UNESP- UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JULIO DE MESQUITA FILHO" LABORATÓRIO DE QUÍMICA ORGÂNICA FINA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS – POSMAT

ESTUDOS DE BIOPOLÍMEROS A BASE DE QUITINA E QUITOSANA QUIMICAMENTE TRANSFORMADOS PARA QUELAÇÃO DE METAIS E PARA A CAPTURA E FIXAÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO

FERNANDA STUANI PEREIRA

Orientador: Prof. Dr. Eduardo René Pérez González

FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA PRESIDENTE PRUDENTE 2016

FERNANDA STUANI PEREIRA

ESTUDOS DE BIOPOLÍMEROS A BASE DE QUITINA E QUITOSANA QUIMICAMENTE TRANSFORMADOS PARA QUELAÇÃO DE METAIS E PARA A CAPTURA E FIXAÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO

Tese apresentada como requisito a obtenção do título de Doutora em Ciência e Tecnologia de Materiais ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", área de concentração em Química Orgânica, sob a orientação do Prof. Dr. Eduardo René Pérez González.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo René Pérez González.

Presidente Prudente 2016

Pereira, Fernanda Stuani.

Estudos de biopolímeros a base de quitina e quitosana quimicamente transformados para quelação de metais e para a captura e fixação de dióxido de carbono / Fernanda Stuani Pereira, 2016

183 f. : il.

Orientador: Eduardo René Pérez González

Tese (Doutorado)-Universidade Estadual



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA



Câmpus de Bauru

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE FERNANDA STUANI PEREIRA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS.

Aos 09 dias do mês de junho do ano de 2016, às 14:00 horas, no(a) Sala de Vídeo Conferência da FTC - UNESP/Presidente Prudente, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. EDUARDO RENE PEREZ GONZALEZ - Orientador(a) do(a) Departamento de Química e Bioquímica / Faculdade de Ciências e Tecnologia - UNESP/Presidente Prudente, Profa. Dra. SILVANIA LANFREDI NOBRE do(a) Departamento de Química e Bioquímica / Faculdade de Ciencias e Tecnologia de Presidente Prudente, Profa. Dra. MARIA HELENA SARRAGIOTTO do(a) Departamento de Química / Universidade Estadual de Maringá, Profa. Dra. BEATRIZ ELEUTERIO GOI do(a) Departamento de Química e Bioquímica / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Prof. Dr. CRISTIANO RAMINELLI do(a) Campus Diadema / Universidade Federal de São Paulo, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de FERNANDA STUANI PEREIRA, intitulada Estudos de Biopolímeros à Base de Quitina e Quitosana Quimicamente Transformados para Quelação de Metais e para a Captura e Fixação de Dióxido de Carbono.. Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final:____ Aprovedo Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada polos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. EDUARDO RENE PEREZ GONZALEZ Profa. Dra. SILVA I ANFREDI NOBRE

Un roh Profa. Dra. MARIA HELENA SARRAGIÓTTO

ERIO GO Profa Dra BEA

Prof. Dr. CRISTIANO RAMINELLI

Agradecimentos

Primeiramente a Deus que é meu guia, me capacita e me dá forças em todos os momentos da minha vida.

Aos meus pais Maria Regina e Luiz Antônio pelo carinho e amor. Obrigada pelos ensinamentos e por me apoiarem em todos os projetos de vida.

Ao meu irmão Luiz Augusto que me motiva e me ensina a acreditar que mesmo nos momentos mais difíceis o impossível se torna possível, e ainda mais, eu posso ser capaz de realizá-lo. Você é o meu maior orgulho.

Ao meu orientador Eduardo por esses 12 anos de amizade e orientação. Obrigada por me ensinar tanto e por confiar em mim. Você é um grande exemplo de dedicação profissional para mim.

Ao Prof. Dr. Homero Marques Gomes por acompanhar os testes de complexação e pelas medidas de absorção atômica.

A Profa. Dra. Silvania Lanfredi pela colaboração com as análises de difratometria de raios X.

Ao Prof. Dr. Antonio José da Costa Filho pela colaboração com as medidas de espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica

Ao Prof. Dr. Deuber L. Agostini pela colaboração com as medidas de análises térmicas.

A todos os professores dos departamentos de Física e Química e Biologia pelos ensinamentos ao longo desses anos.

Aos meus amigos do LQOF, Rafa, Rebeca, Carina, Murillo, Dantieli, Laís, Ricardo e Suzane por todo apoio e companheirismo durante a realização desse trabalho.

Aos meus grandes amigos Gabi, Bruno, Caio e Ana Paula Caetano por todos os momentos maravilhosos que sempre passamos juntos.

Ao meu esposo Leo pelo apoio, paciência e todo carinho. Obrigada por estar sempre ao meu lado.

Ao Programa de Pós-Graduação de Ciência e Tecnologia de Materiais.

A Fapesp pela bolsa concedida (Número do Processo: 2012/13901-3).

Resumo

O presente trabalho descreve modificações estruturais feitas na cadeia lateral do polímero quitosana mediante a N-alquilação com diferentes aldeídos aromáticos, a qual originam bases de Schiff como produtos intermediários, seguido de uma redução com cianoborohidreto de sódio (NaBH₃CN). Subsequentemente, reações de acoplamento entre o produto sintetizado N-benzil quitosana e diferentes sais de diazônio foram realizadas para produzir uma nova classe de compostos poli-azóicos a partir deste polímero. Diferentes materiais foram sintetizados para investigar a influencia de diferentes substituintes na complexação de metais e futuros estudos de eficiência biológica. Pela técnica de ressonância magnética nuclear de próton em solução, o grau de substituição dos poli-azocompostos foi de 46 a 66%. Os compostos foram caracterizados por FT-IR e RMN de ¹³C no estado sólido e RMN de ¹⁵N em solução, que confirmaram a síntese dos derivados poliméricos. Também foi realizado um estudo da interação destes materiais sintetizados com os íons metálicos Cu(II) e Zn(II). Para a caracterização dos complexos, utilizou-se as técnicas de titulação complexométrica, FAAS, MEV, EDS, difratometria de raios X, EPR e TG/DTG. Por titulação complexométrica e FAAS, a quitosana pura mostrou maior capacidade em complexar/adsorver os metais do que seus derivados. A capacidade de adsorver íons Cu(II) foi maior do que íons Zn(II) para todos os compostos. Por MEV e EDS, observou-se que além do cobre coordenado pelos sítios reativos dos materiais, o sal sulfato de cobre foi adsorvido pela superfície polimérica dos mesmos. Assim, foram realizadas reações de complexação utilizando o sal CuCl₂.2H₂O e os resultados mostraram que esse comportamento não ocorre para este sal. Para os complexos utilizando o sal sulfato de zinco, praticamente não se observa o sal adsorvido na superfície polimérica, devido à baixa capacidade de complexação por esse metal. A difratometria de raios X mostrou uma redução da cristalinidade dos complexos de cobre e zinco formados pela quitosana e o derivado Q1Benzil devido a maior capacidade desses materiais em quelar íons metálicos. Para os complexos de Cu(II) e Zn(II) formados a partir do composto Azo-Anisidina, o índice de cristalinidade aumenta, o que pode estar associado a formação de diferentes ligações de coordenação nesse composto. A formação dos complexos também foi confirmada por espectroscopia Raman. Os espectros de EPR dos complexos de Cu(II) formados a partir do sal CuCl₂.2H₂O mostram a presença de uma estrutura hiperfina bem resolvida, da mesma forma que foi observado para o complexo Quitosana-CuSO₄, na qual a grande maioria dos centros de cobre são monoméricos e provavelmente ligados aos polímeros. As curvas de TG/DTG mostraram que os derivados poliméricos degradam a temperaturas menores que o polímero não modificado, e os complexos com sulfato de cobre apresentaram perfis TG/DTG diferentes dos complexos sintetizados a partir do sal cloreto de cobre. Por fim, tanto a quitosana quanto seus derivados Q1Benzil, Q2Benzil e Q2Benzil utilizando a quitosana de baixo peso molecular se mostraram efetivos na síntese de carbonatos através da captura e fixação de CO₂ por estes materiais poliméricos.

Palavras-chave: Quitosana. *N*-alquilação. Poli-azo-compostos. Complexos de Cu(II). Complexos de Zn(II).

Abstract

The present work describes structural modifications in the side chain of the polymer chitosan by N-alkylation with different aromatic aldehydes, which originates Schiff base as an intermediate, followed by reduction with sodium cyanoborohydride (NaBH₃CN). Subsequently, coupling reactions between the synthesized product N-benzyl chitosan and various diazonium salts were carried out to produce a new class of poly-azo compounds from this polymer. Different materials were synthesized to investigate the influence of different substituents on metal chelation and future studies of their biological efficience. From nuclear magnetic resonance technique, the degree of substitution of the poly-azo compounds was between 46 and 66%. The compounds were characterized by FT-IR, ¹³C NMR in solid state and ¹⁵N NMR in solution, which confirmed the synthesis of the polymeric derivatives. The interaction of the synthesized materials with the metal ions Cu(II) and Zn(II) was also studied. For the characterization of such metal complexes, the techniques complexometric titration, FAAS, SEM, EDS, X-ray diffraction, EPR and TG/DTG were employed in this work. By complexometric titration and FAAS, pure chitosan showed greater capacity for complex/adsorb metals than its derivatives. The capacity of adsorbing Cu(II) ions was greater than Zn(II) ions for all compounds. The synthesized complexes were studied by various spectroscopic techniques. By SEM and EDS, it was observed that in addition of copper coordination, copper sulphate salt was adsorbed by the polymer surface. Thus, complexation reactions were carried out using the salt CuCl₂.2H₂O and the results showed that this behavior does not occur for this salt. For complexes using zinc sulfate salt, hardly observes this salt adsorbed on the polymeric surface due to the low capacity for complexing this metal. The X-ray diffraction showed a reduction of the crystallinity of copper and zinc complexes formed by chitosan and Q1Benzil derivative due to the greater ability of these materials to chelate metal ions. For the complexes of Cu(II) and Zn(II) formed from Azo-Anisidine compound, the crystallinity index increases, which can be associated with formation of different coordination bonds with the compound. The formation of the complex was also confirmed by Raman spectroscopy. EPR spectra of Cu(II) formed from the CuCl₂.2H₂O salt showed the presence of well resolved hyperfine structure in the same way as it was observed for chitosan-CuSO₄, in which the majority of copper centers are monomeric and probably bound to the polymer. The TG/DTG curves showed that polymeric derivatives are less stable than the unmodified polymer, and complexes with copper sulfate had TG/DTG curves different from the complexes synthesized from copper chloride salt. Finally, chitosan and the derivatives Q1Benzil, Q2Benzil and Q2Benzil from low molecular weight chitosan were effective in the synthesis of carbonates through the capture and sequestration of CO_2 by these polymeric materials.

Keywords: Chitosan. *N*-alkylation. Poly-azo-compounds. Cu(II) complexes. Zn(II) complexes.

LISTA DE ABREVIATURAS

ACN = Acetonitrila

Ag = prata

Azo-Cloro = poli-(4-(4-clorofenil)diazenil)-N-benzilquitosana

Azo-Bromo = poli-(4-(4-bromofenil)diazenil)-N-benzilquitosana

Azo-Nitro = poli-(4-(4-nitrofenil)diazenil)-N-benzilquitosana

Azo-Sulfanílico = ácido-poli-(4-(4-(glicos-2-ilamino)metil)diazenil)benzenosulfônico

Azo-Anilina = poli-(4-(4-fenil)diazenil)-*N*-benzilquitosana

Azo-Anisidina = poli-(4-(4-metoxifenil)diazenil)-N-benzilquitosana

CDCl₃ = clorofórmio deuterado

- C = carbono
- Cu = cobre

Cd = cádmio

- Co = cobalto
- $CO_2 = dióxido de carbono$
- Cr = crômio

Da = Dalton

DBN = Diazabiciclo[4.3.0]non-5-eno

- DBU = 1,8-diazabicicloundeceno
- DCl = ácido clorídrico deuterado
- DMSO = dimetilsulfóxido
- $DMSO-d_6 = dimetilsulfóxido deuterado$

 $D_2O =$ água deuterada

- DTG = termogravimetria diferencial
- EDS = espectroscopia de energia dispersiva
- EDTA = Acido etileno di-amino tetra acético
- FAAS = espectroscopia de absorção atômica com chama

FT = transformada de Fourier

g = gramas

GA = grau de acetilação

GD = grau de desacetilação

GS = grau de substituição

HCl = ácido clorídrico

Kg = kilograma

L = litro

MM = massa molecular

m/z = coeficiente entre massa e carga

MEV = microscopia eletrônica de varredura

mg = miligrama

mL = mililitro

mmol = milimol

 $NaBH_3CN = cianoborohidreto$

Ni = Níquel

Pb = chumbo

PMDBD = 3,3,6,9,9-pentametil-2,10-diazabiciclo[4.4.O]dec-1-eno

ppm = parte por milhão

RMN = ressonância magnética nuclear

TBD = 1,3,4,6,7,8-hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]-pyrimidine

TG = termogravimetria

TMG = tetrametilguanidina

v = comprimento de onda

Zn = zinco

1. INTRODUÇÃO	9
1.1. Introdução e Justificativa	9
1.2. Quitina e Quitosana	10
1.3. <i>N</i> -alquilação da quitosana	12
1.4. Formação de azo-compostos	14
1.5. Interação da quitosana e seus derivados com íons metálicos	15
1.6. Complexação de íons Cu(II) utilizando o biopolímero quitosana e seus derivados	3. 18
1.7. Complexação de íons Zn(II) utilizando o biopolímero quitosana e seus derivados	. 21
1.8. Formação de carbamatos e carbonatos a partir de quitosana e derivados	22
2. OBJETIVOS	26
2.1. Objetivo geral	26
2.2. Objetivos específicos	26
3. PARTE EXPERIMENTAL	28
3.1. Materiais	28
3.2. Procedimentos	28
3.2.1. Formação das bases de Schiff a partir do polímero quitosana e diferentes aldeí aromáticos.	dos 28
3.2.2. Redução das bases de Schiff do polímero quitosana.	28
3.2.3. Procedimento geral para diazotação.	29
3.2.4. Procedimento para diazotação do ácido sulfanílico	29
3.2.5. Procedimento geral proposto para o acoplamento dos sais de diazônio com o composto <i>N</i> -benzil quitosana (Q2Benzil)	30
3.2.6. Procedimento para a preparação da solução de CuSO ₄ .5H ₂ O 0,01 mol/L	30
3.2.7. Procedimento para a preparação da solução de ZnSO ₄ 0,01 mol/L	30
3.2.8. Procedimento para a preparação da solução de CuCl ₂ .2H ₂ O 0,01 mol/L	30
3.2.9. Procedimento para a preparação da solução de EDTA 0,01 mol/L	30
3.2.10. Procedimento para a preparação da solução tampão de H ₃ CCOOH/H ₃ CCOO (pH 5)	Na 30
3.2.11. Procedimento para a preparação da solução tampão de NH ₄ OH/ NH ₄ Cl (pH 1	10). 31
3.2.12. Procedimento para a preparação da solução de Negro de Eriocromo T	31
3.2.13. Procedimento para a reação de complexação dos íons metálicos Cu(II) e Zn(I pelo biopolímero quitosana e seus derivados.	II) 31

Sumário

	3.2.14. Procedimento geral para a padronização da solução de EDTA	. 32
	3.2.15. Quantificação de cobre e zinco no polímero quitosana e seus derivados por titulação complexométrica.	. 32
	3.2.16. Procedimento para a reação de formação de carbonato a partir dos álcoois isopentílico e isobutílico ou óleo fúsel e CO ₂	. 32
	3.2.17. Estudo preliminar da reação de formação de carbonato a partir da quitosana o derivados e CO ₂	u . 33
	3.3. Técnicas e Instrumentação	. 34
	3.3.1. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).	. 34
	3.3.2. Espectrometria de RMN de ¹³ C em estado sólido	. 34
	3.3.3. Espectrometria de RMN de ¹⁵ N em solução	. 34
	3.3.4. Espectroscopia por Absorção Atômica com chama (FAAS)	. 34
	3.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão d Energia de Raios-X (EDS)	le . 35
	3.3.6. Análise por difratometria de Raio X	. 35
	3.3.7. Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR)	. 35
	3.3.8. Espectroscopia Raman	. 35
	3.3.9. Termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG)	. 36
	3.3.10. Cromatografia gasosa acoplada ao detector de massa (GC-MS)	. 36
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	. 37
	4.1. Síntese dos derivados poliméricos a partir do biopolímero quitosana	. 37
	4.1.1. Reações de <i>N</i> -alquilação	. 37
	4.1.2. Reações de diazotação	. 38
	4.1.3. Reações de acoplamento	. 39
	4.2. Caracterização por espectroscopia na região do infravermelho por transformada o Fourier (FT-IR)	le . 45
	4.3. Caracterização por RMN de ¹³ C em estado sólido	. 52
	4.4. Caracterização por RMN de ¹⁵ N em solução	. 55
	4.5. Determinação do grau de acetilação (GA) e substituição (GS).	. 57
	4.6. Estudo da interação da quitosana e seus derivados poliméricos com íons Cu(II) e Zn(II).	. 59
	4.6.1. Titulação Complexométrica	. 59
	4.6.2. Espectroscopia de Absorção Atômica com chama (FAAS).	. 66
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	

4.6.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)
4.6.4. Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDS)73
4.6.5. Difratometria de Raios X (DRX)
4.6.6. Espectroscopia Raman
4.6.7. Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)95
4.6.8. Termogravimetria / Termogravimetria derivada (TG/DTG)
4.7. Estudo da captura e fixação de CO ₂ 105
4.7.1. Estudo da captura e fixação de CO ₂ por álcoois componentes do óleo fúsel e pelo biopolímero quitosana e seus derivados para a formação de carbonatos
4.7.2. Estudo da captura e fixação de CO ₂ pelo biopolímero quitosana e seus derivados.
7. CONCLUSÃO
CONSIDERAÇÕES FINAIS
PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS
PUBLICAÇÕES

1. INTRODUÇÃO

1.1. Introdução e Justificativa

A poluição das águas com metais pesados provenientes de indústrias, tais como Cd, Zn, Ni, Al, Cu, Fe, Hg, Pb e Cr tem gerado grande preocupação devido à ação tóxica exercida por esses elementos que, quando estão acima das concentrações permitidas, se tornam inadequadas para o consumo humano e causam riscos de morte aos microorganismos que vivem nessas águas. Dentre os métodos de tratamento, recuperação e remoção destes metais, a adsorção destaca-se como um método eficiente. A utilização de biopolímeros como adsorventes nesse processo tem despertado interesse, devido ao fato de apresentarem um custo relativamente baixo^{1,2} e seletividade para adsorver íons metálicos.³

Perante este problema ambiental, o polímero quitosana pode ser utilizado no tratamento de efluentes industriais como agente complexante, pois os grupos amino e hidroxilas presentes em sua estrutura podem atuar como sítios de coordenação. Os metais adsorvidos ou complexados podem ser recuperados mais tarde utilizando os tratamentos correspondentes.⁴

Este trabalho também envolve dois aspectos importantes, a fixação de CO_2 e a sua utilização em processos de sínteses de compostos orgânicos de interesse em diversos segmentos da indústria e da pesquisa básica. Ambos os aspectos têm relevância ambiental na redução de emissão de CO_2 para a atmosfera, um dos fatores de maior influência no efeito estufa, e na substituição de reagentes carbonilantes altamente tóxicos como fosgênio e isocianatos, de uso comum na produção de uretanas e carbonatos, por CO_2 .^{5,6}

A utilização de biopolímeros a base de quitina e quitosana como material de partida, para preparação de potenciais materiais orgânicos, resulta em grande interesse devido as diversas propriedades destes biopolímeros, tais como, biocompatibilidade, biodegradabilidade e baixa toxicidade, que contribuem para uma variedade de aplicações na área biomédica, agrícola, alimentícia, biotecnológica, cosmética, farmacêutica, entre outras.⁷

A modificação química da cadeia lateral do polímero quitosana promove a formação de derivados poliméricos, cujas propriedades podem ser estudadas buscando ampliar as aplicações do polímero.

Portanto, este trabalho visa o estudo da transformação química do polímero quitosana para a síntese de novos materiais poliméricos, que serão estudados como adsorventes metálicos e para captura e fixação de dióxido de carbono.

1.2. Quitina e Quitosana.⁸

A quitina é um biopolímero linear formado por unidades 2-acetamido-2-desoxi-Dglicopiranose unidas por ligações glicosídicas $\beta(1\rightarrow 4)$. Os grupos acetamidos se encontram nas posições C-2 da glucosamina, o que diferem estruturalmente da celulose, pois são substituídos por grupos hidroxilas nessa mesma posição. A Figura 1 mostra a estrutura molecular do biopolímero quitina.





A quitina é um importante componente estrutural dos exoesqueletos de crustáceos e moluscos e também é encontrado nas paredes celulares de fungos e algas.⁹ As cascas de crustáceos são compostas por cerca de 13 a 42% de quitina.

Quando encontrada na natureza, a quitina está associada a matrizes complexas com outros polissacarídeos que são removidos durante o processo de extração.¹⁰ O processo para isolar e purificar a quitina normalmente consiste em três operações básicas que são a desproteinização através de um tratamento básico a altas temperaturas, seguido da desmineralização, que é feito por tratamento com uma solução ácida aquosa e por fim, a despigmentação realizada por lavagens com solventes orgânicos.

A quitosana, formada por unidades 2-amino-2-desoxi-D-glicopiranose unidas por ligações glicosídicas $\beta(1\rightarrow 4)$, é um polissacarídeo produzido pela desacetilação da quitina. Essa reação de desacetilação pode ocorrer pela via enzimática ou química, sendo a última através de uma hidrólise alcalina e posteriores tratamentos com soluções ácidas. Como a desacetilação é raramente completa, variando entre 50 a 98%, as cadeias poliméricas da quitosana são descritas como estruturas copoliméricas, pois possuem grupos $-NH_2$ acetilados. A quitosana também pode ser encontrada naturalmente na parede celular de fungos, mas em pequenas quantidades. A Figura 2 apresenta a estrutura molecular do biopolímero quitosana.

Figura 2. Estrutura molecular do biopolímero quitosana.



Os maiores produtores mundiais de quitosana são o Japão e Os Estados Unidos e em seguida estão Índia, Itália e Polônia. A produção desse polímero natural tem aumentado muito nos últimos anos em consequência do aumento da sua utilização em diferentes aplicações.

A quitosana tem um variado grau de desacetilação, dependendo das condições de tratamento para sua obtenção. É um polímero de alta massa molecular que varia entre 100.000 e 1.000.000 Da.

O grau de desacetilação é um dos parâmetros mais importantes no estudo do polímero quiosana, pois conhecendo-se a porcentagem de grupos -NH₂ livres presentes na cadeia polimérica, é possível determinar suas propriedades.

Para determinar o grau de desacetilação (GD) ou grau de acetilação (GA), existem várias técnicas que podem ser utilizadas, como a titulação potenciométrica, absorção no infravermelho, ultravioleta, ressonância magnética nuclear, dentre outros.¹¹

O grupo amino livre na posição C-2, da unidade glucosamina da quitosana, permite diversas modificações na estrutura do polímero. Os grupos hidroxilas primário e secundário nas posições C-6 e C-3, respectivamente, também são muito utilizados na preparação de derivados.

Estruturalmente, quitina e quitosana são polímeros que estão fortemente interligados por ligações de hidrogênio, o que faz com que se decomponham a temperaturas de aproximadamente 300 °C e não possuam ponto de fusão.¹²

O grupo amino tem um pKa na região de 6,2 e 7,0, o que denomina a quitosana um polímero catiônico. Este polieletrólito é insolúvel em solventes orgânicos e solúvel apenas em soluções ácidas. Em pH inferior a 6, ocorre protonação dos grupos –NH₂, o que favorece uma forte interação eletrostática com diversas moléculas com cargas negativas ou heteroátomos portadores de pares de elétrons livres, como por exemplo, os aldeídos. Em meio ácido, a solução de quitosana torna-se um gel, que apresenta uma viscosidade influenciada por alguns fatores, tais como, grau de desacetilação do polímero, peso molecular, concentração, pH e temperatura.

Atualmente, o biopolímero quitosana tem sido considerado um material muito promissor, pois tem tomado destaque em pesquisas e aplicações. A quitosana possui excelentes propriedades como biocompatibilidade, biodegradabilidade e baixa toxicidade. Também apresenta atividades antibacterianas, antifúngicas, habilidade para formação de filmes, além de uma variedade de aplicações na área biomédica, agrícola, alimentícia, biotecnológica, cosmética, farmacêutica, tratamento de efluentes industriais, entre outras.¹³

1.3. N-alquilação da quitosana.⁸

Modificações químicas na estrutura do polímero quitina, em geral, são dificultadas em razão de que o polissacarídeo possui fortes interações entre os hidrogênios intra- e

intermoleculares de sua estrutura.¹⁴ No entanto, a quitosana pode ser modificada por processos químicos com o objetivo de melhorar suas propriedades.

A estrutura da quitosana, a qual apresenta grupos aminos (-NH₂) livres, pode ser transformada em *N*-benzil quitosana a partir da reação com aldeídos aromáticos, a qual origina as bases de Schiff como produtos intermediários, seguido de uma redução com cianoborohidreto (NaBH₃CN) de sódio, para a formação dos produtos alquilados, ou seja, a amina secundária.

Os derivados de quitosana preparados pela formação de bases de Schiff são importantes não apenas por causa de suas propriedades físicas e químicas, mas também pela sua variedade de aplicações, principalmente como quelantes de metais e na área biológica.¹⁵⁻¹⁷ Estes derivados se caracterizam pela presença do agrupamento azometino ou imina (-C=N-).

Devido à baixa solubilidade da quitina e da quitosana em solventes orgânicos, a reação de alquilação ocorre com a solubilização do polímero em uma solução de ácido acético. O agente redutor cianoborohidreto de sódio é largamente usado na alquilação redutiva por causa de sua alta reatividade e seletividade, quando comparado a outros agentes redutores.¹⁸

Sajomsang e colaboradores¹⁹ estudaram as propriedades térmicas e a modificação química na estrutura da quitosana, com diferentes aldeídos pela redução de bases de Schiff com cianoborohidreto de sódio. Os autores relataram a influência dos grupos doadores e retiradores de elétrons ligados ao anel aromático dos aldeídos no grau de substituição na cadeia polimérica e na solubilidade dos compostos sintetizados. Os aldeídos com substituintes doadores de elétrons resultaram num menor grau de substituição, ou seja, num menor rendimento das bases de Schiff correspondentes, devido a sua menor reatividade.

Desbrieres²⁰ modificou quimicamente a quitosana por aminação redutiva pela ligação de cadeias alquílicas a estrutura polimérica. A síntese dos derivados anfifílicos possibilitou alterar as propriedades físico-quimicas da quitosana devido às interações hidrofóbicas entre as cadeias alquílicas. Essas propriedades foram estudadas em função do comportamento reológico apresentado pelos derivados, na qual são influenciadas pela concentração do polímero e temperatura de reação.

Donati e colaboradores²¹ investigaram a síntese do derivado polimérico por *N*alquilação a partir do grupo aldeído da lactose e o grupo amino da quitosana. Os derivados foram obtidos com grau de substituição de 9% e 64%, com proporções molares de 0,8 e 2,5 de lactose e 2 e 6 de NaBH₃CN, respectivamente, por unidade repetitiva de quitosana. Ambos os derivados apresentaram um potencial para aplicação na reparação de cartilagem articular.

Yang e colaboradores²² reportaram a *N*-alquilação da quitosana a partir de diferentes monossacarídeos e dissacarídeos. Os derivados que apresentam maiores quantidades de açúcares mostraram maior solubilidade e maior grau de substituição com o aumento do tempo de reação. Os autores constataram que a viscosidade e pseudoplasticidade das soluções dos derivados de quitosana diminuíram com o aumento do grau de substituição.

Rabea e colaboradores²³ investigaram a atividade antimicrobiana, in vitro, de derivados da quitosana sintetizados por *N*-benzilação. Os resultados demonstraram que a modificação química na estrutura da quitosana com aldeídos aromáticos favoreceram uma eficiência de 90% de inibição bacteriana, evidenciando uma atividade biológica maior do que o biopolímero puro.

1.4. Formação de azo-compostos.⁸

Os azo-compostos são produtos que contém o grupo funcional R-N=N-R'. No caso do presente trabalho, o interesse centra-se nos grupos R aromáticos. Com a absorção de radiação na faixa da luz visível, devido à conjugação da nuvem de elétrons- π dos anéis aromáticos com a ligação -N=N-, é que muitos azo-compostos possuem colorações características, sendo, então, usados como tinturas e corantes.

Sais de diazônio acoplam com diversos compostos aromáticos dando origem aos azo-compostos. A diazotação de uma amina aromática primária, representado pela Figura 3, ocorre pela sua dissolução ou suspensão em uma solução aquosa de um ácido mineral com nitrito de sódio a baixas temperaturas. Os sais de diazônio formados com o ânion tetrafluoroborato são mais estáveis e podem ser isolados à temperatura ambiente. Subsequentemente, as reações de copulação se processam por meio de uma reação de substituição eletrofílica aromática entre o sal de diazônio e um anel aromático ativado em meio fracamente ácido.



Figura 3. Diazotação de uma amina primária utilizando ácido tetrafluoroborico.

Azo-compostos são largamente utilizados como corantes em indústrias têxteis, impressão digital e fotografia,²⁴ dispositivos eletrônicos,²⁵ processamento de sinais ópticos, armazenamento de dados, alimentos e cosméticos.

Alguns desses compostos também têm sido usados na área biomédica²⁶ e no tratamento de águas residuais, como remoção de metais por grupos sulfônicos, por exemplo, que se ionizam e reagem com cátions metálicos.²⁷

1.5. Interação da quitosana e seus derivados com íons metálicos.

Os processos tradicionais para o tratamento de água incluem precipitação com carbonatos ou hidróxidos, tratamentos eletroquímicos, filtração, troca iônica, entre outros. Contudo, muitas vezes esses métodos se tornam caros e inadequados para a remoção de metais e corantes. Portanto, os processos de sorção têm se mostrado eficientes em separação, pois são economicamente viáveis e podem ser efetuados por diversos materiais, destacando-se a quitina e a quitosana.²⁸⁻³⁰

A quitosana apresenta excelente capacidade de quelar metais de transição e metais pesados. Essa propriedade ocorre pela sua alta afinidade por íons metálicos devido à presença dos grupos amino (-NH₂) e hidroxilas (-OH), que servem como sítios de coordenação e interação eletrostática.^{31,32}

A quitosana é muito utilizada como adsorvente de cátions, devido à disponibilidade de pares de elétrons livres dos grupos amino (adsorção-complexação), contudo, a

protonação desses grupos também pode ser efetiva para remoção de espécies aniônicas (troca iônica).³³

O mecanismo de sorção de íons metálicos pode ser de ordem física ou química. Na sorção física, o metal é sorvido sem que haja mudanças em sua natureza química, ou seja, não ocorre a formação e nem o rompimento de ligações químicas e essa interação ocorre através de interações fracas do tipo van der Waals ou interações dipolo-dipolo. Na sorção química, se formam ligações químicas covalentes entre o metal e o ligante.^{34,35}

Gamage e Shahidi³⁶ investigaram a eficiência da quitosana na remoção de íons metálicos em amostras de águas da mineração de zinco em Buchans, Canadá. Os resultados mostraram que a quitosana removeu mais de 98% de Ni(II), Cd(II), Cu(II) e Ag(I).

Wang e colaboradores³⁷ investigaram a atividade antimicrobiana de complexos metálicos de quitosana contra bactérias Gram-positivas e Gram-negativas e contra fungos. Os íons metálicos utilizados para a complexação foram Cu(II), Fe(II) e Zn(II). Os resultados mostraram que tanto os grupos –NH₂ quanto os grupos –OH participam da complexação. Após a quelação com íons metálicos, a densidade de carga positiva da quitosana aumenta a interação com as moléculas carregadas negativamente presentes na superfície celular. Os complexos metálicos mostraram maior atividade antimicrobiana que a quitosana pura e menor toxicidade que os sais metálicos. Os autores também constataram que os efeitos inibitórios dos complexos dependiam das propriedades dos íons metálicos, do peso molecular e do grau de desacetilação da quitosana, além dos valores de pH do meio.

A modificação da estrutura polimérica tem como objetivo melhorar suas propriedades, como resistência mecânica, estabilidade química, além do aumento da reatividade e seletividade para sorção de diversos íons metálicos.³⁸⁻⁴⁰

Bases de Schiff, formadas pela condensação de aminas primárias com aldeídos, têm a capacidade de quelar íons metálicos pelo par de elétrons livres do nitrogênio. Muitos complexos metálicos com ligantes do tipo bases de Schiff mostraram excelente atividade catalítica tanto homogênea quanto heterogênea, quando testados em diversas reações.⁴¹

Diversos compostos derivados dos biopolímeros quitina e quitosana também foram reportados com alta afinidade para formação de complexos com íons metálicos. A síntese de N-(O-carboxybenziliden)quitosana e N-(O-carboxybenzil)quitosana foi reportada por Muzzarelli e colaboradores⁴² com o objetivo de investigar o comportamento de adsorção

de íons metálicos por esses compostos. Observou-se que a adsorção de íons depende das concentrações dos compostos quelantes e dos íons, assim como também do pH do meio. No caso dos íons dos metais Cr, Cu, Zn, Hg e Pb a máxima adsorção foi observada em pH neutro, enquanto para os íons metálicos Co e Ni, a adsorção máxima ocorre em pH 8.5. Os melhores resultados foram coletados para adsorção dos íons dos metais Cr, Co, Ni, Cu, Cd, Pb e U quando a concentração dos quelantes sintetizados foi próxima de 2 mol.L⁻¹. Os autores propuseram a formação de compostos coordenados na remoção dos íons metálicos, envolvendo os grupos hidroxila de moléculas de água e da cadeia polimérica.

Três novos complexos de Cu(II), Co(II) e Ni(II), utilizando a base de Schiff (([2oxo-1H-indol-3-iliden]amino)qitosana)], foram sintetizados. Os complexos foram caracterizados por diversas técnicas espectroscópicas e suas atividades catalíticas foram investigadas. Estes complexos foram estudados como catalisadores na oxidação de ciclohexano utilizando peróxido de hidrogênio. Um maior rendimento dos produtos de reação foi obtido com o complexo de cobre a 70 °C num tempo reacional de 12 horas.⁴³

Du e colaboradores⁴⁴ sintetizaram nanopartículas de quitosana tripolifosfatada complexadas com Ag⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺ ou Fe²⁺. A atividade antibacteriana foi determinada pela concentração inibitória mínima (MIC) e concentração bactericida mínima (MBC) contra *Escherichia coli*, *Salmonella choleraesuis* e *Staphylococcus aureus*, in vitro. Os resultados mostraram que a presença dos íons metálicos aumentou significantemente a atividade antibacteriana desses materiais, especialmente para Cu²⁺ e Zn²⁺.

A inserção de grupos sulfônicos na cadeia do biopolímero quitosana e sua aplicação na remoção de íons metálicos foram investigadas por Weltrowski colaboradores.⁴⁵ Derivados de quitosana mono e disulfonados foram sintetizados por condensação com aldeídos aromáticos sulfonados e testados na sorção dos cátions Cd²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Ph²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺ e Cr³⁺. Esses derivados são recomendados para o uso no tratamento de efluentes industriais ácidos e se mostraram eficientes na sorção desses cátions. Derivados de quitosana que contém o grupo sulfônico, -SO₃H, também são importantes pela presença desse grupo, o qual aumenta a solubilidade dos compostos e facilita subsequentes reações. Além de melhorar algumas propriedades, o grupo -SO₃H presente em azo-compostos pode coordenar metais pelo átomo de oxigênio junto com o grupo azo presente na molécula.⁴⁶

Vários trabalhos foram reportados na literatura sobre quelação de metais com azocompostos devido às diversas propriedades e aplicações que esses complexos apresentam. A complexação ocorre pela coordenação do metal pelo grupo azo -N=N- e a participação de outro grupo funcional presente no azo-composto.

Wang e colaboradores reportaram a síntese, caracterização e aplicação de azocompostos de quitosana na adsorção de Au(III)⁴⁷ e Pd(II) e Pt(IV).⁴⁸ Os resultados mostraram que a adsorção de Au(III) e Pt(IV) foi mais eficiente em pH 3, com adsorção máxima de 69,93 e 43,10 g.mg⁻¹, respectivamente; e o pH para melhor adsorção de Pd(II) foi entre 4,0-6,0, com adsorção máxima de 29,33 g.mg⁻¹.

Azo-compostos metálicos são importantes devido a excelente sensitividade para armazenamento óptico, pois apresentam maior estabilidade devido à presença de um metal na estrutura molecular e melhoram a capacidade de tingimento do corante metalizado.⁴⁹ Para a indústria têxtil, azo-complexos de crômio, cobalto e cobre têm sido estudados devido as suas colorações mais intensas.⁵⁰

1.6. Complexação de íons Cu(II) utilizando o biopolímero quitosana e seus derivados.

O cobre é um metal amplamente distribuído na natureza, podendo ser encontrado na forma de sulfetos, arsenitos, cloretos e carbonatos. Efluentes industriais são contaminados pelo cobre proveniente de diversas indústrias, tais como de galvanoplastia, tintas e corantes, refinaria de petróleo, fertilizantes, mineração, metalurgia, pesticidas, ferro e aço, entre outras.⁵¹

Em pequenas quantidades, o cobre é um nutriente essencial para o funcionamento de algumas enzimas no corpo humano e para sua incorporação específica a diversas proteínas com finalidades catalíticas e estruturais. Entretanto, a ingestão de quantidades elevadas do elemento é prejudicial ao organismo causando distúrbios gastrointestinais, além de danos aos rins e ao fígado.⁵² De acordo com o Conselho Nacional do Meio Ambiente, a quantidade máxima permitida de cobre dissolvido em águas doces é de 0,009 mg.L⁻¹.⁵³ Mesmo em baixas concentrações, o cobre também é tóxico para o meio aquático, pois inibe o crescimento e o desenvolvimento natural de plantas e organismos.⁵²

O Cu(II) possui grande tendência para formar complexos com cores características (verde ou azul ou amarelo). Em diversos trabalhos, os complexos de cobre têm sido estudados com agentes antimicrobianos, antivirais, antitumorais e como inibidores enzimáticos.⁵⁴ Além disso, os complexos de cobre com quitosana tem despertado grande

interesse devido a sua aplicação em indústrias alimentícias, no desenvolvimento de biosensores⁵⁵ e como catalisadores em diversas reações químicas.⁵⁶⁻⁵⁸

A capacidade de sorção da quitosana depende do peso molecular, do grau de desacetilação do polímero^{56,58} e do tamanho de suas partículas, na qual partículas de tamanhos menores aumentam a área de contato e favorece a sorção de íons.^{37,59} Além disso, a sorção de íons metálicos pela quitosana é sensível à variações de pH. Rhazi e colaboradores⁶⁰ reportaram que o pH ótimo para a adsorção ou complexação de íons Cu²⁺ está na faixa de 5-7. Em soluções ácidas, os grupos amino do polímero se protonam, aumentando a afinidade por ânions. Estudos de sorção utilizando *N*-carboximetil e *N*-carboxibutil quitosanas mostraram que, tanto os grupos aminos quanto os grupos carboxílicos participam da quelação de íons metálicos. Porém, em pH ácido, a capacidade de quelação desses derivados por Cu(II) e Pb(II) diminui.⁶¹

Diferentes modelos têm sido propostos para explicar a formação de complexos de quitosana com metais. Alguns estudos propuseram que além de coordenar com o grupo amino da quitosana, o cobre também é capaz de interagir com os grupos hidroxilas do carbono 3 do polímero, Figura 4. A estrutura do complexo quitosana-Cu pode apresentar uma geometria quadrado-planar ou tetraédrica com o metal, podendo coordenar-se a apenas uma unidade repetitiva ou a dois monômeros do polímero.⁶²





Fonte: Oyrton, A., 1999⁶⁰

Estudos de EPR (ressonância paramagnética eletrônica) de complexos de quitosana com Cu²⁺ mostraram que o metal pode se coordenar pela quitosana por uma geometria quadrado-planar, com a participação de 4 nitrogênios ligantes.⁶³ Estes resultados também foram confirmados pelas análises de EPR de Valdés e Triviño.⁶⁴ Além disso, esses estudos também mostraram que a quitosana apresentou maior capacidade de quelação, quando o polímero possui maior grau de desacetilação, ou seja, maior número de grupos amino presentes em sua estrutura, e menor índice de cristalinidade, pois provavelmente o cobre fica retido na parte amorfa do material.

Alguns trabalhos encontrados na literatura reportaram uma capacidade máxima de sorção da quitosana por íons Cu(II), que varia entre 5 mg e 220 mg de cobre por 1 g do polímero.^{65,66} Dentre eles, a capacidade de sorção de Cu(II) pela quitosana (GD = 62%) foi descrito num estudo realizado por Kopecký e colaboradores.⁶⁷ Os testes foram feitos utilizando soluções de três sais de cobre, sulfato, perclorato e nitrato em pH 4-5. Foram necessárias de 12 a 24 horas de reação para atingir o equilibrio de sorção. A quantidade máxima de cobre capturado pela quitosana foi de 190, 170 e 140 mg por 1 g do biopolímero nas soluções de CuSO₄, Cu(ClO₄)₂ e Cu(NO₃)₂, respectivamente. A sorção de íons Cu(II) pela quitosana foi aparentemente afetada pela natureza dos respectivos ânions.

Um derivado da quitosana utilizando *N-N*'-[bis(2-hidroxi-3-formil-5-metilbenzildimetil)]-etilenodiamina, para a formação de ligações intercruzadas, foi sintetizado. O composto foi usado em reações de complexação de íons Cu^{2+} . Os resultados mostraram que a adsorção dos íons metálicos pelo derivado dependia do pH da solução e apresentou maior capacidade de complexação em pH ~ 6. Os estudos de equilíbrio de adsorção revelaram que a capacidade máxima de adsorção para a monocamada foi de 113,6 mg de íons Cu^{2+} por grama do composto sintetizado, que corresponde a 1,79 mmol/g. Este resultado é superior a capacidade máxima da quitosana pura (91 mg/g).⁶⁸

A capacidade de sorção do composto *N*-(2-carboxietil) quitosana foi investigada utilizando soluções de sulfato de diferentes íons metálicos Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} em pH 4.5. O material apresentou maior capacidade e seletividade por íons Cu(II), atingindo um máximo de sorção de 3,7 mmol/g; que corresponde a 80%. Os resultados mostraram que o ânion também estava envolvido no processo de sorção.⁶⁹

Diversos complexos de quitosana com Cu(II) foram sintetizados com diferentes razões molares de glucosamina:cobre para investigar a influencia da proporção de cobre complexado ao polímero na atividade antimicrobiana do material. Os resultados mostraram que todos os complexos foram mais efetivos contra a bactéria *Salmonella Enteritidis*, do que a quitosana pura, contudo o complexo com a razão molar 1:1 apresentou maior atividade antimicrobiana.⁷⁰

Complexos de quitosana com Cu(II) foram testados in vitro como potenciais agentes antitumorais com células 293 e células HeLa. Complexos sintetizados na proporção molar 0,11 mol de cobre por cada monômero de quitosana exibiram maior atividade antitumoral e menor toxicidade, o que indica que essa atividade depende da concentração de íon cobre no polímero. Os valores de IC₅₀ do complexo para as células 293 e HeLa foram 0,34 e $0,48 \times 10^{-3}$ mol/L, respectivamente.⁷¹

Guibal e colaboradores⁷² investigaram a atividade catalítica de complexos de cobre com quitosana na oxidação de hidroquinona em *p*-benzoquinona. Os resultados mostraram que condições drásticas de oxidação em pH 5.8 levaram a formação de subprodutos. Contudo, o uso de baixas concentrações de peróxido de hidrogênio e menores quantidades do catalisador minimizou a formação desses subprodutos e aumentou o rendimento do produto da reação.

1.7. Complexação de íons Zn(II) utilizando o biopolímero quitosana e seus derivados.

O zinco é um elemento necessário para o organismo, pois desempenha várias funções, como a participação na estrutura e função de mais de 300 enzimas diferentes.⁷³ Este metal também atua em alguns processos biológicos como na regulação de genes e na síntese e degradação de glicídios, lipídios e proteínas.⁷⁴ A deficiência de zinco pode causar falta de apetite, doenças imunológicas, cicatrização lenta, retardo no crescimento e dermatite. No entanto, o consumo de grandes quantidades do metal, seja por água, alimentos ou suplementos nutricionais, pode afetar a saúde.⁷⁵

A quantidade de ingestão máxima de zinco permitida para o homem é de 11 mg/dia e para as mulheres é de 8 mg/dia. Contudo, altos níveis de ingestão de zinco pode causar anemia e danificar o pâncreas. A deficiência em crianças, por exemplo, pode ser manifestada por dermatites, perda de cabelo e suscetibilidade a infecções.⁷⁶ Alimentos ricos em proteínas, como carnes e organismos marinhos, contêm altas concentrações de zinco (10-50 mg/kg), já grãos, legumes e frutas possuem teores menores que 5 mg/kg.⁷⁷

Além disso, o zinco é amplamente utilizado em muitas indústrias, tais como tintas, baterias, fertilizantes e pesticidas, galvanização, mineração, combustíveis fósseis e de combustão, papel, farmacêutica, têxteis, entre outras. Porém, devido aos resíduos gerados a partir dessas indústrias, estas se tornam as principais fontes de poluição de zinco.⁷⁸ Assim, complexos de zinco com quitosana tem sido objeto de muitos estudos pela utilização do biopolímero no tratamento dos efluentes industriais.

Ademais, a formação de complexos de zinco com quitosana tem despertado o interesse de muitos pesquisadores, pelo seu potencial uso em medicamentos, alimentos^{79,80} e como agente antimicrobiano.

Complexos de quitosana com Zn(II) foram sintetizados em diferentes razões molares por Wang e colaboradores.⁸¹ A atividade antimicrobiana desses complexos foi avaliada in vitro contra 11 espécies de bactérias e fungos. Os resultados mostraram que os complexos foram mais eficientes que a quitosana pura e o sulfato de zinco. Além disso, essa eficiência foi maior conforme a quantidade de zinco complexado aumentava. Os complexos também apresentaram maior atividade antibacteriana do que antifúngica. Os melhores resultados foram contra *Escherichia Coli* e *Corynebacterium sp*.

Patale e colaboradores⁸² investigaram a atividade antimicrobiana de complexos de zinco formados a partir do derivado *O*,*N*-carboximetil quitosana contra bactérias Grampositivas e Gram-negativas. Os estudos revelaram que o complexo do derivado exibiu maior atividade quando comparado ao complexo de zinco de quitosana.

Estudos da capacidade de adsorção pelos íons metálicos Ni(II), Zn(II) e Cd(II), provenientes de soluções de nitrato, cloreto e sulfato pela quitosana em pH 6 foram realizados. A quitosana apresentou maior capacidade de adsorção pelos íons metálicos nas soluções de sulfato dos mesmos, do que nas soluções de nitrato ou cloreto.⁸³

1.8. Formação de carbamatos e carbonatos a partir de quitosana e derivados.

A fixação da molécula de CO_2 por materiais poliméricos apresenta uma grande relevância ambiental, devido à utilização desse gás para formar compostos orgânicos no intuito de estudar e propor tecnologias para diminuir seus níveis na atmosfera, um dos fatores de maior influência no efeito estufa, ao mesmo tempo em que constitui uma tecnologia menos poluente e mais barata. O desenvolvimento de métodos, em escala de laboratório, para a preparação de carbonatos por reação de álcoois com CO_2 ou de carbamatos utilizando aminas, pode conduzir à produção em grande escala destas importantes classes de compostos orgânicos, sem a necessidade de empregar sustâncias de elevada toxidez, tais como fosgênio ou isocianatos.^{84,85} Alem disso, a formação de carbonatos é de grande interesse, pois estes podem ser utilizados como solventes e como intermediários na produção de fármacos e em química fina.⁸⁶

A formação de carbonatos e carbamatos é possível mediante a captura e fixação da molécula de CO_2 na presença de um catalisador, seguido de uma alquilação com haletos de alquila, como citado por Pérez e colaboradores.⁸⁷⁻⁸⁹

As atividades catalíticas das bases orgânicas nitrogenadas são, em muitos casos, associadas à sua capacidade para efetuar processos de transferência de prótons,⁸⁷ o que favorece o ataque nucleofílico do CO₂ ao sítio ativo da molécula desprotonada.⁸⁸ Dentre as bases nitrogenadas, podemos citar as do tipo amidinas tais como 1.5diazabiciclo[4.3.0]non-5-eno (DBN) e 1,8-diazabicicloundeceno (DBU) e guanidinas tetrametilguanidina (TMG) e 1,3,4,6,7,8-hexahidro-2H-pirimido[1,2-a]-pirimidina (TBD), que são utilizadas como agentes desprotonantes em reações que envolvem compostos que contem grupos hidroxilas^{91,92} e amino.⁹³ A desprotonação do grupo hidroxila do composto ocorre pela reação deste com a base nitrogenada sob agitação. Em seguida, é inserido um fluxo contínuo de dióxido de carbono no meio reacional para que ocorra o ataque nucleofilico do alcóxido sobre a molécula de CO₂ e formar uma espécie aniônica e o cátion amidínium na forma de um sal como intermediários. Devido à instabilidade deste sal intermediário, é necessário uma subsequente reação de O-alquilação com haleto de alquila para a estabilização do carbonato formado. Este mecanismo de reação está representado pela Esquema 1 utilizando a base nitrogenada DBU.





Pérez e colaboradores⁹⁴ estudaram a captura e fixação de CO₂ pelas bases nitrogenadas tetrametilguanidina (TMG) e 1,3,4,6,7,8-hexahidro-2H-pirimido[1,2-a]pirimidina (TBD). Os resultados mostraram a formação de produtos de natureza carbâmica e dos correspondentes bicarbonatos, segundo as análises espectroscópicas e térmicas realizadas. Para ambas as bases, os produtos de fixação foram encontrados reversíveis a temperaturas moderadas e esses produtos se mostraram capazes de transcarboxilar aminas nucleofílicas. Mais tarde, os autores reportaram um estudo de RMN de ¹³C no estado sólido e do comportamento térmico dos produtos formados pela captura e fixação da molécula de CO₂ pelas bases 3,3,6,9,9-pentametil-2,10-diazabiciclo[4.4.O]dec-1-eno (PMDBD) e 1,5-diazabiciclo[4.3.0]non-5-eno (DBN). Os resultados apontaram para a formação de um bicarbonato pela base PMDBD e dois produtos misturados e representados por DBN-CO₂, um bicarbonato e um carbamato, sendo este último formado na ausência ou baixas quantidades de água no meio reacional.⁹⁵ Xie e colaboradores⁹⁶ reportaram a utilização do liquido iônico cloreto de 1-butil-3metil-imidazol [Bmim]Cl para solubilizar os polímeros quitina e quitosana com o objetivo de empregar essa solução na fixação de moléculas de CO₂. O liquido iônico tem como função romper as ligações de hidrogênio intermoleculares e deixar os grupos amino livres para a captura e fixação. Os resultados mostraram que as soluções de quitina e quitosana com o liquido iônico exibiram uma eficiência de 3,8 % e 8,1 %, respectivamente, na fixação da molécula de CO₂. Os autores também investigaram a reversibilidade da fixação. Pela solução de quitosana com o liquido iônico, o CO₂ foi reduzido a 1,4 % em 30 minutos a uma temperatura de 100 °C. Portanto, a solução pode ser utilizada para ciclos de fixação de moléculas de CO₂.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O objetivo do presente trabalho consiste na utilização da quitosana como material de partida para a síntese de materiais poliméricos, que podem ser utilizados para adsorção de íons metálicos e para a captura e fixação da molécula de CO₂.

2.2. Objetivos específicos

- Modificação das estruturas moleculares do biopolímero quitosana com a transformação dos grupos amino livres (-NH₂), a partir da reação de *N*-alquilação com diversos aldeídos aromáticos e acoplamento do composto *N*-benzil quitosana (Q2Benzil) com diferentes sais de diazônio sintéticos para a formação de poli-azo-compostos de quitosana.
- Caracterização dos produtos sintetizados pelas técnicas de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), ressonância magnética nuclear de ¹³C no estado sólido (RMN de ¹³C) e de ¹⁵N em solução (RMN de ¹⁵N).
- Investigação da influencia de diferentes centros quelantes dos polímeros quitina, quitosana e seus derivados na complexação dos íons metálicos Cu(II) e Zn(II) em diferentes tempos de reação e pH.
- Estudo comparativo da complexação de Cu(II) utilizando dois sais precursores desse íon, CuSO₄.5H₂O e CuCl₂.2H₂O, pelos materiais poliméricos sintetizados.
- Caracterização dos principais complexos sintetizados pelas técnicas de titulação complexométrica, espectroscopia de absorção atômica (AAS), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), difratometria de raios X, espectroscopia Raman, espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e terrmogravimetria/termogravimetria diferencial (TG/DTG).
- Estudo da captura e fixação de dióxido de carbono pela ativação do grupo hidroxila das moléculas dos alcoois isopentílico e isobutílico e óleo fúsel, utilizando as amidinas DBU, DBN e TBD e seguido de uma *O*-alquilação, com a finalidade de produzir carbonatos de alquila que facilitassem o processo de caracterização. Caracterização dos carbonatos sintetizados por cromatografia gasosa acoplada ao detector de massas (GC-MS) e espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR).

 Estudo da captura e fixação de CO₂ pela ativação de grupos hidroxilas da quitosana e seus derivados sintetizados a partir da amidina DBU, seguido de uma *O*-alquilação, com a finalidade de produzir carbonatos de quitosana.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Materiais.

Todos os reagentes utilizados nesse trabalho foram de grau analítico e sem purificação prévia.

Quitosana (Sigma-Aldrich, Lotes # SLBC2867V e SLBJ7359V e cat # 417963, Umidade: 11.8 %, PM = 75-160 KDa e GD = 75%). Quitosana (Sigma-Aldrich, baixo peso molecular, cat # 448869 e GD = 75%). Para todos os experimentos, a quitosana foi seca a 100 °C por 24 horas.

3.2. Procedimentos.

3.2.1. Formação das bases de Schiff a partir do polímero quitosana e diferentes aldeídos aromáticos.

Para a formação das bases de Schiff, 0,5 g de quitosana foi dissolvida em 15 mL de acido acético 1%. A suspensão foi mantida sob agitação contínua com o auxilio de um agitador mecânico por 30 minutos, observando-se a formação de um gel. O pH da reação foi mantido entre 4-5. Em seguida, são adicionados 2 mmols do aldeído diluído em 10 mL de etanol (99%) e a solução resultante foi mantida sob agitação à ~25 °C. Após 18 horas, o solvente foi evaporado sob pressão reduzida e o produto lavado com etanol para remover o excesso de aldeído. O produto sólido de coloração característica (entre amarelo claro e amarelo escuro) foi seco a 60 °C por 1 hora em estufa. Finalmente, o material seco foi triturado em almofariz, resultando em um pó. Este procedimento foi adaptado a partir do método reportado na literatura.⁹⁷

3.2.2. Redução das bases de Schiff do polímero quitosana.

O procedimento experimental utilizado para a redução das bases de Schiff foi previamente descrito na literatura.¹⁸ 0,6 g das bases de Schiff formadas foram reduzida por adição de 2 mmols (0,12 g) de cianoboroidreto de sódio (NaBH₃CN) dissolvidos em 10 mL de etanol (99%) e a mistura foi agitada por 24 horas, à temperatura ambiente e pH 5.

Em seguida, o produto foi filtrado e purificado através de lavagens sucessivas com água, seguido de etanol. O produto sólido obtido foi seco a 60 °C por 1 hora em estufa resultando em um pó de coloração característica (entre amarelo claro e amarelo escuro). Em seguida, o material seco foi triturado suavemente em almofariz para aumentar a área de contato visando à realização de reações na sequencia.

<u>Obs:</u> Para manipulação do agente redutor e aldeídos, é necessário utilizar luvas e óculos de proteção e evitar liberação para o ambiente utilizando-o apenas em capela.

3.2.3. Procedimento geral para diazotação.

2 mmols de anilina *p*-substituída foram dissolvidos em aproximadamente 10 mL de uma solução de HCl 6 Mol.L⁻¹. A mistura foi mantida a uma temperatura entre 0 e 5 °C. Adicionou-se lentamente, sob agitação magnética, uma solução aquosa gelada contendo 2 mmols (0,13 g) de nitrito de sódio. Após 5-10 minutos, observou-se a formação de um precipitado sólido de cor característica (entre amarelo e marrom). A seguir, adicionou-se 12 mmols (1 mL) de ácido tetrafluorobórico com agitação magnética e temperatura de 0 a 5 °C. Finalmente, o produto foi filtrado e guardado a uma temperatura de 5 °C para reações subsequentes.⁹⁸

3.2.4. Procedimento para diazotação do ácido sulfanílico.

A uma solução aquosa de carbonato de sódio (2 mmols, 0,21 g), adicionaram-se 3 mmols (0,51 g) do ácido p-aminobenzenosulfônico (ácido sulfanílico). Após a completa dissolução do ácido sulfanílico, adicionaram-se 3 mmols (0,20 g) de nitrito de sódio mantendo a mistura resultante a uma temperatura entre 0 e 5 °C. Em seguida, adicionaram-se sob agitação magnética 0,62 mL de uma solução de HCl 10 Mol.L⁻¹ (8 mmols) e imediatamente, observou-se a formação de um precipitado branco. Passados 10 minutos, adicionaram-se 12 mmols (1 mL) de ácido tetrafluorobórico. Finalmente, o produto foi filtrado e mantido a 5 °C. Este procedimento foi adaptado a partir do método reportado na literatura.⁹⁸

3.2.5. Procedimento geral proposto para o acoplamento dos sais de diazônio com o composto *N*-benzil quitosana (Q2Benzil).

Para a reação de acoplamento, 2 mmols do sal de diazônio foram solubilizados em acetonitrila (ACN), e adicionou-se, lentamente, o produto derivado do polímero quitosana (*N*-benzil quitosana). A reação foi mantida sob agitação por 30 minutos a uma temperatura entre 0 e 5 °C. O sólido formado foi filtrado e lavado com etanol. Este procedimento foi adaptado a partir do método reportado na literatura.⁹⁸

3.2.6. Procedimento para a preparação da solução de CuSO₄.5H₂O 0,01 mol/L.

A solução de Cu^{2+} foi preparada a partir da dissolução de 1,247 g de sulfato de cobre pentahidratado (MM = 249,68 g/mol) em água destilada. O volume preparado foi de 500 mL.

3.2.7. Procedimento para a preparação da solução de ZnSO₄ 0,01 mol/L.

A solução de Zn^{2+} foi preparada a partir da dissolução de 0,805 g de sulfato de zinco (MM = 161,45 g/mol) em água destilada. O volume preparado foi de 500 mL.

3.2.8. Procedimento para a preparação da solução de CuCl₂.2H₂O 0,01 mol/L.

Foram dissolvidos 0,341 g de cloreto de cobre dihidratado (MM = 170,48 g/mol) em água destilada. O volume preparado foi de 200 mL.

3.2.9. Procedimento para a preparação da solução de EDTA 0,01 mol/L.

Foram dissolvidos 1,86 g de EDTA (MM = 372,3 g/mol) em água destilada. O volume preparado foi de 500 mL.

3.2.10. Procedimento para a preparação da solução tampão de H₃CCOOH/H₃CCOONa (pH 5).

Foram dissolvidos 1,64 g de acetato de sódio (MM = 82 g/mol) em água destilada para a preparação de 100 mL de solução 0,2 mol/L. Para a solução de ácido acético, 1,14 mL do ácido (MM = 60,05 g/mol; densidade = 1,049 g/cm³) foram adicionados em água destilada para a preparação de 100 mL de solução 0,2 mol/L. Em um balão volumétrico, foram adicionados 30 mL da solução de ácido acético em 70 mL da solução de acetato de sódio.

3.2.11. Procedimento para a preparação da solução tampão de NH₄OH/ NH₄Cl (pH 10).

Foram adicionados 14 g de cloreto de amônio (NH_4Cl) em 114 mL de hidróxido de amônio e transferidos para um balão volumétrico de 1 L. O volume do balão foi completado com água destilada. A solução foi homogeneizada e conservada em frasco de polietileno.

3.2.12. Procedimento para a preparação da solução de Negro de Eriocromo T.

Foram dissolvidos 0,25 g do indicador Negro de Eriocromo T e 2,25 g de hidrocloreto de hidroxilamina em 50 ml de álcool etílico. A mistura foi homogeneizada e conservada em frasco de polietileno conta-gotas. Esta solução se mantém estável por 30 dias.

3.2.13. Procedimento para a reação de complexação dos íons metálicos Cu(II) e Zn(II) pelo biopolímero quitosana e seus derivados.

Em 10,0 mL da solução aquosa do sal do metal (0,01 mol/L), foram adicionados 0,1 g de quitosana ou seus derivados. A mistura reacional foi mantida sob agitação constante de 200 rpm, a temperatura ambiente. Os testes de adsorção foram realizados variando o tempo de reação de 30 minutos a 48 horas. Para os complexos de Cu(II), observou-se a coloração azul dos compostos nos primeiros minutos de reação. Para os complexos de Zn(II), não houve mudança na coloração. Após o tempo determinado, o produto foi filtrado e lavado com 10 mL de água destilada para a remoção do sal que não reagiu. O produto sólido obtido foi seco a 60 °C por 3 horas em estufa. A solução aquosa coletada na filtração foi mantida para posteriores estudos de titulação ou absorção atômica. Os estudos de complexação foram realizados em triplicata.

3.2.14. Procedimento geral para a padronização da solução de EDTA.

Foram transferidos 10,0 mL da solução 0,01mol/L de CuSO₄.5H₂O, CuCl₂.2H₂O ou ZnSO₄ para um erlenmeyer de 125 mL com auxílio de uma pipeta volumétrica. Em seguida, adicionou-se 10,0 mL da solução tampão e o indicador correspondente para cada íon a ser estudado, sendo para o íon Cu²⁺, murexida, e para o íon Zn²⁺, negro de eriocromo T. A mistura foi titulada com a solução de EDTA (0,01 mol/L) até o aparecimento de uma coloração violeta no erlenmeyer para o cobre e azul para o zinco. O volume de EDTA gasto na titulação foi utilizado para calcular a quantidade de íons metálicos presentes na solução

3.2.15. Quantificação de cobre e zinco no polímero quitosana e seus derivados por titulação complexométrica.

A quantificação de cobre e zinco complexados ou adsorvidos pelos materiais poliméricos foi determinada utilizando a solução coletada após a filtração para separação dos complexos sólidos formados, uma solução aquosa de EDTA (0,01 mol/L) e os indicadores apropriados para cada metal. Para a titulação de íons cobre, foram utilizados 5 mg de murexida e para íons zinco foram utilizadas 3 gotas do negro de eriocromo T.

3.2.16. Procedimento para a reação de formação de carbonato a partir dos álcoois isopentílico e isobutílico ou óleo fúsel e CO₂.⁹⁹

Num balão de reação contendo 10 mmols (0,88 g) de álcool isoamílico (MM = 88 g/mol) ou álcool isobutílico (0,74 g, MM = 74 g/mol) adicionou-se 8 mmols (1,2 g) de 1,8-diazabicicloundeceno (DBU, MM = 152 g/mol) para a desprotonação do álcool. A solução resultante foi mantida sob agitação, a temperatura ambiente por 40 minutos. Após este período de tempo, a mistura reacional foi transferida para um reator Autoclave Parr equipado com um vaso de aço inox de 50mL de capacidade e adicionou-se 10 mL do álcool e 10 mmols (1,37 g) de agente alquilante (brometo de butila, MM = 137g/mol) para a formação do carbonato de alquila correspondente. As reações foram estudadas utilizando CO_2 pressurizado na faixa de 80 bar.

Diversos parâmetros reacionais foram investigados para determinar as condições ótimas para a formação dos carbonatos, como o tempo, temperatura, pressão e concentração de reagentes.
A partir das condições reacionais determinadas, a metodologia também foi investigada utilizando diretamente o óleo fúsel na formação de carbonatos de alquila.

3.2.17. Estudo preliminar da reação de formação de carbonato a partir da quitosana ou derivados e CO₂.

Em um béquer foi adicionado 0,5 g do polímero quitosana ou seus derivados e em seguida 10 mmols da base nitrogenada 1,8-diazabicicloundeceno (DBU, MM = 152 g/mol) e 10 mL do solvente acetonitrila (CH₃CN) para auxiliar na homogeinização. A solução foi mantida sob agitação a temperatura ambiente por 40 minutos.

Em seguida, a solução foi transferida para um reator Autoclave Parr equipado com um vaso de aço inox de 50 mL de capacidade e adicionou-se 10 mmols do agente alquilante brometo de butila (BuBr, MM = 137g/mol). As reações foram estudadas utilizando CO₂ pressurizado a 80 bar a uma temperatura de 60 °C. O tempo de reação foi de 6 horas.

Para interromper a reação, retirou-se o aquecimento e o vaso de reação é resfriado exteriormente até 20 °C. Abriu-se a válvula de despressurização, a qual está conectada a um recipiente coletor resfriado até 5 °C. Após o sistema ter retornado à pressão normal, este foi aberto e o produto coletado para a devida análise.

Os carbonatos foram lavados com 20 mL de clorofórmio e 20 mL de etanol. O clorofórmio e o etanol foram evaporados a pressão reduzida.

3.3. Técnicas e Instrumentação

3.3.1. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).

As medidas de FT-IR foram conduzidas na forma de pastilhas de KBr. O KBr foi previamente seco em estufa à 100 °C por 24h. Para a fabricação da pastilha, utilizou-se 1 mg de amostra para 20 mg de KBr, os sólidos foram homogeneizados e a mistura foi prensada. Os espectros foram obtidos num espectrômetro Bruker, modelo Vector 22, e coletados a temperatura ambiente (23 °C) com resolução espectral de 8 cm⁻¹, 120 scans e 400-4000 cm⁻¹.

3.3.2. Espectrometria de RMN de ¹³C em estado sólido.

Os espectros de RMN de ¹³C em estado sólido foram obtidos em um espectrômetro de RMN AVANCE III, operando na frequência de 400 MHz com sonda dupla de 4 mm. Utilizou-se a técnica CP/MAS em rotação ao redor do ângulo mágico de 10 KHz.

3.3.3. Espectrometria de RMN de ¹⁵N em solução.

Os espectros de RMN de ¹⁵N foram obtidos em um equipamento Bruker Avance III - 300 MHz equipado com sonda dupla. Experimento de CP/MAS executado com rotação 10 KHz em MAS e 5 ms de tempo de contato. O tempo entre os experimentos foi de 1s.

3.3.4. Espectroscopia por Absorção Atômica com chama (FAAS).

Para quantificação da concentração dos íons cobre e zinco complexados/adsorvidos pela quitosana e seus derivados utilizou-se um espectrômetro de absorção atômica com chama, modelo A Analyst 200 – Atomic Absorption Spectrometer – (PerkinElmer, USA). Para as medida de absorbância do cobre, fez-se uso de uma lâmpada de cátodo oco Multi-elementar, chama oxidante acetileno/ar, utilizando o comprimento de onda característico do metal, 324,8 nm. Para as medidas de absorbância do zinco, utilizou-se uma lâmpada de cátodo oco Multi-elementar, gás O_2/ar e o comprimento de onda característico do metal é 213,86, conforme recomendado pelo fornecedor.

Para a curva de calibração do espectrômetro, soluções padrão de cobre ou zinco com concentrações de 1,00 x 10^{-5} ; 2,00 x 10^{-5} ; 3,00 x 10^{-5} ; 4,00 x 10^{-5} e 1,00 x 10^{-5} mol/L foram preparadas. As soluções analisadas por essa técnica foram provenientes da filtração dos complexos formados.

3.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X (EDS).

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para verificar a morfologia da superfície dos materiais sintetizados. As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura Carls Zeiss, Modelo EVO LS15 com detector de elétrons secundários (SE) em alto vácuo e temperatura constante.

As amostras foram fixadas em fita condutora dupla face de carbono no stub (porta amostra). Na sequência, a amostra foi metalizada com uma fina camada de ouro utilizando o Sputerring da marca Quorum modelo Q 150R ES.

3.3.6. Análise por difratometria de Raio X.

Os difratogramas dos pós analisados por difratometria de Raio X foram obtidos através de um difratômetro SHIMADZU (modelo XRD-6000), com radiação Cu K α , operando-se a 40 KV e 30 mA, no intervalo de 5 < 2 θ < 40, com tempo de varredura de 1,00°/min, passos de 0,02° e tempo por passo igual a 1,20 s. As fendas de divergência e espalhamento utilizadas foram 1,00° e a fenda de recebimento de 0,30 mm.

3.3.7. Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR).

As análises por EPR foram obtidas em um espectrômetro Varian E109. Os parâmetros foram: tempo de varredura: 4min; varredura: 15 mT; ampliude de modulação: 8 mT; ganho: 3000; constante de tempo: 0,03 s; potência > 10 mW e número de varreduras: 2.

3.3.8. Espectroscopia Raman.

As análises foram realizadas em um espectrômetro micro-Raman Renishaw, modelo in Via, equipado com uma câmera CCD eletricamente resfriada, linhas de laser a

532, 633 ou 785 nm, grades de difração com 1800 l/mm e 1200 l/mm, e 10 segundos de aquisição. O laser foi ajustado para a melhor relação sinal/ruído.

Os experimentos foram realizados no laboratório de Santiago Sánchez Cortés do departamento de Espectroscopía Vibracional y Procesos Multifotónicos do Consejo Superior de Investigaciones Científicas – CSIC em Madri, Espanha.

3.3.9. Termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG)

A técnica TG foi executada utilizando um equipamento Netzsch modelo 209 desde a temperatura ambiente (~25°C) até 700 °C. 5 mg da amostra foi inserida no cadinho (Al₂O₃) em atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de 25 mL/min. A razão de aquecimento foi de 10 °C/min.

3.3.10. Cromatografia gasosa acoplada ao detector de massa (GC-MS).

Utilizou-se o cromatógrafo gasoso equipado com a coluna Rtx-Wax (30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 μ m de espessura) sendo o detector com ionização por impacto eletrônico. Os parâmetros utilizados para as análises das frações foram: temperatura do detector fixada em 250 °C; temperatura do injetor 250 °C; modo de injeção com divisão 1:15; volume de injeção 1,00 μ L; fluxo do gás de arraste na coluna (He) foi 0,80 mL/min. A rampa de aquecimento foi isotérmica em 50 °C durante 5 min, depois a 2 °C/min até atingir 100 °C ficando isotérmico por 3 min, a 5 °C/min até 190 °C ficando isotérmico por 3 min, a 5 °C/min até 190 °C ficando isotérmico por 30 min, e a 5 °C/min até 220 °C permanecendo isotérmico durante os 15 minutos finais da análise.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Síntese dos derivados poliméricos a partir do biopolímero quitosana.

4.1.1. Reações de N-alquilação.

A formação das iminas ocorreu pelo ataque nucleofílico do átomo de nitrogênio do grupamento amino livre do anel glicosamino ao átomo de carbono do grupo carbonila do aldeído para a formação do intermediário aminoálcool, seguido de uma eliminação de água. Os produtos apresentaram solubilidade apenas em soluções ácidas com pH abaixo de 6. O Esquema 2 ilustra a síntese das bases de Schiff a partir da quitosana e diferentes aldeídos aromáticos.

Esquema 2. Síntese das bases de Schiff intermediárias.



O Esquema 3 mostra a formação dos compostos sintetizados através da redução das correspondentes bases de Schiff. O agente redutor, NaBH₃CN, utilizado para este procedimento mostrou maior reatividade quando a reação de redução ocorreu em pH entre $4 \text{ e } 5.^{31}$ Os produtos também apresentaram solubilidade apenas em soluções aquosas ácidas com pH abaixo de 6.



Esquema 3. Reação de redução das bases de Schiff.

4.1.2. Reações de diazotação.

Os sais de tetrafluoroboratosarildiazônios foram produzidos, pois apresentam maior estabilidade térmica quando comparado aos outros sais (cloretos, sulfatos, etc.).³⁶ Assim, estes sais podem ser isolados para posteriores reações de acoplamento. O Esquema 4 apresenta a síntese dos sais de tetrafluoroborato de arildiazônio ([ArN₂⁺]BF₄⁻).

Esquema 4. Síntese de tetrafluoroboratos de arildiazônio.



X = Cl, Br, NO₂, SO₃H, H, OCH₃

4.1.3. Reações de acoplamento.

As reações de acoplamento ocorrem por meio de um ataque eletrofílico do anel benzênico ao cátion arildiazônio. A reação de substituição eletrofílica aromática (SEA) ocorre na posição *para* em relação ao grupo substituinte ligado no anel aromático. O Esquema 5 mostra a síntese dos poli-azo-compostos e a Tabela 1 apresenta as estruturas desses derivados e as respectivas solubilidades, coloração e grau de substituição.

Esquema 5. Síntese dos poli-azo-compostos.



X = Cl, Br, NO₂, SO₃H, H, OCH₃

Composto	Estrutura	Solubilidade	Coloração	DS
poli-(4-(4- clorofenil)diazenil)- <i>N</i> - benzilquitosana (Azo- Cloro)		DMSO	Amarelo escuro	66%
poli-(4-(4- bromofenil)diazenil)- <i>N</i> -benzilquitosana (Azo-Bromo)	H OH HO H HO HO HO HO HO H HO HO HO HO H HO HO H HO HO H HO HO H HO HO HO H HO HO HO HO HO HO HO HO HO HO HO HO HO H	DMSO	Amarelo escuro	31%
poli-(4-(4- nitrofenil)diazenil)- <i>N</i> - benzilquitosana (Azo- Nitro)	HOH HO HOH HOH HOHO	DMSO	Vermelho	51%
ácido-poli-(4-(4- (glicos-2- ilamino)metil)diazenil) benzenosulfônico (Azo-Sulfanilico)	HOH HO HO HO HO HO HO HH NH O HO HO HH H ₂ C HO OH OH N N N SO ₃	DMSO	Laranjado	52%
poli-(4-(4- fenil)diazenil)- <i>N</i> - benzilquitosana (Azo-Anilina)	HOH HOHHNHO HOHHNHO HOHHNHO HOH HZCHHOHNO NSN	DMSO	Vermelho escuro	46%
poli-(4-(4- metoxifenil)diazenil)- <i>N</i> -benzilquitosana (Azo-Anisidina)	HOH HO HO HO HO HO COCH ₃	DMSO	Marrom escuro	48%

Tabela 1. Nomenclaturaa, estrutura, solubilidade, coloração e grau de substituição (DS)dos poli-azo-compostos sintetizados.

A Tabela 2 apresenta as estruturas e suas respectivas siglas que serão utilizadas durante a discussão de resultados desse trabalho.

Estrutura	Sigla	
HOH HO	Q1Benzil	
	Q2Benzil	
	Q1Cloro	
HOH HOH HOH HOH HO HOH HOH HOH HOH CI	Q2Cloro	

 Tabela 2. Estruturas e siglas dos compostos sintetizados.







Os complexos formados foram denominados pela mesma nomenclatura, porém acrescentados -CuSO₄, -CuCl₂ ou -ZnSO₄ nas siglas.

4.2. Caracterização por espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

O espectro de absorção obtido por FT-IR do polímero quitosana está mostrado na Figura 5.

Figura 5. Espectro de infravermelho da quitosana. Espectro obtido na região de 400 a 4000 cm^{-1} , em pastilha de KBr.



As principais bandas características do polímero observadas no espectro são mostradas na Tabela 3. A atribuição foi feita com base na literatura.¹⁰⁰

Bandas de absorção (cm ⁻¹)	Atribuições		
3289	Estiramento axial de OH sobreposta à banda		
	de estiramento de N-H		
2873	Estiramento C-H		
1657	Deformação axial de C=O da amida		
1594	Deformação angular de N-H		
1419	Deformação de C-H		
1378	Deformação axial de C-N do grupo amida		
1315	Deformação axial de C-N do grupo amino		
1072	Estiramento C-O-C da ligação glicosídica		
608	Estiramento C-H		

Tabela 3. Atribuição das bandas de absorção do polímero quitosana.

A Figura 6 apresenta os espectros com as principais bandas observadas para os compostos intermediários Q1Benzil, Q1Bromo, Q1Cloro, Q1Dimetilamino, Q1Hidroxil e Q1Nitro. A banda característica desses compostos pode ser observada em 1637 cm⁻¹ referente ao estiramento da ligação do grupo imino C=N, o que indica a formação das bases de Schiff. Observa-se também o surgimento da banda de absorção em 1606 cm⁻¹, associada à frequência da ligação C=C do anel benzênico presente na estrutura polimérica. Além disso, observa-se a banda em 1556 cm⁻¹ atribuída aos grupos –NH₂ livres que não sofreram modificação química, provavelmente devido ao enovelamento do polímero.

Figura 6. Espectros de infravermelho das bases de Schiff Q1Benzil, Q1Bromo, Q1Cloro, Q1Dimetilamino, Q1Nitro e Q1Hidroxil. Espectros obtidos na região de 400 a 4000 cm⁻¹, em pastilha de KBr.



As Tabelas 4 e 5 apresentam as principais bandas de absorção observadas para os compostos intermediários (bases de Schiff).

Bandas de absorção (cm ⁻¹)	Atribuições		
3430	Estiramento axial de OH sobreposta à banda		
	de estiramento de N-H		
2873-2926	Estiramento C-H		
1637	Estiramento C=N		
1606	Deformação angular de C=C		
1556	Deformação angular de N-H		
1415	Deformação de C-H		
1375	Deformação axial de C-N do grupo amida		
1315	Deformação axial de C-N do grupo amino		
1072	Estiramento C-O-C da ligação glicosídica		

Tabela 4. Atribuição das bandas de absorção de Q1Benzil, Q1Bromo, Q1Cloro, Q1Dimetilamino, Q1Hidroxil e Q1Nitro.

Tabela 5. Atribuição das bandas de absorção dos grupos característicos de Q1Benzil, Q1Cloro, Q1Bromo, Q1Dimetilamino, Q1Hidroxil e Q1Nitro.

Composto	v(C-Cl)	v(C-Br)	v(C-N)	$\nu(NO_2)$	<i>v</i> (OH)
Q1Cloro	816	-	-	-	-
Q1Bromo	-	814	-	-	-
Q1Dimetilamino	-	-	1235	-	-
Q1Hidroxil	-	-	-	-	3430 e 1281
Q1Nitro	-	-	-	1512	-

A Figura 7 mostra os espectros e as bandas de absorção dos compostos Q2Benzil, Q2Bromo, Q2Cloro, Q2Dimetilamino, Q2Hidroxil e Q2Nitro, formados após a reação de redução. Observa-se a banda de absorção em 1552 cm⁻¹ atribuída à ligação N-H presente na posição C-2 do anel piranosídico, sobreposta à banda associada à frequência da ligação C=C do anel aromático. Além disso, observa-se a banda em 1657 cm⁻¹ característica da deformação axial de C=O da amida e o desaparecimento da banda em 1637 cm⁻¹, que corresponde ao estiramento da ligação do grupo imino C=N. Isto confirma a redução dos agrupamentos azometino.

Figura 7. Espectros de infravermelho dos compostos Q2Benzil, Q2Bromo, Q2Cloro, Q2Dimetilamino, Q2Hidroxil e Q2Nitro. Espectros obtidos na região de 400 a 4000 cm⁻¹, em pastilha de KBr.



As principais bandas de absorção características dos compostos Q2Benzil, Q2Bromo, Q2Cloro, Q2Dimetilamino, Q2Hidroxil e Q2Nitro podem ser observadas nas Tabelas 6 e 7.

Bandas de absorção (cm ⁻¹)	Atribuições		
3430	Estiramento axial de OH sobreposta à banda de estiramento de N-H		
2873-2926	Estiramento C-H		
1657	Deformação axial de C=O da amida		
1552	A deformação angular de N-H e C=C		
1451	Deformação de C-H		
1375	Deformação axial de C-N do grupo amida		
1315	Deformação axial de C-N do grupo amino		
1072	Estiramento C-O-C da ligação glicosídica		

Tabela 6. Atribuição das bandas de absorção dos compostos Q2Benzil, Q2Bromo, Q2Cloro, Q2Dimetilamino, Q2Hidroxil e Q2Nitro.

Tabela 7. Atribuição das bandas de absorção dos grupos característicos de Q2Benzil, Q2Cloro, Q2Bromo, Q2Dimetilamino, Q2Hidroxil e Q2Nitro.

Composto	v(C-Cl)	v(C-Br)	v(C-N)	$v(NO_2)$	<i>v</i> (OH)
Q2Cloro	816	-	-	-	-
Q2Bromo	-	814	-	-	-
Q2Dimetilamino	-	-	1235	-	-
Q2Hidroxil	-	-	-	-	3430 e 1281
Q2Nitro	-	-	-	1512	-

Os espectros de FT-IR dos azo-compostos estão mostrados na Figura 8. Podem ser observadas pelos espectros a banda na região de 3340 cm^{-1} atribuída à presença de grupos O-H sobreposta à banda do estiramento N-H e a banda em 1606 cm⁻¹, que corresponde ao estiramento C-H do anel piranosídico e dos anéis aromáticos ligados a cadeia polimérica. Observa-se em 1657 cm⁻¹ a banda que corresponde à deformação axial de C=O da amida e a banda em 1557 cm⁻¹, devido à deformação angular de N-H.

Figura 8. Espectros de FT-IR dos compostos Azo-Bromo, Azo-Cloro, Azo-Nitro, Azo-Sulfanílico, Azo-Anilina e Azo-Anisidina. Espectros obtidos na região de 400 a 4000 cm⁻¹, em pastilha de KBr.



As principais bandas de absorção observadas para os compostos Azo-Bromo, Azo-Cloro, Azo-Nitro, Azo-Sulfanílico, Azo-Anilina e Azo-Anisidina são apresentadas na Tabela 8.

Composto	v(C=O)	v(N-H)	v(N=N)	v(C-Cl)	v(C-Br)	$v(NO_2)$	$v(SO_3H)$	$v(O-CH_3)$
		(amina)						
Azo-Bromo	1657	1557	1494	-	823			
Azo-Cloro	1657	1557	1488	830	-	-	-	-
Azo-Nitro	1657	1557	1496	-	-	1449	-	-
Azo-Sulfanílico	1657	1557	1441	-	-	-	1211,643	-
Azo-Anilina	1657	1557	1491	-	-	-	-	-
Azo-Anisidina	1657	1557	1489	-	-	-	-	1270
Azo-Bromo Azo-Cloro Azo-Nitro Azo-Sulfanílico Azo-Anilina Azo-Anisidina	1657 1657 1657 1657 1657 1657	1557 1557 1557 1557 1557 1557	1494 1488 1496 1441 1491 1489	- 830 - - -	823	- 1449 - -	- - 1211,643 - -	- - 127

Tabela 8. Atribuição das bandas de absorção dos compostos Azo-Bromo, Azo-Cloro, Azo-Nitro, Azo-Sulfanílico, Azo-Anilina e Azo-Anisidina.

A espectroscopia na região de infravermelho mostrou-se importante na caracterização do polímero e seus derivados, pois forneceu informações sobre as modificações químicas realizadas a partir da funcionalização dos agrupamentos –NH₂ livres na cadeia polimérica.

4.3. Caracterização por RMN de ¹³C em estado sólido.

O espectro de RMN de ¹³C em estado sólido do polímero quitosana está representado pela Figura 9. Observam-se no espectro os sinais em 56,6 ppm (C2 e C2'); 60,4 ppm (C6); 74,6 ppm (C3 e C5); 81,7 ppm (C4) e 104,4 ppm (C1), que se referem aos carbonos do anel glicosamino. No espectro do polímero também se observam os sinais em 22,7 e 173,9 ppm, que são atribuídos aos grupos metila (C8) e acetila (C7) do grupo acetamido, respectivamente. Estes sinais aparecem no espectro em consequência da incompleta desacetilação da quitina. Os sinais do espectro de RMN de ¹³C do polímero foram atribuídos com base na literatura.¹⁰¹





A Figura 10 mostra os espectros de RMN de ¹³C no estado sólido das bases de Schiff Q1Benzil, Q1Bromo, Q1Cloro, Q1Dimetilamino, Q1Hidroxil e Q1Nitro. Além dos sinais característicos da estrutura polimérica, observa-se o surgimento de um novo sinal na região de 164 e 167 ppm atribuído ao carbono 9 do grupo imino (-HC=N-), o que confirma a modificação química do polímero pela formação das bases de Schiff. Os sinais que correspondem aos carbonos do anel aromático podem ser observados na região entre 124,3 e 154,6 ppm.



Figura 10. Espectros de RMN de ¹³C no estado sólido das bases de Schiff Q1Benzil, Q1Bromo, Q1Cloro, Q1Dimetilamino, Q1Hidroxil e Q1Nitro (400 MHz).

A Figura 11 apresenta o espectro de RMN de ¹³C no estado sólido para os compostos reduzidos Q2Benzil, Q2Bromo, Q2Cloro, Q2Dimetilamino, Q2Hidroxil e Q2Nitro. Além dos sinais característicos da estrutura polissacarídea, pode ser observado o sinal na região de 55 ppm, referente ao carbono metilênico C9. Portanto, confirma-se a redução das bases de Schiff, pois o sinal em ~167 ppm, característico da ligação imina - HC=N- desaparece. O espectro também apresenta os sinais dos carbonos aromáticos na região entre 124,8 e 158,5 ppm.



Figura 11. Espectros de RMN de ¹³C no estado sólido dos compostos Q2Benzil, Q2Bromo, Q2Cloro, Q2Dimetilamino, Q2Hidroxil e Q2Nitro (400 MHz).

4.4. Caracterização por RMN de ¹⁵N em solução.

A Figura 12 mostra o espectro de RMN de ¹⁵N da quitosana e dos derivados Q2Benzil e Azo-Anilina. O polímero quitosana apresenta dois sinais característicos em 24,20 e 123,46 ppm que correspondem ao nitrogênio do grupo amino da posição C-2 e ao nitrogênio do agrupamento amida da unidade acetilada, respectivamente.¹⁰² Para o composto Q2Benzil, um novo sinal aparece em 42,17 ppm que corresponde ao NH-benzilado, o que indica que a modificação química ocorreu. O sinal em 49,71 ppm corresponde aos grupos -NH₂ livres que não reagiram. Observa-se também para esse derivado o sinal do agrupamento amida em 123,46 ppm. O espectro de RMN de ¹⁵N da Azo-Anilina mostra uma redução na intensidade do sinal em 41,24 ppm, atribuído ao NH-

benzilado, cuja unidade não reagiu com o sal de diazônio. No entanto, um novo sinal aparece em 33,41 ppm, que corresponde aos átomos de nitrogênio do grupo *N*-benzil após o acoplamento para a formação do azo-composto. Além disso, o espectro apresenta os sinais em 171,37 e 180,90 ppm atribuídos aos grupos -N=N- presentes no azo-composto.¹⁰³

Figura 12. Espectro de RMN de ¹⁵N da quitosana em DCl/D₂O (0,1 Mol.L⁻¹) e Q2Benzil e Azo-Anilina em DMSO-d₆.



ppm

4.5. Determinação do grau de acetilação (GA) e substituição (GS).

O grau de acetilação do polímero foi determinado pela técnica de Ressonância Magnética Nuclear de Nitrogênio em Solução (RMN de ¹⁵N), através da equação 1:

$$GA = (I_{N(A)}/I_{N(A)} + I_{N(D)}) \times 100\%$$
 (Equação 1)

Utiliza-se o valor das integrais dos sinais que correspondem aos núcleos de nitrogênio do grupo N-acetil ($I_{N(A)}$), na região de 123 ppm, e o valor da integral do sinal em 24 ppm atribuída ao núcleo do nitrogênio do anel glicosamino ($I_{N(D)}$) da unidade desacetilada.¹⁰² O GA experimental calculado para o polímero foi de 23%, portanto, o polímero possui 77% de grupos –NH₂ livres.

Comparativamente, o grau de acetilação do polímero também foi determinado pela técnica de Ressonância Magnética Nuclear de Prótons em Solução (RMN de ¹H), através da equação 2:

 $GA = (A_{H-Ac}/3A_{H-2}) \times 100\%$ (Equação 2)

Utiliza-se o valor da área do sinal que corresponde aos núcleos dos prótons da metila do grupo *N*-acetil (A_{H-Ac}), na região de 2 ppm, e o valor da área do sinal em 3,06 ppm atribuída ao núcleo do próton na posição 2 do anel glicosamino (A_{H-2}), que corresponde a unidade desacetilada.¹⁰⁴

O GA experimental calculado para o polímero através dessa técnica foi de 22%, assim, o polímero possui 78% de grupos $-NH_2$ livres.

O grau de substituição dos compostos Q1Benzil e Q2Benzil e dos poli-azocompostos foram determinados por RMN de ¹H,¹⁰⁵ através da equação 3:

GS (%) =
$$[(Ar / n) / (I_{H2} + 1/3 I_{CH3})] \times 100\%$$
 (Equação 3)

O valor de Ar corresponde a integral dos prótons aromáticos e n é o número de átomos de hidrogênios por substituinte, I_{H2} se refere ao valor da integral do próton do C-2 da unidade desacetilada e I_{CH3} se refere a integral dos prótons da unidade acetilada.

Através dos cálculos, o grau de substituição está apresentado na Tabela 9.

Composto	GS (%)
Q1Benzil	46
Q2Benzil	56
Azo-Cloro	66
Azo-Bromo	31
Azo-Nitro	51
Azo-Sulfanílico	52
Azo-Anilina	46
Azo-Anisidina	48

Tabela 9. Valores do grau de substituição (GS) determinados para os compostos Q1Benzil, Q2Benzil, Azo-Cloro, Azo-Bromo, Azo-Nitro, Azo-Sulfanílico, Azo-Anilina e Azo-Anisidina.

Os espectros de RMN de ¹H do polímero quitosana e seus derivados estão reportados na literatura.¹⁰³

A escolha desses materiais poliméricos sintetizados nesse trabalho é devido ao fato de apresentarem atividades biológicas já reportadas na literatura e, além disso, por causa de sua baixa solubilidade em solventes orgânicos, estes materiais podem ser excelentes candidatos para catálises heterogenias, na qual podem ser facilmente recuperados e reutilizados.

4.6. Estudo da interação da quitosana e seus derivados poliméricos com íons Cu(II) e Zn(II).

4.6.1. Titulação Complexométrica

Para verificar a quantidade de íons metálicos ($Cu^{2+} e Zn^{2+}$) complexados ou adsorvidos pela quitosana e seus derivados, foram realizadas titulações complexométricas com EDTA (0,01 mol/L) e o indicador apropriado para cada íon.

*Quantificação de íons Cu^{2+} na síntese dos complexos utilizando o sal CuSO*₄.5*H*₂*O*.

Primeiramente, foi estudado o tempo de reação, entre 30 minutos e 48 horas, para verificar uma maior complexação dos íons Cu^{2+} pela quitosana não modificada e os derivados Q1Benzil e Q2Benzil. O pH foi mantido a um valor de 6.5. A Tabela 9 apresenta a quantidade em miligramas de íons Cu^{2+} capturados por grama de cada composto e a porcentagem que essa massa representa. Os resultados mostram que a quitosana não modificada apresentou maior capacidade de complexação, seguida da base de Schiff Q1Benzil e na sequencia o composto Q2Benzil. A quitosana obteve um máximo de captura de íons Cu^{2+} de 75%, que se manteve igual entre os tempos de reação de 24 e 48 horas. Para o composto Q1Benzil, a porcentagem de captura foi de 54%, que se manteve igual entre os tempos de reação de 36 e 48 horas. O derivado Q2Benzil apresentou a melhor porcentagem de captura de íons Cu^{2+} (32%) com 36 horas de reação, sendo que essa porcentagem diminuiu quando o tempo reacional foi de 48 horas. Todas as reações foram feitas em triplicata para a confirmação dos resultados. Os melhores resultados para os três compostos estão destacados na Tabela 10.

Tempo	Compostos							
	Quitosana		Q1B	Benzil	Q2Benzil			
	mg/g de Cu ²⁺ capturado	% de Cu ²⁺ capturado	mg/g de Cu ²⁺ capturado	% de Cu ²⁺ capturado	mg/g de Cu ²⁺ capturado	% de Cu ²⁺ capturado		
30 min	73mg	45%	24 mg	15%	8 mg	5%		
24 hr	120 mg	75%	73 mg	45%	23 mg	14%		
36 hr	120 mg	75%	86 mg	54%	52 mg	32%		
48 hr	120 mg	75%	86 mg	54%	40 mg	25%		

Tabela 10. Quantificação em miligramas de íons Cu^{2+} capturados por grama de quitosana, Q1Benzil e Q2Benzil e porcentagem de Cu^{2+} capturados por esses compostos, utilizando o sal CuSO₄.5H₂O, determinados por titulação complexométrica.

Em seguida, a reação de complexação foi estudada em pH 3 e pH 10, para verificar se o pH do meio reacional influenciaria na porcentagem de captura dos íons Cu(II) pelo biopolímero quitosana. Pelos resultados da titulação complexométrica, observou-se que em pH 3, a quitosana apresentou capacidade de complexação de 73% (117 mg/g) e em pH 10 de 5% (8 mg/g). Em pH 3, o percentual obtido foi próximo ao percentual de quando a reação ocorreu em pH 6.5. Contudo, o percentual de captura de íons Cu²⁺, quando a reação ocorre em pH 10, foi muito baixo. Esse resultado está associado ao fato de muitos íons metálicos precipitarem como hidróxidos em pH > 8.⁵⁶

Pelos resultados obtidos, determinou-se que 24 horas seria o tempo de reação para complexação de Cu(II) pela quitosana e, para os testes com as outras bases de Schiff e aminas sintetizadas, derivadas de quitosana, o tempo de reação para a complexação seria de 36 horas. Além disso, as reações de complexação para esses derivados seriam estudadas em pH 6.5. Os resultados obtidos por titulação complexométrica das bases de Schiff e aminas sintetizadas estão apresentados na Tabela 11. As bases de Schiff Q1Cloro e Q1Hidroxil apresentaram maior capacidade de quelação com 40% de íons Cu²⁺ capturados, que corresponde a 64 mg de Cu(II) por grama do composto. Porém, comparando as bases de Schiff sintetizadas, a que mostrou o melhor resultado de captura foi a Q1Benzil. A amina que apresentou maior capacidade de quelação foi Q2Dimetilamino, com72 mg de

íons Cu²⁺ capturados, ou seja, 45%. Este resultado se mostrou o melhor quando comparado à porcentagem de Cu(II) entre todas as aminas sintetizadas. Os melhores resultados obtidos para esses compostos estão destacados na Tabela 10.

Tabela 11. Quantificação em miligramas de íons Cu^{2+} capturados por grama dos derivados sintetizados e porcentagem de Cu^{2+} capturados por esses compostos, utilizando o sal CuSO₄.5H₂O, determinados por titulação complexométrica.

Compostos	Tempo reacional	mg/g de Cu ²⁺ capturado	% de Cu ²⁺ capturado	
Q1Cloro	36 h	64 mg	40%	
Q1Bromo Q1Nitro	36 h 36 h	51 mg 44 mg	32% 28%	
Q1Hidroxil	36 h	64 mg	40%	
Q1Dimetilamino	36 h	60 mg	38%	
Q2Cloro	36 h	49 mg	31%	
Q2Bromo	36 h	70 mg	43%	
Q2Nitro	36 h	28 mg	17%	
Q2Hidroxil	36 h	41 mg	25%	
Q2Dimetilamino	36 h	72 mg	45%	

A Tabela 12 apresenta os resultados obtidos por titulação complexométrica dos poli-azo-compostos. A reação de complexação ocorreu num tempo de 36 horas, escolhido para os derivados de quitosana, e em pH 6.5 Os resultados mostraram que esses derivados apresentaram menor capacidade de complexação, quando comparados às bases de Schiff e as aminas sintetizadas. O poli-azo-composto que apresentou o melhor resultado foi a Azo-Anisidina, com 16% de íons Cu^{2+} capturados.

Tabela 12. Quantificação em miligramas de íons Cu^{2+} capturados por grama dos poli-azocompostos sintetizados e porcentagem de Cu^{2+} capturados, utilizando o sal CuSO₄.5H₂O, determinados por titulação complexométrica.

Poli-azo-compostos	Tempo	$mg/g \ de \ Cu^{2+}$	% de Cu^{2+}
	reacional	capturaao	capturaao
Azo-Cloro	36 h	23 mg	14%
Azo-Bromo	36 h	18 mg	11%
Azo-Nitro	36 h	15 mg	9%
Azo-Sulfanílico	36 h	16 mg	10%
Azo-Anilina	36 h	15 mg	9%
Azo-Anisidina	36 h	25 mg	16%

Acredita-se que essas baixas porcentagens de captura de Cu(II) dos derivados de quitosana se deve pela modificação química dos grupos –NH₂ livres do polímero para a formação dos derivados e, consequentemente uma indisponibilidade dos mesmos como sítios reativos para a complexação.⁵⁶ Os poli-azo-compostos apresentaram menor capacidade de quelação para esse íon metálico, quando comparados aos outros derivados, provavelmente devido a um impedimento estérico dos novos grupos presentes em sua estrutura.

Quantificação de íons Cu^{2+} *na síntese dos complexos utilizando o sal* $CuCl_2.2H_2O$.

Para um estudo comparativo, foram realizadas as reações de complexação da quitosana não modificada e dos derivados Q1Benzil, Q2Benzil e Azo-Anisidina (poli-azo-composto que apresentou maior capacidade de quelação) com íons Cu^{2+} utilizando o sal CuCl₂.2H₂O. Para a quitosana, o tempo de reação foi 24 horas e para a base de Schiff, Q2Benzil e o poli-azo-composto, o tempo reacional foi de 36 horas, como determinado previamente nas reações com CuSO₄.5H₂O. O pH foi 6.5.

Os resultados de titulação complexométrica mostraram que a quantidade de íons Cu(II), provenientes do sal CuCl₂.2H₂O, complexados ou adsorvidos pelos materiais

poliméricos é menor quando comparado a quantidade de íons Cu(II) complexados e provenientes do sal CuSO₄.5H₂O. A Tabela 13 apresenta a quantificação de íons Cu²⁺ provenientes do sal CuCl₂.2H₂O capturados pela quitosana, Q1Benzil, Q2Benzil e Azo-Anisidina.

Tabela 13. Quantificação em miligramas de íons Cu^{2+} , provenientes do sal $CuCl_2.2H_2O$, capturados por grama de quitosana, Q1Benzil e Q2Benzil e a porcentagem de Cu^{2+} capturados por esses compostos determinados por titulação complexométrica.

Compostos	Tempo reacional	mg/g de íons capturados	% de íons capturados
Quitosana	24 h	96 mg	60%
Q1Benzil	36 h	43 mg	27%
Q2Benzil	36 h	14 mg	9%
Azo-Anisidina	36 h	18 mg	12%

Quantificação de íons Zn^{2+} na síntese dos complexos utilizando o sal $ZnSO_4$.

Também foram realizadas as reações de complexação da quitosana não modificada e seus derivados com íons Zn^{2+} nas condições experimentais previamente determinadas, sendo o tempo reacional de 24 horas para a quitosana e 36 horas para os seus derivados em pH 6.5.

As Tabelas 14 e 15 mostram a capacidade de complexação da quitosana e seus derivados em miligrama de Zn(II) por grama dos respectivos compostos e também a porcentagem de captura desse íon. Observa-se que a quantidade de íons Zn^{2+} complexados foi bem menor do que a quantidade de íons Cu^{2+} . Os compostos que complexaram a maior quantidade de Zn(II) estão destacados nas tabelas.

Compostos	Tempo	mg/g de Zn ²⁺	% de Zn ²⁺
	reacional	capturado	capturado
Quitosana	24 h	30 mg	46%
Q1Benzil	36 h	19 mg	29%
Q1Cloro	36 h	12 mg	18%
Q1Bromo	36 h	6 mg	10%
Q1Nitro	36 h	12 mg	18%
Q1Hidroxil	36 h	12 mg	18%
Q1Dimetilamino	36 h	13 mg	19%
Q2Benzil	36 h	3 mg	5%
Q2Cloro	36 h	6 mg	10%
Q2Bromo	36 h	5 mg	8%
Q2Nitro	36 h	3 mg	6%
Q2Hidroxil	36 h	4 mg	7%
Q2Dimetilamino	36 h	5 mg	8%

Tabela 14. Quantificação em miligramas de íons Zn^{2+} , utilizando o sal $ZnSO_4$, capturados por grama dos derivados sintetizados e porcentagem de Zn^{2+} capturados por esses compostos determinados por titulação complexométrica.

Poli-azo-compostos	Tempo reacional	mg/g de Zn ²⁺ capturado	% de Zn ²⁺ capturado
Azo-Cloro	36 h	5 mg	8%
Azo-Bromo	36 h	3 mg	6%
Azo-Nitro	36 h	5 mg	8%
Azo-Sulfanílico	36 h	2 mg	3%
Azo-Anilina	36 h	5 mg	8%
Azo-Anisidina	36 h	5 mg	8%

Tabela 15. Quantificação em miligramas de íons Zn^{2+} , utilizando o sal $ZnSO_4$, capturados por grama dos poli-azo-compostos sintetizados e a porcentagem de Zn^{2+} capturados e determinados por titulação complexométrica.

Quantificação de íons $Cu^{2+} e Zn^{2+}$ *capturados pela quitina.*

Também foram realizadas as reações de complexação com íons Cu(II) e Zn(II) utilizando o polímero quitina. Os íons Cu²⁺ são provenientes do sal CuSO₂.5H₂O. Foi escolhido o tempo de 24 horas com o objetivo de comparar a sua capacidade de complexação com a quitosana. Como pode ser observado nos resultados, a quitina apresentou uma baixa capacidade em quelar esses íons. Este resultado confirma que os grupos –NH₂ das unidades desacetiladas do polímero são importantes sítios de quelação. Os resultados obtidos por titulação complexiométrica estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16. Quantificação em miligramas de íons Cu^{2+} e Zn^{2+} capturados por grama de quitina e a porcentagens de captura determinados por titulação complexométrica.

Composto	Metal	Tempo reacional	mg/g de íons capturados	% de íons capturados
Quitina	Cu(II)	24 horas	7 mg	12%
Quitina	Zn(II)	24 horas	4 mg	7%

Os cálculos para a determinação da quantidade em miligramas de íons cobre e zinco capturados por cada material foram efetuados da seguinte forma:

Após cada reação de complexação, a solução da filtragem foi titulada com EDTA 0,01 mol/L e as respectivas soluções tampões e indicadores. O cálculo foi feito da seguinte forma:

$$\Delta V = Vp - Vt$$

Sendo ΔV = variação do volume; Vp = volume de EDTA gasto na titulação da solução padrão do metal; Vt = volume de EDTA gasto na titulação das soluções filtradas;

$$nEDTA = nMetal$$

 $n = C \times \Delta V(L)$

Sendo $C = 0,01 \text{ mol.}L^{-1}$.

Desse modo, a partir do número de mols do metal encontrado, é possível determinar a quantidade em massa do metal complexado:

$$n = \frac{m}{MM}$$

4.6.2. Espectroscopia de Absorção Atômica com chama (FAAS).

A quantidade de íons Cu(II) e Zn(II) complexados/adsorvidos pela quitosana e seus derivados também foi determinada utilizando a técnica de Espectroscopia de Absorção Atômica com chama (FAAS). Para os íons Cu²⁺, a solução padrão foi de CuSO₄.5H₂O (0,01 mol/L) e o coeficiente de correlação foi $r^2 = 0.987$.

A Tabela 17 apresenta os resultados de absorbância das soluções das amostras filtradas, as concentrações e as porcentagens de íons Cu²⁺ capturados pela quitosana e seus derivados nas reações de complexação. Os valores de porcentagem obtidos por FAAS são próximos aos valores determinados por titulação complexométrica.

Compostos	Tempo reacional	Absorbância	Concentração de Cu ²⁺ capturado (mg/L)	% de Cu ²⁺ capturado
Quitosana	24 h	0,050	474	74%
Q1Benzil	24 h	0,057	357	56%
Q1Cloro	24 h	0,064	285	44%
Q1Bromo	24 h	0,070	187	30%
Q1Nitro	24 h	0,081	183	29%
Q1Hidroxil	24 h	0,068	280	42%
Q1Dimetilamino	24 h	0,070	282	40%
Q2Benzil	36 h	0,078	178	30%
Q2Cloro	36 h	0,087	182	29%
Q2Bromo	36 h	0,120	128	20%
Q2Nitro	36 h	0,102	126	19%
Q2Hidroxil	36 h	0,084	183	29%
Q2Dimetilamino	36 h	0,060	286	45%
Azo-Cloro	36 h	0,086	137	18%
Azo-Bromo	36 h	0,093	90	14%
Azo-Nitro	36 h	0,093	90	14%
Azo-Sulfônico	36 h	0,098	87	13%
Azo-Anilina	36 h	0,105	86	12%
Azo-Anisidina	36 h	0,085	176	25%

Tabela 17. Valores de absorbância, concentração e porcentagem de íons Cu^{2+} capturados pela quitosana e seus derivados obtidos por FAAS.

A determinação de íons Zn(II) foi feita utilizando uma solução padrão de ZnSO₄ (0,01 mol/L) e o coeficiente de correlação foi $r^2 = 0,992$.

A Tabela 18 apresenta os resultados de absorbância, as concentrações e as porcentagens de íons Zn^{2+} capturados/adsorvidos pela quitosana e seus derivados nas reações de complexação.

Compostos	Tempo reacional	Absorbância	Concentração de Cu ²⁺ capturado (mg/L)	% de Cu ²⁺ capturado
Quitosana	24 h	0,050	314	50%
Q1Benzil	24 h	0,084	176	28%
Q1Cloro	24 h	0,132	142	22%
Q1Bromo	24 h	0,070	56	9%
Q1Nitro	24 h	0,134	145	22%
Q1Hidroxil	24 h	0,163	138	24%
Q1Dimetilamino	24 h	0,163	139	24%
Q2Benzil	36 h	0,088	82	10%
Q2Cloro	36 h	0,068	56	9%
Q2Bromo	36 h	0,060	50	8%
Q2Nitro	36 h	0,034	31	5%
Q2Hidroxil	36 h	0,092	83	10%
Q2Dimetilamino	36 h	0,106	88	12%
Azo-Cloro	36 h	0,110	86	12%
Azo-Bromo	36 h	0,086	83	10%
Azo-Nitro	36 h	0,112	88	12%
Azo-Sulfanílico	36 h	0,040	87	6%
Azo-Anilina	36 h	0,112	86	12%
Azo-Anisidina	36 h	0,093	94	14%

Tabela 18. Valores de absorbância, concentração e porcentagem de íons Cu²⁺ capturados pela quitosana e seus derivados obtidos por FAAS.
A Figura 13 apresenta os compostos que apresentaram maior efeciência na captura dos íons metálicos e suas respectivas porcentagens de captura. Esses complexos sintetizados foram subsequentemente estudados por diversas técnicas espectroscópicas para investigar como os metais estão coordenados/adsorvidos pelos materiais poliméricas e quais efeitos eles podem causar nessas estruturas.

Figura 13. Eficiência na captura de íons metálicos pela Quitosana e seus derivados Q1Benzil, Q2Benzil e Azo-Anisidina.



4.6.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

O biopolímero quitosana e seus derivados puros e com cobre foram analisados por microscopia eletrônica de varredura com o objetivo de observar possíveis alterações morfológicas desses compostos. Na Figura 14 (a), (c), (e) e (g), os materiais poliméricos sem o metal apresentam um superfície rugosa e irregular. Comparando a quitosana pura e seus derivados, observa-se o surgimento de partículas de tamanhos irregulares e distribuídos aleatoriamente na superfície dos compostos Q1Benzil, Q2Benzil e Azo-Anisidina após as modificações químicas feitas na cadeia polimérica. Após a coordenação da quitosana com íons Cu²⁺, as imagens de MEV do complexo Quitosana-CuSO₄ mostra uma mudança na morfologia quando comparada a quitosana pura. As imagens de MEV dos complexos Q1Benzil-CuSO₄ e Q2Benzil-CuSO₄, Figura 14 (d) e (f), mostram a presença de vários cristais que correspondem ao sal de sulfato de cobre adsorvido na superfície polimérica dos materiais, determinado por EDS. Com o objetivo de remover o sulfato de cobre adsorvido na superfície, todos os complexos foram submetidos a um processo de lavagem com 50 mL de água destilada a temperatura ambiente e em seguida com 50 mL de água destilada quente (~50 °C) por 3 vezes. Porém, pela titulação complexométrica da água de lavagem coletada na filtração, não foi observado a presença de cobre. Além disso, foram realizadas as imagens de MEV desses complexos após os processos de lavagem e ainda observa-se a presença de cristais de sulfato de cobre na superfície dos polímeros, como mostra o inset da Figura 14 (d) que corresponde ao complexo Q1Benzil-CuSO₄. Estes resultados mostram que uma parte do cobre quantificada pela titulação complexométrica e absorção atômica estava na forma do sal adsorvido.

A Figura 14 (f) mostra a imagem de MEV do complexo Azo-Anisidina-CuSO₄. Praticamente não é observado a presença dos sais de sulfato de cobre na superfície dessa amostra. Este resultado está de acordo com a baixa capacidade de complexação de íons Cu(II) por esse material, como observado pelos resultados de titulação e absorção atômica.

Figura 14. Imagens de MEV de a) Quitosana, b) Quitosana-CuSO₄, c) Q1Benzil, d) Q1Benzil-CuSO₄ e inset deste composto após o processo de lavagem, e) Q2Benzil, f) Q2Benzil-CuSO₄, g) Azo-Anisidina e h) Azo-Anisidina-CuSO₄, sintetizados utilizando o sal CuSO₄.5H₂O como precursor.



Os complexos de Cu(II) sintetizados utilizando o sal CuCl₂.2H₂O também foram analisados por microscopia eletrônica de varredura com o objetivo de verificar se esse sal de cobre também ficaria adsorvido nas superfícies poliméricas. Como observado pelas imagens da Figura 15, nem a Quitosana-CuCl₂ nem os complexos de seus derivados apresentaram o sal de CuCl₂.2H₂O adsorvido na superfície. Este resultado é interessante, pois os complexos podem apresentar uma ineficiência quando testados como catalisadores, devido à presença de sais do metal adsorvidos no material.

Na Figura 15 (c), são observados pequenos grãos de tamanhos irregulares dispersos na superfície do composto Q2Benzil-CuCl₂. Porém, pelas análises de EDS, esses grãos são formados após a síntese do derivado da quitosana e não corresponde ao sal de cobre.

Figura 15. Imagens de MEV de a) Quitosana-CuCl₂, b) Q1Benzil-CuCl₂, c) Q2Benzil-CuCl₂ e d) Azo-Anisidina-CuCl₂, sintetizados utilizando o sal CuCl₂.2H₂O como precursor.



A morfologia dos complexos de quitosana e seus derivados com Zn(II) também foram estudados por MEV. As imagens obtidas estão apresentadas na Figura 16. Como pode ser observado, não há presença do sal de zinco adsorvido na superfície dos polímeros. Este resultado pode ser pelo fato de que tanto a quitosana como seus derivados apresentaram menor capacidade de complexação pelos íons Zn(II), como mostrado pelos resultados de titulação complexométrica e absorção atômica.

Figura 16. Imagens de MEV de a) Quitosana-ZnSO₄, b) Q1Benzil-ZnSO₄, c) Q2Benzil-ZnSO₄ e d) Azo-Anisidina-ZnSO₄, sintetizados utilizando o sal ZnSO₄ como precursor.



4.6.4. Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDS).

Complementarmente, realizou-se um estudo pela técnica de espectroscopia por dispersão de energia de raios X para investigar as espécies observadas na superfície morfológica dos polímeros pelas imagens de MEV.

Nas tabelas da Figura 17 dos complexos sintetizados a partir do sal CuSO₄.5H₂O, podem ser verificadas as percentagens atômicas obtidas pela análise de EDS. Observou-se um aumento do percentual de carbono (C) para os derivados de quitosana, assim como um aumento do percentual de nitrogênio (N) para o derivado Azo-Anisidina, o que confirma a formação dos compostos.

Verificou-se também tanto um percentual do elemento Cu quanto do elemento S, o que confirma a presença do sal de sulfato de cobre adsorvido tanto pela quitosana quanto pelos seus derivados. No entanto, a porcentagem atômica de Cu(II), de maneira geral, é maior que a de S, indicando que o metal também está coordenado pelos sítios ativos dos compostos.

Figura 17. Espectros de EDS de a) Quitosana-CuSO₄, b) Q1Benzil-CuSO₄, c) Q2Benzil-CuSO₄ e d) Azo-Anisidina-CuSO₄, sintetizados utilizando o sal CuSO₄.5H₂O como precursor.



Complementarmente, foi realizado um mapeamento composicional do complexo Quitosana-CuSO₄ utilizando a técnica de EDS. A Figura 18 mostra que o metal encontra-se uniformemente distribuído na superfície do biopolímero.



Figura 18. Mapeamento por EDS da distribuição dos elementos constituintes do complexo Quitosana-CuSO₄.

A Figura 19 mostra os resultados de EDS obtidos para os complexos de cobre utilizando CuCl₂.2H₂O como sal precursor. Verifica-se um menor percentual de cobre em relação aos resultados de EDS dos complexos de Cu(II) sintetizados a partir do sal de sulfato de cobre. Esse resultado está de acordo com as quantificações realizadas por titulação complexométrica e absorção atômica, na qual tanto a quitosana quanto seus derivados apresentaram menor quantidade de íons Cu²⁺ adsorvidos ou complexados para o sal CuCl₂.2H₂O. Os resultados de EDS dessas amostras também apresentaram um percentual do átomo de cloro presente nos complexos. Este fato pode ser devido a participação do cloro nas ligações de coordenação com o íon metálico. O mapeamento do complexo Quitosana-CuCl₂ permitiu verificar que o metal também encontra-se uniformemente distribuído, Figura 20.

Figura 19. Espectros de EDS de a) Quitosana- $CuCl_2$, b) Q1Benzil- $CuCl_2$, c) Q2Benzil- $CuCl_2$ e d) Azo-Anisidina- $CuCl_2$, sintetizados utilizando o sal $CuCl_2.2H_2O$ como precursor.



Quitosana-CuCl₂ CK O K N K Cu K CI K

Os resultados de EDS dos complexos de zinco, Figura 21, apresentaram um baixo percentual de íons Zn(II) adsorvidos ou complexados aos materiais poliméricos, o que está de acordo com os resultados verificados por titulação complexométrica e absorção atômica. Além disso, também observa-se uma porcentagem de S, pois também pode haver sulfato de zinco adsorvido na superfície, mesmo em menor quantidade, quando comparado ao sulfato de cobre. O mapeamento do complexo Quitosana-CuSO₄ está mostrado na

Figura 22.

Figura 20. Mapeamento por EDS da distribuição dos elementos constituintes do complexo Quitosana-CuCl₂.



Figura 21. Espectros de EDS de a) Quitosana-ZnSO₄, b) Q1Benzil-ZnSO₄, c) Q2Benzil-ZnSO₄ e d) Azo-Anisidina-ZnSO₄, sintetizados utilizando o sal ZnSO₄ como precursor.





Figura 22. Mapeamento por EDS da distribuição dos elementos constituintes do complexo Quitosana-ZnSO₄.

4.6.5. Difratometria de Raios X (DRX).

A quitosana é considerada um polímero semicristalino, porém sua cristalinidade diminui com o aumento do grau de desacetilação da quitina.¹⁰⁶ A Figura 23 mostra os espectros de DRX do polímero quitosana e de seus derivados Q1Benzil, Q2Benzil, Azo-Anisidina, juntamente com os complexos Quitosana-CuSO₄, Q1Benzil-CuSO₄, Q2Benzil-CuSO₄ e Azo-Anisidina-CuSO₄. O difratograma da quitosana, Figura 23 (a), exibe os picos característicos em $9,5^{\circ}$ e 20° , que correspondem às regiões amorfa e cristalina, respectivamente.¹⁰⁷ Este perfil semicristalino da quitosana é devido às fortes interações

intra e intermoleculares, caracterizado pelas ligações de hidrogênio formadas principalmente entre os grupos aminos e hidroxilas, o que fornece uma certa organização à estrutura do polímero.¹⁰⁸

O difratograma do derivado Q1Benzil, Figura 23 (b), apresenta um deslocamento de 2θ igual a 10° para ângulo de aproximadamente 7° e o surgimento do pico em 14° que indicam a presença de novos grupos presentes na cadeia do polímero,¹⁰⁹ além do pico em 20°. O difratograma do composto Q2Benzil, Figura 23 (c), mostra a presença dos picos em 6,4° e 20° e o pico em 14° com menor intensidade quando comparado ao derivado Q1Benzil. Já para o composto Azo-Anisidina, Figura 23 (d), o pico em 14° praticamente desaparece.

Comparando os difratogramas de raios X dos complexos de Cu(II), sintetizados utilizando o sal CuSO₄.5H₂O, com os materiais puros sem cobre, observa-se um decréscimo na intensidade dos picos principalmente para os compostos quitosana e Q1Benzil, devido à presença do cobre na cadeia polimérica, a qual aumenta a natureza amorfa desses materiais após a complexação.¹¹⁰ Este resultado está de acordo com a maior capacidade de complexação desses dois materiais. O decréscimo de intensidade dos picos é menos pronunciado no difratograma do complexo Azo-Anisidina-CuSO₄, Figura 23 (d), pois esse azo-composto apresentou menor capacidade de complexação com íons de Cu(II), quando comparado aos outros materiais. Na Figura 23 (c) é possível verificar a presença de diversos picos no difratograma do complexo Q2Benzil-CuSO₄. Esses picos são devido à presença do sal sulfato de cobre adsorvido na superfície do composto.

Figura 23. Difratograma do a) polímero Quitosana e Quitosana-CuSO₄, b) Q1Benzil e Q1Benzil-CuSO₄, c) Q2Benzil e Q2Benzil-CuSO₄ e d) Azo-Anisidina e Azo-Anisidina-CuSO₄. Esses complexos foram sintetizados utilizando o sal CuSO₄.5H₂O.



Os índices de cristalinidade do polímero, seus derivados e os respectivos complexos podem ser determinados a partir das análises de difração de raios X.¹¹¹ Os valores foram calculados utilizando a expressão:

$$% I_{CR} = [I_C - I_A/I_C] \times 100$$
 (equação 3)

onde: % I_{CR} é o índice de cristalinidade; I_C e I_A são as intensidades difratadas relativas às regiões cristalinas (20°) e amorfas (10°), respectivamente.

Os índices de cristalinidade do polímero, seus derivados e complexos sintetizados a partir do sal CuSO₄.5H₂O são apresentados na Tabela 19.

Composto	% I _{CR}
Quitosana	61%
Quitosana-CuSO ₄	28%
Q1Benzil	31%
Q1Benzil-CuSO ₄	14%
Q2Benzil	13%
Q2Benzil-CuSO ₄	27%
Azo-Anisidina	48%
Azo-Anisidina-CuSO ₄	52%

Tabela 19. Índices de cristalinidade do polímero quitosana, Q1Benzil, Q2Benzil, Azo-Anisidina e seus complexos Quitosana-CuSO₄, Q1Benzil-CuSO₄, Q2Benzil-CuSO₄ e Azo-Anisidina-CuSO₄.

A redução da cristalinidade observada para os derivados, Q1Benzil 31%, Q2Benzil 13% e Azo-Anisidina 48%, quando comparados a quitosana pura 61%, se deu pelo rompimento das ligações de hidrogênio presentes no polímero por causa da modificação química que ocorreu e, consequentemente, a ausência de ordenamento devido à presença de novos grupos ligados aos grupos aminos da cadeia polimérica.¹¹²

Comparando estes compostos, sem a presença do cobre e seus respectivos complexos, observou-se uma redução da cristalinidade para os complexos Quitosana-CuSO₄ e Q1Benzil-CuSO₄ em relação a esses compostos sem o cobre. Porém, os índices de cristalinidade dos complexos Q2Benzil-CuSO₄ e Azo-Anisidina-CuSO₄ aumentaram em relação aos compostos Q2Benzil e Azo-Anisidina, respectivamente. No caso do complexo Q2Benzil-CuSO₄, esse fato pode estar associado à presença de sais de sulfato de cobre adsorvidos por esses compostos, pelo surgimento de novos picos no difratograma de raios X e como observado nas imagens de MEV. Para o complexo Azo-Anisidina-CuSO₄, o pequeno aumento do índice de cristalinidade pode estar associado a diferentes ligações de coordenação entre os grupos -N=N- e os íons Cu²⁺. Além disso, a menor concentração de íons Cu²⁺ coordenados por esse composto, como determinado por titulação complexométrica e absorção atômica, resulta numa menor desordem no sistema.

Os difratogramas de raios X dos complexos de Zn(II) são mostrados na Figura 24. Observa-se uma diferença nesses difratogramas em relação aos da Figura 23, pois para a síntese desses materiais foi utilizado outro lote do frasco de quitosana e, por ser um polímero natural, é possível que haja diferenças na conformação e cristalinidade do mesmo. Os difratogramas dos complexos de Zn(II) mostraram apenas pequenas diferenças, em relação aos difratogramas dos compostos sem o metal, como por exemplo, uma diminuição da intensidade dos picos em 20°. Isto está associado ao fato de que tanto a quitosana, como seus derivados, mostraram menor capacidade de complexar/adsorver os íons Zn²⁺, como discutido nos resultados de titulação complexométrica e absorção atômica.

Figura 24. Difratograma do a) polímero Quitosana e Quitosana-ZnSO₄, b) Q1Benzil e Q1Benzil-ZnSO₄, c) Q2Benzil e Q2Benzil-ZnSO₄ e d) Azo-Anisidina e Azo-Anisidina-ZnSO₄.



Os índices de cristalinidade da quitosana e seus derivados, utilizando o novo lote do polímero junto com os índices de cristalinidade dos complexos de Zn(II), estão apresentados na Tabela 20. Observa-se também uma redução da cristalinidade de Q1Benzil 41%, Q2Benzil 39% e Azo-Anisidina 49%, quando comparados a quitosana pura 67%. Isto é devido a presença de novos grupos ligados aos grupos aminos das cadeias poliméricas e, consequentemente, o rompimento das ligações de hidrogênio.¹¹³

Comparando estes compostos sem a presença do zinco e seus respectivos complexos, observou-se uma redução da cristalinidade para os complexos Quitosana-ZnSO₄, Q1Benzil-ZnSO₄ e Q2Benzil-ZnSO₄ em relação a esses compostos sem o metal. Este resultado está de acordo com a quantificação de Zn(II) complexados/adsorvidos feita por titulação complexométrica e absorção atômica, já que esses materiais apresentaram menor capacidade de complexação por esse metal e, consequentemente, há uma menor desordem no sistema. Como observado nos índices de cristalinidade dos complexos de Cu(II), o complexo Azo-Anisidina-ZnSO₄ também apresentou um pequeno aumento do índice de cristalinidade, em relação ao derivado Azo-Anisidina, que pode estar associado as ligações de coordenação entre os grupos -N=N- e os íons Zn²⁺.

Apesar de haver diferenças na cristalinidade entre os dois lotes de quitosana, praticamente não houve diferenças nas capacidades de complexação de íons Cu(II) e Zn(II) pelos materiais sintetizados, utilizando esses dois lotes especificamente.

Composto	% I _{CR}
Quitosana	67%
Quitosana-ZnSO ₄	63%
Q1Benzil	41%
Q1Benzil-ZnSO ₄	40%
Q2Benzil	39%
Q2Benzil-ZnSO ₄	26%
Azo-Anisidina	49%
Azo-Anisidina- ZnSO ₄	52%

Tabela 20. Índices de cristalinidade do polímero quitosana, seus derivados Q1Benzil, Q2Benzil, Azo-Anisidina e seus complexos Quitosana-ZnSO₄, Q1Benzil-ZnSO₄, Q2Benzil-ZnSO₄ e Azo-Anisidina-ZnSO₄.

A Figura 25 mostra os difratogramas dos complexos de Cu(II) sintetizados a partir do sal de cloreto de cobre. Observa-se que os complexos Quitosana-CuCl₂ e Q1Benzil-CuCl₂ são mais amorfos que os complexos Q2Benzil-CuCl₂ e Azo-Anisidina-CuCl₂, pois os dois primeiros compostos apresentaram maior capacidade de complexação de íons Cu²⁺ e provavelmente o cobre coordenado causa uma desordem no sistema.



Figura 25. Difratograma de Quitosana-CuCl₂, Q1Benzil-CuCl₂, Q2Benzil-CuCl₂ e Azo-Anisidina-CuCl₂. Esses complexos foram sintetizados utilizando o sal CuCl₂.2H₂O.

Os índices de cristalinidade da quitosana e seus derivados, juntamente com os índices dos complexos de Cu(II) sintetizados a partir do sal CuCl₂.2H₂O, estão apresentados na Tabela 21. Uma maior redução da cristalinidade pode ser observada para os complexos Quitosana-CuCl₂ e Q1Benzil-CuCl₂, quando comparados a seus materiais sem o metal, devido a maior capacidade de complexação para este íon metálico. Praticamente não se observa uma diferença entre os índices de cristalinidade do derivado Q2Benzil e o complexo Q2Benzil-CuCl₂. Isto se deve pela baixa capacidade de complexação deste material pelos íons Cu(II) deste sal, 9%. Como observados anteriormente, nos resultados de Cu(II), do sal CuSO₄.5H₂O, e Zn(II) o índice de cristalinidade do complexo Azo-Anisidina-CuCl₂ também aumentou em relação a este derivado sem o metal.

Composto	% <i>I_{CR}</i>
Quitosana	67%
Quitosana-CuCl ₂	34%
Q1Benzil	41%
Q1Benzil-CuCl ₂	31%
Q2Benzil	39%
Q2Benzil-CuCl ₂	38%
Azo-Anisidina	49%
Azo-Anisidina-CuCl ₂	64%

Tabela 21. Índices de cristalinidade do polímero quitosana, seus derivados Q1Benzil, Q2Benzil, Azo-Anisidina e seus complexos Quitosana-CuCl₂, Q1Benzil-CuCl₂, Q2Benzil-CuCl₂ e Azo-Anisidina-CuCl₂.

4.6.6. Espectroscopia Raman.

A espectroscopia Raman foi utilizada neste trabalho com o objetivo de identificar os grupos químicos presentes nos materiais poliméricos e, verificar as mudanças que ocorreram após a reação de complexação.

A Figura 26 mostra os espectros Raman da quitosana pura e do complexo Quitosana-CuSO₄ na região de 400 a 3200 cm⁻¹. As principais bandas observadas em ambos espectros estão localizadas em 2936 e 2884 cm⁻¹ devido ao estiramento C-H, 1456 cm⁻¹ atribuído à deformação C-H, 1376 cm⁻¹, que corresponde à deformação axial do grupo amida C-N, 1261 cm⁻¹ devido ao estiramento C-N e em 1108 cm⁻¹, correspondente ao estiramento antissimétrico da ligação C-O-C.¹¹⁴ Contudo, observa-se algumas alterações no espectro do complexo em relação ao da quitosana pura. A banda em 1661 cm⁻¹, (atribuída à deformação axial da amida C=O das unidades acetiladas), é deslocada para 1650 cm⁻¹ no espectro do complexo Quitosana-CuSO₄ e a banda em 1588 cm⁻¹ (deformação angular de N-H) é deslocada para 1598 cm⁻¹. Essas alterações ocorrem

devido à formação de ligações de coordenação desses grupos com o metal. Além disso, verifica-se o surgimento da banda em 973 cm⁻¹ no espectro do complexo. Essa banda é atribuída às vibrações dos grupos $v(-SO_4^{2-})^{115-117}$ devido à presença do sal de sulfato de cobre adsorvido na superfície do polímero. Essa banda não é observada no espectro Raman da quitosana pura.

As principais bandas características do polímero observadas no espectro Raman e suas respectivas atribuições são mostradas na Tabela 22.



Figura 26. Espectros Raman da Quitosana pura e do complexo Quitosana-CuSO₄.

Bandas de absorção (cm ⁻¹)	Atribuições			
2936-2873	Estiramento C-H			
1661	Deformação axial de C=O da amida			
1588	Deformação angular de N-H			
1456	Deformação de C-H			
1376	Deformação axial de C-N do grupo amida			
1261	Estiramento de C-N			
1108	Estiramento C-O-C da ligação glicosídica			
973	Estiramento simétrico de O=S=O			
040	Esuramento C-C			

Tabela 22. Atribuição das bandas Raman do polímero quitosana e do complexo Quitosana-CuSO₄.

Os resultados obtidos por espectroscopia Raman do composto Q1Benzil e do complexo Q1Benzil-CuSO₄ estão apresentados na Figura 27. No espectro de Q1Benzil, a banda característica desse composto é observada em 1641 cm⁻¹ referente ao estiramento da ligação do grupo imino (C=N), o que confirma a formação da base de Schiff. Observa-se também o surgimento da banda em 1603 cm⁻¹, associada ao estiramento da ligação C=C do anel benzênico presente na estrutura polimérica. Observa-se ainda a banda em 1583 cm⁻¹ referente à deformação angular de N-H, pois ainda há grupos –NH₂ livres que não sofreram modificação química, provavelmente devido ao enovelamento do polímero. Outras duas bandas características desse composto aparecem em 1000 cm⁻¹ e em 3068 cm⁻¹, que estão associados às ligações C=C e C-H do anel benzênico, respectivamente.¹¹⁸ No espectro do complexo Q1Benzil-CuSO₄ observa-se um deslocamento da banda em 1583 cm⁻¹ para 1580 cm⁻¹, devido à formação das ligações de coordenação dos grupos –NH₂ com o cobre. Também se observa a banda em 970 cm⁻¹, atribuída às vibrações dos grupos -SO₄^{2-.115-117}

A Tabela 23 apresenta as principais bandas Raman observadas para a base de Schiff e o complexo Q1Benzil-CuSO₄.



Figura 27. Espectros Raman da base de Schiff Q1Benzil e do complexo Q1Benzil-CuSO₄.

Tab	ela 23	. Atri	buição	das	bandas	Raman o	de (Q 1	Benzil	l e do	o comp	lexo	Q	1Benzil-	CuSC	$)_{4.}$
-----	--------	--------	--------	-----	--------	---------	------	------------	--------	--------	--------	------	---	----------	------	----------

Bandas de absorção (cm ⁻¹)	Atribuições				
3068	Estiramento de C-H aromático				
2933-2891	Estiramento C-H				
1641	Estiramento C=N				
1601	Estiramento de C=C				
1583	Deformação angular de N-H				
1457	Deformação de C-H				
1376	Deformação axial de C-N do grupo amida				
1215	Deformação axial de C-N				
1115	Estiramento C-O-C da ligação glicosídica				
1000	Deformação de C=C				
970	Estiramento simétrico de O=S=O				

A Figura 28 mostra os espectros Raman do composto Q2Benzil e do complexo Q2Benzil-CuSO₄. Observa-se a banda em 1585 cm⁻¹ atribuída à ligação N-H presente na posição C-2 do anel piranosídico e as bandas em 1603 cm⁻¹ e 1000 cm⁻¹ da ligação C=C do anel aromático e em 3072 cm⁻¹, que corresponde a v(-C-H-) também do anel benzênico.¹¹⁸ Além disso, houve o desaparecimento da banda em 1641 cm⁻¹ atribuída ao estiramento da ligação do grupo imino (C=N). Isto confirma a redução dos agrupamentos azometino. No espectro do complexo, observa-se a banda em 977 cm⁻¹, atribuída às vibrações dos grupos - SO₄^{2-.115-117} Deslocamentos de bandas não foram observados para esse composto, pois a complexação com os íons Cu²⁺ foi baixa.

As principais bandas características dos compostos observadas nos espectros Raman são mostrados na Tabela 24.



Figura 28. Espectros Raman do composto Q2Benzil e do complexo Q2Benzil-CuSO₄.

Bandas de absorção (cm ⁻¹)	Atribuições			
3072	Estiramento de C-H aromático			
2932-2888	Estiramento C-H			
1603	Estiramento de C=C			
1585	A deformação angular de N-H			
1378	Deformação axial de C-N do grupo amida			
1211	Deformação axial de C-N			
1107	Estiramento C-O-C da ligação glicosídica			
1000	Deformação de C=C			
9 77	Estiramento simétrico de O=S=O			

Tabela 24. Atribuição dos picos Raman do composto Q2Benzil e do complexo Q2Benzil-CuSO₄.

Os espectros Raman do azo-composto e do complexo estão mostrados na Figura 29. Podem ser observados pelos espectros, as bandas características da quitosana, além das bandas em 1603 cm⁻¹ e 1000 cm⁻¹ da ligação C=C e 3060 cm⁻¹ do estiramento da ligação C-H do anel aromático. A banda em 1503 cm⁻¹ confirma a formação do grupo azo, pois é referente à ligação N=N.¹¹⁸ O complexo apresenta a banda em 974 cm⁻¹ que corresponde ao grupo sulfato.¹¹⁵⁻¹¹⁷ Essa banda possui baixa intensidade devido à pequena quantidade de sulfato de cobre adsorvida na superfície do material, como já evidenciado pelas outras técnicas espectroscópicas.

Na Tabela 25 são mostradas as atribuições das bandas características observadas para o azo-composto e seu complexo de cobre.



Figura 29. Espectros Raman do composto Azo-Anisidina e do complexo Azo-Anisidina-CuSO₄.

Bandas de absorção (cm ⁻¹)	Atribuições				
3060	Estiramento de C-H aromático				
2932-2892	Estiramento C-H				
1641	Estiramento C=N				
1605	Estiramento de C=C				
1585	A deformação angular de N-H				
1503	Estiramento -N=N-				
1450	Deformação de C-H				
1380	Deformação axial de C-N do grupo amida				
1150	Estiramento C-O-C da ligação glicosídica				
1000	Deformação de C=C				
974	Estiramento simétrico O=S=O				

Tabela 25. Atribuição	o dos picos Raman	do composto	Azo-Anisidina	e do complexo	Azo-
Anisidina-CuSO ₄ .					

4.6.7. Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR).

A técnica espectroscópica de ressonância paramagnética eletrônica foi utilizada neste trabalho para estudar as propriedades magnéticas dos complexos de Cu(II), pois são materiais paramagnéticos. Esta técnica só é aplicada para sistemas que possuem elétrons desemparelhados.

A Figura 30 mostra os espectros de EPR dos compostos Quitosana-CuSO₄, Q1Benzil-CuSO₄, Q2Benzil-CuSO₄ e Azo-Anisidina-CuSO₄. Os valores do tensor hiperfino e tensor giromagnético, $A_{//}$, $g_{//}$ e g \perp , estão listados na Tabela 26. Os estudos foram realizados no estado sólido e a temperatura ambiente. Os resultados indicam a presença de íons Cu(II) tanto no polímero quitosana quanto em seus derivados. O espectro de Quitosana-CuSO₄ é típico de um centro de cobre monomérico com um desdobramento hiperfino resolvido na direção paralela, na qual a posição e a separação dos picos originam os valores de $g_{//}$ e $A_{//}$, respectivamente. A resolução das linhas hiperfinas desaparecem nos espectros dos complexos Q1Benzil-CuSO₄, Q2Benzil-CuSO₄ e Azo-Anisidina-CuSO₄, na qual dificulta a determinação dos respectivos valores. O desdobramento hiperfino origina-se da interação do momento magnético eletrônico com o momento magnético dos núcleos vizinhos (ligantes).

Um outro aspecto importante no espectro dos complexos Q1Benzil-CuSO₄, Q2Benzil-CuSO₄ e Azo-Anisidina-CuSO₄ é a mudança no formato de linha quando comparado ao do complexo Quitosana-CuSO₄. Esses três espectros são similares quando comparados entre si e apresentam apenas pequenos picos com a estrutura paralela hiperfina visível. Isto sugere que os espectros da Figura 30 (b), (c) e (d) possuem dois componentes espectrais: uma contribuição menor que surge a partir de centros de cobre semelhantes aos encontrados no espectro de Quitosana-CuSO₄, e um componente maior referente a centros de cobre diméricos e poliméricos, na qual um acoplamento de centros cúpricos desaparecem a interação hiperfina. Este resultado corrobora com a grande quantidade de cristais de cobre observados nas imagens de MEV e portanto a maior parte do cobre retido pelos derivados está no sal adsorvido.

Além disso, o sinal obtido pelas amostras Q2Benzil-Cu e Azo-Anisidina-Cu são mais largos e ruidosos, o que confirma a menor captura dos íons por esses compostos.⁶⁴



Figura 29. Espectros de EPR de a) Quitosana-CuSO₄, b) Q1Benzil-CuSO₄, c) Q2Benzil-CuSO₄ e d) Azo-Anisidina-CuSO₄.

Compostos	$\mathbf{A}_{\parallel} (\mathbf{x10}^4 \ \mathbf{cm}^{-1})$	gli	g⊥	$\mathbf{g}_{\parallel}/\mathbf{A}_{\parallel}$ (cm)
Quitosana-CuSO ₄	173.58	2.1947		126
Q1Benzil-CuSO ₄			2.06590	
Q2Benzil-CuSO ₄			2.08643	
Azo-Anisidina-CuSO ₄			2.08956	

Tabela 26. Parâmetros de EPR para os complexos de Cu²⁺ utilizando o sal CuSO₄.5H₂O.

A Figura 31 apresenta os espectros de EPR dos complexos de Cu(II) formados a partir do sal CuCl₂.2H₂O. Primeiramente, observa-se a presença de uma estrutura hiperfina bem resolvida para estes complexos, da mesma forma que foi observado para o complexo Quitosana-CuSO₄ na Figura 30 (a). Este resultado indica que para os complexos sintetizados, utilizando o sal cloreto de cobre, e diferentemente dos complexos obtidos utilizando o sulfato de cobre, a grande maioria dos centros de cobre são monoméricos e provavelmente ligados ao polímero. Este resultado está de acordo com as imagens de MEV, na qual não observou-se sais de cobre na superfície dessas amostras.

Para estes quatro compostos, $g_{//} > g \perp > 2.05$, o que sugere que os complexos possuem uma geometria tetragonal, quadrado piramidal ou quadrado planar.⁶⁵

Sagakushi e Addison¹¹⁹ reportaram que a razão $g_{//}$ / $A_{//}$ pode ser usada como uma medida empírica conveniente para uma distorção tetraédrica em complexos de Cu(II). Se este valor variar de 105 a 135 cm, indica-se que a estrutura é quadrado planar e este quociente aumenta com a distorção tetraédrica. Além disso, uma distorção tetraédrica pode ser observada quando $A_{//}$ diminui e $g_{//}$ aumenta.

Assim, pelos resultados obtidos e mostrados na Tabela 27, os quatro compostos apresentam uma pequena distorção tetraédrica, apresentando uma geometria quadrado planar. O aumento dos valores de $g_{//}$ e a diminuição dos valores $A_{//}$ mostram que a força do campo ligante diminui para estes compostos na mesma ordem. Portanto, o complexo Quitosana-CuCl₂ possui um campo ligante mais forte que os seus derivados.



Figura 31. Espectros de EPR de a) Quitosana-CuCl₂, b) Q1Benzil-CuCl₂, c) Q2Benzil-CuCl₂ e d) Azo-Anisidina-CuCl₂.

Tabela 27. Parâmetros de EPR para os complexos de Cu²⁺ utilizando o sal CuCl₂.2H₂O.

Compostos	$A_{\parallel} (x10^4 \text{ cm}^{-1})$	g	g⊥	$g_{\parallel}/A_{\parallel}(cm)$
Quitosana-CuCl ₂	174.77	2.1637		124
Q1Benzil-CuCl ₂	173.58	2.1808		126
Q2Benzil-CuCl ₂	172.39	2.1825		126
Azo-Anisidina-CuCl ₂	169.99	2.1910		128

4.6.8. Termogravimetria / Termogravimetria derivada (TG/DTG).

Foram realizadas medidas de termogravimetria para investigar a estabilidade térmica dos complexos de cobre em relação aos respectivos materiais poliméricos não coordenados aos íons metálicos.

A Figura 32 apresenta as curvas de TG do polímero quitosana sem modificações químicas e dos complexos Quitosana-CuSO₄ e Quitosana-CuCl₂. Pode-se observar o primeiro evento térmico a 62 °C, com perda de 11% de massa para a quitosana, a 93 °C com perda de 8% de massa para Quitosana-CuSO₄ e a 55 °C com perda de massa de 14% para Quitosana-CuCl₂, atribuídos a perda de água presente nas estruturas poliméricas. A temperatura que corresponde à desidratação é menor que 100 °C, o que implica na possibilidade da molécula de água ser adsorvida e/ou fracamente ligada à cadeia polimérica.¹²⁰

Para o complexo Quitosana-CuSO₄, a decomposição do material ocorre em dois estágios, a 250 e 285 °C com perda de massa de 49%. Esses eventos estão associados tanto à decomposição da cadeia polimérica quanto à deformação das ligações de coordenação com o metal.¹²¹ Esta decomposição térmica do polímero está associada principalmente a quebra das ligações glicosídicas e desacetilação da quitosana.¹²⁰ Para o complexo Quitosana-CuCl₂, a maior decomposição do material ocorre a 248 °C, com perda de massa de 43%. Ambos os complexos mostraram que a presença do cobre interfere na estabilidade térmica do polímero. Em adição, a decomposição desses materiais não se completam acima de 700 °C, pois acima desta temperatura observa-se uma massa residual que corresponde a 25% da massa inicial do polímero quitosana, 37% de massa residual para Quitosana-CuSO₄ e 11% de massa residual para Quitosana-CuCl₂. Para os complexos, esta massa residual pode estar associada à formação de óxidos metálicos termicamente estáveis durante a decomposição térmica.¹²¹

Figura 32. Curvas de TG/DTG de a) Quitosana, b) Quitosana-CuSO₄ e c) Quitosana-CuCl₂.



A Figura 33 mostra as curvas térmicas do composto Q1Benzil e dos complexos Q1Benzil-CuSO₄ e Q1Benzil-CuCl₂. O primeiro evento térmico ocorre a 56 °C para Q1Benzil e a 71 e 55 °C para Q1Benzil-CuSO₄ e Q1Benzil-CuCl₂, respectivamente, devido à perda de moléculas de água adsorvidas pelos compostos. Para o complexo Q1Benzil-CuCl₂, a 182 °C ocorre a evaporação de água que está fortemente ligada a cadeia polimérica.¹²⁰

Na Figura 33 (a), os eventos térmicos a 262 °C com perda de massa de 46% e a 428 °C com perda de massa de 30% correspondem à decomposição das cadeias ligadas ao polímero e a degradação térmica da quitosana, respectivamente.¹²² O composto também mostrou menor estabilidade térmica em relação a quitosana pura, devido a diminuição da cristalinidade do material pela presença de grupos hidrofóbicos na cadeia polimérica.¹²³ A massa residual resultante é de 14%.

Na Figura 33 (b), dois eventos térmicos são observados a 250 e 289 °C. Esses eventos podem estar associados à decomposição das unidades poliméricas e a deformação das ligações de coordenação com o metal.¹²¹ A massa residual desse composto é de 37%, o que pode estar associado à formação de óxidos metálicos termicamente estáveis durante a decomposição térmica. Na Figura 33 (c), a perda de 47% de massa a 250 °C pode ser devido à decomposição do polímero e a deformação das ligações de coordenação com o metal.¹²³ A degradação do polímero é observada a 606 °C e a massa residual desse composto é de 25%.





As curvas termogravimétricas do composto Q2Benzil e dos complexos Q2Benzil-CuSO₄ e Q2Benzil-CuCl₂ são mostradas na Figura 34. Verificou-se uma perda de massa de 12% a uma temperatura de 62 °C para Q2Benzil, 7% a 68 °C para Q2Benzil-CuSO₄ e 6% a 58 °C para Q2Benzil-CuCl₂, que correspondem à perda de moléculas de água adsorvidas

e/ou fracamente ligadas aos compostos.120

As curvas da Figura 34 (a) apresentaram duas perdas de massa de 42 e 2% a 262 e 404 °C, respectivamente, devido à decomposição dos substituintes ligados a cadeia polimérica e a degradação do próprio polímero.¹²² A porcentagem de massa residual observada foi de 41%. As curvas de TG do complexo Q2Benzil-CuSO₄, Figura 33 (b), mostram quatro eventos térmicos observados a 248, 299, 366 e 451 °C, que podem estar associados à decomposição dos grupos ligados ao polímero, à deformação das ligações de coordenação com o metal e decomposição da cadeia polimérica. A massa residual foi de 27%. As curvas de TG do complexo Q2Benzil-CuCl₂, Figura 34 (c), apresentam apenas uma decomposição térmica a 276 °C. A massa residual foi de 21%.

Figura 34. Curvas de TG/DTG de a) Q2Benzil, b) Q2Benzil-CuSO₄ e c) Q1Benzil-CuCl₂.



As curvas termogravimétricas do composto Azo-Anisidina estão representadas pela Figura 35 (a). Foi possível verificar as perdas de água adsorvida e ligada ao composto a 64 e 148 °C, respectivamente.¹²² Este derivado também apresentou perdas de massa a 263 °C devido à degradação dos substituintes ligados a cadeia polimérica. A degradação do próprio polímero é observada a 420 °C com perda de massa de 7%. A porcentagem de massa residual observada para esse composto foi de 33%.

As curvas termogravimétricas dos complexo Azo-Anisidina-CuSO₄ e Azo-Anisidina-CuCl₂, Figura 35 (b) e (c), respectivamente, mostram que a decomposição dos grupos ligados a cadeia do polímero e deformação das ligações de coordenação a 234 °C para Azo-Anisidina-CuSO₄ e a 247 °C para Azo-Anisidina-CuCl₂. Adicionalmente, a degradação da cadeia polimérica pode ser observada a 325 °C para Azo-Anisidina-CuSO₄ e a 365 °C para Azo-Anisidina-CuCl₂.

Figura 35. Curvas de TG/DTG de a) Azo-Anisidina, b) Azo-Anisidina-CuSO₄ e c) Azo-Anisidna-CuCl₂.



Em termos gerais, os derivados Q1Benzil, Q2Benzil e Azo-Anisidina apresentaram perfis TG/DTG similares entre si, com três etapas de perda de massa, sendo a primeira relacionada a desidratação seguido de duas etapas referentes a decomposição e degradação dos polímeros. Contudo, esses compostos são termicamente menos estáveis que o biopolímero quitosana.

Para os complexos de cobre, a maioria apresentou uma decomposição térmica a temperaturas menores do que os respectivos compostos não coordenados ao metal. Isto pode ser devido ao fato de que as ligações de coordenação afetam a conformação dos polímeros e reduz as energias das ligações glicosídicas e, consequentemente, leva a uma instabilidade térmica.^{124,125} Adicionalmente, os perfis TG/DTG dos complexos sintetizados a partir do sal CuSO₄.5H₂O são diferentes, quando comparados as curvas de TG/DTG dos complexos sintetizados a partir do sal cuCl₂.2H₂O. Essas diferenças podem estar associadas a presença dos sais de sulfato de cobre adsorvidos nas superfícies poliméricas e possivelmente a diferentes formas de coordenação.
4.7. Estudo da captura e fixação de CO₂.

4.7.1. Estudo da captura e fixação de CO₂ por álcoois componentes do óleo fúsel e pelo biopolímero quitosana e seus derivados para a formação de carbonatos.

Síntese de carbonatos de alquila a partir dos álcoois do óleo fúsel e CO₂.

Com o objetivo de estabelecer as condições experimentais para a formação de carbonatos, primeiramente foram utilizados dois álcoois componentes do óleo fúsel, o isopentanol e o isobutanol. A captura e fixação da molécula de dióxido de carbono foi estudada pela ativação dos grupos hidroxilas destes dois álcoois a partir da amidina 1,8-diazabicycloundecene (DBU), seguido de uma *O*-alquilação, com a finalidade de produzir os carbonatos de alquila.

Esta metodologia foi desenvolvida para que posteriormente pudesse ser aplicada na formação de carbonatos do polímero quitosana e seus derivados, substituindo o isopentanol e isobutanol. A síntese de carbonatos utilizando os álcoois isopentila e isobutila facilitou o processo de caracterização, pois foi possível verificar a formação dos produtos pela técnica de cromatografia gasosa acoplada ao detector de massas (GC-MS). Além disso, este trabalho é importante pois descreve uma síntese limpa de carbonatos orgânicos livres de fosgênio utilizando dois importantes sub-produtos das indústrias de açúcar e álcool, o óleo fúsel e o dióxido de carbono. Este estudo é relevante no intuito de diminuir o impacto ambiental causado pela emissão desses dois sub-produtos.

Para a síntese dos carbonatos de alquila, os grupos hidroxilas dos álcoois foram ativados utilizando DBU sob agitação constante por 40 minutos. Em seguida, essa mistura reacional foi transferida para um reator autoclave Parr (vaso de reação de 50 mL) juntamente com o agente alquilante (brometo de butila) e um excesso do respectivo álcool. Nos experimentos iniciais, as sínteses foram estudadas utilizando CO₂ pressurizado a 80 bar e a uma temperatura de 40 °C (ambas pressão e temperatura próximas as condições de CO₂ supercrítico)¹²⁶ e em diferentes tempos de reação entre 1 e 6 horas.

A Tabela 28 apresenta as conversões cromatográficas obtidas na síntese dos carbonatos de alquila nos diferentes tempos reacionais. A conversão cromatográfica foi calculada pela integração das áreas dos picos dos álcoois e seus respectivos carbonatos. Os

resultados mostraram que em 1 hora de reação, ambos os carbonatos foram obtidos com rendimentos satisfatórios.

Tabela 28. Conversão cromatográfica (%) dos carbonatos de isopentila e isobutila em diferentes tempos reacionais (40 °C, 80 bar).

Tempo de reação (h)	Carbonato de isopentila	Carbonato de isobutila		
1	93%	94%		
2	94%	96%		
3	97%	96%		
6	81%	74%		

Após estabelecer o tempo reacional, a próxima etapa foi investigar a influencia da variação da temperatura no rendimento dos carbonatos. Assim, a síntese dos carbonatos de isopentila e isobutila foram estudadas numa faixa de temperatura entre 25 e 80 °C. O tempo reacional foi mantido a 1 hora e CO₂ pressurizado a 80 bar. Como mostrado nos resultados da Tabela 29, tanto para o carbonato de isopentila quanto para o de isobutila, os melhores rendimentos cromatográficos foram obtidos quando as reações ocorreram a 40 °C. A diminuição dos rendimentos à temperaturas mais altas pode estar associada à presença de água no meio reacional que poderia parcialmente hidrolisar os produtos intermediários durante a formação dos carbonatos.

$T(^{\circ}C)$	Carbonato de isopentila	Carbonato de isobutila
25	92%	80%
40	94%	96%
60	85%	61%
80	65%	75%

Tabela 29. Conversão cromatográfica (%) dos carbonatos de isopentila e isobutila em diferentes temperaturas (1 h, 80 bar).

O efeito de outras condições experimentais também foram estudadas nesse trabalho. As reações dos carbonatos de alquila foram investigadas sem a presença da base DBU ou do agente alquilante. Além disso, foram realizados experimentos com CO_2 pressurizado a 10 bar. Os resultados obtidos nos estudos das diferentes condições experimentais estão mostrados na Tabela 30. Tanto o carbonato de isopentila quanto o carbonato de isobutila apresentaram baixos rendimentos cromatográficos quando as reações foram realizadas a 10 bar. Na ausência da amidina DBU ou do agente alquilante, não houve formação dos carbonatos. Este resultado corrobora com o mecanismo de reação apresentado no Esquema 1, página 24.

mmols de	mmols de	Р	Carbonato	Carbonato
DBU	BuBr	(bar)	de isopentila	de isobutila
-	10	80	-	-
1	10	80	-	-
5	10	80	80	74
8	-	80	-	-
8	10	10	~ 6	~ 2
8	10	-	-	-
8	10	80	94	96

Tabela 30. Conversão cromatográfica (%) dos carbonatos de isopentila e isobutila em diferentes condições experimentais (1 h e 40 °C foram mantidos em todos os experimentos).

Após estabelecer todas as condições reacionais para as sínteses dos carbonatos de alquila, a Figura 36 (a) mostra o cromatograma da síntese do carbonato de isobutila realizada nas melhores condições experimentais, sendo 40 °C, CO₂ pressurizado a 80 bar e durante 1 hora de reação. O pico 1 (~11 min) está associado ao álcool isopentílico remanescente que não reagiu e o pico 2 (~23 min) corresponde ao carbonato de isopentila formado, na qual pode ser confirmado pelo espectro de massas da Figura 36 (b).



Figura 36. a) Cromatograma da reação de formação do carbonato de isopentila sintetizado a 40 °C, 80 bar por 1 hora e b) Espectro de massas do carbonato (~23 min; Pico 2).

A Figura 37 (a) mostra o cromatograma do carbonato de isobutila sintetizado nas condições ótimas determinadas. É possível observar que há álcool isobutílico remanescente que não reagiu, representado pelo pico 3 (~7 min). A Figura 37 (b) apresenta o espectro de massas do pico 4 que está associado a formação do carbonato de isobutila.



Figura 37. a) Cromatograma da reação de formação do carbonato de isobutila sintetizado a 40 °C, 80 bar por 1 hora e b) Espectro de massas do carbonato (~18 min; Pico 4).

Os carbonatos de isopentila e isobutila sintetizados nas condições ótimas previamente determinadas foram quantificados utilizando uma curva de calibração. Os resultados mostraram que para 10 mmols dos respectivos álcoois de partida, foram obtidos 7 mmols do carbonato de isopentila (70%) e 7.3 mmols do carbonato de isobutila (73%). A Tabela 31 mostra o coeficiente de regressão linear (R) para a curva, os valores em mmols da conversão dos carbonatos e o desvio padrão calculado considerando uma média das áreas, já que os resultados foram obtidos em triplicata.

Composto	R Conversão do carbonato (mmol)		8
Carbonato de isopentila	0.9992	9.97	0.69%
Carbonato de isobutila	0.9993	9.86	0.44%

Tabela 31. Dados da curva de calibração para os carbonatos de isopentila e isobutila (0.2, 0.4, 0.6 and 1.0 mol.L⁻¹). R: coeficiente linear; S: desvio padrão.

Nesses estudos, a formação de carbonatos de alquila através da reação direta com o óleo fúsel também foi investigada. As condições experimentais utilizadas foram as mesmas previamente determinadas para os álcoois isopentila e isobutila, sendo 80 bar, 40 °C e por 1 hora. O cromatograma do óleo fúsel puro está mostrado na Figura 38. O pico 5 (~2 min) corresponde ao álcool etílico, o pico 3 (~3 min) é referente ao álcool isobutílico e o pico 1 (~5 min) é atribuído ao álcool isopentila. Os picos menores observados no cromatograma correspondem aos ésteres presentes na composição do óleo fúsel.





A Figura 39 ilustra o cromatograma obtido após a reação de formação dos carbonatos dos álcoois de óleo fúsel. Pode ser observada a presença do álcool isopentílico que não reagiu (1-residual) e dos carbonatos de isobutila (pico 4, 7%), isopentila (pico 2, 71%), etila (pico 6, 12%) e butila (pico 7, 9%).

Figura 39. Cromatograma da reação de formação de carbonatos a partir do óleo fúsel a 40 °C, 80 bar e 1 hora.



A síntese dos carbonatos de isopentila e isobutila também foram estudadas utilizando as bases 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene (DBN) e 1,3,4,6,7,8-hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]-pyrimidine (TBD) para ativar os grupos hidroxilas dos álcoois de partida. Os resultados mostraram que os carbonatos de isopentila e isobutila foram obtidos com conversão cromatográfico de 86 e 89%, respectivamente, quando a base DBN foi empregada nas reações. Esses menores rendimentos podem estar associadas ao menor caráter básico de Brönsted da amidina DBN (quando comparada a DBU)¹²⁷ e que consequentemente apresentou uma menor capacidade de desprotonação. Quando as sínteses dos carbonatos de alquila foram realizadas utilizando a base TBD, os carbonatos de isopentila e isobutila foram obtidos com conversão cromatográfica de 49 e 45%, respectivamente. Estes menores rendimentos observados para ambos os carbonatos pode estar associado ao fato de que tanto a DBN⁹⁰ quanto a TBD⁹⁵ podem formar um aduto carbâmico com o CO₂ e este composto pode competir com a formação do intermediário iônico do carbonato.

Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ¹H e ¹³C em solução.

Os espectros de RMN de ¹H dos carbonatos de isopentila e isobutila, Figuras 40 e 42, respectivamente, mostram que os sinais que os sinais H1, H2, H5 e H6 ressonam na região entre 0,94 e 1,98 ppm. Os sinais H3 e H4 aparecem numa região mais deslocada no espectro devido ao efeito retirador de elétrons dos átomos de oxigênio próximos a esses hidrogênios.

Os espectros de RMN de ¹³C dos carbonatos de isopentila e isobutila, Figuras 41 e 43, respectivamente, apresentam o sinal do carbono (OCOO) do grupo carbonila em ~155 ppm, o que está de acordo com trabalhos reportados na literatura¹²⁸ e confirma a formação dos dois produtos esperados.







Figura 41. Espectro de RMN de ¹³C do carbonato de isopentila (CDCl₃, 500 MHz).

Figura 42. Espectro de RMN de ¹H do carbonato de isobutila (CDCl₃, 500 MHz).





Figura 43. Espectro de RMN de ¹³C do carbonato de isobutila (CDCl₃, 500 MHz).

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR).

A Figura 44 (a) mostra os espectros de FT-IR do álcool isopentila (A) e carbonato de isopentila (B) e a Figura 44 (b) mostra os espectros de FT-IR do álcool isobutila (C) e do carboanto de isobutila (D). A formação dos carbonatos pode ser confirmada pela presença das bandas de absorção em 1256 cm⁻¹ v(C-O) e 1750 cm⁻¹ v(C=O). Outras bandas de absorção que também podem ser observadas estão em 1465, 2872 e 2959 cm⁻¹ v(C-H). Ainda observa-se no espectro do carbonato de isobutila a banda em 3417 cm⁻¹ que corresponde ao estiramento O-H, pois ainda há álcool isobutílico remanescente na solução e que não reagiu.

Figure 44. Espectros de FT-IR do a) álcool isopentílico (A) e carbonato de isopentila (B) e b) álcool isobutílico (C) e carbonato de isobutila (D). Espectros obtidos na região de 400 a 4000 cm⁻¹, em pastilha de KBr.



Os espectros de FT-IR do óleo fúsel e dos correspondentes carbonatos formados estão ilustrados na Figura 45. Além das bandas de absorção características dos álcoois em 1465, 2872 e 2959 cm⁻¹ v(C-H), é possível observar a banda em 1638 cm⁻¹ v(C=O) devido a presença de ésteres e aldeídos na composição do óleo fúsel. A formação dos carbonatos de óleo fúsel pode ser confirmada pela banda em 1750 cm⁻¹ v(C=O), que não está presente no espectro do óleo fúsel.

Figure 45. Espectros de FT-IR do óleo fúsel (E) e carbonatos dos alcoóis do óleo fúsel (F). Espectros obtidos na região de 400 a 4000 cm⁻¹, em pastilha de KBr.



As atribuições das principais bandas de absorção observadas nos espectros de FT-IR das Figuras 44 e 45 estão apresentadas na Tabela 32.

				v(C-O)
Compostos	v(O-H)	v(C-H)	v(C=O)	Álcoois Primários
Álcool isopentílico	3417	2959 2872	-	1059
Carbonato de isopentila	-	2959 2872	1750	1059
Álcool isobutílico	3417	2965 2878	-	1036
Carbonato de butila	3417	2965 2878	1750	1036
Óleo fúsel	3441	2956 2870	-	1054
Carbonatos do óleo fúsel	3441	2870	1750	1054

Tabela 32. Principais bandas de absorção (cm⁻¹) observadas nos espectros de FT-IR dos álcoois, óleo fúsel e seus respectivos carbonatos.

4.7.2. Estudo da captura e fixação de CO_2 pelo biopolímero quitosana e seus derivados.

Para a síntese dos carbonatos, primeiramente, os grupos hidroxilas da quitosana foram ativados utilizando a amidina DBU sob agitação constante à 25 °C e por 40 minutos. O solvente acetonitrila foi adicionado para auxiliar na homogeinização. Em seguida, a mistura reacional foi transferida para o reator Autoclave Parr (vaso de reação de 50 mL) juntamente com o agente alquilante (brometo de butila). O tempo de reação foi de 6 horas, à 60 °C e utilizando CO₂ pressurizado a 80 bar. O produto esperado da reação está representado no Esquema 6.

Esquema 6. Formação do carbonato de quitosana.



O espectro de FT-IR do produto da reação está mostrado na Figura 46. As bandas que confirmam a formação do carbonato estão em 1750 cm⁻¹, referente a deformação da carbonila C=O e em 1260 atribuída ao estiramento C-O. É possível observar um aumento na intensidade da banda em 2935 cm⁻¹ associada ao estiramento da ligação C-H, devido à reação de *O*-alquilação para a formação do carbonato. Além disso, houve também um aumento na intensidade da banda em 1650 cm⁻¹, devido a sobreposição das bandas dos grupos carbonilas presentes no carbonato e amida da unidade acetilada. Provavelmente, as

fortes ligações de hidrogênio presentes na estrutura da quitosana dificultam a ativação dos grupos hidroxilas e consequentemente a formação do carbonato. Por isso, as intensidades das bandas de absorção referentes a formação do carbonato são baixas, o que sugere que possivelmente o rendimento da reação foi baixo. As principais bandas e as respectivas atribuições observadas no espectro da Figura 46 estão mostradas na Tabela 33.

Figura 46. Espectros de infravermelho de A) quitosana e B) possível formação do carbonato de quitosana. Espectros obtidos na região de 400 a 4000 cm⁻¹, em pastilha de KBr.



Bandas de absorção (cm ⁻¹)	Atribuições	
3420	Estiramento axial de OH	
2935	Estiramento C-H	
1750	Deformação de C=O	
1650	Deformação axial de C=O	
1322	Deformação angular C-H	
1260	Estiramento C-O	
1107	Estiramento C-O	

Tabela 33. Atribuição das bandas de absorção da possível formação do carbonato de quitosana.

O mesmo procedimento experimental foi investigado, porém utilizando o derivado Q2Benzil, pois a modificação química dos grupos amino da estrutura polimérica rompem as ligações de hidrogênio, permitindo que os grupos hidroxilas estejam mais disponíveis para outras reações químicas.

O espectro de FT-IR do produto obtido nessa reação está mostrado na Figura 47. Observa-se o surgimento das bandas em 1750 e 1260 cm^{-1} .

Figura 47. Espectro de infravermelho do composto Q2Benzil (C) e possível formação do carbonato (D). Espectros obtidos na região de 400 a 4000 cm⁻¹, em pastilha de KBr.



A base de Schiff Q1Benzil também foi estudada nas reações de formação de carbonato utilizando as mesmas condições experimentais previamente descritas. A Figura 48 apresenta o espectro de FT-IR do produto obtido nesta reação. É possível observar a presença das bandas em 1750, 1650 e 1250 cm⁻¹.



Figura 48. Espectro de infravermelho do composto Q1Benzil (E) e possível formação do carbonato (F). Espectros obtidos na região de 400 a 4000 cm⁻¹, em pastilha de KBr.

A reação de *N*-alquilação com o benzaldeído também foi realizada utilizando a quitosana de baixo peso molecular como material de partida. Assim, utilizou-se o composto Q2Benzil de baixo peso molecular na reação de captura e fixação de CO_2 para a formação do carbonato. O espectro de FT-IR do produto obtido nesta reação está apresentado na Figura 49. Observa-se a possível formação do carbonato sugerido pela presença das bandas características em 1750 e 1240 cm⁻¹.

Figura 49. Espectro de infravermelho do composto Q2Benzil de baixo peso molecular (G) e possível formação do carbonato (H). Espectros obtidos na região de 400 a 4000 cm⁻¹, em pastilha de KBr.



Devido a insolubilidade dessas amostras em solventes orgânicos, não foi possível realizar um estudo utilizando a técnica de RMN de ¹H ou ¹³C em solução. Outros estudos precisam ser realizados para confirmação dos respectivos carbonatos.

7. CONCLUSÃO

Diversos derivados e poli-azo-compostos foram sintetizados a partir da modificação das estruturas moleculares do biopolímero quitosana com a transformação dos grupos amino livres (-NH₂) pela reação de *N*-alquilação com aldeídos aromáticos e subsequente reação de acoplamento do composto *N*-benzil quitosana (Q2Benzil) com diferentes sais de diazônio. As modificações feitas na cadeia polimérica foram confirmadas pelas técnicas FT-IR, RMN de ¹³C em estado sólido e RMN de ¹⁵N em solução.

O estudo da capacidade de complexação dos materiais poliméricos sintetizados com os íons metálicos Cu(II) e Zn(II) mostraram que a quitosana apresentou maior capacidade de coordenação/adsorção tanto pelos íons Cu^{2+} quanto pelos íons Zn^{2+} , seguido das bases de Schiff, aminas e por fim os poli-azo-compostos. Além disso, o polímero quitina apresentou uma baixa capacidade de quelação, sendo 12% para o Cu(II) e 7% para o Zn(II).

As imagens de MEV dos complexos Quitosana-CuSO₄, Q1Benzil-CuSO₄ e Q2Benzil-CuSO₄, mostraram a presença de cristais atribuídos ao sal de sulfato de cobre adsorvido na superfície polimérica dos materiais. Contudo, os complexos formados utilizando CuCl₂.2H₂O não apresentaram este sal adsorvido na superfície.

Pelos difratogramas de raios X observou-se que quanto maior capacidade de complexação de íons Cu(II) e Zn(II), os complexos apresentaram uma redução da cristalinidade devido a uma desordem no sistema causada por esses metais após a coordenação. Contudo, para os complexos formados a partir do composto Azo-Anisidina, o índice de cristalinidade aumenta.

A espectroscopia Raman confirmou a formação dos derivados de quitosana pelas bandas características de cada composto observadas nos espectros, assim como a formação dos complexos de cobre pelo deslocamento de algumas dessas bandas, o que indica a presença de ligações coordenadas desses grupos com o íon metálico.

Os espectros de EPR dos complexos de Cu(II) formados a partir do sal CuCl₂.2H₂O e Quitosana-CuSO₄ mostram que a grande maioria dos centros de cobre estão provavelmente ligados aos polímeros. Pelos valores de $A_{//}$ e $g_{//}$, estes complexos apresentaram uma geometria quadrado planar.

O estudo do comportamento térmico mostrou que os derivados de quitosana degradam a temperaturas menores que o polímero não modificado. Além disso, a presença

dos sais de sulfato de cobre adsorvidos nas superfícies poliméricas modifica as curvas de TG/DTG dos complexos sintetizados.

O estudo da interação dos íons metálicos Cu(II) e Zn(II) com diferentes centros quelantes é importante, pois os estudos da atividade biológica desses complexos dependem da quantidade e da forma em que esses íons estão coordenados pelos materiais, pois podem apresentar diferentes índices de cristalinidade e distâncias e ângulos de ligação. Além disso, para o uso desses complexos metálicos em sistemas catalíticos é interessante conhecer a forma mais ativa do complexo em relação ao centro de coordenação.

Foi possível sintetizar carbonatos de isopentila e isobutila através da captura e fixação de CO₂. A formação dos carbonatos foi confirmada pelas técnicas de GC-MS, FT-IR e RMN de ¹H e ¹³C em solução e os mesmos foram obtidos com rendimentos satisfatórios, sendo 70% para carbonato de isopentila e 73% para o carbonato de isobutila.

A formação de carbonatos através da captura e fixação de CO₂ pela quitosana e seus derivados Q1Benzil e Q2Benzil parece ter acontecido de acordo com a observação de bandas de FT-IR características, porém, isto precisa ser confirmado experimentalmente na continuação dos trabalhos.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

- Neste trabalho, outras modificações químicas foram realizadas no polímero quitosana, como a formação dos compostos *N*-ftaloil-quitosana e 6-*O*-tosil-*N*ftaloil-quitosana. Estes produtos foram testados nas reações para a formação de carbonatos, porém os resultados não foram satisfatórios, devido a remoção do grupo ftálico pela base DBU durante a ativação dos grupos hidroxilas do derivado e a umidade do composto 6-*O*-tosil-*N*-ftaloil-quitosana.
- Os complexos de Cu(II) e Zn(II) foram testados como catalisadores na formação de carbonatos cíclicos pela reação de cicloadição utilizando epóxidos e CO₂. Contudo, foram obtidos baixos rendimentos dos produtos formados, sendo entre 5 e 10%.
- Os complexos de Cu(II) também foram estudados como catalisadores na síntese de biodiesel. Porém, nenhum produto foi formado.
- Experimentos foram realizados para investigar a interação de complexos de cobre e modelos de membrana biológicas compostas por fosfolipídios utilizando a técnica de espectroscopia de ressonância paramagnética nuclear. Porém, o cobre se dissocia dos complexos quando os mesmos são solubilizados em soluções ácidas, pH 4. Estes experimentos foram realizados em colaboração com o laboratório de EPR do Prof. Dr. Antonio José Costa-Filho, na Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto.

PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

Como perspectivas futuras para a continuação desse trabalho:

- Síntese de complexos de nióbio utilizando os materiais poliméricos apresentados neste trabalho.
- Confirmação experimental e estudo mecanístico da formação de produtos através da captura de CO2 por polímeros quitina e quitosana e derivados no LQOF da Unesp de Presidente Prudente.
- Preparação de carbamatos a partir da ativação de grupos amino presentes na estrutura do polímero quitosana para a captura e fixação de CO₂.

Estudo a nível molecular da interação de quitosana e do sistema quitoananatamicina com membranas fosfolipídicas incorporadas de esteróis. Este estudo será realizado através da fabricação de filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB). Com este trabalho, pretende-se identificar quais grupos químicos do sistema quitosana-natamicina e dos lipídios interagem, quais ligações são estabelecidas entre eles, quais os efeitos provocados na estruturação da membrana pelo polímerofungicida e correlacionar esses efeitos com o mecanismo de ação desse antibiótico em membranas biológicas. Este estudo pode ser realizado no Grupo de Polímeros "Prof. Bernhard Gross" em colaboração com o Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Junior, no Instituto de Física da USP de São Carlos.

PUBLICAÇÕES

- Os resultados discutidos neste trabalho sobre a síntese e caracterização dos derivados de quitosana foram publicados na revista Molecules: *Molecules* 2014, 19, 17604-17618; doi:10.3390/molecules191117604.
- Os resultados sobre o estudo da interação do biopolímero quitosana e seus derivados sintetizados com os íons Cu(II) provenientes dos sais CuSO₄.5H₂O e CuCl₂.2H₂O foram publicados na revista Cellulose: *Cellulose* 2015, 22, 2391-2407; doi: 10.1007/s10570-015-0673-4.
- Os resultados da síntese dos carbonatos de isobutila e isopentila foram publicados na revista RSC Advances: RSC Advances 2015, 5, 81515-81522; doi: 10.1039/C5RA16346C.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Kurniawan, T. A.; Chan, G.Y.S.; Lo, W-H.; Babel, S. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. Science of the Total **Environment**, 366, 409–426, 2006.

2. (a) Ramesh, A.; Lee, D. J.; Wong, J. W. C. Adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents: A review. **Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers**, 36, 203-222, 2005. (b) Bailey, S. E.; Olin, T. J.; Bricka, R. M.; Adrian, D. D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **Water Research**, 33, 2469-2479, 1999.

3. Hsien, T-Y.; Rorrer, G. L. Effects of Acylation and Crosslinking on the Material Properties and Cadmium Ion Adsorption Capacity of Porous Chitosan Beads. **Separation Science Technology**, 30, 2455-75, 1995.

4. Spinelli, V. A.; Fávere, V. T.; Laranjeira, M. C. M. Preparation and characterization of quaternary chitosan salt: adsorption equilibrium of chromium (VI) ion. **Reactive & functional polymers**, 61, 347-352, 2004.

5. (a) The Merck Index. 12^a ed. Whitehouse Station, 1996. 1v. (b) Hazardous Chemicals Desk Reference. 4.ed. John Wiley & Sons, 1998. 1v.

6. a) Yale, H. L. German Patent 1,943,415 (1970); Chemical Abstacts, 72, 111113, 1970.
(b) Farbenfabriken Bayer A.-G. French Patent 2,003,746 (1969); Chemical Abstacts, 72, 111012, 1970.

7. Kim, Se-Kwon. Chitin, Chitosan, Oligossacharides and their derivatives: Biological activities and Applications, United States, 2011.

8. Pereira, F. S. Estudo e transformação química de polímeros a base de quitina e quitosana para preparação de materiais com diversas propriedades. 2012. 95 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT), Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Presidente Prudente.

9. Rasmussen, R. S.; Morrissey, M. T. Marine biotechnology for production of food ingredients. Advances in Food Nutrition and Research, 52, 237–292, 2007.

10. Agullo, E.; Rodriguez, M. S.; Ramos, V.; Albertengo, L. Present and future role of chitin and chitosan in food. **Macromolecular Bioscience**, *3*, 521–530, 2003.

11. Alvarenga, E. S. Characterization and properties of chitosan. **Biotechnology of Biopolymers**, 5, 91-108, 2011.

12. Kumar, G. Development and characterization of novel organic coatings based on biopolymer chitosan. 2006. Tese (Doutorado em Filosofia) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos materiais, The Ohio State University, Ohio, EUA.

13. Kumar, M. N. V. R. A review of chitin and chitosan applications. **Reactive & Functional Polymers**, 46, 1–27, 2000.

14. Sashiwa, H.; Shigemasa, Y. Chemical modification of chitin and chitosan 2: preparation and water soluble property of N-acylated or N-alkylated partially deacetylated chitins. **Carbohydrate Polymers**, 39, 127-138, 1999.

15. Santos, J.; Dockal, E.; Cavalheiro, E. Synthesis and Characterization of Schiff Bases From Chitosan. **Carbohydrate Polymers**, 60, 277–282, 2005.

16. Jiao, T. et al. Synthesis and characterization of chiosan-based Schiff base compounds with aromatic substituent groups. **Iranian Polymer Journal**, 20, 123-136, 2011.

17. Guo, Z. et al. Antifungal properties of Schiff bases of chitosan, N-substituted chitosan and quaternized chitosan. **Carbohydrate Research**, 342, 1329–1332, 2007.

18. Borch, R. F.; Bernstein, M. D.; Durst, H. D. Cyanohydridoborate anion as a selective reducing agent. Journal of the American Chemical Society, 93, 2897–2904, 1971.

19. Sajomsang, W. et al. Synthesis and characterization of N-aryl chitosan derivatives. **International Journal of Biological Macromolecules**, 43, 79–87, 2008.

20. Desbrieres, J.; Martinez, C.; Rinaudo, M. International Journal of Biological Macromolecules, 19, 21-28, 1996.

21. Donati, I. et al. The aggregation of pig articular chondrocyte and synthesis of extracellular matrix by a lactose-modified chitosan. **Biomaterials**, 26, 987-998, 2005.

22. Yang, T.; Chou, C.; Li, C. Preparation, water solubility and rheological property of the N-alkylated mono or disaccharide chitosan derivatives. **Food Research International**, 35, 707–713, 2002.

23. Rabea, E. I.; Badaway, M. E. I.; Steurbaut, W.; Stevens, C. V. In vitro assessment of N-(benzyl) chitosan derivatives against some plant pathogenic bacteria and fungi. **European Polymer Journal**, 45, 237–245, 2009.

24. Gregory P. **High technology applications of organic colorants**. New York: Plenum, 175-205, 1991.

25. Hong, Y. G.; Gu, J. D. Physiology and biochemistry of reduction of azo compounds by Shewanella strains relevant to electron transport chain. **Applied Microbiology and Biotechnology**, 88, 637–643, 2010.

26. Tatsuta M, Kitao T. JP No. 01 207 247, 1989.

27. Slokar, Y. M.; Le, M. A. M. Methods of decoloration of textile wastewaters. **Dyes and Pigments**, 37, 335–56, 1998.

28. Sakkayawong, N.; Thiravetyan, P.; Nakbanpote, W. Adsorption mechanism of synthetic reactive dye wastewater by chitosan. **Journal of Colloid Interface Science**, 286, 36-42, 2005.

29. Bailey, S. E.; Olin, T. J.; Bricka, R. M.; Adrian, D. A review of potentially lowcost sorbents for heavy metals. **Water Reseach**, 33, 2469-2479, 1999.

30. Crini, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. **Progress in Polymer Science**, 30, 38-70, 2005.

31. Wu, F. C.; Tseng, R. L.; Juang, R. S. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan. **Water Research**, 35, 613–618, 2001.

32. Varmaa, A. J.; Deshpandea, S. V.; Kennedy J. F. Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review. **Carbohydrate Polymers**, 55, 77–93, 2004.

33. Modrzejewska, Z.; Kaminski, W. Separation of Cr(VI) on chitosan membranes. Industrial and Engineering Chemical Research, 38, 4946-4950, 1999.

34. Ciola, R. Fundamentos da Catálise, EDUSP, São Paulo, 1981.

35. Clarck, A. The Chemisortive Bond-Basic Concepts, Academic Press, New York, 1974.

36. Gamage, A.; Shahidi, F. Use of chitosan for the removal of metal ion contaminants. **Food Chemistry**, 104, 989–996, 2007.

37. Wang, X. et al. Chitosan- metal complexes as antimicrobial agent: Synthesis, characterization and Structure-activity study. **Polymer Bulletin**, 55, 105–113, 2005.

38. Ngah, W. S. W.; Endud, C. S.; Mayanar, R. Removal of copper(II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads. **Reactive and Functional Polymers**, 50, 181-190, 2002.

39. Rhazi, M. et al. Contribution to the study of complexation of copper by chitosan and oligomers. **Polymer**,43 1267-1276, 2002.

40. Monteiro, O. A. C. Jr., Airoldi, C. The influence of chitosans with defined degrees of acetylation on the thermodynamic data for copper coordination. Journal of Colloid Interface Science, 282, 32-37, 2005.

41. Gupta, K. C.; Sutar, A. K. Catalytic activities of Schiff base transition metal complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, 252, 1420–1450, 2008.

42. Muzzarelli, R. A. A. et al. N-Carboxybenzyl chitosans. novel chelating polyampholytes. **Carbohydrate Polymers**, 2, 145-157, 1982.

43. Antony, R. et al. Synthesis, spectrochemical characterisation and catalytic activity of transition metal complexes derived from Schiff base modified chitosan. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 103, 423–430, 2013.

44. Du, W. et al. **Antibacterial activity** of chitosan tripolyphosphate nanoparticles loaded with various metal ions. **Carbohydrate Polymers**, 75, 385–389, 2009.

45. Weltrowski, M.; Martel, B.; Morcellet M. Chitosan N-benzyl sulfonate derivatives as sorbents for removal of metal ions in an acidic medium. Journal of Applied Polymer Science, 59, 647-654, 1996.

46. Mizar, A. et al. Water-Soluble Copper(II) Complexes with a Sulfonic-Functionalized Arylhydrazone of β-Diketone and Their Application in Peroxidative Allylic Oxidation of Cyclohexene. **European Journal of Inorganic Chemistry**, 13, 2305–2313, 2012.

47. Wang, H.; Bao, C.; Li, F.; Kong, X.; Xu, J. Preparation and application of 4-amino-40nitro azobenzene modified chitosan as a selective adsorbent for the determination of Au(III) and Pd(II). **Microchimica Acta**, 168, 99–105, 2010.

48. Wang, H.; Li, C.; Bao, C.; Liu, L.; Liu, X. Adsorption and determination of Pd(II) and Pt(IV) onto 30-nitro-4-amino azobenzene modified chitosan. Journal of Chemical & Engineering Data, 56, 4203–4207, 2011.

49. Wang, S.; Shena, S.; Xua, H.; Gub, D.; Yinb, J.; Tang, X. Antimicrobial activity of wool fabric treated with curcumin. **Dyes and Pigments**, 42, 173-177, 1999.

50. Hunger, K. **Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications**. Chapter 3. Dye Classes for Principal Applications, 2004.

51. Dara, S. S. A textbook of environmental chemistry and pollution control. S. Chand and company Ltd., Ramnagar, New Delhi, 1993.

52. de Azevedo, F. A.; Chasin, M. A. A. Metais: Gerenciamento da Toxicidade, Atheneu: São Paulo, 2003.

53. Ministério do Meio Ambiente – CONAMA. www.mma.gov.br/port/conama. Acessado em: 28 de julho de 2014.

54. Iakovidis, I.; Delimaris, L.; Piperakis, S. M. Copper and Its Complexes inMedicine: A. Biochemical Approach. **Molecular Biology International**, 1-13, 2011.

55. Du Y.; Luo X.; Xu J.; Chen H. A simple method to fabricate a chitosan-gold nanoparticles film and its application in glucose biosensor. **Bioelectrochemistry**, 70, 342-347, 2007.

56. Guibal, E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. **Separation and Purification Technology**, 38, 43-74, 2004.

57. Calo, V. et al. Heck reaction catalyzed by nanosized palladium on chitosan in ionic liquids. **Organometallics**, 23, 5154-5158, 2004.

58. Adlim, M.; Bakar, A.; Liew, K. Y.; Ismail, J. Synthesis of chitosan-stabilized platinum and palladium nanoparticles and their hydrogenation activity. **Journal of Molecular Catalysis A.: Chemical**, 212, 141-149, 2004.

59. Pradhan, S.; Shukla, S. S.; Dorris, K. L. Removal of Nickel from Aqueous Solutions using Crab Shells. Journal of Hazardous Materials, 125, 201-204, 2005.

60. Rhazi, M. et al. Contribution to the study of the complexation of copper by chitosana and oligomers. **Polymer**, 43, 1267-1276, 2002.

61. Delben, F.; Stefancich, S.; Muzzarelli, R. A. A. Chelating ability and enzymatic hydrolysis of water-soluble chitosans. **Carbohydrate Polymers**, 19, 17–23, 1992.

62. Oyrton, A. C.; Monteiro, Jr.; Claudio, A. Some Thermodynamic Data on Copper–Chitosan Biopolymer Interactions. Journal of Colloid and Interface Science, 212, 212–219, 1999.

63. Schlick, S. H. Binding sites of Cu^{2+} in chitin and chitosan. An electron spin resonance study. **Macromolecules**, 19, 192–195, 1986.

64. Valdés, E.T.; Trivino, G. C. Chitosan metal complexes and chitosan–Cu ESR studies. **Journal of the Chilean Chemical Society**, 54, 1-5, 2009.

65. Rhazi, M. et al. Influence of the nature of the metal ions on the complexation with chitosan. **Application to the treatment of liquid waste**., 38, 1523-1530, 2002.

66. Dambies, L.; Guimin, C.; Yiacoumi, S.; Guibal, E. Characterization of metal ion interaction with chitosan by X-ray photoelectron spectroscopy. **Colloids Surface A**, 177, 203-214, 2001.

67. Kopecky, F.; Kopecká, B.; Misiková, E. Sorption of copper(II) on chitosan from solutions of copper sulphate, copper perchlorate, and copper nitrate. Acta Facultatis Pharmaceuticae Universiatis Comenianae. Tomus LII, 125-135, 2005.

68. Vasconcelos, H. L. et al. Chitosan crosslinked with a metal complexing agent: synthesis, characterization and copper(II) ions adsorption. **Reactive & Functional Polymers**, 68, 572-579, 2008.

69. Dobetti, L.; Delben, F. Binding of metal cations by N-carboxymethyl chitosans in water. **Carbohydrate Polymers**, 18, 273–282, 1992.

70. Mekahlia, S.; Bouzid, B. Chitosan-Copper (II) complex as antibacterial agent: synthesis, characterization and coordinating bond- activity correlation study. **Physics Procedia**, 3, 1045-1053, 2009.

71. Zheng, Y. et al. Preparation of chitosan-copper complexes and their antitumor activity. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, 16, 4127–4129, 2006.

72. Guibal, E. et al. Oxidation of hydroquinone top-benzoquinone catalyzed by Cu(II) supported on chitosan flakes. **Journal of Applied Polymer Science**, 100, 3034-3043, 2006.

73. Tubek, S.; Grzanka, P.; Tubek, I. Role of zinc in hemostasis: a review. **Biological Trace Element Research**, 121, 1-8, 2008.

74. Kucharzewski, M.; Braziewicz, J.; Majewska, U.; Gózdz, S. Cooper, zinc and selenium in whole blood and thyroid tissue of people with various thyroid diseases. **Biological Trace Element Research**, 93, 9-18, 2003.

75. Trumbo, P. et al. Dietary reference intakes: vitamin A, vitamin K, arsenic, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium, and zinc. Journal of the American Dietetic Association, 101, 294-301, 2001.

76. Agency for Toxic Compounds and Disease Registry (ATSDR), Toxicological Profile for Zinc, Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, Georgia, 2005.

77. Ministério do Meio Ambiente – CONAMA. www.mma.gov.br/port/conama. Acessado em: 28 de julho de 2014.

78. Harte, J.; Holdren, C.; Schneider R.; Shirley, C. (eds.) **Toxics A to Z – a guide to** everyday pollution hazards. University of California Press, Berkeley, 244–247, 436–438, 1991.

79. Lima, P. S. Estudos calorimétricos da adsorção e liberação da pirimetamina e sulfadiazina em matriz de quitosana quimicamente modificada. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão - SE, 2009.

80. Yonekura, L.; Tamura, H.; Suzuki, H. Chitosan and resistant starch restore zinc bioavailability, suppressed by dietary phytate, through different mechanisms in marginally zinc deficient rats. **Nutrition Research**, 23, 933-944, 2003.

81. Wang, X.; Du, Y.; Liu, H. Preparation, characterization and antimicrobial activity of chitosan–Zn complex. **Carbohydrate Polymers**, 56, 21–26, 2004.

82. Patale, R.L.; Patravale, V. B. N-carboxymethyl chitosan-zinc complex. Carbohydrate **Polymers**, 85, 105–110, 2001.

83. Becker, T.; Schlaak, M.; Strasdite, H. Adsorption of nickel(II), zinc(II) and cadmium(II) by new chitosan derivatives. **Reactive and functional polymer**, 44, 289-298, 2000.

84. (a) The Merck Index. 12.ed. Whitehouse Station, 1996. 1v. (b) Hazardous Chemicals Desk Reference. 4.ed. John Wiley & Sons, 1998. 1v.

85. a) Yale, H.L. German Patent 1,943,415 (1970); Chemical Abstacts, 72, 111113, 1970.
(b) Farbenfabriken Bayer A.-G. French Patent 2,003,746 (1969); Chemical Abstacts, 72, 111012, 1970.

86. Behr, A. Carbon Dioxide Activation by Metal Complexes. Wiley–VCH, Weinheim, 1988.

87. Pérez, E. R.; Silva, M. O.; Costa, V. C.; Rodrigues, U. P.; Franco, D. W. Efficient and clean synthesis of N-alkyl carbamates by transcarboxylation and O-alkylation coupled reactions using a DBU-CO₂ zwitterionic carbamic complex in aprotic polar media. **Tetrahedron Letters**, 4091-4093, 2002.

88. Gomes, C. R.; Ferreira, D. M.; Constantino, C. J. L.; Pérez, E. R. Selectivity of the cyclic carbonate formation by fixation of carbon dioxide into epoxides catalyzed by Lewis bases. **Tetraherdron Letters**, 49, 6879-6881, 2008.

89. Pérez, E. R.; Santos, R. H. A.; Gambardella, M. T. do P.; Macedo, L. G. M. de; Rodrigues-Filho, U. P.; Launay, J. C.; Franco, D. W. Activation of Carbon Dioxide by Bicyclic Amidines. **Journal of Organic Chemistry**, 69, 8005-8011, 2004.

90. Abla, M.; Choi, J. C.; Sakakura, T. Halogen-free process for the conversion of carbon dioxide to urethanes by homogeneous catalysis. **Chemical Communications**, 2238-2239, 2001.

91. Przybylski, P.; Wojciechowski, G.; Brzezinski, B.; Zundel, G.; Bartl, F. FT-IR studies of the interactions of 1,3,5-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene with 4-tert-butylphenol and 4-cyanophenol. **Journal of Molecular Structure**, 661–662, 171–182, 2003.

92. Ng, S. W. et al. Cooperative intramolecularly hydrogen-bonded motif in the structure of 2 :2 complex of TBD with 4-nitrocatechol. **Journal of Molecular Structure**, 569, 139–145, 2001.

93. Pereira, F. S.; Agostini, D.; Santo, R. D. E.; deAzevedo, E. R.; Bonagamba, T. J.; Job, A.; Pérez, E. R. A comparative solid state ¹³C NMR and thermal study of CO₂ capture by amidines PMDBD and DBN. **Green Chemistry**, 13, 2146-2153, 2011.

94. Pereira, F. S.; DeAzevedo, E. R.; Silva, E. F.; Bonagamba, T. J.; Agostini, D.; Magalhães, A.; Job, A. e Pérez, E. R. of the carbon dioxide chemical fixation activation by guanidines. **Tetrahedron**, 64, 10097-10106, 2008.

95. Greene, T. W.; Wuts, P. G. M. **Protective Groups in Organic Synthesis**, 2 ed., John Wiley and Sons: New York, 315-348, 1991.

96. Xie, H.; Zhang, S.; Li, S. Chitin and chitosan dissolved in ionic liquids as reversible sorbents of CO₂. **Green Chemistry**, 8, 630-633, 2006.

97. Kurita, K.; Mori, S.; Nishiyama, Y.; Harata, M. N-Alkylation of chitin and some characteristics of the novel derivatives. **Polymer Bulletin**, 48, 159-166, 2002.

98. Zollinger, H. Colour Chemistry. Syntheses, Properties, and Apllicatios of organic dyes and pigments. VCH Verlagsgesellschaft mbH, 3a. ed, Weinheim, 2003.

99. Pereira, F. S.; Crédito, D. F. A.; Girao, L. H. V.; Idehara, A. H. S.; González, E. R. P. Cycling of waste fusel alcohols from sugar cane industry using supercritical carbon dioxide. **RSC Advances**, 5, 81515–81522, 2015.

100. Brugnerotto, J. et al. An infraredinvestigation in relation with chitin and chitosan characterization, **Polymer**, 42, 3569–3580, 2001.

101. Mohammad, R. K. The Use of Various Types of NMR and IR Spectroscopy for Structural Characterization of Chitin and Chitosan. Chitin, Chitosan, Oligosaccharides and Their Derivatives, Biological Activities and Applications, EUA, cap. 12, 2011.

102. Heux, L.; Brugnerotto, J.; Desbrieres, J.; Versali, M.-F.; Rinaudo, M. Solid state NMR for determination of degree of acetylation of chitin and chitosan. **Biomacromolecules**, 1, 746–751, 2000.

103. Pereira, F. S. e al. ESI(+)-MS and GC-MS Study of the Hydrolysis of N-Azobenzyl Derivatives of Chitosan. **Molecules**, 19, 17604-17618, 2014.

104. Santos, J. E.; Dockal, E. R.; Cavalheiro, E. T. G. Synthesis and characterization of Schiff bases from chitosan and salicylaldehyde derivatives. **Carbohydrate Polymers**, 60, 277-282, 2005.

105. Sajomsang, W.; Tantayanon, S.; Tangpasuthadol, V.; Thatte, M.; Daly, W.H. Synthesis and characterization of N-benzyl chitosan derivatives. Synthesis and characterization of N-benzyl chitosan derivatives. **Polymer Preparation**, 47, 294–295, 2006.

106. Roberts, G. A. F. Chitin Chemistry. The Macmillan Press, London, 1992.

107. Haas, L. K.; Franz, J. K. Application of metal coordination chemistry to explore and manipulate cell biology. Chemical Reviews, 109, 4921–4960, 2009.

108. Uragami, T.; Tokura, S. **Material Science of Chitin and Chitosan**, Japan: Kodansha Ltd., Springer, 2006.

109. Li-xia, W.; Zi-wei, W.; Guo-song, W.; Xiao-dong, L.; Jian-guo, R. Catalytic performance of chitosan-Schiff base supported Pd/Co bimetallic catalyst for acrylamide with phenyl halide. **Polymer for Advanced Technology**, 21 244–249, 2010.

110. Anan, N. A.; Hassan, S. M.; Saad, E. M.; Butler, I. S.; Mostafa, I. S. Preparation, characterization and pH-metric measurements of 4-hydroxysalicylidenechitosan Schiffbase complexes of Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Ru(III), Rh(III), Pd(II) and Au(III). **Carbohydrate Research**, 346, 775–793, 2011.

111. Focher, B.; Beltrame, P. L.; Torri, A. N. G. Alkaline N-deacetylation of chitin enhanced by flash treatments. Reaction kinetics and structure modification. **Carbohydrate Polymers**, 12, 405-418, 1990.

112. Jeon, C.; Holl.; W. H. Chemical modification of chitosan and equilibrium study for mercury ion removal. **Water Research**, 37, 4770–4780, 2003.

113. Yi, Y.; Wang, Y.; Ye, F. Synthesis and properties of diethylene triamine derivative of chitosan. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect**, 277, 69–73, 2006.

114. Schrader, B. **Infrared and Raman Spectroscopy, Methods and Applications**. VCH Publishers. Inc., New York, N Y, 1995.

115. Pye, C. C.; Rudolph, W. W. An ab initio and Raman investigation of sulfate ion hydration. **The Journal of Physical Chemistry A**, 105, 905–912, 2001.

116. Rudolph, W. W.; Irmer, G.; Hefter, G. T. Raman spectroscopic investigation of speciation in MgSO4(aq). **Physical Chemistry Chemical Physics**, *5*, 5253–5261, 2003.

117. Hug, S. J. In situ fourier transform infrared measurements of sulfate adsorption on hematite in aqueous solutions. Journal of Colloid Interface Science, 188, 415–422, 1997.

118. Socrates, G. **Infrared and Raman characteristic group frequencies**. 3rd ed. England: Wiley-VCH, 2001.

119. Sakaguchi, U.; Addison, A. W. Spectroscopic and redox studies of some copper (II) complexes with biomimetic donor atoms: implications for protein copper centres. **Journal of the Chemical Society Dalton Transactions,** 4, 600–608, 1979.

120. Zawadzki, J.; Kaczmarek, H. Thermal treatment of chitosan in various conditions. Carbohydrate Polymers, 80, 394-400, 2010.

121. Antony, R.; David, T.; Saravanan, K.; Karuppasamy, K.; Balakumar, S. Synthesis, spectrochemical characterization and catalytic activity of transition metal complexes derived from Schiff base modified chitosan. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 103, 423–430, 2013.

122. Pereira, F. S. et al. Thermal studies of chitin-chitosan derivatives. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 114, 321-327, 2013.

123. Wan, Y.; Creber, K. A. M.; Peppley, B.; Bui, V. T. Synthesis, characterization and ionic conductive properties of phosphorylated chitosan membranes. **Macromolecular Chemistry and Physics**, 204, 850–858, 2004.

124. Ou, C. et al. Effect of cupric ion on thermal degradation of chitosan. Journal of Applied polymer and Science, 109, 957-962, 2008.

125. Taboada, E. et al. A kinetic study of the thermal degradation of chitosan-metal complexes. **Journal of Applied polymer and Science**, 114, 2043-2052, 2009.

126. Vollmer, C.; Thomann, R.; Janiak, C. Organic carbonates as stabilizing solvents for transition-metal nanoparticles. **Dalton Transaction**, 41, 9722-9727, 2012.

127. Kers, A.; Kers, I.; Stawinski, J. The reaction of diphenyl and dialkyl phosphorochloridates with 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU). Formation of phosphonate diesters via $N \rightarrow C$ phosphorus migration. Journal of the Chemical Society, **Perkin Transactions**, 2, 2071-2075, 1999.

128. Copeland, C.; Conway, R. J.; Patroni, J. J.; Stick, R. V. The use of ¹³C N.M.R. spectroscopy for the characterization of carbonates, thiocarbonates, dithiocarbonates and trithiocarbonates. **Australian Journal of Chemistry**, 34, 555-557, 1981.

MATERIAL SUPLEMENTAR





Espectro de FT-IR do composto Q1Benzil. Espectros obtidos na região de 400 a 4000 cm⁻¹, em pastilha de KBr.



Espectro de FT-IR do composto Q1Bromo. Espectros obtidos na região de 400 a 4000 cm⁻¹, em pastilha de KBr.



Espectro de FT-IR do composto Q1Cloro. Espectros obtidos na região de 400 a 4000 cm⁻¹, em pastilha de KBr.



Espectro de FT-IR do composto Q1Dimetilamino. Espectros obtidos na região de 400 a 4000 cm⁻¹, em pastilha de KBr.



Espectro de FT-IR do composto Q1Hidroxil. Espectros obtidos na região de 400 a 4000 cm⁻¹, em pastilha de KBr.


Espectro de FT-IR do composto Q1Nitro. Espectros obtidos na região de 400 a 4000 cm⁻¹, em pastilha de KBr.



Espectro de FT-IR do composto Q2Benzil. Espectros obtidos na região de 400 a 4000 cm⁻¹, em pastilha de KBr.



Espectro de FT-IR do composto Q2Bromo. Espectros obtidos na região de 400 a 4000 cm⁻¹, em pastilha de KBr.



Espectro de FT-IR do composto Q2Cloro. Espectros obtidos na região de 400 a 4000 cm⁻¹, em pastilha de KBr.



Espectro de FT-IR do composto Q2Dimetilamino. Espectros obtidos na região de 400 a 4000 cm⁻¹, em pastilha de KBr.



Espectro de FT-IR do composto Q2Hidroxil. Espectros obtidos na região de 400 a 4000 cm⁻¹, em pastilha de KBr.



Espectro de FT-IR do composto Q2Nitro. Espectros obtidos na região de 400 a 4000 cm⁻¹, em pastilha de KBr.



Espectro de FT-IR do composto Azo-Cloro. Espectros obtidos na região de 400 a 4000 cm⁻¹, em pastilha de KBr.







Espectro de FT-IR do composto Azo-Nitro. Espectros obtidos na região de 400 a 4000 cm⁻¹, em pastilha de KBr.







Espectro de FT-IR do composto Azo-Anilina. Espectros obtidos na região de 400 a 4000 cm⁻¹, em pastilha de KBr.







Espectro de FT-IR do carbonato de quitosana. Espectros obtidos na região de 400 a 4000 cm⁻¹, em pastilha de KBr.



Espectro de FT-IR do carbonato de Q2Benzil. Espectros obtidos na região de 400 a 4000 cm⁻¹, em pastilha de KBr.



Espectro de FT-IR do carbonato de Q1Benzil. Espectros obtidos na região de 400 a 4000 cm⁻¹, em pastilha de KBr.







Espectro de RMN de ¹³C no estado sólido do polímero quitosana (400 MHz).



Espectro de RMN de ¹³C no estado sólido do composto Q1Benzil (400 MHz).





Espectro de RMN de ¹³C no estado sólido do composto Q1Bromo (400 MHz).

Espectro de RMN de ¹³C no estado sólido do composto Q1Cloro (400 MHz).







Espectro de RMN de ¹³C no estado sólido do composto Q1Hidroxil (400 MHz).





Espectro de RMN de ¹³C no estado sólido do composto Q1Nitro (400 MHz).

Espectro de RMN de ¹³C no estado sólido do composto Q2Benzil (400 MHz).







Espectro de RMN de ¹³C no estado sólido do composto Q2Cloro (400 MHz).





Espectro de RMN de ¹³C no estado sólido do composto Q2Dimetilamino (400 MHz).

Espectro de RMN de ¹³C no estado sólido do composto Q2Hidroxil (400 MHz).





Espectro de RMN de ¹³C no estado sólido do composto Q2Nitro (400 MHz).

Espectro de RMN de ¹⁵N em solução da quitosana (300 MHz).



Espectro de RMN de ¹⁵N em solução do composto Q2Benzil (300 MHz).



Espectro de RMN de ¹⁵N em solução do composto Azo-Anilina (300 MHz).



Imagens de MEV do polímero quitosana.



Imagens de MEV do composto Quitosana-CuSO₄.



Imagens de MEV do composto Quitosana-CuCl₂.



Imagens de MEV do composto Quitosana-ZnSO₄.



Imagens de MEV do composto Q1Benzil.



Imagens de MEV do composto Q1Benzil-CuSO₄.



Imagens de MEV do composto Q1Benzil-CuCl₂.



Imagens de MEV do composto Q1Benzil-ZnSO₄.



Imagens de MEV do composto Q2Benzil.



Imagens de MEV do composto Q2Benzil-CuSO₄.



Imagens de MEV do composto Q2Benzil-CuCl₂.



Imagens de MEV do composto Q2Benzil-ZnSO₄.



Imagens de MEV do composto Azo-Anisidina.



Imagens de MEV do composto Azo-Anisidina-CuSO₄.



Imagens de MEV do composto Azo-Anisidina-CuCl₂.





Imagens de MEV do composto Azo-Anisidina-ZnSO₄.

Difratograma da Quitosana.





















Difratograma do composto Q1Benzil-CuSO₄.

Difratograma do composto Q1Benzil-CuCl₂.









Difratograma do composto Q2Benzil-CuSO₄.









Difratograma do composto Q2Benzil-ZnSO₄.





Difratograma do composto Azo-Anisidina-CuSO₄.





Difratograma do composto Azo-Anisidina-CuCl₂.

Difratograma do composto Azo-Anisidina-ZnSO₄.





Espectro Raman do polímero quitosana.







Espectro Raman do composto Q1Benzil.







Espectro Raman do composto Q2Benzil.

Espectro Raman do composto Q2Benzil-CuSO₄.





Espectro Raman do composto Azo-Anisidina.

Espectro Raman do composto Azo-Anisidina-CuSO₄.





Espectro de EPR do composto Q1Benzil-CuSO₄.







Espectro de EPR do composto Quitosana-CuSO₄.



Espectro de EPR do composto Azo-Anisidina-CuSO₄.





Espectro de EPR do composto Q1Benzil-CuCl₂.







Espectro de EPR do composto Azo-Anisidina-CuCl₂.


















Curvas de TG/DTG do composto Q1Benzil-CuCl₂.



Curvas de TG/DTG do composto Q2Benzil.





Curvas de TG/DTG do composto Q2Benzil-CuCl₂.



Curvas de TG/DTG do composto Azo-Anisidina.





Curvas de TG/DTG do composto Azo-Anisidina-CuSO₄.

Curvas de TG/DTG do composto Azo-Anisidina-CuCl₂.

