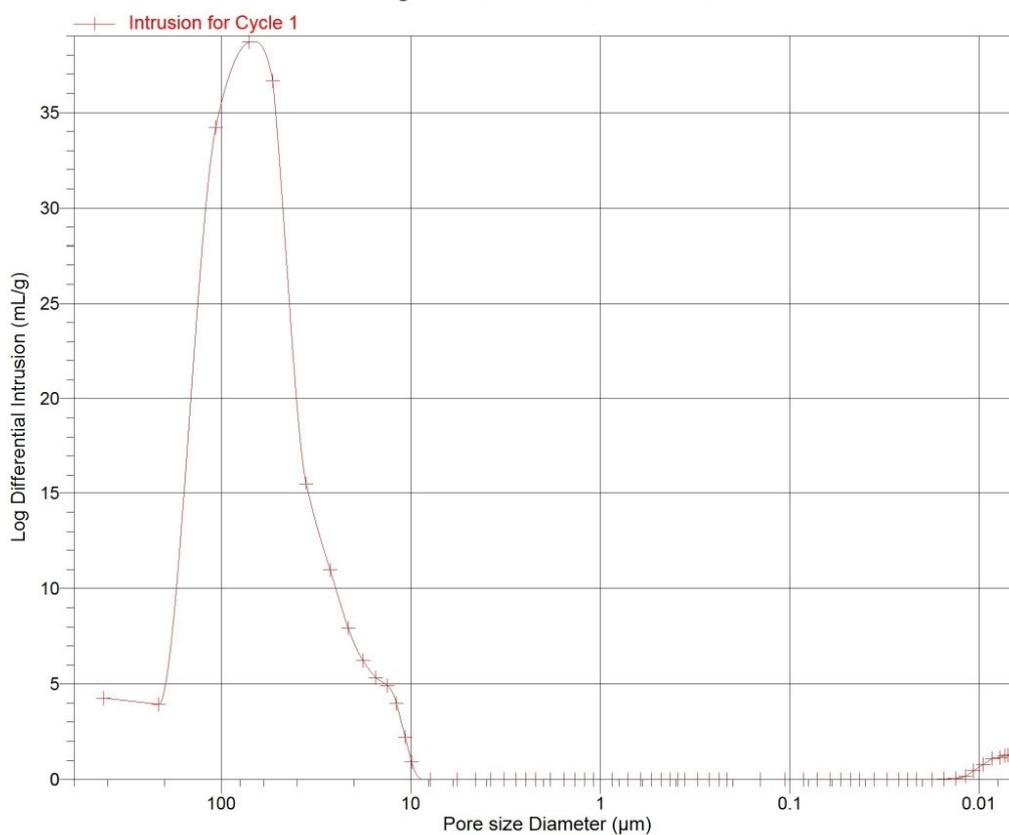
Report Time: 17-10-2023 15:01:00

Sample Weight: 0.0120 g

Correction Type: None

Show Neg. Int: No

Log Differential Intrusion vs Pore size



## APÊNDICE A

Figura A1. Fotografia do sIPN.



Figura A2. Fotografia do Quit-PolB



Figura A3. Determinação da faixa viscoelástica dos hidrogéis dos Polímeros A e B.

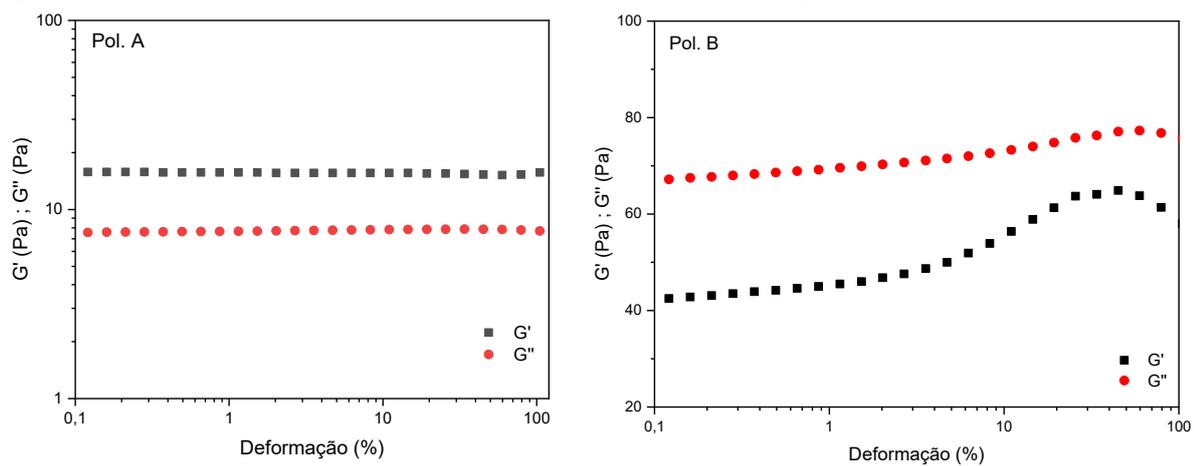


Figura A4. Ajuste da curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o hidrogel do Polímero A utilizando um modelo do tipo lei de potência.

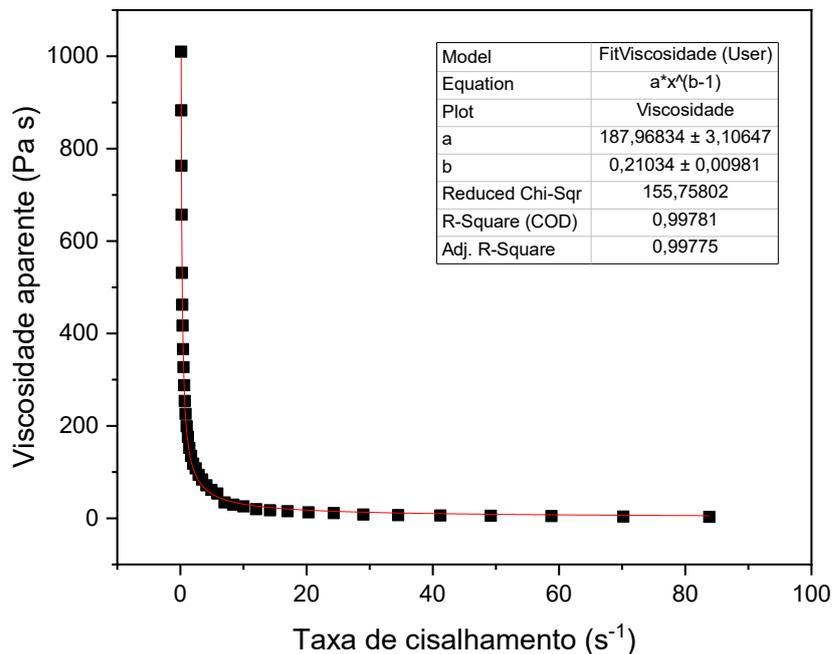


Figura A5. Ajuste da curva de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o hidrogel do Polímero B utilizando um modelo do tipo lei de potência.

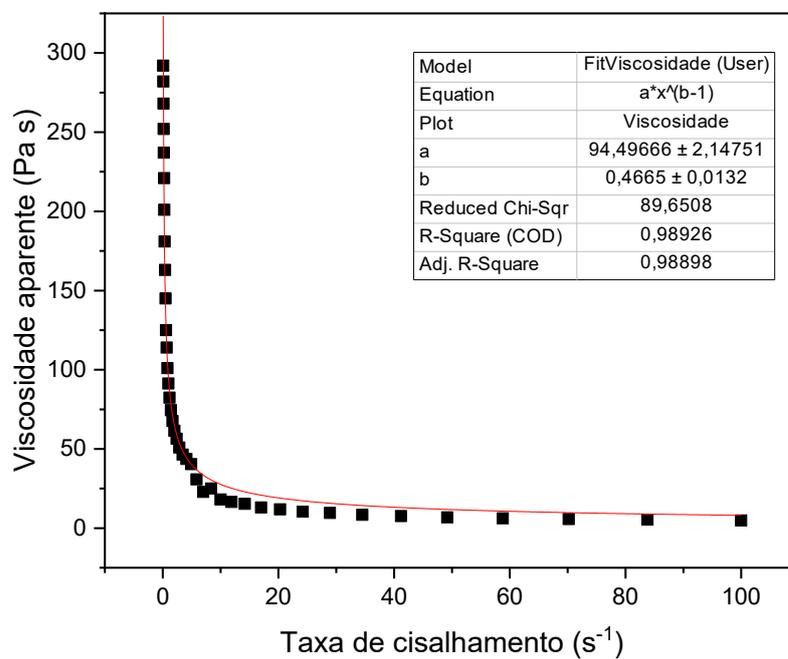


Figura A6. Imagens de MEV da estrutura interna do hidrogel da quitosana pura (escala 500  $\mu\text{m}$  (a) e 100  $\mu\text{m}$  (b)).

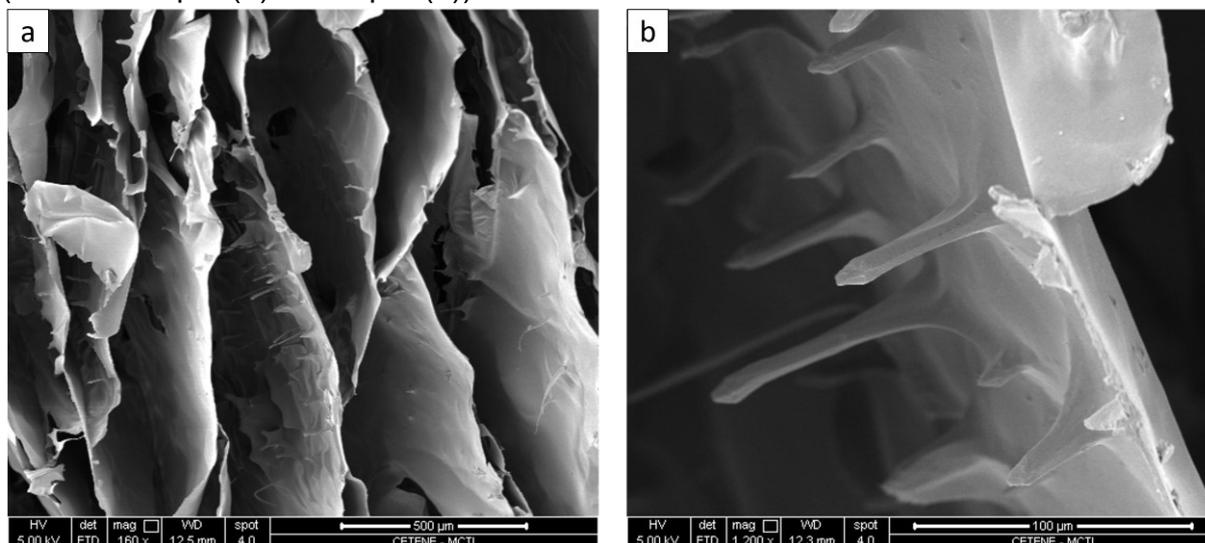


Figura A7. Imagens de MEV da estrutura interna do hidrogel do Polímero A (escala 500  $\mu\text{m}$  (a) e 100  $\mu\text{m}$  (b)).

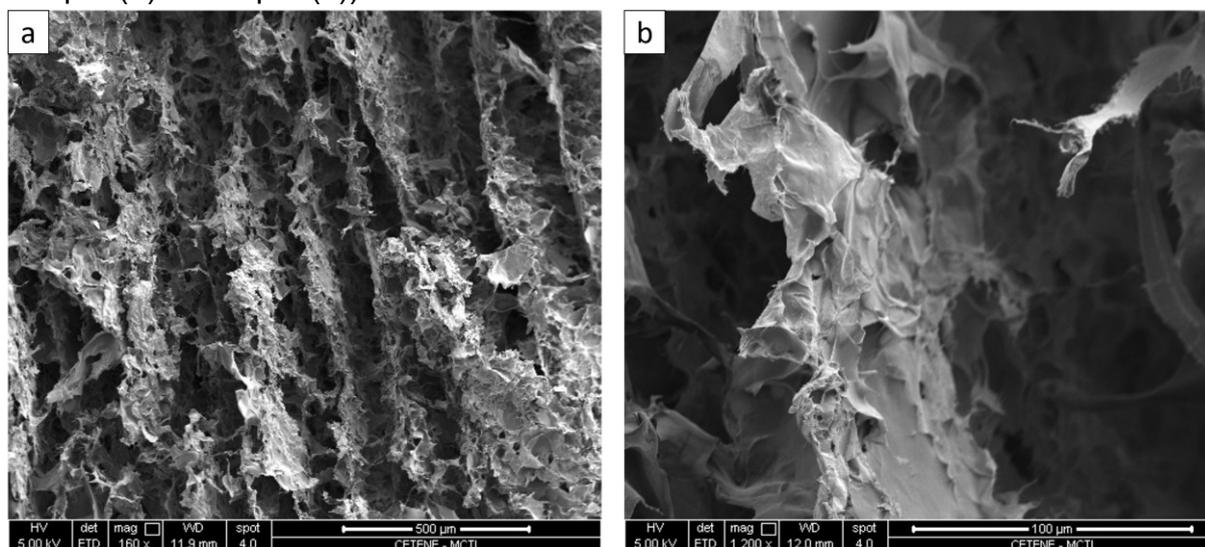


Figura A8. Imagens de MEV da estrutura interna do hidrogel do Polímero B (escala 500  $\mu\text{m}$  (a) e 100  $\mu\text{m}$  (b)).

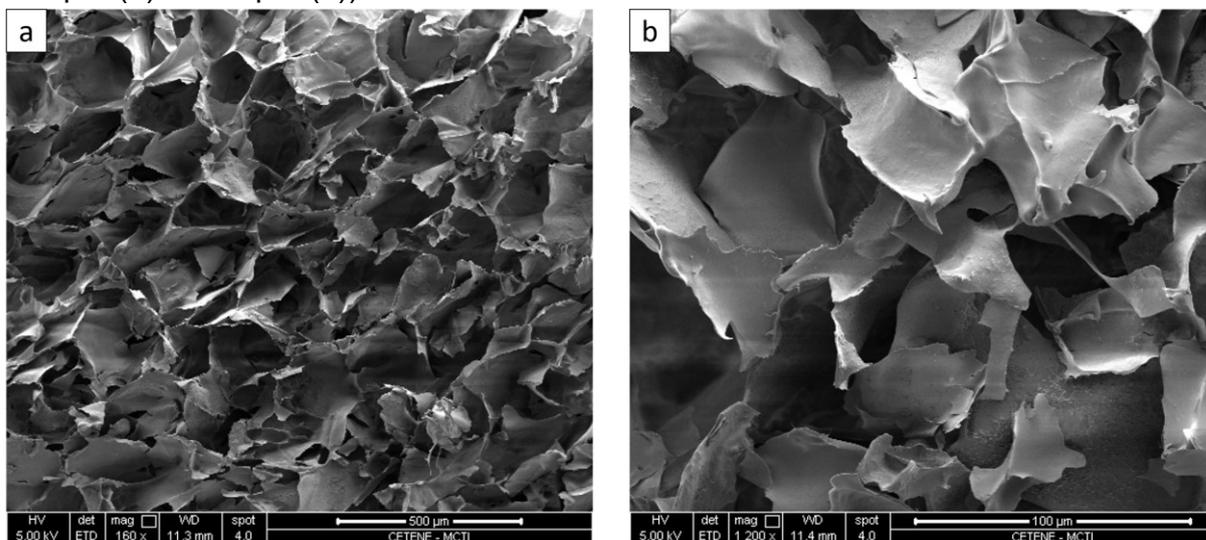


Figura A9. Imagens de MEV da quitosana pura (escala 1  $\mu\text{m}$ ).

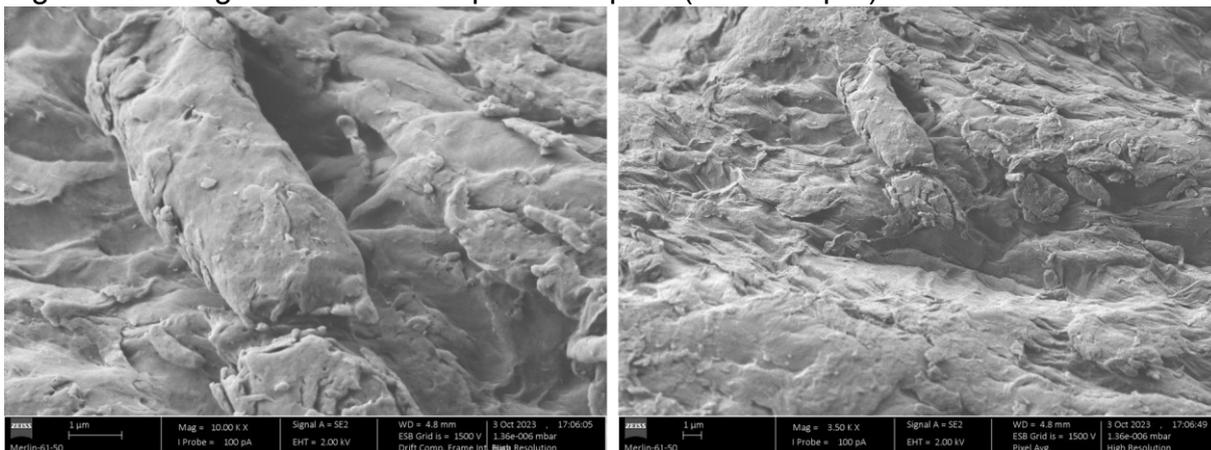


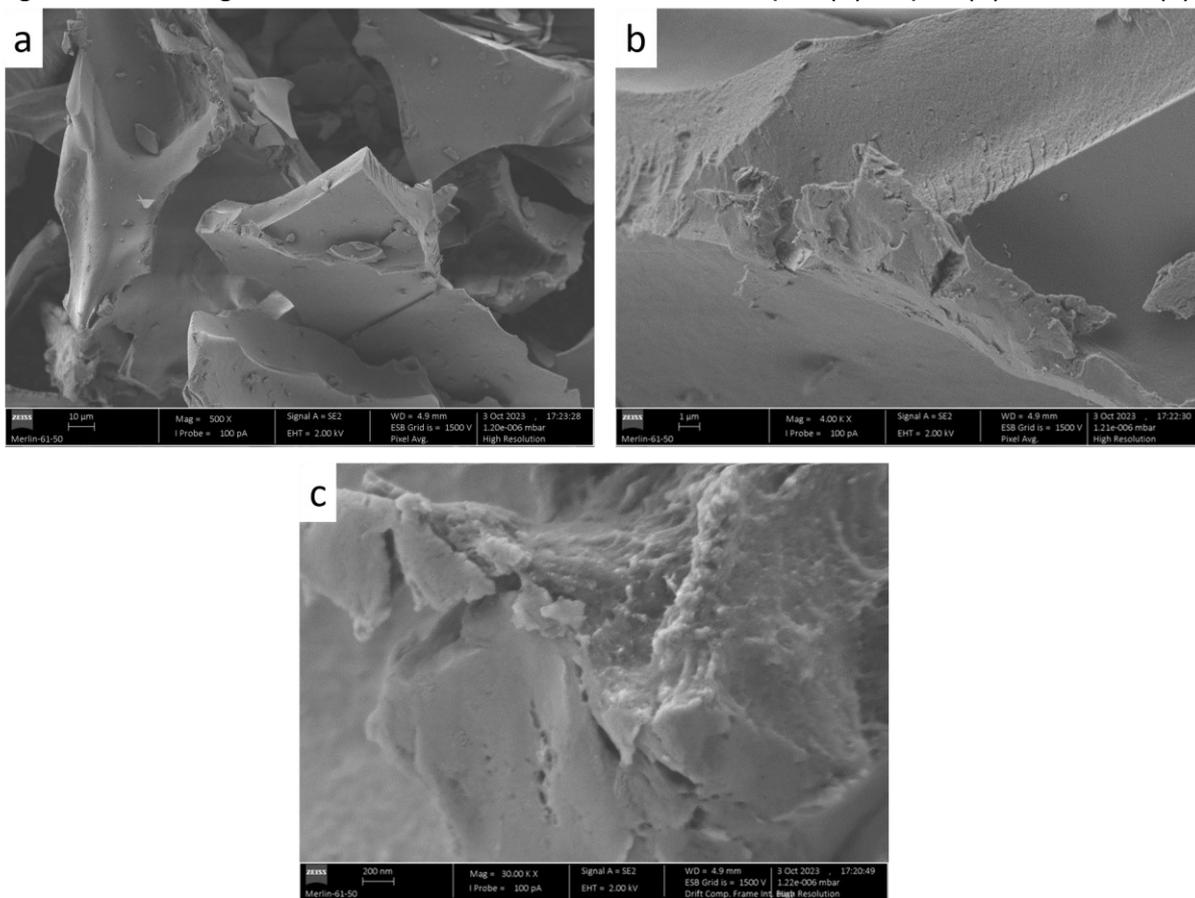
Figura A10. Imagens de MEV do Quit-TPP - escala 10  $\mu\text{m}$  (a), 1  $\mu\text{m}$  (b) e 200 nm (c).

Figura A11. Imagens de MEV da seção transversal do sIPN - escala 10  $\mu\text{m}$  (a, b) e 1  $\mu\text{m}$  (c, d).

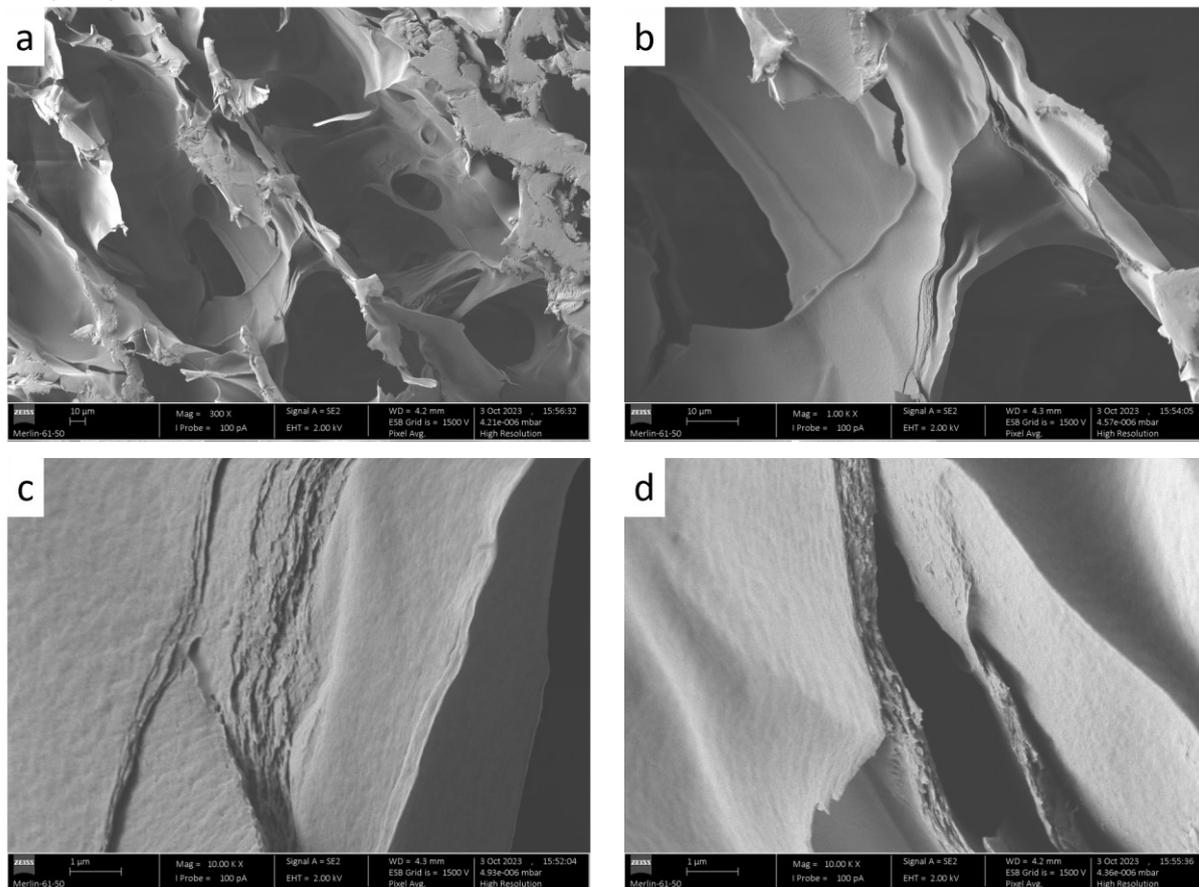


Figura A12. Imagem de MEV da superfície do sIPN - escala 20  $\mu\text{m}$  (a) e 10  $\mu\text{m}$  (b).

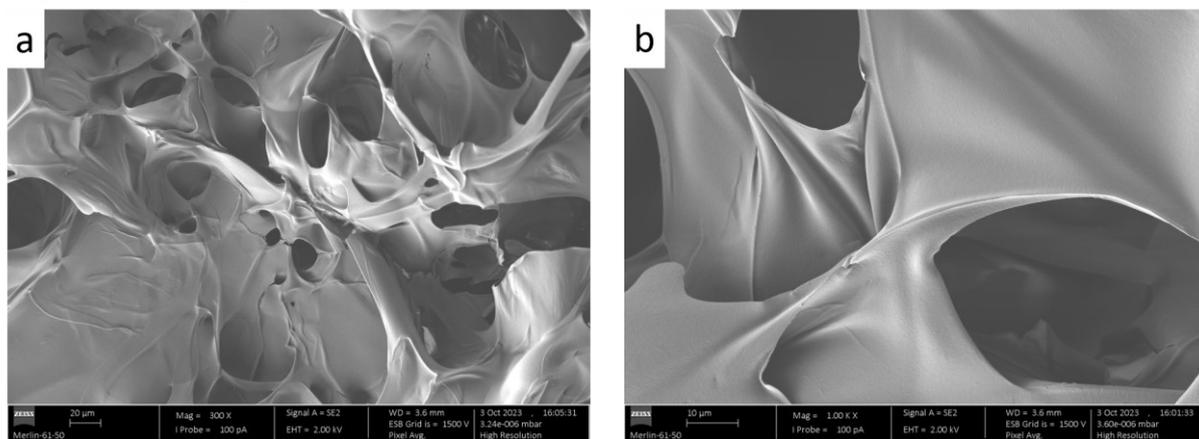


Figura A13. Imagem de MEV da seção transversal do Quit-PoIB - escala 100  $\mu\text{m}$  (a), 20  $\mu\text{m}$  (b), 10  $\mu\text{m}$  (c) e 1  $\mu\text{m}$  (d).

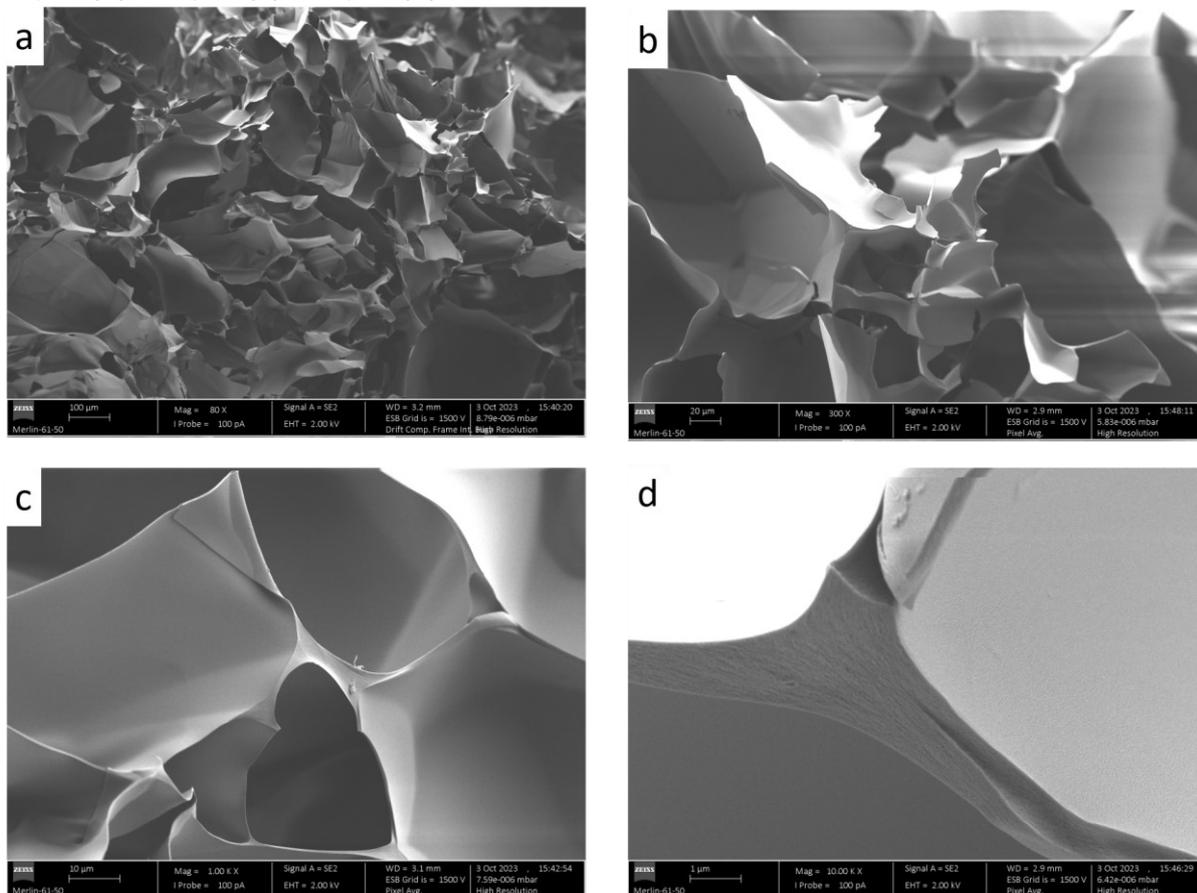


Figura A14. Ajuste dos dados experimentais de adsorção ao modelo cinético de PPO para a quitosana pura.

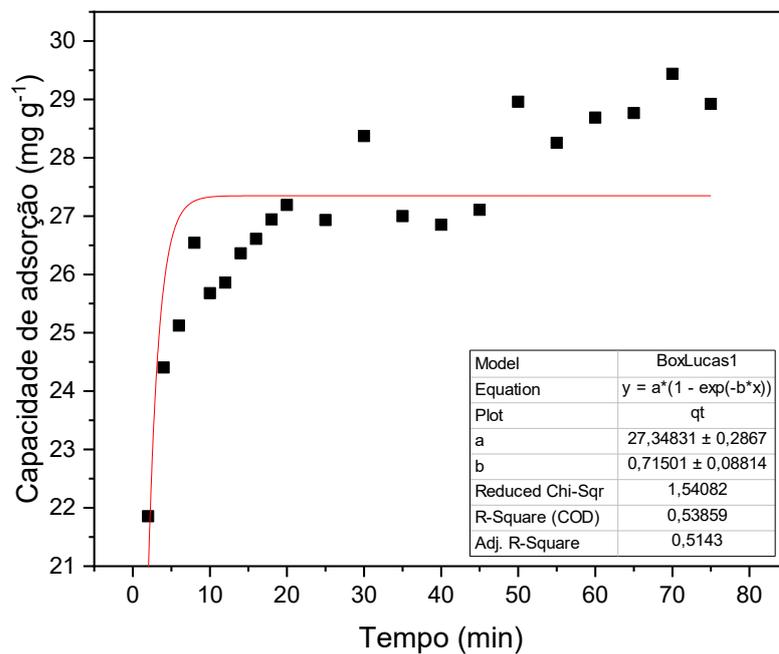


Figura A15. Ajuste dos dados experimentais de adsorção ao modelo cinético de PPO para o Quit-TPP.

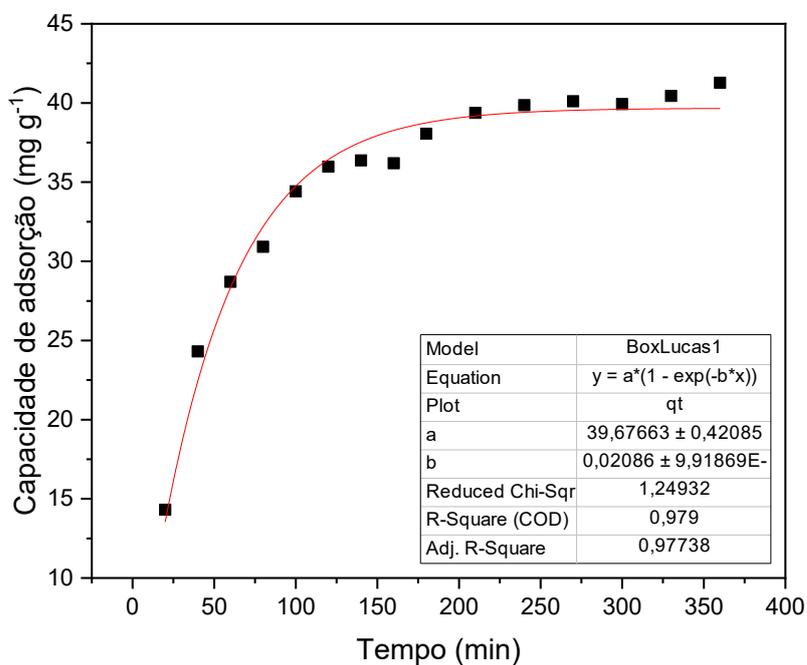


Figura A16. Ajuste dos dados experimentais de adsorção ao modelo cinético de PPO para o sIPN.

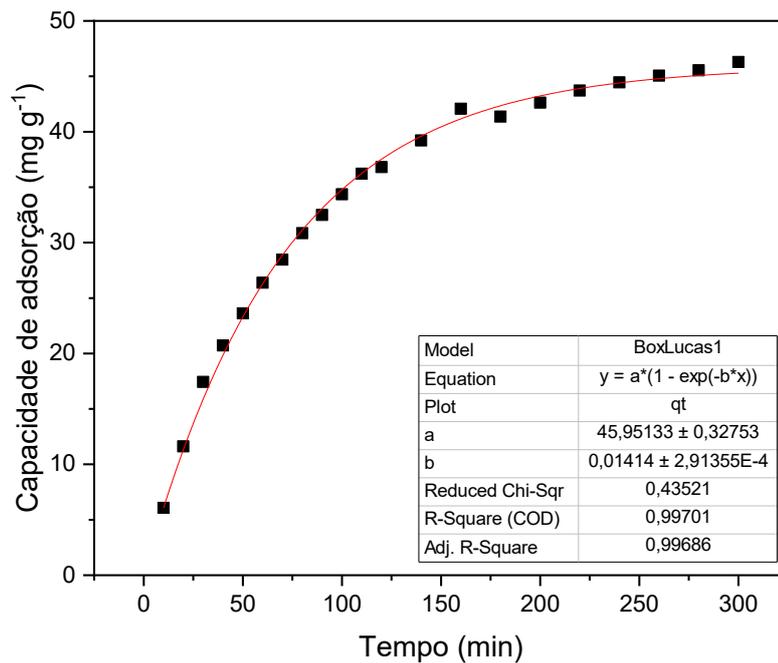


Figura A17. Ajuste dos dados experimentais de adsorção ao modelo cinético de PPO para o Quit-PolB.

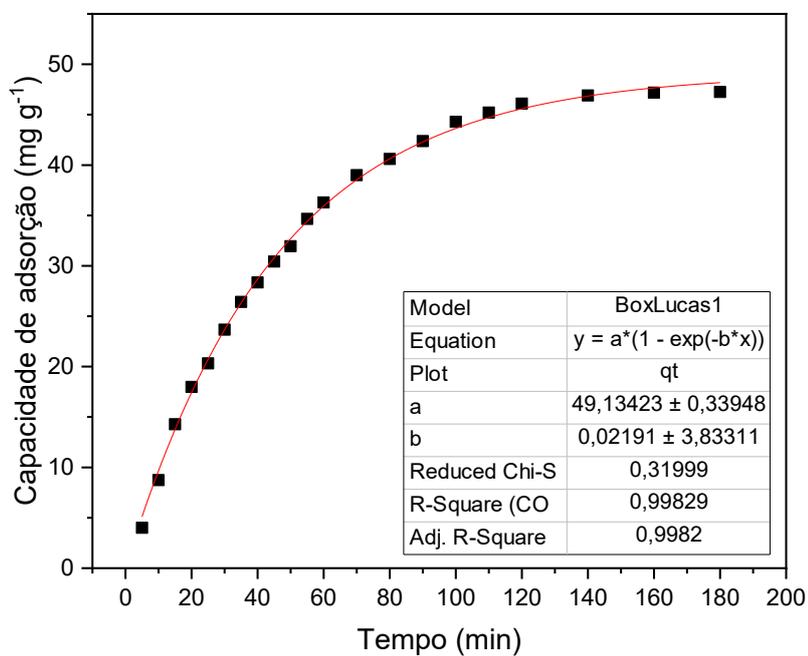


Figura A18. Ajuste dos dados experimentais de adsorção ao modelo cinético de PSO para a quitosana pura.

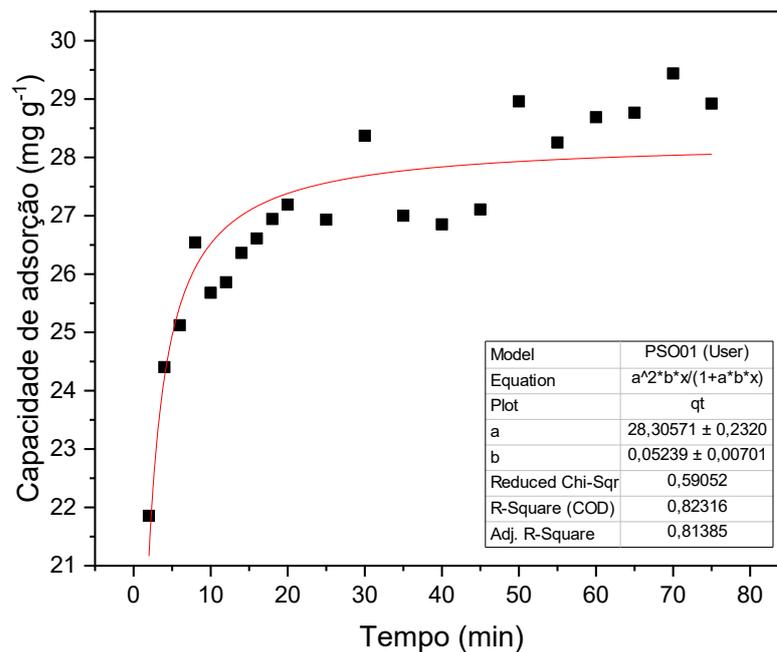


Figura A19. Ajuste dos dados experimentais de adsorção ao modelo cinético de PSO para o Quit-TPP.

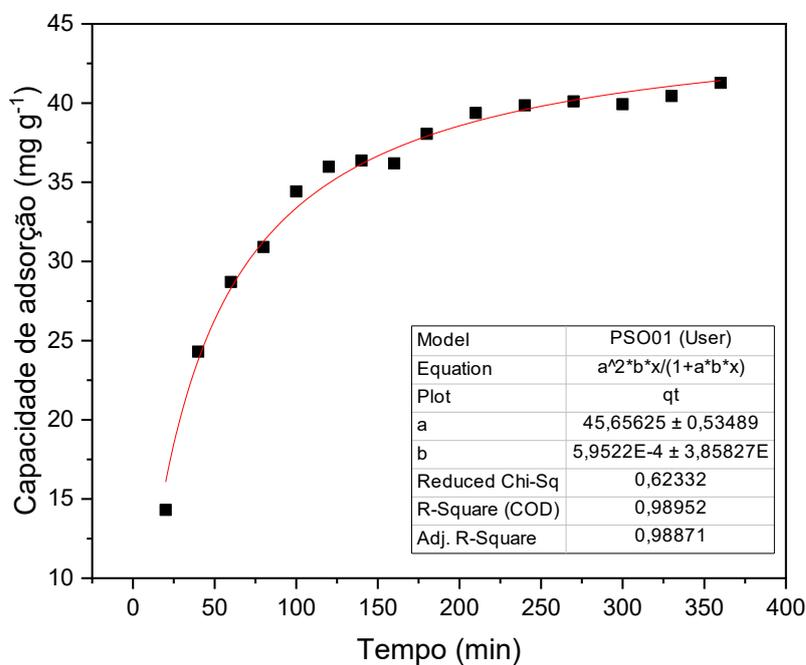


Figura A20. Ajuste dos dados experimentais de adsorção ao modelo cinético de PSO para o sIPN.

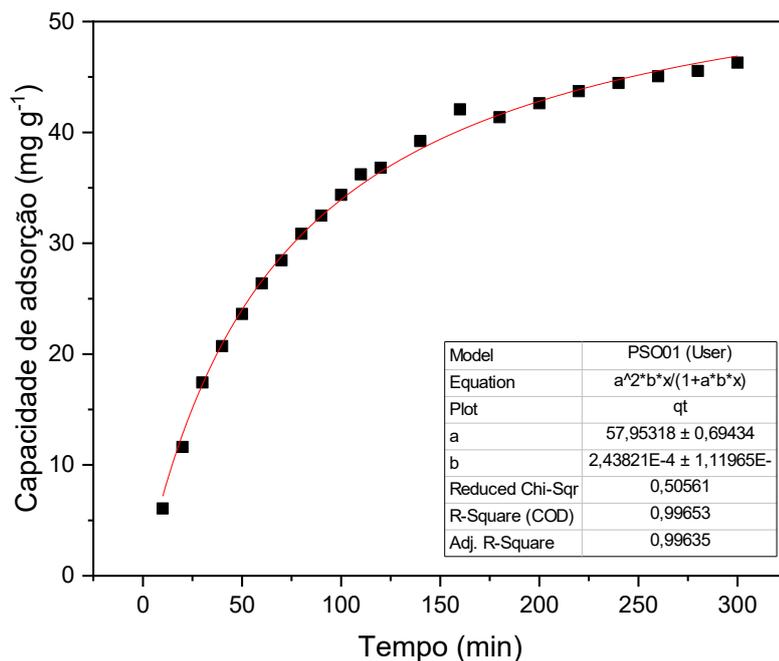


Figura A21. Ajuste dos dados experimentais de adsorção ao modelo cinético de PSO para o Quit-PolB.

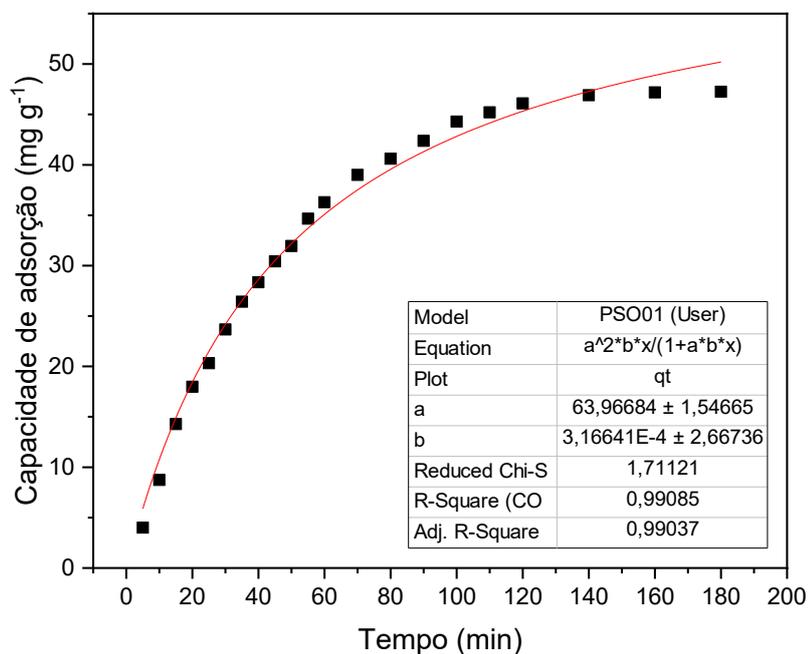


Figura A22. Ajuste dos dados experimentais de adsorção ao modelo cinético de Elovich para a quitosana pura.

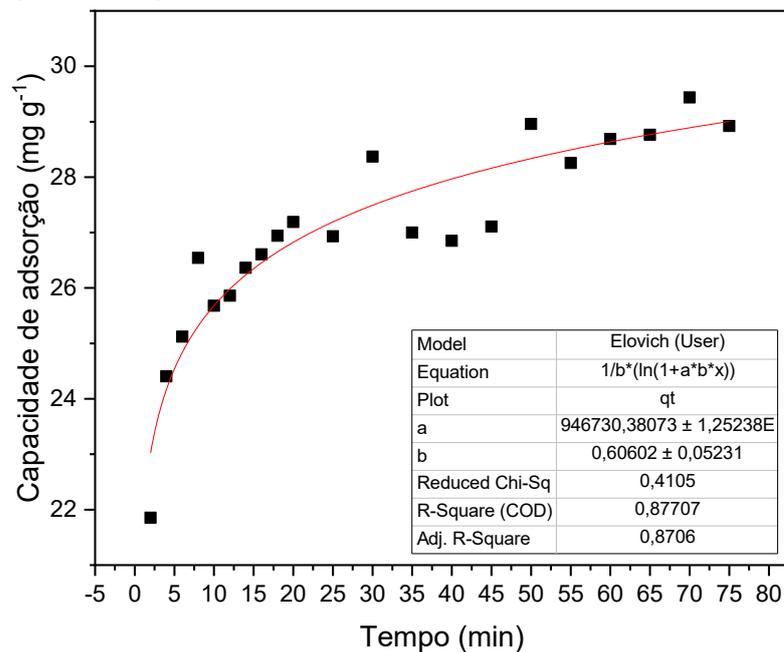


Figura A23. Ajuste dos dados experimentais de adsorção ao modelo cinético de Elovich para o Quit-TPP.

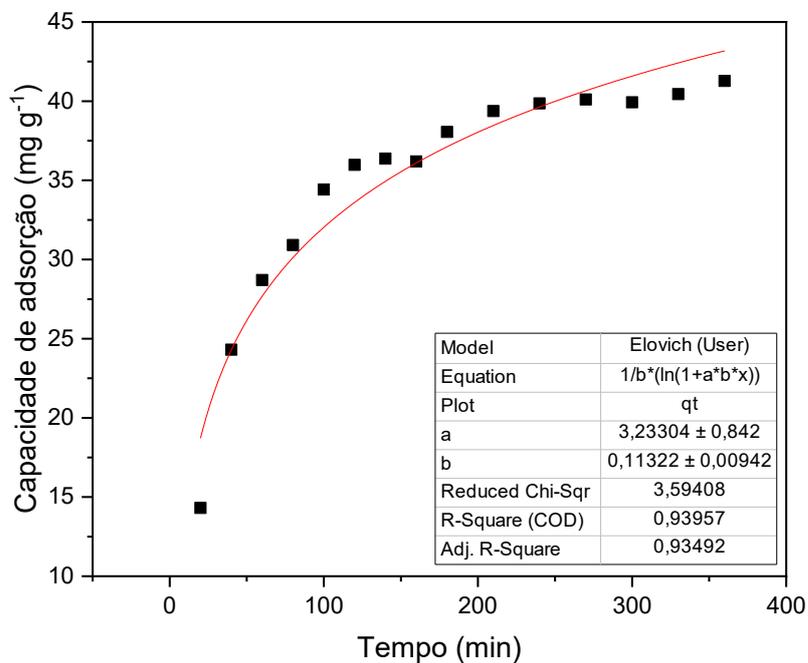


Figura A24. Ajuste dos dados experimentais de adsorção ao modelo cinético de Elovich para o sIPN.

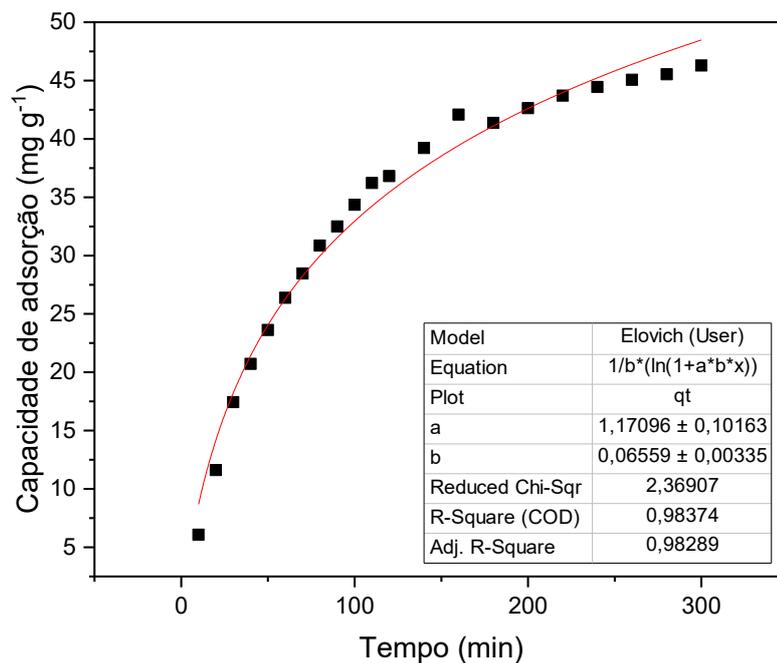


Figura A25. Ajuste dos dados experimentais de adsorção ao modelo cinético de Elovich para o Quit-PolB.

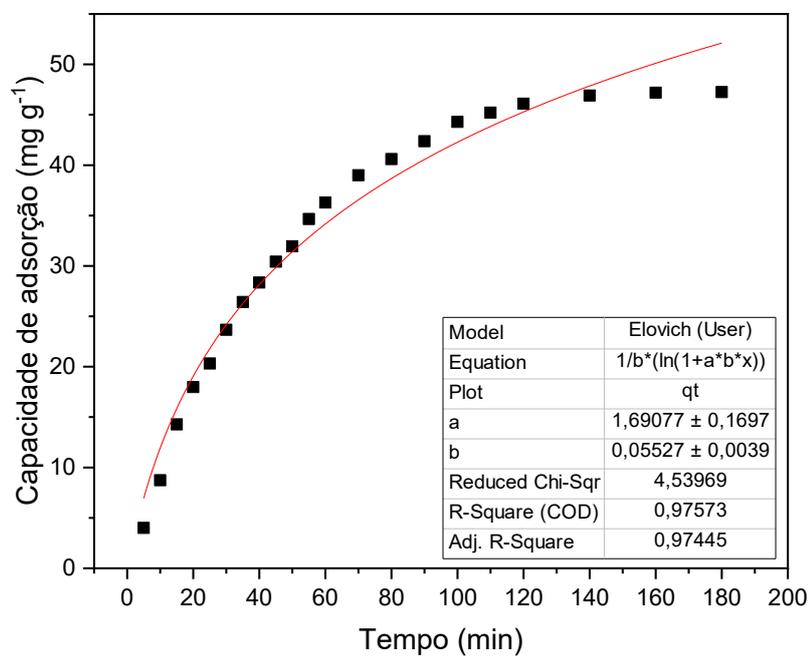


Figura A26. Ajuste dos dados experimentais de adsorção ao modelo cinético de Weber e Morris para a quitosana pura.

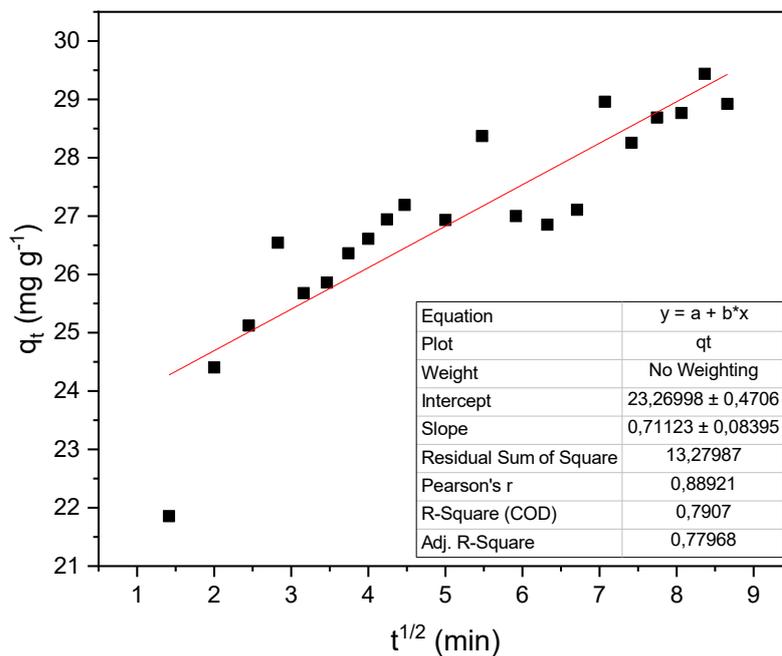


Figura A27. Ajuste dos dados experimentais de adsorção ao modelo cinético de Weber e Morris para o Quit-TPP.

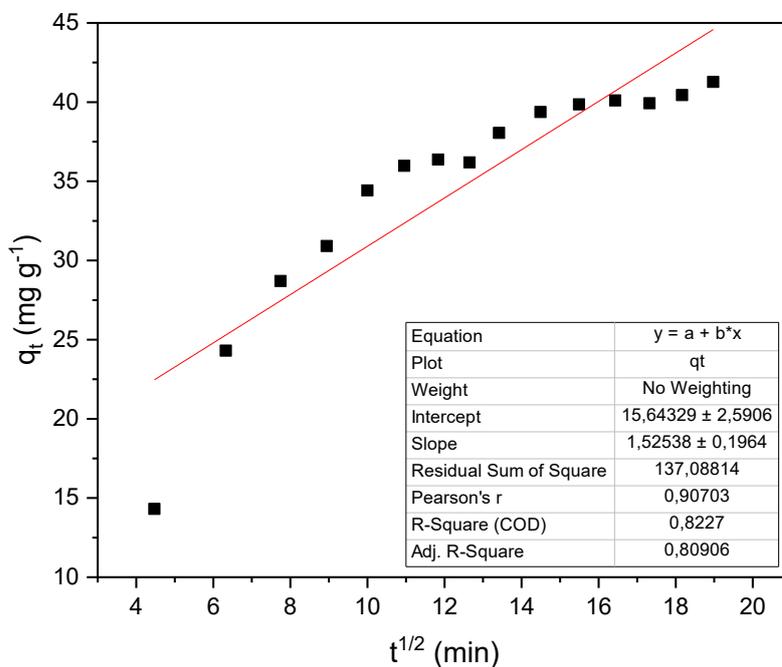


Figura A28. Ajuste dos dados experimentais de adsorção ao modelo cinético de Weber e Morris para o sIPN.

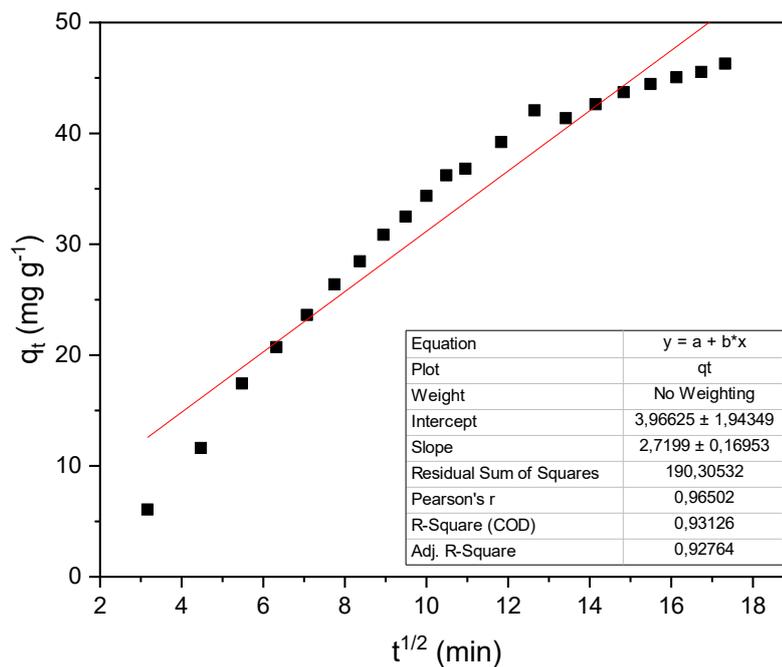


Figura A29. Ajuste dos dados experimentais de adsorção ao modelo cinético de Weber e Morris para o Quit-PolB.

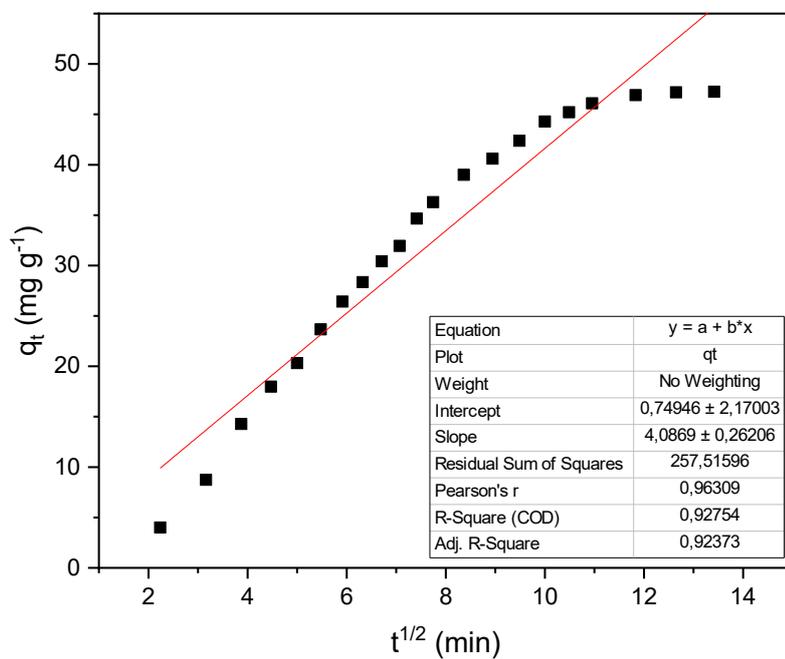


Figura A30. Gráfico da capacidade de adsorção em função da concentração de AO7 no equilíbrio.

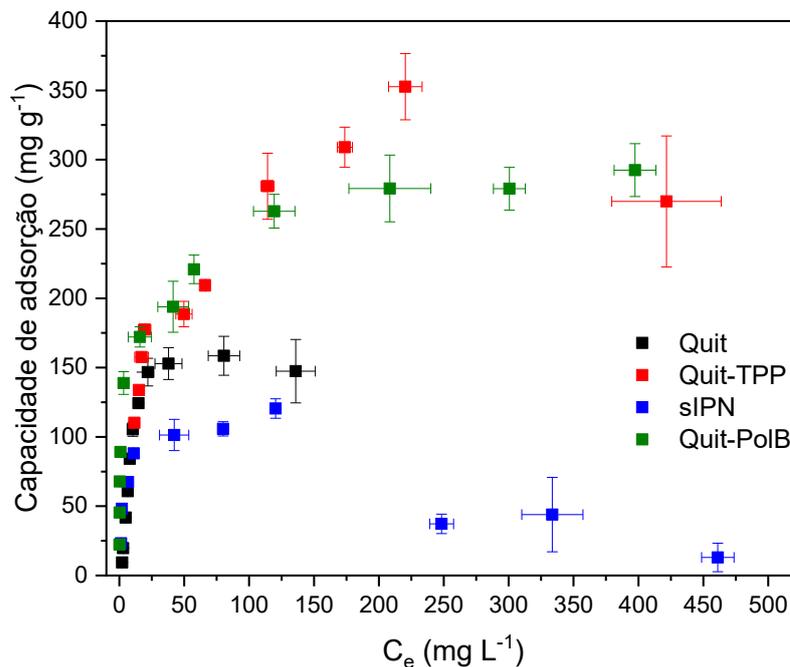


Figura A31. Ajuste dos dados experimentais de adsorção à isoterma de Langmuir para a quitosana pura.

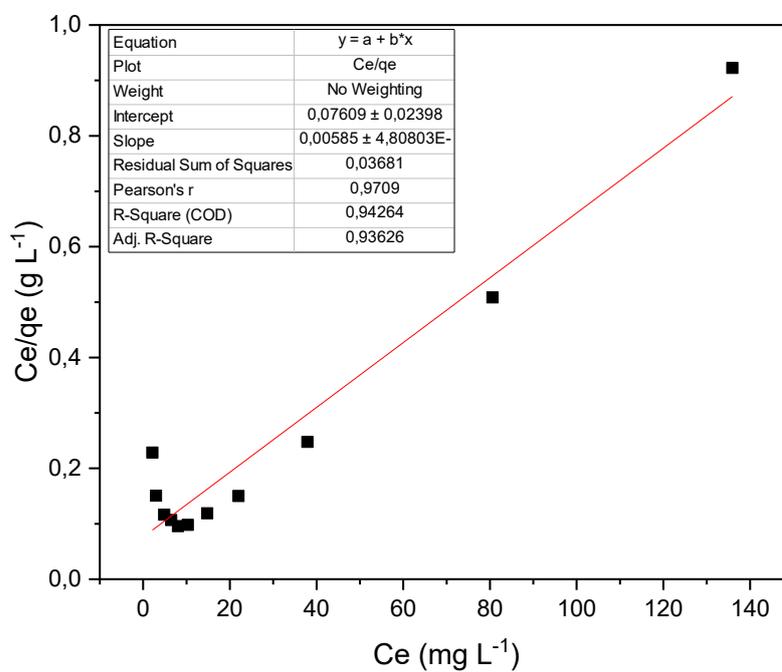


Figura A32. Ajuste dos dados experimentais de adsorção à isoterma de Langmuir para o Quit-TPP.

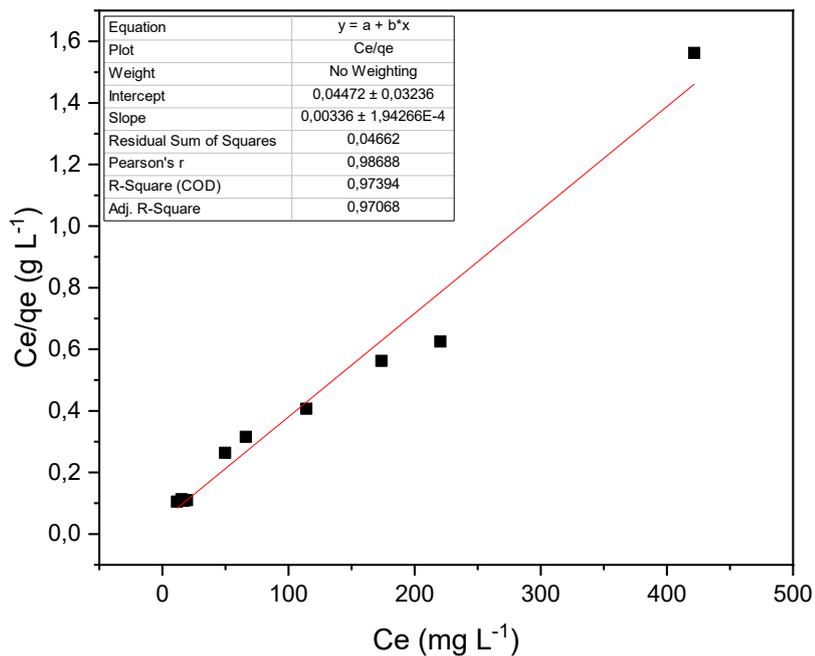


Figura A33. Ajuste dos dados experimentais de adsorção à isoterma de Langmuir para o SIPN.

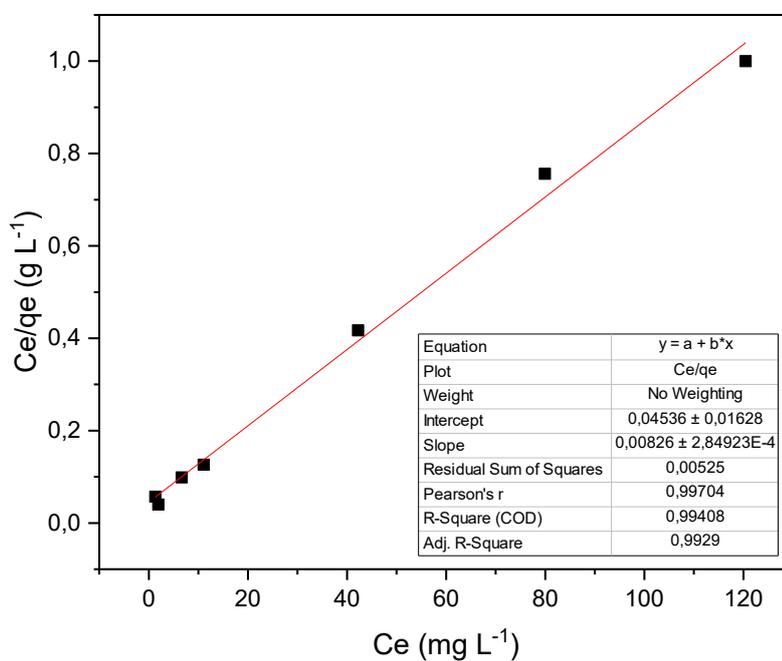


Figura A34. Ajuste dos dados experimentais de adsorção à isoterma de Langmuir para o Quit-PoIB.

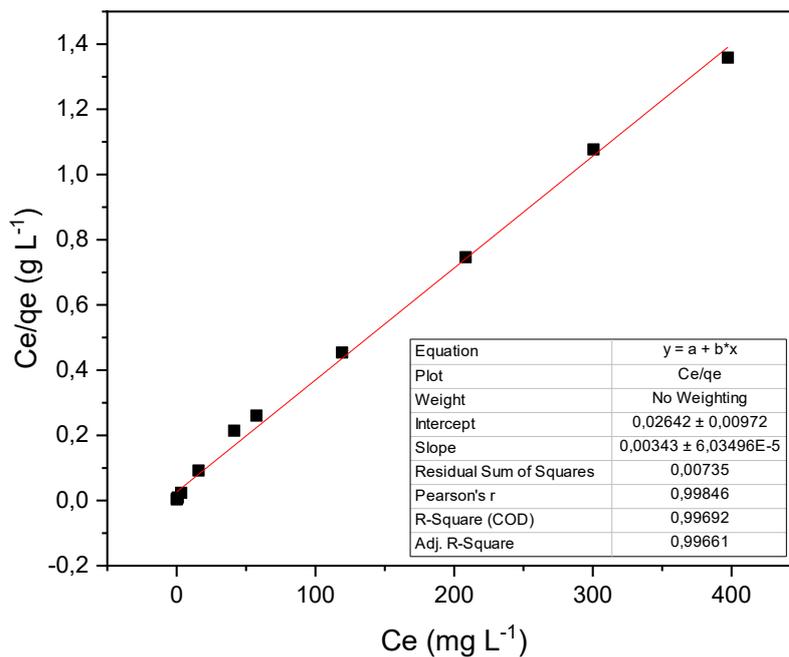


Figura A35. Ajuste dos dados experimentais de adsorção à isoterma de Freundlich para a quitosana pura.

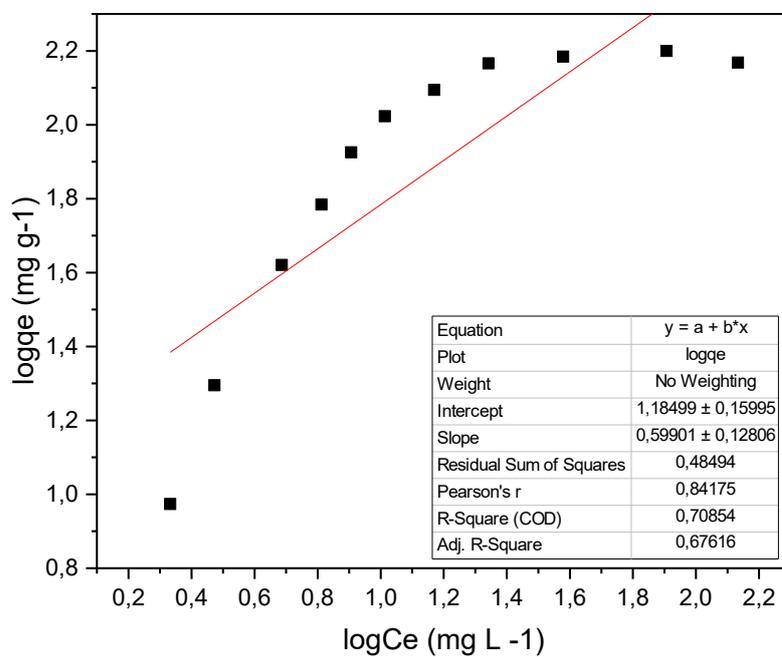


Figura A36. Ajuste dos dados experimentais de adsorção à isoterma de Freundlich para o Quit-TTP.

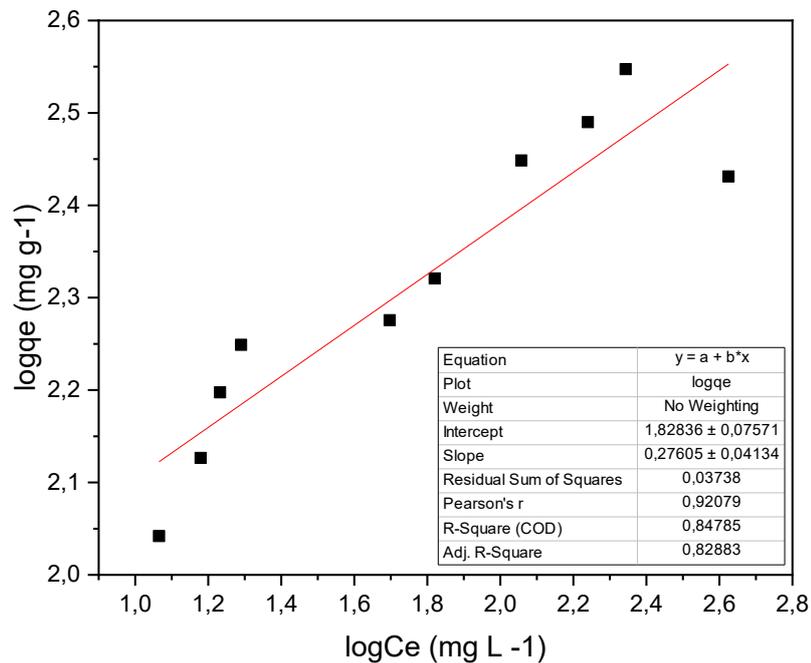


Figura A37. Ajuste dos dados experimentais de adsorção à isoterma de Freundlich para o sIPN.

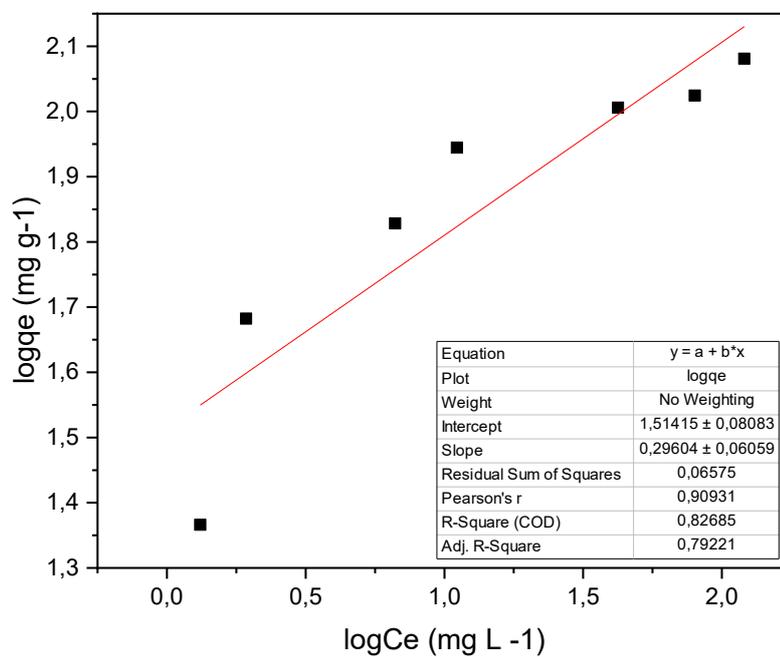


Figura A38. Ajuste dos dados experimentais de adsorção à isoterma de Freundlich para o Quit-PolB.

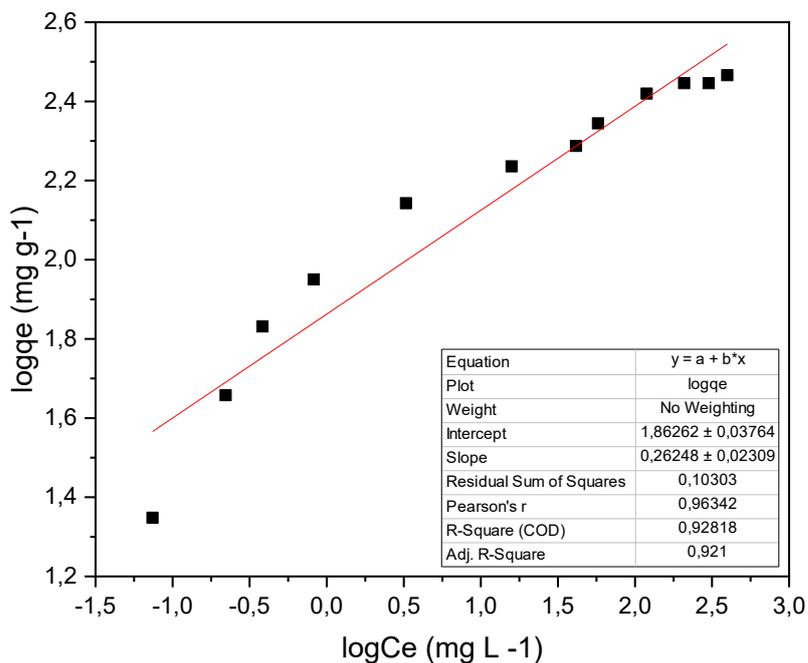


Figura A39. Ajuste dos dados experimentais de adsorção à isoterma de Redlich-Peterson para a quitosana pura.

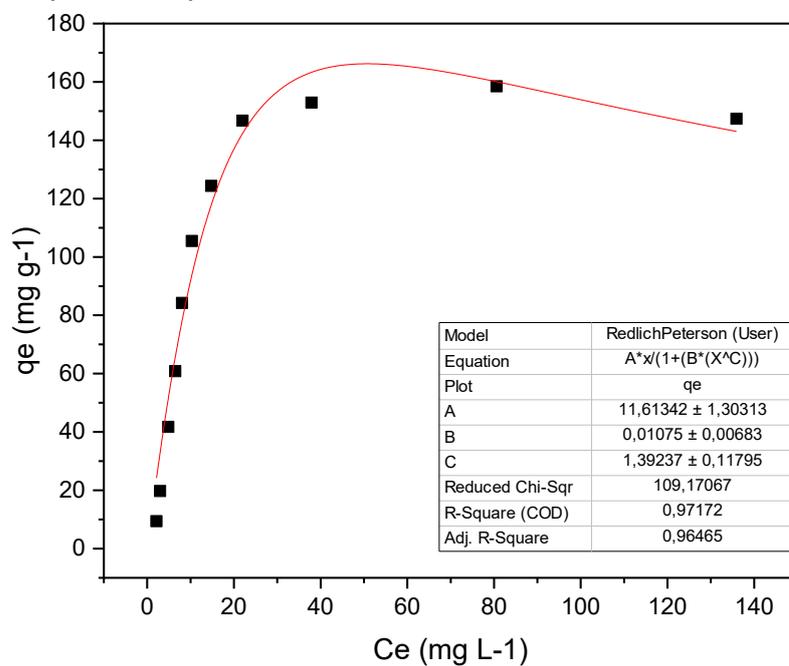


Figura A40. Ajuste dos dados experimentais de adsorção à isoterma de Redlich-Peterson para o Quit-TPP.

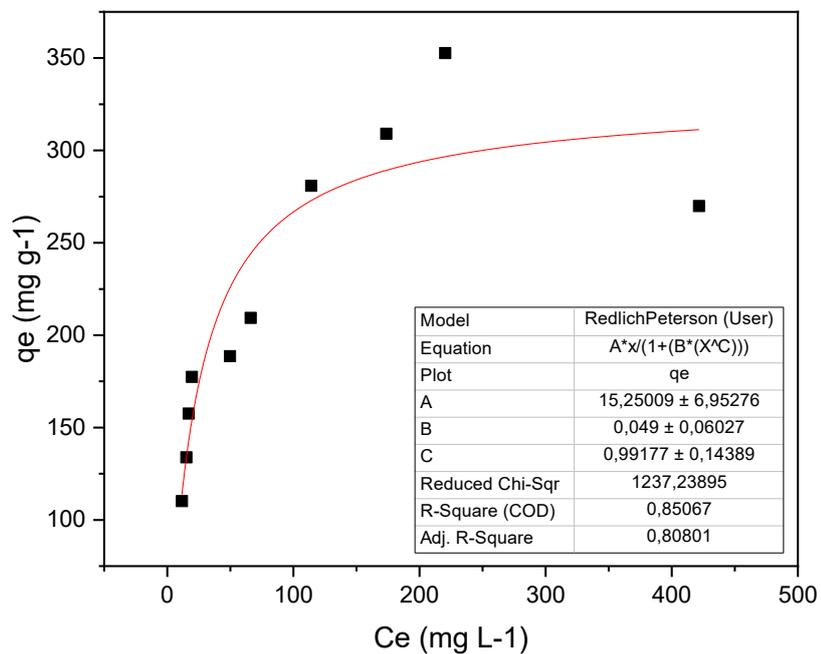


Figura A41. Ajuste dos dados experimentais de adsorção à isoterma de Redlich-Peterson para o SIPN.

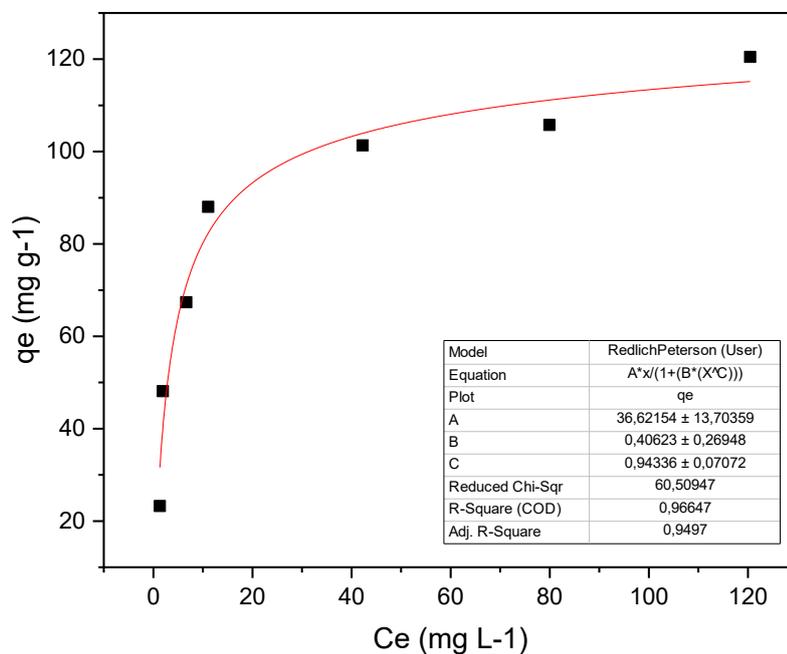


Figura A42. Ajuste dos dados experimentais de adsorção à isoterma de Redlich-Peterson para o Quit-PoIB.

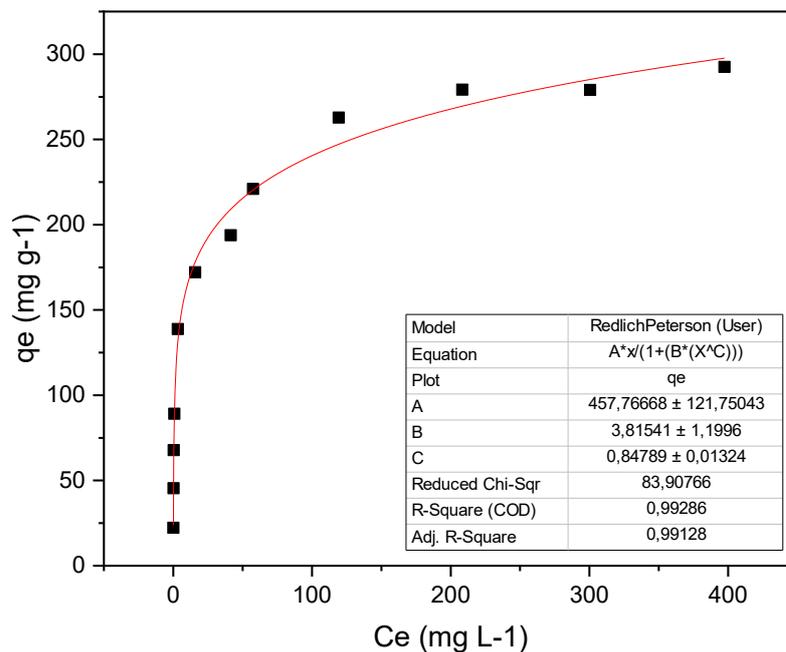


Figura A43. Fotografia do teste preliminar de dessorção do AO7 adsorvido na quitosana pura utilizando (a) água, (b) uma mistura água/etanol 50:50, (c) etanol e (d) uma solução de NaOH 1M.

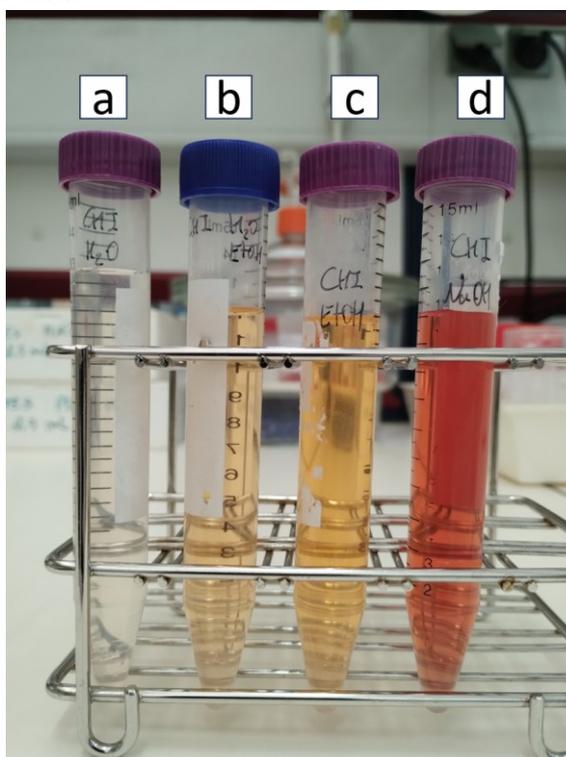


Figura A44. Fotografia do teste preliminar de dessorção do AO7 adsorvido no Quit-TPP utilizando (a) água, (b) uma mistura água/etanol 50:50 e (c).

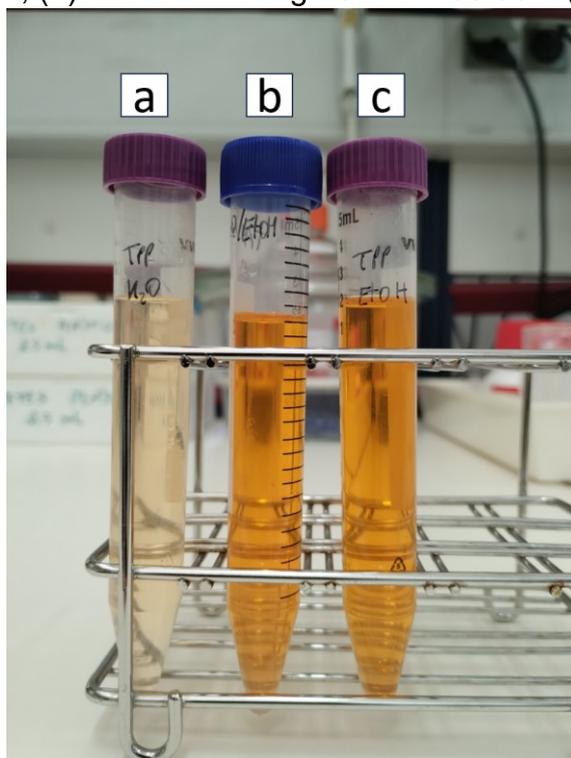


Figura A45. Fotografia do teste preliminar de dessorção do AO7 adsorvido no SIPN utilizando (a) água, (b) uma mistura água/etanol 50:50, (c) etanol e (d) uma solução de NaOH 1M.

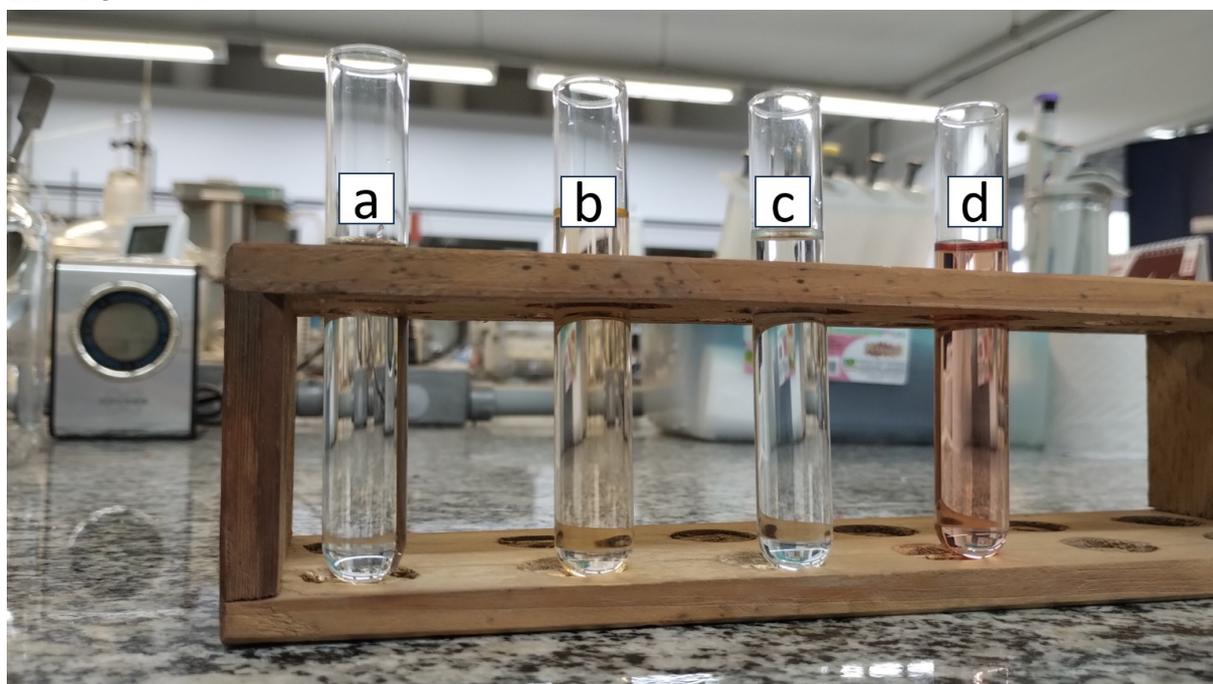


Figura A46. Fotografia do teste preliminar de dessorção do AO7 adsorvido no Quit-PolB utilizando (a) água, (b) uma mistura água/etanol 50:50, (c) etanol e (d) uma solução de NaOH 1M.

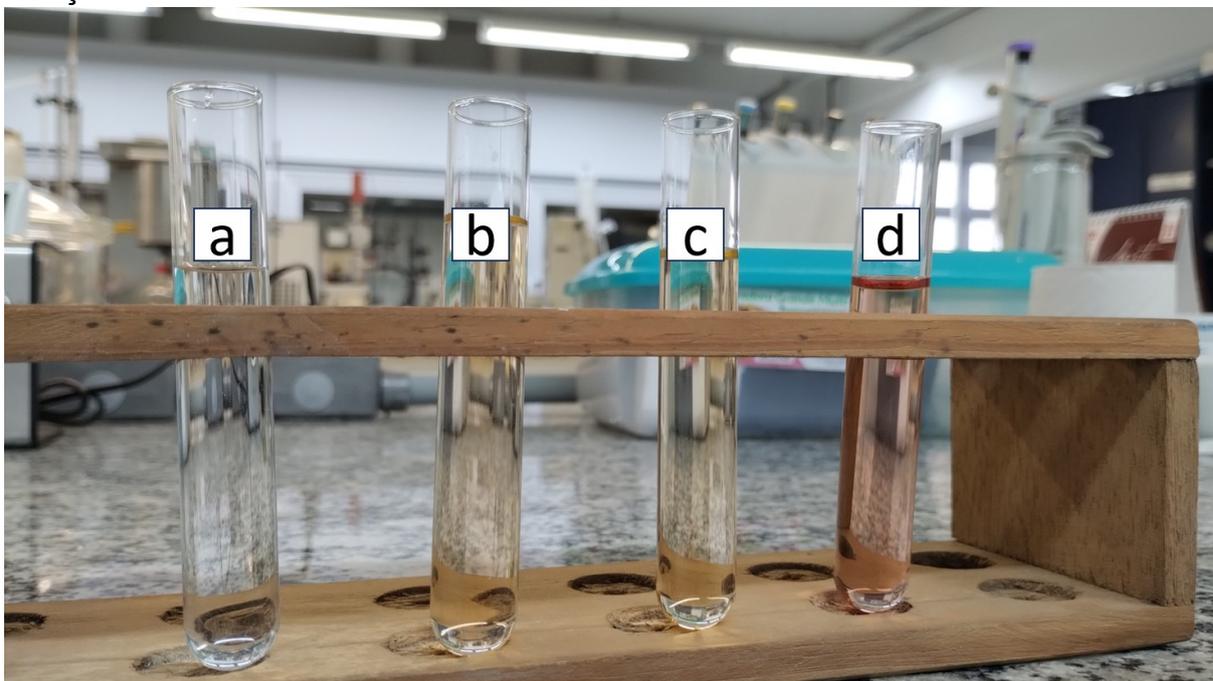


Figura A47. Fotografia do antes (a) e depois (b) da adsorção de AO7 ( $50 \text{ g L}^{-1}$ ) usando Quit-PolB ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ).

