

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS
TERMOANALÍTICOS DE BASES DE SHIFF BIOPOLIMÉRICAS E
SEUS COMPLEXOS DE COBRE**

JOSÉ ESTRELA DOS SANTOS

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do título de
DOUTOR EM CIÊNCIAS (área QUÍMICA
ANALÍTICA).**

**ORIENTADOR: Prof. Dr. Éder Tadeu Gomes Cavalheiro
CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Edward Ralph Dockal**

**SÃO CARLOS – SP
2004**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

S237pc

Santos, José Estrela dos.

Preparação, caracterização e estudos termoanalíticos de bases de Schiff biopoliméricas e seus complexos de cobre / José Estrela dos Santos. -- São Carlos : UFSCar, 2004.
112 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2004.

1. Análise térmica. 2. Quitosana. 3. Quitina. 4. Calorimetria exploratória diferencial. 5. termogravimetria. 6. Schiff, Bases de. I. Título.

CDD: 543.086 (20^a)

*Este trabalho é dedicado especialmente a
minha esposa Socorro e aos meus filhos
Ruanna e Hiago e.....*

*...aos meus pais Herminio e Soledade
pelo exemplo de dedicação e amor aos
seus filhos.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus acima de tudo, por ter permitido concluir este trabalho.

À minha esposa, Socorro e aos meus filhos, Ruanna e Hiago pelo apoio, paciência, compreensão e amor.

Aos meus pais, Herminio e Soledade, pelo apoio e amor que sempre me deram.

Ao Prof. Dr. Éder Tadeu Gomes Cavalheiro, pela oportunidade de realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Edward Ralph Dockal, que foi meu co-orientador e aceitou esta cooperação.

Ao Prof. Dr. Gilberto Orivaldo Chierice pela disponibilização do Laboratório do Grupo de Química Analítica e Tecnologia de Polímeros durante uma parte do trabalho experimental.

Ao Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear, na pessoa do Prof. Dr. Antonio Gilberto Ferreira.

Aos colegas do LATEQS: Aline, Ana Paula, Cláudia, Daniela, Fabiano, Felipe, Gimaldo, Ivana, João, Luiz, Márlon, Milena, Mônica, Priscila, Rita, Royal, Sandra e Tony.

Aos técnicos do laboratório do Grupo de Tecnologia de Polímeros, Toninho e Salvador pela colaboração.

Aos amigos de república, Adeilton e José Hilton que me acolheram em São Carlos no período em que estava longe da família.

À Universidade Federal de Campina Grande, e à Pró-Reitoria de Pós-Graduação, pela liberação concedida.

Aos colegas professores do DCEN do Centro de Formação de Professores, da UFCG que assumiram as atividades durante o período de afastamento.

Aos técnicos, Carlos Bento, Mauro e Silvana, do Instituto de Química de São Carlos pela colaboração nos espectros de IV, análise elementar e MEV.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos.

À PIDCT/CAPES, a bolsa concedida.

LISTA DE ABREVIATURAS

\overline{GD} = grau médio de desacetilação

\overline{GS} = grau médio de substituição

\overline{GA} = grau médio de acetilação

\overline{M} = massa molar média

HAc = ácido acético

NaAc = acetato de sódio

Na₂EDTA = etilenodiaminotetraacético dissódio

Salen = *N-N*(bis-salicilideno)etilenodiamina

TSPA = ácido 3-(trimetilsilil)-1-propano sulfônico-d4

H-Ac = núcleo de hidrogênio do grupo acetamido

Q_S = N-(salicilaldeído)quitosana

Q_N = N-(5-nitrosalicilaldeído)quitosana

Q_{ML} = N-(5-metilsalicilaldeído)quitosana

Q_{MO} = N-(5-metóxisalicilaldeído)quitosana

Q_{Br} = N-(5-bromosalicilaldeído)quitosana

Q_{Cl} = N-(5-clorosalicilaldeído)quitosana

5-NO₂Sal = 5-nitrosalicilaldeído

GC-MS = espectroscopia de massa acoplado a cromatografia gasosa

L_{corr} = condutividade corrigida

DSC = Differential Scanning Calorimetry (calorimetria exploratória diferencial)

RMN = Ressonância Magnética Nuclear

D₂O = água deuterada

TG = Termogravimetria

DTG = Primeira derivada

T_g = Temperatura de transição vítrea

IV = espectroscopia de absorção na região do infravermelho

MEV = Microscopia Eletrônica de Varredura

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1. Representação esquemática das estruturas primárias de (a) celulose, (b) quitina e (c) quitosana	5
FIGURA 1.2. Diagrama de produção comercial de quitina e quitosana	6
FIGURA 1.3. Derivados de quitosana	11
FIGURA 5.1. Curvas de viscosidade reduzida versus concentração de quitosanas comerciais (QA e QF) em solução tamponada	39
FIGURA 5.2. Curvas de titulação condutimétrica de quitosanas comerciais (QF, QA e QP) solubilizadas em HCl 1% (v/v) e tituladas com solução de NaOH 0,1 mol L ⁻¹	40
FIGURA 5.3. Espectro de ¹ H RMN de quitosana (QA) em HCl/D ₂ O (1/100 v/v) a 70°C	42
FIGURA 5.4. Curvas TG/DTG de quitosana comercial (QF) em atmosfera de ar em diferentes razões de aquecimento	45
FIGURA 5.5. Curvas DSC de quitosana comercial (QA) em atmosfera de N ₂ em diferentes razões de aquecimento	47
FIGURA 5.6. Curvas TG/DTG de quitosanas comerciais (QF, QP e QA) em atmosfera de N ₂ (a) e em atmosfera de ar (b)	48
FIGURA 5.7. Curvas DSC de quitosanas comerciais (QF, QA e QP) sob atmosfera de N ₂ (a) e sob atmosfera de ar (b)	51
FIGURA 5.8. Curvas DSC de quitosanas comerciais (QF, QA e QP) realizadas em temperatura sub-ambiente sob atmosfera de N ₂	52
FIGURA 5.9. Estrutura genérica da base de Schiff biopolimérica obtida a partir de quitosana	57
FIGURA 5.10. Espectro de ¹ H RMN de N-(salicilaldeído)quitosana (Q _S) em HCl/D ₂ O (1/100 v/v) a 70°C	60
FIGURA 5.11. Curvas TG/DTG de quitosana (QA) e bases de Schiff biopoliméricas em atmosfera de N ₂	62
FIGURA 5.12. Curvas TG/DTG de quitosana (QA) e bases de Schiff biopoliméricas em atmosfera de ar	63
FIGURA 5.13. Curvas DSC de quitosana (QA) e bases de Schiff biopoliméricas sob atmosfera de N ₂	66

FIGURA 5.14. Espectro de ^1H RMN do complexo de cobre obtido a partir de base de Schiff biopolimérica ($\text{Q}_{\text{ML-Cu}}$) em $\text{HCl/D}_2\text{O}$ (1/100 v/v) a 70°C	71
FIGURA 5.15. Curvas TG/DTG de complexos de cobre obtidos de bases de Schiff biopoliméricas em atmosfera de N_2	74
FIGURA 5.16. Curvas TG/DTG de complexos de cobre obtidos de bases de Schiff biopoliméricas em atmosfera de ar	75
FIGURA 5.17. Curvas DSC de complexos de cobre obtidos de bases de Schiff biopoliméricas sob atmosfera de N_2	78
FIGURA 5.18. Difratoogramas de raio X obtidos de 20 a 80 (2θ), $\lambda = 1,5406$, do resíduo obtido a 600°C	79
FIGURA 5.19. Fotomicrografia com amplitude de 70x (I) e 1000x (II) de quitosana (A), base de Schiff biopolimérica (B) e complexo de cobre obtido da base de Schiff (C)	83

LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1. Principais reagentes usados neste trabalho e procedências	25
TABELA 5.1. Valores de viscosidade intrínseca ($[\eta]$), de constante de Huggins (K), a constante α e a massas molares médias (\overline{M}) determinadas para quitosanas comerciais	38
TABELA 5.2. Valores de \overline{GD} determinados por titulação condutimétrica e por ^1H RMN em comparação aos valores rotulados	41
TABELA 5.3. Análise elementar de quitosanas comerciais	43
TABELA 5.4. Principais bandas na região do infravermelho (IV) e atribuições para quitosanas comerciais	44
TABELA 5.5. Resultados de TG/DTG e DSC para desidratação e decomposição térmica das amostras de quitosanas comerciais (QF, QA e QP) em atmosfera de ar e N_2	49
TABELA 5.6. Bandas características no infravermelho (IV) e atribuições para quitosana e bases de Schiff biopoliméricas	55
TABELA 5.7. Resultados das análises de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio para quitosana e bases de Schiff biopoliméricas	56
TABELA 5.8. Valores de ^1H RMN referentes aos núcleos de hidrogênios contidos na quitosana e nas bases de Schiff biopoliméricas	59
TABELA 5.9. Resultados TG/DTG para o intervalo de temperatura, perda de massa, temperatura de decomposição de quitosana e bases de Schiff biopoliméricas sob atmosfera de ar e N_2	64
TABELA 5.10. Dados DSC correspondentes a desidratação e decomposição de quitosana e bases de Schiff biopoliméricas sob atmosfera de N_2	68
TABELA 5.11. Análise elementar, bandas características na região no IV e atribuições para complexos de cobre obtidos a partir de bases de Schiff biopoliméricas	70
TABELA 5.12. Valores de ^1H RMN referentes aos núcleos de hidrogênios pertencentes aos complexos de cobre obtidos a partir de bases de Schiff biopoliméricas	72

TABELA 5.13. Dados TG/DTG (intervalo de temperatura, perda de massa) e DSC de complexos de cobre obtidos a partir de bases de Schiff biopoliméricas sob atmosfera de N ₂ e ar	77
TABELA 5.14. Teores de cobre (II) em complexos de cobre obtidos a partir de bases de Schiff biopoliméricas por termogravimetria (TG)	81

RESUMO

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS TERMOANALÍTICOS DE BASES DE SCHIFF BIOPOLIMÉRICAS E SEUS COMPLEXOS DE COBRE. O presente trabalho apresenta-se dividido em três partes. **A primeira parte** trata da purificação e caracterização de quitosanas comerciais de três marcas diferentes. **A segunda parte** trata da síntese e caracterização de bases de Schiff obtidas de quitosana. **A terceira parte** trata da síntese e caracterização de complexos biopoliméricos obtidos de bases de Schiff. As bases de Schiff foram obtidas a partir da condensação de quitosana ($\overline{GD} = 90\%$) com salicilaldeído e seus derivados 5-bromo, 5-cloro, 5-nitro, 5-metil, 5-metóxi salicilaldeído em meio ácido. Usando os resultados obtidos nos espectros de ^1H RMN das bases de Schiff, determinou-se o Grau médio de Substituição (\overline{GS}), que variou entre 4,6 a 68,5% dependendo do grupo R. As bases de Schiff mais substituídas (maiores \overline{GS}) foram usadas para obter complexos de cobre. Todos os compostos foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H RMN). Também foram obtidas micrografias em diferentes ampliações com a finalidade de verificar possíveis alterações morfológicas nas bases de Schiff biopoliméricas como também nos complexos de cobre obtidos a partir destas bases em relação à quitosana de partida. Por fim, estudou-se o comportamento térmico de quitosana, bases de Schiff biopoliméricas e dos complexos de cobre. Uma avaliação da hidratação e de decomposição térmica de quitosana, bases de Schiff biopoliméricas e complexos de cobre foi realizada usando termogravimetria/primeira derivada (TG/DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). As curvas TG de quitosana sob atmosfera de N_2 apresentaram duas perdas de massa representadas pela desidratação e decomposição do polímero. Sob ar, uma etapa adicional foi observada na queima do material carbonizado. Em relação às bases de Schiff biopoliméricas, as curvas TG, sob ar, a decomposição térmica ocorreu em três etapas. A primeira corresponde à liberação de água, seguida da decomposição do material polimérico e por último a queima do material carbonizado. As curvas DSC concordam com os eventos observados em TG.

ABSTRACT

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND STUDY OF THE THERMAL PROPERTIES OF BIOPOLYMERICS SCHIFF BASES AND ITS COPPER COMPLEXES. The present work is divided in three parts. The first part deals with the purification and characterization of commercial chitosan from different suppliers. The second part describes the synthesis and characterization of biopolymeric Schiff bases obtained of chitosan. The Schiff bases were obtained from the condensation chitosan ($\overline{DA} = 90\%$) with salicylaldehyde and its 5-bromo, 5-chloro, 5-nitro, 5-methyl, 5-methoxy salicylaldehyde derivatives in acidic medium. Using the data obtained in the spectra of ^1H NMR of the Schiff bases, it was determined the Mean Degree of Substitution (\overline{DS}). The Mean Degree of Substitution (\overline{DS}) ranged from 4.6% to 68.5% depending on the R group. The most substituted Schiff bases (highly \overline{DS}) has been used to obtain copper complexes. All the products were characterized by elemental analysis, hydrogen nuclear magnetic resonance (^1H NMR) and infrared spectroscopy (IR). SEM photomicrographs was obtained with the purpose of verifying in morphologic changes in the biopolymeric Schiff bases as well as the copper complexes obtained from these bases in relation to starting chitosan. In a third stage, it was investigated the thermal behavior of biopolymeric Schiff bases and with the starting chitosan. An evaluation of the hydration and of thermal decomposition of chitosan and of the biopolymeric Schiff bases was accomplished using Thermogravimetry (TG) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). The chitosan TG curves under N_2 presented two mass losses representing dehydration and decomposition of the polymer. Under air an additional step was observed due to the burning of carbonaceous material. The biopolymeric Schiff bases decomposed in three steps: dehydration, decomposition and burning of the carbonaceous residue in air. In both cases the DSC curves agreed with the thermal events described by the TG curves.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	3
1.1. Aspectos Gerais	3
1.2. Quitina	3
1.3. Quitosana	7
1.3.1. Definição	7
1.3.2. Estrutura	7
1.3.3. Solubilidade	7
1.3.4. Propriedades	8
1.3.5. Interação com íons metálicos	9
1.3.6. Produção industrial	9
1.3.7. Aplicações	10
1.3.8. Derivados	10
1.4. Bases de Schiff	12
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
CAPÍTULO 3 – OBJETIVOS	23
CAPÍTULO 4 – PARTE EXPERIMENTAL	25
4.1. Reagentes e soluções	25
4.1.1. Reagentes	25
4.1.2. Soluções	26
4.2. Técnicas e instrumentos usados	26
4.2.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)	26
4.2.2. Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio (¹ H RMN)	27
4.2.3. Titulação condutimétrica	27
4.2.4. Medidas de viscosidade	28
4.2.5. Análise elementar	28
4.2.6. Difração de raio X	28
4.2.7. Determinação de cobre	29
4.2.8. Medidas Termogravimétricas (TG)	29
4.2.9. Medidas de calorimetria exploratória diferencial (DSC)	30
4.2.10. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	30

4.3. Procedimentos experimentais	31
4.3.1. Purificação de quitosana	31
4.3.2. Determinação do \overline{GD} e \overline{GA}	31
4.3.3.1. Titulação condutimétrica	31
4.3.3.2 Ressonância Magnética Nuclear	32
4.3.3. Síntese das bases de Schiff biopoliméricas	33
4.3.4. Síntese dos complexos de cobre obtidos a partir das bases de Schiff biopoliméricas	34
CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1. Caracterização de quitosanas comerciais	37
5.1.1. Determinação da massa molar média por viscosimetria	37
5.1.2. Determinação do Grau médio de Desacetilação (\overline{GD}) usando titulação condutimétrica	40
5.1.3. Determinação do Grau médio de Acetilação (\overline{GA}) usando espectroscopia de ^1H RMN	41
5.1.4. Análise elementar	42
5.1.5. Espectroscopia na região do infravermelho (IV)	43
5.1.6. Análise Térmica de quitosanas comerciais	44
5.1.6.1. Estudos dos efeitos da razão de aquecimento e atmosfera do forno em experimentos de TG e DSC	44
5.1.6.2. Estudo de quitosanas comerciais em temperatura sub-ambiente	51
5.2. Caracterização das bases de Schiff obtidas a partir de quitosana	53
5.2.1. Espectroscopia na região do infravermelho (IV)	53
5.2.2. Análise elementar	56
5.2.3. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (^1H RMN) ..	57
5.2.4. Determinação do Grau médio de Substituição (\overline{GS})	58
5.2.5. Análise Térmica de bases de Schiff biopoliméricas	61
5.2.5.1. Termogravimetria (TG)	61
5.2.5.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	65
5.3. Caracterização de complexos de cobre obtidos a partir das bases de Schiff biopoliméricas	69

5.3.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)	69
5.3.2. Análise elementar	70
5.3.3. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (^1H RMN) ...	71
5.3.4. Análise Térmica	72
5.3.4.1. Termogravimetria (TG)	72
5.3.4.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	76
5.3.5. Difractometria de raio X	79
5.3.6. Análise de cobre	80
5.3.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	82
CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES	87
PESPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS	89
CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	91
APÊNDICE A	99
APÊNDICE B	107

CAPÍTULO 1
INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

1.1. Aspectos Gerais

Os polissacarídeos são macromoléculas com dezenas, centenas ou até milhares de unidades de açúcares simples unidos por ligações glicosídicas $\beta(1\rightarrow4)$, e constituem um dos grupos de compostos mais abundantes e diversificados na natureza. Podem ser encontrados em plantas, animais e microorganismos (fungos e bactérias), nos quais servem para armazenamento de energia ou como material estrutural (McMURRY, 1996 e ASPINALL, 1985).

A diversidade estrutural dos polissacarídeos está associada à grande variedade de estruturas primárias possíveis e, adicionalmente, à existência de estruturas de ordem superior. Assim, as propriedades dos polissacarídeos estão fortemente associadas às suas características estruturais, tais como constituição química, carga, grau de distribuição, massa molar e sua distribuição, a adoção de conformações ordenadas e as interações entre suas próprias cadeias, com outros polímeros e com espécies de baixa massa molar (YALPANI, 1988).

Quando os polissacarídeos possuem cargas, eles são denominados polieletrólitos. Na maioria dos casos, são aniônicos e de natureza ácida ou neutra tais como, celulose, dextrana, pectina, ácido algínico, agar, agarose e carragenas, enquanto que quitina e quitosana são exemplos de polissacarídeos básicos com carga positiva.

Os polissacarídeos existentes em fontes naturais apresentam estruturas químicas similares à estrutura da celulose (Fig. 1.1a). Como exemplo, pode-se citar o amido, o glicogênio, a dextrana, o ácido algínico, a quitina (Fig. 1.1b) e a quitosana (Fig. 1.1c).

1.2. Quitina

A quitina (Fig. 1.1b) é o segundo polissacarídeo mais abundante na natureza, após a celulose, estando presente em exoesqueletos de crustáceos, insetos, moluscos e fungos. A produção comercial provém de carapaças de crustáceos, como a lagosta, o caranguejo e o camarão, que contêm de 15 a 20% de quitina, 25 a 40% de proteínas e 40 a 55% de sais inorgânicos, principalmente

carbonato de cálcio, além de alguns pigmentos, incluindo carotenóides (MATHUR & NARANG, 1990).

A estimativa mundial para a produção industrial de quitina a partir de carapaças de crustáceos é de 50.000 toneladas anualmente. Somente a produção de crustáceos nos Estados Unidos (150.000 ton. de camarão, 25.000 ton. de lagosta e 85.000 ton. de caranguejo) é capaz de fornecer matéria-prima para a produção de aproximadamente 15.000 toneladas de quitina todo o ano. No Brasil, não existem dados sobre a produção de carapaças como resíduo da indústria pesqueira (CRAVEIRO, 1999).

Estruturalmente, a quitina (Fig. 1.1b) é semelhante à celulose (Fig. 1.1a) substituindo-se os grupos OH do carbono-2 de cada unidade glicosídica da celulose por grupos acetilados (-NHCOCH₃). Logo, a quitina é um polissacarídeo linear contendo cadeias de resíduos β -(1-4)-2-acetamida-2-desoxi-D-glicose.

O termo “quitina” é derivado da palavra grega “*khitón*”, que significa carapaça ou caixa de revestimento, uma vez que sua função na natureza é de revestimento e proteção de invertebrados (MATHUR e NARANG, 1990).

A quitina foi descoberta em 1811 por Braconnot e o nome foi dado por Odier em 1823. Por muitos anos, houve controvérsia se tratava-se de um novo material, já que o mesmo tinha muitas semelhanças estruturais com a celulose (GOOSEN, 1997).

Finalmente, em 1843, Payen registrou a presença de nitrogênio na estrutura da quitina. O conteúdo de nitrogênio na quitina varia de 5 a 8%, dependendo do processo de desacetilação.

A extração de quitina a partir de cascas e esqueletos de animais marinhos vem sendo proposta em inúmeros trabalhos na literatura. Um exemplo de procedimento para obtenção comercial de quitina e quitosana é apresentado na Figura 1.2 e depende de algumas etapas químicas. Alguns destas etapas são bastante drásticas e podem causar degradação na cadeia polimérica.

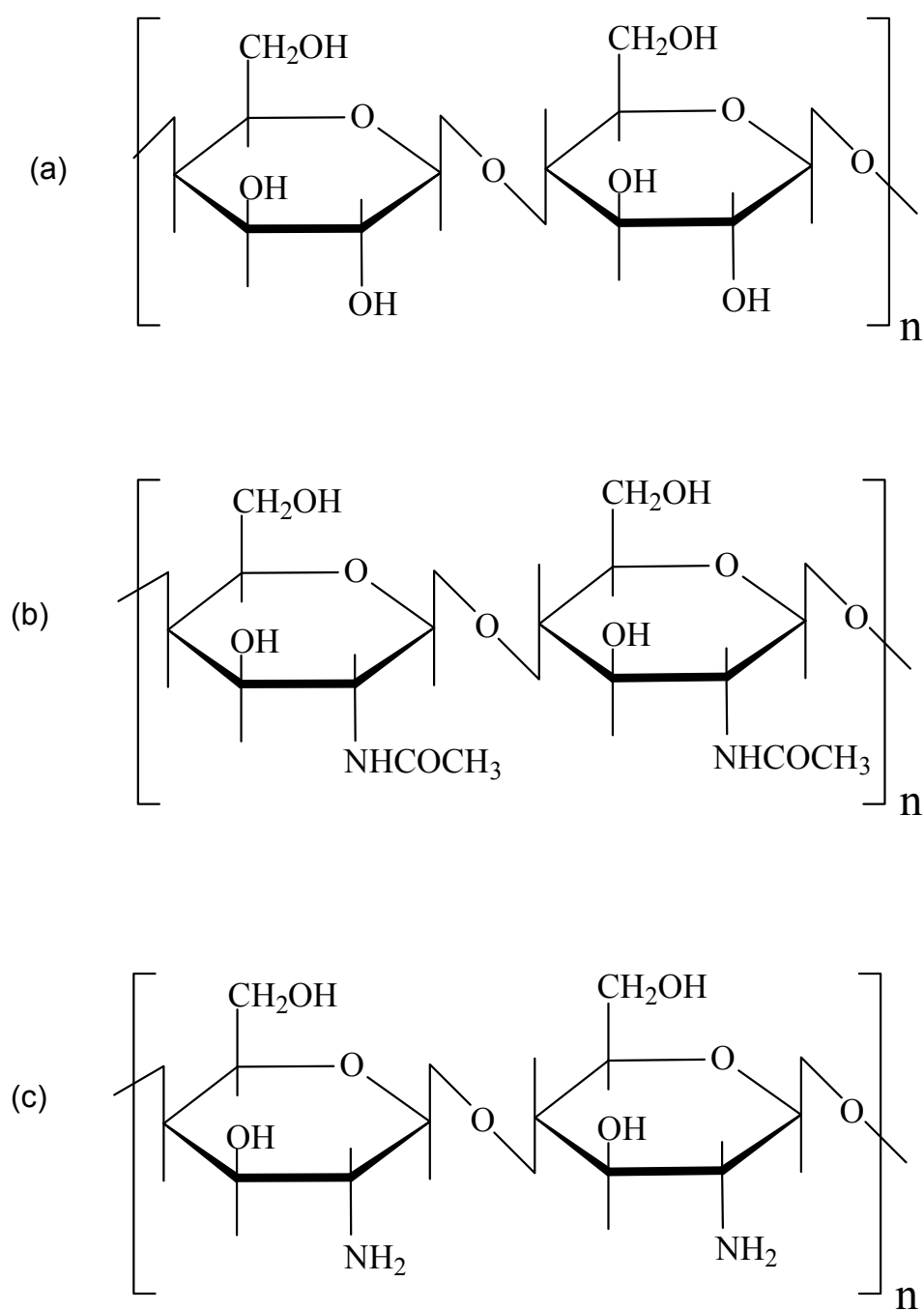


FIGURA 1.1. Representação esquemática das estruturas primárias de (a) celulose, (b) quitina e (c) quitosana.

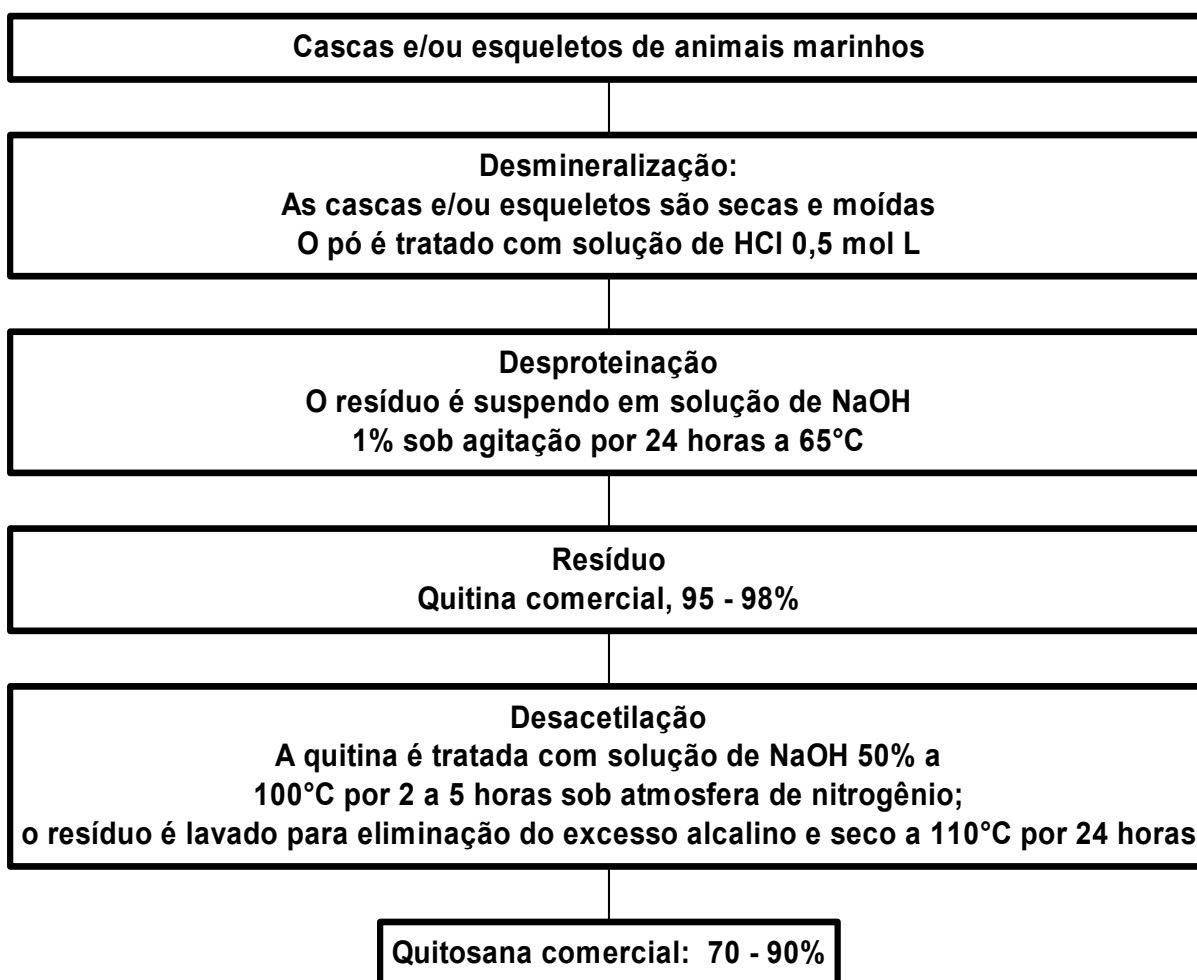


FIGURA 1.2. Diagrama de produção comercial de quitina e quitosana (MATHUR & NARANG, 1990).

A quitina é um pó incolor, cristalino ou amorfo, insolúvel em água, solventes orgânicos, ácidos diluídos e soluções alcalinas. Ela dissolve em ácidos minerais concentrados com degradação simultânea da cadeia polimérica. Uma das possibilidades de dissolução da quitina é uma solução de *N,N*-dimetil acetamida contendo 5% de cloreto de lítio. Ela ainda pode ser dispersa em solução concentrada a quente de tiocianato de lítio e depois precipitada por adição de água, álcool ou acetona (MATHUR e NARANG, 1990).

1.3. Quitosana

1.3.1. Definição

A quitosana (Fig. 1.1c) é um polissacarídeo de cadeia linear, catiônico, que ocorre naturalmente ou pode ser obtido por desacetilação da quitina. Embora não exista uma nomenclatura definitiva que estabeleça uma diferença entre quitina e quitosana, o termo “*quitosana*” geralmente representa copolímeros de 2-amino-2-desoxi-D-glicose e 2-acetamido-2-desoxi-D-glicose, nos quais o grau médio de desacetilação (\overline{GD}), que representa a percentagem de grupos NH_2 livres, é maior que 60% (VARMA, DESHPANDE & KENNEDY, 2004; NG, CHEUNG & MCKAY, 2002; QIN, 1993).

A quitosana foi descoberta por Rouget em 1859, quando ele submetia quitina a um tratamento com solução de hidróxido de potássio à quente. Entretanto, as primeiras pesquisas envolvendo a quitosana só se iniciaram no século seguinte (GOOSEN, 1997).

1.3.2. Estrutura

A quitosana é constituída na maior parte por unidades de 2-amino-2-desoxi-D-glicose unidas por ligação β -(1-4) e sua estrutura é apresentada na Figura 1c.

Além da estrutura flexível da cadeia polimérica, a quitosana apresenta grupos funcionais potencialmente reativos: grupos amino ($-\text{NH}_2$), vários grupos hidroxila primários e secundários nas posições C-2, C-3 e C-6, respectivamente que apresentam forte afinidade com a água. As modificações nestes grupos, produzem diferentes materiais, que podem ser usados, tanto na atividade industrial como em atividades de pesquisa (PETER, 1995).

1.3.3. Solubilidade

Diferentemente da quitina, a quitosana é solúvel em ácidos orgânicos diluídos, tais como ácido acético, ácido fórmico, ácido láctico, assim como em ácidos inorgânicos, após agitação prolongada. Entretanto, a solubilidade depende de vários

parâmetros, tais como grau de desacetilação, massa molar, concentração do ácido e do biopolímero e da força iônica (VARNA, DESHPANDE & KENNEDY, 2003).

Dependendo do pH, o grau de protonação da quitosana muda significativamente; para uma dada concentração, é maior para o HCl, em relação ao HAc. Assim, o grau de protonação depende do pK do ácido usado para solubilizar a quitosana (RINAUDO *et al.*, 1999).

Os grupos amino na quitosana são completamente protonados em $\text{pH} \cong 3$ e a cadeia polimérica carregada positivamente permite a solubilização da mesma, formando soluções viscosas. Sua solubilidade está relacionada com a quantidade de grupos protonados ($-\text{NH}_3^+$) na cadeia polimérica. Quando maior a repulsão eletrostática entre as cadeias, maior a solvatação (MATHUR e NARANG, 1990).

1.3.4. Propriedades

A conformação em solução, as propriedades físicas, físico-químicas e biológicas dependem de parâmetros como, massa molar média (\overline{M}), grau médio de acetilação (\overline{GA}), e a distribuição das duas espécies de resíduos constituintes na cadeia polimérica (SORLIER, 2001).

A massa molar média da quitosana pode ser determinada por vários métodos, tais como cromatografia de permeação em gel (GPC), espectrometria de espalhamento de luz e viscosimetria. Destas, a viscosimetria, é o método mais simples e rápido para determinação da \overline{M} da quitosana em virtude da mesma formar soluções viscosas (GOOSEN, 1997).

A viscosidade da quitosana também é influenciada por muitos fatores, tais como, o grau de desacetilação, massa molar, concentração, força iônica, pH e temperatura. Entretanto, a mudança do pH da solução polimérica pode apresentar resultados diferentes, dependendo do ácido empregado. Com a diminuição do pH, a viscosidade da solução em ácido acético tende a aumentar, enquanto que, com ácido clorídrico, a viscosidade diminui (GOOSEN, 1997).

O \overline{GA} de quitosana é uma medida do número médio de unidades 2-acetamida-2-dexosi-D-glicopiranosose e 2-amino-2-desoxi-D-glicopiranosose. A proporção relativa destas unidades tem efeito na solubilidade da quitosana e constitui um parâmetro importante para determinar o \overline{GA} ou indiretamente o grau

médio de desacetilação (\overline{GD}), que por sua vez representa a concentração de grupos amino, além de exercer grande influência nas propriedades físicas, químicas e biológicas.

O \overline{GA} de quitosana pode ser determinado por inúmeras técnicas, entre elas, espectroscopia de ressonância magnética nuclear (H^1 e C^{13} RMN), espectrofotometria do ultravioleta (UV) e do infravermelho (IV), análise elementar, titulação condutimétrica e potenciométrica, cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e gasosa (GC), análise térmica (TG/DTG), entre outras. A escolha de uma ou outra técnica, dependerá do processo de purificação, da solubilidade da amostra e do equipamento disponível (LAVERTU *et al.*, 2003; SHIGEMASA *et al.*, 1996; HEUX *et al.* 2000; GOOSEN, 1997).

1.3.5. Interação com íons pesados

Os grupos amino da quitosana são mais reativos do que os grupos acetamido da quitina. O par de elétrons livres do nitrogênio nos grupos amino é responsável pela adsorção de cátions metálicos. O grau médio de desacetilação, \overline{GD} determina a fração de grupos amino que estão disponíveis para interação com metais. A protonação de grupos amino em soluções ácidas é responsável pela atração eletrostática de ânions.

De acordo com GUIBAL, 2004, a mudança no pH, conduz a uma mudança no mecanismo de ligação, por exemplo, atração eletrostática em soluções ácidas *versus* quelação em meio próximo de neutro ou vice-versa. A quitosana é muito eficiente em adsorção de cátions metálicos, em pH próximo de neutro e por ânions em soluções ácidas.

1.3.6. Produção industrial

A quitosana comercial é produzida principalmente da desacetilação da quitina. A qualidade e as propriedades da quitosana, tais como pureza, viscosidade, grau de desacetilação, massa molar e polimorfismo, variam profundamente. Muitos destes fatores influenciam as características do produto no processo de fabricação (GOOSEN, 1997).

O preço mundial de quitosana no mercado (em pequenas quantidades) é de US\$ 7,50/10 g (Sigma-Aldrich®). No Brasil, a *Polymar*® no Ceará e a *Phytomare*® em Santa Catarina, são as únicas empresas a produzirem quitosana em escala industrial, com apoio dos centros de pesquisas vinculados às universidades. O produto é classificado como alimento pelo Ministério da Saúde, sendo comercializado como redutor de peso e de colesterol (POLYMAR, 2004; PHYTOMARE, 2004).

1.3.7. Aplicações

As maiores aplicações de quitosana estão centradas em tratamento de águas e efluentes, indústria alimentícia, quelação de íons metálicos, diminuição de colesterol, gorduras, proteínas e também na inibição de algumas células cancerígenas. A tendência atual das indústrias, que usam quitina e/ou quitosana, é gerar produtos com alto valor econômico, tais como, cosméticos, aditivos alimentares, indústria têxtil, membranas semipermeáveis e também como suporte de medicamentos antitumor, também conhecidas como “drug delivery” (GOOSEN, 1997).

1.3.8. Derivados

A quitosana, diferentemente da quitina, oferece possibilidades adicionais para modificações químicas, devido à grande quantidade de grupos amino reativos em sua cadeia. Além disso, a quitosana apresenta reações típicas de aminas, principalmente N-acilação e reação de Schiff (PETER, 1995).

Algumas das várias possibilidades de substituição são resumidos na Figura 1.3.

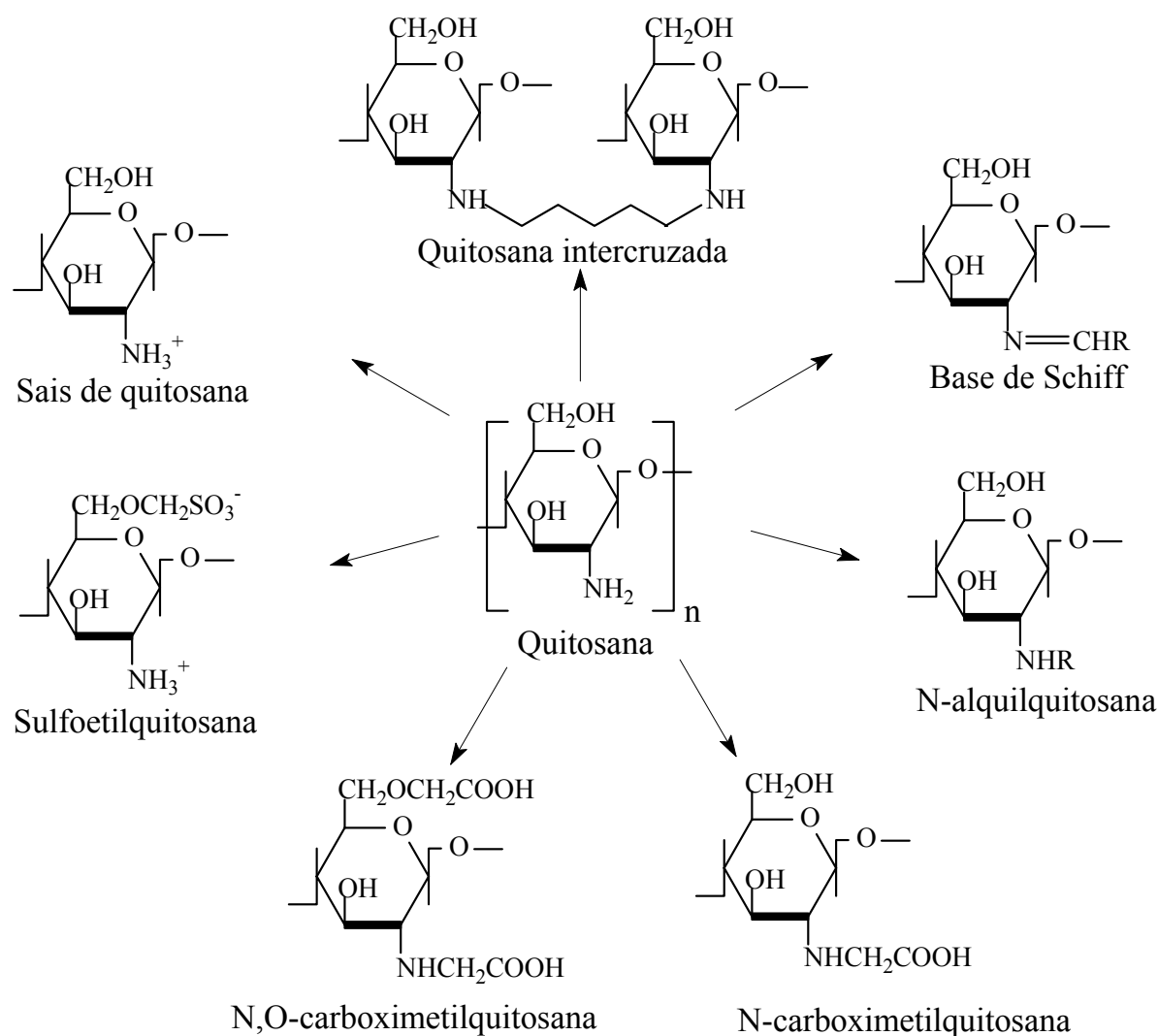


FIGURA 1.3. Derivados de quitosana (PETER, 1995).

Desta forma, podem ser encontrados na literatura um número bastante expressivo de trabalhos sobre quitosana incluindo livros inteiros, resumos de congressos e artigos que demonstram suas propriedades, características e aplicações (GOOSEN, 1997; ROBERTS *et al.*, 1986; SKJAK-BRAEK *et al.*, 1988; CRAVEIRO *et al.* 1999).

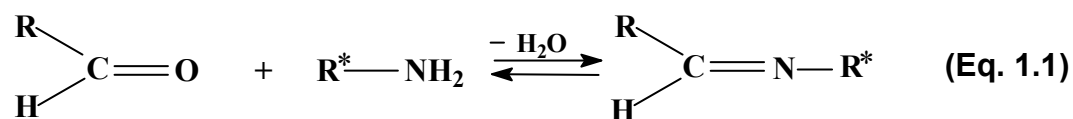
Neste trabalho investigou-se a possibilidade de formar bases de Schiff pela ligação de aldeídos aromáticos ao grupo amino livre da quitosana.

1.4. Bases de Schiff

De acordo com a definição da IUPAC, as bases de Schiff ou iminas são compostos orgânicos que apresentam pelo menos um grupo $R_2C=N-$, em que $R = H$ ou aril e são formadas a partir da condensação de uma amina primária com um grupo carbonila (IUPAC, 2004).

As bases de Schiff foram apresentadas inicialmente pelo químico alemão Hugo Schiff ao publicar um trabalho em 1864 sobre estes compostos (PATAI, 1970; HOLM, EVERETT & CHAKRAVORTY, 1966; COLLINSON & FENTON, 1996).

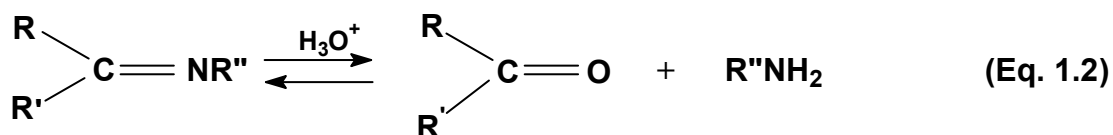
Um reação esquema genérico para obtenção de bases de Schiff é apresentada na Equação 1.1. As condições experimentais que determinam a posição do equilíbrio dependem da natureza da amina e, principalmente, do composto carbonilado. A reação é reversível e prossegue com a formação do intermediário carbinolamina, com conseqüente remoção de água, de acordo com a reação:



dos quais, R e R^* = alquil e/ou aril.

Há poucos métodos químicos qualitativos para detectar especificamente compostos contendo grupo $C=N$. Entretanto, há diversas ferramentas analíticas para determinar a presença do grupo $C=N$, as quais incluem espectrofotometria na região do IV, espectrometria de massa, fluorescência e RMN, além de alguns métodos químicos (PATAI, 1970).

Os compostos que apresentam em sua estrutura grupos $C=N$ hidrolisam-se facilmente, especialmente sob condições ácidas, formando amina e o composto carbonila ou cetona de partida. A hidrólise das bases de Schiff, produzindo seus compostos geradores, serve para identificar estas entidades. A reação envolvida é representada abaixo (Eq. 1.2):



dos quais R' e/ou R'' pode ser hidrogênio.

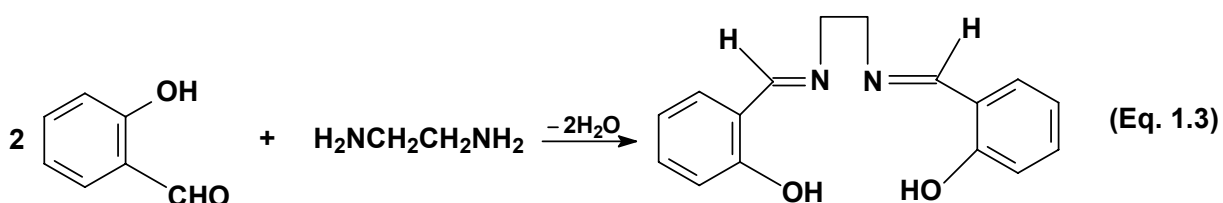
Os métodos químicos usados para quantificar o grupo C=N se enquadram em duas categorias:

- (1) aqueles baseados nas propriedades ácido-base;
- (2) aqueles baseadas na hidrólise, com base na determinação do grupo carbonila ou da amina formada (PATAI, 1970).

Segundo CIMERNMAN *et al.*, 1997, as bases de Schiff apresentam um papel importante na química de coordenação, pois elas formam complexos estáveis com vários metais de transição. São bastante utilizadas como reagentes analíticos, uma vez que elas possibilitam determinações não dispendiosas e simples de muitas substâncias, tanto inorgânicas como orgânicas. Por exemplo, na área de bioinorgânica, as bases de Schiff possibilitam a construção de modelos sintéticos de metalo-proteínas e metalo-enzimas (COLLINSON & FENTON, 1996).

Dentre as bases de Schiff já estudadas, a mais conhecida é o *N-N*(bis-salicilideno)etilenodiamina, também conhecida pela abreviação *Salen*, obtida da reação de condensação entre o salicilaldeído e a etilenodiamina (COTTON & WILKINSON, 1988; APPLETON, 1977). A síntese deste composto é representada na equação 1.3.

O *Salen* é um ligante ácido, com dois grupos hidroxila, tetradentado podendo-se coordenar pelos átomos de nitrogênio e dois de oxigênios.



Nas bases de Schiff, a ligação C=N apresenta propriedades básicas e forte tendência a formar complexos com metais. A força da ligação C = N é insuficiente para, sozinha, formar complexos de coordenação através do par de elétrons livres à um íon metálico. Assim, para formar compostos estáveis, é necessário que esta ligação tenha um outro grupamento funcional próximo a um átomo de hidrogênio substituível, preferencialmente um grupo hidroxila.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA – Quitosana e derivados

A grande variedade de trabalhos sobre propriedades, características e aplicação da quitosana já foi citada.

Diferentes metodologias e estratégias de síntese para derivados de quitosana tem sido propostas na literatura. Uma parte destes trabalhos é dedicada a estudos visando aumentar a solubilidade destes derivados em água e solventes orgânicos. Em outros, procura-se aumentar a capacidade de adsorção de metais pesados em condições ácidas ou neutras.

A recuperação de íons metálicos de efluentes industriais tem levado muitos pesquisadores a investigar a possibilidade de retirar metais pesados usando quitosana. Nos últimos trinta e cinco anos um grande número de pesquisas tiveram como base investigações sobre o mecanismo de interação de quitosana com íons metálicos.

Neste capítulo, descrevem-se trabalhos já publicados na literatura, dedicados a estudos envolvendo a formação de bases de Schiff obtidas a partir de quitosana, a interação destes derivados com metais pesados, métodos para determinação do grau médio de substituição (\overline{GS}), além de alguns trabalhos que enfocam o comportamento térmico de quitosana e seus derivados.

A descrição detalhada dos diversos aspectos que envolvem a química, características e aplicações da quitina e da quitosana é extremamente vasta e sua apresentação, neste trabalho fugiria aos seus objetivos.

HIRANO *et al.*, 1976, propuseram um método para N-acetilação de quitosana, usando anidridos de ácidos. Em meio ácido, o processo é lento, em razão da protonação dos grupos amino, enquanto que, usando uma proporção ácido acético/metanol produz-se N-acetilquitosana. O \overline{GS} foi calculado por análise elementar e os valores obtidos foram comparados com aqueles obtidos através de ^1H RMN. Os derivados apresentaram um \overline{GS} de 0,82 a 1,00 por cada unidade de repetição.

HALL e YALPANI, 1980, investigaram a capacidade de complexação de cobre(II) com N-(salicilaldeído)quitosana. O \overline{GS} foi determinado por análise elementar e o conteúdo de cobre determinado por espectroscopia de absorção atômica. A base de Schiff formada é, então, reduzida com borocianohidreto de sódio (NaCNBH_4). Quando a mesma reage com acetato de cobre(II) em meio aquoso e/ou

metanólico incorpora $0,62 \text{ mmol g}^{-1}$ de íons Cu(II) , após 12 horas de agitação. Com este número, a capacidade de complexação aumentou cinco vezes em relação à base de Schiff e cerca de 47 vezes em relação à quitosana de partida.

Em outro procedimento proposto por HIRANO e MORIYASU, 1981, eles obtiveram derivados de *N*-carboxiacetilquitosana usando anidridos de ácidos dicarboxílicos como reagente. Os derivados obtidos de quitosana apresentaram \overline{GS} variando entre 45 a 50%, por unidade glicosídica. Neste trabalho, os grupos amino não substituídos foram completamente acetilados com anidrido acético.

MUZZARELLI & TANFANI, 1982, obtiveram derivados de quitosana que apresentaram alta capacidade de coordenação com íons metálicos: ditiocarbamatoquitosana, *N*-(*o*-carboxibenzil)quitosana e *N*-carboximetilquitosana. O primeiro é insolúvel em água e pode ser usado em banhos industriais e também em colunas, enquanto que os dois últimos são polieletrólitos e solúveis em água. A capacidade de captação de íons metálicos do primeiro derivado, é devido principalmente ao alto conteúdo de enxofre que conduz à formação de compostos estáveis. Nos dois últimos derivados, esta propriedade, deve-se à presença de grupos amino, carboxila e acetamida.

KOYAMA & TANIGUCHI, 1986 examinaram o efeito de adsorção de cobre(II) em quitosana inter cruzada com glutaraldeído e compararam com a quitina. A quitosana foi tratada com várias quantidades de glutaraldeído em meio ácido e metanólico, variando a estequiometria da reação. Os autores observaram que ocorre um ligeiro aumento quando se usa uma razão 1:1 de CHO/NH_2 interpretado em termos do aumento da hidrofiliidade e acessibilidade dos grupos quelantes. Com o aumento da razão CHO/NH_2 , eles observaram uma diminuição da capacidade de adsorção de cobre devido a diminuição da hidrofiliidade e também de grupos amino em decorrência da formação da base de Schiff.

KURITA *et al.*, 1988, estudaram a capacidade de adsorção de cobre(II) com derivados de quitosana. A síntese inicial consistiu na acetilação de grupos $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CO}-$ com os grupos amino da quitosana. Os derivados obtidos com baixo \overline{GS} (0,05 e 0,10) foram solúveis em solução de ácido acético (HAc), enquanto que aqueles com \overline{GS} acima de 0,30 foram insolúveis. Os autores observaram que o máximo de adsorção destes derivados ocorreu com aqueles com menores \overline{GS} , levando em consideração o inter cruzamento. A capacidade de adsorção diminuiu com o aumento do \overline{GS} .

Também, YANG *et al.*, 1991, estudaram a possibilidade de usar complexos de cobalto(II) obtidos de bases de Schiff biopoliméricas como catalisadores. Neste trabalho, a ligação C=N da base de Schiff foi previamente reduzida com NaCNBH₄. O complexo obtido foi usado para promover a oxidação de catecol em o-quinona, usando oxigênio dissolvido como oxidante.

CÁRDENAS *et al.*, 1992, também estudaram o comportamento térmico de derivados de quitosana por termogravimetria (TG). Todos os derivados se decompõem em um único estágio sob atmosfera de N₂ e a estabilidade térmica dos derivados depende da espécie de ligação estabelecida entre a quitosana e o reagente. Considerando a temperatura de decomposição e a energia de ativação, o derivado *N*-(salicilaldeído)quitosana apresentou uma estabilidade maior em relação ao material de partida. O fator pré-exponencial, a ordem de reação e a energia de ativação do processo de decomposição também foram determinadas.

PENICHE-COVAS *et al.*, 1993, investigaram o comportamento térmico (TG e DSC) de quitosana e *N*-(2-hidroxi-3-mercaptopropil)quitosana, um derivado obtido a partir de quitosana com epíclorohidrina. Segundo os autores, o processo acontece em quatro etapas distintas e os parâmetros cinéticos foram calculados para cada etapa. O \overline{GS} do derivado, cerca de 55%, foi obtido a partir de análise elementar.

BABA *et al.*, 1994, estudaram a capacidade de adsorção de cobre(II) e ferro(III) em *N*-(2-piridilmetil)quitosana. Para este derivado, o \overline{GS} , determinado por análise elementar, foi cerca de 0,9. A constante de estabilidade foi maior para cobre(II) ligado a moléculas de amônia, cujo átomo de nitrogênio atua como ligante. Este fenômeno deve ser atribuído a diferença de afinidade do átomo de nitrogênio no anel piridina introduzido na quitosana em relação à cobre(II) e ferro(II). Os resultados obtidos serviram de modelo para investigação de separação química e hidrometalurgia.

WELTROWSKI *et al.*, 1996, foram os primeiros a estudar a adsorção de metais pesados com derivados de quitosana em meio ácido. A capacidade de adsorção foi melhor para os compostos dissulfonados em relação aos monossulfonados. Este fenômeno foi atribuído ao caráter anfótero do derivado monossulfonado. Estes derivados são usados especialmente na adsorção espécies metálicas em efluentes industriais. O \overline{GS} de quitosana monossulfonada, calculado

por análise elementar e titulação potenciométrica, foi cerca de 80%, enquanto que para derivados dissulfonados foi da ordem de 50%.

SREENIVASAN, 1996, investigou o comportamento térmico de sais de mercúrio(II), cobre(II) e ferro(II) com quitosana, usando curvas DSC. Ele observou que o perfil das curvas DSC dos complexos muda em função da natureza da ligação metal-quitosana. O autor sugeriu ainda, que o grupo NH_2 da quitosana exerce forte influência na coordenação do íon metálico na cadeia polimérica.

URAGAMI *et al.*, 1997, prepararam membranas a partir de derivados *N*-alquilquitosana. A permeabilidade destas membranas foi investigada a partir das determinações de densidade, cristalinidade, energia livre da superfície e grau de crescimento. O grau de permeação e o fator de separação para estudos de seletividade por permeação em água são influenciados pelo número de carbonos do grupo alquil. Neste trabalho, o \overline{GS} foi determinado por ^1H RMN a partir das área do pico de hidrogênio ligado ao carbono 2 da unidade glicosídica e a área do pico do hidrogênio do grupo alquila (R). O \overline{GS} , cujos valores variaram de 2,9 a 3,7% por mol de grupo alquila, afetou muito pouco o grau de permeação, diferentemente do fator de separação.

CRINI *et al.*, 1997, obtiveram derivados de quitosana a partir de *N*-benzilsulfonados. A base de Schiff, um produto intermediário, foi reduzida com NaCNBH_4 . O \overline{GS} foi calculado por ^1H RMN a partir da razão da área do pico de hidrogênio no anel aromático e a área do pico de hidrogênio na unidade desacetilada da cadeia polimérica. Para o derivado monossulfônico, o \overline{GS} foi de 83% enquanto para o derivado dissulfônico, foi obtido 47%. Valores muito próximos foram encontrados usando análise elementar.

RODRIGUES *et al.*, 1998, usando quitosana funcionalizada com 2-piridinacarboxilaldeído e 4-piridinacarboxilaldeído estudaram as constantes de equilíbrio de adsorção destes derivados com soluções aquosas de cobre(II). Os valores das constantes de equilíbrio foram calculados pela Equação de Langmuir. Os valores mais elevados foram encontrados para *N*-(2-piridilmetil)quitosana e deve-se à posição do nitrogênio no anel piridina. Os autores ainda determinaram o \overline{GS} por análise elementar, que foi de 85% para os dois derivados.

SIEVAL *et al.*, 1998, desenvolveram um método para obtenção de derivados de quitosana para aumentar a capacidade de absorção de medicamentos hidrofílicos e macromoleculares. Utilizando-se de uma reação em duas etapas, eles

sintetizaram o derivado, cloreto de *N*-trimetilquitosana com alto grau de quartenização. Usando espectroscopia de RMN, eles obtiveram cerca de 70% de substituição (\overline{GS}) na cadeia polimérica.

TIRKISTANI, 1998a, estudou o comportamento térmico de quitosana funcionalizada com compostos cíclicos oxigenados. A análise das curvas TG e DSC mostraram uma diminuição da estabilidade térmica provocada pela remoção dos grupos aminas livres. É provável, que estes derivados podem ser usados como seqüestrantes de íons metálicos.

Em seu outro trabalho, TIRKISTANI, 1998b, investigou o comportamento térmico de bases de Schiff obtidas a partir de quitosana. Estas bases foram obtidas pela condensação de grupos amino livres da quitosana com aldeídos aromáticos. Todas as bases de Schiff formadas eram insolúveis na maioria dos solventes orgânicos e intensamente coloridas. De acordo com as curvas TG e DSC, as bases de Schiff apresentaram uma diminuição na temperatura de início de decomposição em relação a quitosana de partida. Deve-se destacar, nos dois trabalhos (TIRKISTANI, 1998a e 1998b), não foi calculado o \overline{GS} das quitosanas funcionalizadas.

HIRANO *et al.*, 1999, estudaram as propriedades mecânicas de fibras especiais obtidas a partir de quitosana modificadas tratadas com aldeídos. O \overline{GS} das quitosanas modificadas foram obtidas por análise elementar e variaram de 0,8 a 1,0. Os valores de tenacidade e alongamento dos filamentos de quitosana apresentaram pouca mudança no tratamento com monoaldeídos com exceção do formaldeído e oxaldeído.

BECKER *et al.*, 2000, obtiveram seis diferentes tipos de derivados de quitosana obtidos a partir de aldeídos e/ou ácidos carboxílicos. Além disso, eles estudaram a possibilidade de adsorção de soluções de níquel(II), zinco(II) e cádmio(II). Quatro dos seis derivados mostraram alta capacidade de adsorção em soluções de sulfato em relação a outras soluções de nitrato e cloreto. Entretanto, os derivados se mostraram pouco seletivos para cádmio(II), com exceção das soluções de cloreto. Contrariamente, os outros dois derivados são altamente seletivos para níquel(II) e cádmio(II) e são função do pH.

QU *et al.*, 2000, estudaram a cinética de degradação térmica de quitosana e derivados em condições isotérmicas e dinâmicas. Usando curvas TG e DSC, eles demonstraram que existe uma forte interação entre a água e a cadeia

polimérica após o enxerto com ácido láctico e/ou glicólico. Tanto a energia de ativação quanto a temperatura de degradação diminuem em amostras de quitosana enxertadas. Provavelmente, isto é decorrente da baixa estabilidade térmica das cadeias laterais do ácido láctico e/o ácido glicólico.

Usando diferentes condições experimentais, tais como tempo de reação, temperatura e natureza do agente redutor, RINAUDO *et al.*, 2001, isolaram derivados de quitosana obtidos a partir de ácido levúlico. A grande vantagem desta síntese é o caráter anfótero da (carboxibutil)quitosana, que é solúvel em qualquer pH, diferentemente da quitosana que só é solúvel em meio ácido. Usando espectroscopia de ^{13}C e ^1H RMN, eles obtiveram \overline{GS} em torno de 35%, usando uma relação entre a área dos núcleos de hidrogênio do grupo butil ($-\text{CH}_3$) e a área do núcleo de hidrogênio do carbono 2 no anel glicopiranosose.

Mais adiante, BABA *et al.*, 2002, apresentaram um estudo sobre a seletividade de íons metálicos com *N*-(metilditiocarbonato)quitosana e *N*-(fenilditiocarbonato)quitosana, obtidos a partir do ácido alquiltiociânico. O \overline{GS} calculados por análise elementar, foi cerca de 0,9. A adsorção de cobre(II) no derivado de quitosana foi seletiva e a diferença de afinidade foi atribuída ao átomo de enxofre do grupo tiocarbonil.

KITTUR *et al.*, 2002, propuseram um método para calcular o \overline{GA} e o \overline{GS} , a partir da área dos picos DSC. Usando a etapa de decomposição de quitosana e derivado. Considerando que a área relativa ao pico de decomposição se altera em função da massa molar e do conteúdo de grupos acetil e carboximetil, os autores desenvolveram uma relação entre o calor de reação (ΔH) e o \overline{GS} e/ou \overline{GA} .

KURITA *et al.*, 2002, obtiveram derivados de quitina com afinidade à solventes orgânicos. Inicialmente, foram sintetizadas bases de Schiff através da substituição de grupos amino da quitosana com três espécies de aldeídos. As bases de Schiff obtidas foram reduzidas com NaCNBH_4 , para formar *N*-alquilquitosana. Tais derivados foram posteriormente transformados nos correspondentes *N*-alquilquitina pela acetilação com anidrido acético. O \overline{GS} das bases de Schiff, calculados por análise elementar, pela relação C/N, variou de acordo com a quantidade de aldeído, sendo 0,45 a 1,00 para formaldeído; 0,07 a 1,00 para acetaldeído e 0,13 a 1,00 para pentaldeído.

Recentemente, SKORIK *et al.*, 2003, obtiveram *N*-(2-carboxietil)quitosana, a partir de derivados de ácido propiônico, e em seguida, determinaram a constante de protonação de grupos amino e carboxilato usando titulação potenciométrica. O método proposto, além de não usar reagente tóxico, conduz a regioseletividade da *N*-carboxietilação em cerca de 100% e o \overline{GS} pode ser controlado pelo tempo de reação. Os derivados foram caracterizados quantitativamente usando RMN, análise elementar e algumas vezes usando potenciometria. O \overline{GS} , calculados pelas três técnicas ficaram bastante próximos.

Recentemente, WANG *et al.*, 2003, investigaram a possibilidade de usar complexos de cobre obtidos de bases de Schiff como catalisadores. Os mesmos se mostraram ativos na ciclopropanação de olefinas. Além disso, podem ser recuperados e reutilizados na reação.

TABOADA *et al.*, 2004, estabeleceram um procedimento para a síntese de derivados de quitosana. Os novos derivados foram caracterizados por análise elementar, espectrofotometria na região do IV e espectroscopia de ^{13}C RMN. O \overline{GS} foi calculado por análise elementar e confirmado por ^{13}C RMN, variando de 29% para *N*-(3,5-dietilaminobenzoila)quitosana e de 30% para *N*-(4-etilaminobenzoila)quitosana. Tais derivados, apresentaram potencialidade na captação de metais pesados, pigmentos e proteínas. No mesmo trabalho, foi apresentado o comportamento térmico dos derivados. Estes derivados, apresentaram estabilidade térmica muito maior do que a quitosana de partida.

Finalmente, VARMA *et al.* 2004, descreveram um resumo completo de quitosana e seus derivados através da complexação com íons metálicos. Neste trabalho, várias classes de derivados de quitosana são citadas e comparadas em relação à sua capacidade de retenção de íons metálicos, como também os métodos analíticos para caracterizá-los.

CAPÍTULO 3

OBJETIVOS

3. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi o de obter bases de Schiff biopoliméricas a partir de quitosana e aldeídos aromáticos: salicilaldeído, 5-bromosalicilaldeído, 5-clorosalicilaldeído, 5-nitrosalicilaldeído, 5-metilsalicilaldeído e 5-metóxisalicilaldeído e caracterizá-las por técnicas espectroscópicas e termoanalíticas.

Tais bases poderão ser usadas, no futuro como reagentes analíticos, para confecção de eletrodos modificados, para remoção mais eficiente de metais pesados, entre outras aplicações.

Além do objetivo principal, o trabalho envolveu diversas etapas, desenvolvidas com os seguintes objetivos específicos:

- ✓ caracterizar quitosana comerciais e investigar o comportamento térmico utilizando Termogravimetria/Termogravimetria derivada (TG/DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC);
- ✓ sintetizar bases de Schiff biopoliméricas obtidas de quitosana comercial;
- ✓ caracterizar as bases de Schiff biopoliméricas usando técnicas tais como: espectroscopia na região do infravermelho (IV), ^1H RMN e análise elementar;
- ✓ Correlacionar o grau médio de substituição (\overline{GS}) com as propriedades estruturais dos compostos obtidos;
- ✓ Estudar o comportamento térmico das bases de Schiff biopoliméricas e relacionar com a quitosana de partida;
- ✓ sintetizar e caracterizar complexos de cobre obtidos de bases de Schiff biopoliméricas;
- ✓ Investigar as propriedades morfológicas das bases de Schiff biopoliméricas com os complexos de cobre biopoliméricos.

CAPÍTULO 4

PARTE EXPERIMENTAL

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Reagentes e soluções

4.1.1. Reagentes

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico PA e utilizados sem tratamento prévio, exceto quando indicado. As amostras de quitosana foram adquiridas dos fornecedores especificados abaixo e depois purificadas de acordo com o procedimento descrito na literatura:

- Quitosana comercial (*Fluka*[®]) que, segundo o fabricante, foi obtida de cascas de caranguejo e apresenta média massa molar (amostra QF, lote 22742);
- Quitosana comercial (*Aldrich*[®]) que, segundo o fabricante, apresenta baixa massa molar e grau médio de desacetilação (\overline{GD}) de 84,7% (amostra QA, lote 44,886-9);
- Quitosana comercial (*Polymer*[®]) que o segundo o fabricante, apresenta média massa molar (amostra QP, lote 35).

Vale salientar que, nem a quitosana da Fluka, nem a Polymer trazem a especificação para \overline{GD} , no rótulo.

A procedência dos demais reagentes é apresentada na Tabela 4.1:

TABELA 4.1. Principais reagentes usados neste trabalho e procedências

Reagentes	Procedência
Ácido clorídrico (HCl)	Mallinckrodt
Ácido nítrico (HNO ₃)	J. T. Baker
Ácido acético glacial (HAc)	Mallinckrodt
Hidróxido de sódio (NaOH)	Reagen
Sulfato de cobre (CuSO ₄ .5H ₂ O)	Synth
Acetato de sódio crist. (CH ₃ COONa.3H ₂ O)	Merck
Ftalato ácido de potássio (C ₈ H ₅ KO ₄),	Reagen
Ácido etilenodiaminotraacético (Na ₂ H ₂ Y)	Merck
Álcool etílico P.A. (C ₂ H ₅ OH)	Synth
Salicilaldeído (C ₇ H ₆ O ₂) 98%	Aldrich
5-nitrosalicilaldeído (C ₇ H ₅ NO ₄) 98%	Aldrich
5-metilsalicilaldeído (C ₈ H ₈ O ₂) 98%	Aldrich
5-metóxisalicilaldeído (C ₈ H ₈ O ₃) 98%	Aldrich
5-bromosalicilaldeído (C ₇ H ₅ O ₂ Br)	Aldrich
5-clorosalicilaldeído (C ₇ H ₅ O ₂ Cl)	Aldrich

4.1.2. Soluções

A água empregada no preparo de soluções e nos ensaios foi purificada em um sistema Milli-Q Plus (Millipore), cuja resistividade na coleta era de 18 M Ω cm.

Soluções de NaOH aproximadamente 0,1 mol L⁻¹ foram preparadas e padronizadas com uma solução 0,1000 mol L⁻¹ de ftalato ácido de potássio (C₈H₅KO₄), utilizando como indicador uma solução alcoólica de fenolftaleína 1% (v/v) (JEFFERY *et al.*, 1992). As soluções de HCl aproximadamente 0,1 mol L⁻¹ foram preparadas e padronizadas com solução de NaOH descrita acima após padronização, por titulação condutimétrica.

As soluções de ácido acético 0,1 e 0,5 mol L⁻¹ foram preparadas por diluição direta do estoque e utilizadas sem padronização prévia.

A solução tampão de ácido acético/acetato (pH \cong 4,5) foi preparada segundo o procedimento descrito na literatura (MORITA & ASSUMPÇÃO, 1983).

Uma solução de Cu²⁺ 3,98 x 10⁻² mol L⁻¹ foi preparada a partir de uma massa conhecida de CuSO₄.5H₂O e padronizada com solução de EDTA 1,0 x 10⁻² mol L⁻¹, utilizando titulação condutimétrica e usando murexida como indicador (SCHWARZENBACH & FLASCHKA, 1965).

4.2. Técnicas e instrumentos usados

4.2.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho (IV) foram registrados em um espectrofotômetro Bomem-Michelson FT-IR na região de 400 a 4000 cm⁻¹. Os espectros de IR foram obtidos usando pastilhas preparadas a partir de amostras previamente secas em estufa a pressão reduzida por 15 horas a 60°C. Após este período, cerca de 1,5 mg de amostra são misturadas a 100 mg de KBr previamente seco em estufa, e a mistura homogeneizada em almofariz de ágata. A mistura foi prensada em prensa hidráulica para formar uma pastilha de aproximadamente 0,20 mm de espessura e deixada em estufa à vácuo a 110°C por 20 horas.

4.2.2. Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H RMN)

Para obter os espectros de ^1H RMN a amostra foi dissolvida seguindo procedimentos descritos na literatura (HIRAI *et al.*, 1991; SIGNINI & CAMPANA-FILHO, 1998).

Inicialmente, uma solução acidificada 1% (v/v) foi preparada pela adição de 0,01 mL de HCl concentrado a 0,99 mL de D_2O . Cerca de 10 mg de amostra foram adicionadas a 1 mL desta solução e mantida sob agitação contínua durante 20 horas a temperatura ambiente. Uma alíquota dessa solução viscosa foi colocada em tubos de quartzo de 5 mm de diâmetro. O tubo foi mantido em banho-maria (70°C) até que atingisse o equilíbrio térmico antes de iniciar o experimento. Para diminuir a interferência do sinal do solvente (HDO) com os picos da amostra, o experimento foi conduzido a uma temperatura de 70°C .

Os espectros de ^1H RMN foram obtidos em um espectrômetro BRUKER DRX400. Em adição, visando melhorar a resolução dos picos foram estipuladas as seguintes condições: pulso acumulado de 16 varreduras e LB de 0,30 Hz. A largura espectral e os pontos foram de 8000 Hz e 32 K, respectivamente. Os espectros foram calibrados a partir do sinal do ácido 3-(trimetilsilil)-1-propano sulfônico- d_4 (TSPA) em 0,00 ppm contido na água deuterada.

4.2.3. Titulação condutimétrica

Neste caso, cerca de 20 mg das amostras de quitosana foram adicionadas a 5 mL de solução de ácido clorídrico $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ sob agitação contínua por cerca de 18 horas a temperatura ambiente. Em seguida, a solução viscosa foi diluída e titulada com solução de NaOH $0,17 \text{ mol L}^{-1}$ previamente padronizada. Durante a titulação, a temperatura foi controlada a $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ com auxílio de um banho termostaticado Marconi (Modelo MA 184/6). As variações de condutância durante a titulação foram medidas em um condutivímetro Micronal (Modelo B330), equipado com célula condutimétrica Digimed (Modelo DMC-010).

4.2.4. Medidas de viscosidade

Cerca de 50 mg de amostra de quitosana purificada foi dissolvida em 25 mL de solução tampão (ácido acético / acetato de sódio, pH ~ 4,5), sob agitação constante por 15 horas. A solução foi então imersa em banho-maria a 80°C durante dois minutos e, em seguida resfriada à temperatura ambiente, acrescentou-se 25 mL de solução tampão e imergiu-se novamente a 80°C por dois minutos. Após atingir a temperatura ambiente, a solução foi filtrada em membrana de celulose (Millipore) de porosidade 0,45 µm. A alíquota de 15 mL foi colocada em capilar de vidro com diâmetro interno de 0,45 mm termostatizado a $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ para diluição seriada. Os tempos de escoamento foram determinados em viscosímetro Schott-Geräte (Modelo AVS-350), acoplado ao sistema diluidor automático (Modelo AVS 20). A solução com viscosidade relativa menor que 1,8, foi seqüencialmente diluída no próprio capilar, através da adição do tampão ácido acético/acetato (pH = 4,5), até atingir uma viscosidade relativa próxima de 1,2. Foram medidos valores de tempos de escoamento de $[\eta]$ correspondentes à quatro determinações independentes, que não apresentassem variação maior que 0,09%. Todos os tempos de escoamento foram automaticamente corrigidos para efeitos cinéticos, pelo acionamento de dispositivo específico no sistema de gerenciador das medidas.

4.2.5. Análise elementar (carbono, hidrogênio e nitrogênio)

Para as análises elementares as amostras de quitosanas, das bases de Schiff e dos complexos, foram previamente secos em estufa a pressão reduzida a 60°C e mantidas em dessecador com sílica gel antes da análise. Foram pesadas em torno de 3 mg das amostras e colocadas em um analisador elementar da *Fisons Instruments* (Modelo EA 1108 CHNS).

4.2.6. Difração de raios X

As amostras Q_{S-Cu} , Q_{N-Cu} , Q_{ML-Cu} e Q_{MO-Cu} foram colocadas em cadinhos de porcelana em um forno da EDG (Modelo Aluminitop) e submetidas a um programa para queima do material em condições pré-estabelecidas: atmosfera de ar até 600°C e isoterma de 30 min.

As amostras na forma de pó foram compactadas, utilizando-se lâmina de vidro, e transferidas para um porta-amostra horizontal.

Os resíduos da decomposição térmica foram caracterizados por difratometria de raio X, método do pó, usando radiação $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) entre 20 e 70° com um difratômetro de raios X Siemens (Modelo D-5000) e monocromador de grafite 40kV e 20 mA.

4.2.7. Determinação de cobre

A concentração de cobre nas amostras foi determinada pela quantidade de resíduo obtido em curvas termogravimétricas. O cálculo foi obtido pela massa de CuO formada após os complexos de cobre serem submetidos à decomposição térmica sob atmosfera de ar até 600°C e uma isoterma de 30 minutos.

4.2.8 - Medidas termogravimétricas (TG)

A Termogravimetria (TG) é uma técnica na qual a variação de massa (perda ou ganho de massa) de uma substância é determinada como função da temperatura e/ou tempo (WENDLANDT, 1986). Como qualquer técnica instrumental, há inúmeros fatores que afetam a natureza, precisão e exatidão dos resultados experimentais. Neste trabalho, parâmetros como razão de aquecimento e vazão de gás foram otimizados para os experimentos realizados (CAVALHEIRO *et al.*, 1995).

As medidas termogravimétricas (TG) foram realizadas em um módulo termogravimétrico Du Pont (Modelo TGA 951) associado a um termoanalisador TA Instruments (Modelo TA 9900) usando massa de 7,0 mg, suporte de amostra de platina, razão de aquecimento de 5, 10 e 20°C min^{-1} sob atmosfera dinâmica de ar e N_2 (vazão 100 mL min^{-1}).

Para determinar com maior precisão os intervalos de temperatura correspondendo à percentagem de hidratação, decomposição da matéria orgânica e resíduo formado, utilizaram-se as curvas DTG, correspondentes à derivada primeira das curvas TG.

4.2.9 - Medidas de calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma técnica na qual mede-se a diferença de energia (ΔH) entre uma amostra e um material de referência, quando ambas são submetidas a uma programação controlada de temperatura (WENDLANDT, 1986; BROWN, 1988).

As medidas de DSC foram realizadas em um módulo calorimétrico diferencial Du Pont (Modelo DSC 910, fluxo de calor), acoplado a um termoanalisador TA Instruments (Modelo 9900). As condições utilizadas foram: massa de amostra 3 mg, com razão de aquecimento de 5, 10 e 20 °C min⁻¹, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio e de ar, com vazão de gás em ambas as atmosferas de aproximadamente 100 mL min⁻¹. O suporte de amostra utilizado foi um cadinho de alumínio fechado com um furo no centro da tampa. Uma panela vazia de alumínio foi usado como referência. Para todas as amostras, os experimentos foram realizados em duplicata.

Neste trabalho, foram feitos estudos da razão de aquecimento e atmosfera da cela calorimétrica.

Também neste caso, foram realizados estudos em temperatura sub-ambiente buscando detectar eventos térmicos que não envolvessem perda de massa, tais como, fusão, transição vítrea (T_g), etc.

As condições de trabalho foram aquelas sugeridas pelo fabricante do equipamento, ou seja, para polímeros, massa de amostra em torno de 11 mg em suporte de amostra de alumínio com furo central. Tanto o suporte vazio como aquele com a amostra foram resfriadas na própria cela calorimétrica até uma temperatura próxima de -50°C usando nitrogênio líquido. Submeteu-se a amostra a um programa de aquecimento de -50°C até 150°C em atmosfera de N₂ (vazão de gás 100 mL min⁻¹) e razão de aquecimento de 20°C min⁻¹.

4.2.10. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia da quitosana (QA), da base de Schiff biopolimérica (Q_S) e do complexo biopolimérico (Q_{S-Cu}) foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura digital Zeiss (Modelo LEO-440).

As amostras, armazenadas em dessecador com sílica gel, foram colocadas sobre fita adesiva de carbono no porta-amostra de alumínio e recobertas com ouro, com espessura de recobrimento de 20 nm. A corrente do feixe utilizada foi de 500 pA e a potência do feixe de 20 kV.

4.3. Procedimentos experimentais

4.3.1. Purificação de quitosana

Aproximadamente 20 mg de quitosana foi dissolvida em um volume suficiente de ácido acético $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, sob agitação contínua, por aproximadamente 18 horas. A solução viscosa resultante foi filtrada sob pressão positiva através de membranas de celulose (Millipore) de porosidade 5 e $0,8 \mu\text{m}$. À solução filtrada, adicionou-se, lentamente, hidróxido de amônio concentrado até a precipitação de quitosana. O precipitado foi lavado com água até obter um pH neutro para o filtrado. Em seguida, foi lavado com etanol, colocado em placa de Petri para secagem em temperatura ambiente e, posteriormente, em estufa à pressão reduzida por 24 horas a 60°C . A secagem é necessária para permitir a moagem e peneiramento. O material foi submetido à moagem em moinho tipo facas Marconi (Modelo MA 048), resultando um pó esbranquiçado. Após seco, o material é peneirado em peneira marca Granutest de abertura $0,210 \text{ mm}$, correspondente a 50 mesh, e mantido em dessecador sobre sílica gel.

As amostras de quitosana foram caracterizadas por análise elementar (C, H e N), espectroscopia de absorção na região do infravermelho, titulação condutimétrica e ^1H RMN. As duas últimas técnicas, são úteis para determinar o grau médio de acetilação (\overline{GA}) e/ou grau médio de desacetilação (\overline{GD}).

4.3.2. Determinação do \overline{GD} e \overline{GA}

4.3.2.1. Usando Titulação condutimétrica

Para as medidas do \overline{GD} das amostras de quitosana foi levado em consideração os dois pontos de inflexão da curva de titulação. O primeiro conjunto de pontos lineares representa a neutralização do excesso de ácido presente. O

segundo, corresponde à neutralização de prótons dos grupos amino da quitosana, e o terceiro conjunto de pontos refere-se ao excesso de base, após o segundo ponto de equivalência. Estas três retas originam por extrapolação dois pontos de inflexão que correspondem ao volume de base necessário para neutralizar os grupos amino protonados. O número de equivalentes de grupos ácidos foi calculado usando a Equação 4.1.

$$\% \overline{GD} = \frac{16,1[base](V_2 - V_1)}{m} \quad (\text{Eq.4.1})$$

$$\% \overline{GA} = 100 - \% \overline{GD} \quad (\text{Eq.4.2})$$

Nestas equações, \overline{GD} é o grau médio de desacetilação, \overline{GA} é o grau médio de acetilação, V_1 é o volume de base usado para a neutralização de excesso de HCl; V_2 é o volume de base usado para a neutralização dos grupos ácidos da quitosana; $[base]$ é a concentração da base usada e m é a massa da amostra de quitosana.

4.3.2.2. Usando ^1H RMN

Como a dissolução da quitosana em meio ácido resulta em uma solução viscosa, faz-se necessário que as medidas por ^1H RMN sejam realizadas a 70°C . No entanto, a aquisição de dados deve ser realizada rapidamente ao se efetuar a análise nesta temperatura, de modo a minimizar problemas causados pela eventual hidrólise ácida (VARUM *et al.*, 2001).

Várias relações baseadas nas áreas dos picos de hidrogênio podem ser usadas para calcular o grau médio de acetilação \overline{GA} usando espectroscopia ^1H RMN. Por exemplo podem ser usadas as seguintes relações:

i) utilizando a área do pico na região de 2 ppm, atribuído aos núcleos de hidrogênio da metila do grupo acetamido (**H-Ac**) e à área do pico em 3,2 ppm, atribuído ao núcleo de hidrogênio na posição 2 do anel glicosamino, no qual o grupo amino está presente (**A_{H-2}**).

$$\% \overline{GA} = \left(\frac{A_{H-Ac}}{3A_{H-2}} \right) \times 100 \quad (\text{Eq. 4.3})$$

ii) utilizando a área do pico na região de 2 ppm, atribuído aos núcleos da metila do grupo acetamido (**H-Ac**) e a soma das áreas dos picos atribuídos ao núcleo na posição 1 do anel de glicosamino, no qual o grupo amino está presente (**A_{H-1D}**) e a área do pico relativo ao núcleo na posição 1 do anel de glicosamino no qual o grupo acetamido está presente (**A_{H-1A}**).

$$\% \overline{GA} = \left(\frac{A_{CH_3}}{3x(A_{H-1D} + A_{H-1A})} \right) \times 100 \quad (\text{Eq. 4.4})$$

A escolha da relação de áreas representada pela Eq.4.5 e 4.6 deve-se ao fato de que as áreas relativas a núcleos dos grupos metila, presentes no grupo acetamido, e ao núcleo na posição 2 do anel de glicosamino, estão relativamente livres das influências do pico de **DOH** ($\delta = 3,8$ ppm). A formação de DOH é decorrente do equilíbrio apresentado na Eq. 4.5.



4.3.3. Síntese das bases de Schiff obtidas a partir de quitosana

Em um balão de fundo chato com capacidade 150 mL foram colocados 0,200 g (aproximadamente 1,12 mmol) de quitosana Aldrich ($\overline{GD} = 90,2$) em 25 mL de ácido acético 0,1 mol L⁻¹, sendo a suspensão agitada continuamente. Após 6 horas de agitação, formou-se uma solução viscosa. A esta solução, verteu-se 50 mL de uma solução alcoólica de salicilaldeído e/ou derivados preparada anteriormente, cuja proporção corresponde a 2 mol de salicilaldeído para cada unidade de repetição de quitosana (2:1 mol/mol).

A mistura continuou sob agitação por mais 16 horas. Durante este intervalo formou-se um gel de coloração amarela.

O produto foi concentrado em evaporador rotatório Fisaton por cerca de 2 horas sob pressão reduzida, a 40°C. Em seguida, foi separado por filtração,

lavado várias vezes com etanol PA a fim de eliminar algum excesso de reagente (salicilaldeído e/ou derivados). Para secagem do material, o mesmo foi mantido em placa de Petri durante 3 dias. Posteriormente, o material foi seco em estufa à vácuo Marconi (Modelo MA030) a pressão reduzida por 24 horas a uma temperatura de 60°C e foi mantido em dessecador sobre sílica gel.

Finalmente, o material seco foi triturado em almofariz, resultando em um pó de coloração amarela. O produto foi tamisado em peneira marca Granutest de abertura 0,210 mm, correspondente a 50 mesh, e mantido em dessecador sobre sílica gel.

As bases de Schiff biopoliméricas foram caracterizados por análise elementar (C, N e H), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV), espectroscopia de ^1H RMN.

4.3.4. Síntese dos complexos de cobre obtidos das bases de Schiff biopoliméricas

Em 25 mL de solução aquosa de CuSO_4 $3,98 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 4) adicionou-se 0,100 g de base de Schiff biopolimérica (Q_S , Q_N , Q_{ML} e Q_{MO}) a temperatura ambiente. A quantidade estequiométrica de íons cobre necessária para complexação foi calculada pelo \overline{GS} . A suspensão permaneceu sob agitação contínua por 15 horas. O produto final, foi separado por filtração, lavado várias vezes com água desionizada para remover o excesso de sulfato de cobre e seco em estufa à pressão reduzida por 20 horas a 60°C. O pó, cuja coloração variou de amarelo-esverdeada a verde dependendo do \overline{GS} , foi mantido em dessecador sobre sílica gel.

Os complexos obtidos foram caracterizados por análise elementar (C, N e H), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV), espectroscopia de ^1H RMN e a concentração de cobre foi calculada pelo resíduo obtido nos experimentos de termogravimetria (TG).

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização da quitosana

As amostras de quitosanas comerciais (QF, QA e QP) foram purificadas de acordo com a literatura (SIGNINI & CAMPANA-FILHO, 2001). As amostras foram purificadas para eliminar materiais insolúveis e/ou agregados presentes nos polissacarídeos. Após a purificação, foi possível determinar as propriedades estruturais e físico-químicas das quitosanas utilizadas.

O procedimento de purificação mostrou-se apropriado, pois os resultados foram reprodutíveis e os rendimentos semelhantes, permitindo a recuperação de 85-90% da massa inicial na forma de quitosana purificada.

As amostras de quitosana purificadas após moídas e peneiradas, são constituídas de um pó fino e de coloração âmbar.

5.1.1. Determinação da massa molar média por viscosimetria

A massa molar média (\bar{M}) das amostras de quitosanas foi determinada por viscosimetria. Embora existam métodos absolutos, a viscosimetria é um método mais simples e mais rápido do que outros citados na literatura (GOOSEN *et al.*, 1997).

As medidas de viscosidade são feitas com base no tempo de escoamento do solvente e das soluções diluídas do polímero, utilizando-se um viscosímetro. A viscosidade de uma solução de polieletrólito pode ser descrita como função de sua viscosidade intrínseca e de sua concentração, caso não ocorram interações entre as macromoléculas (sistema diluído). Assim, a equação de Huggins pode ser usada (Eq. 5.1)

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + K_H [\eta]^2 C \quad (\text{Eq. 5.1})$$

dos quais η_{sp} é a viscosidade específica; η_{sp}/C é a viscosidade reduzida (mL g^{-1}); $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca (mL g^{-1}); K_H é a constante de Huggins e C é a concentração da solução (g mL^{-1})

Na Tabela 5.1 estão apresentados os valores de viscosidade intrínseca ($[\eta]$), da constante de Huggins (\mathbf{K}), da constante α e os valores de massa molar média (\bar{M}) das amostras de quitosana determinados por viscosimetria (RINAUDO *et al.*, 1993):

TABELA 5.1. Valores de viscosidade intrínseca ($[\eta]$), da constante de Huggins (\mathbf{K}), a constante α e massas molares médias (\bar{M}) determinadas para quitosanas comerciais

Amostra	\bar{GA} / %	$[\eta]$ /mL g ⁻¹	\mathbf{K}	α	$\bar{M} \times 10^4$ / g mol ⁻¹
QF	23,0	942	0,074	0,76	25,2 ^(a)
QA	9,8	360	0,076	0,76	6,9 ^(b)

^avalor calculado empregando $\mathbf{K} = 0,074$ e $\alpha = 0,76$. ^bvalor calculado empregando $\mathbf{K} = 0,076$ e $\alpha = 0,76$ em solvente NaAc 0,2 mol L⁻¹/HAc 0,3 mol L⁻¹(RINAUDO *et al.*, 1993).

Em virtude da solubilização incompleta da amostra QP, não foi possível obter os valores de massa molar média.

A Figura 5.1 apresenta as curvas de viscosidade reduzida (η_{red}) versus concentração da solução de quitosana das amostras QA e QF.

A viscosidade intrínseca é determinada pela extrapolação a $C \rightarrow 0$ da reta obtida no gráfico (Figura 5.1). As retas obtidas apresentam coeficientes de correlação da ordem de $r \cong 0,99868$, e os valores de constantes de Huggins, determinados no tampão ácido acético/acetato são relativamente pequenos (Tabela 5.1), indicando que soluções límpidas e com viscosidade adequada foram obtidas pela dissolução das amostras purificadas. Tais soluções foram preparadas previamente por diluição de estoques, de acordo com os testes para otimizar sua concentração (SIGNINI & CAMPANA-FILHO, 1998).

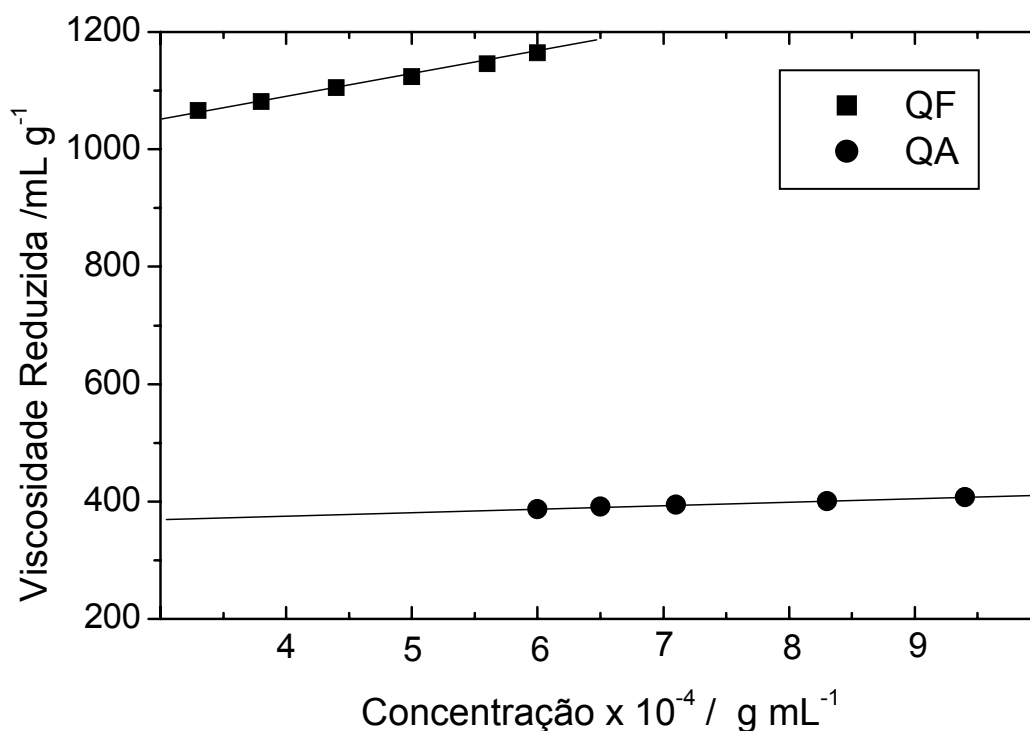


FIGURA 5.1. Curvas de viscosidade reduzida versus concentração das amostras de quitosanas comerciais (QA e QF) em solução tamponada de NaAc/HAc (pH = 4,5) à temperatura de 25°C.

A viscosidade, assim determinada, satisfaz a relação de Mark-Houwink (Equação 5.2),

$$[\eta] = KM_v^\alpha \quad (\text{Eq.5.2})$$

em que, $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca da solução, K é uma constante dependente da temperatura e do solvente e característica do polímero; α é uma constante característica da geometria da molécula e o M_v é a massa molar média determinada por viscosimetria (RINAUDO *et al.*, 1993).

O valor de viscosidade intrínseca determinado a partir da Eq.5.2 permite determinar a massa viscosimétrica M_v das amostras de quitosana (Tabela 5.1).

5.1.2. Determinação do Grau médio de Desacetilação (\overline{GD}) usando titulação condutimétrica

O princípio básico das titulações condutimétricas é a substituição de íons que têm uma certa condutividade, por outros íons, com condutividade diferente.

Para as medidas de \overline{GD} das quitosanas comerciais usando titulação condutimétrica foi adaptado de um procedimento descrito na literatura (RAYMOND *et al.*, 1993).

As curvas de titulação condutimétrica das amostras de quitosana são representadas na Figura 5.2.

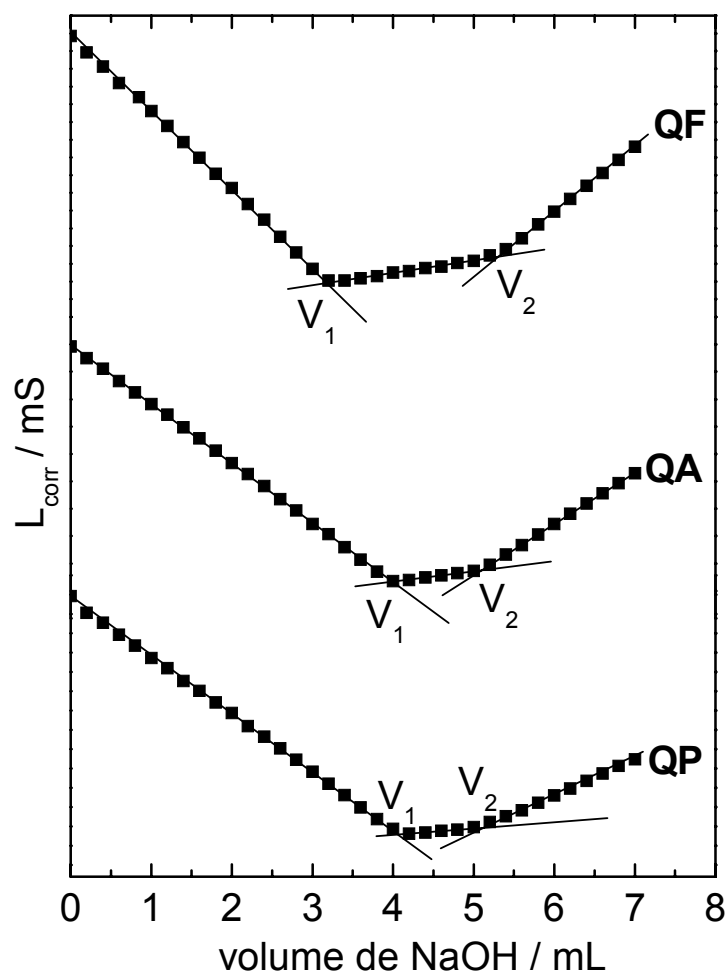


FIGURA 5.2. Curva de titulação condutimétrica de quitosanas comerciais (QF, QA e QP) solubilizadas em 20,0 mL de HCl (1% v/v) e tituladas com solução de NaOH 0,100 mol L⁻¹ a 25,0 ± 0,1° C.

Nestas curvas podem-se observar as duas inflexões, as quais são correspondentes aos volumes de NaOH necessários para protonação dos grupos amino de quitosanas comerciais (QF, QA e QP) e foram usadas para os cálculos de \overline{GD} . Os valores de \overline{GD} obtidos a partir da Equação 4.1 são apresentados na Tabela 5.2.

A determinação do grau médio de desacetilação \overline{GD} por titulação condutimétrica é um método simples, de baixo custo e não destrutivo. Nem todos os fabricantes fornecem informações a respeito dos valores de \overline{GD} , logo, este parâmetro deve ser determinado para caracterização da amostra.

TABELA 5.2. Valores de \overline{GD} determinados por titulação condutimétrica e por ^1H RMN em comparação aos valores rotulados

Amostra	% \overline{GD}			$ E_R ^b / \%$
	% \overline{GD} rotulado ^a	^1H RMN	Condutimetria	
QF	ne	79.4	75.1	5.4
QA	84,7	90,1	89,9	0,4
QP	Ne	88.9	89.6	0,8

^ane = não especificado; ^b(Ressonância – Condutimetria / Ressonância) x 100

5.1.3. Determinação do Grau médio de Acetilação (\overline{GA}) usando ^1H RMN

Segundo SILVERSTEIN, 1994, quando núcleos magnéticos, como ^1H e ^{13}C , são imersos em um campo magnético intenso, seus *spins* se orientam no mesmo sentido ou em sentido contrário ao do campo. Sob irradiação com ondas de radiofrequência (**rf**), o sistema absorve energia e os núcleos mudam de spin, passando do estado de energia mais baixa para o mais alto. A absorção de energia é detectada, amplificada e exibida sob a forma de um espectro de ressonância magnética nuclear (RMN).

O espectro ^1H RMN de quitosana (QA) é apresentado na Figura 5.3. A espectroscopia de ^1H RMN é quantitativa nas análises de amostras de quitosana, em relação aos valores de \overline{GA} .

Neste caso os cálculos foram efetuados com base na Equação 4.3. Determinou-se à área do pico próximo de 2 ppm, atribuído aos núcleos de

hidrogênio da metila do grupo acetamido (**H-Ac**) e à área do pico em 3,2 ppm, atribuído ao núcleo de hidrogênio na posição 2 do anel glicosamino, no qual o grupo amino está presente (**A_{H-2}**).

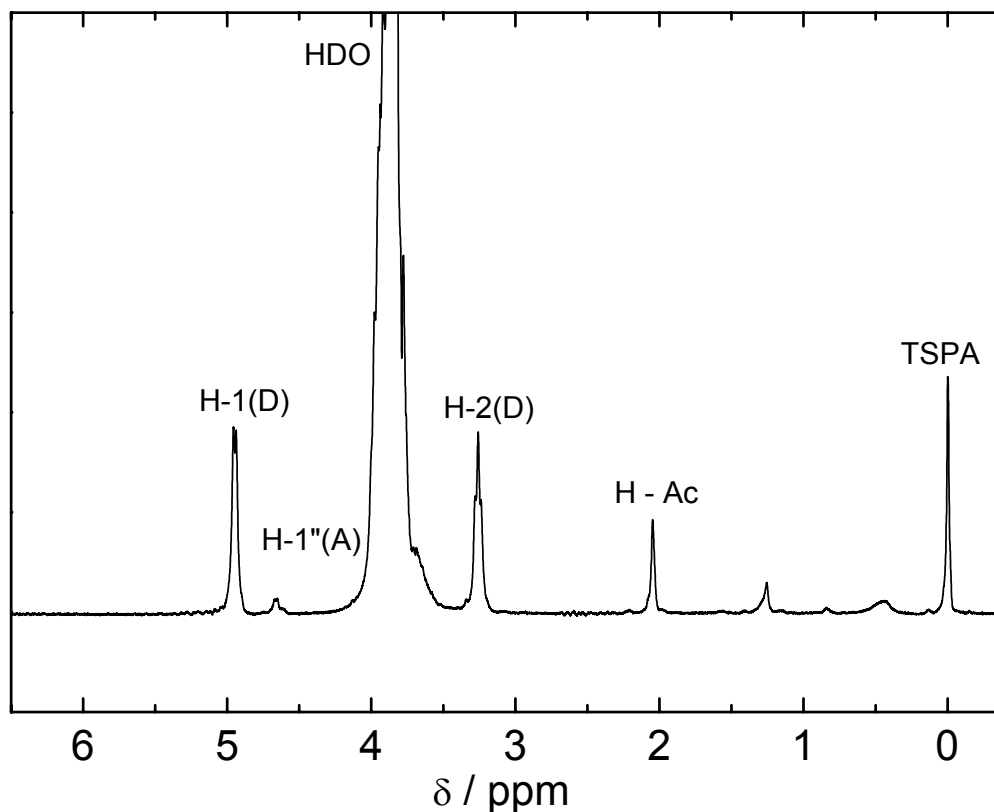


FIGURA 5.3. Espectro de ^1H RMN de quitosana (QA) em solução de HCl/D₂O (1/100 v/v) a 70°C.

Os resultados obtidos estão resumidos na Tabela 5.2. Nesta tabela se pode comparar os valores obtidos por ^1H RMN e condutimetria, sendo possível concluir que ambas as técnicas levam a resultados concordantes.

A maior viscosidade e \bar{M} mais elevada poderiam explicar as diferenças observadas para a amostra QF.

5.1.4 - Análise elementar

Os resultados de análise elementar das amostras de quitosana apresentados na Tabela 5.3 foram próximos da fórmula $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N})_n$ para a unidade de repetição, quando se desconta o teor de água presente na amostra. O teor de

hidratação pode ser obtido por termogravimetria (TG/DTG), como apresentado na Tabela 5.5.

Considerando uma amostra de quitosana 100% desacetilada e sem água de hidratação, a relação C/N apresentaria um valor de 5,15. Entretanto, uma amostra de quitosana comercial não é 100% desacetilada, de maneira que valores maiores para a relação C/N são normalmente encontrados na prática.

TABELA 5.3. Análise elementar de quitosana comerciais

Amostras*	% C	% H	% N	C / N
QF	44,5	6,68	8,56	5,20
QA	43,5	6,52	7,93	5,48
QP	41,1	5,96	7,03	5,85

*as amostras foram conservadas em dessecador com sílica gel antes da análise.

A hidratação é um termo que diz respeito à quantidade de água ligada ao polissacarídeo, mas o termo ainda é pouco definido. No caso de quitosana, a hidratação, se deve ao fato de que a mesma tem forte afinidade pela água e, no estado sólido, as macromoléculas podem apresentar estruturas distorcidas, que são facilmente hidratadas (VARUM *et al.*, 2001).

Pode-se observar na Tabela 5.3 que a amostra QP apresenta a maior razão C/N, e uma curva TG/DTG com perfil diferente das demais na Fig. 5.6. Provavelmente, algum resíduo de proteína ou pigmento deve, ainda, estar presente na amostra, apesar da purificação adicional feita neste trabalho.

A análise elementar, apesar de ser um método preciso, deve ser usado com muita cautela em virtude dos diferentes teores de hidratação, que variam de acordo com as condições de armazenamento e tratamento prévio da amostra. Em adição, deve-se considerar a possível presença em alguns casos de proteína residual, que pode comprometer a confiabilidade do resultado.

5.1.5. Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

As principais bandas observadas nos espectros IV das três amostras de quitosana estão reunidas na Tabela 5.4, sendo as atribuições feitas baseado na

literatura (COLTHUP *et al.*, 1990; BRUGNEROTTO *et al.*, 2001; DUARTE *et al.*, 2002 e SHIGEMASA *et al.*, 1996). Os espectros são apresentados no Apêndice A.

Uma banda de estiramento axial de OH entre 3440 a 3480 cm^{-1} aparece sobreposta à banda de estiramento N-H; A banda correspondente à banda de amida I (C=O) aparece na região próxima de 1656 cm^{-1} ; a banda de amida II de deformação angular de N-H, centrada em 1560 cm^{-1} , é menos intensa nos espectros de quitosana e só for possível observar na amostra QP; a banda de deformação no plano correspondente a amina (-NH), muitas vezes sobreposta a banda de amida I, aparece ao redor de 1600 cm^{-1} .

Além destas bandas, os polissacarídeos apresentam bandas fortes na região de 1160-1000 cm^{-1} envolvendo estiramento de bandas de grupos COH e COC. Nas três amostras de quitosana investigadas uma banda de estiramento antissimétrica COC na região de 1154-1157 cm^{-1} , definida por ligação glicosídica β -1-4.

TABELA 5.4. Principais bandas na região do infravermelho e atribuições para quitosanas comerciais

Amostra	Atribuições de bandas e freqüências vibracionais em cm^{-1}					
	$\nu_{\text{C=O}}$ (amida I)	$\delta_{\text{N-H}}$ (amida II)	$\delta_{\text{C-N}}$ (amida III)	δ_{CH}	$\delta_{\text{N-H}}$ (amina)	ν_{COC} β -(1-4)
QF	1660,9	nd	1325,2	1428,0	1601,4	1157,9
QA	1657,7	nd	1323,7	1422,6	1602,9	1154,2
QP	1655,6	1560,5	1320,9	1422,2	Nd	1156,5

nd = não detectado; ν = estiramento; δ = deformação

Embora uma análise quantitativa não tenha sido realizada, é possível observar pequenas alterações na região compreendida entre 1660 a 1580 cm^{-1} , decorrentes de diferentes valores de \overline{GA} das amostras.

5.1.6. Análise Térmica

5.1.6.1. Estudos dos efeitos da razão de aquecimento e atmosfera do forno em experimentos de TG e DSC

Inicialmente, realizaram-se estudos dos efeitos de alguns fatores que podem ser controlados pelo operador do equipamento, como por exemplo, a razão de aquecimento e a atmosfera do forno, nas curvas termoanalíticas de quitosana. Estes fatores apresentam grande influência nos resultados das curvas TG e DSC (WENDLANDT, 1986; BROWN, 1988; CAVALHEIRO *et al.*, 1995; BERNAL *et al.*, 2002;), e sua definição é fundamental para uma descrição adequada dos resultados termoanalíticos. Razões de aquecimento maiores levam a uma menor definição e poderiam induzir a uma sobreposição de eventos térmicos sucessivos. Já razões menores tornam o experimento demorado.

A Figura 5.4 apresenta as curvas TG/DTG para uma amostra de quitosana, submetida às razões de aquecimento de 5, 10 e 20 °C min⁻¹.

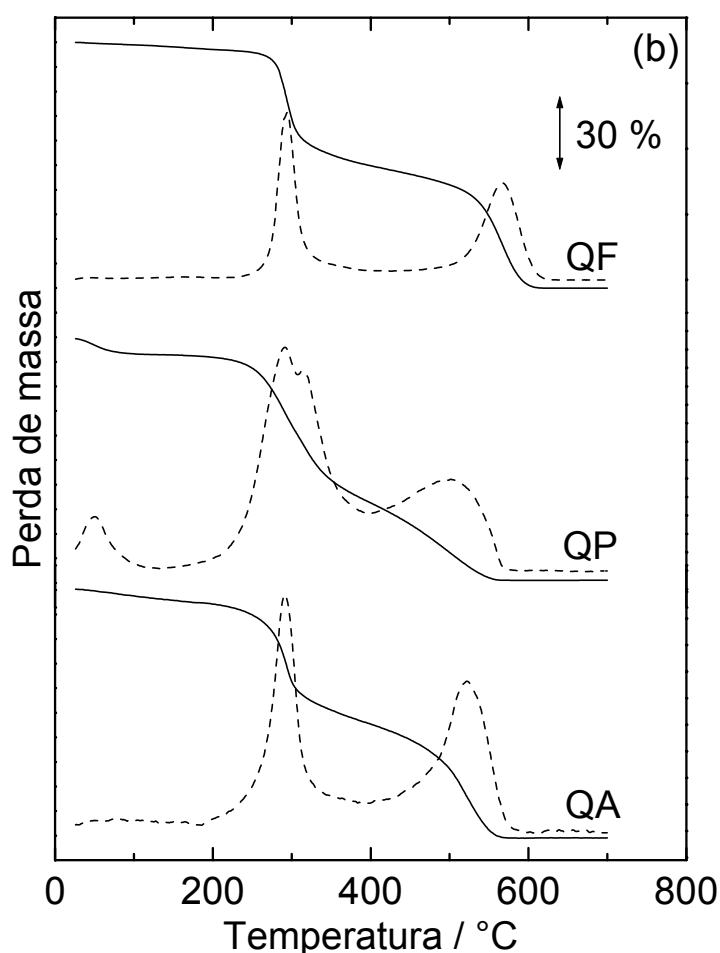


FIGURA 5.4. Curvas TG/DTG de quitosana comercial (QF) em atmosfera de ar (vazão 100 mL min⁻¹) em diferentes razões de aquecimento. Condições: massa de amostra ca. 7 mg e suporte de amostra de platina.

As curvas TG/DTG, apresentadas na Figura 5.4, sugerem que, sob ar a quitosana apresenta inicialmente um processo de desidratação, seguido de decomposição das unidades acetiladas/desacetiladas, seguida da queima do material carbonizado, praticamente sem resíduo no cadinho, ao final da decomposição.

Apesar de que não foram observadas diferenças significativas nos perfis das curvas TG/DTG da quitosana (QF) em atmosfera de ar, optou-se pela razão de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, para os demais estudos, para que não ocorra risco de sobrepor eventos em outras amostras, como por exemplo nas quitosanas substituídas.

Entretanto, para amostras de quitosana não substituídas, pode-se trabalhar a uma razão de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sem perda de resolução ou sobreposição e com ganho no tempo de análise (SANTOS *et al.*, 2003).

A Figura 5.5 apresenta as curvas DSC sob N_2 para uma amostra de quitosana, submetida às razões de aquecimento de 5, 10 e $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

As curvas DSC de quitosana (QA) apresentam dois eventos térmicos. O primeiro pico, endotérmico, sugere o processo de desidratação entre 50 e 80°C . O outro, um pico exotérmico, foi encontrado entre 292 e 318°C , dependendo da razão de aquecimento. Este último foi decorrente da decomposição da matriz polimérica, resultando em resíduo carbonizado, de acordo com os resultados das curvas TG/DTG.

Em todas as curvas DSC, a melhor resolução e definição foram observadas a 10 e $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e poderiam ser usadas para estudos futuros (BERNAL *et al.*, 2002).

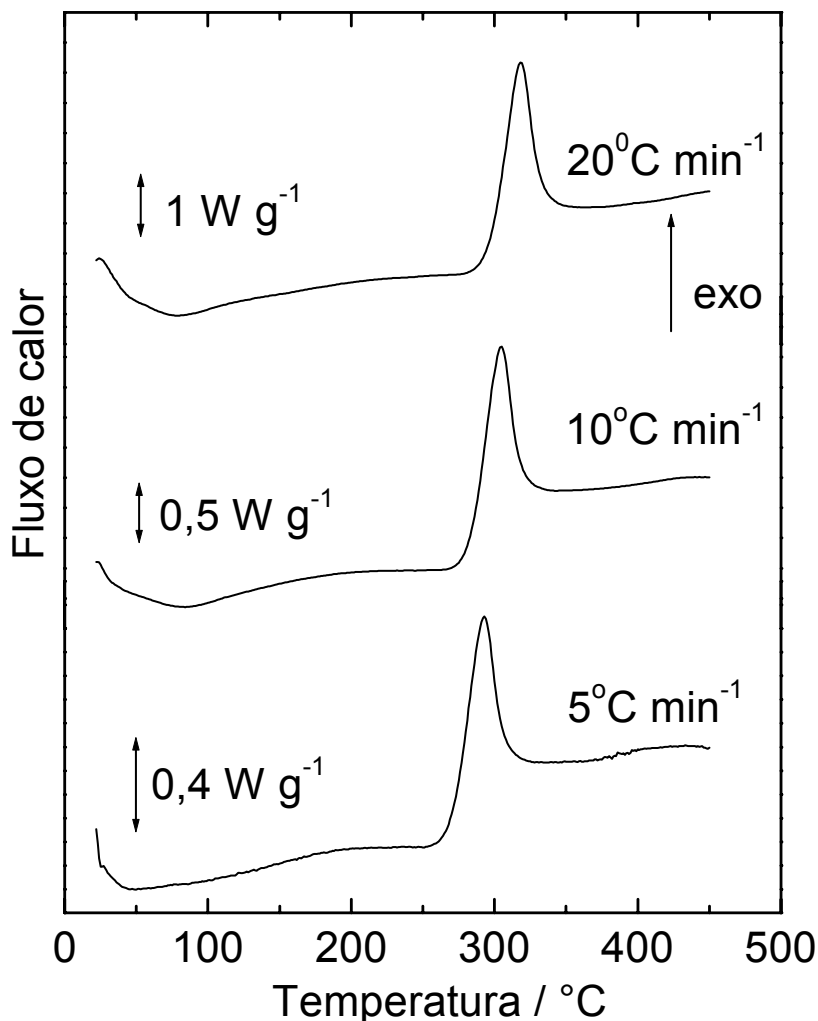


FIGURA 5.5. Curvas DSC de quitosana comercial (QA) em atmosfera de N₂ (vazão 100 mL min⁻¹) em diferentes razões de aquecimento. Condições: massa de amostra de 3 mg e suporte de amostra de alumínio com tampa perfurada no centro.

Nas curvas DSC, observa-se a confirmação dos eventos térmicos observados nas curvas TG/DTG, considerando-se os intervalos de temperatura em estudo.

Também foi realizado um estudo da influência da atmosfera do forno na decomposição térmica, para todas as amostras de quitosanas comerciais, usando atmosferas dinâmicas de ar e nitrogênio. Os resultados são apresentados nas Figuras 5.6a. e 5.6b.

Tais experimentos revelaram que sob atmosfera dinâmica N₂ (Fig. 5.6a), as amostras de QF, QA e QP apresentaram um processo de desidratação, seguido da decomposição do biopolímero, com geração de material carbonizado. A decomposição deste material não se completa mesmo acima de 700°C.

Sob ar (Fig. 5.6b), além dos eventos acima, observa-se a queima do material carbonizado formado na segunda etapa, sem resíduos no suporte de amostra já em torno de 600°C.

As perdas de massa, percentagem de resíduos e intervalo de temperatura, observados em cada etapa das curvas TG das amostras de quitosanas comerciais, são resumidos na Tabela 5.5.

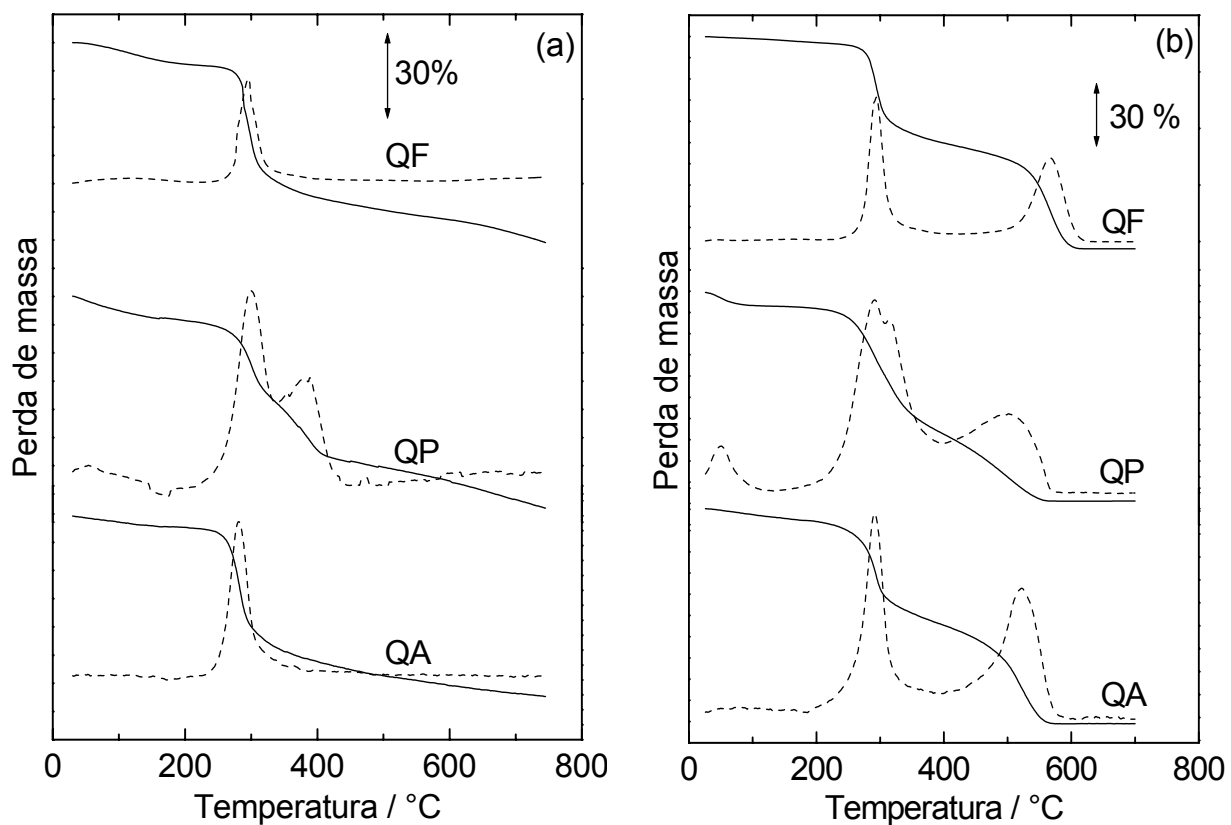


FIGURA 5.6. Curvas TG/DTG de quitosanas comerciais (QF, QP e QA) em atmosfera dinâmica de N₂ (vazão 100 mL min⁻¹) (a) e ar (b). Condições: massa de amostra aprox. 6 mg, razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ e suporte de platina.

TABELA 5.5. Resultados de TG/DTG e DSC para a decomposição térmica de quitosanas comerciais (QF, QA e QP) em atmosfera de ar e N₂

Evento térmico	TG		Picos DSC ^b / °C
	Intervalo Temperatura / °C	Perda de Massa / %	
<i>Atmosfera de N₂</i>			
QF.nH ₂ O → QF + nH ₂ O	27,1 – 243,0	8,40	77,1 (endo)
QF → RC ^a	243,0 – 390,5	45,9	304,9 (exo)
Decomp. RC	390,5 – 888,0	29,5	
RC	> 888,0	16,1	
QA.nH ₂ O → QA + nH ₂ O	20,6 – 203	4,8	77,4 (endo)
QA → RC ^a	203 – 516	53,2	303,2 (exo)
Decomp. RC	516 – 700	5,0	
RC	> 700	37,0	
QP.nH ₂ O → QP + nH ₂ O	28,1 – 199,8	7,8	71,4 (endo)
QP → RC ^a	199,8 – 449,8	50,0	302,7 (exo)
Decomp. RC	449,8 – 909	25,9	
RC	> 909	15,5	
<i>Atmosfera de ar</i>			
QF.nH ₂ O → QF + nH ₂ O	25,4 – 238,7	3,6	73,3 (endo)
QF → RC ^a	238,7 – 375,4	44,6	309 (exo)
Queima do RC	375,4 – 624,0	51,7	> 332 (exo) ^c
QA.nH ₂ O → QA + nH ₂ O	25,1 – 198,2	3,4	83,9 (endo)
QA → RC ^a	198,2 – 373	46,8	303,2 (exo)
Queima do RC	373 – 600,6	48,9	> 353 (exo) ^c
QP.nH ₂ O → QP + nH ₂ O	25,1 – 175,3	6,7	71,6 (endo)
QP → RC ^a	175,3 – 398,7	60,2	307,8 (exo)
Queima do RC	398,7 – 592,4	31,7	> 315,0 (exo) ^c

^aRC = resíduo carbonizado; ^bexo = exotérmico; endo = endotérmico; ^cinício do pico de decomposição

Observou-se também, que sob as mesmas condições experimentais, a amostra QF, com maior \overline{M} , é a que apresenta maior temperatura de início de decomposição após desidratação. Já as amostras QP e QA apresentaram início de decomposição em temperatura semelhante, apesar das diferenças de massa molar das cadeias poliméricas especificada pelos fabricantes. Entretanto, como não foi possível determinar a \overline{M} da QP, não é possível fazer comparações com o comportamento da QA. Por outro lado, seria possível considerar uma relação inversamente proporcional entre estabilidade térmica e o grau de desacetilação, pois a amostra QF apresenta \overline{GD} da ordem de 75%, enquanto as amostras QA e QP apresentam um \overline{GD} da ordem de 90%.

Em adição, na amostra QP, ocorre mais de um evento na reação de decomposição e torna-se difícil definir onde começa e onde termina cada um deles (Fig. 5.6). Provavelmente, este evento está ligado a alguma falha no processo de despigmentação/purificação durante a desacetilação da quitina. Estes eventos talvez não fossem visualizados a $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

A Figura 5.7 mostra as curvas DSC de quitosanas comerciais sob atmosfera de N_2 entre temperatura ambiente e 500°C . Observaram-se dois picos que são descritos na Tabela 5.5. O primeiro, endotérmico e largo, corresponde ao processo de desidratação, cuja área do pico, é influenciada pela forma de acondicionamento da amostra. O segundo, exotérmico e bem definido, corresponde ao processo de decomposição, que continua além do limite de temperatura do experimento. Os dois processos estão coerentes com os eventos observados nas curvas TG e concordam com o que foi observado por SREENIVASAN, 1996; HARISH PRASHANTH *et al*, 2002), que descreveram dois eventos térmicos para amostras de quitosana, sob N_2 em curvas DSC (SANTOS *et al.*, 2003).

A Figura 5.7b mostra curvas DSC de quitosanas comerciais (QF, QA e QP) sob atmosfera dinâmica de ar na faixa de temperatura ambiente e 500°C . Observaram-se três eventos térmicos, sendo o primeiro endotérmico correspondente ao processo de desidratação. O segundo pico, exotérmico, corresponde ao processo de decomposição. O terceiro evento corresponde ao início da queima do material carbonizado. Os três processos estão coerentes com os eventos observados no TG, no mesmo intervalo de temperatura, e são representados na Tabela 5.5.

Observa-se que o segundo processo de decomposição da amostra QP apresenta-se dividido em dois e com perfil térmico diferente das demais, em

atmosfera de ar. Isso pode evidenciar a presença de materiais, tais como proteínas residuais e/ou pigmentação, que não foram eliminados pelo processo de despigmentação da quitina, em coerência com o que foi observado nas curvas TG/DTG.

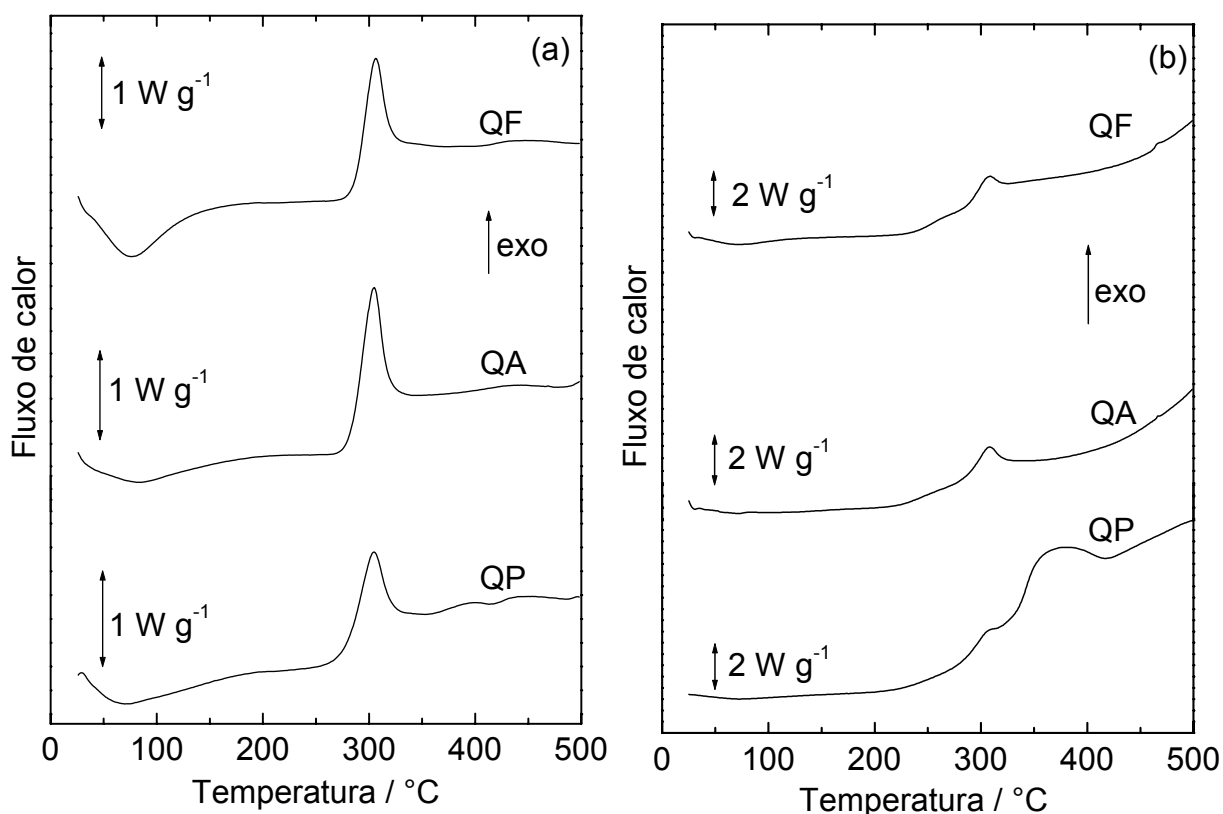


FIGURA 5.7. Curvas DSC de quitosanas comerciais (QF, QA e QP) sob atmosfera dinâmica de N_2 (vazão 100 mL min^{-1}) (a) e ar (b). Condições: massa de 3,0 mg de amostra, razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e suporte de amostra de alumínio com tampa perfurada no centro.

5.1.6.2. Estudo de amostras de quitosana em temperatura sub-ambiente

Este estudo teve por objetivo verificar a existência de eventuais transições vítreas nas amostras de quitosana.

A temperatura de transição vítrea, T_g , é uma propriedade do material, na qual ocorre a passagem do estado vítreo para um estado “maleável”, sem

ocorrência de uma mudança estrutural. A parte amorfa do material, na qual as cadeias moleculares estão desordenadas é a responsável pela caracterização da T_g .

Os polímeros que possuem componentes hidrofílicos, tais como grupos hidroxila e grupos amida tendem a formar ligações intermoleculares na presença de água e, conseqüentemente, afetam as características da T_g . Em certas espécies de polissacarídeos não é observada a T_g em decorrência das ligações de hidrogênio intra e intermoleculares que estabilizam a estrutura destes polímeros. Provavelmente por conta disso, há pouco trabalhos que relatam a T_g de quitosana.

Na curva de DSC, a temperatura de Transição Vítreia, T_g é caracterizada pela mudança da linha base (mudança na capacidade calorífica, C_p). Poucos trabalhos tem atribuído a presença de T_g usando curvas DSC (SAKURAI *et al.*, 2000; RATTO *et al.*, 1995).

A Figura 5.8 apresenta curvas DSC de amostras de quitosana em temperatura sub-ambiente.

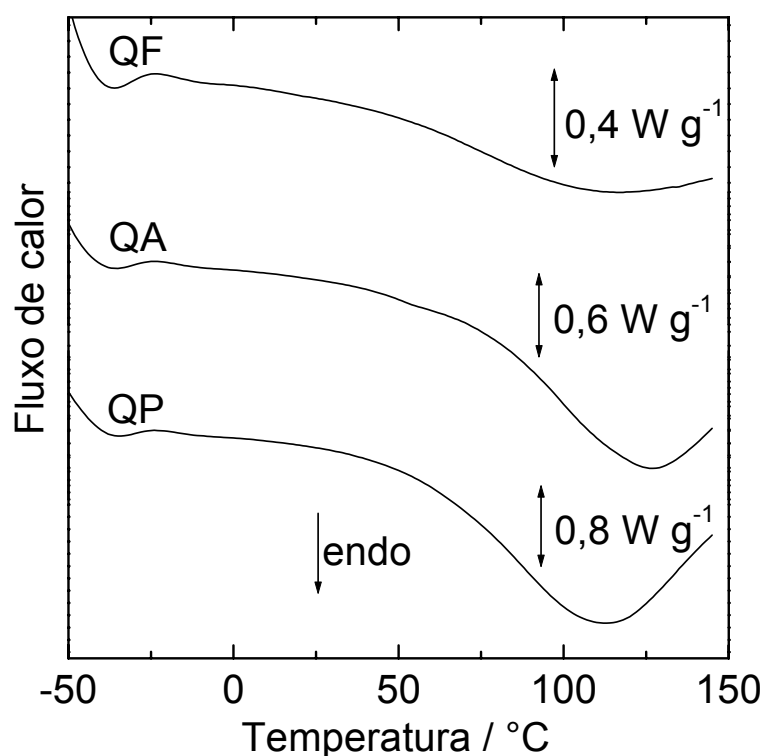


FIGURA 5.8. Curvas DSC de quitosanas comerciais (QF, QA e QP) sob atmosfera de N_2 (vazão 100 mL min^{-1}) em temperatura sub-ambiente. Condições: massa de amostra 11 mg de amostra, razão de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$ e suporte de alumínio com tampa perfurada no centro.

A presença de T_g nas amostras de quitosana investigadas não conduz a resultados conclusivos, isto porque, o evento é mal definido, devido ao processo de desidratação. A amostra QF, apresentou indícios de T_g a 33°C, embora pouco definido (SANTOS *et al.*, 2003).

Para as demais amostras (QA e QP) não se pode observar nenhuma evidência conclusiva da presença de T_g .

De maneira geral, ainda há pouca informação desta transição usando curvas DSC. A T_g varia muito em função do grau de hidratação do polímero. Este fenômeno se torna difícil de visualizar por DSC, uma vez que o evento tem grande influência do teor de água presente na amostra (HATAKEYAMA & QUINN, 1999).

5.2. Caracterização das bases de Schiff obtidas a partir de quitosana

Inicialmente, foram obtidas bases de Schiff biopoliméricas a partir da amostra de quitosana Fluka, a qual apresenta média massa molar. Em razão da viscosidade elevada desta amostra, em solução de ácido acético e dos baixos graus de substituição obtidos com salicilaldeído, não foi dada continuidade à preparação das bases de Schiff a partir deste tipo de amostra, tendo-se optado por usar uma quitosana de baixa massa molar, fornecida pela Aldrich®. Este material resulta em soluções menos viscosas e maiores de teores de substituição sob as mesmas condições experimentais.

Neste trabalho as bases de Schiff biopoliméricas foram sintetizadas de acordo com a metodologia citada na seção 4.3.3.

5.2.1. Análise dos espectros na região do infravermelho das bases de Schiff biopoliméricas

As bandas de absorção características das bases de Schiff biopoliméricas estão apresentadas na Tabela 5.6. Os espectros estão dispostos no Apêndice A.

As atribuições foram feitas em caráter tentativo, com base na literatura (COLTHUP *et al.*, 1990; BRUGNEROTTO *et al.*, 2001; DUARTE *et al.*, 2002; KURITA *et al.*, 2002; SHIGEMASA *et al.*, 1996).

As bandas características da amostra de quitosana (QA) já foram comentados em seção anterior e são apresentadas novamente na Tabela apenas para efeito de comparação com as bases de Schiff obtidas a partir da amostra QA.

Em relação às bases de Schiff obtidas a partir de quitosana (QA), foram observadas mudanças significativas no espectro de absorção na região 4000 a 400 cm^{-1} .

O espectro de quitosana (QA), apresenta uma banda larga e arredondada na região de $3600\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ representando o estiramento de grupos OH e NH. Enquanto as bases de Schiff obtidas a partir deste material, as bandas de absorção nesta região apresentam um contorno mais agudo, sugerindo mudanças na absorção dos grupos amino.

Uma região muito importante no espectro de absorção de IV das bases de Schiff biopoliméricas e que apresenta também alterações significativas é o intervalo de $1660\text{ a }1500\text{ cm}^{-1}$. Em todas as amostras obtidas e investigadas (Q_S , Q_N , Q_{ML} , Q_{MO} , Q_{Br} e Q_{Cl}), observa-se o desaparecimento da banda de deformação no plano de amina ($-\text{NH}$) e o aparecimento de uma banda de estiramento com variada entre $1632\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$, correspondendo a uma nova ligação $\text{C}=\text{N}$, muito comum em bases de Schiff (PATAI, 1970, MUZZARELLI, 1977; HIRANO *et al.*, 1999).

A posição da ligação $\text{C}=\text{N}$ no espectro de absorção do IV é afetada pelo estado físico do composto, a natureza dos grupos substituintes, o tipo de conjugação com carbono e/ou hidrogênio e ainda as ligações de hidrogênio. Para compostos do tipo $\text{Ar-CH}=\text{N-R}$, (Ar é um grupo fenil não substituído) o intervalo de absorção da ligação $\text{C}=\text{N}$ se torna menor ($1650\text{-}1638\text{ cm}^{-1}$). Se substituintes tais como grupo nitro ($-\text{NO}_2$) ou halogênios (Cl ou Br) estão presentes no anel, a faixa de absorção nesta região é ampliada (PATAI, 1970).

O espectro de IV das bases de Schiff apresenta, ainda, bandas de deformação axial das ligações carbono-carbono do anel aromático, na região entre $1500\text{ a }1600\text{ cm}^{-1}$ e entre $900\text{ a }675\text{ cm}^{-1}$. Estas bandas intensas resultam da deformação angular fora do plano das ligações C-H do anel (SILVERSTEIN, 1994; HIRANO *et al.*, 1999).

Á partir dos espectros de IV das bases de Schiff biopoliméricas, a banda de deformação axial $\text{C}=\text{O}$ ($1658\text{-}1648\text{ cm}^{-1}$) de amida I fica sobreposta à banda de estiramento $\text{C}=\text{N}$. Não se observa banda de estiramento de $\text{C}=\text{O}$ (1715-

1695 cm^{-1}) de aldeídos aromáticos. Esta constatação, confirma que não existe aldeído livre e, conseqüentemente, que a reação foi completa e o processo de purificação foi eficiente.

O composto que possui o substituinte nitro (Q_N) apresenta uma banda com intensidade média na região de 1545 cm^{-1} , referente à deformação axial assimétrica de NO_2 . Grupos substituintes nitro absorvem fortemente em 1530-1500 cm^{-1} e fracamente em 1370-1330 cm^{-1} . Em adição, compostos aromáticos com grupo nitro tem uma absorção forte em 760-705 cm^{-1} . Algumas vezes, as bandas de deformação podem ser confundidas com as bandas de anel aromático. A região de 1342 cm^{-1} apresenta uma banda de intensidade que varia de média para forte e se refere à deformação axial simétrica de NO_2 (COLTHUP *et al.*, 1990; BRUGNEROTTO *et al.*, 2001; DUARTE *et al.*, 2002; SHIGEMASA *et al.*, 1996).

TABELA 5.6. Bandas características de IV e atribuições para quitosana e bases de Schiff biopoliméricas

Amostra	Atribuições de bandas e frequências vibracionais em cm^{-1}					
	$\nu_{\text{N-H}}$ (amina)	$\nu_{\text{C=N}}$ (imina)	$\delta_{\text{C-H}}$ (anel arom.)	$\nu_{\text{C=C}}$ (anel arom.)	$\nu_{\text{C-O-C}}$ β -(1-4)	$\nu_{\text{C-O}}$ (anel arom.) [*]
QA	3368,9	-	-	-	1154,2	-
Q _S	3457,2	1632,5	736; 753; 783	1580,7	1154,2	1276,4
Q _N	3374,9	1640,4	728; 754; 782	1545,4	1147,1	1233,4
Q _{ML}	3446,8	1636,6	780; 794; 817	1591,9	1153,8	1279,0
Q _{MO}	3448,6	1640,2	774; 787; 818	1593,7	1162,0	1271,7
Q _{Br}	3417,9	1633,4	817; 783	1571,6	1149,8	1273,2
Q _{Cl}	3426,9	1636,3	784; 818	1517,7	1151,0	1273,8

* banda de intensidade média; ν = estiramento; δ = deformação

O composto contendo o substituinte metóxi (Q_{MO}) apresenta uma banda de estiramento em 2835 cm^{-1} , sobreposta às bandas CH_2 e CH_3 , referente à ligação $\text{MeO-C}_{\text{arom}}$. Em trabalhos com compostos semelhantes, grupos substituintes

metóxi ligados a anéis aromáticos apresentam uma banda isolada e aguda em 2850-2815 cm^{-1} (SILVERSTEIN, 1994; COLTHUP *et al.*, 1990; BRUGNEROTTO *et al.*, 2001; DUARTE *et al.*, 2002; SHIGEMASA *et al.*, 1996). Bandas de aldeídos livres em 1660 cm^{-1} foram observadas neste caso, mesmo após purificação, sugerindo interação entre aldeído e a matriz polimérica.

O composto com o substituinte metila (Q_{ML}) apresenta uma banda de estiramento de C-H de metila em 2961 cm^{-1} com intensidade fraca. O mesmo tipo de estiramento que compostos similares apresenta-se na região de 2980-2840 cm^{-1} (COLTHUP *et al.*, 1990; SILVERSTEIN, 1994).

5.2.2. Análise elementar das bases de Schiff biopoliméricas

Na Tabela 5.7 são apresentados os resultados para os teores de C, H e N, para quitosana não modificada e as bases de Schiff funcionalizadas com salicilaldeídos e/ou derivados. Também se apresenta a relação C/N.

Após a funcionalização da quitosana, houve um aumento considerável na razão C/N para todas as bases de Schiff biopoliméricas, com exceção da amostra Q_N , que apresenta um grupo nitro (NO_2) e, neste caso, há uma redução na razão C/N decorrente do aumento do conteúdo de nitrogênio e oxigênio.

TABELA 5.7. Resultados das análises de C, H e N para quitosana e bases de Schiff biopoliméricas

Amostras *	Teor encontrado / %			C/N
	C	H	N	
QA	43,5	6,52	7,93	5,48
Q _S	53,1	5,40	5,74	9,25
Q _N	47,9	4,11	8,52	5,62
Q _{ML}	56,4	5,68	5,21	10,8
Q _{MO}	55,0	5,48	4,45	12,4
Q _{Br}	44,4	3,65	4,05	10,9
Q _{Cl}	49,9	4,10	4,54	11,0

* as amostras foram mantidas em dessecador com sílica antes da análise.

Embora existam alguns trabalhos como os de KLUG *et al.*, 1998; BABA *et al.*, 2002; PENICHE-COVAS *et al.*, 1993; RODRIGUES *et al.*, 1998 que relacionem o \overline{GS} com a razão C/N, não foi possível correlacionar este parâmetro com o \overline{GD} . Para este caso, deveria ser levado em consideração, o grau médio de desacetilação (\overline{GD}) e a massa molar média (\overline{M}) das bases de Schiff biopoliméricas. A insolubilidade destas bases em vários solventes como água, acetona, clorofórmio, etanol, metanol, entre outros levou à não obtenção de \overline{M} .

5.2.3. Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio (^1H RMN)

As atribuições para os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H RMN) das bases de Schiff obtidas a partir de quitosana foram feitas em caráter tentativo com base nas informações da literatura (SILVERSTEIN, 1991; COLTHUP *et al.*, 1990) e são apresentadas na Tabela 5.8. Os espectros podem ser consultados no Apêndice B e os números atribuídos aos hidrogênios, na estrutura são representados na Figura 5.9.

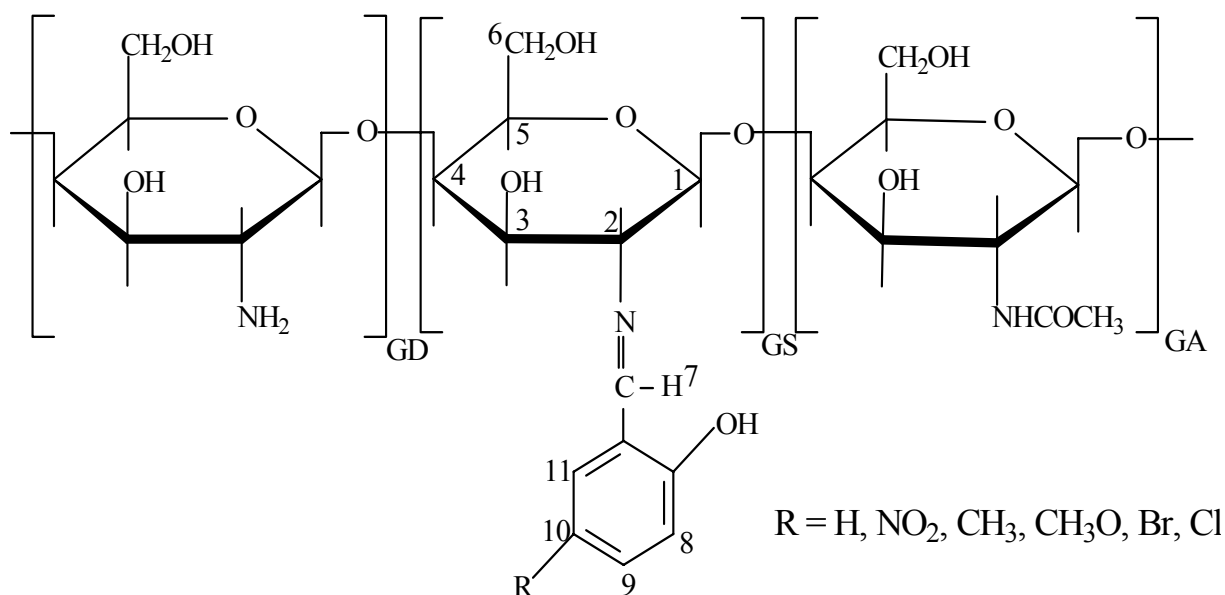


FIGURA 5.9. Estrutura genérica das bases de Schiff biopoliméricas obtida a partir de quitosana

Para o hidrogênio da ligação OH presente na quitosana modificada, não foram observados os sinais deste núcleo, em razão da troca rápida de H por D e conseqüentemente o pico não aparece no espectro (SILVERSTEIN, 1991; HORE, 1995). O pico correspondente ao núcleo do hidrogênio do grupo imina, -N=C(H)-, característico das bases de Schiff, foi observado na região entre 9,91 a 10,1 ppm, dependendo do substituinte no anel aromático. Os picos na região entre 6,95 a 8,65 ppm foram atribuídos aos núcleos de hidrogênio do anel aromático.

Na Tabela 5.8 é possível observar que os núcleos de hidrogênio do anel aromático são afetados pelos substituintes que estão próximos, quanto maior o caráter doador, em campo mais alto se encontra o sinal do próton, os prótons mais afastados são menos afetados pelos substituintes.

No anel aromático, que contem o substituinte, ocorre mudança nos deslocamentos químicos em função do efeito doador/receptor do substituinte.

O espectro de ^1H RMN revelou ainda a presença de núcleos de hidrogênio da metila (Me-) e do grupo metóxi (MeO-) em 2,30 e 3,84 ppm, para o ligantes substituídos com 5-metilsalicilaldeído e 5-metóxisalicilaldeído, respectivamente.

5.2.4. Determinação do grau médio de substituição \overline{GS} por ^1H RMN

Várias relações baseadas nas áreas dos núcleos de hidrogênio podem ser propostas para calcular o grau médio de substituição \overline{GS} por ^1H RMN (HIRANO *et al.*, 1976; URAGAMI *et al.*, 1997; CRINI *et al.*, 1997; SIEVAL *et al.*, 1998; SKORIK *et al.*, 2003; TABOADA *et al.*, 2004).

No presente trabalho, a proposta foi estabelecer uma relação entre a área do pico referente ao núcleo de hidrogênio (H-7) e o área do pico referente ao núcleo de hidrogênio da unidade desacetilada (H-2) (SANTOS *et al.*, 2003). O \overline{GS} das bases de Schiff biopoliméricas em relação às unidades desacetiladas da quitosana foi calculado pela Equação 5.3.

$$\overline{GS} = \left(\frac{A_{H-7}}{A_{H-2}} \right) \times 100 \quad (\text{Eq. 5.3})$$

dos quais, A_{H-7} é a área do pico referente ao núcleo de hidrogênio correspondendo ao hidrogênio H-7 e A_{H-2} é a área do pico referente ao núcleo de hidrogênio na posição 2 do anel glicopiranosídico da parte desacetilada. O grau de substituição das bases de Schiff obtidas neste trabalho estão dispostos na Tabela 5.8.

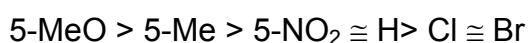
TABELA 5.8. Valores de ^1H RMN referentes aos núcleos de hidrogênio contidos na estrutura de quitosana e nas bases de Schiff biopoliméricas

Amostra	Identificação dos núcleos e deslocamento químico em ppm							\overline{GS} /%
	H-2(D)	H – Ac	H-7	H-8	H-9	H-10	H-11	
QA	3,26(t)	2,05(s)	-	-	-	-	-	-
Q _S	3,25(t)	2,05(s)	9,97(s)	7,16(t)	7,65(t)	7,05(d)	7,77(d)	17,1
Q _N	3,24(t)	2,05(s)	10,1(s)	7,20(d)	8,41(d)	-	8,65(s)	19,5
Q _{ML}	3,25(t)	2,06(s)	9,91(s)	6,95(d)	7,45(d)	2,30(s) ^a	7,54(s)	34,1
Q _{MO}	3,25(t)	2,05(s)	9,95(s)	7,00(d)	7,26(d)	3,84(s) ^b	7,29(s)	68,5
Q _{Br}	3,25(t)	2,05(s)	9,96(s)	6,98(d)	7,71(d)	-	7,89(s)	4,6
Q _{Cl}	2,93(t)	1,99(s)	9,94(s)	7,10(d)	8,51(d)	-	8,67(s)	5,2

s = singlete; d = duplete; t = triplete; ^a sinal correspondente ao núcleo do hidrogênio do grupo Metil (Me); ^b sinal correspondente ao núcleo do hidrogênio do grupo MeO.

O espectro de ^1H RMN da base de Schiff (Q_S) é apresentado na Figura 5.10. Os demais espectros estão dispostos no Apêndice B.

De acordo com o \overline{GS} apresentado na Tabela 5.8 a ordem de substituição é:



As diferenças podem ser relacionadas com os efeitos indutivo e efeito de ressonância dos substituintes (HANSCH, LEO & TAFT, 1991).

Os valores mais altos de \overline{GS} foram observados para a amostra Q_{MO}. Provavelmente o efeito indutivo do substituinte MeO, é mais acentuado que os

demais substituintes, sendo ele considerado um agente moderadamente ativante em substituintes aromáticos (ALLINGER *et al.*, 1976; SOLLOMONS, 2001).

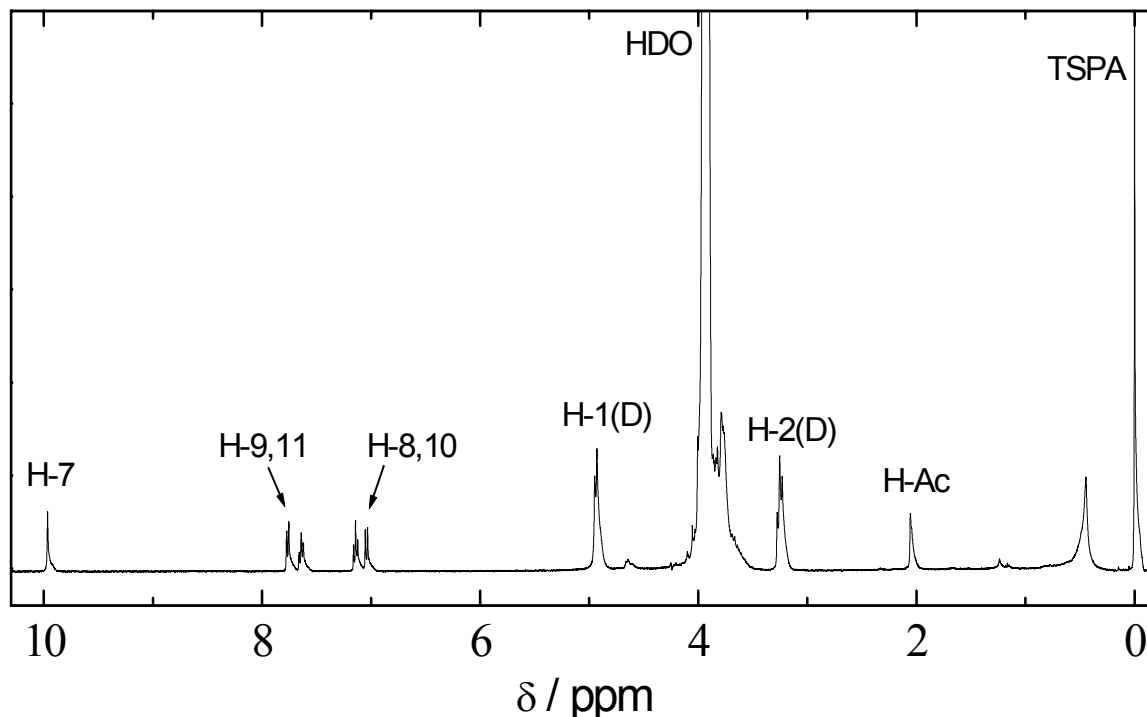


FIGURA 5.10. Espectro de ^1H RMN de N-(salicilaldeído)quitosana (Q_S) em $\text{HCl}/\text{D}_2\text{O}$ (1/100 v/v) a 70°C .

O substituinte metil (CH_3), presente na amostra Q_{ML} é um grupo ativante fraco, pois o único efeito que prevalece é o indutivo e o teor de \overline{GS} é mais alto que o substituinte NO_2 na amostra Q_N , decorrente do forte efeito desativante do grupo nitro, atuando simultaneamente o efeito indutivo e de ressonância.

Entretanto, os grupos substituintes $-\text{Cl}$ e $-\text{Br}$ nas amostras Q_{Cl} e Q_{Br} , respectivamente, apresentaram teor de \overline{GS} muito baixo, embora eles sejam considerados grupos desativantes fracos. Isto pode ser explicado pelo fato que o efeito indutivo é mais forte do que o efeito de ressonância (ALLINGER *et al.*, 1976).

5.2.5. Análise Térmica

5.2.5.1. Termogravimetria (TG)

As curvas TG/DTG da quitosana e das bases de Schiff biopoliméricas são apresentadas na Figura. 5.11 sob N₂ e 5.12 sob ar.

As perdas de massa, percentagem de resíduos e intervalo de temperatura, observados em cada etapa das curvas de TG/DTG da quitosana e das bases de Schiff biopoliméricas obtidas a partir desta amostra são resumidas na Tabela 5.9.

A curva TG/DTG da quitosana foi apresentada novamente nesta seção para efeito de comparação com as bases de Schiff biopoliméricas.

Sob N₂ (Fig. 5.11), as bases de Schiff apresentaram dois eventos térmicos. O primeiro evento tem início com a desidratação seguida da decomposição do biopolímero. As temperaturas de decomposição das bases de Schiff biopoliméricas são muito próximas daquelas observadas para a quitosana de partida. O resíduo carbonizado decompõe-se lentamente entre 360 - 400°C até o fim do experimento. As diferenças significativas nos \overline{GS} observados para as diferentes amostras dificultam uma comparação segura a partir dos resultados obtidos com a análise térmica.

Sob ar (Fig.5.12), além do processo de desidratação, foram observados dois processo de decomposição, ocorreu em duas etapas para quitosana e bases de Schiff. O produto de decomposição ao redor de 400°C foi caracterizado como um resíduo carbonizado. Este resíduo se decompõe no terceiro evento, praticamente não deixando resíduo no suporte de amostra.

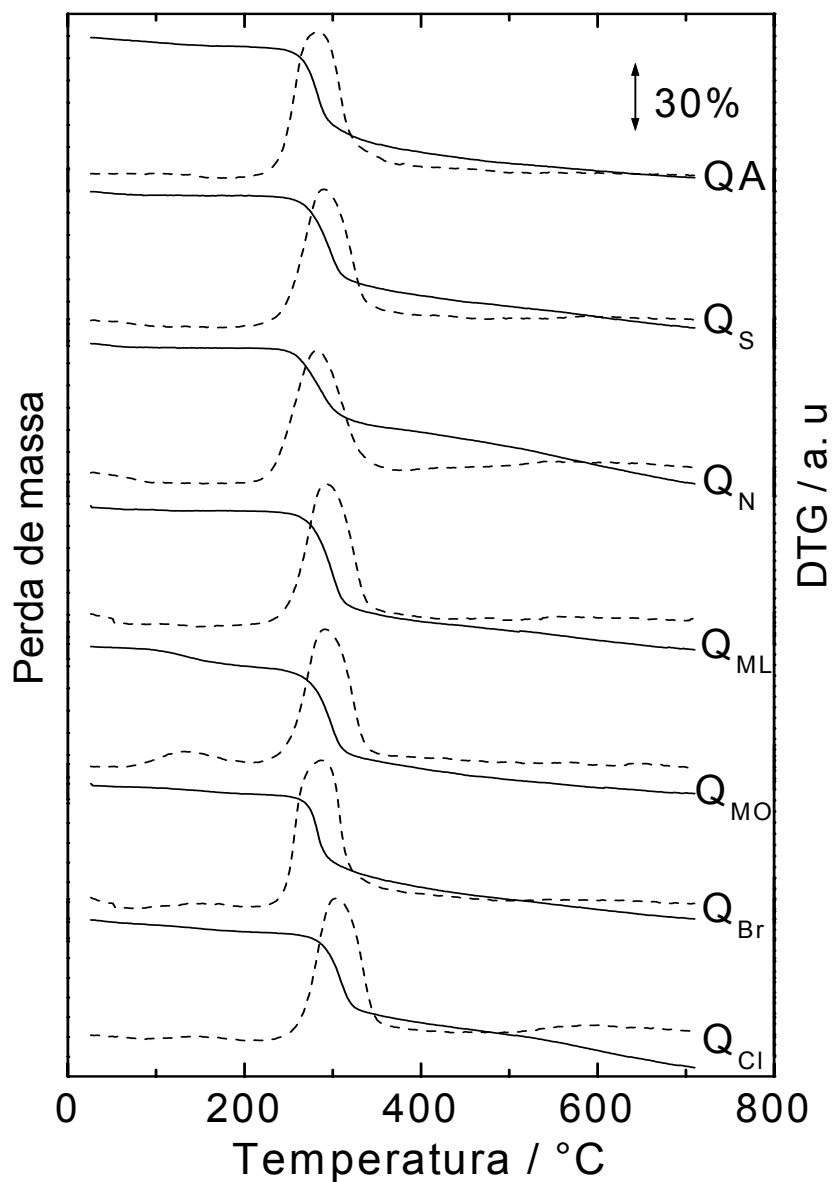


FIGURA 5.11. Curvas TG/DTG de quitosana (QA) e bases de Schiff biopoliméricas em atmosfera de N₂ (vazão 100 mL min⁻¹). Condições: massa de aprox. 6 mg e razão de aquecimento de 10°C min⁻¹.

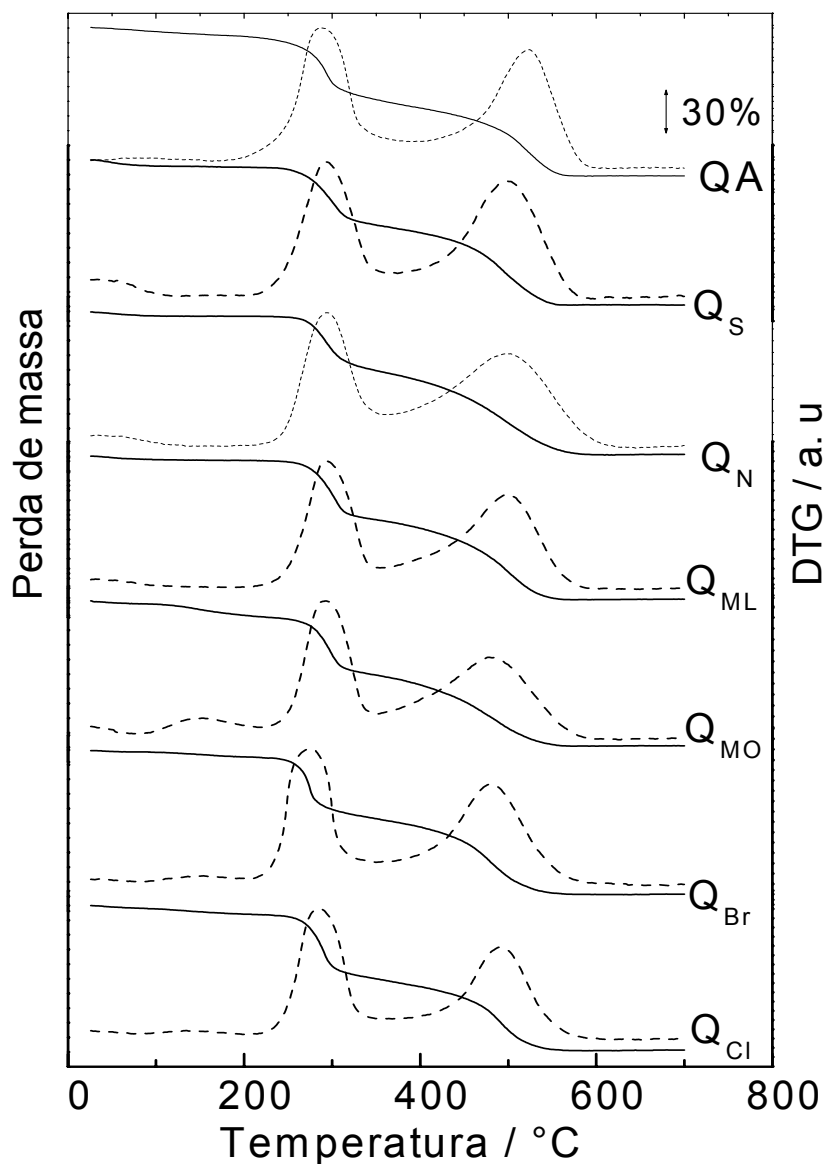


FIGURA 5.12. Curvas TG/DTG de quitosana (QA) e bases de Schiff biopoliméricas em atmosfera de ar (vazão 100 mL min^{-1}). Condições: massa de aprox. 6 mg e razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

TABELA 5.9. Resultados TG/DTG para intervalo de temperatura, perda de massa, temperatura de desidratação e decomposição de quitosana e bases de Schiff biopoliméricas sob atmosfera de N₂ e ar

Processo	N ₂			Ar		
	ΔT^a (°C)	DTG (°C)	Perda de massa ou resíduo (%)	ΔT^a (°C)	DTG (°C)	Perda de massa (%)
QA.nH ₂ O → QA + nH ₂ O	20,2 – 203		4,8	25,1 – 198		3,4
QA → RC ^b	203 – 516	280	53,2	198 – 373	279	46,8
Decomp. RC	516 – 700		5,0	373 – 600	513	48,9
RC	> 700		37,0	-		-
Q _S .nH ₂ O → Q _S + nH ₂ O	25,1 – 203		2,4	23,1 – 203		5,3
Q _S → RC ^b	203 – 400	292	46,2	203 – 346	284	40,2
Decom. RC.	400 – 700		13,6	346 – 600	479	54,0
RC	> 700		37,8	-		-
Q _N .nH ₂ O → Q _N + H ₂ O	19,6 – 208		3,1	18,5 – 207		3,5
Q _N → RC ^b	208 – 368	282	36,2	207 – 350	281	38,2
Decomp. RC	368 – 700		24,5	350 – 600	485	56,3
CR	> 700		36,1	-		-
Q _{ML} .nH ₂ O → Q _{ML} + H ₂ O	23,4 – 203		3,1	19,1 – 201		3,0
Q _{ML} → RC ^{b*}	203 – 435	293	50,4	201 – 339	286	40,5
Decomp. RC	435 – 700		12,0	339 – 600	489	54,4
RC	> 700		34,4	-		-
Q _{MO} .nH ₂ O → Q _{MO} + nH ₂ O	19,5 – 84,5		2,2	19,8 – 72,7		2,2
Q _{MO} → MO ^c + Q _{MO}	84,5 – 207		8,0	72,7 – 208		8,9
Q _{MO} → RC	207 – 510	296	51,0	208 – 333	283	39,3
Decomp. RC	510 – 700		6,0	333 – 600	474	48,9
RC	> 700		33,0	-		-
Q _{Br} .nH ₂ O → Q _{Br} + nH ₂ O	20,0 – 204		4,0	21,1 – 205		4,8
Q _{Br} → RC ^b	204 – 401	276	47,8	205 – 340	268	41,5
Decomp. RC	401 – 700		15,4	340 – 600	474	53,4
RC	> 700		32,4	-		-
Q _{Cl} .nH ₂ O → Q _{Cl} + nH ₂ O	19,5 – 207		6,0	19,5 – 203		6,0
Q _{Cl} → RC ^b	207 – 384	289	45,8	203 – 346	284	44,2
Decomp. RC	384 – 700		23,4	346 – 600	489	49,5
RC	> 700		24,3	-		-

^a ΔT : intervalo de temperatura; ^bRC: resíduo carbonizado; ^cMO: excesso de 5-metoxisalicilaldeído
^dDecomp. RC: decomposição do resíduo carbonizado.

A curva TG/DTG da amostra Q_{MO} apresentou três etapas de perda de massa. Uma etapa a mais entre 73 e 208°C foi observado nas curvas TG sob atmosfera de ar e N_2 com uma perda de massa 8,0%. Para caracterizar este evento térmico a amostra foi submetida a um aquecimento até 200°C e a fração volátil foi coletada e submetida a um experimento de GC-MS. Os resultados mostraram que o 5-methoxisalicilaldeído está presente como o componente da fração volátil. Novamente, a amostra foi lavada adicionalmente várias vezes com etanol, e seca novamente como o procedimento original. Posteriormente, uma nova curva TG foi obtida nas mesmas condições da anterior e a perda de massa caiu para 2% entre 100-218°C.

Concluiu-se que há 5-metóxisalicilaldeído residual presente na amostra, sugerindo a ocorrência de uma interação entre o derivado salicilaldeído que não reagiu com a matriz polimérica, que não foi observado nos outros casos.

5.2.5.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC da quitosana e das bases de Schiff biopoliméricas sob atmosfera de N_2 são apresentadas na Figura 5.13. Elas estão de acordo com as observações obtidas nas curvas de TG/DTG.

Um pico largo e endotérmico em torno de 83°C (Fig. 5.13) está presente na curva DSC da quitosana em atmosfera de N_2 . Este pico está relacionado à perda de água. Um segundo evento, um pico exotérmico em 303,2°C, corresponde à decomposição do biopolímero. As bases de Schiff biopoliméricas apresentaram um perfil semelhante nas curvas DSC. Uma tentativa de avaliar qualitativamente o grau de substituição foi feito com base no deslocamento do pico de desidratação para menores temperaturas e o deslocamento do pico de decomposição para temperaturas mais elevadas.

Apesar de que o fenômeno pode ser visto claramente para a desidratação, em todos os casos, o mesmo não ocorre para a decomposição. Neste caso o fato ocorreu para as amostras Q_S , Q_N , Q_{ML} e Q_{MO} . Já para Q_{Br} e Q_{Cl} não há deslocamento.

Uma vez que as duas últimas são aquelas que apresentaram menor substituição (Tab. 5.10), pode-se dizer que tal deslocamento na temperatura de pico,

principalmente no caso de decomposição, poderia ser um critério útil para avaliar ao menos qualitativamente, a extensão da substituição.

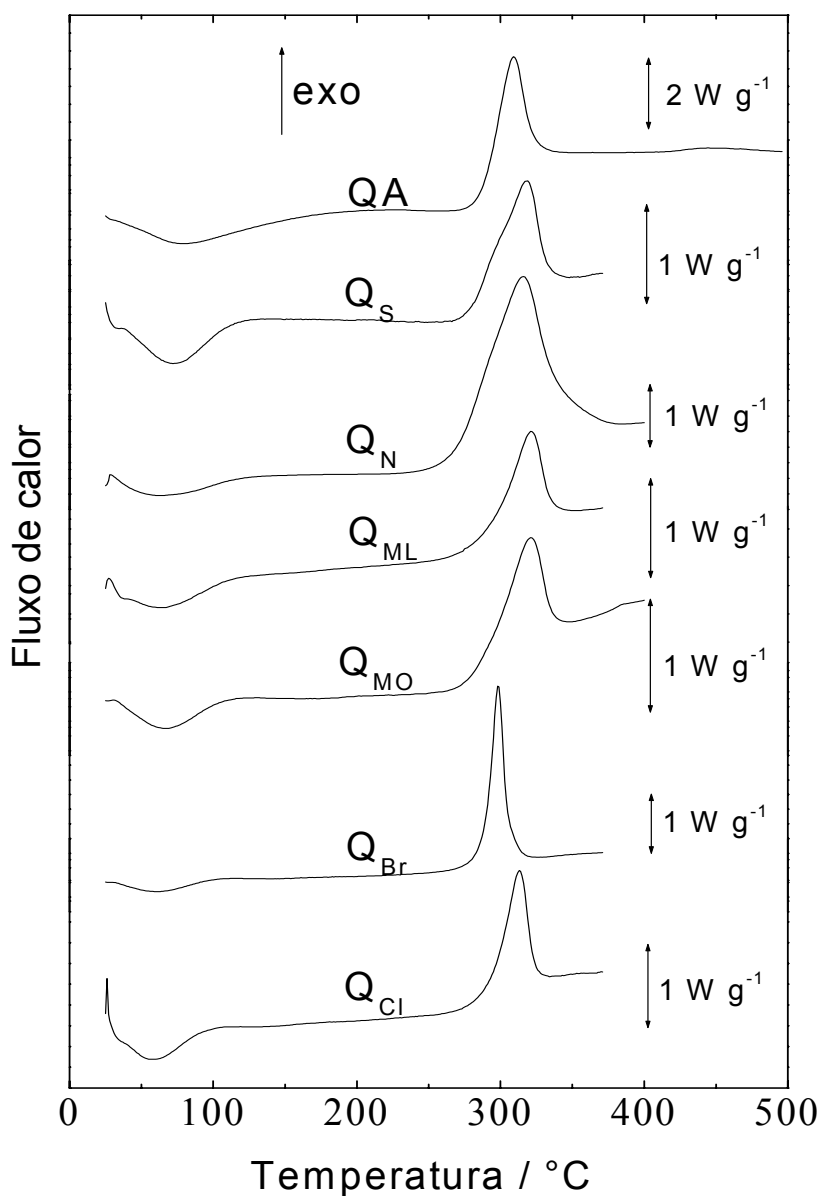


FIGURA 5.13. Curvas DSC de quitosana (QA) e bases de Schiff biopoliméricas sob atmosfera de N₂ (vazão 100 mL min⁻¹). Condições: massa de amostra 3 mg, razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ e suporte de amostra de alumínio com tampa perfurada no centro.

A energia envolvida no processo de decomposição foi determinada usando uma linha base sigmoideal calculada pelo Software *DSC Calibration version 2.0* da Du Pont 9900. Este cálculo foi usado para compensar a mudança na capacidade calorífica da amostra durante a transição. A linha base é ajustada para obter o fator de conversão (α) contra tempo (t). Inicialmente uma linha de base é calculada no início até o fim do pico correspondente a decomposição. A área sob o pico é normalizada pela massa da amostra para obter o calor experimental em energia por grama. Os valores correspondentes à energia de decomposição estão reunidos na Tabela 5.10.

Porém o efeito mais marcante nas curvas DSC foi observado para a amostra Q_N . Neste caso a presença do modificador causa um aumento significativo na energia de decomposição da base de Schiff biopolimérica, atribuído ao efeito indutivo e o efeito de ressonância do grupo de $-\text{NO}_2$ no anel de aromático. A curva DSC do reagente puro 5-nitrosalicilaldeído (5-NS) mostrou fusão em $128,8^\circ\text{C}$ e evaporação da substância a $247,2^\circ\text{C}$. Como nenhum processo exotérmico é observado na curva DSC do 5-nitrosalicilaldeído puro, o aumento na energia de decomposição na base de Schiff biopolimérica deve-se à presença do modificador em sua estrutura (SANTOS *et al*, 2004).

A energia envolvida no processo de decomposição nas amostras Q_S e Q_{Cl} é muito próxima da observada para quitosana não modificada. Isto pode estar relacionado ao baixo \overline{GS} observado nestes casos. Entretanto, deve-se destacar que ocorre um pequeno aumento na energia de decomposição, apesar do teor de \overline{GS} ser de apenas 4,7%.

TABELA 5.10. Dados DSC correspondentes a desidratação e decomposição de quitosana e de bases de Schiff biopoliméricas sob atmosfera de N₂

Processo	$\Delta T / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{máx}} / ^\circ\text{C}$	$\Delta H^a / \text{J g}^{-1}$	$\overline{GS}^b / \%$
QA.nH ₂ O → QA + nH ₂ O	-	78,5±0,1	-	-
QA → RC ^c	213 – 350	308,2±0,1	234,3 ±2,3 (exo) ^d	-
Q _S .nH ₂ O → Q _S + nH ₂ O	-	73,9±0,1	-	17,1
Q _S → RC ^c	250 – 350	316,8±0,1	224,5 ±2,2 (exo) ^d	
Q _N .nH ₂ O → Q _N + nH ₂ O	-	64,3±0,1	-	19,5
Q _N → RC ^c	204 – 400	314,4±0,1	794,0 ±7,9 (exo) ^d	
Q _{ML} .nH ₂ O → Q _{ML} + nH ₂ O	-	63,4±0,1	-	34,1
Q _{ML} → RC ^c	198 – 353	320,0±0,1	199,8 ±2,0 (exo) ^d	
Q _{MO} .nH ₂ O → Q _{MO} + nH ₂ O	-	55,1±0,1	-	68,5
Q _{MO} → RC ^c	241 – 357	318,7±0,1	189,3 ±1,8 (exo) ^d	
Q _{Br} .nH ₂ O → Q _{Br} + nH ₂ O	-	60,0±0,1	-	
Q _{Br} → RC ^c	198 – 327	298,4±0,1	266,9 ±2,7 (exo) ^d	4,60
Q _{Cl} .nH ₂ O → Q _{Cl} + nH ₂ O	-	57,3±0,1	-	
Q _{Cl} → RC ^c	154 – 337	312,4±0,1	227,7 ±2,2(exo)	5,30

^a incerteza baseada em três determinações: ± 1% de entalpia e 0,02 % na temperatura; ^b \overline{GS} determinado por espectroscopia de ¹H RMN; ^c RC: resíduo carbonizado, ^dexo = exotérmico.

5.3. Caracterização dos complexos de cobre obtidos a partir das bases de Schiff biopoliméricas

Complexos de cobre com as bases de Schiff biopoliméricas foram preparadas com aquelas que apresentaram maior \overline{GS} . A coordenação do cobre poderia ocorrer com os grupos amino livres na matriz polimérica e/ou com as bases de Schiff formadas. Entretanto, as bases devem formar complexos mais fortes e apresentar os sítios preferenciais para tal coordenação. Os complexos de cobre com base de Schiff foram os primeiros a serem descritos (HOLM, EVERETT & CHAKRAVORTY, 1966). Os complexos foram preparados adicionando-se quantidade de cobre calculada a partir do \overline{GS} estimado para cada caso. No caso de quitosana os complexos obtidos com soluções de cobre(II), produzem coloração azulada (RODRIGUES *et al.*, 1998), enquanto que as bases de Schiff obtidas a partir de quitosana apresentam coloração esverdeada típica de complexos de cobre(II).

5.3.1. Análise dos espectros de absorção na região do infravermelho

Os resultados de análise elementar e as principais bandas observadas nos espectros de absorção na região do IV dos complexos de cobre obtidos a partir das bases de Schiff biopoliméricas estão apresentadas na Tabela 5.11. Os espectros estão dispostos no Apêndice A.

As atribuições das bandas de IV foram feitas em caráter tentativo, com base na literatura (PATAI, 1970; HOLM, EVERETT e CHAKRAVORTY, 1966; WELTROWSKI *et al.*, 1996; CAVALHEIRO *et al.*, 2000; MARQUES, 2003).

O espectro de absorção na região 4000 a 400 cm^{-1} dos complexos obtidos a partir das bases de Schiff biopoliméricas mais substituídas apresentaram poucas modificações em relação aos espectros das respectivas bases.

Na maiorias das amostras, a região entre 3750-3000 cm^{-1} do espectro de IV apresenta uma banda de pouca intensidade atribuída ao estiramento de grupos NH. Dentre as quatro amostras investigadas a única que apresentou uma banda larga nesta região e de intensidade forte foi a amostra Q_{N-Cu} .

TABELA 5.11. Análise elementar, bandas características no IV e atribuições para complexos de cobre obtidos a partir de bases de Schiff biopoliméricas

Amostra	Elemento / %				Atribuições e frequências vibracionais em cm^{-1}				
	C	H	N	C/N	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{Cu-N}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	$\delta_{\text{C-H(arom.)}}^a$
Q _{S-Cu}	48,6	6,07	5,31	9,15	3412	1630,5	616,4	1584,2 ^a	760,1
Q _{ML-Cu}	52,8	6,36	5,02	10,5	3413	1630,7	618,2	1582,6 ^a	756,9
Q _{MO-Cu}	49,5	6,24	4,69	10,6	3424	1638,7	618,1	1594,1	787,1
Q _{N-Cu}	43,5	5,05	7,66	5,67	3402 ^b	1635,6	617,7	1545,9	717,1

ν = estiramento; δ = deformação; ^a banda fraca; ^b banda larga e forte

A frequência de estiramento C=N é deslocada para menores número de onda, ν (Tabelas 5.6 e 5.11), indicando uma diminuição na ordem de ligação C=N justificado pela coordenação do metal com os elétrons do grupo imina (PATAI, 1970, FELÍCIO *et al.*, 1999; MARQUES, 2003).

A evidência da ligação do cobre com o átomo de nitrogênio e/ou oxigênio da base de Schiff biopolimérica é sustentada pelo surgimento de uma banda nas proximidades de 618 cm^{-1} . A designação desta banda muitas vezes é muito difícil, entretanto, esta banda é observada nos complexos e não aparece no espectro dos ligantes livres.

Nas demais regiões do espectro de IV não são observadas mudanças significativas, tanto para as bases de Schiff biopoliméricas, como para seus respectivos complexos.

5.3.2. Análise elementar

Na Tabela 5.11 são apresentadas os resultados para os teores de C, H e N dos complexos de cobre obtidos a partir das bases de Schiff biopoliméricas, como também da relação C/N.

Com base nos resultados obtidos, observa-se que a coordenação de cobre nas bases de Schiff biopoliméricas, não altera a razão C/N. Entretanto, os teores de nitrogênio nos complexos diminuiram em comparação com aqueles obtidos nas bases de Schiff biopoliméricas (Tabelas 5.7 e 5.11). Por outro lado o teor

de cobre é relativamente pequeno para causar mudanças significativas na análise elementar.

5.3.3. Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (^1H RMN)

As atribuições para os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H RMN) dos complexos de cobre obtidos a partir das bases de Schiff biopoliméricas foram feitas em caráter tentativo, com base nas informações da literatura (PATAI, 1970; HALL e LIM, 1986; WELTROWSKI *et al.*, 1996; MARQUES, 2003) e são citadas na Tabela 4.12.

O espectro de ^1H RMN do complexo de cobre com a base de Schiff ($\text{Q}_{\text{ML-Cu}}$) é apresentado na Figura 5.14. Os demais espectros estão dispostos no Apêndice B. Os espectros podem ser consultados no Apêndice B e os números atribuídos aos núcleos de hidrogênios são representados na Figura 5.9.

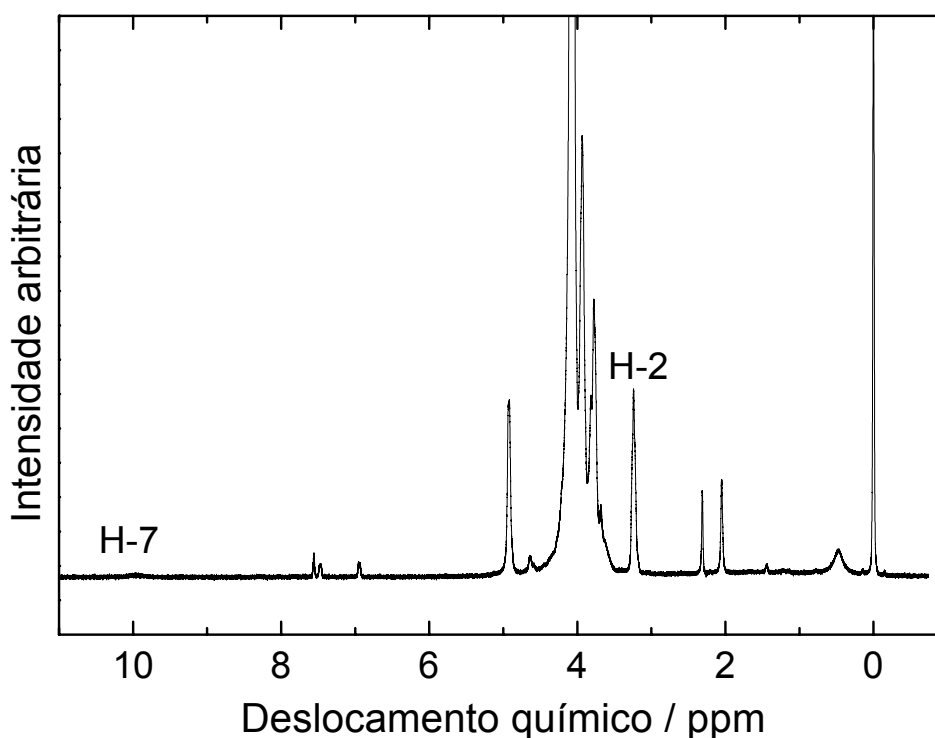


FIGURA 5.14. Espectro de ^1H RMN do complexo de cobre obtido a partir de base de Schiff biopolimérica ($\text{Q}_{\text{ML-Cu}}$) em $\text{HCl}/\text{D}_2\text{O}$ (1/100 v/v) a 70°C .

Um sinal de baixa intensidade, correspondente ao núcleo do hidrogênio do grupo imina foi observado na região entre 9,95 a 10,1 ppm. O deslocamento do pico nesta região varia em função do grupo substituinte no anel aromático.

TABELA 5.12. Valores de ^1H RMN referentes aos núcleos de hidrogênios pertencentes aos complexos de cobre obtidos de bases de Schiff biopoliméricas

Amostra	Identificação de núcleos e deslocamento químico em ppm						
	H-2(D)	H - Ac	H-7	H-8	H-9	H-10	H-11
Q _S -Cu	3,23(t)	2,05(s)	10,1 ^a	7,04(d)	7,14(t)	7,65(t)	7,77(d)
Q _N -Cu	3,25(t)	2,05(s)	10,0 ^a	7,10(d)	8,51(d)	-	8,67(s)
Q _{ML} -Cu	3,24(t)	2,05(s)	9,95 ^a	6,94(d)	7,47(d)	2,31(s) ^b	7,56(s)
Q _{MO} -Cu	3,23(t)	2,05(s)	9,97 ^a	6,99(d)	7,28(s)	Nd ^c	Nd

^a pico largo e de baixa intensidade, ^b sinal correspondente aos núcleos $-\text{CH}_3$; ^c sinal correspondente aos núcleos $-\text{CH}_3\text{O}$; s = singlete; d = duplete; t = triplete; nd = não detectado.

A presença de cobre causa muito pouca influência na posição dos picos nos espectros de ^1H RMN, como pode ser visto comparando-se os valores das Tabelas 5.8. e 5.12.

Entretanto, observa-se um alargamento do pico referente ao hidrogênio (H-7), além de uma diminuição de sua intensidade (Figura 5.14). Estes efeitos são característicos de sistemas paramagnéticos (HALL e LIM, 1986). Isto confirma a presença de cobre no complexo e sua ligação ao grupo imina, pois a influência de sua presença aparece no H-7

5.3.4. Análise Térmica dos complexos de cobre obtidos de bases de Schiff biopoliméricas

5.3.4.1. Termogravimetria (TG)

As curvas TG/DTG dos complexos de cobre obtidos a partir de bases de Schiff biopoliméricas são apresentadas nas Figuras 5.15 e 5.16.

As perdas de massa, percentagem de resíduos e intervalo de temperatura, observados em cada etapa das curvas de TG/DTG dos complexos obtidos são resumidas na Tabela 5.13.

Sob N_2 (Fig. 5.15), os complexos de cobre biopoliméricos apresentaram dois eventos térmicos. O primeiro evento tem início com a perda de massa entre 3,0-7,5% (Tab. 5.13) correspondente à saída da água de hidratação seguida da decomposição do complexo biopolimérico. A perda de massa nesta etapa (160-310°C) é menor do que aquela apresentada pelas bases de Schiff biopolimérica (Tabela 5.9), provavelmente devido à influência da ligação *base Schiff-metal*. Em todas as amostras investigadas, o resíduo carbonizado decompõe-se lentamente entre 360 - 400°C até o fim do experimento.

Sob ar (Fig.5.16), pode-se observar que as curvas TG/DTG para os complexos biopoliméricos mostram comportamentos similares no início do processo, com relação às perdas de água de hidratação, que varia entre 3,5-5,5% até temperaturas próximas de 187°C. Após 300°C, o material carbonizado queima mais rapidamente no intervalo de temperatura menor, provavelmente devido à presença de cobre. Este cobre poderia agir como um catalisador para o processo de queima, devido aos seus diferentes estados de oxidação. Uma vez que se forma um resíduo carbonizado, o cobre poderia ser reduzido a Cu(I) ou mesmo a Cu^0 no resíduo. Observações similares são discutidas por WENDLANDT, 1986, para o cloroacetato e acetato de cobre (II).

Tal proposta pode ser reforçada, considerando o ligeiro ganho de massa acima de 600°C, que está relacionado com a oxidação de uma pequena fração do cobre reduzido a cobre(I) ou mesmo Cu^0 , durante o processo de carbonização da matéria orgânica. O produto de decomposição ao redor de 600°C foi caracterizado como óxido de cúprico (CuO).

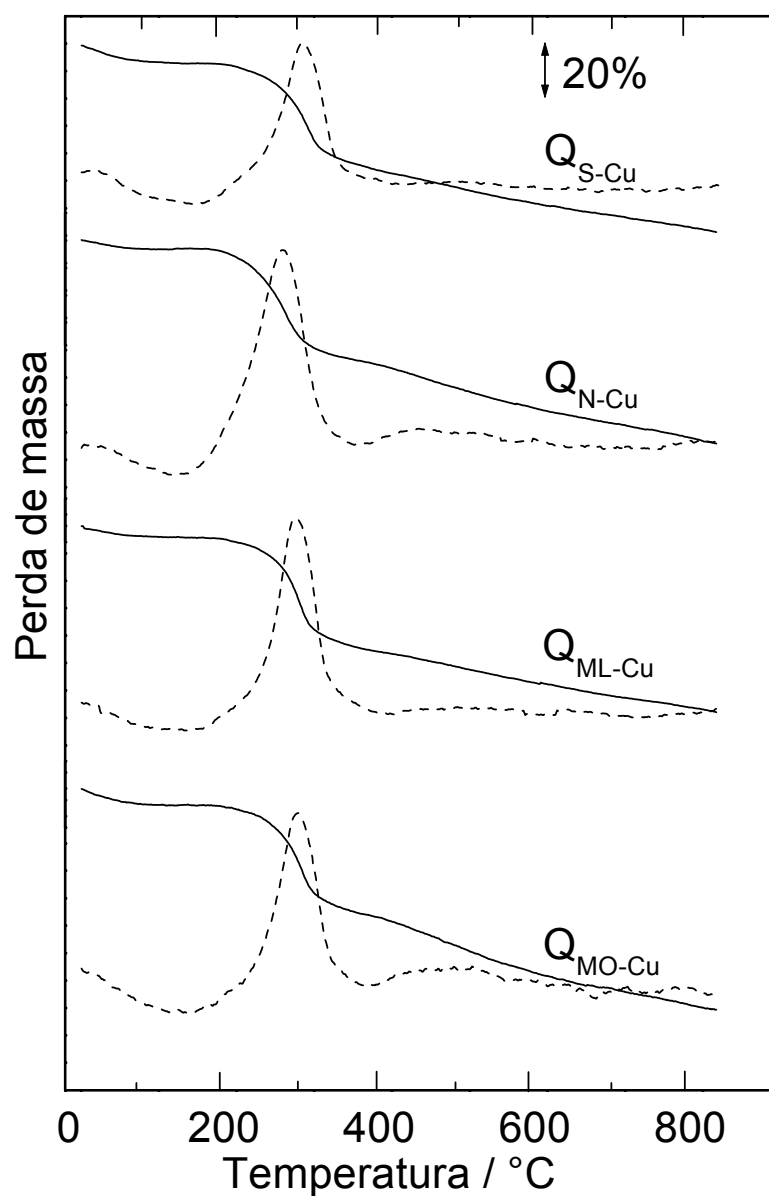


FIGURA 5.15. Curvas TG/DTG de complexos de cobre obtidos de bases de Schiff biopoliméricas em atmosfera de N_2 (vazão 100 mL min^{-1}). Condições: massa de amostra de aprox. 6 mg, razão de aquecimento $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e suporte de amostra de platina.

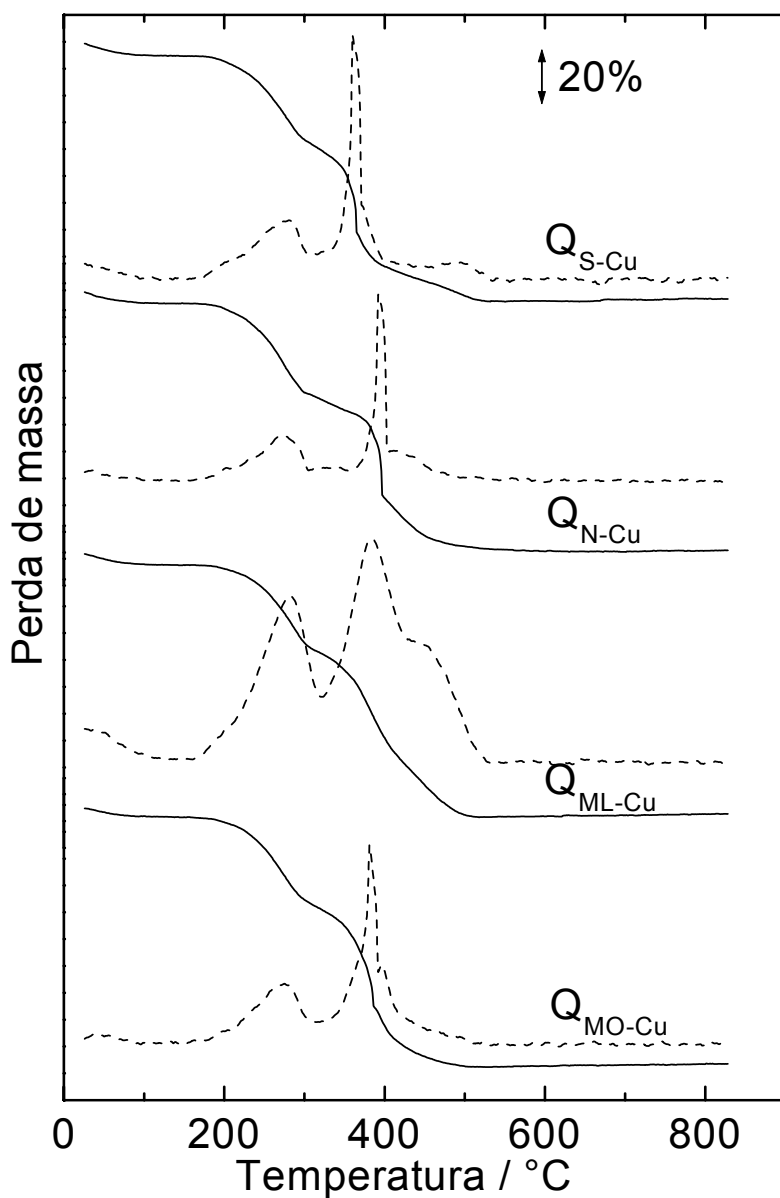


FIGURA 5.16. Curvas TG/DTG de complexos de cobre obtidos de bases de Schiff biopoliméricas em atmosfera dinâmica de ar (vazão 100 mL min^{-1}). Condições: massa de amostra de aprox. 6 mg, razão de aquecimento $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e suporte de amostra de platina.

5.3.4.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC dos complexos de cobre biopoliméricos sob atmosfera de N₂ são apresentadas na Figura 5.17. Os eventos apresentados estão de acordo com as observações obtidas nas curvas de TG/DTG em atmosfera de N₂.

Um processo que se apresenta de forma alargada (Fig. 5.17) está presente na curva DSC dos complexos biopoliméricos; este pico está relacionado à saída de água. Um segundo evento, representado por um processo exotérmico que se inicia por volta de 200°C, corresponde à degradação oxidativa do complexo de cobre biopolimérico. Todas as curvas destes complexos apresentaram perfis semelhantes, embora os picos exotérmicos apresentem alterações na temperatura máxima de decomposição e nas áreas sobre a curva de degradação oxidativa.

No caso dos complexos, é possível observar um evento endotérmico que antecede à decomposição. Considerando, que este evento só foi observado no caso dos complexos, supõe-se que o cobre altere a estabilidade de bases de Schiff, antecipando a decomposição como foi observado nas curvas TG. O processo de complexação pode ter levado a uma mudança conformacional na matriz polimérica (SREENIVASAN, 1996) ou mesmo redução do cobre. Entretanto este seria representado por um pico agudo (BROWN, 1988). Comportamento inverso foi observado para as bases de Schiff derivadas do Salcn (CAVALHEIRO *et al.*, 2001).

TABELA 5.13. Dados TG (intervalo de temperatura, perda de massa) e DSC de complexos de cobre obtidos de bases de Schiff biopoliméricos sob atmosfera de N₂ e ar

Processo	TG sob N ₂		TG sob Ar		DSC sob N ₂
	ΔT / °C	Perda de massa ou resíduo (%)	ΔT / °C	Perda de massa ou resíduo(%)	T _{pico} /°C ^a
Q _{S-Cu} .nH ₂ O → Q _{S-Cu} + nH ₂ O	24,4 – 163,1	7,22	22,4 – 155,2	5,32	82,0 (endo)
Q _{S-Cu} → RC+Cu ^b	163,1 – 406,7	40,2	155,2 – 314,6	33,8	316(exo)
Decomp. RC+Cu ^c	406,7 – 846,7	22,2	314,6 – 417,0	46,6	-
RC+Cu	-	-	417,0 – 600,2	10,8	-
Resíduo ^d	846,7	30,4	≅ 600,2	3,48	-
Q _{N-Cu} .nH ₂ O → Q _{N-Cu} + H ₂ O	20,0 – 169,6	3,40	20,2 – 150,0	4,86	76,5(endo)
Q _{N-Cu} → RC-Cu ^b	169,6 – 365,7	40,1	150,0 – 319,7	35,6	307(exo)
Decomp. RC+Cu ^c	365,7 – 846,7	31,7	319,7 – 602,1	56,6	-
Resíduo ^d	846,7	24,9	≅602,1	2,98	-
Q _{ML-Cu} .nH ₂ O → Q _{ML-Cu} + H ₂ O	16,7 – 172,4	4,40	18,7 – 156,4	5,03	73,6(endo)
Q _{ML-Cu} → RC-Cu ^{b*}	172,4 – 403,7	41,2	156,4 – 319,8	32,7	323(exo)
Decomp. RC-Cu ^c	403,7 – 846,7	24,4	319,8 – 602,1	60,7	-
Resíduo ^d	846,7	30,0	≅ 602,1	1,79	-
Q _{MO-Cu} .nH ₂ O → Q _{MO-Cu} + nH ₂ O	25,8 – 185,7	6,20	17,6 – 155,3	4,56	77,5(endo)
Q _{MO-Cu} → RC-Cu ^b	185,7 – 388,8	39,5	155,3 – 318,3	33,9	313(exo)
Decomp. RC-Cu ^c	388,8 – 842,8	34,8	318,3 - 601	58,7	-
Resíduo ^d	842,8	19,4	≅ 601	2,79	-

^aTemperatura de pico de desidratação e de decomposição; ^bRC: resíduo carbonizado + Cu;

^cDecomp.: decomposição; ^dresíduo = RC + Cu em N₂ e CuO em ar.

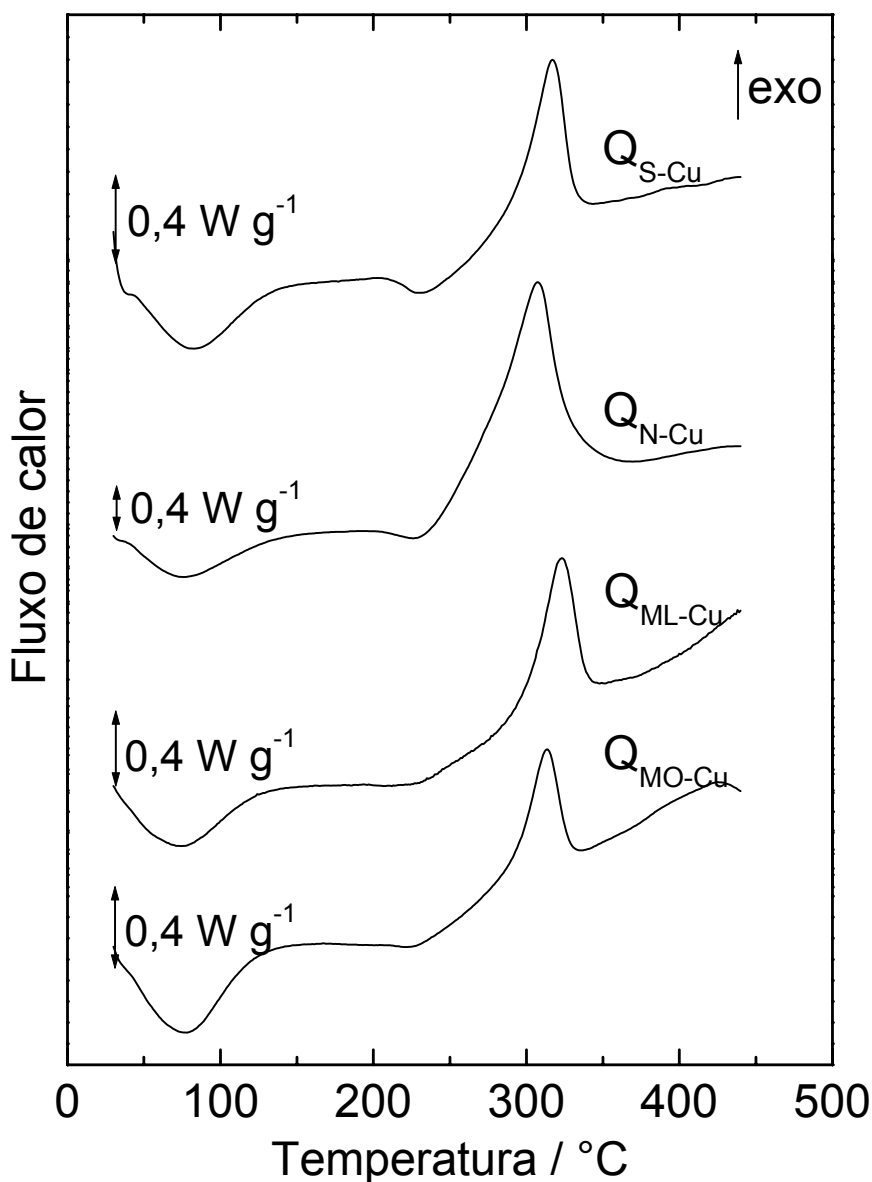


FIGURA 5.17. Curvas DSC de complexos de cobre obtidos de bases de Schiff biopoliméricas sob atmosfera de N_2 (vazão 100 mL min^{-1}). Condições: massa de amostra 3 mg, razão de aquecimento $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e suporte de alumínio com tampa perfurada no centro.

Uma mudança substancial nas curvas DSC dos complexos biopoliméricos em comparação às suas respectivas bases de Schiff, é a diminuição da energia do pico de decomposição. Provavelmente, alguma espécie de composto de transição metal-base de Schiff induza a esta diminuição, o que leva à acreditar em uma possível reação catalítica, devido à presença de $Cu(II)$.

5.3.5. Difractometria de raios X

A difração de raios X (DRX), pelo método de pó, é uma das principais ferramentas para a caracterização de materiais policristalinos, através da comparação com padrões armazenados em banco de dados (ICDD - *International Centre for Diffraction Data*) e, sua aplicação, é essencial ao estudo de substâncias sólidas.

A Figura 5.18 apresenta os difratogramas de raios X dos resíduos obtidos a 600°C com isoterma de 30 minutos após decomposição térmica dos complexos biopoliméricos sob atmosfera de ar a 20°C min⁻¹.

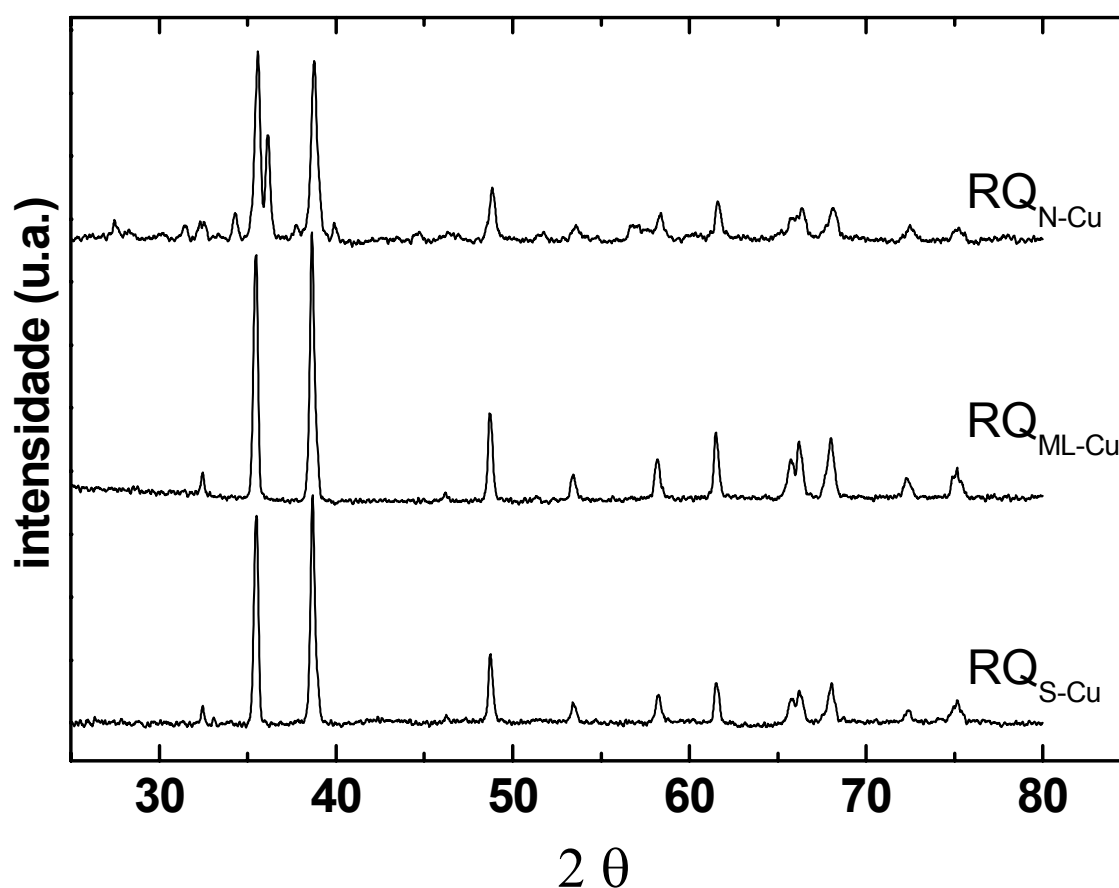


FIGURA 5.18. Difratogramas de raio X obtidos de 20 a 80 (2θ), $\lambda = 1,5406$, do resíduo obtido a 600°C com isoterma de 30 minutos após decomposição térmica dos complexos biopoliméricos (Q_{N-Cu} , Q_{ML-Cu} e Q_{S-Cu}) sob atmosfera de ar a 10°C min⁻¹.

Através do difratograma de raios X verificou-se que os resíduos obtidos na decomposição térmica dos complexos biopoliméricos apresentam picos característicos de óxido cúprico (CuO). Nas amostras RQ_{ML-Cu} e RQ_{S-Cu} foi

observada apenas a fase cristalina tenorita de CuO, enquanto que a amostra RQ_{N-Cu} além desta fase, apresentou uma região de alto ruído, provavelmente representando um processo de decomposição incompleta no processo de preparo de amostra.

5.3.6. Análise de cobre

Várias razões levaram a escolher o cobre como modelo para complexação. Tomando por exemplo a quitosana como material de partida, sabe-se que a mesma absorve íons cobre com grande facilidade, principalmente em solução aquosa e neutra (MUZZARELLI *et al.*, 1989).

5.3.6.1. Quantidade de Cu²⁺ necessário para coordenação com Bases de Schiff

A quantidade de Cu(II) foi adicionada com base no grau de substituição (\overline{GS}) de cada amostra, supondo a complexação apenas pela base de Schiff. Considerando como exemplo, a amostra Q_S (\overline{GS} = 17%), o cálculo se baseia na massa molar da base de Schiff. Usando as Equações 5.4, 5.5 e 5.6, determinou-se a massa e o número de mols de Cu²⁺ necessário para coordenação na base de Schiff.

$$m_1 = \frac{m_2 10,9}{183,16} \quad (\text{Eq. 5.4})$$

$$n_1 = \frac{m_1}{63,54} 10^{-3} \quad (\text{Eq.5.5})$$

nos quais, m_1 é a massa em mg de Cu²⁺, m_2 é a massa em mg de Q_S, n_1 é o número de mols de Cu²⁺, 10,9 é o fator de conversão \overline{GS} para massa de Cu²⁺ e 183,16 é a massa média molar de base de Schiff (Q_S) com 17,1% de substituição. Finalmente chega-se à equação

$$m_3 = \frac{n_1 m_{Q_S}}{m_2} 63,54 \quad (\text{Eq. 5.6})$$

dos quais, m_3 é a massa em mg de Cu^{2+} adicionada, m_{Q_S} é a massa em mg de Q_S usada no experimento TG e 63,54 é a massa atômica de cobre.

5.3.6.2. Quantidade de Cu^{2+} retido nas bases de Schiff biopoliméricas

A quantidade de Cu^{2+} retido nas bases de Schiff biopolimérica é obtida indiretamente pelo resíduo obtido em experimentos de decomposição dos complexos obtidos das bases de Schiff e caracterizados como sendo óxido cúprico (CuO). Usando as Eqs. 5.7 e 5.8, é possível encontrar a percentagem de cobre retido nas bases de Schiff.

$$m_4 = \frac{m_{\text{CuO}}}{M_{\text{CuO}}} 63,54 \quad (\text{Eq. 5.7})$$

em que, m_4 é a massa de Cu^{2+} retida pela base de Schiff, m_{CuO} é a massa de CuO obtido por termogravimetria (TG), M_{CuO} é a massa molar de CuO .

$$\% \text{Cu} = \frac{m_4}{m_3} 100 \quad (\text{Eq. 5.8})$$

dos quais, $\% \text{Cu}$ é a percentagem de Cu^{2+} retido na base de Schiff.

Na Tabela 5.14 são apresentados a massa de complexo usada na decomposição térmica e o resíduo obtido nos experimentos TG, bem como a massa adicionada e retida nos complexos biopoliméricos.

TABELA 5.14. Teores de cobre (II) em complexos de bases de Schiff biopoliméricas obtidos por termogravimetria (TG)

Amostra	$\overline{GS} / \%$	Massa / mg	massa $\text{CuO}^a /$ mg	massa Cu^{2+} adic./mg	massa Cu^{2+} ret. ^b /mg	massa ret. ^c /%
Q_{S-Cu}	17,1	6,1670	0,2149	0,3652	0,1717	47,0
Q_{N-Cu}	19,5	6,1270	0,1826	0,3904	0,1459	37,4
Q_{ML-Cu}	34,1	6,1530	0,1105	0,5563	0,0882	15,9
Q_{MO-Cu}	68,5	5,9410	0,1661	0,8628	0,1327	15,4

^aresíduo da curva TG; ^b $(m_{\text{CuO}} \times 63,54) / 79,54$; ^c $(m_{\text{Cu}}(\text{retida}) / \text{massa adicionada}) \times 100$

Considerando os resultados da quantidade de cobre retido apresentados na Tabela 5.14, pode-se observar que, apesar do maior \overline{GS} das amostras Q_{MO} e Q_{ML} elas apresentaram as menores % de retenção de cobre. A ordem de substituição é

$$Q_S(H) > Q_N(5-NO_2) \gg Q_{ML}(5-Me) \approx Q_{MO}(5-MeO)$$

Inversamente proporcional ao \overline{GS} .

Levando em consideração as bases de Schiff biopoliméricas obtidas neste trabalho, pode-se enumerar vários fatores associados a diminuição da capacidade de adsorção. Em primeiro lugar, o grau de acessibilidade do íon cobre na ligação C=N. Em segundo lugar, a mudança de conformação que passa a ter a cadeia polimérica em solução. Deve-se considerar também que, dependendo do \overline{GS} , as ligações de hidrogênio na cadeia polimérica podem aumentar ou diminuir seu caráter hidrofóbico. Finalmente, o pH da solução, também seria um fator a ser considerado, visto que segundo GUIBAL, 2004, o pH ideal para adsorção de cobre em quitosanas deveria ficar por volta de 5, em razão do processo de precipitação.

Alguns substituintes ativam o anel, tornando-o mais reativo enquanto que outros desativam, tornando-o menos reativo. Neste caso, é necessário considerar os efeitos eletrônicos (indutivo e ressonância) que orientam os grupos.

No presente caso, a ordem de substituição, pode ser explicada pela neutralidade do grupo salicilaldeído não substituído e pelo balanço entre os efeitos indutivo e de ressonância do grupo NO_2 (ALLINGER *et al.*, 1976; SOLLOMONS, 2001). O efeito de ressonância do grupo NO_2 parece prevalecer o aumento da extensão da complexação, sendo desativante meta.

Já os grupos MeO e Me parecem atuar como desativantes da base de Schiff tornando o ligante pouco disponível para formação de complexo, sendo considerados ativadores meta.

5.3.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia, homogeneidade e tamanho de partículas da quitosana, das bases de Schiff biopoliméricas livres e complexadas com cobre foram investigadas usando-se microscopia eletrônica de varredura.

A Figura 5.19 apresenta a fotomicrografia da quitosana (QA), base de Schiff biopolimérica livre (Q_S) e complexada com cobre (Q_{S-Cu}), em duas aproximações diferentes como exemplos.

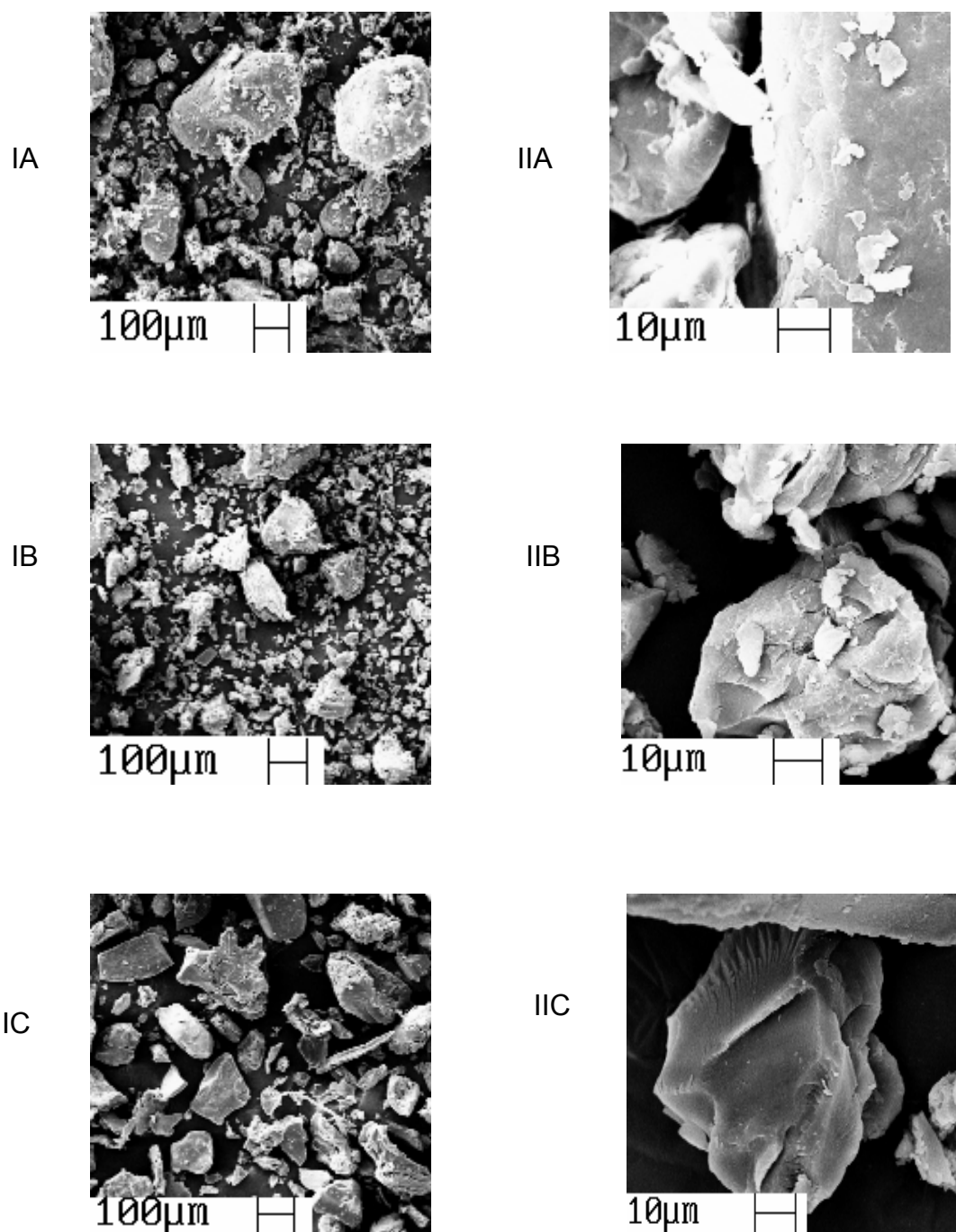


FIGURA 5.19. Fotomicrografia com amplitude de 70x (I) e 1000x (II) de quitosana (A), base de Schiff biopolimérica (B) e complexo de cobre obtido da base de Schiff (C).

A quitosana (QA) tem uma superfície regular e apresenta grãos de diferentes tamanhos e formas e são distribuídos aleatoriamente. Esses grãos são bastante resistentes à trituração. Numa aproximação maior (Figura 5.19-IIA) não são observados poros em sua estrutura.

A fotomicrografia da base de Schiff biopolimérica (Q_S) apresenta partículas menores em relação à quitosana de partida, mantendo tamanhos diferentes e formas irregulares, os quais, em aproximações maiores, também não apresentam poros (Figura 5.19-IIB). Comparando com a quitosana de partida, observa-se uma maior regularidade no tamanho médio dos grãos, sugerindo uma aglomeração do material.

O complexo de cobre biopolimérico apresenta uma morfologia totalmente diferente, pois ao invés do aspecto granular, exhibe estrutura mais definida e uniforme, a qual é observada independentemente da aproximação (Figura 5.19-IIC). Pode-se concluir que esta alteração poderia estar relacionada com a rápida decomposição que se observou nas curvas TG e o evento que antecede a decomposição nas curvas DSC. As fotomicrografias das demais bases de Schiff não foram apresentadas pois apresentam morfologias semelhantes, em relação à amostra Q_S .

CAPÍTULO 6
CONCLUSÕES

6. CONCLUSÕES

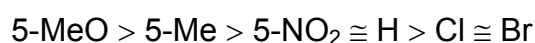
Nesse trabalho, o processo de purificação de quitosanas comerciais foi bem sucedido, assim como as bases de Schiff biopoliméricas obtidas a partir de quitosana foram sintetizadas, obtendo-se bons rendimentos. A purificação foi necessária considerando a presença de resíduo nas curvas TG sob ar, mesmo para os materiais não modificados.

Para determinar o grau médio de desacetilação (\overline{GD}) foram usados a condutimetria e a ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H RMN), que se mostraram eficientes e reprodutíveis. A titulação condutimétrica apresenta uma ligeira vantagem, por ser uma técnica não destrutiva e de baixo custo, enquanto a análise por ^1H RMN requer preparação de amostra menos exigente, devido à especificidade do pico do grupo acetamida. As técnicas utilizadas mostraram diferenças em relação às características das quitosanas comerciais avaliadas.

Observou-se também que o \overline{GD} varia dependendo do fabricante e não concorda exatamente com o valor rotulado, quando este é fornecido. Portanto, é preciso determinar o \overline{GD} para caracterizar o material, para ter certeza do valor e obter uma confiabilidade quanto a este parâmetro.

Seis bases de Schiff obtidas a partir de quitosana com diferentes \overline{GS} foram obtidas com salicilaldeído e os derivados 5-NO₂, 5-Br, 5-Cl, 5-MeO, 5-Me sob condições ácidas. O \overline{GS} foi determinado por espectroscopia ^1H RMN. Ao que tudo indica, o efeito indutivo e de ressonância controlam o \overline{GS} .

Através dos resultados obtidos por ^1H RMN, e baseado no \overline{GS} a ordem de substituição é:



As propriedades térmicas das bases de Schiff biopoliméricas foram comparadas com aquelas do material de partida em relação a perda de massa (TG). Sob atmosfera de N₂ ou ar, as curvas TG apresentaram três etapas de perda de massa do biopolímero. Observou-se também que a temperatura do início de decomposição térmica (temperatura “onset”) das bases de Schiff não variou com a

presença de aldeídos aromáticos, enquanto que as modificações estruturais na matriz polimérica afetaram fortemente o valor de energia entálpica, principalmente no caso da amostra Q_N .

O estudo também mostra que, de acordo com os diferentes \overline{GS} , o comportamento térmico não apresenta mudança significativa no perfil das curvas TG, embora as curvas DSC apresentem uma relação entre o temperatura de pico de decomposição e o tipo de substituinte, além de uma mudança substancial na área sobre o pico referente à decomposição.

Uma análise nas curvas TG/DTG mostra que os complexos formados a partir das bases de Schiff biopoliméricas tornam-se menos estáveis termicamente. Nas curvas DSC, observa-se um pequeno aumento na energia envolvida no processo de decomposição em relação as bases de Schiff biopoliméricas.

Na decomposição térmica dos complexos de cobre a capacidade de retenção de cobre nas bases de Schiff foi avaliada e os resultados da quantidade de cobre retido obedece à seguinte ordem de substituição:

$$Q_S(H) > Q_N(5-NO_2) \gg Q_{ML}(5-Me) \cong Q_{MO}(5-MeO)$$

que é inversamente proporcional ao \overline{GS} .

As bases de Schiff biopoliméricas apresentaram características semelhantes com a quitosana no que diz respeito à morfologia dos grãos. Diferentemente dessas amostras, os complexos de cobre, apresentaram estrutura mais definida e uniforme.

PESPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

- ✓ preparar complexos com outros metais: Co^{2+} , Ni^{2+} , VO^{2+} , etc;
- ✓ construir eletrodos modificados com estes complexos para substratos de interesse biológico e ambiental;
- ✓ reduzir as bases de Schiff mais substituídas e usá-las como ligante;
- ✓ titular as bases de Schiff em meio neutro com cobre e medir o pH;
- ✓ estudar com mais detalhes a afinidade de Cu^{2+} e outros metais pelas bases de Schiff usando medidas potenciométricas.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLINGER, N. L., CAVA, M. P., De JONGH, D. C., JOHNSON, C.R., LEBEL, N. A., & STEVENS, C. L., Organic Chemistry. 2^a ed. New York: Worth Publishers, 1976.

ASPINALL, G. O. Polysaccharides. New York: Pergamons Press, 1985.

APPLETON, T. G. Oxygen Uptake by a Cobalt(II) Complex. J. Chem. Educ., **54**(7), 443, 1977

BABA, Y., NOMA, H., NAKAYAMA, R. & MATSUSHITA, Y. Preparation of Chitosan Derivatives Containing Methylthiocarbamoyl and Phenylthiocarbamoyl Groups and Their Selective Adsorption of Copper(II) over Iron(III). Anal. Sci., **18**, 359, 2002.

BABA, Y., MASAOKI, K. & KAWANO, Y. Selective Adsorption of copper(II) over Iron(III) on Chitosan Derivatives Introducing Pyridyl Group. Chem. Lett., pp. 2389-2392, 1994.

BECKER, T., SCHLAACK, M. & STRASDEIT, H. Adsorption of nickel(II), zinc(II) and cadmium(II) by new chitosan derivatives. React. Funct. Polym., **44**, 289, 2000.

BERNAL, C.; COUTO, A. B.; BREVIGLIERI, S. T. & CAVALHEIRO, E. T. G. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais – DSC. Quim. Nova, **25**(0): 1, 2002.

BROWN, M. E. Introduction to Thermal Analysis: Techniques and applications. New York: Chapman and Hall, 1988.

BRUGNEROTTO, J., LIZARDI, J., GOYCOOLEA, F. M., ARGUELLES-MONAL, W., DESBRIÈRES, J & RINAUDO, M. An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. Polym., **42**(8): 3569, 2001.

CÁRDENAS T, G., BERNAL A. L. & TAGLE D, L. H. Thermogravimetric studies of chitosan derivatives. Thermochim. Acta, **195**, 33, 1992.

CAVALHEIRO, E. T. G. IONASHIRO, M. BREVIGLIERE, S. T. MARINO, G. & CHIERICE, G. O. "A influência de fatores experimentais nos resultados de análise termogravimétricas". Quim. Nova, **18**(3): 305, 1995.

CAVALHEIRO, E. T. G., LEMOS, F. C. D., SCHPECTOR, J. Z. & DOCKAL, E. R. The thermal behaviour of nickel, copper and zinc complexes with the Schiff bases cis- and trans-N,N'-bis(salicylidene)-1,2-ciclohexadiazine (Salcn). Thermochim. Acta. **6512**, 1, 2000.

CIMERNMAN, Z.; GALIC, N.; BOSNER, B. The Schiff bases of salicylaldehyde and aminopyridines as highly sensitive analytical reagents. Anal. Chem. Acta., **343**, 145, 1997.

COLLINSON, S. R. & FENTON, D. E., Metal complexes of biracchial Schiff base macrocycles. *Coord. Chem. Rev.*, **148**, 19, 1996.

COLTHUP, N. P., DALY, L. H. & WIBERLEY, S. E. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. 3 ed. São Diego: Academic Press, Inc., 1990.

COTTON, F.A. & WILKINSON, G. *Advanced Inorganic Chemistry*. 5^a ed. New York: John Wiley and Sons, 1988.

CRINI, G., TORRI, G., GUERRINI, M., MORCELLET, M., WELTROWSKI, M. & MARTEL, B. NMR characterization of N-benzyl sulfonated derivatives of chitosan. *Carbohydr. Polym.*, **33**, 145, 1997.

CRAVEIRO, A. A., CRAVEIRO, A. C. & QUEIROZ, D. C. *Quitosana – A Fibra do Futuro*. Fortaleza: PADETEC (UFC), 1999.

DUARTE, M. L., FERREIRA, M. C., MARVÃO, M. C. & ROCHA, J. An optimised method to determine the degree of acetylation of chitin and chitosan by FTIR spectroscopy. *Int. J. Biol. Macromol.*, **31**, 1, 2002.

FELICIO, R. C., da SILVA, G. A., CERIDORIO, L. F. & DOCKAL, E. R. Tetradentate Schiff base copper(II) complexes. *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **29**, 171, 1999.

GOOSEN, M. F. A. (ed.). *Application of Chitin and Chitosan*. Switzerland: Technomic Publishing AG. 1997.

GUIBAL, E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review, *Sep. Sci. Technol.*, **38**, 43, 2004.

HALL, L. D. & LIM T. K. Studies of metal-sugar complexes in the solid state by the ¹³C-NMR C.P-MAS method. *Carbohydr. Res.*, **148**, 13, 1986.

HALL, L.D. & YALPANI, M. Enhancement of the metal-chelating properties of chitin and chitosan. *Carbohydr. Res.*, **83**, C5-C7, 1980.

HANSCH, C., LEO, A. & TAFT, W. A Survey of Hammett Substituent Constants and Resonance and Field Parameters. *Chem. Rev.*, **91**, 165, 1991.

HARISH PRASHANTH, K. V., KITTUR, F. S., THARANATHAN, R. N. Solid state structure of chitosan prepared under different N-deacetylating conditions. *Carbohydr. Polym.*, **50**, 27, 2002.

HATAKEYAMA, T. & QUINN, F. X. *Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 1999.

HEUX, L., BRUGNEROTTO, J., DESBRIÈRES, J., VERSALI, M. F. & RINAUDO, M. Solid State NMR for determination of Degree of Acetylation of Chitin and Chitosan. *Biomacromolecules*, **1**, 746, 2000.

- HIRAI, A., ODANI, H. & NAKAJIMA, A. Determination of degree of deacetylation of chitosan by ^1H NMR spectroscopy. *Polym. Bull.*, **26**, 87, 1991.
- HIRANO, S. & OHE, Y. Selective N-acylation of chitosan. *Carbohydr. Res.*, **47**, 315, 1976.
- HIRANO, S. & MORIYASU, T. N-(carboxyacyl)chitosans. *Carbohydr. Res.*, **92**, 323, 1981.
- HIRANO, S.; NAGAMURA, K.; ZHANG, M.; KI KIM, S.; GEUL CHUNG, B.; YOSHIKAWA, M. & MIDORIKAWA, T. Chitosan staple fibers and their chemical modification with some aldehydes. *Carbohydr. Polym.*, **38**, 293, 1999.
- HOLM, R. L.; EVERETT, G. W. & CHAKRAVORTY, A. Metal Complexes of Schiff Bases and β -Ketoamines. *Prog. Inorg. Chem.*(Ed. Cotton F. A.), **7**, 83, 1966.
- HORE, P. J. Nuclear Magnetic Resonance. Oxford: Oxford Science Publications, 1995.
- IUPAC - International Union Pure and Applied Chemistry [online] Disponível na Internet via WWW. URL: <http://www.iupac.org/goldbook/102957.pdf>. Última atualização em 08 de novembro de 1999.
- JEFFERY, G. H., BASSET, J., MENDHAM, J. & DENNEY, R. C. Vogel – Análise Química Quantitativa. 5ª ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 1992.
- KITTUR, F.S., HARISH PRASHANTH, K.V., UDAYA SANKAR, K. & THARANATHAN, R.N. Characterization of chitin and their carboxymethyl derivatives by differential scanning calorimetry. *Carbohydr. Polym.*, **49**, 185, 2002.
- KOYAMA, Y. & TANIGUCHI, A. Studies on Chitin X. Homogeneous Cross-linking of Chitosan for Enhanced Cupric Ion Adsorption. *J. Appl. Polym. Sci.* **31**, 1951, 1986.
- KURITA, K., MORI, S., NISHIYAMA, Y. & HARATA, M. N-Alkylation of chitin and some characteristics of the novel derivatives. *Polym. Bull.*, **48**, 159, 2002.
- KURITA, K. CHIKAOKA, S. & KOYAMA, Y. Improvement of Adsorption Capacity for copper (II) Ion by N-Nonanoylation of Chitosan. *Chem. Lett.*, **9**, 1988.
- LAVERTU, M., XIA, Z., SERREQIA, N., BERRADA, M., RODRIGUES, A., WANG, D., BUSCHMANN, M. D. & GUPTA, A. A validated ^1H NMR method for the determination of the degree of deacetylation of chitosan. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **32**, 1149, 2003.
- MARQUES, A. P. A., "Síntese, Caracterização e estudos da atividade catalítica de complexos do íon vanadilo com ligantes polidentados". Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, São Carlos, 2002..
- MATHUR, N.K. & NARANG, C.K. Chitin and Chitosan, Versatile Polysaccharides from Marine Animals. *J. Chem. Educ.*, **67**, 938, 1990.

- McMURRY, J. Química Orgânica. 4^a ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A. 1997.
- MORITA, T. & ASSUMPÇÃO, R. M. V. Manual de Soluções, Reagentes & Solventes. 2^a ed. São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda., 1983.
- MUZZARELLI, R. A. A., Chitin. Oxford: Pergamon Press, 1977
- MUZZARELLI, R. A. A., WECKX, M., & FILIPPINI FABIO, O. S. Removal of trace metal ions from industrial waters, nuclear effluents and drinking water with the aid of cross-linked N-carboxymethyl chitosan. Carbohydr. Polym., **11**, 293, 1989.
- MUZZARELLI, R. A. A. & TANFANI, F. N-(o-carboxybenzyl)chitosan, N-carboxymethyl chitosan and dithiocarbamate chitosan: new chelating derivatives of chitosan. Pure & Appl. Chem., **54**, 2141, 1982.
- NG, J. C. Y., CHEUNG, W. H. & MCKAY, G. Equilibrium Studies of the Sorption of Cu(II) Ions onto Chitosan. J. Colloid. Interface Sci. **255**, 64, 2002.
- PATAI, S., The chemistry of the carbon-nitrogen double bond. London: Interscience Publishers, 1970.
- PENICHE-COVAS, C., ARGUELLES-MONAL, W. & ROMÁN, J. S. A kinetic study of the thermal degradation of chitosan and a mercaptan derivative of chitosan. Polym. Degrad. Stab., **39**, 21, 1993.
- PETER, M.G. Applications and Environmental aspects of chitin and chitosan. J. Macromol. Sci-Pure & Appl. Chem., **32A**, 629, 1995.
- PHYTOMARE - [online] Disponível na Internet via WWW. URL: <http://www.phytomare.com.br>. Última atualização em 15 de novembro de 2004.
- POLYMAR, [online] Disponível na Internet via WWW. URL: <http://www.polymar.com.br>. Última atualização em 15 de novembro de 2004.
- QIN, Y. The Chelating Properties of Chitosan Fibers. J. Appl. Polym. Sci., **49**, 727, 1993.
- QU, X., WIRSEN, A. ALBERTSSON, C. Effect of lactic/glicolic acid side chain on the thermal degradation kinetics of chitosan derivatives. Polym., **41**, 4841, 2000.
- RATTO, J., HATAKEYAMA, T. & BLUMSTEIN, R. B. Differential scanning calorimetry investigation of phase transitions in water/chitosan systems. Polym. **36**, 2915, 1995.
- RAYMOND, L., MORIN, F. G. & MARCHESSAULT, R. H. Degree of deacetylation of chitosan using conductometric titration and solid-state NMR. Carbohydr. Res., **246**, 331, 1993.

- RINAUDO, M.; MILAS, M. & DUNG, P. L. Characterization of Chitosan. Influence of ionic strength and degree of acetylation on chain expansion. *J. Biol. Macromol.*, **15**, 281, 1993.
- RINAUDO, M. PAVLOV, G. & DESBRIÈRES, J. Influence of acetic acid concentration on the solubilization of chitosan. *Polym.*, **40**, 7029, 1999.
- RINAUDO, M., DESBRIÈRES, J., Le DUNG, P., THUY BINH, P. & DONG, N. T. NMR investigation of chitosan derivatives formed by the reaction of chitosan with levulinic acid. *Carbohydr. Polym.*, **46**, 339, 2001.
- ROBERTS *et al.*, (Eds. MUZZARELLI, R. JEUNIAUX, C. & GOODAY, G. W.) Chitin in Nature and Technology. Plenum Press, 1986
- RODRIGUES, C. A., LARANJEIRA, M. C. M., de FÁVERE, V. T. de. & STADLER, E., Interaction of Cu(II) on N-(2-pyridylmethyl) and N-(4-pyridylmethyl)chitosan, *Polym.*, **39**, 5121, 1998.
- SAKURAI, K., MAEGAWA, T. & TAKAHASHI, T. Glass transition temperature of chitosan and miscibility of chitosan/poly(N-vinyl pyrrolidone)blends. *Polym.*, **41**, 7051, 2000.
- SANTOS, J. E., SOARES, J. P., DOCKAL, E. R., CAMPANA FILHO, S. P., CAVALHEIRO, E. T. G. Caracterização de Quitosanas Comerciais de diferentes origens. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **13**(4), 242, 2003.
- SANTOS, J. E., FERREIRA, A. G., DOCKAL, E. R., CAVALHEIRO, E. T. G. Determination of the degree of substitution of biopolymeric Schiff bases using ^1H RMN spectroscopy. *Anais do II Encontro Luso-Brasileiro de RMN*. Sintra, Portugal, 2003.
- SCHWARZENBACH, G. & FLASCHKA, H. Complexometric Titrations. London: Methuen & Co Ltd., 1969.
- SHIGEMASA, Y., MATSUURA, H., SASHIWA, H. & SAIMOTO, H. Evaluation of different absorbance ratios from infrared spectroscopy for analyzing the degree of deacetylation in chitin. *Int. J. Biol. Macromol.*, **18**, 237, 1996.
- SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C. & MORRIL, T. C., Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, 5ª ed. Tradução de R.B. Alencastro. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994.
- SIEVAL, A. B., THANOU, M., KOTZÉ, A. F., VERHOEF, J. C., BRUSSEE, J. & JUNGINGER, H.E. Preparation and NMR characterization of highly substituted N-trimethyl chitosan chloride. *Carbohydr. Polym.*, **36**, 157, 1998.
- SIGNINI, R. & CAMPANA-FILHO, S. P. Purificação e caracterização de Quitosana comercial. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **4**(4), 63, 1998.

- SIGNINI, R. & CAMPANA-FILHO, S. P. Caracterização e Propriedades de Quitosana Purificadas nas Formas Neutras, Acetato e Cloridrato. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **11**(2), 58, 2001.
- SKJAK-BRAEK, G., ANTHONSEN, T. SANDFORD, P. Chitin and Chitosan, London: Elsevier Applied Science, 1988.
- SKORIK, Y. A., GOMES, C. A. R., VASCONCELOS, M. T. S. D. & YATLUK, Y. G. N-(2-Carboxylethyl)chitosans: regioselective synthesis, characterisation and protolytic equilibria. *Carbohydr. Res.*, **338**, 271, 2003.
- SOLOMONS, G. & FRYHLE, L. Química Orgânica. 7ª ed. Vol.1. Rio de Janeiro: LTC, 2001.
- SORLIER, P., DENUZIÈRE, A. VITON, C. & DOMARD, A. Relation between the Degree of Acetylation and the Electrostatic Properties of Chitin and Chitosan. *Biomacromolecules*, **2**, 765, 2001.
- SREENIVASAN, K. Thermal stability studies of some chitosan-metal ion complexes using differential scanning calorimetry. *Polym. Degrad. Stab.*, **52**, 85, 1996.
- TABOADA, E., CABRERA, G. & CARDENAS, G. Synthesis and Characterization of New Arylamine Chitosan Derivatives. *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 807, 2004.
- TIRKSITANI, F. A. A. Thermal analysis of chitosan modified by cyclic oxygenated compounds. *Polym. Degrad. Stab.*, **60**, 161, 1998.
- TIRKSITANI, F. A. A. Thermal analysis of some chitosan Schiff bases. *Polym. Degrad. Stab.*, **60**, 67, 1998.
- URAGAMI, T., KATO, S. & MIYATA, T. Structure of N-alkyl chitosan membranes on water-permeselectivity for aqueous ethanol solutions. *J. Memb. Sci.* **124**, 203, 1997.
- VARUM, K.M., OTTOY, M.H. & SMIDSRØD, O. Acid hydrolysis of chitosan *Carbohydr. Polym.*, **46**, 89, 2001.
- VARNA, A. J., DESHPANDE, S. V. & KENNEDY, J. F. Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review. *Carbohydr. Polym.*, **55**, 7, 2004.
- WANG, H., SUN, W. & XIA, C. An easily recoverable and efficient catalyst for heterogeneous cyclopropanation of olefins. *J. Molec. Catal.*, **206**, 199, 2003.
- WELTROWSKI, M. MARTEL, B. & MORCELLET, M. Chitosan N-Benzyl Sulfonate Derivatives as Sorbents for Removal of Metal Ions in an Acidic Medium, *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 647, 1996.
- WENDLANDT, W. W. M. Thermal Analysis. Third Edition. New York: John Wiley & Sons. Vol. **19**, 1986.
- YALPANI, M. Polysaccharides, Synthesis, Modifications and Structure, Property Relations. Amsterdam: Elsevier, 1988.

YANG, J. H. & VIGEE, G. S. A cobalt complex immobilized to chitosan. *J. Inorg. Biochem.*, **41**, 7, 1991.

APÉNDICE A

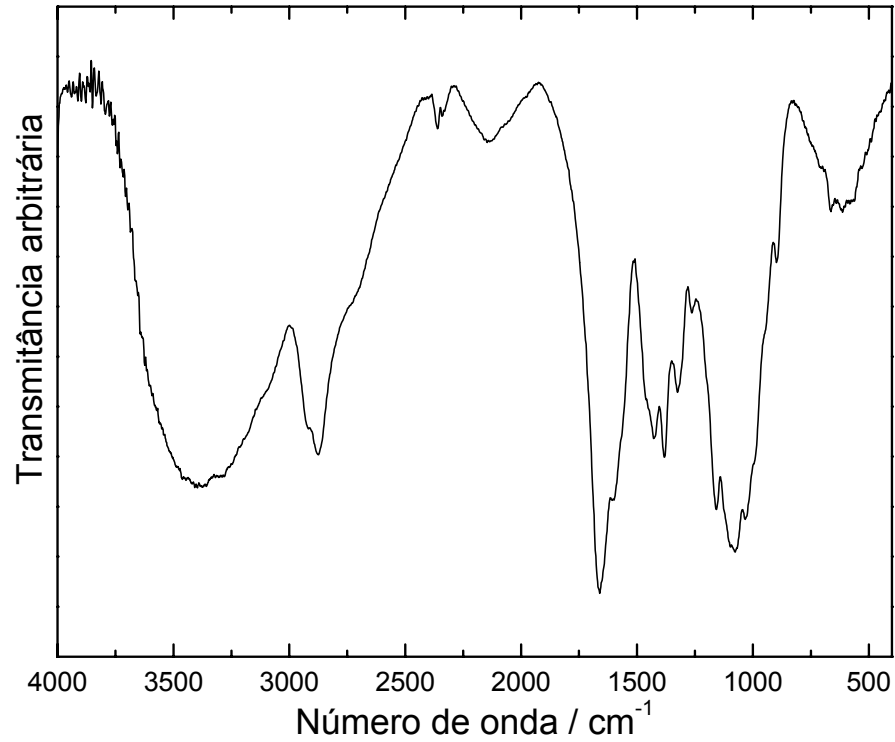


FIGURA A1. Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra QF.

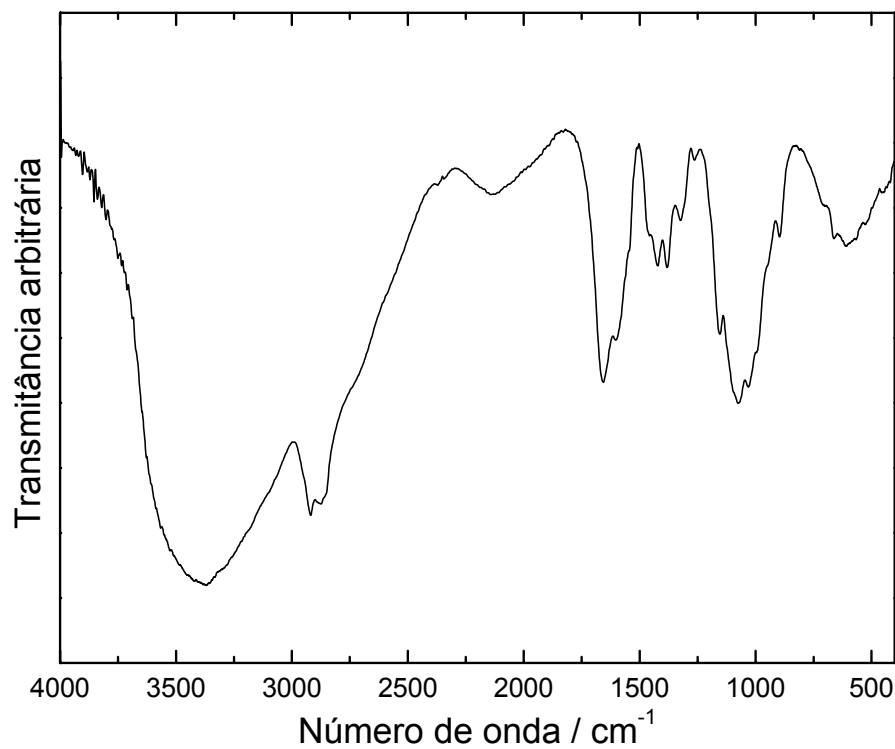


FIGURA A2. Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra QA.

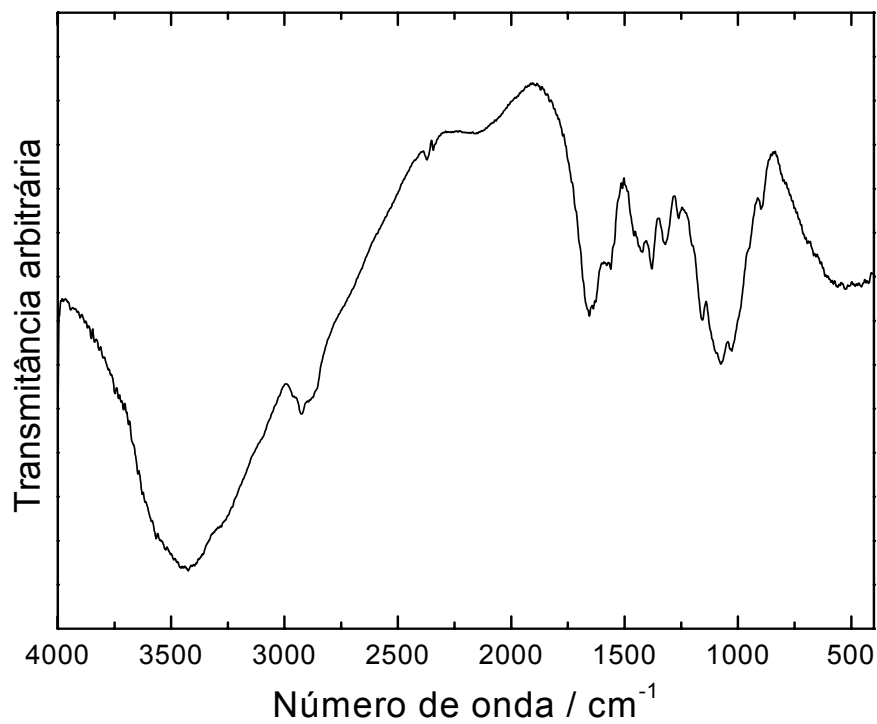


FIGURA A3. Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra QP.

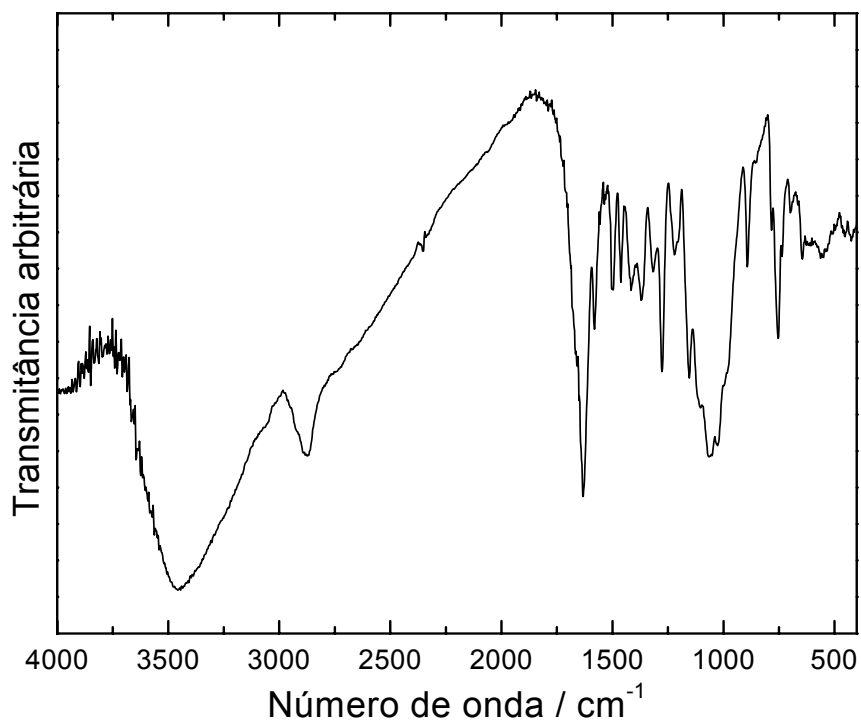
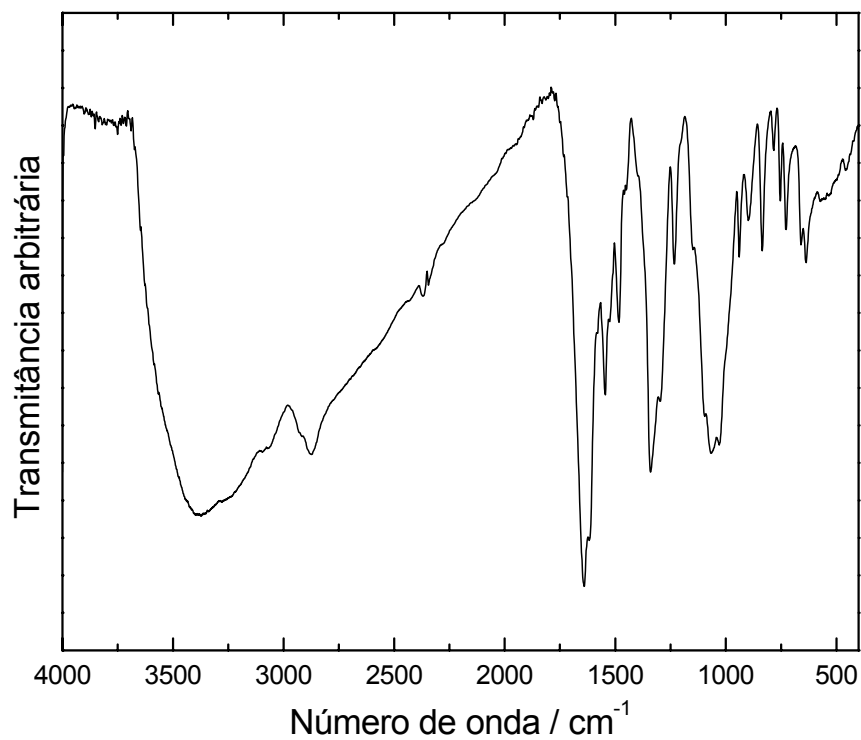
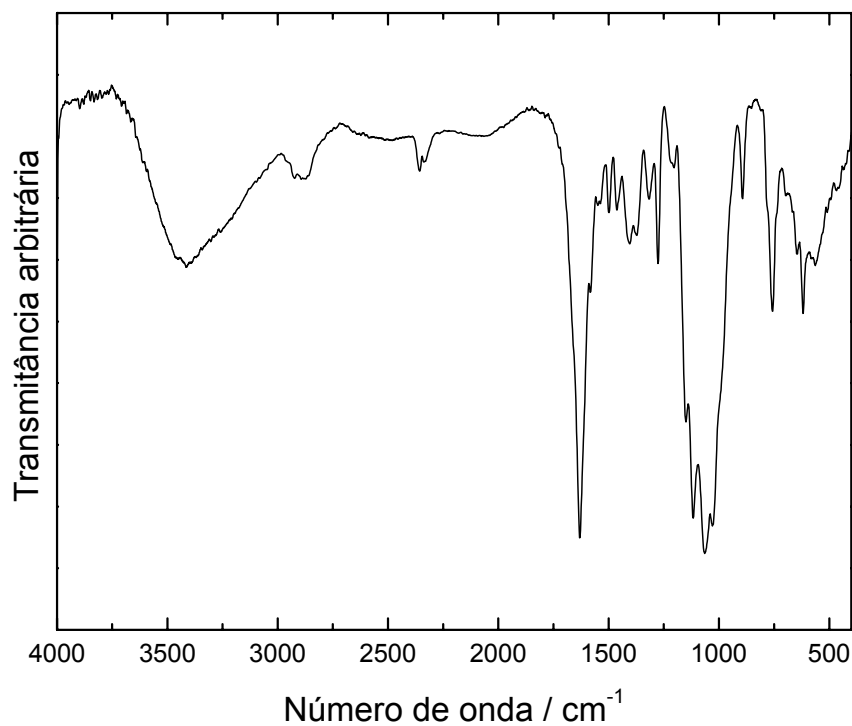
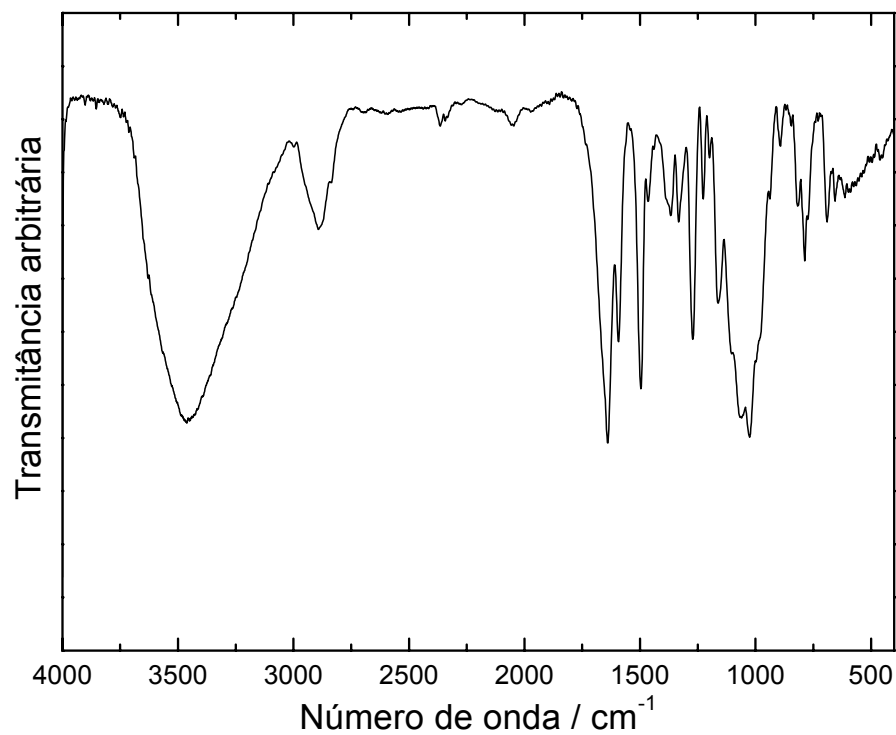
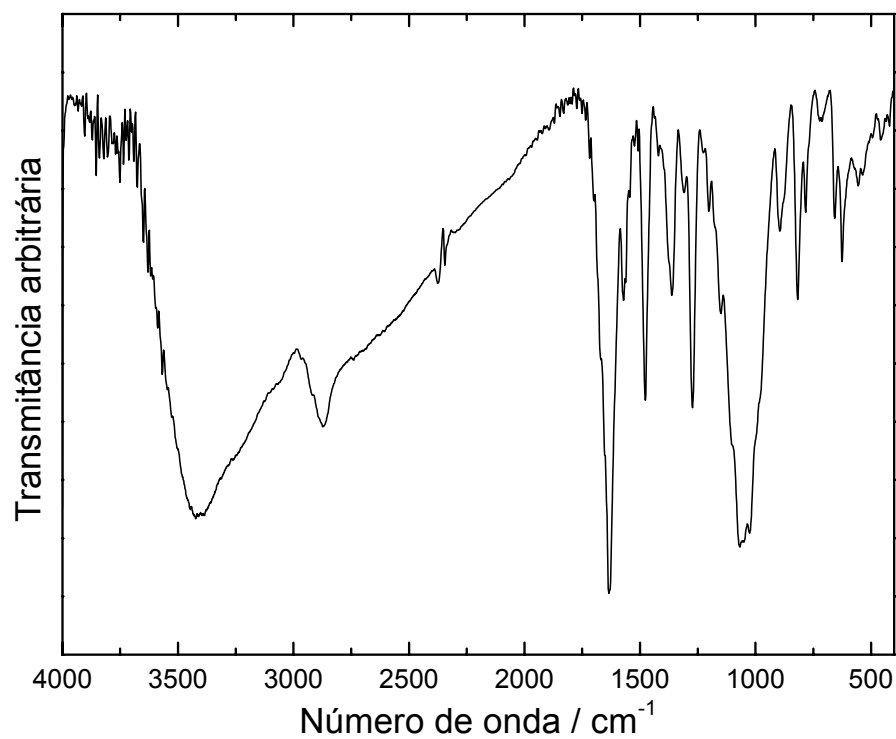
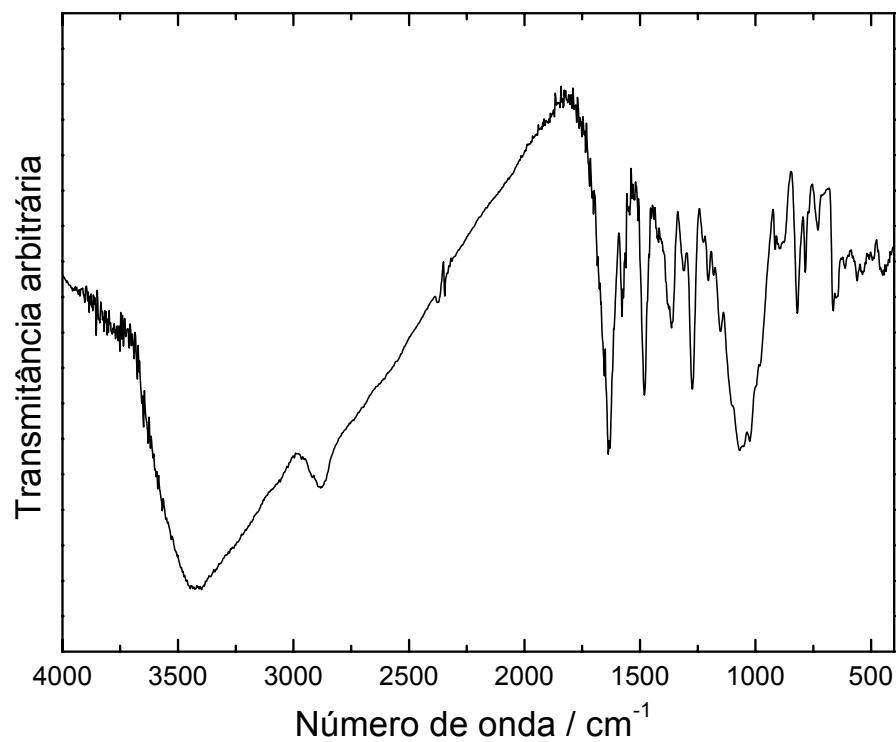
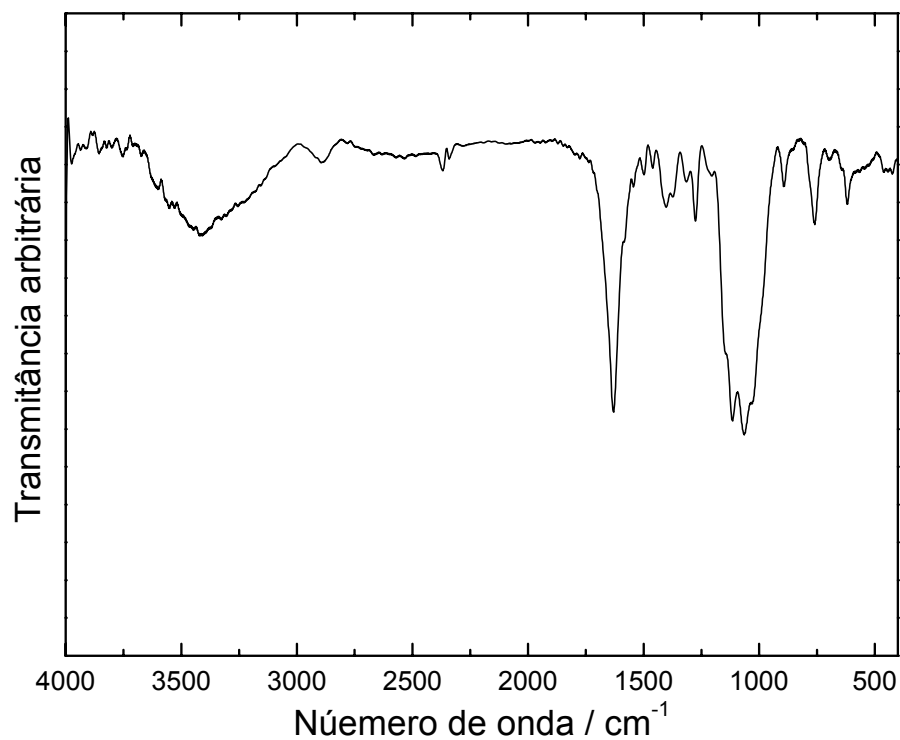


FIGURA A4. Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra Qs.

FIGURA A5. Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra Q_N.FIGURA A6. Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra Q_{ML}.

FIGURA A7. Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra Q_{MO}.FIGURA A8. Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra Q_{Br}.

FIGURA A9. Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra Q_{C1}FIGURA A10. Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra Q_{S-Cu}.

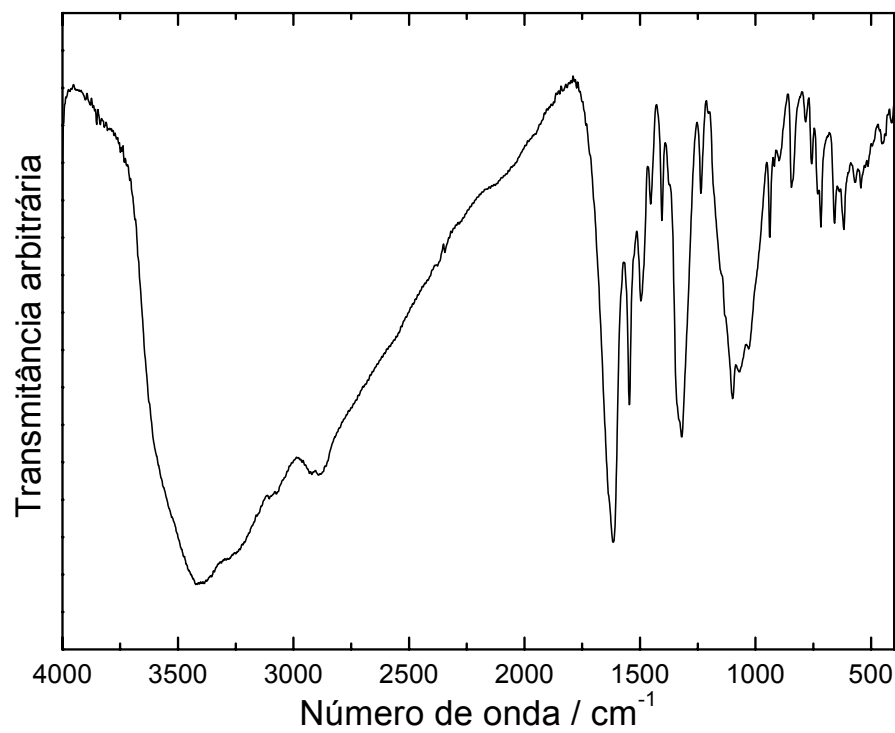


FIGURA A11. Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra Q_N-Cu.

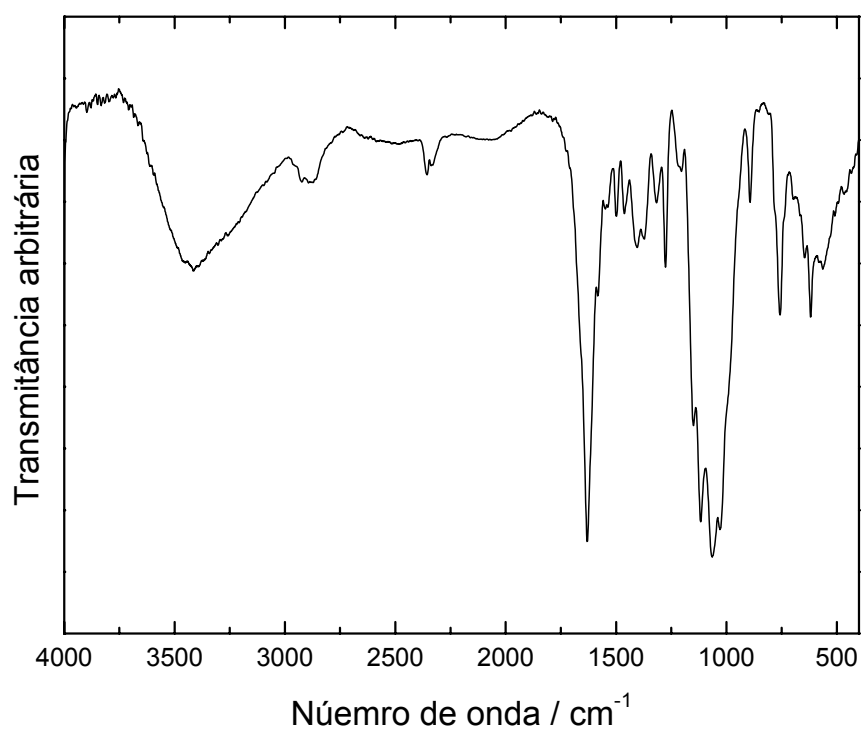


FIGURA A12. Espectro de absorção na região do infravermelho para amostra Q_{ML}-Cu.

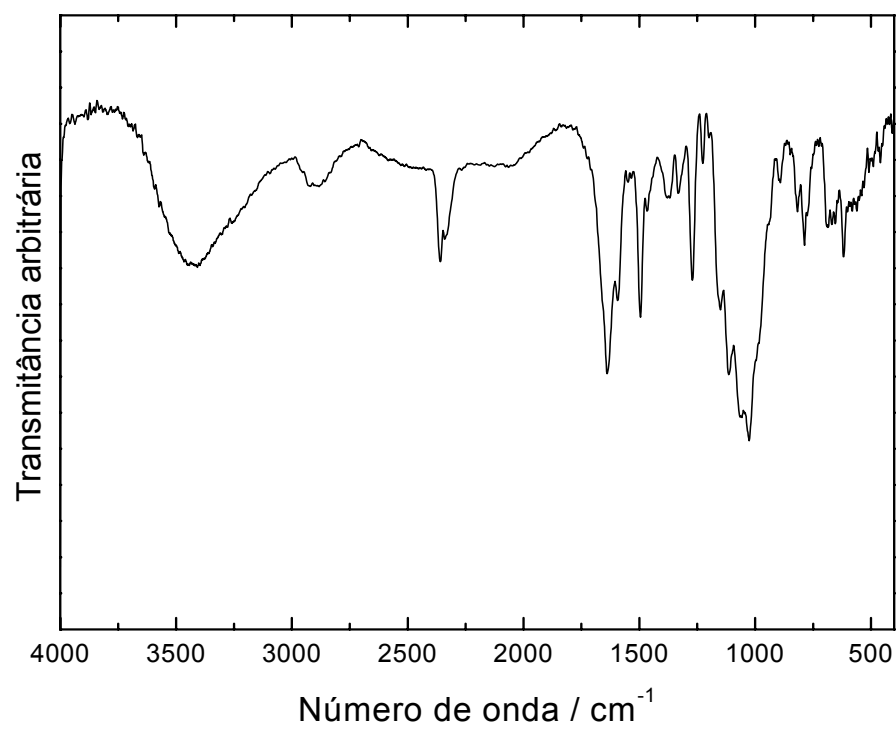


FIGURA A13. Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra Q_{MO-Cu}.

APÉNDICE B

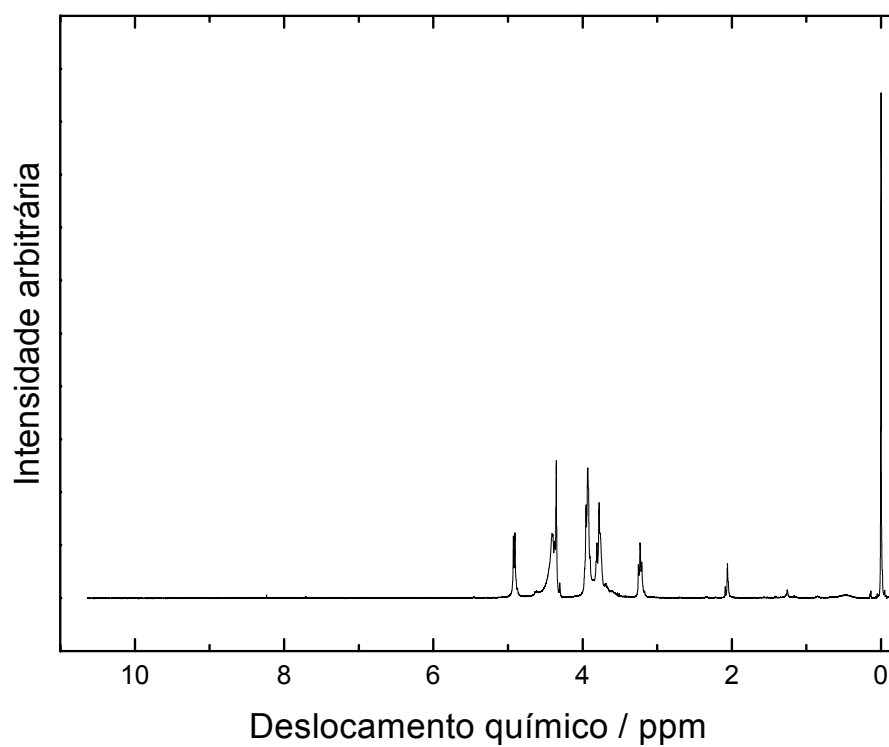


FIGURA B1. Espectro de ^1H RMN de quitosana comercial (QP) em $\text{HCl}/\text{D}_2\text{O}$ (1/100 v/v) a 70°C .

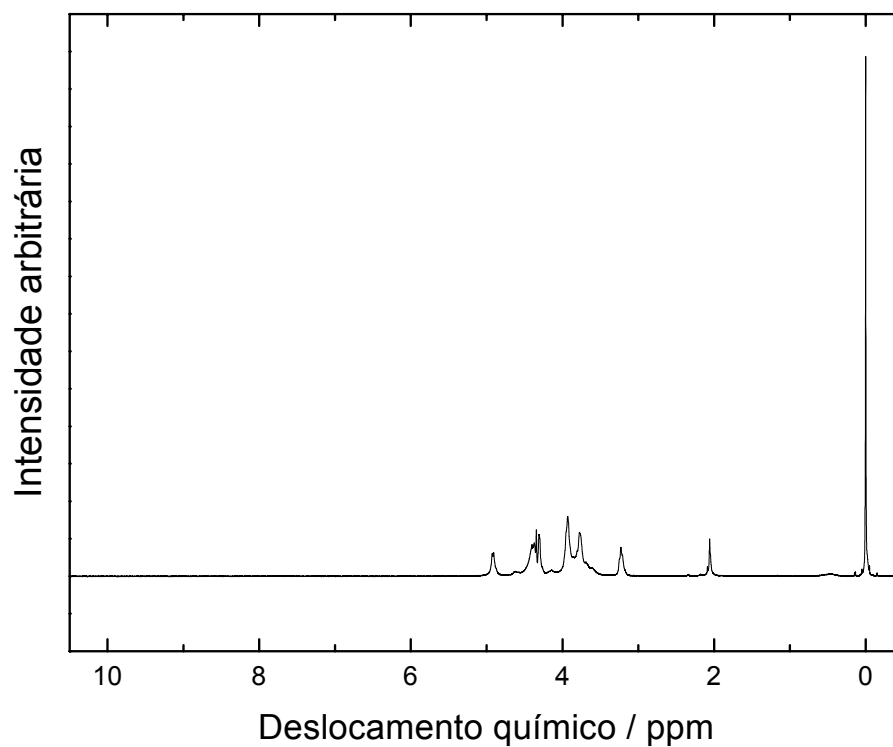


FIGURA B2. Espectro de ^1H RMN de quitosana comercial (QF) em $\text{HCl}/\text{D}_2\text{O}$ (1/100 v/v) a 70°C .

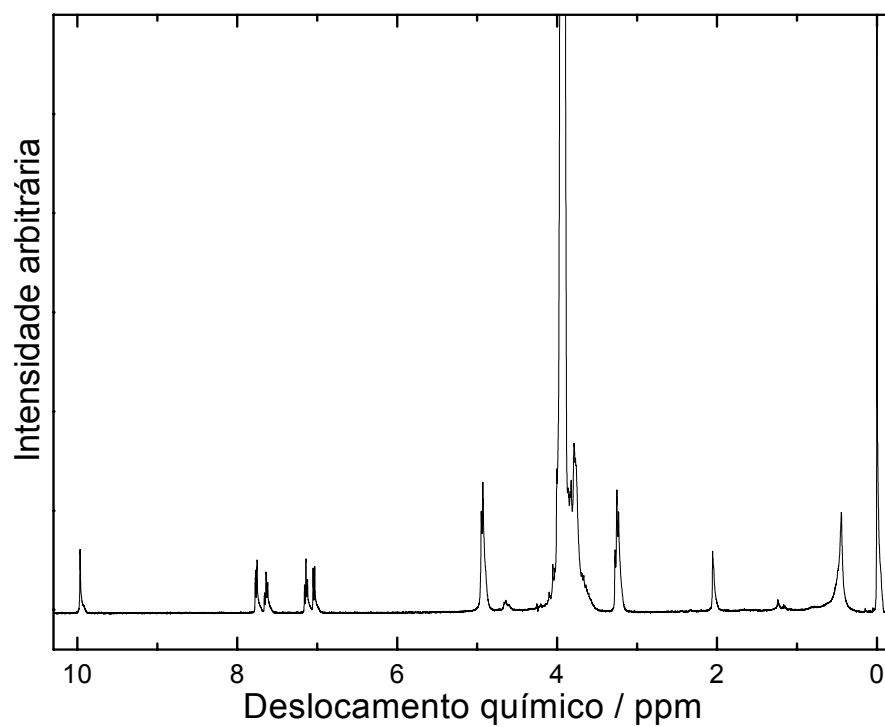


FIGURA B3. Espectro de ^1H RMN de base de Schiff biopolimérica (Q_S) em HCl/ D_2O (1/100 v/v) a 70°C .

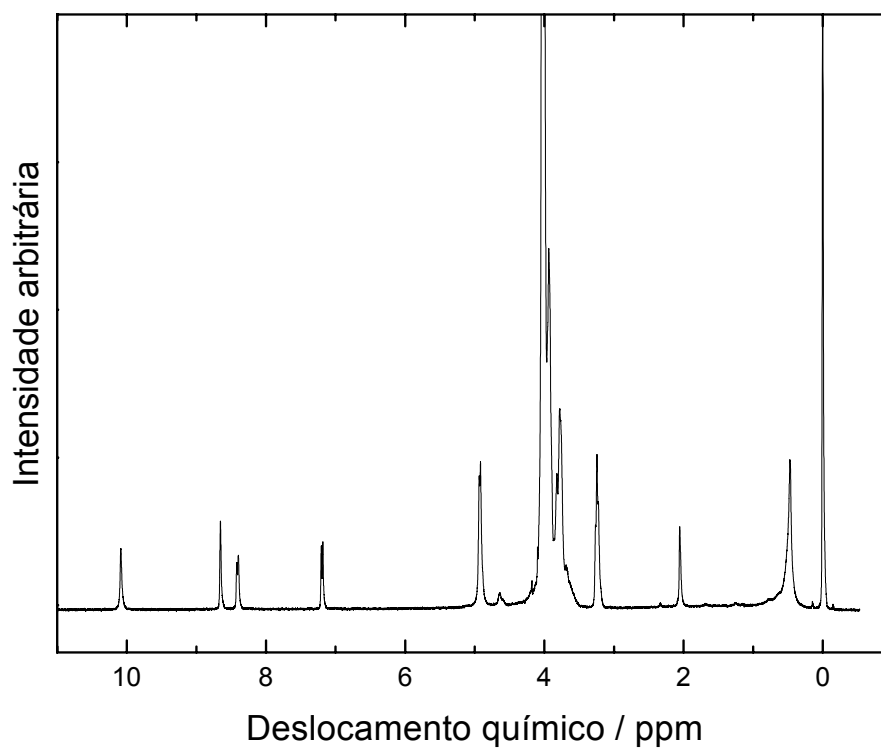


FIGURA B4. Espectro de ^1H RMN de base de Schiff biopolimérica (Q_N) em a HCl/ D_2O (1/100 v/v) 70°C .

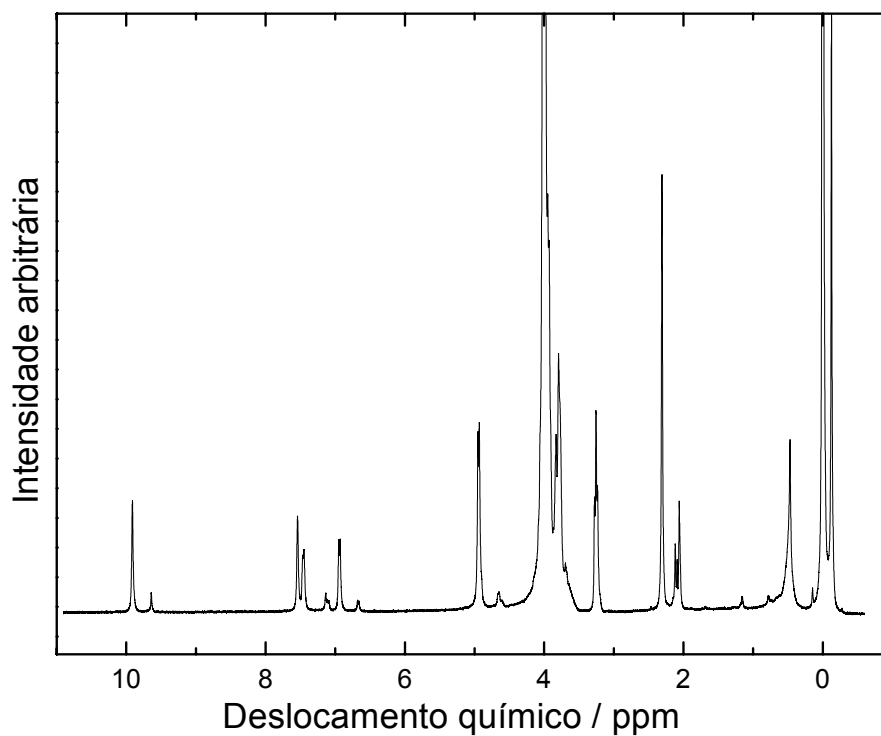


FIGURA B5. Espectro de ^1H RMN de base de Schiff biopolimérica (Q_{ML}) em HCl/ D_2O (1/100 v/v) a 70°C .

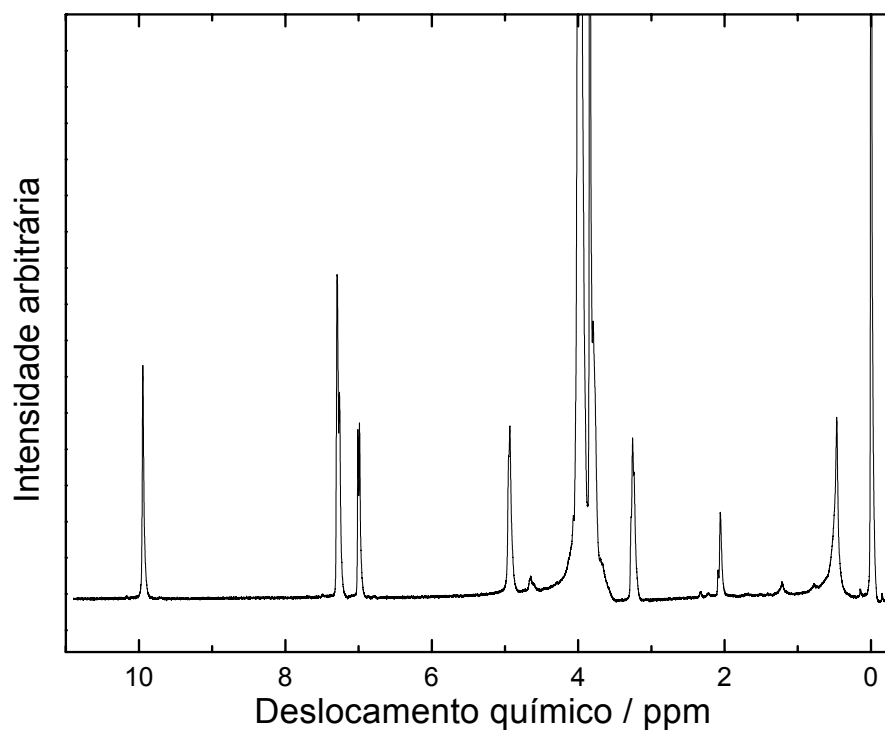


FIGURA B6. Espectro de ^1H RMN de base de Schiff biopolimérica (Q_{MO}) em HCl/ D_2O (1/100 v/v) a 70°C .

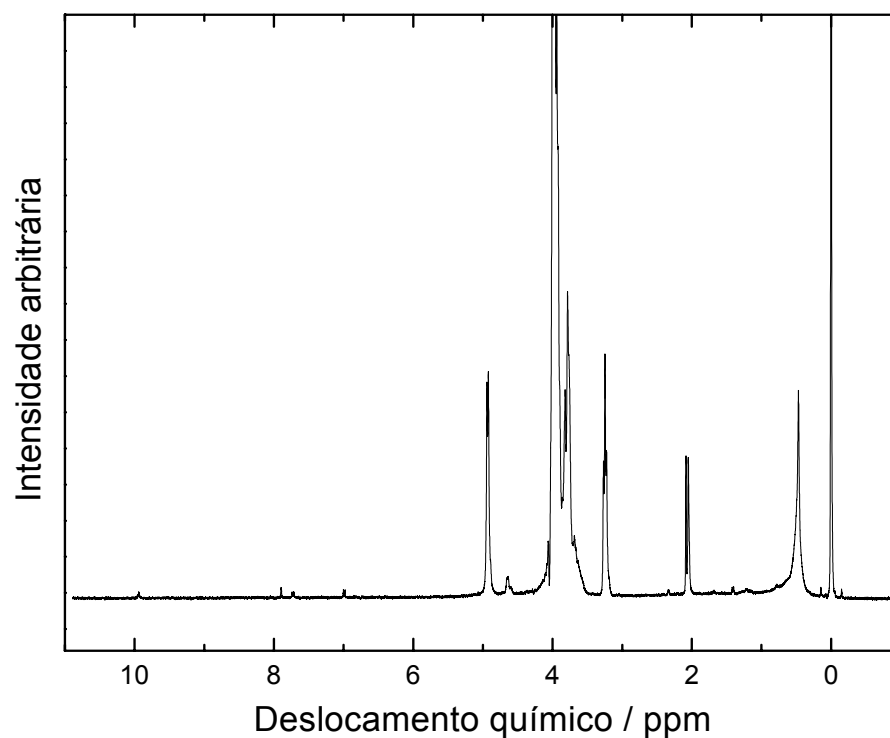


FIGURA B7. Espectro de ¹H RMN de base de Schiff biopolimérica (Q_{Br}) em a HCl/D₂O (1/100 v/v) 70°C.

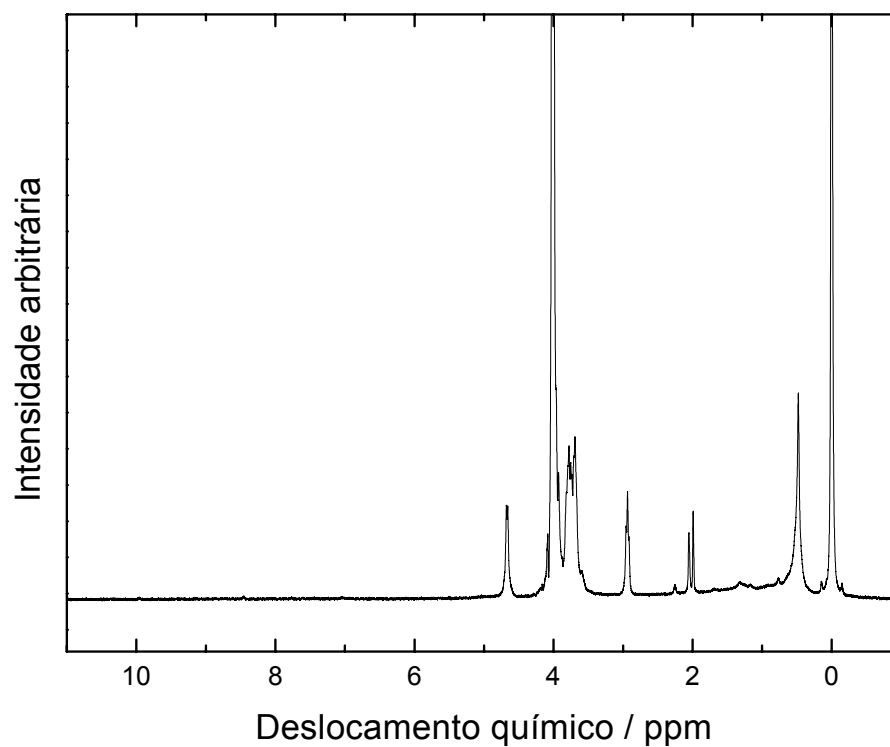


FIGURA B8. Espectro de ¹H RMN de base de Schiff biopolimérica (Q_{Cl}) em HCl/D₂O (1/100 v/v) a 70°C.

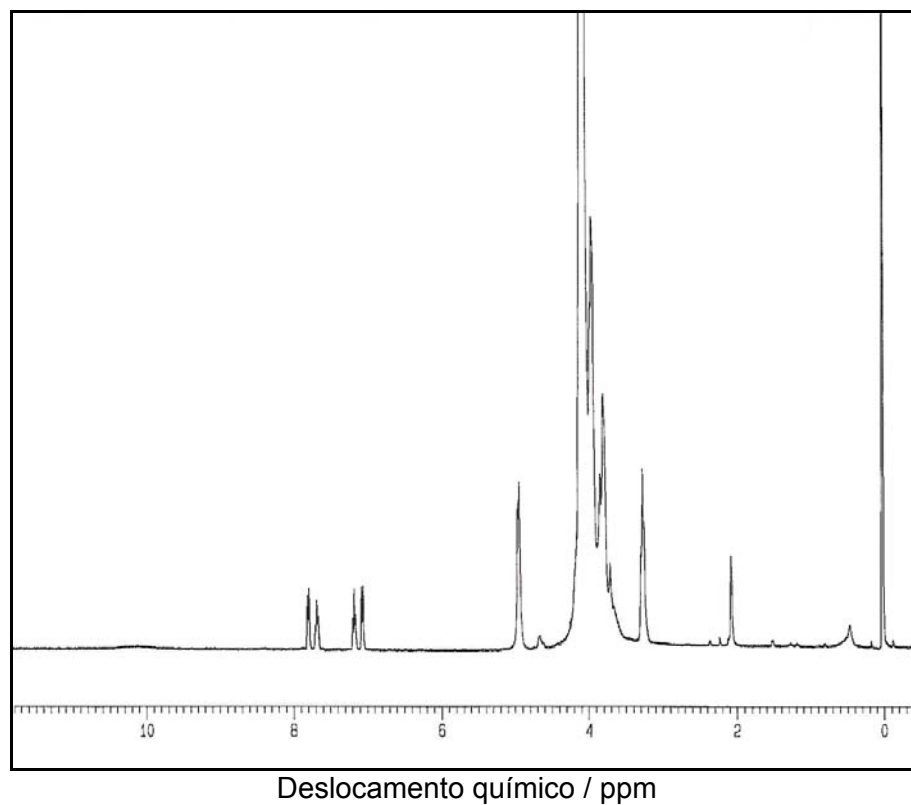


FIGURA B9. Espectro de ^1H RMN de base de Schiff biopolimérica ($\text{Q}_{\text{S-Cu}}$) em $\text{HCl}/\text{D}_2\text{O}$ (1/100 v/v) a 70°C .

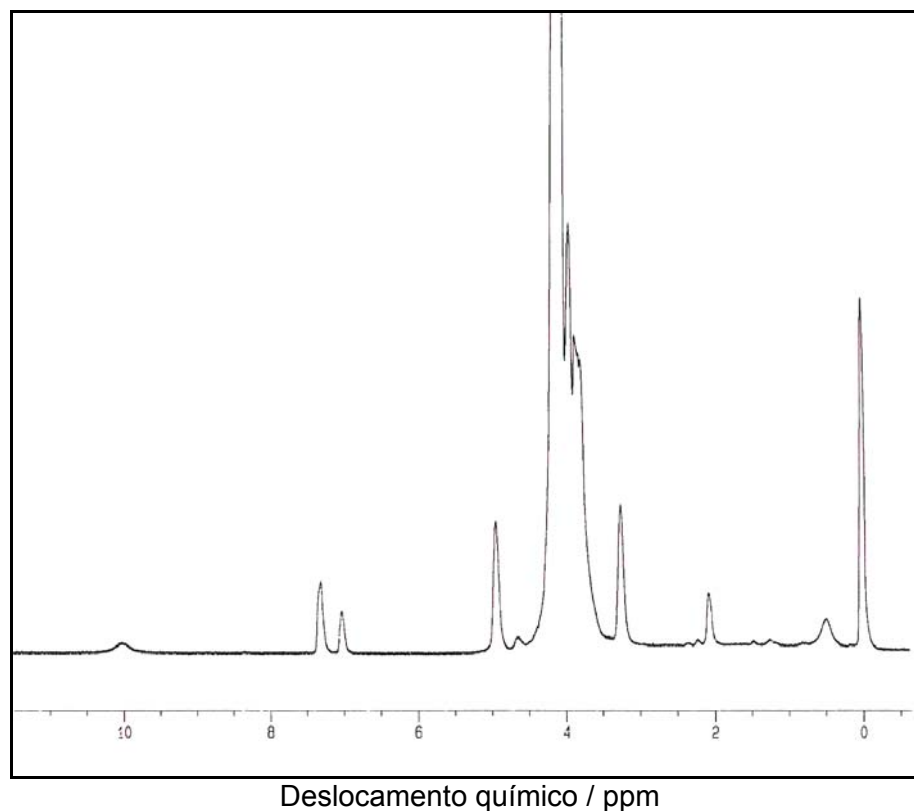


FIGURA B10. Espectro de ^1H RMN de base de Schiff biopolimérica ($\text{Q}_{\text{MO-Cu}}$) em $\text{HCl}/\text{D}_2\text{O}$ (1/100 v/v) a 70°C .

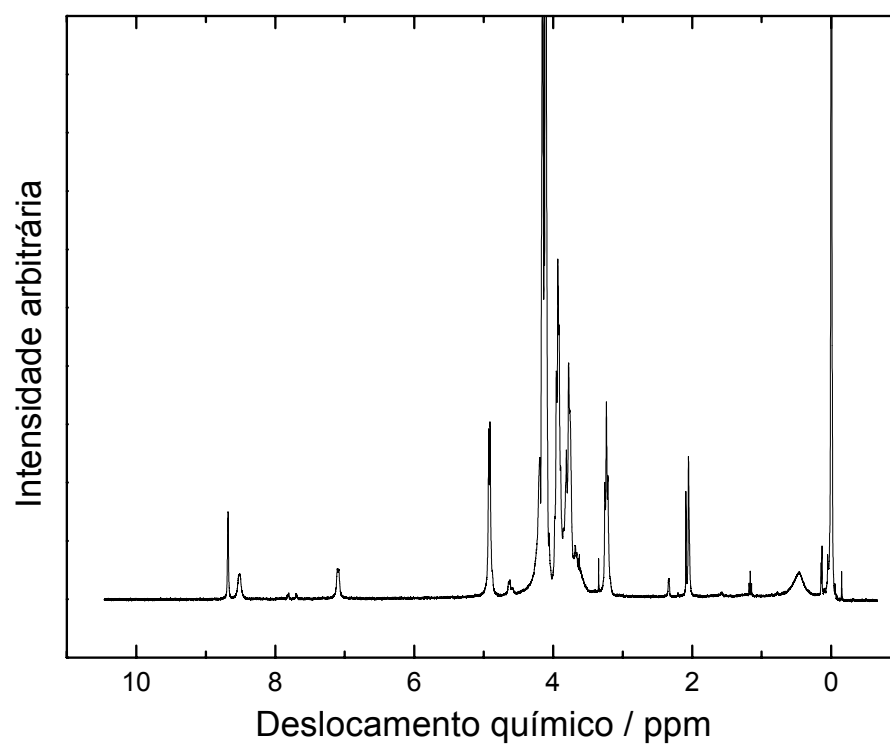


FIGURA B11. Espectro de ^1H RMN de base de Schiff biopolimérica ($\text{Q}_{\text{N-Cu}}$) em $\text{HCl}/\text{D}_2\text{O}$ (1/100 v/v) a 70°C .