



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO DE QUÍMICA

Mateus Henrique Keller

**MODIFICAÇÃO DE POLÍMEROS COM GRUPOS BIGUANIDA PARA USO COMO  
ADSORVENTE DE ÍONS FOSFATO**

Florianópolis

2021

Mateus Henrique Keller

**Modificação de polímeros com grupos biguanida para uso como adsorvente de íons  
fosfato**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação  
em Química da Universidade Federal de Santa Catarina  
para a obtenção do título de mestre em Química  
Orientador: Prof. Dr. Bruno Silveira de Souza

Florianópolis

2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Keller, Mateus Henrique

Modificação de polímeros com grupos biguanida para uso  
como adsorvente de ions fosfato / Mateus Henrique Keller ;  
orientador, Bruno Silveira de Souza, 2021.

73 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas,  
Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2021.

Inclui referências.

1. Química. 2. Adsorção. 3. Fosfato. 4. Biguanida. I.  
Souza, Bruno Silveira de. II. Universidade Federal de  
Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III.  
Título.

Mateus Henrique Keller

**Modificação de polímeros com grupos biguanida para uso como adsorvente de fosfato**

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Thiago Ferreira da Conceição, Dr.  
UFSC (PPGQ)

Prof.<sup>a</sup> Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira, Dr.<sup>a</sup>  
UFSC (PósENQ)

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Química

---

Prof. Giovanni Finoto Caramori, Dr.  
Coordenador do Programa

---

Prof. Bruno Silveira de Souza, Dr.  
Orientador

Florianópolis, 2021

## AGRADECIMENTOS

À minha família e aos meus amigos, pelo apoio e por sempre acreditarem em mim;

À Tamara, pela paciência, compreensão e afeto;

Ao Professor Bruno Souza, pela orientação, oportunidade e incentivo;

Aos Professores Thiago Conceição e Regina Moreira por terem aceitado participar da banca examinadora;

Aos colegas e amigos do LaCFI, especialmente ao Elder, Elvis e Justino pelas contribuições diretas para a realização deste trabalho;

À Professora Rosely Peralta e ao laboratório LABINC por gentilmente ceder reagentes ao longo deste trabalho;

Aos professores e funcionários do Departamento de Química da UFSC;

À Central de Análises, especialmente ao Nico e Natália por terem realizado inúmeras análises;

Ao Programa de Pós-Graduação em Química/UFSC;

À UFSC, CNPq, CAPES e ao INCT-Catálise pela oportunidade e apoio financeiro;

E a todos, que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

## RESUMO

O presente trabalho aborda estudos de adsorção de íons fosfato utilizando polímeros funcionalizados com grupos biguanida. Dois polímeros comerciais foram modificados pela inserção do grupo biguanida na cadeia lateral através da reação com cianoguanidina. Os polímeros utilizados foram o poli(etileno-*alt*-anidrido maleico) (PEMA), gerando o PESEB, e a polietilenoimina ramificada (PEI), gerando o PEI-MET. Os materiais foram caracterizados por análises de IR e TGA. Isotermas de adsorção de fosfato foram conduzidas em triplicata para ambos os materiais, onde o modelo de Langmuir melhor descreveu o processo. O tratamento dos dados segundo o modelo permitiu o cálculo de capacidade máxima adsortiva de 15,79 mg e 81,79 mg de fosfato por grama de PESEB e PEI-MET, respectivamente. Estudos de comparação de adsorção entre polímeros funcionalizados com grupos amino e grupos biguanida foram conduzidos, onde a modificação com o último leva à maior capacidade de adsorção. Investigações de competição dos íons cloreto, nitrato e sulfato em relação ao fosfato foram realizadas, sendo que os dois primeiros não interferiram significativamente na adsorção de fosfato, ao contrário do efeito observado pelo sulfato, que em concentração equivalente ao fosfato diminuiu em cerca de 50% a adsorção do íon de interesse. Foi possível realizar a dessorção de fosfato ligado ao material através do contato com solução concentrada de cloreto de sódio. Estudos de reuso em sistemas de fluxo contínuo mostraram que o PESEB apresenta queda drástica na eficiência de adsorção ao longo de ciclos de adsorção-dessorção (> 60%), efeito decorrente da degradação do material. Por outro lado, o PEI-MET demonstrou melhor eficiência de reutilização, no qual o quinto ciclo de adsorção a eficácia foi 24% menor em relação ao primeiro uso. Por fim, a reprodutibilidade de síntese do PEI-MET foi avaliada através de análise de IR e da capacidade de adsorção de fosfato de três lotes diferentes, os quais apresentaram características e desempenhos semelhantes.

**Palavras-chave:** Adsorção. Fosfato. Biguanida.

## ABSTRACT

The present work investigates adsorption of phosphate ions using polymers functionalized with biguanide groups. Two commercial polymers were modified by inserting the biguanide group into the side chain through a reaction with cyanoguanidine. The polymers used were poly(ethylene-*alt*-maleic anhydride) (PEMA), generating PESEB, and branched polyethyleneimine (PEI), generating PEI-MET. The materials were characterized by IR and TGA analyses. Phosphate adsorption isotherms were conducted in triplicate for both materials, where the Langmuir model best described the process. The data processing according to the model allowed the calculation of maximum adsorptive capacity, which equals 15.79 mg and 81.79 mg of phosphate per gram of PESEB and PEI-MET, respectively. Adsorption comparison studies between polymers functionalized with amino groups and biguanide groups were conducted, where the modification with the latter results in greater adsorption capacity. Investigations concerning the competition of chloride, nitrate and sulfate ions in relation to phosphate were carried out, and the first two ions did not significantly interfere with phosphate adsorption, in contrast to the effect observed by sulfate, which at a concentration equivalent to phosphate decreased the adsorption of the ion of interest by about 50%. It was possible to carry out the desorption of phosphate bound to the material through contact with a concentrated sodium chloride solution. Reuse studies in a continuous flow system demonstrate that PESEB displays a drastic drop in adsorption efficiency with repeated adsorption-desorption cycles (> 60%), which is probably resulting from the degradation of the material. On the other hand, PEI-MET showed better reuse efficiency, where in the fifth adsorption cycle the efficiency was 24% lower compared to the first use. Finally, the reproducibility of the synthesis of PEI-MET was evaluated through the IR analysis and phosphate adsorption capacity of three different batches, which presented similar characteristics and performances.

**Keywords:** Adsorption. Phosphate. Biguanide.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. As fronteiras planetárias e seus níveis de risco. Adaptado do trabalho de Steffen e colaboradores. <sup>6</sup> .....	17
Figura 2. Representação do ciclo do fosfato. ....	19
Figura 3. Proporção das reservas de rocha fosfática entre os países. O gráfico foi gerado a partir dos dados do anuário de minerais do serviço geológico dos EUA. <sup>19</sup> .....	20
Figura 4. Escurecimento das águas da Lagoa em razão do excesso de microalgas (esquerda) e mortandade de animais na superfície (direita). <sup>32,33</sup> .....	22
Figura 5. Os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da Agenda 2030, com destaque para os objetivos beneficiados pelo reuso de fosfato. <sup>20</sup> Imagem adaptada da referência <sup>34</sup> . ....	23
Figura 6. Esquematização do reator Ostara Pearl <sup>®</sup> . Imagem adaptada da referência <sup>38</sup> . ....	24
Figura 7. Etapas anaeróbica (esquerda) e aeróbica (direita) dos PAO. <sup>36</sup> .....	24
Figura 8. Phoslock <sup>®</sup> sendo aplicado em um corpo d'água. Imagem retirada da referência <sup>43</sup> . ....	26
Figura 9. Representação do estudo comparativo da adsorção de fosfato entre óxido de grafeno e este modificado com nanopartículas de prata. Imagem adaptada da referência <sup>45</sup> . ....	26
Figura 10. Representação do sistema de tratamento de drenagem subterrânea elaborado por Hua e colaboradores. Imagem adaptada da referência <sup>48</sup> .....	27
Figura 11. Etapas de modificação do material reportado por Qiao e colaboradores. Imagem adaptada da referência <sup>49</sup> .....	28
Figura 12. Constantes de associação de amônio e guanidínio com fosfato (A) e representação de sistema multivalente de amônio (B) e guanidínio (C). Imagens adaptadas da referência <sup>55</sup> . ....	30
Figura 13. Representação dos materiais Np-PAH e Np-PAH-Gu (esquerda) e comparação de adsorvidade em diferentes pHs para os materiais estudados (direita). Imagem adaptada da referência <sup>59</sup> .....	31
Figura 14. Exemplificação dos sistemas de fluxo realizados (esquerda) e foto do esquema em andamento (direita). ....	42
Figura 15. Espectro IR do PEMA e PEMA-EDA. ....	45
Figura 16. Espectro IR do PEMA-EDA e PESEA. ....	46
Figura 17. Espectro IR do PESEA e PESEB. ....	47



Figura 18. Espectro IR do PEI e PEI-MET. ....	48
Figura 19. Gráfico do TGA (esquerda) e DTA (direita) para o PEMA e seus derivados. ....	48
Figura 20. Gráfico do TGA (esquerda) e DTA (direita) para o PEI e PEI-MET.....	49
Figura 21. Cinética de adsorção em diferentes concentrações iniciais de fosfato utilizando PESEB (esquerda) e PEI-MET (direita). ....	50
Figura 22. Triplicata de isotermas de adsorção utilizando PESEB (esquerda) e PEI-MET (direita). Comparativo de adsorção entre PESEB e PESEA (esquerda).....	51
Figura 23. Ajustes lineares dos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin para dados de isotermas do PESEB (esquerda) e PEI-MET (direita). ....	52
Figura 24. Ajustes lineares pelo modelo de Langmuir das triplicatas da isoterma de adsorção do PESEB (esquerda) e PEI-MET (direita). ....	53
Figura 25. Perfis de adsorção de fosfato na presença de ânions cloreto, nitrato e sulfato utilizando o PESEB (esquerda) e PEI-MET (direita). ....	56
Figura 26. Perfis de reuso dos materiais PESEB (esquerda) e PEI-MET (direita). ....	58
Figura 27. Espectros IR do PESEB após ciclos de uso (PESEB*) e PESEB (acima) e PEI-MET após ciclos de uso (PEI-MET*) e PEI-MET (abaixo). ....	60
Figura 28. Etapas adsortiva e dessortiva de fosfato utilizando o PEI-MET.....	61

## LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Exemplos de moléculas essenciais contendo fosfato. Na esquerda, a cadeia principal do DNA e RNA, na direita, a estrutura do ATP. ....	18
Esquema 2. Estruturas moleculares da guanidina, biguanida, cianoguanidina (DCD), arginina, metformina e picloxicina. ....	29
Esquema 3. Etapa sintética de funcionalização do PAH com grupos guanidina proposta por Cao e colaboradores. <sup>60</sup> .....	30
Esquema 4. Métodos de guanidinação de aminas com praxadina (A), reagente de Goodman (B) e tioureia com cloreto de mercúrio (C). ....	32
Esquema 5. Várias abordagens sintéticas da formação de biguanidas a partir da reação de aminas com DCD. ....	33
Esquema 6. Abordagens de funcionalização do anidrido maleico de polímeros a partir da reação com aminas. ....	34
Esquema 7. Representação das etapas de síntese do PEMA funcionalizado com grupos biguanida.....	38
Esquema 8. Representação da conversão do PEMA em PEMA-EDA.....	38
Esquema 9. Representação da conversão do PEMA-EDA em PESEA.....	39
Esquema 10. Representação da conversão do PESEA em PESEB.....	39
Esquema 11. Representação da conversão do PEI em PEI-MET. ....	40

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin e suas respectivas equações lineares.	52
Tabela 2. Comparação entre materiais quanto a capacidade máxima de adsorção. Os valores estão expressos para as espécies frequentemente relatadas: fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), fósforo (P) e pentóxido de fósforo ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ).	54
Tabela 3. Comparação da perda de eficiência no 5º ciclo de adsorção para diferentes adsorventes.	58

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1. Fórmula de cálculo de Q, onde $V$ = volume de solução, $C_i$ = concentração mássica inicial de fosfato, $C_e$ = concentração mássica de fosfato no equilíbrio, $m_{ad}$ = massa de adsorvente.....	50
Equação 2 . Fórmula de cálculo do desvio padrão relativo. ....	53

## LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS

ATP – trifosfato de adenosina

DCD – cianoguanidina

DMF – dimetilformamida

DNA – ácido desoxirribonucleico

EBPR – Remoção Biológica de Fósforo Avançada

EDC – 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida

Gu – guanidina

IR – infravermelho

NHS – *N*-hidroxisuccinimida

Np – nanopartículas

PAH – polialilamina

PAO – organismos acumuladores de fósforo

PEI – polietilenoimina ramificada

PEI-MET – polimetformina ramificada

PEMA – poli(etileno-*alt*-anidrido maleico)

PEMA-EDA – poli[etileno-*alt*-(ácido 4-((2-aminoetil)amino)-4-oxobut-2-enóico)]

PESEA – poli[etileno-*alt*-(1-(2-aminoetil)-1*H*-pirrol-2,5-diona)]

PESEB – poli[etileno-*alt*-(1-(2-biguanidoetil)-1*H*-pirrol-2,5-diona)]

PHB – polihidroxibutirato

RNA – ácido ribonucleico

rpm – rotações por minuto

TGA – análise termogravimétrica

VFA – ácidos graxos voláteis

## SUMÁRIO

<b>1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	16
1.1. O CICLO DO FOSFATO .....	18
1.2. EUTROFIZAÇÃO.....	20
1.3. REMOÇÃO E REUTILIZAÇÃO DE FOSFATO .....	22
1.4. ADSORÇÃO DE FOSFATO.....	24
1.5. GUANIDINAS.....	29
1.6. FUNCIONALIZAÇÃO DE AMINAS COM BIGUANIDAS.....	32
1.7. PÓS-FUNCIONALIZAÇÃO DE POLÍMEROS .....	34
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	36
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	37
3.1. REAGENTES.....	37
3.2. EQUIPAMENTOS.....	37
3.3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS .....	37
3.3.1. Modificação do PEMA com grupos biguanida.....	37
3.3.1.1. Síntese do PEMA-EDA .....	38
3.3.1.2. Síntese do PESEA.....	38
3.3.1.3. Síntese do PESEB.....	39
3.3.2. Modificação do PEI com grupos biguanida.....	39
3.3.3. Metodologia de quantificação de fosfato .....	40
3.3.4. Preparação de solução padrão de fosfato.....	40
3.3.5. Cinética de adsorção de fosfato .....	41
3.3.6. Isotermas de adsorção de fosfato .....	41
3.3.7. Competição entre íons.....	41
3.3.8. Estudo de reuso dos polímeros .....	42
3.4. CARACTERIZAÇÃO.....	42
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	44
4.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS .....	44
4.1.1. Caracterização IR do PEMA-EDA .....	44
4.1.2. Caracterização IR do PESEA .....	45
4.1.3. Caracterização IR do PESEB.....	46
4.1.4. Caracterização IR do PEI-MET .....	47
4.1.5. Caracterização dos polímeros por TGA .....	48
4.2. CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE FOSFATO .....	49
4.3. ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE FOSFATO .....	50

4.4.	COMPETIÇÃO ENTRE ÍONS.....	55
4.5.	ESTUDO DE REUSO DOS ADSORVENTES.....	56
5.	CONCLUSÕES.....	63
6.	REFERÊNCIAS.....	65
7.	ANEXOS.....	72

## 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Desde o fim do Último Período Glacial há cerca de 11 mil anos atrás, o homem teve oportunidade de desenvolver civilizações e de prosperar durante uma época de estabilidade do meio ambiente conhecida por Holoceno.<sup>1</sup> Apesar do planeta Terra já ter sofrido durante toda sua existência mudanças catastróficas, atualmente o principal agente das mudanças ambientais é a humanidade, sendo o rápido crescimento da poluição um fator intensificador das alterações do planeta. Simultaneamente ao desenvolvimento tecnológico, as influências do homem no planeta passaram a ser cada vez mais significativas.<sup>1</sup>

Cerca de 40 a 50% de Terra já foi explorada pela humanidade, onde sua transformação altera a estrutura e funcionamento do ecossistema.<sup>2,3</sup> Estima-se atualmente que prédios, estradas e outras infraestruturas já exceda em peso toda a biomassa do mundo.<sup>4</sup> Alterações bióticas também são implicações causadas pelo homem, sendo a transformação da terra o principal fator pela larga perda de biodiversidade mundial. Após a dominação da terra pelo homem, as taxas de extinção passaram a ser entre 100 a 1000 vezes mais significativas. Além da perda de biodiversidade, a invasão de espécies, caracterizada pela mistura de plantas e animais que foram geologicamente separados, também resultam em consequências devastadoras.<sup>2,5</sup> Também estima-se que aproximadamente 2600 km<sup>3</sup> de água doce são consumidos anualmente, sendo a agricultura responsável por 70% desta quantia.<sup>6,7</sup>

A influência humana nos ciclos biogeoquímicos também é notável. A taxa de liberação de dióxido de carbono na atmosfera, através da mineração e queima de combustíveis fósseis, vem crescendo exponencialmente desde a Revolução Industrial, sendo este o principal intensificador do efeito estufa.<sup>2</sup> Atividades humanas já são responsáveis por metade da fixação de nitrogênio da atmosfera, alterando o ciclo de nitrogênio de forma que amônia e óxidos de nitrogênio são excessivamente liberados, intensificando problemas ambientais como o efeito estufa, chuva ácida e *smog* fotoquímico.<sup>2,8</sup>

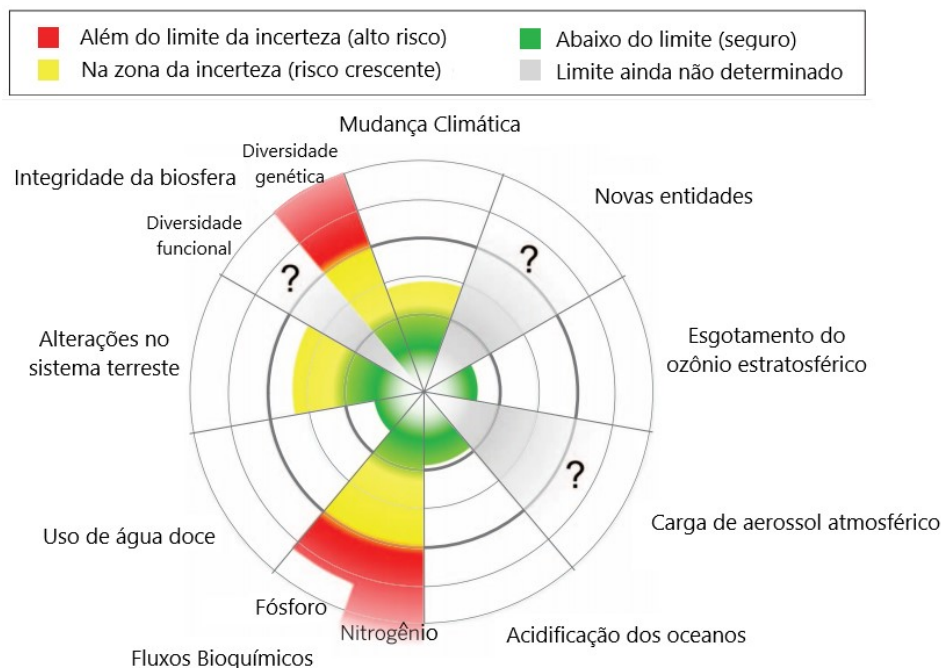
Os impactos do homem serão provavelmente observados em registros estratigráficos até milhões de anos seguintes, tendo influência tão catastrófica no planeta que uma nova época foi proposta para o momento atual na terra, o Antropoceno.<sup>3,9</sup> Contudo, o início do Antropoceno ainda não é bem definido pela comunidade científica, onde propostas sugerem a origem da época desde o fim da última glaciação, concomitante com o início do Holoceno, até meados do século passado.<sup>10</sup> O declínio em 1610 na concentração atmosférica de dióxido de carbono em decorrência do reflorestamento de antigas terras agrícolas indígenas nas Américas pode ser determinada por núcleos de gelo da Antártica, sendo este período um candidato ao início da



época.<sup>10,11</sup> O pico na concentração de  $^{14}\text{C}$  em anéis de árvores relativo aos testes nucleares de meados do século passado sustentariam o ano de 1964 como um possível início da época.<sup>10,11</sup> Apesar da divergência do início do Antropoceno, é inegável a atuação da humanidade na alteração do meio ambiente e é totalmente coerente atribuir o homem como o principal causador das alterações ambientais.

Em razão das múltiplas consequências danosas ou mesmo catastróficas que a humanidade pode infligir ao planeta, fronteiras planetárias foram propostas à fim de definir limites seguros das ações humanas para evitar que mudanças ambientais indesejáveis ocorram (Figura 1).<sup>1</sup> Mudança climática, diminuição da camada de ozônio, acidificação dos oceanos, uso de água doce, alterações no sistema terrestre e poluição química são processos que se situam entre a zona de incerteza ou abaixo das fronteiras estabelecidas, em contraste com a perda de biodiversidade e a interferência humana nos ciclos bioquímicos de nitrogênio e fósforo, que já ultrapassaram seus limites propostos.<sup>1,6</sup>

Figura 1. As fronteiras planetárias e seus níveis de risco. Adaptado do trabalho de Steffen e colaboradores.<sup>6</sup>



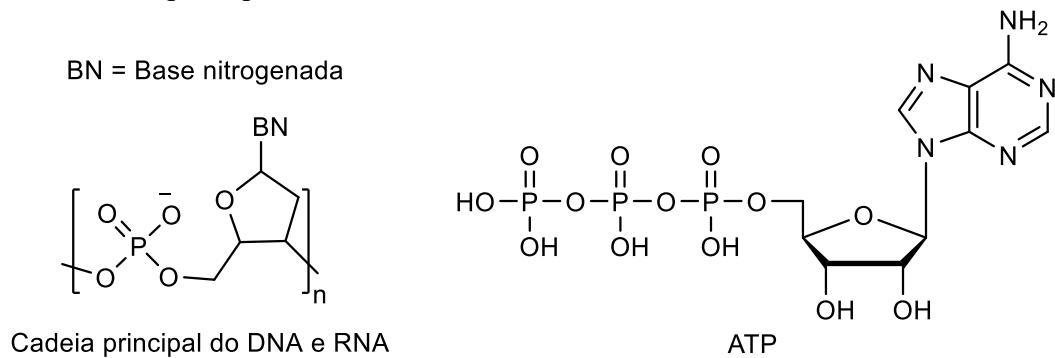
A alta demanda de fertilizantes para produção alimentar fazem da agricultura o principal agente da perturbação dos ciclos de nitrogênio e fósforo, além de influenciar majoritariamente em outras fronteiras planetárias como o uso de água doce, alteração no sistema terrestre e perda de biodiversidade.<sup>7</sup> Aplicados ao solo como nutrientes para o crescimento das plantas, a maior parte adentra para o meio ambiente através de efluentes, poluindo fluxos de

água e litorais costeiros, acumulando nos solos e, no caso do nitrogênio, gerando gases poluentes na atmosfera.<sup>1</sup>

### 1.1. O CICLO DO FOSFATO

O fósforo é décimo primeiro elemento mais abundante da crosta terrestre (cerca de 0,1% de sua massa) e é fundamental para todas as formas de vida.<sup>12</sup> Grupos fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) são essenciais em sistemas bioquímicos, compondo o esqueleto das estruturas do DNA e RNA e transferindo e armazenando energia intracelular pela molécula ATP, além de proporcionar suporte estrutural em membranas fosfolipídicas e em biominerais como a hidroxiapatita, responsável pela rigidez óssea.<sup>12,13</sup>

Esquema 1. Exemplos de moléculas essenciais contendo fosfato. Na esquerda, a cadeia principal do DNA e RNA, na direita, a estrutura do ATP.

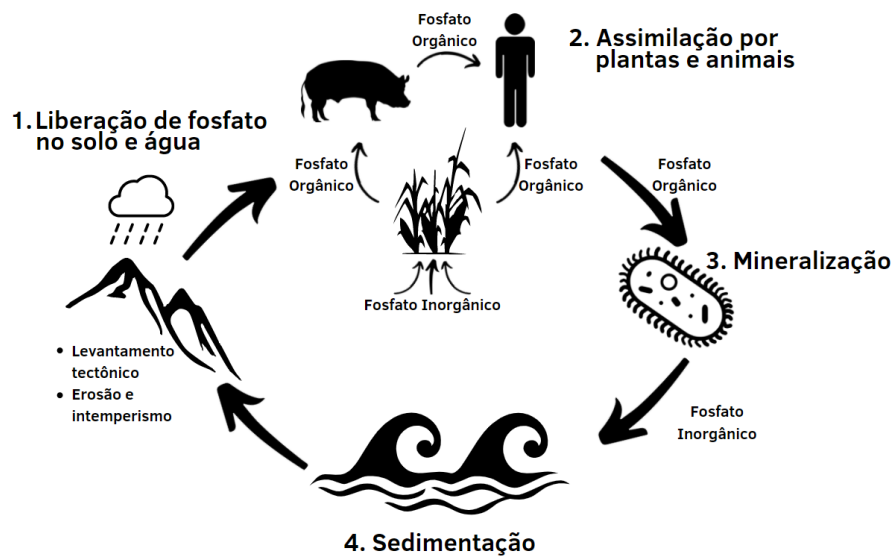


O crescimento e a reprodução de plantas é largamente influenciado pela quantidade de nitrogênio e fósforo disponível para captação.<sup>14</sup> Grupos fosfato são ativamente necessários para o processo de geração de biomassa de plantas através de fotossíntese, onde a síntese de carboidratos a partir de dióxido de carbono ocorre.<sup>15</sup> Na ausência de fosfato disponível em solo, as plantas desenvolvem mecanismos fisiológicos e bioquímicos para a aquisição do nutriente, como por exemplo o aumento da razão raiz-parte aérea, a modificação morfológica das raízes e a excreção de ácidos orgânicos.<sup>16,17</sup> Formas de fósforo que não são diretamente assimiladas por plantas são convertidas em ortofosfato através de etapas biogeoquímicas, contidas no ciclo de fósforo.<sup>13</sup>

O ciclo do fósforo global é definido como um ciclo biogeoquímico que engloba meios aquáticos, rochosos, terrestres e biológicos (Figura 2). O ciclo pode ser sumarizado em 4 etapas principais. Na primeira etapa ocorre a exposição da crosta terrestre por meio de um levantamento tectônico, expondo as rochas contendo fosfato à processos de erosão e de intemperismo (processo de ocorrência natural onde ocorre degradação e/ou desintegração por

processos químicos, físicos ou biológicos), onde o fosfato é acumulado no solo e em corpos d'água. Em uma segunda etapa ocorre a absorção do fosfato inorgânico do solo por plantas e por animais que ingerem outros animais e/ou plantas. O fosfato é metabolizado em formas orgânicas nesses sistemas, onde após decomposição desses seres, retorna ao solo. Na terceira etapa ocorre a mineralização do fosfato, processo onde as bactérias decompõem a matéria orgânica e converte o fosfato orgânico novamente para a forma inorgânica no solo. Na etapa final, o fosfato é carregado por cursos de água para o oceano, onde é sedimentado em rochas. O ciclo então reinicia-se com a exposição dos sedimentos.<sup>13,18</sup>

Figura 2. Representação do ciclo do fosfato.



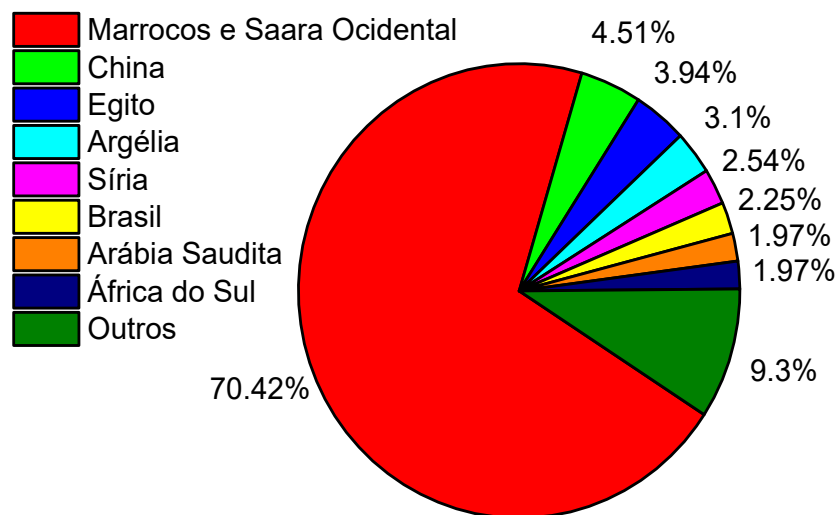
Sendo um nutriente fundamental e insubstituível para o desenvolvimento de plantas, a alta demanda mundial de alimentos induz excessivamente a produção e aplicação de fosfato como fertilizante para as culturas agrícolas. O anuário de minerais de 2021 publicado pelo serviço geológico dos Estados Unidos indica um total de 71 bilhões de toneladas de rocha fosfática extraíveis em reservas mundiais, sendo que cerca de 220 milhões de toneladas foram extraídos nos anos de 2019 e de 2020, com projeção de aumento para 260 milhões em 2024.<sup>19</sup> A extração de rocha fosfática ocorre quase que completamente devido à demanda de produção de alimentos, sendo que 95% da rocha extraída nos Estados Unidos tem como finalidade a produção de fertilizantes agrícolas e suplementos para ração animal.<sup>19</sup>

A partir da intensa produção e utilização de fosfato para uso como fertilizante, o ciclo biogeoquímico de fósforo foi largamente afetado pela humanidade.<sup>18</sup> A atual velocidade de exploração de fosfato é completamente desproporcional a velocidade em que rochas fosfáticas são formadas, quebrando o ciclo natural do nutriente e enquadrando-o como um recurso não-

renovável.<sup>20</sup> Recentemente, a comissão europeia listou a rocha fosfática como uma das 30 matérias-primas em nível crítico, justamente devido à grande relevância econômica e alto risco de escassez.<sup>21</sup> Estimativas indicam pico de extração de rocha fosfática por volta de 2070, enquanto a maior parte dos países terão suas reservas extinguidas em 100 anos.<sup>22,23</sup> Presume-se completo esgotamento das reservas mundiais em menos de 400 anos considerando velocidade atual de extração.<sup>24</sup> Esses índices mostram a insustentabilidade da exploração do fosfato, de modo que tenha-se preocupação quanto ao impacto futuro à segurança alimentar.

Considerando a inevitável escassez de fosfato no futuro, a situação se torna ainda mais delicada se for levada em conta a localidade geográfica das minas da matéria-prima. Cerca de 90% das reservas conhecidas são situadas em apenas 8 países, sendo que mais de 70% é localizada apenas em Marrocos e Saara Ocidental (Figura 3).<sup>19</sup> O risco do potencial monopólio de Marrocos pode dar origem a possíveis fontes de tensões geopolíticas, principalmente considerando as turbulências políticas da região.<sup>25</sup>

Figura 3. Proporção das reservas de rocha fosfática entre os países. O gráfico foi gerado a partir dos dados do anuário de minerais do serviço geológico dos EUA.<sup>19</sup>



## 1.2. EUTROFIZAÇÃO

Em paralelo ao irrefutável esgotamento das reservas da matéria prima no futuro, tem-se a problemática da ineficiência do uso do nutriente fosfato. Dados de plantações de trigo, milho e arroz na China mostram que a eficiência média de captura de fosfato do solo é de 13,1%, muito mais baixo do que a eficiência de captura de nitrato e potássio, 28,7% e 27,3%, respectivamente.<sup>26</sup> Isto é, a maior parte do fosfato adicionado não é absorvido pelas plantas ou solo, mas carregado pela água para cursos de água por lixiviação e erosão do solo.<sup>12,25</sup> Estima-se

que fontes antropogênicas são responsáveis por dobrar a quantidade de fósforo presente no fluxo de rios e que metade do fósforo extraído tem como destino o oceano.<sup>1,12</sup>

A presença de nutrientes favorece a formação e o crescimento de plantas tanto em ambientes terrestres quanto em ambientes aquáticos. Em corpos de água doce, como lagos e córregos, a quantidade de fósforo é determinante no crescimento de plantas e algas, sendo que a menor alteração na quantidade deste nutriente exerce impactos significativos nestes ecossistemas.<sup>27</sup> Para ecossistemas costeiros e estuários, tanto o excesso de fosfato quanto de nitrato são impactantes para o desenvolvimento dessas espécies.<sup>28</sup>

No início do século passado foi verificado que as proporções de carbono, nitrogênio e fosfato nos oceanos era de 106:16:1, taxa essa conhecida como Relação de Redfield.<sup>29</sup> Similarmente, a composição de fitoplanctons também seguia a Relação de Redfield, levando à conclusão de que a taxa dos nutrientes nitrato e fosfato nos oceanos é controlada pela demanda desses organismos.<sup>29</sup> Em condições de quantidades excessivas desses nutrientes, a superpopulação desses organismos é favorecida e, como consequência da posterior decomposição da matéria orgânica, um larga fração de oxigênio é consumida, levando a um estágio de hipoxia.<sup>29</sup> O processo caracterizado pelo excessivo crescimento de plantas e algas em decorrência do excesso dos nutrientes leva o nome de eutrofização.<sup>30</sup> Tal fenômeno resulta, entre outros fatores, na diminuição de oxigênio dissolvido no ambiente aquático, na formação de algas potencialmente tóxicas, na diminuição da biodiversidade, no aumento da mortalidade de peixes e em problemas organolépticos da água.<sup>31</sup>

Ainda que o processo de eutrofização ocorra naturalmente, é a eutrofização cultural (eutrofização em ocorrência da atividade humana) o principal problema encontrado atualmente na maior parte dos corpos de água superficiais.<sup>31</sup> Tal fenômeno ocorre principalmente em função dos altos níveis de fósforo presentes nas águas residuais industriais e domésticas, assim como em efluentes agrícolas devido ao uso de fertilizantes.<sup>28</sup> Recentemente, em decorrência do rompimento de uma das barragens utilizadas para depositar esgoto tratado, os problemas em decorrência da eutrofização foram agravados na Lagoa da Conceição, em Florianópolis.<sup>32,33</sup> O acidente resultou na formação de algas tóxicas que levaram ao escurecimento das águas e a mortalidade de milhares de animais (Figura 4).<sup>32,33</sup>

Figura 4. Escurecimento das águas da Lagoa em razão do excesso de microalgas (esquerda) e mortandade de animais na superfície (direita).<sup>32,33</sup>



### 1.3. REMOÇÃO E REUTILIZAÇÃO DE FOSFATO

Dado a inegável importância do fosfato para a segurança alimentar, as incertezas em relação à matéria-prima e as preocupações acerca da poluição ambiental decorrente do mal uso desse nutriente, algumas soluções foram propostas visando reciclar e reutilizar o fosfato, além de desenvolver maneiras mais eficientes de seu uso.<sup>25</sup> Medidas como a substituição do ácido fosfórico em refrigerantes, redução de fosfato em detergentes, redução de desperdício de comida, reciclagem de resíduos alimentares, tratamento de águas residuais urbanas, uso de biofertilizantes, expansão da agricultura por plantio direto e implementação de sistemas de *wetland* são indicadas como suficientes para reduzir pela metade a extração de rocha fosfática.<sup>23</sup>

Apesar de não ser amplamente viável financeiramente em relação à exploração da matéria-prima, as tecnologias de recuperação de fosfato vem ganhando espaço principalmente devido à redução dos impactos já citados.<sup>20</sup> Recuperar fosfato através do tratamento de águas residuais tem potencial para ser benéficas em 6 dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da Agenda 2030, sendo eles: Acabar com a fome; Água potável e saneamento; Cidades e comunidades sustentáveis; Consumo e produção responsáveis; Vida debaixo d'água; Paz, justiça e instituições eficazes (Figura 5).<sup>20</sup>

Figura 5. Os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da Agenda 2030, com destaque para os objetivos beneficiados pelo reuso de fosfato.<sup>20</sup> Imagem adaptada da referência <sup>34</sup>.

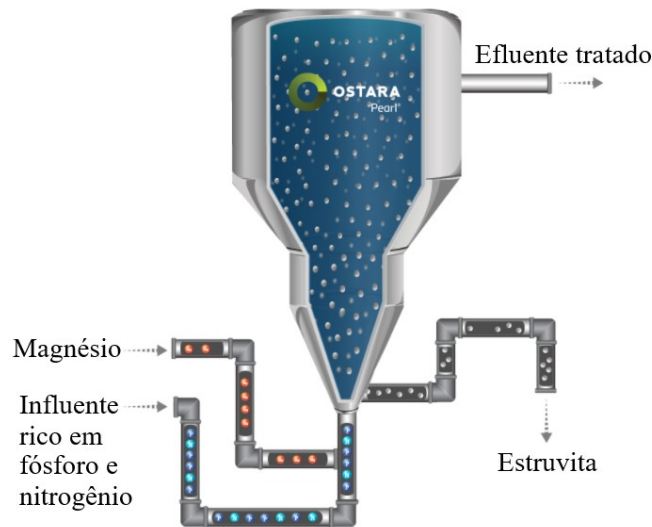


O fosfato pode ser removido de águas residuais por processos físico-químicos, tratamento biológico ou por ambos os métodos.<sup>35</sup> A precipitação química é o método mais amplamente usado, sendo relativamente simples, com equipamentos de baixa complexidade e com capacidade de remover 90% do fósforo do meio.<sup>36</sup> A partir da adição de sais trivalentes de alumínio ou ferro, por exemplo, sais insolúveis de fosfato são precipitados, podendo ser separados por gravidade ou filtração.<sup>35,36</sup> Apesar de simples, essa abordagem pode ser inadequada para alguns sistemas. Teoricamente um mol de fosfato é removido a cada mol do metal trivalente, mas em pH mais alto que a condição ótima (pH = 5), tende-se a formar o hidróxido do metal.<sup>36</sup> Embora a natureza do sal formado ser rica em fosfato, a alta estabilidade do precipitado torna improvável o uso posterior do sal.<sup>35</sup> Por conta desse obstáculo, vem ganhando espaço tecnologias de remoção de fosfato a partir da formação de compostos recicláveis, como fosfato de cálcio e estruvita ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ), ambos comercializáveis para uso como fertilizante.<sup>36</sup> A composição da estruvita é interessante como fertilizante justamente por ser composta de três nutrientes fundamentais para as plantas: magnésio, nitrogênio e fosfato.

Dentre as tecnologias já empregadas, pode-se citar o processo Ostara Pearl<sup>®</sup>, onde magnésio é adicionado ao influente de nitrogênio e fósforo a um reator de leito fluidizado de fluxo ascendente. Partículas de estruvita são formadas e segregadas por tamanho, onde são posteriormente comercializadas, enquanto obtém-se um efluente com 90% menos fosfato.<sup>37</sup>

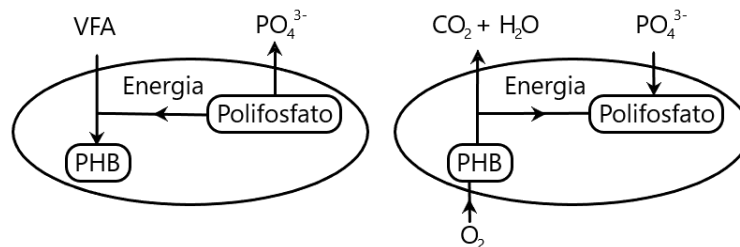
Essa tecnologia já vem sendo implementada principalmente na América do Norte e Europa, com mais de 20 instalações atualmente.<sup>38</sup>

Figura 6. Esquemática do reator Ostara Pearl<sup>®</sup>. Imagem adaptada da referência <sup>38</sup>.



Através do processo de Remoção Biológica de Fósforo Avançada (EBPR), fosfato é removido biologicamente da fase líquida por comunidades de organismos acumuladores de fósforo (PAO), que podem aumentar sua massa total em 20 a 30% através do procedimento.<sup>35,36</sup> Em condições anaeróbicas, os PAO utilizam energia armazenada por polifosfatos para assimilar ácidos graxos voláteis (VFA) e produzir polihidroxibutirato (PHB), liberando assim ortofosfato para o meio.<sup>36</sup> Em condições aeróbicas o PHB armazenado é oxidado para crescimento celular, onde o saldo de energia positiva forma ligações de polifosfatos a partir da assimilação de fosfato do meio.<sup>36</sup> A sequência das etapas promove a separação de fosfato de um meio rico em matéria orgânica, especialmente de VFA.<sup>36</sup>

Figura 7. Etapas anaeróbica (esquerda) e aeróbica (direita) dos PAO.<sup>36</sup>



#### 1.4. ADSORÇÃO DE FOSFATO

Os processos de remoção de fosfato a partir de precipitação química ou por remoção biológica geralmente tem capacidade de redução da concentração de fosfato do meio em 1 a 2



mg/L, entretanto, devido a crescente exigência regulatória para índices de concentração muito baixa do nutriente (0,1 mg/L), a implementação de outras tecnologias de remoção se faz necessária.<sup>36,39</sup> Para atingir os requisitos do nutriente em solução, processos de adsorção se mostram viáveis para remoção de fosfato, tendo como características gerais o baixo custo, facilidade de operação e simplicidade de design.<sup>39,40</sup> Dentre os materiais mais estudados como adsorventes pode-se citar (hidr)óxidos metálicos, materiais suportados em carbono, materiais poliméricos, materiais residuais e minerais naturais e modificados.<sup>40</sup>

A alta eficiência e seletividade para a adsorção de fosfato fazem dos materiais à base de Al e Fe os mais comuns.<sup>40</sup> O mecanismo de retenção nestes materiais é predominantemente governado pela troca de ligantes, onde a capacidade de adsorção está altamente relacionada à carga superficial.<sup>27,40</sup> Desse modo, a eficiência de adsorção cai drasticamente com o aumento do pH em razão da formação de carga negativa na superfície do material, repelindo eletrostaticamente os ânions fosfato em solução.<sup>27,40</sup> Além disso, íons hidróxido competem pelos sítios de adsorção com o fosfato, reduzindo a fração de íons fosfato adsorvidos.<sup>27</sup> Na prática, o aumento do pH da solução pela adição de NaOH é comumente utilizada para dessorver o fosfato do material, renovando assim a superfície do material.<sup>40</sup> Se o material apresentar tal possibilidade, o processo de reciclabilidade pode gerar uma grande economia, caso contrário, o material deve ser removido e disposto em aterros.<sup>27</sup> Além da possibilidade de reversibilidade de adsorção, outras características gerais de um bom adsorvente são a alta estabilidade térmica, alta área superficial, seletividade, renovação prática e baixo custo.<sup>41</sup>

Vários outros fatores influenciam efetivamente na adsorção além do pH. O aumento da temperatura geralmente favorece o processo adsorptivo, reduzindo o tempo necessário para que o equilíbrio de adsorção seja atingido e amplificando a capacidade adsorptiva. A presença de outros ânions em solução, como  $F^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  e  $CO_3^{2-}$ , propicia a competição pelos sítios ativos, diminuindo a eficiência quanto a adsorção do fosfato. Outros íons, como  $Ca^{2+}$  ou  $Mg^{2+}$ , podem se ligar ao adsorvente, tornando o material mais positivo e consequentemente aumentando a afinidade com fosfato. Além disso, características específicas do adsorvente, como área superficial ou tamanho de partículas, têm influência significativa na eficiência de processos adsorptivos.

Apesar da alta disponibilidade e baixo custo, materiais a base de Al e Fe exibem desvantagens. Para o Al, a alta dessorção de fosfato em meio alcalino e a relativa toxicidade são consideráveis, enquanto que a preocupação para o Fe é em relação a liberação de fosfato na presença de agentes redutores.<sup>40</sup> Em função disso, hidróxidos de outros metais como La, Zr,

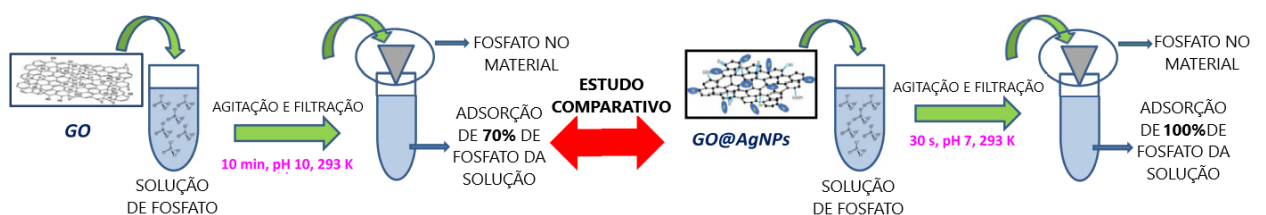
Mn, Ti, Nb e Ce vem sendo estudados como adsorventes devido à alta afinidade com fosfato.<sup>40</sup> O Phoslock®, cuja composição é uma argila modificada com La, já vem sendo vendida e utilizada desde a década de 90 para a adsorção de fosfato em corpos d'água com problemas de eutrofização, apresentando uma eficácia de adsorção de 21,67 mg de fósforo por grama de material (ou 68,37 mg de fosfato por grama).<sup>40,42</sup>

Figura 8. Phoslock® sendo aplicado em um corpo d'água. Imagem retirada da referência <sup>43</sup>.



Com a finalidade de aumentar a área superficial e, por consequência, aumentar a eficiência de adsorção, é de grande interesse o uso de (hidr)óxidos de metais em escala nanométrica.<sup>40</sup> Entretanto, a alta resistência hidráulica, aglomeração e dificuldade de separação limitam o uso de nanopartículas como adsorventes, de modo que a imobilização em materiais suporte, como sílicas mesoporosas e materiais à base de carbono é frequentemente empregada a fim de evitar essa problemática.<sup>40</sup> Jing e colaboradores incorporaram nanobastões de La em filmes de sílica mesoporosa obtida a partir de algodão, obtendo eficácia de adsorção de cerca de 50 mg de fosfato por grama do material.<sup>44</sup> Em um estudo de Vicente-Martínez e colaboradores, a incorporação de nanopartículas de prata em óxido de grafeno promoveu ao material maior eficácia e cinética mais rápida quanto a adsorção de fosfato.<sup>45</sup>

Figura 9. Representação do estudo comparativo da adsorção de fosfato entre óxido de grafeno e este modificado com nanopartículas de prata. Imagem adaptada da referência <sup>45</sup>.



Subprodutos industriais ricos em Al, Fe e Ca vem apresentando excelente atividade como adsorventes de fosfato.<sup>46,47</sup> Além disso, existe um grande incentivo para a utilização de tais materiais que, caso não tivessem tal utilidade, deveriam ser dispostos em aterros sanitários.<sup>46</sup> Três fatores principais são considerados ao utilizar subprodutos industriais como adsorventes: custo e disponibilidade do material, toxicidade ao meio ambiente e eficácia na sorção de fósforo.<sup>46,47</sup> Entretanto, o impacto ambiental associados ao uso desses materiais é tido como o maior problema, onde materiais com índices de metais pesados (como por exemplo As, Hg e Cd), que interfiram no pH (diminuindo para abaixo de 5,5 ou aumentando acima de 7,5) ou que elevem excessivamente a quantidade de sais solúveis devem ser evitados.<sup>46,47</sup>

Uma estratégia já implementada na agricultura é utilizar adsorventes em barreiras localizadas em valas ou ladrilhos de drenagem subterrâneos, principais vias de exportação de fósforo para as correntes de água.<sup>46</sup> Hua e colaboradores investigaram a remoção de fosfato e nitrato em drenagem subterrânea e concluíram que subprodutos de aço podem ser utilizados efetivamente para remoção de fosfato, sendo observado uma eficácia de adsorção de 11,67 mg de fosfato por grama do material em condições de fluxo contínuo.<sup>48</sup> Uma das desvantagens apresentadas foi da não reciclabilidade do material em função da magnitude da força de ligação com o fosfato.<sup>48</sup>

Figura 10. Representação do sistema de tratamento de drenagem subterrânea elaborado por Hua e colaboradores. Imagem adaptada da referência <sup>48</sup>.

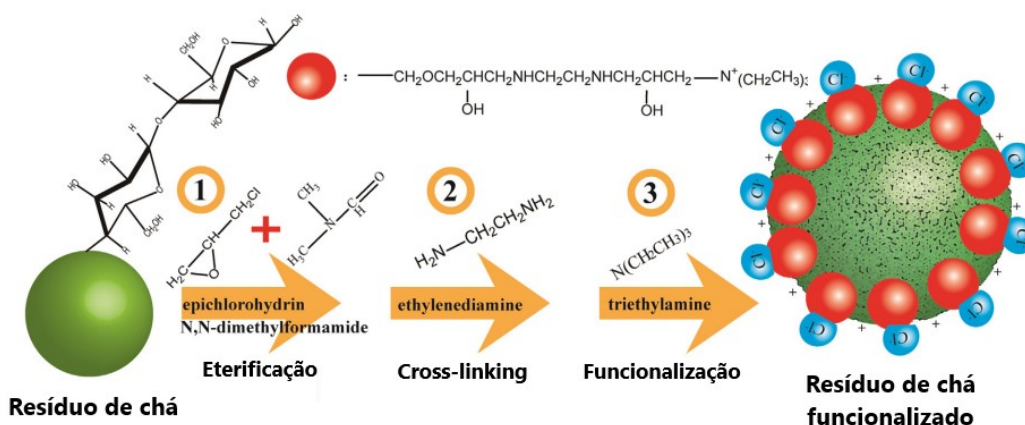


Não somente resíduos industriais, mas também resíduos agrícolas como cascas, bagaços e outros rejeitos de alimentos apresentam potencial como adsorventes.<sup>40,49</sup> Apesar das vantagens como baixo custo, alta disponibilidade e possibilidade de utilização como adubo serem atrativas, tais materiais não apresentam uma boa capacidade de adsorção de fosfato naturalmente.<sup>49</sup> Entretanto, mudanças físicas e químicas em sua estrutura, como por exemplo a inserção de metais ou a modificação com aminas quaternárias, podem promover a capacidade adsorvente do material.<sup>40,49</sup> No caso da modificação com aminas, a adsorção de fosfato é regida

por interações intermoleculares em um mecanismo de troca aniônica, diferentemente do mecanismo por troca de ligantes no caso de metais.

Modificando folhas de chá já utilizadas, Qiao e colaboradores obtiveram um material com capacidade de adsorção de 98,72 mg de fosfato por grama de material.<sup>49</sup> A funcionalização do material ocorre através de reações nas hidroxilas presentes na celulose e hemicelulose, majoritárias na composição das folhas. A primeira etapa de modificação é a eterificação das hidroxilas a partir da adição de epichloridrina em DMF, seguido pelo *crosslinking* das cadeias poliméricas pela adição de etilenodiamina e finalmente pela funcionalização com trietilenodiamina.<sup>49</sup> O material resultante apresenta grupos aminos quaternários, responsáveis pela interação e adsorção com íons fosfato em solução.<sup>49</sup>

Figura 11. Etapas de modificação do material reportado por Qiao e colaboradores. Imagem adaptada da referência <sup>49</sup>.



Uma estratégia semelhante foi realizada por Pan e colaboradores, onde foi avaliado a eficiência do uso de resíduo de biogás modificado como adsorvente de fosfato.<sup>50</sup> A maior parte destes resíduos são compostos por celulose, hemicelulose e ligninas, onde a modificação das hidroxilas segue a mesma sequência de etapas adotada por Qiao e colaboradores, resultando assim em um material funcionalizado com grupos amino quaternários.<sup>49,50</sup> O material apresentou eficiência de adsorção de fosfato em cerca de 35 mg por grama e ótima reciclabilidade, tendo em vista a baixa perda de eficiência após 8 usos.<sup>50</sup>

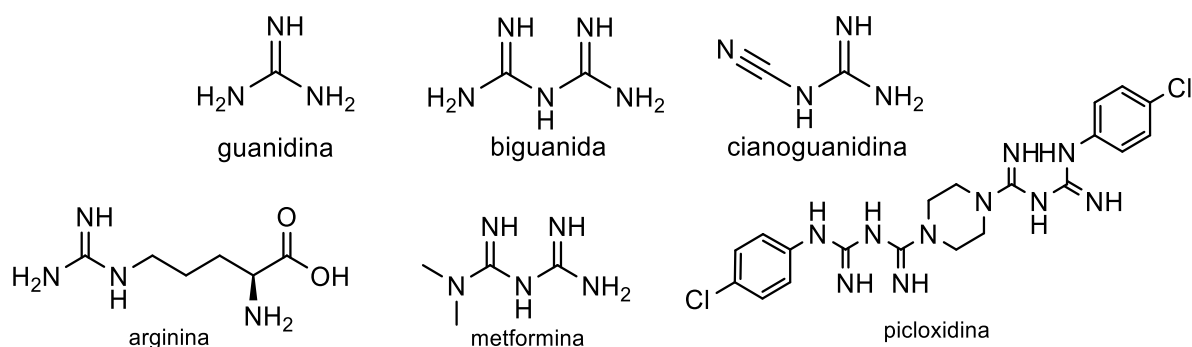
Outros materiais como fibras, sílicas mesoporosa, polímeros e materiais híbridos são frequentemente modificados com grupos amino para maior eficiência de adsorção.<sup>39</sup> Wu e colaboradores reportaram o uso como adsorvente de fosfato um polímero sintetizado utilizando divinilbenzeno e vinilimidazol como monômeros, seguida pela alquilação dos grupos imidazóis a partir de iodometano.<sup>51</sup> Dragon e colaboradores desenvolveram criogéis de rede dupla baseado em quitosana e polietilenoimina e observaram uma eficácia de adsorção de cerca de

340 mg de fosfato por grama de material, efeito decorrente dos grupos amino de ambos os polímeros.<sup>52</sup>

### 1.5. GUANIDINAS

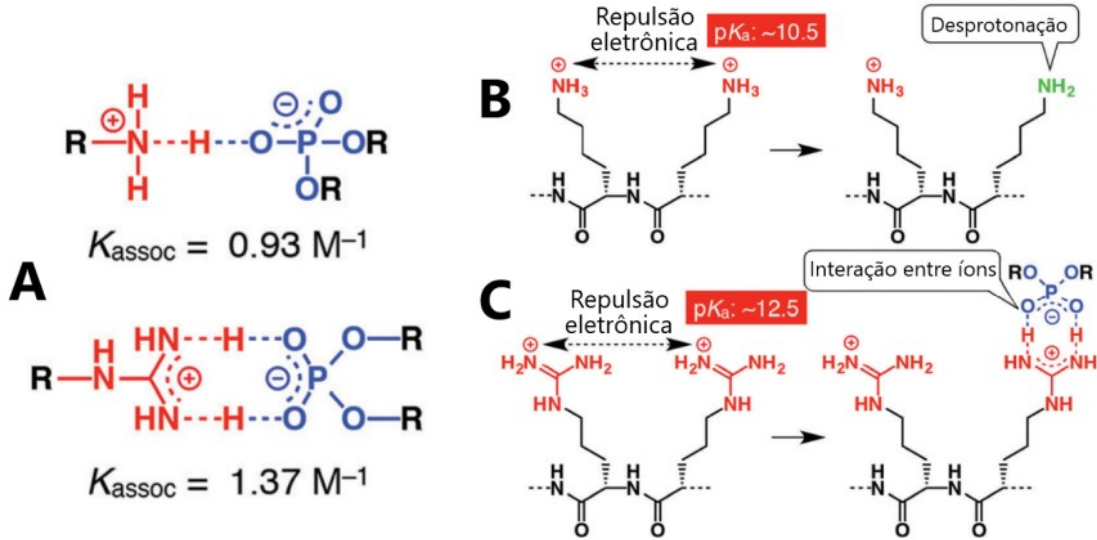
A capacidade de interação entre grupos fosfato de ácidos nucleicos e grupos guanidínio, naturalmente presentes nas cadeias laterais de resíduos de arginina em proteínas (Esquema 2), são essenciais para a interação entre proteínas e DNA.<sup>53</sup> Esta interação, regida por atrações eletrostáticas e pela formação de duplas ligações de hidrogênio, confere ao complexo guanidínio-fosfato uma estrutura planar e rígida.<sup>54</sup> A combinação dessas interações intermoleculares leva o nome de ponte salina, onde tanto grupos guanidínio quanto amônio tem capacidade de formar ponte salinas com oxianions, como fosfato e carboxilato.<sup>55</sup>

Esquema 2. Estruturas moleculares da guanidina, biguanida, cianoguanidina (DCD), arginina, metformina e picloxicina.



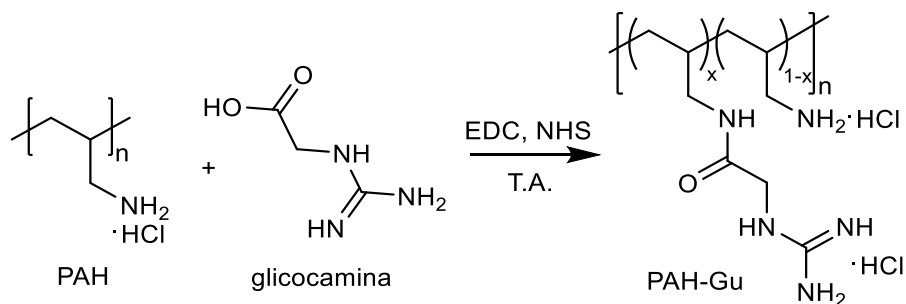
Springs e Haake determinaram as constantes de associação dos grupos guanidina e amina com fosfato por titulação potenciométrica utilizando cloreto de butilamônio e cloreto de guanidínio. A interação amônio-fosfato é mais estável entropicamente devido a capacidade de rotação livre das ligações C-N e O-P.<sup>56</sup> Em contrapartida, grupos guanidínio e fosfato formam complexos de estrutura planar e rígida devido à dupla ligação de hidrogênio formada, aumentando a força de interação entre as moléculas e diminuindo a entropia do sistema se comparado a interação amônio-fosfato.<sup>54,56</sup> O fator entrópico é superado pelo efeito entálpico, levando à estrutura guanidínio-fosfato como a mais estável (Figura 12).<sup>56</sup> Além disso, grupos guanidínio são mais propensos a formação de pontes salinas com fosfato em sistemas multivalentes.<sup>55,57</sup> A repulsão intramolecular entre grupos amônio próximos é minimizada pela desprotonação de um dos grupos, entretanto, devido à baixa acidez dos grupos guanidínio, a minimização da repulsão entre esses grupos em meio neutro ocorre principalmente pela formação de ponte salina com fosfato (Figura 12).<sup>55,57</sup>

Figura 12. Constantes de associação de amônio e guanidínio com fosfato (A) e representação de sistema multivalente de amônio (B) e guanidínio (C). Imagens adaptadas da referência <sup>55</sup>.



Apesar da maior afinidade do grupo guanidínio em relação ao amônio com fosfato, muito pouco foi explorado quanto à capacidade desse grupo para adsorção do nutriente.<sup>39</sup> Cao e colaboradores prepararam polieletrólitos em multicamadas de polialilamina (PAH) e de PAH funcionalizada com grupos guanidina (PAH-Gu).<sup>58</sup> A síntese de PAH-Gu foi realizada a partir da reação do polímero precursor com glicocamina, conforme mostrado no Esquema 3. O resultado da modificação fez com que o polieletrólito com grupos guanidina adsorvesse 5 vezes mais fosfato em relação ao polieletrólito de polialilamina.<sup>58</sup>

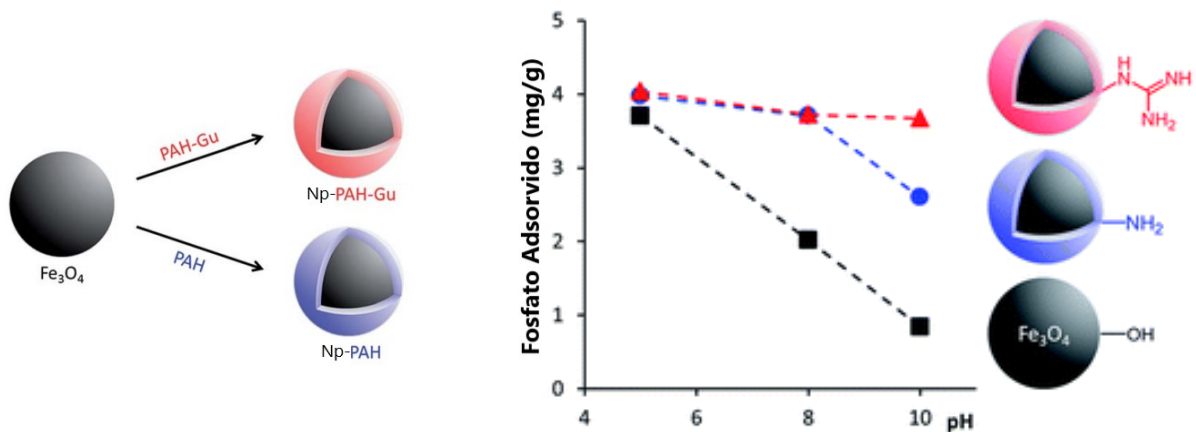
Esquema 3. Etapa sintética de funcionalização do PAH com grupos guanidina proposta por Cao e colaboradores.<sup>58</sup>



O mesmo grupo de pesquisa recobriu nanopartículas de óxido de ferro comerciais com PAH e PAH-Gu para utilização como adsorventes de fosfato (Figura 13).<sup>59</sup> Em pH levemente ácido (pH = 5), as nanopartículas não-modificadas têm praticamente o mesmo desempenho dos materiais recobertos. Entretanto, com aumento do pH, a eficiência de adsorção das nanopartículas não-modificadas cai drasticamente.<sup>59</sup> Com o aumento do pH a carga superficial das nanopartículas torna-se negativa, repelindo eletrostaticamente ânions fosfato.<sup>59</sup> A

comparação de eficácia se mostra mais interessante justamente com os materiais recobertos. A nanopartícula PAH-Gu (Np-PAH-Gu) mostra mesma eficiência em relação à nanopartícula recoberta com PAH (Np-PAH) nos pHs 6 e 8. Entretanto, Np-PAH-Gu mantém a capacidade de adsorção em pH 10, enquanto existe queda de eficácia utilizando Np-PAH (Figura 13).<sup>59</sup> A diferença de capacidade de adsorção é explicada justamente pelo maior  $pK_a$  do grupo guanidínio, de modo que o primeiro material tenha os grupos guanidina predominantemente protonados em pH 10, em contraste ao material sem grupos guanidina, onde nesta condição os grupos amônio já são parcialmente desprotonados.<sup>59</sup>

Figura 13. Representação dos materiais Np-PAH e Np-PAH-Gu (esquerda) e comparação de adsorvidade em diferentes pHs para os materiais estudados (direita). Imagem adaptada da referência <sup>59</sup>.

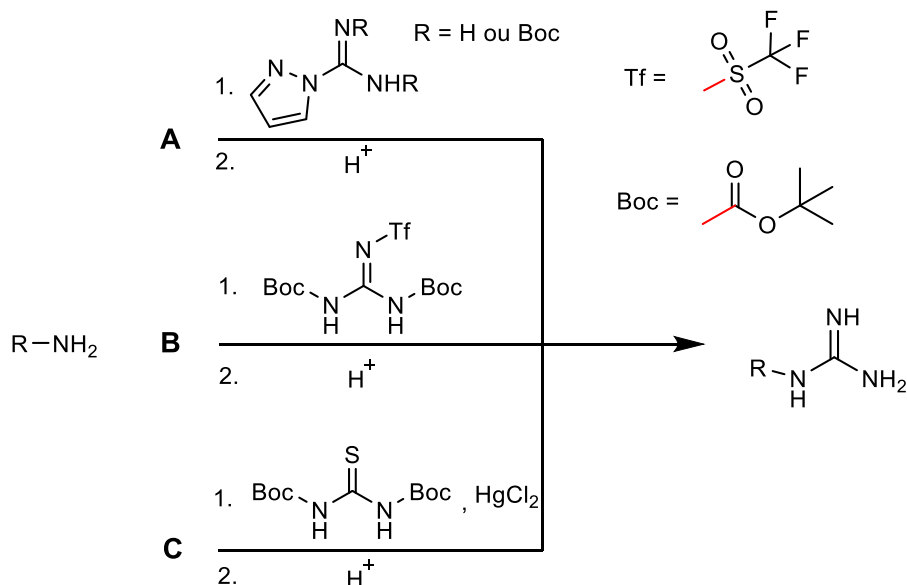


Apesar da funcionalização de materiais com grupos guanidina ter vantagens associadas já comprovadas, os métodos de guanidinilação comumente utilizados podem ser um obstáculo para o desenvolvimento de um material de adsorção. Nos trabalhos já citados anteriormente a funcionalização com guanidina foi realizada segundo o Esquema 3, sendo necessário o uso de quantidades equivalentes dos reagentes 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida (EDC) e *N*-hidroxisuccinimida (NHS) para realizar a ligação entre o ácido carboxílico da glicoamina e o grupo amino do PAH. Fundamental para a ativação do ácido carboxílico para a formação da amida, o EDC é um composto relativamente caro, de modo que a metodologia pode inviabilizar comercialmente o adsorvente proposto. Além disso, a reação exibe baixa economia atômica, sendo gerados subprodutos de baixo valor agregado.

Outras estratégias comuns de guanidinilação que podem ser inviabilizadas pelo preço dos reagentes são o uso da praxadina ou do reagente de Goodman, já utilizadas para funcionalizações de polietilenoimina, polietilenoglicol modificado e do macrociclo calixareno

(Esquema 4).<sup>60-63</sup> Metodologias mais baratas envolvem o uso de tioureia, porém comumente fazem uso de cloreto de mercúrio, reagente muito tóxico e nocivo ao ambiente.<sup>64-66</sup>

Esquema 4. Métodos de guanidilação de aminas com praxadina (A), reagente de Goodman (B) e tioureia com cloreto de mercúrio (C).



## 1.6. FUNCIONALIZAÇÃO DE AMINAS COM BIGUANIDAS

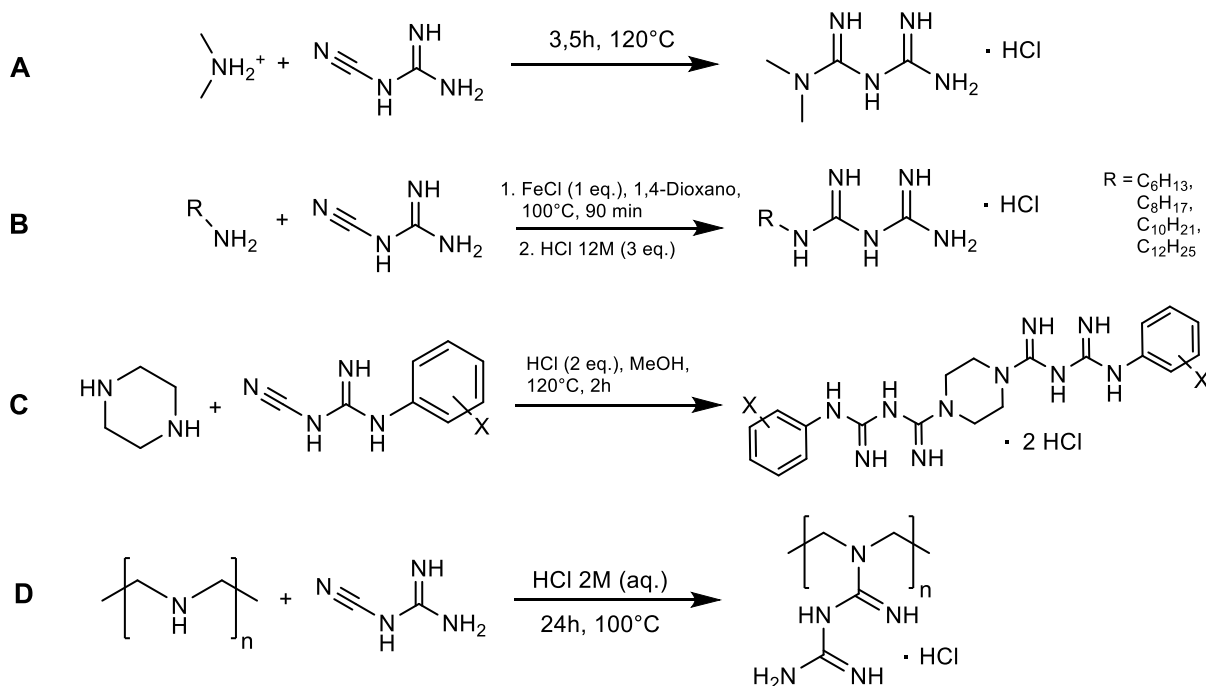
Diferentemente das situações descritas, a funcionalização de aminas com dicianodiamida (DCD) para gerar biguanidas não envolve necessariamente o uso de reagentes caros, tóxicos e pode ser realizada em meio aquoso ou até mesmo na ausência de solvente. Semelhantemente às guanidinas, a interação de grupos biguanídeo com grupos fosfato também já foi observada. Polímeros de biguanida se provaram ser ótimos complexantes com ácidos nucleicos, onde a associação ocorre pela interação entre os grupos biguanida e os resíduos de fosfato.<sup>67</sup> Essa mesma classe de polímero está comumente associada à sua atividade antimicrobiana por sua característica de se fixar à camada fosfolipídica das células. O estudo de dinâmica molecular de Sowlati-Hashjin e colaboradores demonstrou que esta interação ocorre principalmente pela formação de ponte salina entre os grupos biguanídeo e grupos fosfato da estrutura lipídica.<sup>68</sup>

A DCD, também conhecida por cianoguanidina (Esquema 2), foi descoberta em meados do século XIX, sendo um pó branco termicamente estável até  $170^{\circ}C$ , inodoro, atóxico e excepcionalmente barato.<sup>69</sup> Na presença de amina em meio ácido, um sal de biguanídeo é formado.<sup>69</sup> A metformina (Esquema 2), fármaco utilizado no tratamento de diabetes e com



potencial eficácia anticâncer, pode ser facilmente sintetizada a partir da fusão de uma mistura de dimetilamônio e DCD (Esquema 5.A).<sup>69,70</sup> Fortun e Schmitzer sintetizaram surfactantes para uso em reações de acoplamento Suzuki-Miyaura, onde a cabeça hidrofílica dessas moléculas são grupos biguanida.<sup>71</sup> A síntese foi realizada com DCD e alquilaminas de diferentes comprimentos de cadeia carbônica na presença de cloreto férrico em 1,4-dioxano, à 100°C por 90 min, obtendo conversão de 100% para uma das alquilaminas (Esquema 5.B).<sup>71</sup> Loesche e colaboradores sintetizaram uma série de bisbiguanidas com diferentes substituintes aromáticos e avaliaram suas propriedades inibidoras de enzimas em comparação à picloxidina, bisbiguanida utilizada como antiséptico (Esquema 2).<sup>72</sup> As bisbiguanidas são sintetizadas a partir da reação entre piperazina e diferentes aril-cianoguanidinas em meio ácido, metanólico, à 100°C por 90 min, onde os grupos amina da piperazina reagem com dois grupos ciano, formando uma molécula com dois grupos biguanida (Esquema 5.C).<sup>72</sup> Zhao e colaboradores funcionalizaram polietilenoimina com grupos biguanidina, polímero este que foi intitulado como PolyMetformin, tendo as propriedades anticâncer da metformina e adicionalmente a capacidade de capturar siRNA para entrega de genes.<sup>73</sup> A síntese foi realizada utilizando polietilenoimina e DCD em meio aquoso na presença de HCl 2 M, à 100°C por 24h (Esquema 5.D).<sup>73</sup>

Esquema 5. Várias abordagens sintéticas da formação de biguanidas a partir da reação de aminas com DCD.



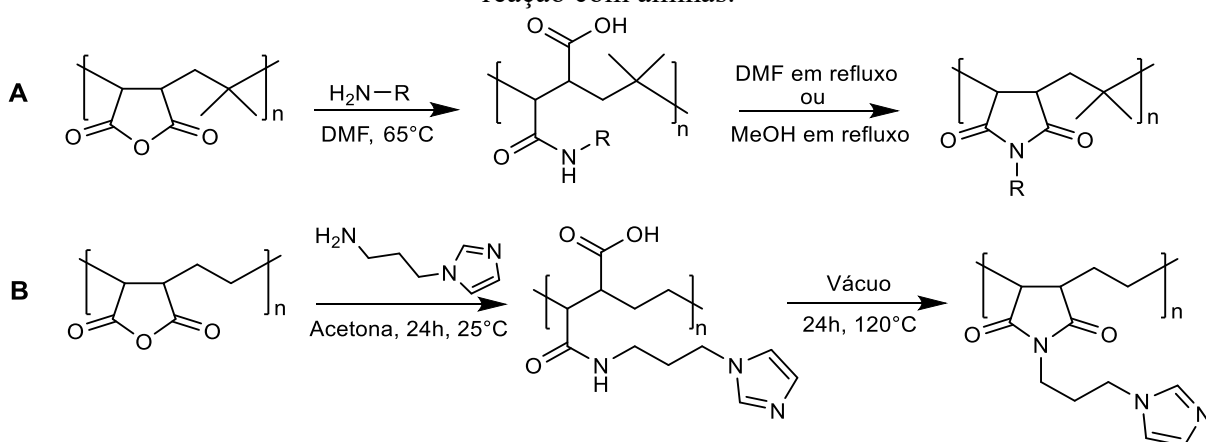
Diferentemente do observado com guanidinas, a possibilidade e o uso de materiais funcionalizados com biguanida como adsorventes de fosfato ainda não foi explorada e, tendo em vista a facilidade de funcionalizar polímeros com grupos biguanida a partir da reação com DCD, conforme indicado por Zhao, a modificação de um material com este reagente e o subsequente emprego como adsorvente de fosfato é um estudo promissor.

### 1.7. PÓS-FUNCIONALIZAÇÃO DE POLÍMEROS

A pós-funcionalização de polímeros com grupos biguanida é uma metodologia oportuna para a obtenção do material adsorvente, usufruindo assim das vantagens associadas da pós-funcionalização de polímeros, como a reprodutibilidade da síntese do material, onde algumas das propriedades físico-químicas do polímero são mantidas após modificação, tendo como exemplo o grau de polimerização.<sup>74,75</sup>

Polímeros cuja unidade monomérica são compostos por anidridos maleicos podem facilmente ser funcionalizados a partir da reação com nucleófilos, como aminas, de modo que o polímero resultante é funcionalizado com o grupo funcional proveniente de uma amina substituída.<sup>76</sup> Jin e colaboradores mostraram que a funcionalização do poli(isobutileno-*alt*-anidrido maleico) com diversas aminas ocorre em condições brandas (em DMF à 65°C), onde o ciclo é aberto para formar um grupo amida e um ácido carboxílico.<sup>76</sup> Foi indicado também que a ciclização a partir da formação de imida pode ocorrer em DMF ou metanol em refluxo, podendo o a síntese ser acelerada pela presença de cloreto de tionila (Esquema 6.A).<sup>76</sup>

Esquema 6. Abordagens de funcionalização do anidrido maleico de polímeros a partir da reação com aminas.



Leopoldino e colaboradores apresentaram metodologia ainda mais atrativa para a funcionalização do poli(etileno-*alt*-anidrido maleico) (PEMA).<sup>75</sup> O polímero foi funcionalizado

com grupos imidazol a partir da reação com 1-(3-aminopropil) imidazol em acetona por 24 horas à temperatura ambiente, condições ainda mais brandas do que apresentado por Jin.<sup>75</sup> A metodologia de ciclização em imida também é mais vantajosa, onde o material é submetido à aumento de temperatura em 120°C sob pressão reduzida, dispensando completamente o uso de solvente (Esquema 6.B).<sup>75</sup>

A polietilenoimina, tanto linear quanto ramificada também é largamente funcionalizada para diversas aplicabilidades devido à facilidade da reação com os grupos amino. Além da já descrita funcionalização da polietilenoimina linear com biguanida por Zhao, Avenier e colaboradores modificaram polietilenoimina ramificada a partir da reação com praxadina e iodoalcanos para utilizar o polímero resultante como catalizador na transesterificação intramolecular de um éster de fosfato.<sup>60,73</sup>

Devido a facilidade de funcionalização e alta disponibilidade de aquisição, tem-se como intuito a funcionalização dos polímeros PEMA e polietilenoimina ramificada (PEI) com grupos biguanida a partir da reação com DCD. Tem-se como meta realizar o estudo de adsorção de fosfato para os polímeros e fazer comparação quando possível com o polímero precursor. Experimentos fundamentais no estudo adsorptivo de materiais, como isotermas de adsorção, verificação de seletividade e estudos de reutilização serão conduzidos, possibilitando junto às demais técnicas de caracterização, a identificação e designação de potenciais aplicações. Tal trabalho é de interesse devido a inexistência, até o momento em que este projeto foi desenvolvido, de estudos referentes à adsorção de fosfato com um material funcionalizado com grupos biguanida e devido ao contínuo desenvolvimento de adsorventes alternativos. Além disso, as metodologias sintéticas e os polímeros desenvolvidos neste trabalho podem ser ampliados a outras finalidades para além da adsorção de fosfato, como em catálise, por exemplo.

## 2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como finalidade o desenvolvimento de uma metodologia de funcionalização dos polímeros poli(etileno-*alt*-anidrido maleico) (PEMA) e polietilenoimina ramificada (PEI) com grupos biguanida visando o estudo da adsorção de fosfato com estes materiais.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Realizar a funcionalização do PEMA e PEI com grupos biguanida;
- Caracterizar os polímeros por análises IR e TGA;
- Realizar cinéticas de adsorção de fosfato utilizando os polímeros;
- Examinar a eficiência e identificar o modelo adsortivo através de isotermas de adsorção;
- Investigar a competição de fosfato com outros ânions;
- Avaliar a reciclabilidade dos materiais quanto a adsorção;
- Verificar a reprodutibilidade da síntese do PEI-MET, polímero derivado do PEI.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. REAGENTES

Os polímeros utilizados para modificação, poli(etileno-*alt*-anidrido maleico) (PEMA)  $M_w$  médio 100.000-500.000 (Lote #MKCC4605) e polietilenoimina ramificada (PEI)  $M_w$  médio ~800 e  $M_n$  médio ~600 (Lote # MKCC4919) foram comprados da Sigma-Aldrich. A etilenodiamina foi comprada da Sigma-Aldrich e foi destilada previamente ao uso. A cianoguanidina foi comprada da Sigma-Aldrich em alto grau de pureza e foi usada como foi recebida.

Para a síntese dos materiais foram utilizados acetona com grau P.A. e ácido clorídrico fumegante 37%, ambos da marca Vetec. No preparo de soluções aquosas foi utilizada água deionizada com resistividade igual a 18,2 M $\Omega$ cm, obtida a partir do sistema de água ultrapura PURELAB Option-Q, da marca Elga.

Para o preparo de soluções empregadas em experimentos de adsorção foi utilizado fosfato de potássio monobásico (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>), NaCl, NaNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e KOH, todos obtidos com alto grau de pureza da marca Vetec. Para o preparo de reagente para quantificar fosfato, foi utilizado molibdato de amônio tetrahidratado obtido com alto grau de pureza da marca Sigma-Aldrich e metavanadato de amônio da marca Merck, cedido pelo LABINC, da UFSC.

#### 3.2. EQUIPAMENTOS

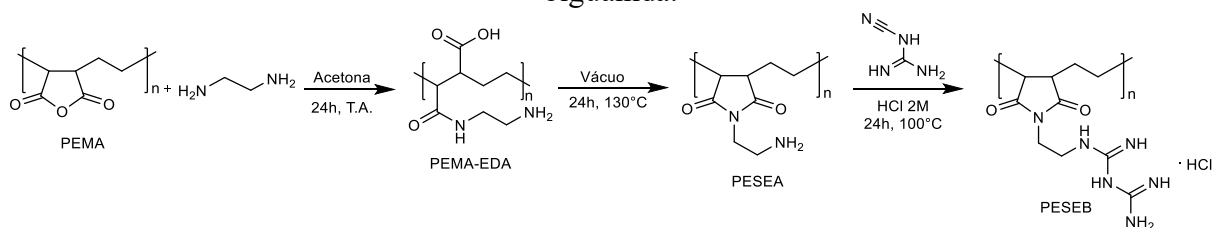
As quantificações de fosfato foram realizadas utilizando os espectrofotômetros UV-Vis Varian Cary-50 e HP5483, onde as medidas foram analisadas utilizando cubetas de quartzo. Os experimentos de adsorção em sistemas de fluxo foram realizados com a bomba peristáltica Masterflex L/S Digital Drive com extensão Easy-Load II da marca Masterflex.

#### 3.3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

##### 3.3.1. Modificação do PEMA com grupos biguanida

Os procedimentos de modificação do poli(etileno-*alt*-anidrido maleico) (PEMA) com amina e a subsequente formação de imida foram realizados de acordo com a metodologia descrita por Leopoldino e colaboradores.<sup>75</sup> A funcionalização do polímero resultante com grupos biguanida foi realizada similarmente à metodologia proposta por Zhao.<sup>73</sup> As etapas de síntese posteriormente descritas são simplificadas no Esquema 7.

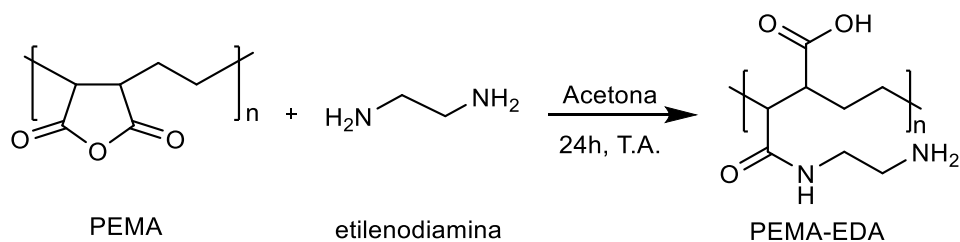
Esquema 7. Representação das etapas de síntese do PEMA funcionalizado com grupos biguanida.



### 3.3.1.1. Síntese do PEMA-EDA

O procedimento da síntese do poli[etileno-*alt*-(ácido 4-((2-aminoetil)amino)-4-oxobut-2-enóico)] (PEMA-EDA) foi realizado através da mistura em reação entre PEMA e excesso de etilenodiamina (EDA), conforme indicado no Esquema 8. Previamente à reação, o PEMA foi aquecido à 120°C por 24 h sob vácuo. Tal etapa tem por finalidade a conversão de grupos carboxi vicinais, oriundo da hidrólise parcial do polímero, em grupo anidrido. A reação foi conduzida em um balão de 250 mL dissolvendo-se 3,15 g de PEMA em 75 mL de acetona sob agitação magnética e à temperatura ambiente. Após 30 min, uma solução de 4 mL de etilenodiamina em 25 mL de acetona foi gotejada com o uso de um funil de adição. Logo após as primeiras gotas, um sólido branco, semelhante a algodão, foi formado, enquanto que ao final da reação a solução ficou levemente marrom. Após 24 horas, o material foi separado através de centrifugação a 2500 rpm por 5 minutos. O material foi lavado com água por 5 vezes e uma em acetona, sendo finalmente seco à vácuo à 60 °C por 15 horas e mantido em dessecador previamente às análises e usos. Ao fim do procedimento experimental, obteve-se 3,42 g do produto.

Esquema 8. Representação da conversão do PEMA em PEMA-EDA.

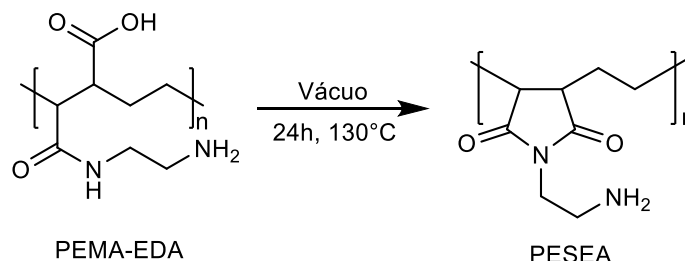


### 3.3.1.2. Síntese do PESEA

A partir do PEMA-EDA sintetizado conforme descrito anteriormente, utiliza-se este material como reagente para a conversão em poli[etileno-*alt*-(1-(2-aminoetil)-1H-pirrol-2,5-dione)] (PESEA), conforme indicado em Esquema 9. Para isso, cerca de 2 gramas de PEMA-

EDA foram aquecidos à 130°C por 24h, sob vácuo. O material resultante foi mantido em dessecador.

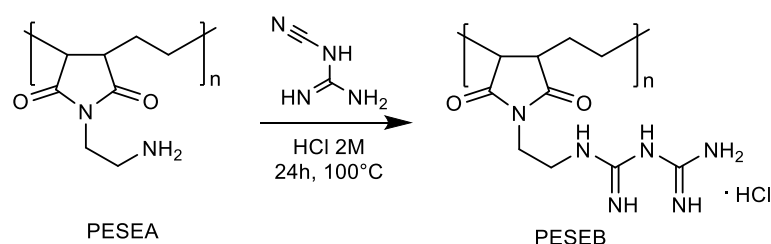
Esquema 9. Representação da conversão do PEMA-EDA em PESEA.



### 3.3.1.3. Síntese do PESEB

Partindo do PESEA sintetizado conforme item anterior, o material foi funcionalizado com grupos biguanida para a formação do poli[etileno-*alt*-(1-(2-biguanidoetil)-1*H*-pirrol-2,5-diona)] (PESEB), como indicado no Esquema 10. Em um balão de 100 mL, cerca de 1 g de PESEA e 10 g de DCD são adicionados à 50 mL de solução aquosa de HCl 2 M, onde esta solução foi agitada por 24h à 100°C. Ao final da reação, um sólido foi obtido, o qual foi separado por centrifugação à 2500 rpm por 5 minutos para então ser lavado por 5 vezes com água e uma vez com acetona. O material foi seco à vácuo à 60°C por 15h e armazenado em dessecador previamente à análise e uso. Ao final do procedimento, obteve-se 1,4 g de produto.

Esquema 10. Representação da conversão do PESEA em PESEB.

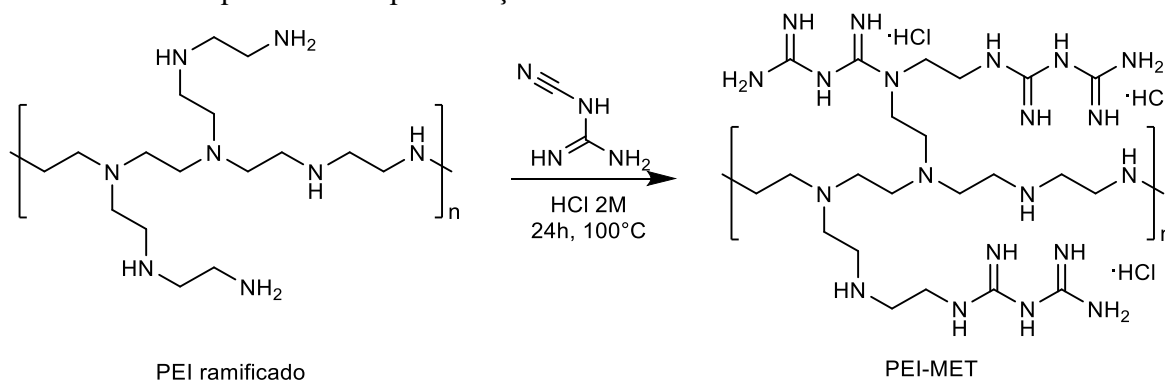


### 3.3.2. Modificação do PEI com grupos biguanida

A modificação da polietilenoimina ramificada (PEI) com grupos biguanida foi realizada de maneira similar à síntese proposta por Zhao e colaboradores (Esquema 11).<sup>73</sup> Em um balão de 250 mL, 2 g de PEI foi solubilizado junto com 20 g de DCD em 100 mL de uma solução aquosa de HCl 2M. A solução foi agitada por 24 horas à 100 °C. Ao final da reação, a polimetformina ramificada (PEI-MET) foi precipitada na forma de um sólido branco. O sólido foi separado através de centrifugação à 2500 rpm por 10 minutos, lavado por 5 vezes com água

e uma vez com acetona. O material foi seco à vácuo à 60°C por 15h e armazenado em dessecador previamente à análise e uso. Obteve-se 1,6 g de produto ao fim do procedimento.

Esquema 11. Representação da conversão do PEI em PEI-MET.



### 3.3.3. Metodologia de quantificação de fosfato

Devido a praticidade e disponibilidade em laboratório, a quantificação de fosfato em solução foi realizada através de metodologia proposta por espectrofotometria UV-Vis.<sup>77</sup> O método otimizado neste trabalho consistiu na adição de 600  $\mu\text{L}$  de amostra em 300  $\mu\text{L}$  de reagente vanadato-molibdato, diluídos com água até o volume total de 1,5 mL.

O reagente vanadato-molibdato foi preparado primeiramente através da dissolução de 2,5 g de molibdato de amônio tetrahidratado em 30 mL de água destilada. Em um segundo frasco, foram dissolvidos 125 mg de metavanadato de amônio em 30 mL de água fervente. Após a solução esfriar, foram adicionados 33 mL de ácido clorídrico concentrado. À temperatura ambiente, ambas as soluções foram misturadas e diluídas a 100 mL.

A adição do reagente vanadato-molibdato em solução de fosfato, resulta na formação de uma solução de cor amarelada, que assim permanece estável por dias, não sofrendo variações sob mudança de temperatura.<sup>77</sup> Após 10 minutos da adição de amostra na solução do reagente, a concentração de fosfato é determinada a partir da absorção em 400 nm. Previamente à análise de amostras, curvas de calibração foram confeccionadas a partir de padrões, onde a concentração de fosfato de amostras é calculada a partir da equação da reta (Anexo A1).

### 3.3.4. Preparação de solução padrão de fosfato

Todas as soluções padrões de fosfato utilizadas nesse trabalho foram preparadas a partir da dissolução de fosfato de potássio monobásico ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) em água deionizada. Soluções de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  em concentrações próximas à 4 g/L são preparadas, onde o pH das soluções é ajustado para 7 a partir da adição de solução diluída de KOH. As soluções de fosfato utilizadas



nos experimentos de adsorção foram preparadas a partir da diluição desta solução mais concentrada.

### 3.3.5. Cinética de adsorção de fosfato

Os experimentos de cinética de adsorção, assim como os experimentos de isotermas de adsorção e investigação de competição entre íons, foram realizados em bateladas, em pH neutro e sob agitação com barras magnéticas em frascos fechados de 5 mL.

Nas cinéticas de adsorção, 10 mg dos polímeros investigados (PESEB ou PEI-MET) foram adicionados aos frascos juntamente com 5 mL de solução padrão de fosfato de diferentes concentrações, onde alíquotas foram retiradas em tempos pré-estabelecidos e as concentrações de íons fosfato em solução foram calculadas pelo método supracitado. Os experimentos foram conduzidos a temperatura ambiente.

### 3.3.6. Isotermas de adsorção de fosfato

Nos experimentos de isotermas de adsorção, 10 mg dos polímeros investigados (PESEB ou PEI-MET) foram adicionados em 5 mL de solução padrão de fosfato de diferentes concentrações e iniciou-se a agitação. Após 30 minutos, alíquotas foram retiradas e a concentração de fosfato foi quantificada. Para ambos os polímeros, os experimentos foram conduzidos em triplicata. O estudo de isoterma de adsorção do polímero precursor do PESEB, o PESEA, também foi conduzido nas mesmas condições. Todos os experimentos foram conduzidos em temperatura controlada a 24 °C.

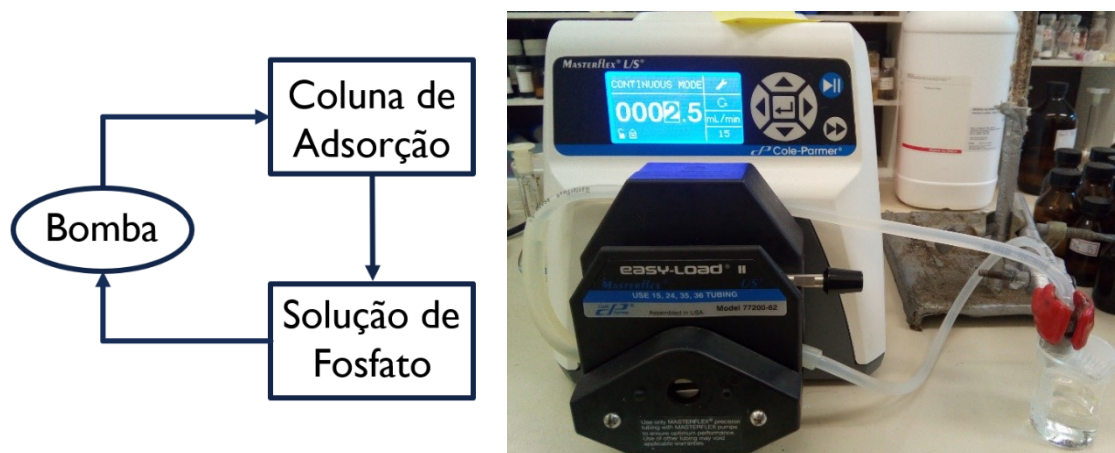
### 3.3.7. Competição entre íons

Previamente à investigação de competição entre íons, soluções padrões aquosas de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  foram preparadas a partir dos sais  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . O estudo de competição foi realizado individualmente para cada um dos ânions investigados em relação a uma solução de concentração inicial fixa de  $\text{PO}_4^{3-}$ . O estudo foi conduzido para cerca de 10 mg do polímero investigado (PESEB ou PEI-MET) em 5 mL de solução de concentração fixa de fosfato e concentração variável de um dos íons. Para cada polímero foi investigada a competição de fosfato em relação a um dos referidos íons presentes em seis diferentes concentrações. Todos os experimentos foram conduzidos à temperatura ambiente.

### 3.3.8. Estudo de reuso dos polímeros

Os experimentos de reuso dos materiais em adsorção foram realizados em sistemas de fluxo, onde uma bomba peristáltica bombeia continuamente a solução de fosfato em uma coluna de polímero, conforme indicado na Figura 14. Em um filtro de seringa de aço com papel filtro, foi adicionado cerca de 50 mg do polímero investigado (PESEB ou PEI-MET). Uma solução de 25 mL de fosfato foi continuamente eluída pela coluna de adsorvente em um fluxo de aproximadamente 2,5 mL/min. Após 24h, uma alíquota da solução foi coletada e a concentração de fosfato foi quantificada. Posteriormente, uma solução de NaCl 1,4 M foi continuamente eluída pela coluna, com objetivo de dessorver o fosfato ligado. Novamente, após 6 h de operação, a concentração de fosfato foi quantificada. Após cerca de 50 mL de água deionizada ter sido eluído através da coluna, realizou-se novamente o procedimento de adsorção. Para cada material, 5 ciclos de adsorção e dessorção foram realizados. A concentração inicial de fosfato da solução foi cerca de 50 mg/L e 200 mg/L para os sistemas utilizando PESEB e PEI-MET, respectivamente. Todos os experimentos foram realizados em temperatura ambiente e em pH neutro.

Figura 14. Exemplificação dos sistemas de fluxo realizados (esquerda) e foto do esquema em andamento (direita).



### 3.4. CARACTERIZAÇÃO

A caracterização dos polímeros sintetizados foi realizada por análise de infravermelho (IR) e análise termogravimétrica (TGA). As análises de IR foram realizadas na central de análises em um espectrômetro da marca ABB, modelo FTLA 2000, sendo as amostras preparadas em pastilhas de KBr. Os TGAs foram realizados também na central de análises, em

analisador termogravimétrico modelo TGA-50 da marca Shimadzu, em célula de platina, com taxa de aquecimento de 10 °C/min até temperatura máxima de 800 °C e em atmosfera de nitrogênio a 50 mL/min.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

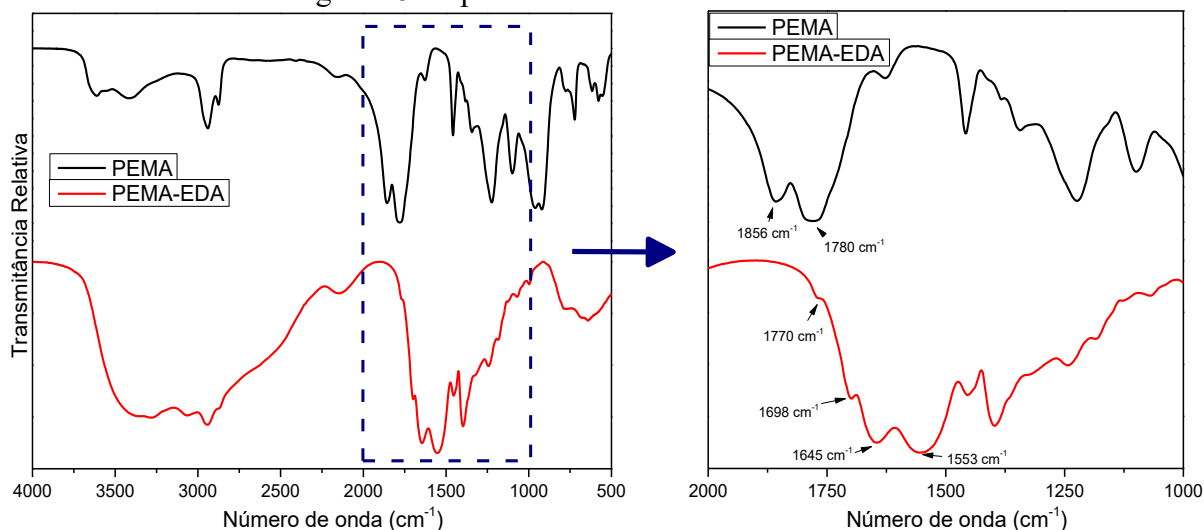
### 4.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS

#### 4.1.1. Caracterização IR do PEMA-EDA

A modificação do PEMA com etilenodiamina, conforme indicado no Esquema 8, ocorre pela adição de um grupo amina ao anidrido, levando à formação de ácido carboxílico, amida e um grupo amino livre. A adição de etilenodiamina em excesso tem como intuito promover a completa conversão dos grupos anidrido. Como etilenodiamina foi gotejada sobre a solução de PEMA, a formação de *crosslinking* em virtude da reação de ambos os grupos amino da etilenodiamina com grupos anidrido é possibilitada.<sup>78</sup> Apesar da formação de *crosslinking* resultar em menor funcionalização com grupos amino livre e posteriormente grupos biguanida, que são ativamente responsáveis pela interação com o íon fosfato, o *crosslinking* resulta em um material com menor solubilidade em meio aquoso, essencial para aplicações como adsorvente.

As alterações nos grupos funcionais no polímero levam a uma fácil caracterização através da análise de espectroscopia na região do infravermelho (IR).<sup>75</sup> O espectro IR do PEMA e do PEMA-EDA são apresentados na Figura 15. Dentre as bandas relativas ao PEMA destacam-se as bandas em 1856 e 1780  $\text{cm}^{-1}$ , relativas as deformações simétricas e assimétricas da carbonila do anidrido. Em comparação com o espectro do produto, apenas um pequeno ombro em 1770  $\text{cm}^{-1}$  é observado, indicando que possivelmente nem todo anidrido foi convertido em amida e ácido carboxílico. Além disso, as bandas em 1698  $\text{cm}^{-1}$ , associada à deformação axial da ligação C=O do ácido carboxílico, e em 1645  $\text{cm}^{-1}$  e 1553  $\text{cm}^{-1}$ , relativas respectivamente à deformação da ligação C=O do grupo amida e N-H do grupo amina, apoiam a evidência quanto ao êxito da adição da etilenodiamina ao PEMA.

Figura 15. Espectro IR do PEMA e PEMA-EDA.

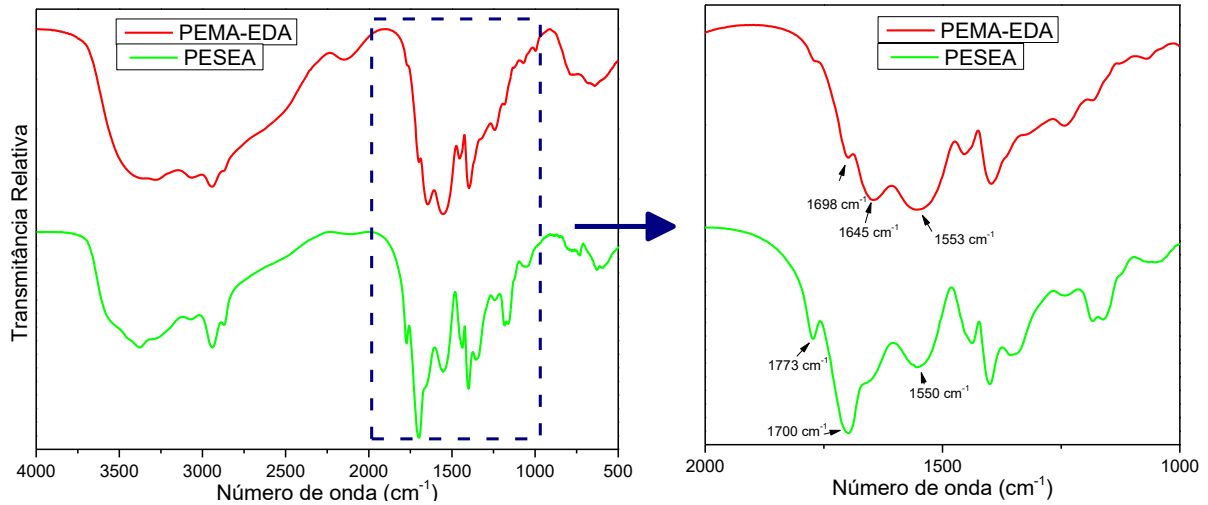


#### 4.1.2. Caracterização IR do PESEA

O resultado do aquecimento do PEMA-EDA leva a ciclização entre os grupos amida e ácido carboxílico da unidade monomérica, levando a uma imida cíclica, a succinimida (Esquema 9). Ao final do procedimento, tem-se uma redução de cerca de 15 % da massa do polímero, resultado decorrente da liberação de água para o ambiente em função da ciclização. Conforme descrito anteriormente, a síntese do PEMA-EDA consiste da adição de um grupo amina no anidrido, levando à formação de um ácido carboxílico, uma amida e uma amina pendente. Esta amina resultante no material tem a possibilidade de permanecer livre ou de se adicionar a outro grupo anidrido, comportando-se assim como um *cross-linker*.

Fazendo-se um comparativo entre os espectros IR do PEMA-EDA e PESEA, apresentados em Figura 16, a conversão do reagente é evidenciada.<sup>75</sup> Em contraste ao observado para o reagente, o PESEA apresenta bandas em  $1773\text{ cm}^{-1}$  e  $1700\text{ cm}^{-1}$ , relativa as deformações simétricas e assimétricas das ligações C=O da succinimida. Além disso, permaneceu aparente a banda larga em  $1550\text{ cm}^{-1}$ , relativa à deformação N-H, de modo que se pode afirmar a existência de aminas livres no material, fundamentais para a interação com fosfato e para a subsequente funcionalização com grupos biguanida.

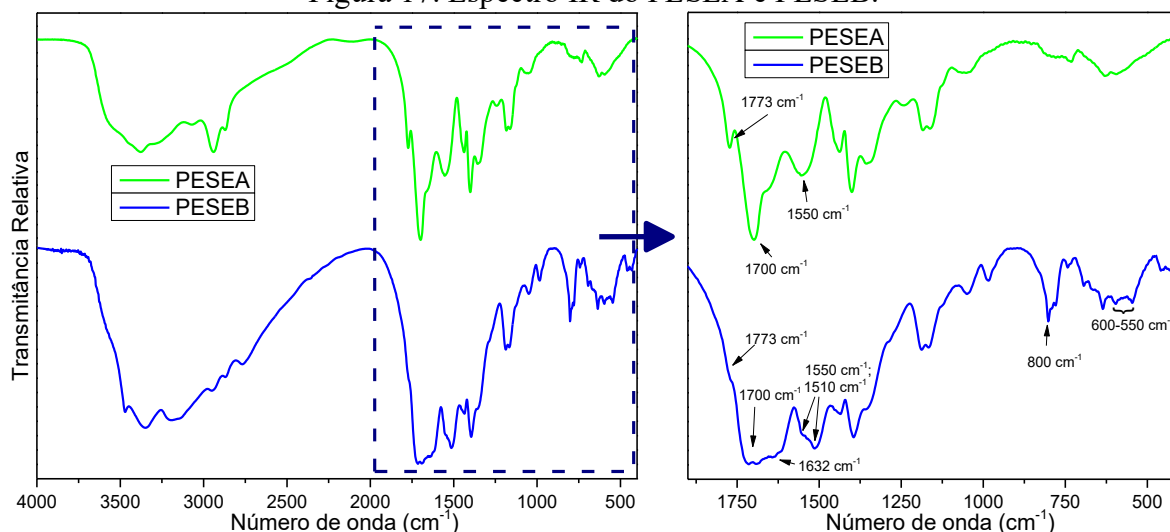
Figura 16. Espectro IR do PEMA-EDA e PESEA.



#### 4.1.3. Caracterização IR do PESEB

A funcionalização do PESEA com grupos biguanida ocorre pela adição de um grupo amino livre do material à nitrila do DCD, onde a reação é realizada em meio contendo excesso de DCD (Esquema 10). Essa modificação pode ser comprovada pela comparação dos espectros IR dos polímeros, sendo que grupos biguanida apresentam bandas características (Figura 17).<sup>79,80</sup> A banda em  $1632\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento das ligações C=N do grupo biguanida. Além disso, o espectro na região abaixo de  $800\text{ cm}^{-1}$  também foi alterado em função dos grupos inseridos, sendo a banda em  $800\text{ cm}^{-1}$  devido a vibração em balanço (*wagging*) das ligações N-H e a região de  $600\text{ a }550\text{ cm}^{-1}$  resultado da deformação das ligações C-N-C. A dupla banda em  $1550\text{ e }1510\text{ cm}^{-1}$  é devido às deformações planares da ligação N-H do grupo biguanida. Além das bandas relativas ao grupo biguanida, as bandas em  $1773\text{ e }1700\text{ cm}^{-1}$ , relativas à succinimida, continuam presentes.

Figura 17. Espectro IR do PESEA e PESEB.

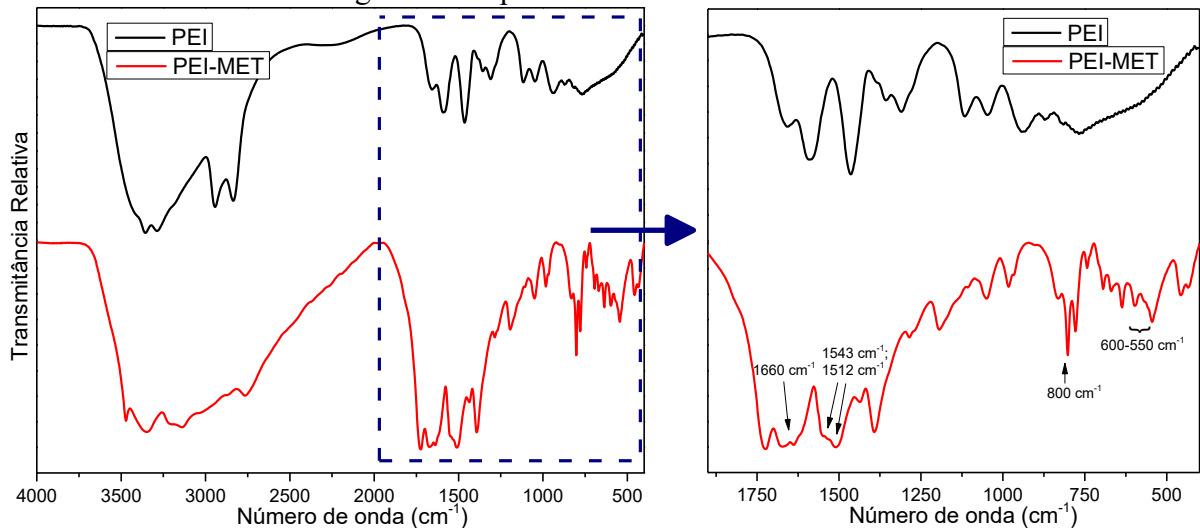


Na síntese de PESEB e PEI-MET, ambos foram lavados por 5 vezes com água deionizada após a reação com finalidade de remover DCD adsorvido no material. Em lavagem com menor quantidade de água (2 ou 3 vezes), bandas em 2200 e 2160  $\text{cm}^{-1}$ , relativas ao grupo ciano do DCD, são presentes no espectro dos polímeros (Anexo A2). Tal sinal indica que nem todo o reagente foi removido do polímero, necessitando no mínimo de 5 etapas de lavagem.

#### 4.1.4. Caracterização IR do PEI-MET

De maneira análoga à síntese do PESEB, a funcionalização com grupos biguanida ocorre pela reação do PEI em solução contendo excesso de DCD, onde as aminas primárias e secundárias do polímero são adicionadas à nitrila do reagente (Esquema 11). Consequentemente, o espectro IR do PEI-MET também é semelhante ao do PESEB (Figura 18). A banda referente a deformação da ligação C=N é observada em 1660  $\text{cm}^{-1}$ , assim como as bandas referentes a deformação das ligação N-H em 1543 e 1512  $\text{cm}^{-1}$ , a banda referente a vibração em balanço (*wagging*) da ligação N-H em 800  $\text{cm}^{-1}$  e a faixa de 600 a 550  $\text{cm}^{-1}$  correspondente a deformação da ligação N-C-N.

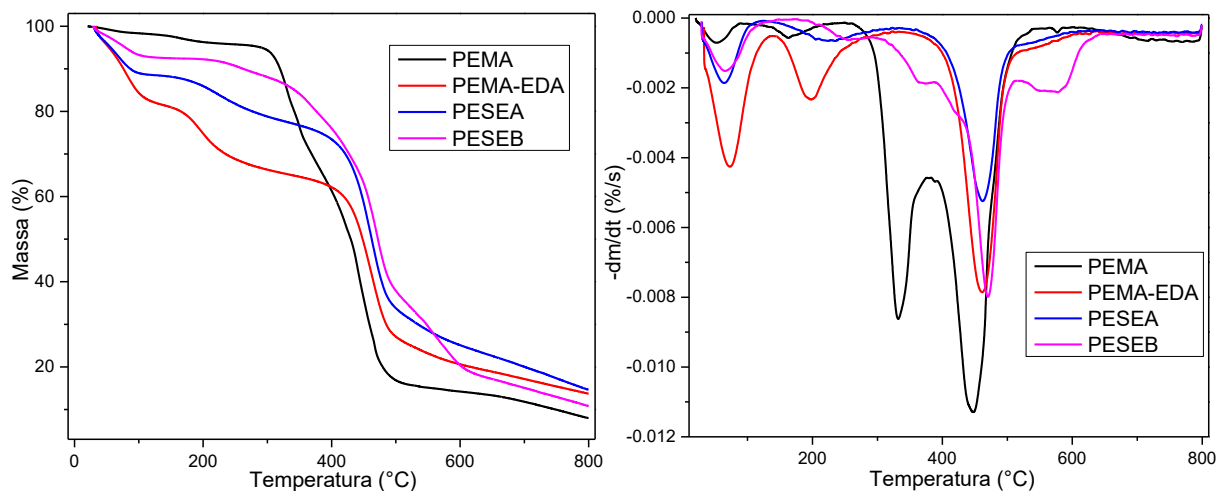
Figura 18. Espectro IR do PEI e PEI-MET.



#### 4.1.5. Caracterização dos polímeros por TGA

As análises termogravimétricas foram realizadas a fim de corroborar com as análises IR na caracterização, onde a perda mássica das amostras é avaliada com aumento de temperatura, assim como a análise térmica diferencial (DTA) da perda de massa pelo tempo em função da temperatura. Na análise do PEMA (Figura 19), a perda de massa até 125 °C pode ser associada a água adsorvida no polímero, enquanto a segunda faixa de maior perda mássica, entre 125 e 250°C, corresponde a ciclização de ácidos carboxílicos novamente em anidridos que tenham sido eventualmente hidrolisados em condições ambiente.<sup>75</sup> Entre 250 e 550°C, dois picos intensos atribuídos a degradação do polímero são evidentes.<sup>75,81</sup>

Figura 19. Gráfico do TGA (esquerda) e DTA (direita) para o PEMA e seus derivados.



Com a modificação do PEMA com a etilenodiamina, o polímero resultante já apresenta perfil diferenciado (Figura 19). Após liberação de água adsorvida, um intenso pico de perda

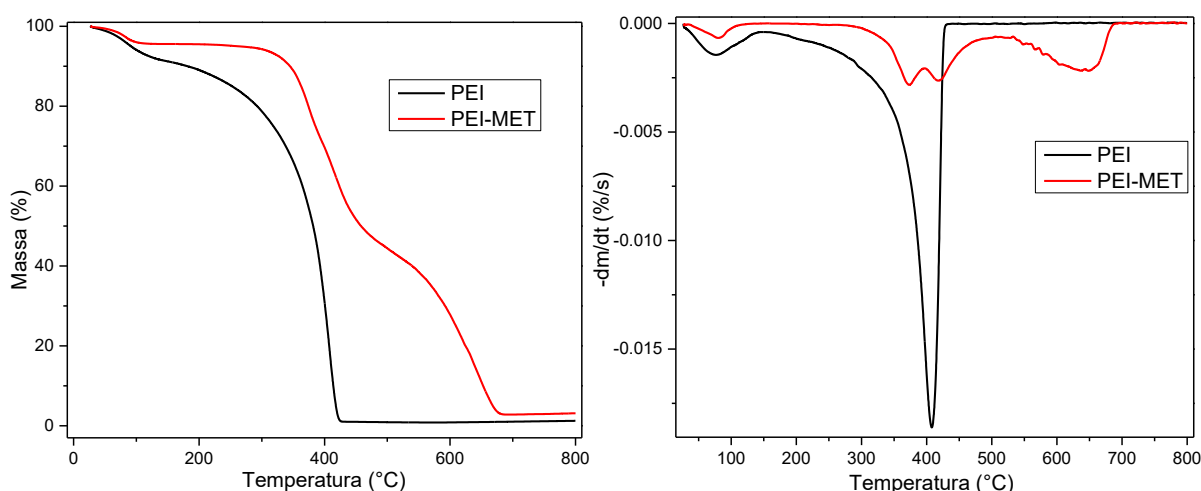


mássica entre 140 e 330°C pode ser atribuído a liberação de água referente a ciclização de grupos amino com ácido carboxílico na formação de succinimida. O pico posterior, entre 350 e 600°C, é associado à degradação do polímero.

Em concordância com a análise IR, a conversão do PEMA-EDA em PESEA também pode ser observada pelo comportamento térmico dos polímeros por TGA. Após a perda de massa associada à água adsorvida no material, apenas uma pequena fração mássica do PESEA é perdida entre 140 e 330°C, indicando assim que a maior parte da ciclização em grupos succinimida ocorreu na etapa de síntese do PESEA. Comparando a mesma faixa de temperatura entre PEMA-EDA e PESEA no gráfico de DTA, nota-se uma clara diferença de massa perdida associada à ciclização. Similarmente, o pico posterior correlaciona-se com a degradação do polímero.

Após modificação com grupos biguanida, o perfil de decomposição também é alterado. Após liberação de água adsorvida, o polímero perde gradativamente massa relativa à decomposição entre 200 e 500°C, onde um ponto de inflexão é observado apresentando outro pico de decomposição até 650°C. Um perfil semelhante é observado na modificação do PEI (Figura 20). O PEI apresenta um único pico de degradação de 150 a 420°C, em contraste ao material sintetizado no qual após faixa de decomposição entre 300 e 500°C, outro pico de decomposição, até 650°C, é aparente após a inflexão.

Figura 20. Gráfico do TGA (esquerda) e DTA (direita) para o PEI e PEI-MET.



#### 4.2. CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE FOSFATO

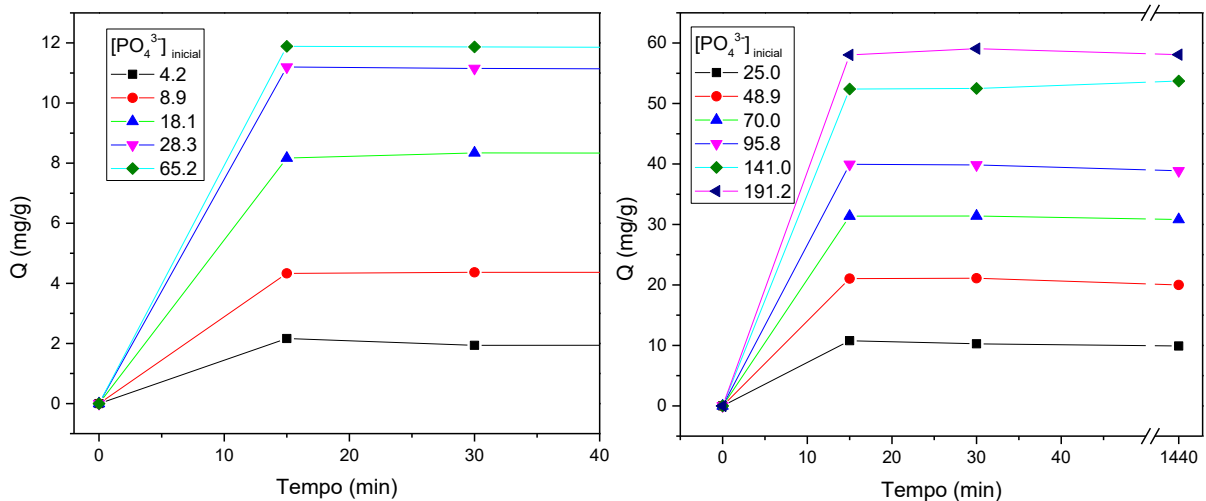
Previamente aos experimentos de isotermas de adsorção, o acompanhamento cinético da adsorção de fosfato utilizando o PESEB e PEI-MET foi realizado a fim de determinar o tempo necessário para que o equilíbrio de adsorção seja atingido. Para ambos os sistemas, a

concentração de fosfato foi quantificada em diferentes intervalos de tempo para soluções de diferentes concentrações iniciais de fosfato. A Figura 21 ilustra a quantidade em miligramas de fosfato adsorvido por grama de adsorvente ( $Q$ ) em função do tempo, onde cada linha representa a cinética de adsorção de solução com determinada concentração inicial de fosfato. O valor de  $Q$  pode ser calculado a partir da seguinte equação:

Equação 1. Fórmula de cálculo de  $Q$ , onde  $V$  = volume de solução,  $C_i$  = concentração mássica inicial de fosfato,  $C_e$  = concentração mássica de fosfato no equilíbrio,  $m_{ad}$  = massa de adsorvente.

$$Q \text{ (mg/g)} = \frac{V (C_i - C_e)}{m_{ad}}$$

Figura 21. Cinética de adsorção em diferentes concentrações iniciais de fosfato utilizando PESEB (esquerda) e PEI-MET (direita).



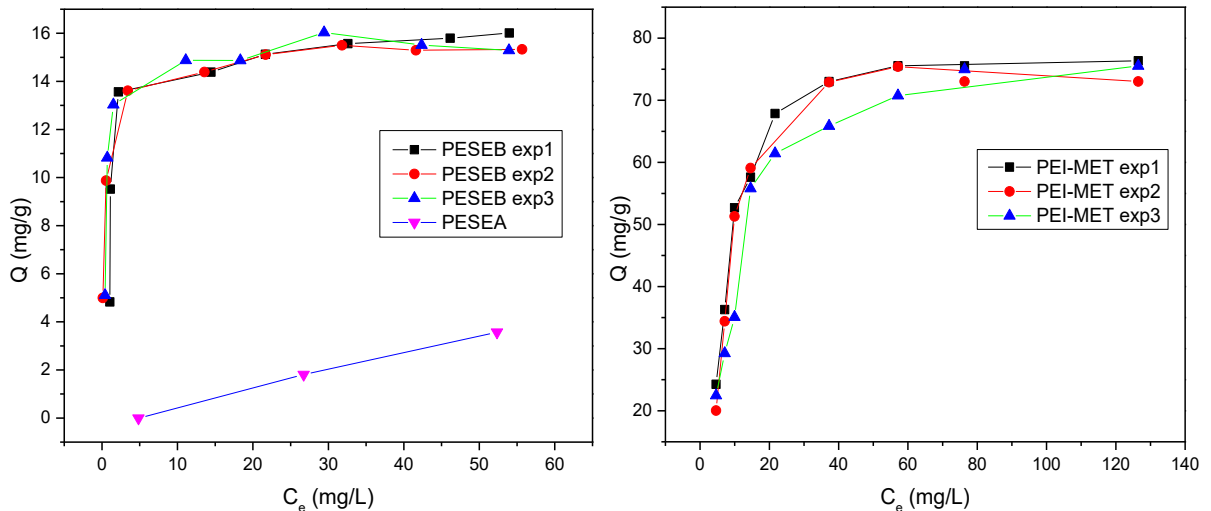
Apesar de poucos dados terem sido coletados, os resultados desse experimento indicam que para ambos os polímeros e em qualquer das proporções adsorvente/adsorvato avaliadas a cinética de adsorção é rápida, com tempo de equilíbrio estabelecido em até 15 minutos de contato. Dessa forma, a quantificação da concentração de fosfato nos demais experimentos foi avaliada após 30 minutos.

#### 4.3. ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE FOSFATO

A Figura 22 apresenta as isotermas de adsorção do íon fosfato nos polímeros PESEB e PEI-MET. Ainda, como o precursor do PESEB, o PESEA, também é insolúvel, também se estudou adsorção neste material de modo a comparar o efeito da inserção dos grupos biguanida

na capacidade de adsorção. Diferentemente do PEI-MET, seu polímero precursor da modificação, o PEI, é completamente solúvel em solução aquosa, impossibilitando a utilização deste como um adsorvente de fosfato. Para o PESEB e PEI-MET os experimentos foram conduzidos em triplicata, sendo os dados brutos mostrados na Figura 22.

Figura 22. Triplicata de isotermas de adsorção utilizando PESEB (esquerda) e PEI-MET (direita). Comparativo de adsorção entre PESEB e PESEA (esquerda).



A maior eficácia na adsorção de fosfato pelo PESEB em relação ao polímero precursor, conforme mostrado na Figura 22, está em acordo com o fato de que o grupo biguanídeo possui uma interação mais favorável com fosfato em relação ao grupo amônio. Além disso, por se tratar de um sistema multivalente, o favorecimento da interação entre grupos biguanídeo e fosfato como forma de amenizar a repulsão entre os cátions também pode influenciar no resultado da adsorção, conforme ilustrado na Figura 12. A influência positiva da modificação dos grupos amina com grupos biguanida quanto a capacidade adsorviva de fosfato pode ser associada a soma desses fatores.

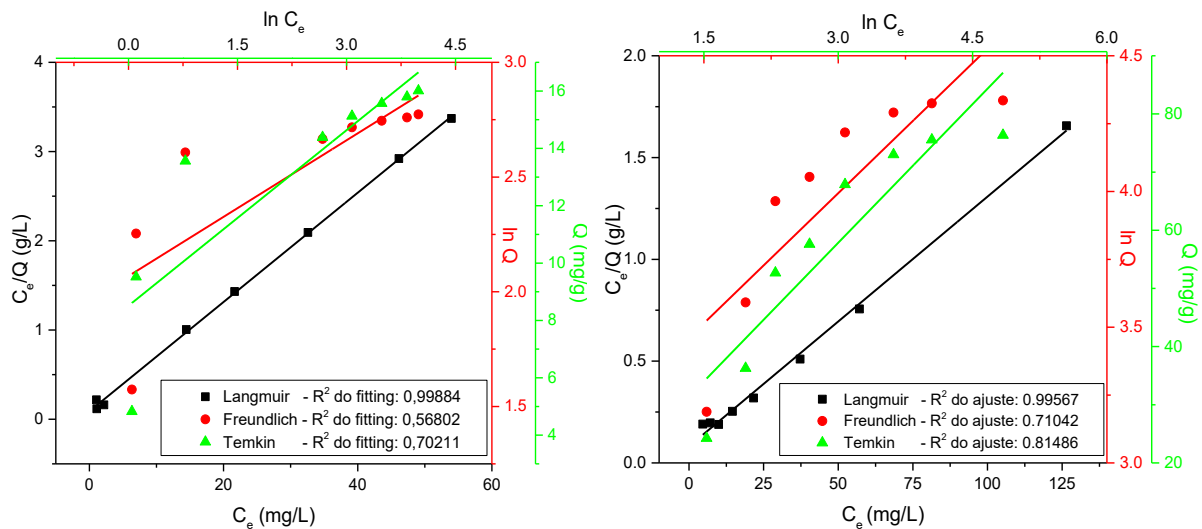
Os dados das isotermas foram ajustados com três diferentes modelos de adsorção frequentemente verificados em trabalhos semelhantes: os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin.<sup>50</sup> O modelo de Langmuir é o mais simples e considera a deposição do adsorvato em uma monocamada, onde todos os sítios de adsorção do adsorvente são idênticos e as moléculas adsorvidas não interferem na adsorção de outras.<sup>82,83</sup> Já no modelo de Freundlich, é considerado uma desigualdade energética dos sítios ativos, onde a adsorção em parte dos sítios é preferencial a outros. Finalmente, o modelo de Temkin considera uma queda linear de entalpia de ligação à medida que moléculas são adsorvidas.<sup>82,83</sup> As equações dos modelos podem ser verificadas na Tabela 1.

Tabela 1. Modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin e suas respectivas equações lineares.

Isoterma	Equação	Equação linearizada	Parâmetros
Langmuir	$Q = \frac{Q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{C_e}{Q} = \frac{1}{K_L Q_{max}} + \frac{C_e}{Q_{max}}$	$Q_{max}$ = capacidade adsorptiva máxima; $K_L$ = constante
Freundlich	$Q = K_f C_e^{\frac{1}{n}}$	$\ln Q = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$	$K_f$ = capacidade de adsorção do adsorvente; $n$ = constante
Temkin	$Q = \frac{RT \ln(K_t C_e)}{b}$	$Q = \frac{RT \ln K_t}{b} + \frac{RT \ln C_e}{b}$	$K_t, \frac{RT}{b}$ = constantes

Para ambos os polímeros, PESEB e PEI-MET, o ajuste linear da isoterma pelo modelo de Langmuir foi melhor definido (Figura 23). A verificação aqui apresentada foi realizada utilizando os dados de apenas uma das isotermas de cada polímero, sendo os resultados das replicatas equiparáveis. Os ajustes de Freundlich apresentaram coeficientes de determinação ( $R^2$ ) em cerca de 0,57 e 0,71 para PESEB e PEI-MET, respectivamente, enquanto os ajustes do modelo de Temkin foram levemente superiores, com valores de  $R^2$  de 0,70 para o PESEB e 0,81 para o PEI-MET. Entretanto, fica claro que o processo de adsorção segue o modelo de Langmuir, sendo os valores de  $R^2$  maiores que 0,99 para ambos os polímeros. Esses resultados estão em acordo com outros trabalhos da literatura acerca da adsorção de fosfato por interação com grupos amina, onde também foi demonstrado que o modelo de Langmuir descreve melhor o processo.<sup>49,50</sup>

Figura 23. Ajustes lineares dos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin para dados de isotermas do PESEB (esquerda) e PEI-MET (direita).



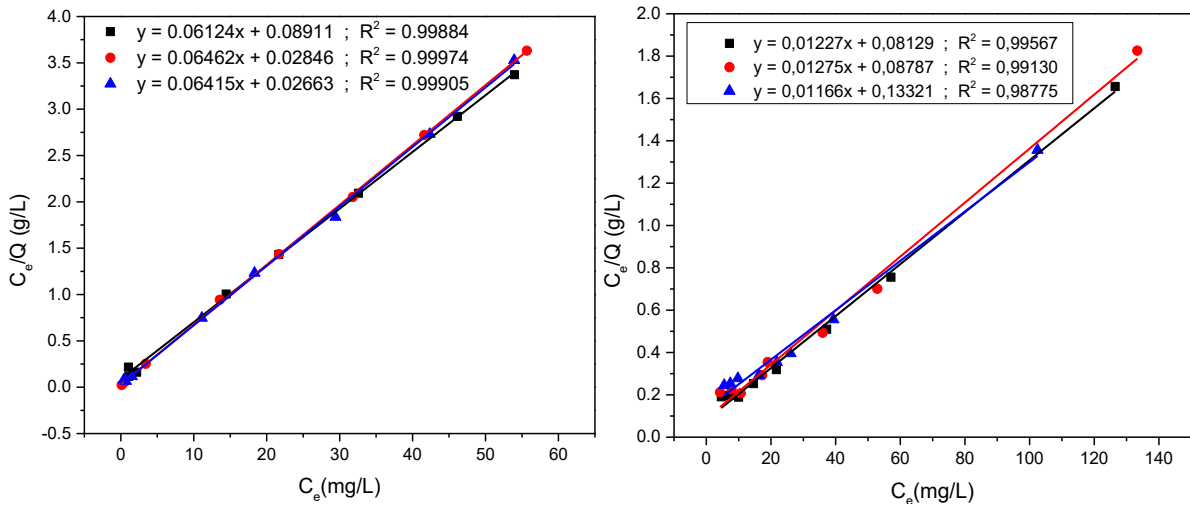
A partir dos ajustes das triplicatas das isotermas pelo modelo de Langmuir (Figura 24), calcula-se um coeficiente angular médio de 0,06334 g/mg com desvio padrão relativo (DPR)

de 2,89% para o PESEB e um coeficiente angular médio de 0,01223 g/mg com DPR de 4,47% para o PEI-MET. O baixo DPR para ambas as triplicatas confere alta replicabilidade dos resultados.

Equação 2 . Fórmula de cálculo do desvio padrão relativo.

$$DPR = \frac{\text{desvio padrão amostral}}{\text{média}} * 100\%$$

Figura 24. Ajustes lineares pelo modelo de Langmuir das triplicatas da isoterma de adsorção do PESEB (esquerda) e PEI-MET (direita).



A partir da equação de Langmuir, a capacidade adsortiva máxima (\$Q\_{max}\$) pode ser obtida com os coeficientes angulares calculados. Para o PESEB e PEI-MET calcula-se um \$Q\_{max}\$ de 15,79 e 81,79 mg/g, respectivamente. A eficiência de adsorção dos materiais é condizente com o que já foi reportado na literatura (Tabela 2). De maneira geral, o PESEB apresenta capacidade adsortiva mais baixa quando comparada a outros materiais, em contraste ao PEI-MET, que apresenta um \$Q\_{max}\$ competitivo com outros materiais regidos principalmente pela adsorção com grupos amino. Apesar de não ter qualquer semelhança com os materiais desenvolvidos nesse trabalho, o Phoslock<sup>®</sup>, material comercial bem estabelecido como adsorvente de fosfato, apresenta \$Q\_{max}\$ menor que o PEI-MET. Sendo assim, quanto à capacidade adsortiva do material, pode-se dizer que o PEI-MET é um material promissor para aplicações reais.

Tabela 2. Comparação entre materiais quanto a capacidade máxima de adsorção. Os valores expressos fazem referência às espécies frequentemente relatadas: fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), fósforo (P) e pentóxido de fósforo ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ).

Material	$Q_{\max}$			Referência
	(mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{g}$ )	(mg P/g)	(mg $\text{P}_2\text{O}_5/\text{g}$ )	
PESEB	15,79	5,15	23,60	este trabalho
PEI-MET	81,79	26,67	122,24	este trabalho
Resíduo de biogás funcionalizado com grupos amino	105,48	34,40	157,65	Pan <i>et al</i> , 2020. <sup>50</sup>
Resíduo de folhas de chá func. com grupos amino	98,72	32,19	147,54	Qiao <i>et al</i> , 2019. <sup>49</sup>
Resíduo de milho func. com grupos amino	22,88	7,46	34,20	Fan & Zhang, 2018. <sup>84</sup>
Óxido de alumínio-manganês func. com grupos amino	33,16	10,81	49,56	Wu <i>et al</i> , 2019. <sup>85</sup>
Sílicas mesoporosas func. com grupos amino	40-233	13-76	59,8-348,2	Wu <i>et al</i> , 2020. <sup>39</sup>
Phoslock®	68,37	22,29	102,18	Meis <i>et al</i> , 2012. <sup>42</sup>

A maior eficiência na adsorção de PEI-MET pode ser parcialmente explicada pela maior funcionalização com grupos biguanida, tendo em vista a maior disponibilidade de grupos amino para a funcionalização a partir da reação com DCD. A quantificação poderia ser realizada por análise elementar (CHN), porém, até a finalização desse documento tais análises não foram concluídas por motivos técnicos. Entretanto, supondo que todo grupo anidrido foi convertido em grupos succinimida e que não houve qualquer *crosslinking* no PESEB, isto é, todo grupo amino pendente permaneceu livre, calcula-se um teor de 6 mmol/g de amina disponível no PESEA para modificação. Tipicamente para PEI ramificada de baixo peso molecular, a proporção entre aminas primária, secundária e terciária pode ser considerada sendo 1:2:1.<sup>86,87</sup> Isso resultaria em aproximadamente 17 mmol/g de aminas disponíveis no PEI para reação com DCD. Isso faz com que o PEI tenha maior capacidade de funcionalização com biguanida frente ao PESEA.

Além do grau de funcionalização, outras características intrínsecas, embora não avaliadas neste estudo, também influenciam na adsorção. O pH influencia efetivamente na

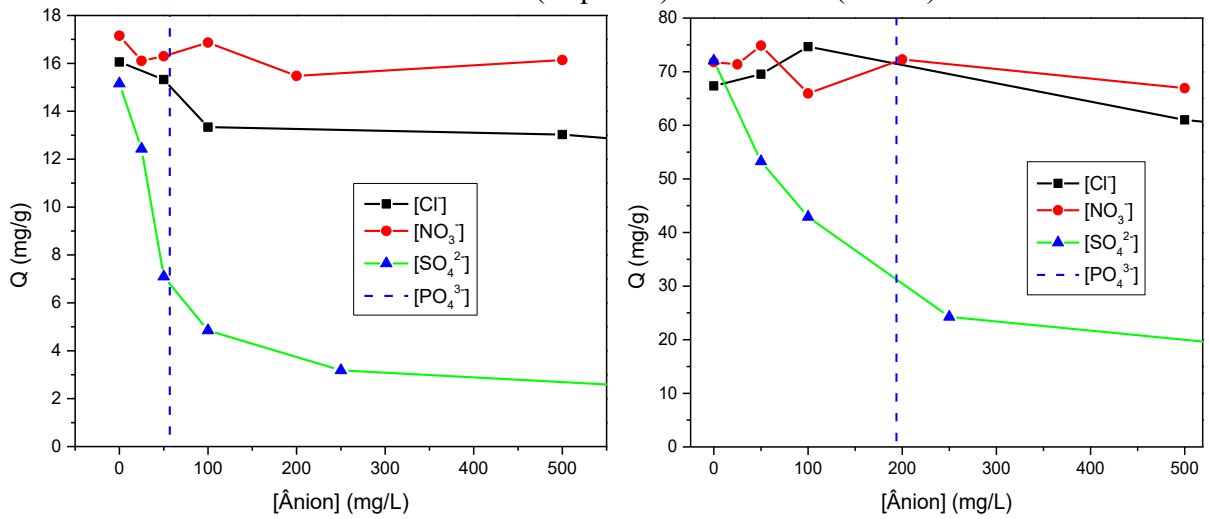
capacidade adsortiva, propiciando eficiência máxima quando os grupos biguanida estão predominantemente protonados. Esses grupos são reconhecidos por sua elevada basicidade, como por exemplo a metformina com  $pK_a$  do ácido conjugado igual a 13,85. Estima-se que PESEB e PEI-MET tenham carga total positiva nas condições experimentais estudadas (pH neutro), favorecendo assim o processo adsortivo.<sup>88</sup> A determinação do ponto de carga zero dos materiais fundamentaria esta hipótese, de modo que a realização desta análise faz-se necessária para a complementação da discussão. O estudo morfológico dos materiais a partir de análises de microscopia eletrônica poderia corroborar para a análise da capacidade adsortiva do material. A detecção de uma elevada porosidade superficial bem como um menor tamanho de partículas são reflexos da presença de uma elevada área de superfície e de um grande número de sítios ativos acessíveis, o que normalmente acarreta em adsorventes com alta capacidade adsortiva. A medição direta da área superficial específica pelo método de BET também poderia contribuir na interpretação das diferentes capacidades adsortivas. Além disso, técnicas como a espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) e a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) contribuiriam com o CHN na determinação do grau de funcionalização dos materiais.

#### 4.4. COMPETIÇÃO ENTRE ÍONS

Além de alta capacidade de adsorção de íons fosfato, a seletividade de adsorção deste frente a outros íons é de grande interesse, podendo-se assim minimizar a quantidade de adsorvente a ser empregada em determinada aplicação ou recuperar ao final do processo adsortivo um material com alta pureza de fosfato, por exemplo.<sup>39</sup> Por isso, faz-se necessária a investigação da competição de adsorção desse íon frente a outros chamados interferentes.

Assim, estudou-se a influência das concentrações de íons cloreto, nitrato e sulfato, comumente encontrados em ambientes aquáticos, quanto a adsorção de fosfato para os materiais PESEB e PEI-MET (Figura 25). O estudo mostrou que concentrações menores, equivalentes ou levemente superiores de cloreto ou nitrato em solução não interferem significativamente na adsorção de fosfato para ambos os polímeros. Somente em concentrações muito elevadas de cloreto ( $[Cl^-] > 0,35 \text{ mol/L}$ ) a adsorção de fosfato se torna quase que completamente inibida. Em contraste, o íon sulfato diminui drasticamente a adsorção de fosfato com o aumento de concentração. Em concentrações equimolares de fosfato e sulfato em solução, para ambos os polímeros a adsorção de fosfato cai pela metade se comparada na condição da ausência de sulfato.

Figura 25. Perfis de adsorção de fosfato na presença de ânions cloreto, nitrato e sulfato utilizando o PESEB (esquerda) e PEI-MET (direita).



Esses resultados são divergentes do observado para materiais funcionalizados com grupos amino, onde além dos íons sulfato, íons nitrato também interferem na adsorção de fosfato, demonstrando baixa seletividade em função de um mecanismo de troca iônica simples.<sup>39</sup> De fato, em muitos desses trabalhos é estudado tanto a adsorção de fosfato quanto de nitrato com esses materiais.<sup>49,50,84</sup> Pode-se então atribuir a funcionalização com biguanida à melhor seletividade de fosfato em relação a nitrato. Quanto a falta de seletividade em relação ao sulfato, alguns fatores devem ser pontuados. O pH do meio em que a adsorção ocorre deve ser considerado, sendo que o  $pK_{a2}$  da segunda dissociação do fosfato é próximo ao meio neutro ( $pK_{a2} = 7,2$ ), de modo que se considera que as frações de fosfato de hidrogênio ( $HPO_4^{2-}$ ) e fosfato de dihidrogênio ( $H_2PO_4^-$ ) sejam praticamente iguais. Em contraste, todo o sulfato em solução é relativo ao sulfato completamente desprotonado ( $SO_4^{2-}$ ). Assim, a maior carga negativa total do sulfato pode desfavorecer a interação eletrostática dos grupos biguanídeo com fosfato. A maior energia de hidratação dos íons fosfato em relação ao sulfato também merece ser mencionada, sendo que para que a adsorção ocorra, a barreira energética relativa a desidratação de parte do íon deve ser superada.<sup>39</sup>

#### 4.5. ESTUDO DE REUSO DOS ADSORVENTES

Conforme já citado, um bom adsorvente deve apresentar boa capacidade de adsorção e também deve ser facilmente regenerado. Sendo assim, foi avaliada a possibilidade de reuso dos materiais desenvolvidos quanto a capacidade de adsorção. Os estudos de reuso são



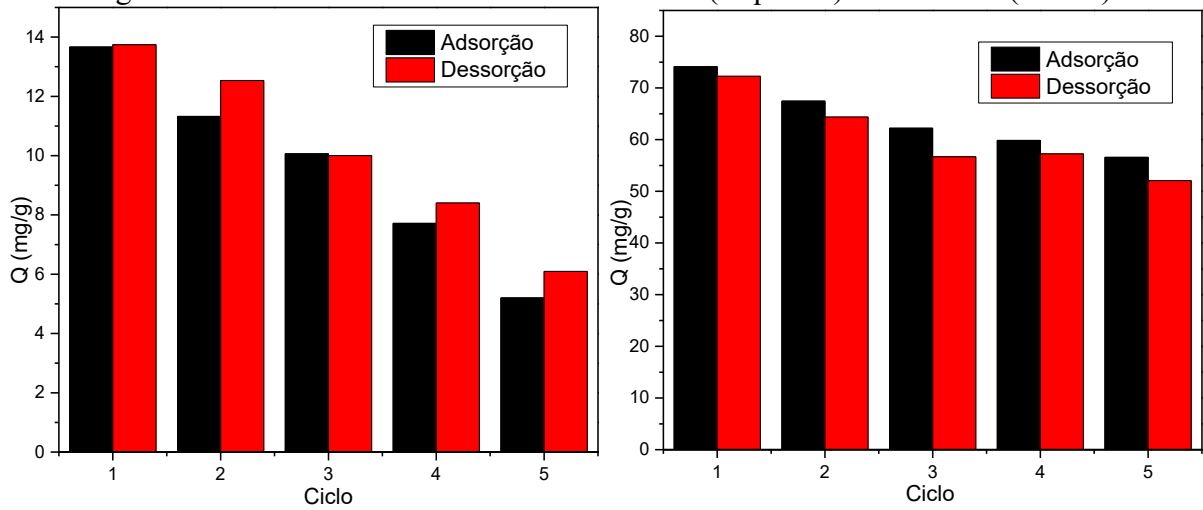
conduzidos de modo que em um primeiro momento ocorra a adsorção, seguido pelo processo de dessorção utilizando algum estímulo químico ou físico, como aquecimento por exemplo.

Uma das maneiras de realizar a dessorção de fosfato adsorvido via interação com sais de amônio é utilizando soluções alcalinas, pois o aumento do pH desprotona o grupo catiônico, enfraquecendo a interação entre adsorvente e íon. Entretanto, essa abordagem não foi conduzida nesse trabalho a fim de evitar que possíveis processos de degradação do material ocorram. Por exemplo, poderia ocorrer a hidrólise da imida, para o PESEB, ou ainda do grupo biguanídeo. Um método mais brando e que foi utilizado nesse trabalho como forma de dessorção é utilizando solução concentrada de NaCl.<sup>50,59</sup> No excesso de íons cloreto no meio, a troca aniônica do fosfato pelo cloreto no adsorvente ocorre.

Os experimentos de adsorção e dessorção nos estudos de reuso foram realizados em um sistema de fluxo contínuo em circuito fechado através de uma coluna de adsorvente. Diferentemente dos outros experimentos, o estudo foi realizado imobilizando o adsorvente e eluindo a solução através dele visando minimizar a massa de material perdida durante as etapas do processo de reuso. Em um sistema em batelada, involuntariamente material seria perdido em processos de centrifugação durante a troca de soluções. Além de facilitar o estudo de reuso, os experimentos em sistemas de fluxo contínuo têm outros benefícios, como a simplicidade no aumento de escala do processo e na adaptação para escala industrial e aplicações reais, como no exemplo já citado do trabalho de Hua e colaboradores.<sup>48</sup>

A partir dos perfis de reuso do PESEB e PEI-MET, pode-se observar que o método de dessorção proposto é eficiente (Figura 26). A facilidade no processo dessortivo dos polímeros pode ser associada ao mecanismo de adsorção, que é predominantemente regido por interações intermoleculares. Ao longo dos usos a capacidade de adsorção do PESEB cai drasticamente, sendo que o quinto ciclo de adsorção apresenta capacidade adsortiva 62% menor em relação ao primeiro ciclo. Em contraste, o PEI-MET apresenta melhor perfil de reuso, onde no quinto ciclo a capacidade adsortiva é menor em cerca de 24% em relação ao primeiro ciclo.

Figura 26. Perfis de reuso dos materiais PESEB (esquerda) e PEI-MET (direita).



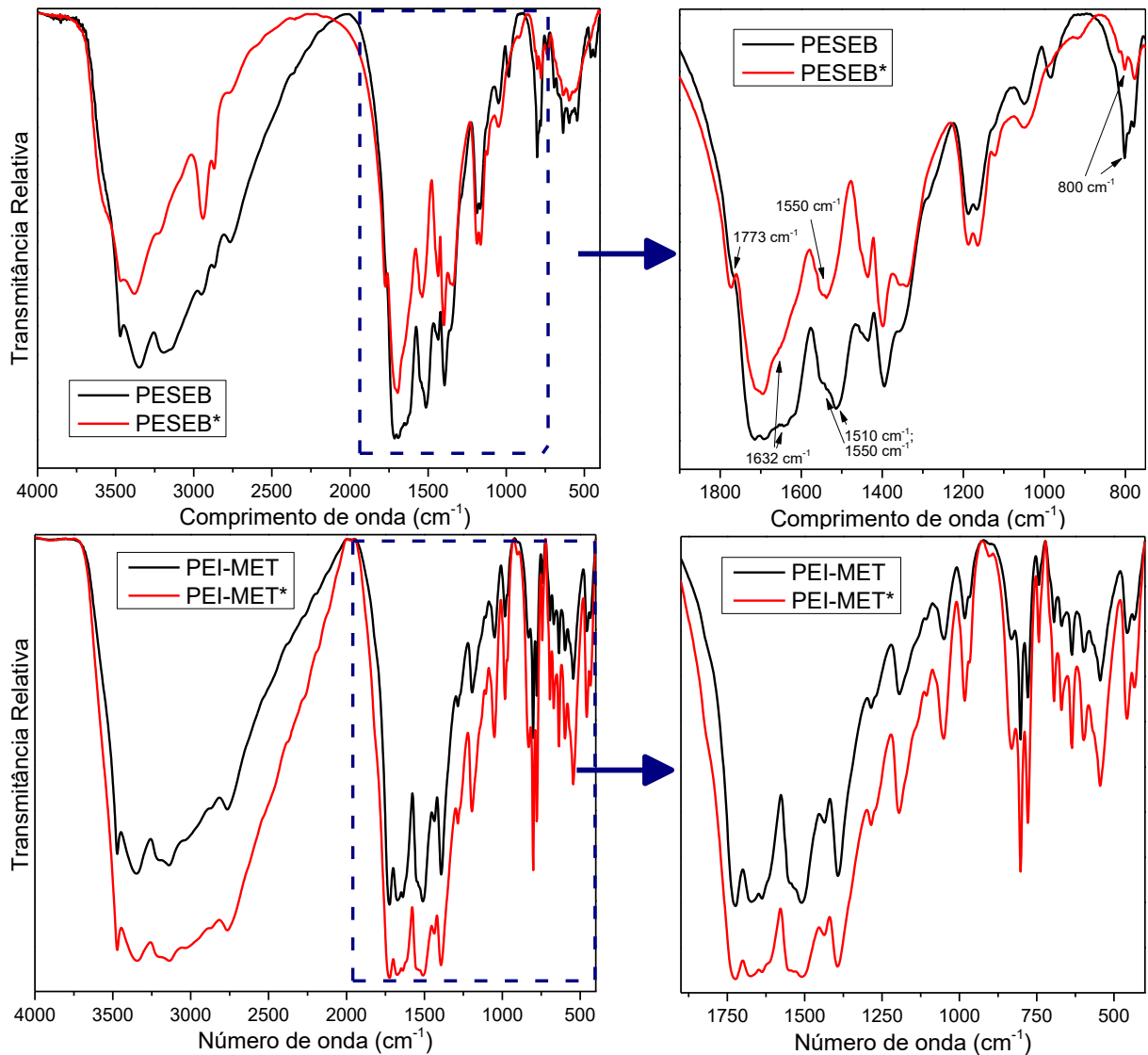
Estudos de reuso de adsorção de fosfato geralmente avaliam a capacidade adsorptiva de 5 a 10 ciclos. Na Tabela 3, tem-se a comparação da redução da eficiência de adsorção de fosfato no 5º ciclo de reuso entre materiais reportados na literatura com os materiais desenvolvidos neste trabalho. Fica explícita a baixa capacidade de reuso do PESEB quando comparado a outros materiais, em divergência com o PEI-MET, que apresenta índice similar aos demais. Além disso, destaca-se o método dessortivo realizado neste trabalho, que diferentemente do emprego de ácido ou base, utiliza somente solução de cloreto de sódio, reagente mais barato e sem riscos associados ao uso.

Tabela 3. Comparação da perda de eficiência no 5º ciclo de adsorção para diferentes adsorventes.

Material / Referência	Eficiência de adsorção no 5º ciclo em relação ao 1º	Solução de Dessorção
PESEB	38%	1,4 M NaCl
PEI-MET	76%	1,4 M NaCl
Pan <i>et al</i> , 2020. <sup>50</sup>	95%	0,5 M NaCl
Luo <i>et al</i> , 2017. <sup>89</sup>	64%	0,01 M HCl
Wan <i>et al</i> , 2016. <sup>90</sup>	98%	0,1 M HCl
Jung <i>et al</i> , 2017. <sup>91</sup>	54%	0,5 M NaOH
Ju <i>et al</i> , 2016. <sup>92</sup>	68%	0,1 M NaOH
Kim <i>et al</i> , 2017. <sup>93</sup>	89%	1 M NaOH

Após os 5 ciclos de adsorção e dessorção, os polímeros foram novamente caracterizados por IR. Enquanto o PEI-MET não apresentou alterações significativas no espectro, indicando assim que não houve alteração na estrutura química do polímero, o PESEB após 5 ciclos apresentou diferenças no espectro em relação ao PESEB após a síntese (Figura 27). A banda em  $1632\text{ cm}^{-1}$ , relativa à ligação C=N, é menos intensa após os ciclos, assim como as bandas em  $1510$  e  $800\text{ cm}^{-1}$ , relativas a deformações planares e vibração em balanço das ligações N-H, respectivamente. Além disso, a banda relativa ao grupo succinimida, em  $1773\text{ cm}^{-1}$ , fica mais pronunciada, semelhante ao polímero precursor (PESEA). Esses indícios por análise IR, assim como a perda de eficiência quanto à adsorção de fosfato ao longo dos usos, sugerem que o PESEB sofre processos de degradação ao longo dos usos. Em contrapartida, o PEI-MET não apresentou alterações drásticas quanto a adsorção de fosfato, assim como mantém o mesmo espectro IR, indicando um potencial maior desse material no quesito reutilização.

Figura 27. Espectros IR do PESEB após ciclos de uso (PESEB\*) e PESEB (acima) e PEI-MET após ciclos de uso (PEI-MET\*) e PEI-MET (abaixo).



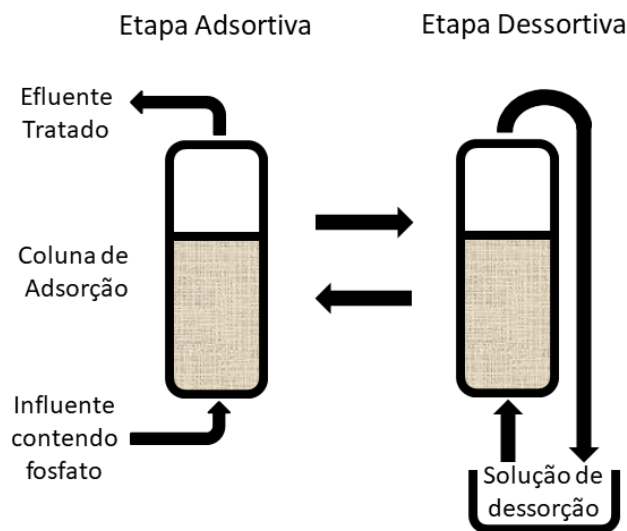
São encontrados muitos estudos demonstrando o potencial da aplicação de adsorventes em processos de remoção de fosfato, embora a ampliação de métodos em larga escala, como o processo de aplicação de Phoslock<sup>®</sup>, ainda não seja largamente empregada. A maior razão é pela desvantagem econômica em relação a outros métodos de remoção já consolidados.

Três são os fatores principais que implicam no custo dos métodos de adsorção: o custo do adsorvente, o custo de regeneração e os parâmetros adsortivos do material.<sup>94</sup> O PEI-MET apresenta características favoráveis para os três parâmetros. Quanto ao custo do material pode-se destacar o baixo preço e a acessibilidade do reagente de funcionalização, o DCD, assim como o fato de que a síntese pode ser conduzida em solução aquosa. A funcionalização ser conduzida em apenas uma etapa também favorece a síntese do adsorvente. Além disso, a alta capacidade

adsortiva, o baixo tempo necessário para o equilíbrio de adsorção e a alta seletividade do material com o fosfato em relação ao nitrato e cloreto são parâmetros consideráveis. A possibilidade de dessorção utilizando solução de cloreto de sódio e do reuso do material em cinco ciclos de adsorção com perda de eficiência equiparável a outros materiais reportados confere viabilidade quanto ao custo de regeneração do material.

Considerando os parâmetros positivos mencionados para o PEI-MET e considerando o potencial do material como adsorvente em sistemas em fluxo, propõe-se o uso do material em larga escala como adsorvente em sistemas de fluxo contínuo, conforme esquematização na Figura 28. Em uma etapa adsortiva, influente contendo fosfato seria continuamente eluído por uma coluna de PEI-MET, levando a um efluente com menor concentração do nutriente. Subsequentemente, o fosfato é dessorvido pela passagem contínua em circuito fechado de solução aquosa de cloreto de sódio. Com a coluna reativada, a etapa de adsorção pode ser novamente conduzida, enquanto que o fosfato pode ser recuperado da solução de dessorção pela precipitação em fosfato de cálcio ou estruvita.

Figura 28. Etapas de adsorção e dessorção de fosfato utilizando o PEI-MET.



#### 4.6. REPLICABILIDADE DO MATERIAL

O PEI-MET foi preparado mais duas vezes em idênticas condições de síntese, onde o espectro IR dos três lotes (PEI-MET#1, PEI-MET#2, PEI-MET#3) foram comparados, assim como a eficiência de adsorção em uma única condição. Os espectros IR dos três lotes de síntese não apresentaram diferenças significativas, indicando similaridade na estrutura química dos três materiais (Anexo A3).

Os experimentos de adsorção foram realizados nas mesmas condições: cerca de 10 mg de cada polímero e 5 mL de solução de fosfato de concentração inicial de cerca de 200 mg/L em pH neutro e temperatura ambiente. Nestas condições, a adsorção foi de 72,25, 62,84 e 65,57 mg de fosfato por grama de PEI-MET#1, PEI-MET#2 e PEI-MET#3, respectivamente, onde obteve-se uma média de 66,89 mg/g com desvio padrão relativo de 7,24%. Sendo assim, constatou-se boa reprodutibilidade na síntese do PEI-MET proposta neste trabalho considerando a caracterização por análise IR e a proximidade nos resultados quanto ao uso como adsorvente.

## 5. CONCLUSÕES

Através deste trabalho, metodologias foram propostas para a modificação do PEMA e PEI com grupos biguanida, sendo a funcionalização evidenciada através da caracterização dos materiais por análise IR e corroborada por TGA.

Os experimentos de cinética de adsorção indicaram um processo consideravelmente rápido nas condições experimentais verificadas, sendo o equilíbrio estabelecido em um intervalo de 15 minutos. Isotermas de adsorção de fosfato foram melhores descritas pelo modelo de Langmuir, indicando um processo adsorptivo em monocamadas e com sítios equivalentes. A boa qualidade das isotermas obtidas é evidenciada pelos baixos desvios padrões relativos dos parâmetros calculados dos experimentos em triplicata (< 5%), onde a capacidade máxima adsorptiva ( $Q_{max}$ ) foi calculada em 15,79 e 81,79 mg de fosfato por grama de PESEB e PEI-MET, respectivamente. Além disso, a comparação experimental quanto a adsorção de fosfato do PESEA e PESEB evidenciou o incremento da eficiência adsorptiva pela modificação dos grupos amino com grupos biguanida.

As investigações de competição entre ânions mostram que cloreto e nitrato em concentrações similares a de fosfato interferem insignificativamente na eficiência de adsorção desse último, enquanto sulfato em concentração similar à de fosfato reduz a adsorção desse em cerca de 50%. Houve seletividade para adsorção de fosfato frente a nitrato devido à presença de grupos biguanida nos materiais, efeito distinto em relação a materiais funcionalizados com grupos amina.

O fosfato adsorvido pode ser removido dos polímeros pela adição de solução de cloreto de sódio (>1,4 M). Estudos de reuso mostraram que o PESEB tem queda drástica quanto a adsorção de fosfato ao longo dos usos (> 60%), onde tem-se como justificativa a degradação do polímero evidenciada por análise IR. Em contrapartida, o PEI-MET apresenta redução na adsorção de fosfato em 24% no quinto ciclo de uso, não apresentando diferenças quanto a composição do material a partir de análises de IR.

Finalmente, a reprodutibilidade da síntese do PEI-MET foi investigada, onde três lotes de síntese não demonstraram diferenças significativas quanto ao espectro IR, assim como apresentaram resultados similares quanto a adsorção de fosfato.

Dos materiais estudados, o PEI-MET é o que apresenta um maior potencial para estudos futuros e para aplicações práticas quanto ao uso como adsorvente de fosfato. A metodologia de síntese em uma única etapa utiliza reagentes largamente difundidos, a capacidade adsorptiva máxima de fosfato é comparável à de materiais comerciais, há seletividade

para o íon fosfato frente aos íons cloreto e nitrato e ainda, há a possibilidade de reativação da superfície e reutilização do material, vantagens essas que justificam o prosseguimento de estudos investigativos que visem sua aplicação como adsorvente de fosfato.



## 6. REFERÊNCIAS

1. ROCKSTRÖM, J. *et al.* A safe operating space for humanity. **Nature**, 461, 472–475 (2009).
2. VITOUSEK, P. M. Human Domination of Earth's Ecosystems. **Science**, 277, 494–499 (1997).
3. CRUTZEN, P. J. Geology of mankind. **Nature**, 415, 23–23 (2002).
4. ELHACHAM, E., *et al.* Global human-made mass exceeds all living biomass. **Nature**, 588, 442–444 (2020).
5. CHOI, C. Tierra del Fuego: the beavers must die. **Nature**, 453, 968 (2008).
6. STEFFEN, W. *et al.* Planetary boundaries: Guiding human development on a changing planet. **Science**, 347, 1259855–1259855 (2015).
7. CAMPBELL, B. M. *et al.* Agriculture production as a major driver of the Earth system exceeding planetary boundaries. **Ecology & Society**, 22, art8 (2017).
8. BATTYE, W., ANEJA, V. P. & SCHLESINGER, W. H. Is nitrogen the next carbon? **Earth's Future**, 5, 894–904 (2017).
9. CRUTZEN, P. J. & STOERMER, E. F. The “Anthropocene”. **IGBP Global Change News**, 41, 17–18 (2000).
10. LEWIS, S. L. & MASLIN, M. A. Defining the Anthropocene. **Nature**, 519, 171–180 (2015).
11. LEWIS, S. L. & MASLIN, M. A. Geological evidence for the Anthropocene. **Science**, 349, 246 (2015).
12. PAYTAN, A. & MCLAUGHLIN, K. The Oceanic Phosphorus Cycle. **Chem. Rev.**, 107, 563–576 (2007).
13. RUTTENBERG, K. C. The Global Phosphorus Cycle. In: HOLLAND, H. D. & TUREKIAN K. K. **Treatise on Geochemistry**, 8.13, 499–558 (2014).
14. ELSER, J. J. *et al.* Global analysis of nitrogen and phosphorus limitation of primary producers in freshwater, marine and terrestrial ecosystems. **Ecol Letters**, 10, 1135–1142 (2007).
15. GRIFFIN, K. L. & SEEMANN, J. R. Plants, CO<sub>2</sub> and photosynthesis in the 21st century. **Chemistry & Biology**, 3, 245–254 (1996).

16. RAGHOTHAMA, K. G. Phosphate Acquisition. **Annu. Rev. Plant. Physiol. Plant. Mol. Biol.**, *50*, 665–693 (1999).
17. ROUACHED, H., ARPAT, A. B. & POIRIER, Y. Regulation of Phosphate Starvation Responses in Plants: Signaling Players and Cross-Talks. **Molecular Plant**, *3*, 288–299 (2010).
18. ABU SHMEIS, R. M. Water Chemistry and Microbiology. In: CHORMEY D. S., *et al* **Comprehensive Analytical Chemistry**, 81 1–56 (2018).
19. U.S. Geological Survey. **Mineral Commodity Summaries 2021**. (2021).
20. WWAP (United Nations World Water Assessment Programme). Why (not) to recover phosphorus from wastewater? **Water Insights 2017/1**. Paris, UNESCO. (2017).
21. EUROPEAN COMMISSION. Critical Raw Materials Resilience: Charting a Path towards greater Security and Sustainability, **Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions**. (2020).
22. WALAN, P., *et al*. Phosphate rock production and depletion: Regional disaggregated modeling and global implications. **Resources, Conservation and Recycling**, *93*, 178–187 (2014).
23. KOPPELAAR, R. H. E. M. & WEIKARD, H. P. Assessing phosphate rock depletion and phosphorus recycling options. **Global Environmental Change**, *23*, 1454–1466 (2013).
24. DESMIDT, E. *et al*. Global Phosphorus Scarcity and Full-Scale P-Recovery Techniques: A Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, *45*, 336–384 (2015).
25. ELSER, J. & BENNETT, E. A broken biogeochemical cycle. **Nature**, *478*, 29–31 (2011).
26. YAN, X., *et al*. Recent Advances on the Technologies to Increase Fertilizer Use Efficiency. **Agricultural Sciences in China**, *7*, 469–479 (2008).
27. PENN, C. J. & BOWEN, J. M. Phosphorus Sorption Materials (PSMs): The Heart of the Phosphorus Removal Structure. In: \_\_\_\_\_. **Design and Construction of Phosphorus Removal Structures for Improving Water Quality**, *4*, 67–104 (2018).
28. CONLEY, D. J. *et al*. ECOLOGY: Controlling Eutrophication: Nitrogen and Phosphorus. **Science**, *323*, 1014–1015 (2009).
29. ARRIGO, K. R. Marine microorganisms and global nutrient cycles. **Nature**, *437*, 349–355 (2005).

30. SCHINDLER, D. W. Recent advances in the understanding and management of eutrophication. **Limnol. Oceanogr.**, *51*, 356–363 (2006).
31. SMITH, V. H. & SCHINDLER, D. W. Eutrophication science: where do we go from here? **Trends in Ecology & Evolution**, *24*, 201–207 (2009).
32. PROJETO ECOANDO SUSTENTABILIDADE (PES), Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Nota Técnica N°03/PES/2021. (2021).
33. PROJETO ECOANDO SUSTENTABILIDADE (PES), Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Nota Técnica N°04/PES/2021. (2021).
34. ODS. *GT Agenda 2030* (2016). Disponível em: <<https://gtagenda2030.org.br/ods/>> Acesso em: julho, 2021.
35. BUNCE, J. T., *et al.* A Review of Phosphorus Removal Technologies and Their Applicability to Small-Scale Domestic Wastewater Treatment Systems. **Front. Environ. Sci.**, *6*, 8 (2018).
36. PARSONS, S. A. & SMITH, J. A. Phosphorus Removal and Recovery from Municipal Wastewaters. **Elements**, *4*, 109–112 (2008).
37. CULLEN, N., BAUR, R. & SCHAUER, P. Three years of operation of North America's first nutrient recovery facility. **Water Science and Technology**, *68*, 763–768 (2013).
38. Technology. *Ostara Nutrient Recovery*. Disponível em: <<https://ostara.com/nutrient-management-solutions/>> Acesso em: julho, 2021.
39. WU, B., *et al.* Selective Phosphate Removal from Water and Wastewater using Sorption: Process Fundamentals and Removal Mechanisms. **Environ. Sci. Technol.**, *54*, 50–66 (2019).
40. LIU, R. *et al.* Review of metal (hydr)oxide and other adsorptive materials for phosphate removal from water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, *6*, 5269–5286 (2018).
41. NARWADE, V. N. *et al.* Nanostructured hydroxyapatite biomaterial as gas sensor. In: THOMAS, S., BALAKRISHNAN, P. **Nanoscale Processing**, *16*, 439–466 (2021).
42. MEIS, S., *et al.* Sediment amendment with Phoslock® in Clatto Reservoir (Dundee, UK): Investigating changes in sediment elemental composition and phosphorus fractionation. **Journal of Environmental Management**, *93*, 185–193 (2012).
43. Sobre o Phoslock. *Phoslock*. Disponível em: <<http://phoslock.com.br/sobre-o-phoslock-recuperacao-ambientes-aquaticos/>> Acesso em: julho, 2021.

44. JING, X. *et al.* Free-standing large-mesoporous silica films decorated with lanthanum as new adsorbents for efficient removal of phosphate. **Journal of Molecular Liquids**, *296*, 111815 (2019).
45. VICENTE-MARTÍNEZ, *et al.* Graphene oxide and graphene oxide functionalized with silver nanoparticles as adsorbents of phosphates in waters. A comparative study. **Science of The Total Environment**, *709*, 136111 (2020).
46. PENN, C. J., *et al.* Removing dissolved phosphorus from drainage ditch water with phosphorus sorbing materials. **Journal of Soil and Water Conservation**, *62*, 269–276 (2007).
47. McDOWELL, R. W., SHARPLEY, A. N. & BOURKE, W. Treatment of Drainage Water with Industrial By-Products to Prevent Phosphorus Loss from Tile-Drained Land. **Journal of Environment Quality**, *37*, 1575 (2008).
48. HUA, G., *et al.* Nitrate and phosphate removal from agricultural subsurface drainage using laboratory woodchip bioreactors and recycled steel byproduct filters. **Water Research**, *102*, 180–189 (2016).
49. QIAO, H. *et al.* Adsorption of nitrate and phosphate from aqueous solution using amine cross-linked tea wastes. **Applied Surface Science**, *483*, 114–122 (2019).
50. PAN, J., *et al.* Modified biogas residues as an eco-friendly and easily-recoverable biosorbent for nitrate and phosphate removals from surface water. **Journal of Hazardous Materials**, *382*, 121073 (2020).
51. WU, Z., GAO, D. & LIU, N. Adsorption behavior of phosphate on anion-functionalized nanoporous polymer. **Water Quality Research Journal**, *52*, 187–195 (2017).
52. DRAGAN, E. S., HUMELNICU, D. & DINU, M. V. Development of chitosan-poly(ethyleneimine) based double network cryogels and their application as superadsorbents for phosphate. **Carbohydrate Polymers**, *210*, 17–25 (2019).
53. BLONDEAU, P., *et al.* Molecular recognition of oxoanions based on guanidinium receptors. **Chem. Soc. Rev.**, *36*, 198–210 (2007).
54. SALVIO, R. The Guanidinium Unit in the Catalysis of Phosphoryl Transfer Reactions: From Molecular Spacers to Nanostructured Supports. **Chem. Eur. J.**, *21*, 10960–10971 (2015).
55. MOGAKI, R., *et al.* Guanidinium-based “molecular glues” for modulation of biomolecular functions. **Chem. Soc. Rev.**, *46*, 6480–6491 (2017).
56. SPRINGS, B. & HAAKE, P. Equilibrium constants for association of guanidinium and ammonium ions with oxyanions. **Bioorganic Chemistry**, *6*, 181–190 (1977).

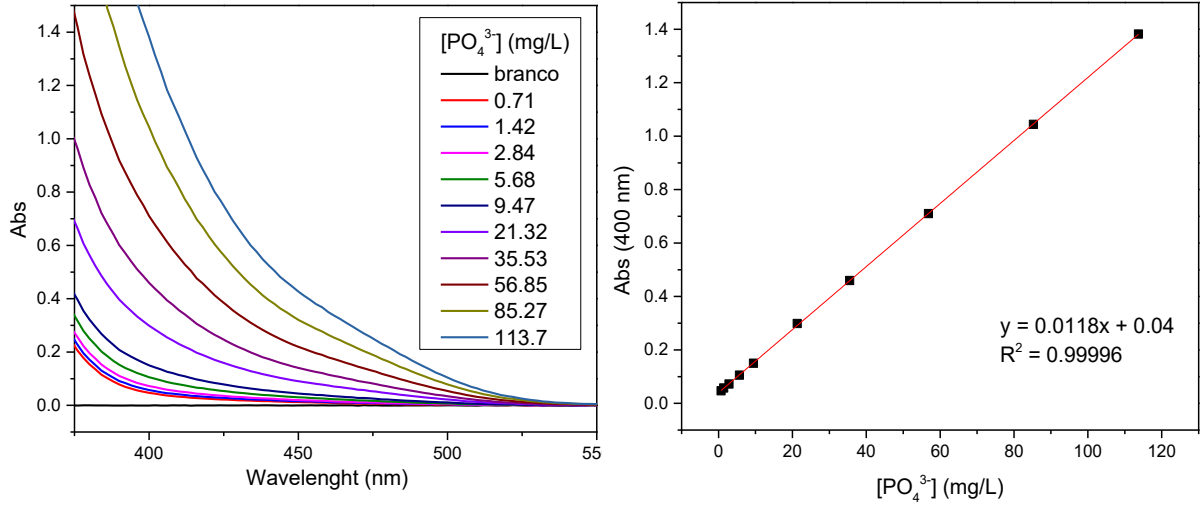
57. SAKAI, N. & MATILE, S. Anion-Mediated Transfer of Polyarginine across Liquid and Bilayer Membranes. **J. Am. Chem. Soc.**, *125*, 14348–14356 (2003).
58. CAO, Z., *et al.* The effect of guanidinium functionalization on the structural properties and anion affinity of polyelectrolyte multilayers. **Soft Matter**, *12*, 1496–1505 (2016).
59. PALTRINIERI, L. *et al.* Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles coated with a guanidinium-functionalized polyelectrolyte extend the pH range for phosphate binding. **J. Mater. Chem. A**, *5*, 18476–18485 (2017).
60. AVENIER, F., *et al.* Polyethylene Imine Derivatives (‘Synzymes’) Accelerate Phosphate Transfer in the Absence of Metal. **J. Am. Chem. Soc.**, *129*, 7611–7619 (2007).
61. KUDO, S. & NAGASAKI, Y. Facile and Quantitative Synthesis of a Poly(ethylene glycol)-*b*-Poly(L-arginine) Block Copolymer and Its Use for the Preparation of Polyion Complex Micelles with Polyanions for Biomedical Applications. **Macromol. Rapid Commun.**, *36*, 1916–1922 (2015).
62. GALUKHIN, A., IMATDINOV, I. & OSIN, Y. *p*-tert-Butylthiacalix[4]arenes equipped with guanidinium fragments: aggregation, cytotoxicity, and DNA binding abilities. **RSC Adv.**, *6*, 32722–32726 (2016).
63. FEICHTINGER, K., *et al.* Diprotected Triflylguanidines: A New Class of Guanidinylation Reagents. **J. Org. Chem.**, *63*, 3804–3805 (1998).
64. BALDINI, L. *et al.* Upper Rim Guanidinocalix[4]arenes as Artificial Phosphodiesterases. **J. Org. Chem.**, *77*, 3381–3389 (2012).
65. AHMED AL-HADHRAMI, N. *et al.* Synthesis of 2-guanidinyl pyridines and their trypsin inhibition and docking. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, *28*, 115612 (2020).
66. SKAKUJ, K., BUJOLD, K. E. & MIRKIN, C. A. Mercury-Free Automated Synthesis of Guanidinium Backbone Oligonucleotides. **J. Am. Chem. Soc.**, *141*, 20171–20176 (2019).
67. ALLEN, M. J., MORBY, A. P. & WHITE, G. F. Cooperativity in the binding of the cationic biocide polyhexamethylene biguanide to nucleic acids. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, *318*, 397–404 (2004).
68. SOWLATI-HASHJIN, S., CARBONE, P. & KARTTUNEN, M. Insights into the Polyhexamethylene Biguanide (PHMB) Mechanism of Action on Bacterial Membrane and DNA: A Molecular Dynamics Study. **J. Phys. Chem. B**, *124*, 4487–4497 (2020).
69. GÜTHNER, T. & MERTSCHENK, B. Cyanamides. In: **Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry**, *10*, 645-668, (2006).

70. WERNER, E. A. & BELL, J. CCXIV.—The preparation of methylguanidine, and of  $\beta\beta$ -dimethylguanidine by the interaction of dicyanodiamide, and methylammonium and dimethylammonium chlorides respectively. **J. Chem. Soc., Trans.**, *121*, 1790–1794 (1922).
71. FORTUN, S. & SCHMITZER, A. R. Synthesis and Characterization of Biguanide and Biguanidium Surfactants for Efficient and Recyclable Application in the Suzuki–Miyaura Reaction. **ACS Omega**, *3*, 1889–1896 (2018).
72. LOESCHE, A. *et al.* Repurposing N,N'-bis-(arylamidino)-1,4-piperazinedicarboxamidines: An unexpected class of potent inhibitors of cholinesterases. **European Journal of Medicinal Chemistry**, *125*, 430–434 (2017).
73. ZHAO, Y. *et al.* PolyMetformin combines carrier and anticancer activities for in vivo siRNA delivery. **Nat Commun**, *7*, 11822 (2016).
74. BLASCO, E., *et al.* 50th Anniversary Perspective: Polymer Functionalization. **Macromolecules**, *50*, 5215–5252 (2017).
75. LEOPOLDINO, E. C., *et al.* Post-modified polymer with imidazole groups as an efficient and reusable heterogenous catalyst for organophosphate degradation. **Materials Today Communications**, *26*, 101904 (2020).
76. JIN, Z. *et al.* Modification of Poly(maleic anhydride)-Based Polymers with H<sub>2</sub>N–R Nucleophiles: Addition or Substitution Reaction? **Bioconjugate Chem.**, *30*, 871–880 (2019).
77. CLESCERL, L. S., GREENBERG, A. E. & EATON, A. D. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, *20* (1999).
78. SCHMIDT, U., ZSCHOCH, S. & WERNER, C. Modification of poly(octadecene-alt-maleic anhydride) films by reaction with functional amines. **J. Appl. Polym. Sci.**, *87*, 1255–1266 (2003).
79. GUNASEKARAN, S., *et al.* Vibrational spectra and thermodynamic analysis of metformin. **Indian Journal of Pure & Applied Physics**, *44*, 6 (2006).
80. BRETNALL, A. E. & CLARKE, G. S. Metformin Hydrochloride. In: BRITTAIN, H. G., **Analytical Profiles of Drug Substances and Excipients**, *25*, 243–293 (1998).
81. PANZARASA, G. *et al.* Hybrid Adsorbent Materials Obtained by the Combination of Poly(ethylene-alt-maleic anhydride) with Lignin and Lignosulfonate. **J Polym Environ**, *26*, 4293–4302 (2018).
82. ATKINS, P. W., De PAULA, J. & SILVA, E. C. da. **Físico-química**. (2008).

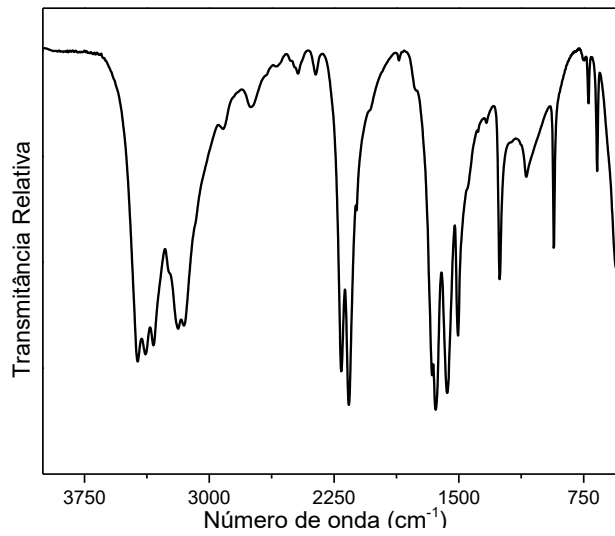
83. YOUSEF, R. I., EL-ESWED, B. & AL-MUHTASEB, A. H. Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: Kinetics, mechanism, and thermodynamics studies. **Chemical Engineering Journal**, *171*, 1143–1149 (2011).
84. FAN, C. & ZHANG, Y. Adsorption isotherms, kinetics and thermodynamics of nitrate and phosphate in binary systems on a novel adsorbent derived from corn stalks. **Journal of Geochemical Exploration**, *188*, 95–100 (2018).
85. WU, K. *et al.* The simultaneous adsorption of nitrate and phosphate by an organic-modified aluminum-manganese bimetal oxide: Adsorption properties and mechanisms. **Applied Surface Science**, *478*, 539–551 (2019).
86. BELLETTINI, I. C. *et al.* Association of branched polyethylene imine with surfactants in aqueous solution. **Química Nova**, *38*, 787-793 (2015).
87. ELNASHAR, M. Low-Cost Foods and Drugs Using Immobilized Enzymes on Biopolymers. In: **Biopolymers** (2010).
88. RACZYŃSKA, E. D., GAL, J. F. & MARIA, P. C. Enhanced Basicity of Push–Pull Nitrogen Bases in the Gas Phase. **Chemical Reviews**, *116*, 13454–13511 (2016).
89. LUO, X., *et al.* Interfacial solid-phase chemical modification with Mannish reaction and Fe (III) chelation for designing the lignin-based spherical nanoparticle adsorbents for highly efficient removal of low concentration phosphate from water. **ACS Sustainable Chem. Eng.** *5*, 6539–6547 (2017)
90. WAN, J. *et al.* Phosphate adsorption on novel hydrogel beads with interpenetrating network (IPN) structure in aqueous solutions: kinetics, isotherms and regeneration. **RSC Adv.**, *6*, 23233–23241 (2016).
91. JUNG, K. W., LEE, S. & LEE, Y. J. Synthesis of novel magnesium ferrite (MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)/biochar magnetic composites and its adsorption behavior for phosphate in aqueous solutions. **Bioresource Technology**, *245*, 751–759 (2017).
92. JU, X. *et al.* ZrO<sub>2</sub> nanoparticles confined in CMK-3 as highly effective sorbent for phosphate adsorption. **Microporous and Mesoporous Materials**, *230*, 188–195 (2016).
93. KIM, M., KIM, H. & BYEON, S. H. Layered Yttrium Hydroxide *l*-Y(OH)<sub>3</sub> Luminescent Adsorbent for Detection and Recovery of Phosphate from Water over a Wide pH Range. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, *9*, 40461–40470 (2017).
94. KUMAR, P. S. *et al.* Adsorption as a technology to achieve ultra-low concentrations of phosphate: Research gaps and economic analysis. **Water Research X**, *4*, 100029 (2019).

## 7. ANEXOS

Anexo A1. Espectro de soluções de diferentes concentrações de fosfato (esquerda) e curva de calibração de fosfato da absorvância em 400 nm (direita).



Anexo A2. Espectro IR do DCD.





Anexo A3. Espectros IR sobrepostos dos três produtos da modificação do PEI com DCD.

