

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA

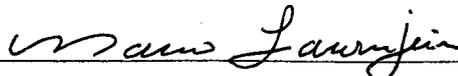
ESTUDOS DE REAÇÕES DE COPOLIMERIZAÇÃO
DE ENXERTO DE ACRILONITRILA SOBRE QUITINA E DERIVADOS
NA PRESENÇA DE Ce^{4+}

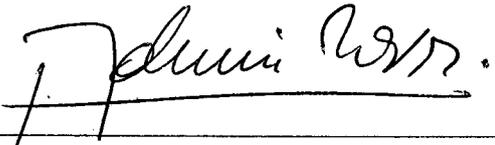
DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS

OLINDO CARLOS BAGGIO

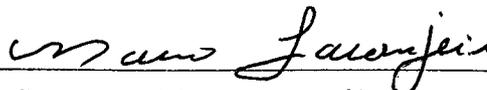
AGOSTO DE 1988

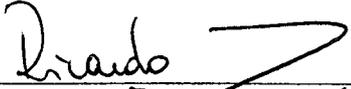
ESTA TESE FOI JULGADA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO ORIENTADOR E MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA.

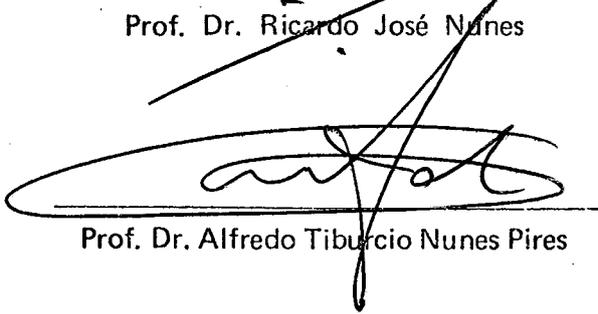

Prof. Dr. Mauro César Marghetti Laranjeira
Orientador


Prof. Dr. Ademir Neves
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. Mauro César Marghetti Laranjeira


Prof. Dr. Ricardo José Nunes


Prof. Dr. Alfredo Tiburcio Nunes Pires

AGRADEÇO:

- A Deus, pela vida, saúde e proteção concedidas;
- Ao professor Mauro pela orientação, dedicação e amizade demonstradas no decorrer deste trabalho;
- ~~Aos professores do curso pelos conhecimentos transmitidos;~~
- Ao Osvaldino pela amizade e companheirismo;
- Aos colegas do curso, em especial ao pessoal do Q-6 e Q-48 pela amizade e companheirismo demonstrados durante a realização deste trabalho;
- Ao pessoal da secretaria, Jadir e Graça, pelo carinho dispensado à minha pessoa;
- À Universidade Federal de Santa Catarina, pela acolhida;
- Ao Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná, Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Secretaria de Estado da Educação e Capes, pelo apoio financeiro;
- Aos meus familiares e amigos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

À Tânia e aos nossos filhos, Fernanda, Tatiana e Rafael, meus agradecimentos pelo carinho, amizade e compreensão demonstrados durante o curso.

*"Célula e tecido, carapaça e osso, folha e flor, são tantas porções de matéria;
e é em obediência às leis da Física que suas partículas têm sido movidas,
moldadas e conformadas."*

D'ARCY THOMPSON, 1917

SUMÁRIO

	Pág.
RESUMO	x
ABSTRACT	xi
<hr/>	
CAPÍTULO I – OBJETIVOS E IMPORTÂNCIA DO TRABALHO	01
CAPÍTULO II – INTRODUÇÃO	04
2.1 – Conceitos de polímeros – polimerização	04
2.2 – Histórico da quitina e derivados	05
2.3 – Reações de copolimerização de enxerto de monômeros vinílicos sobre polissacarídeos	06
2.4 – Ocorrência da quitina	08
2.5 – Extração da quitina e aspectos econômicos	09
2.6 – Química da quitina e derivados	12
2.6.1 – Nomenclatura	12
2.6.2 – Propriedades físicas e químicas da quitina e quitosana	13
2.6.2.1 – Solubilidade da quitina	13
2.6.2.2 – Solubilidade da quitosana	14
2.6.3 – Hidrofilicidade e intumescimento	14
2.6.4 – Formação de membranas	14
2.6.5 – Degradação térmica	15
2.6.6 – Massa molar	16
2.6.7 – Sais de quitosana	16
2.6.8 – Espectroscopia	17
2.6.9 – Modificações químicas da quitina e quitosana	18
2.7 – Aplicações da quitina e quitosana	19
2.8 – Propriedades da poliacrilonitrila	21
CAPÍTULO III – PARTE EXPERIMENTAL	22
3.1 – Materiais	22
3.2 – Medidas	22
3.3 – Extrações e síntese	23
3.3.1 – Extração da quitina	23
3.3.2 – Síntese da quitosana	24

3.3.3	– Síntese da carboximetilquitina	25
3.3.4	– Preparação de reações de copolimerização de enxerto	26
3.3.5	– Reações de copolimerização homogênea de enxerto de acrilonitrila sobre quitosana, CMQ e CMC na presença de Ce^{4+}	27
3.3.6	– Hidrólise da quitina enxertada	27
CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO		28
4.1	– Reações de copolimerização de enxerto de acrilonitrila sobre quitina na presença de Ce^{4+}	28
4.1.1	– Efeito da concentração do iniciador redox	28
4.1.2	– Efeito da concentração do monômero	29
4.1.3	– Efeito da temperatura no enxerto da acrilonitrila sobre quitina em meio aquoso	29
4.1.4	– Efeito do tempo na copolimerização de enxerto de acrilonitrila sobre quitina em meio aquoso	30
4.1.5	– Efeito do solvente nas reações de copolimerização de acrilonitrila sobre quitina na presença de Ce^{4+}	31
4.1.6	– Efeito da concentração do ácido sulfúrico nas reações de copolimerização de enxerto de acrilonitrila sobre quitina em meio aquoso em presença de Ce^{4+}	32
4.1.7	– Evidências do enxerto de acrilonitrila sobre quitina na presença de Ce^{4+} ..	32
4.1.7.1	– Caracterização do enxerto através da espectroscopia infravermelho	32
4.1.7.2	– Confirmação do enxerto através da hidrólise com HCl 6N	33
4.1.7.3	– Confirmação da eficiência da extração do solvente	33
4.2	– Espectros infravermelhos das reações de enxerto de acrilonitrila sobre quitosana, CMQ e CMC, na presença de Ce^{4+}	39
4.3	– Discussão geral	45
CAPÍTULO V – CONCLUSÃO E SUGESTÕES		47
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		48

TABELAS

	Pág.
TABELA 1 — Cadeias macromoleculares em homopolímeros e copolímeros	05
TABELA 2 — Percentagem de enxerto dos monômeros (MMA), (AAc) e (AcV) sobre lâ .	07
TABELA 3 — Distribuição e características químicas das diversas estruturas quitinosas nos organismos vivos	08
TABELA 4 — Biossíntese da quitina	09
TABELA 5 — Processamento de quitina a partir de cascas de camarão e de diversos tipos de caranguejo, nos Estados Unidos	10
TABELA 6 — Estimativa global de materiais com potencial de quitina	10
TABELA 7 — Calor de intumescimento da quitina e fibras de celulose	14
TABELA 8 — Sais de quitosana e solubilidade em água	16
TABELA 9 — Efeito da concentração do iniciador redox no enxerto da acrilonitrila sobre a quitina em meio aquoso na temperatura de 25°C, durante 180 minutos	28
TABELA 10 — Efeito da concentração da acrilonitrila no enxerto sobre quitina em meio aquoso, na temperatura de 25°C	29
TABELA 11 — Efeito da temperatura no enxerto da acrilonitrila sobre quitina em meio aquoso para um tempo de reação de 180 minutos	30
TABELA 12 — Efeito do tempo na copolimerização de enxerto da acrilonitrila sobre quitina em meio aquoso	31
TABELA 13 — Efeito do solvente no enxerto da acrilonitrila sobre a quitina	31

FIGURAS

	Pág.
FIGURA 1 – Semelhança de estruturas entre a celulose, quitina e quitosana	03
FIGURA 2 – Projeções do modelo proposto para a α -quitina	12
FIGURA 3 – Projeções do modelo proposto para a β -quitina	13
FIGURA 4 – Curvas de degradação térmica diferencial	15
FIGURA 5 – Espectros infravermelhos de quitina, quitosana, quitosana coordenada com cadmio e cobre e polimolibdato de quitosana	17
FIGURA 6 – Obtenção da quitosana através da desacetilação da quitina	24
FIGURA 7 – Obtenção da carboximetilquitina através da eterificação da quitina com ácido cloroacético	25
FIGURA 8 – Sistema reacional na preparação da quitina enxertada	26
FIGURA 9 – Espectro infravermelho da quitina, em KBr	34
FIGURA 10 – Espectro infravermelho da poliacrilonitrila (PAN)	35
FIGURA 11 – Espectro infravermelho da quitina enxertada, em KBr	36
FIGURA 12 – Espectros infravermelhos da quitina enxertada (a) e da quitina após hidrólise ácida (b), em KBr	37
FIGURA 13 – Espectro infravermelho da quitina após extração da mistura física, tirado em KBr	38
FIGURA 14 – Espectro infravermelho da carboximetilquitina (CMQ), em KBr	40
FIGURA 15 – Espectro infravermelho da carboximetilcelulose (CMC), em KBr	41
FIGURA 16 – Espectro infravermelho da CMQ (a) e CMC (b), após enxerto com acrilonitrila, em KBr	42
FIGURA 17 – Espectro infravermelho da quitosana, em KBr	43
FIGURA 18 – Espectro infravermelho da quitosana enxertada com acrilonitrila, em KBr	44

RESUMO

A extração de um polissacarídeo de estrutura similar a da celulose chamado quitina [(1→4)-2-acetamido-2-desoxy-β-D-glucana] foi realizada a partir de cascas de camarões, matéria-prima abundante no litoral brasileiro.

O presente trabalho teve por objetivo fornecer subsídios para um estudo compreensivo do processo de copolimerização de enxerto (grafting) de monômeros vinílicos sobre a quitina e quitosana.

Foi estudada a reação de copolimerização de enxerto de acrilonitrila sobre quitina em presença do iniciador Ce^{4+} . As percentagens de enxerto e eficiência do processo foram dependentes das concentrações do monômero e iniciador, tempo de reação, temperatura e natureza do solvente. As velocidades de enxerto (R_g), de polimerização (R_p) e homopolimerização (R_h) foram determinadas.

Também foram efetuadas as reações de copolimerização de enxerto de acrilonitrila sobre quitosana, carboximetilquitina – CMQ – e carboximetilcelulose – CMC –.

A evidência do enxerto da acrilonitrila sobre quitina, quitosana, CMQ, CMC e os respectivos copolímeros enxertados, foi realizada através de espectroscopia infravermelho. A confirmação do homopolímero PAN, como resíduo da reação de hidrólise ácida da quitina enxertada também evidenciou o enxerto. Outra maneira de se comprovar o enxerto foi através da confirmação da eficiência da extração com solvente N,N-Dimetilformamida do homopolímero PAN a partir de uma mistura física de quitina e poliacrilonitrila.

ABSTRACT

The extraction of a polysaccharide with a similar structure to the cellulose called chitin [(1→4)-2-acetamido-2-deoxy-β-D-glucan] was achieved from the shrimps shells, a plentiful raw material in the Brazilian coast.

The purpose of this work is to provide subsidies to a comprehensive study of the copolymerization of grafting of vinyl monomers about the chitin and chitosan.

The reaction of copolymerization of acrylonitrile grafting about the chitin, in the presence of the initiator Ce^{4+} was studied. The percentagens of grafting and the efficiency of the process are conditioned to the concentrations of monomers and the initiator, time of reaction, temperature and the constitution of solvent. The grafting (R_g), the polymerization (R_p), the homopolymerization (R_h) velocities were determined.

The reactions of copolymerization of acrylonitrile grafting about chitosan, carboxymethylchitin – CMQ – and carboxymethylcellulose – CMC – were also accomplished.

The evidence of acrylonitrile about chitin, chitosan, CMQ, CMC and the concerning grafting copolymeros, was achieved through the infrared spectroscopy. The confirmation of homopolymero PAN, as well as the residue of the acid hydrolysis reaction of the grafting chitin also evidenced the grafting. A different way to comprove the grafting was through the confirmation of the afficiency of the extraction with solvent N,N-Dimethylformamida of the homopolymero PAN from a physical mixture of chitin and polyacrylonitrile.

CAPÍTULO I

OBJETIVOS E IMPORTÂNCIA DO TRABALHO

“Todos os fenômenos que ocorrem ao nosso redor, seja químico, físico ou biológico, obedecem às leis naturais e universais. Leis estas verificadas intuitivamente. A função do homem de ciência é a de agrupar os fenômenos em estruturas ordenadas, dentro das quais as descrições ficam infinitamente elegantes, lógicas e compactas.” (1)

As macromoléculas são formadas pela união de átomos em número superior a uma centena e apresentam propriedades características que as diferem das moléculas com baixa massa molar, como por exemplo em soluções, onde as interações entre moléculas de alta massa molar acarretam um pronunciado aumento da viscosidade, o que não se observa com as moléculas de baixa massa molar.

As macromoléculas podem ser obtidas através de reações de polimerização ou serem encontrados naturalmente, como por exemplo os polissacarídeos, proteínas, amido, lã, cabelo, seda natural, etc. (2)

No mundo moderno e com o crescente aumento da população mundial, inúmeras matérias-primas, obtidas através da natureza por meios caros e de difícil processamento, começam a rarear, obrigando aos profissionais da Química a uma busca incessante de novos materiais que possam vir a substituir os tradicionalmente utilizados. Estes novos materiais são pesquisados de tal maneira que possam virem a ser obtidos por processos mais acessíveis e com menor custo de produção, mantendo as propriedades dos materiais tradicionais.

Uma das matérias-primas de grande uso industrial é a celulose, um polímero natural que é utilizado na obtenção de inúmeros compostos, entre os quais podemos citar o carboximetilcelulose de sódio — CMC — que é um éter de celulose, solúvel em água, aniônico, fisiologicamente inerte, que forma soluções homogêneas. O CMC é obtido a partir da reação entre a celulose, o hidróxido de sódio e o monocloroacetato de sódio ou ácido monocloroacético, e suas propriedades físico-químicas permitem a sua utilização como agente: espessante, emulsionante, adesivo, floculante, aglutinante, etc. (3) Com intuito de substituir em parte substâncias obtidas a partir da celulose, vem sendo desenvolvido no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina estudos sobre o uso de um polissacarídeo natural — Quitina — extraído a partir das cascas de crustáceos (camarão, siri, etc.). A partir da quitina outros derivados são obtidos, como por exemplo a quitosana e a carboximetilquitina — CMQ. A quitina e quitosana possuem estruturas químicas semelhantes à da celulose (Fig. 1), constituídos de unidades de N-acetilglicosamina e glicosamina, respectivamente. Tendo em vista que são polímeros de caráter básicos, podem comportar-se como trocadores iônicos, visto que os grupos amino e hidroxila podem atuar como doadores de elétrons para íons de metais de transição. A quitina e seus derivados vem desper-

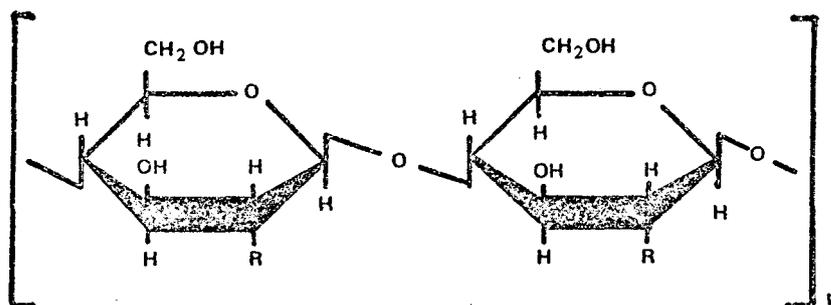


FIGURA 1 — Semelhança de estruturas entre a celulose, quitina e quitosana.

Celulose	—	R = —OH
Quitina	—	R = —NHCOCH ₃
Quitosana	—	R = —NH ₂

A copolimerização de enxerto pode ser feita por vários métodos de iniciação de polimerização, tais como: fotoquímico, de irradiação gama, de transferência de cadeia, de reações de abertura de anéis e de sistema redox. (7) O iniciador utilizado no presente trabalho foi o agente redox, pois o mesmo apresenta inúmeras vantagens sobre os outros iniciadores, tais como o de ser realizado à temperatura ambiente, não havendo riscos ao agitar a solução, e o de poder apresentar poucas reações laterais (reações via radical livre). (8)

Entre os iniciadores redox, os mais empregados são o ion cérico, acetilacetonato, o reagente de Fenton ($\text{Fe}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$), e quelatos de metais de transição. (8) No presente trabalho foi utilizado o Ce^{4+} por ser considerado um dos mais eficazes iniciadores redox para monômeros acrilatos. (9)

Vários monômeros são utilizados nas reações de enxerto sobre polímeros naturais, como por exemplo, ácido acrílico, acetado de vinila, metacrilato de metila e acrilonitrila. (10)

Várias reações de copolimerização foram realizadas, variando-se as condições reacionais, tais como concentração do iniciador redox, concentração do monômero, natureza do solvente, sob a temperatura de 25°C.

A quitina e a quitosana, além do grupo hidroxila, possuem também, respectivamente, grupamentos amida e amino que podem interagir com o ion cérico iniciando um processo de transferência de um elétron na reação de copolimerização de enxerto de acrilonitrila. (11)

A copolimerização de enxerto como um meio de modificação da estrutura, e por sua vez das propriedades físicas e químicas da quitina e quitosana é uma forma importante de promover o desenvolvimento de novos materiais de interesse biomédico e industrial.

CAPÍTULO II

INTRODUÇÃO

2.1 – CONCEITOS DE POLÍMEROS – POLIMERIZAÇÃO

O termo polímero é derivado do grego, que significa muitas partes. Polímeros são preparados através de um processo de polimerização, o qual envolve a combinação química de várias unidades químicas pequenas, denominadas monômeros. Essas unidades de repetição podem ser tanto átomos simples, tais como átomos de enxofre ou grupos de átomos, como unidades metileno ($-\text{CH}_2-$) no polipropileno.

Segundo a IUPAC, polímeros são substâncias caracterizadas por uma repetição múltipla de uma ou mais espécies de átomos ou grupos de átomos, unidos uns aos outros de maneira que mudanças na massa molar por acréscimo ou remoção de unidade monoméricas não alteram as propriedades gerais.

Polímeros que apresentam uma variação grande de massa molar são denominados polidispersos. Dependendo da aplicação de um determinado tipo de polímero, é necessário proceder-se o fracionamento, isto é, obter o polímero com massas molares da mesma ordem de grandeza (monodisperso). Esse procedimento é feito por diferentes métodos, tais como precipitação fracionada, cromatografia de coluna, etc.

Quando em polímero encontram-se mais de um tipo de unidades de repetição, o mesmo é chamado de copolímero, apenas um tipo de monômero, usa-se a expressão homopolímero. Há uma classificação para os copolímeros em alternados, em bloco e estatísticos, conforme mostrado na Tabela 1.

Quanto ao método de preparação, podem existir os polímeros de adição ou de condensação, conforme uma simples adição sem a formação de subprodutos ou uma reação em que são formadas pequenas moléculas, tais como HCl , KCl , H_2O , etc. (2)

Outra determinação importante é dada por Ledderhose, em 1878, que demonstrou claramente através de reações de hidrólise, que a quitina é composta de glicosamina e ácido acético.⁽¹⁴⁾

Um importante trabalho sobre quitina e principalmente seus derivados, foi desenvolvido por Rouget, em 1859, com a modificação da quitina, feita através do aquecimento da mesma em uma solução muito concentrada de hidróxido de potássio, tornando-a solúvel em ácidos orgânicos.⁽¹⁵⁾

Em 1894 Seiler chamou de quitosana ao produto desta modificação.⁽¹⁶⁾ Dentro da mesma linha de pesquisa, Von Furth e Russo (1906) mostraram que a quitosana forma sais cristalizáveis com ácidos e três anos mais tarde, 1909, Lowy estudou a composição elementar dos cristais de sulfato de quitosana.⁽¹²⁾

Vários estudos foram desenvolvidos com a finalidade de correlacionar a estrutura da quitina e quitosana com a estrutura da celulose. Com relação à quitosana, em 1950, a mesma foi descrita claramente como um polímero de glucosamina, com uma estrutura similar à da celulose.⁽¹²⁾ O primeiro livro sobre quitina foi publicado em 1951 e ficou conhecido como o livro de membranas e artrópodos, sendo escrito por Richards.⁽¹²⁾ Em 1955, Tracey publicou um artigo informando os procedimentos de detecção e métodos analíticos quantitativos da quitina. Com o avanço dos estudos da quitina e seus derivados, outros cientistas publicaram artigos sobre a química da quitina, merecendo destaque o livro de Jeuniaux, em 1963, que tratou, além da quitina propriamente dita, também de sua hidrólise enzimática.⁽¹⁷⁾

O primeiro estudo publicado sobre o complexo quitina-proteína foi feito por Rudall, 1967, sendo este assunto objeto de muitos outros estudos publicados por Friedman (1970), Hohnke e Scheer e Hunt (1970).⁽¹²⁾ Já em 1971, Jeuniaux publicou o primeiro volume inteiramente devotado ao estudo bioquímico da quitina.⁽¹⁷⁾

O primeiro livro interdisciplinar de quitina, fazendo a comparação de suas propriedades com quitosana e outros biopolímeros foi publicado em 1973, sendo seu autor Muzzarelli.⁽¹²⁾ No mesmo ano ocorreu também a publicação do livro de Walton e Blackwell, no qual foi descrito sobre os aspectos estruturais e biológicos da quitina.⁽¹⁷⁾ Outras publicações foram conhecidas em 1973 através de estudos feitos por Brimacombe e Whistler.^(12, 17)

O estudo físico-químico da quitina e seus derivados, quitosana, fosfato de quitosana, ditiocarbamato de quitosana, carboximetilquitina, entre outros, teve um avanço muito grande a partir de 1974, pois a cada dia torna-se maior o número de aplicações destes polímeros naturais.⁽¹²⁾ Publicações de Muzzarelli (1981) e Nicolaysen (1980) fornecem informações sobre a quitina e quitosana em escala piloto, na Noruega e Itália, tendo como matéria-prima de partida cascas de camarões e *Aspergillus niger*.⁽¹⁸⁾

2.3 – REAÇÕES DE COPOLIMERIZAÇÃO DE ENXERTO DE MONÔMEROS VINÍLICOS SOBRE POLISSACARÍDEOS

Novas reações de copolimerização de enxerto (graft copolymerization) têm sido estudadas por muitos pesquisadores. Enxertos com o uso de celulose, lã, seda, amido, etc. são efetuados, sendo que os monômeros mais empregados são a acrilonitríia, ácido acrílico, N-carboxianidros de aminoácidos, metil metacrilatos e como iniciadores o ion cérico, $Mn (AcAc)_3$, o

VO (C₅H₇O₂)₂ entre outros. (6, 19)

Polissacarídeos, em especial os que apresentam cadeia lateral, são raros e úteis para este campo. Tem sido estudado a possibilidade de enxerto de peptídeos, via enlace amida, sobre polissacarídeos com grupos aminos livres. Pouco se tem reportado sobre a preparação de polissacarídeos com cadeias laterais peptídicas. (20) Os trabalhos estão concentrados principalmente em torno da reação entre o N-carboxianidrido e os derivados alcoxi de polissacarídeos. As cadeias laterais polipeptídicas são conectadas à estrutura do polímero polissacarídico por uma ligação éster. Estes copolímeros enxertados tem o seu uso bastante considerado em aplicações biomédicas: imunoadsorventes, gel para cromatografia de afinidades, separadores de células, etc. (20)

Recentemente, foram efetuadas reações de quitina parcialmente desacetilada em condições heterogêneas com o N-carboxianidrido de amino ácidos para produzir copolímeros enxertados. Este novo tipo de polímero enxertado tem intumescimento diferente do obtido através da quitina original. As condições heterogêneas são apropriadas para a aplicação em vários tipos de materiais quitinosos. (20)

O enxerto de monômeros vinílicos — metacrilato de metila (MMA), ácido acrílico (AAc) e acetato de vinila (AcV) — com a utilização de oxiacetilacetato de vanádio [VO(C₅H₇O₂)₂] como iniciador sobre lã (himachali wool) foi estudado por B. N. Misra, I.K. Mehta e C. S. Sood. (21) A copolimerização de enxerto foi efetuada segundo vários parâmetros, tais como temperatura, concentração do monômero, concentração do iniciador e tempo. A percentagem máxima de enxerto para cada monômero ocorreu a uma temperatura de 55°C.

A percentagem de enxerto (% G) e a percentagem de eficiência (% E) foram calculadas a partir das seguintes equações (1) e (2):

$$\% G = \frac{P_2 - P_1}{P_1} \times 100 \quad (1) \quad \% E = \frac{P_2 - P_1}{P_3} \times 100 \quad (2)$$

onde P₁, P₂ e P₃ representam, respectivamente, os pesos da lã original, da lã enxertada após a extração e do monômero adicionado. (21)

Os resultados obtidos por Misra e colaboradores, considerando a temperatura do enxerto dos monômeros (MMA), (AAc) e (AcV) sobre lã com iniciador VO(C₅H₇O₂)₂ no seu valor máximo, estão retratados na Tabela 2.

TABELA 2 — Percentagem de enxerto dos monômeros (MMA), (AAc) e (AcV) sobre lã.

	MMA ^a	AcV ^b	AAc ^c
% G	15,58	7,18	12,24
% E	3,31	1,54	2,35

lã: 1 g — H₂O: 200 ml — tempo: 120 min

a — [MMA] = 23,5 · 10⁻² moles/l — [VO (acac)₂] = 1,1 · 10⁻² moles/l

b — [AcV] = 27,3 · 10⁻² moles/l — [VO (acac)₂] = 2,4 · 10⁻² moles/l

c — [AAc] = 36,4 · 10⁻² moles/l — [VO (acac)₂] = 1,1 · 10⁻² moles/l

Na análise do efeito da temperatura, foi verificado que um adicional aumento da mesma conduz a um decréscimo na percentagem de enxerto. Este procedimento seria esperado, visto que no mecanismo da polimerização, o crescimento da cadeia polimérica abstrai um átomo de hidrogênio da matriz (lã) para gerar sítios ativos para o enxerto. A reação de abstração do hidrogênio são usualmente promovidas por uma elevação da temperatura. Acima de 55°C as reações terminais são aceleradas, conduzindo a um decréscimo na percentagem de enxerto.⁽²¹⁾

O uso da celulose e do amido é comum para as reações de copolimerização de enxerto tendo como monômero a acrilonitrila, cujos mecanismos de reações serão estudados no capítulo referente a resultados e discussão.

2.4. OCORRÊNCIA DA QUITINA

A quitina pode ser encontrada em grandes quantidades nos tegumentos (peles, membranas) de insetos e crustáceos, bem como nas paredes celulares de fungos.

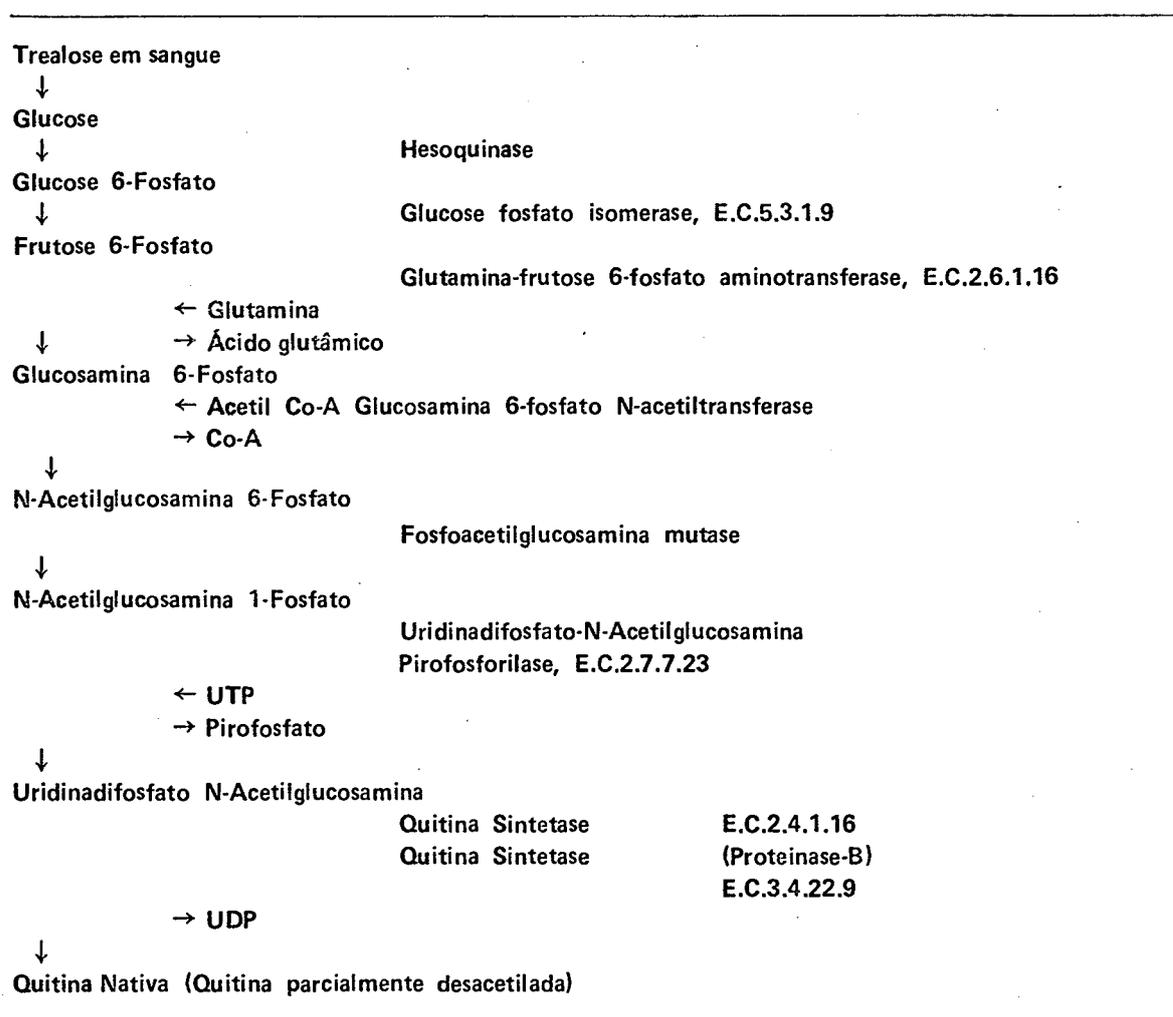
Na Tabela 3, são relacionados os tipos de organismos nos quais são encontrados a quitina e a percentagem participante na estrutura destes organismos.^(12, 18)

TABELA 3 — Distribuição e características químicas das diversas estruturas quitinosas nos organismos vivos.

ORGANISMOS	EXEMPLOS	MINERAIS	% DE QUITINA	OUTROS CONST. DO ORGANISMO
Fungos	Aspergillus flavus, niger, agaricus campestris Candida albicans	— —	traços até 45	polissacarídeos polissacarídeos
Algas	Chlorophyceae, ulva lactuca	—	traços	celulose
Bryozoa	Cristatella mucedo	CaCO ₃	2–6	proteínas
Brachiopoda	Inarticulata	CaCO ₃	29	collagen
Annelida	Polychaeta, aphrodite	—	20–38	quinona-proteínas
Moluscos	Loligo Paelei, octopus vulgaris	—	18	proteínas
<u>Arthropoda</u>	Crustaceos: palinurus vulgaris, cancer magister, pagurus	CaCO ₃	58–85	artropodina + clerotona
	Insetos: bombyx mori, locusta migratória	—	20–60	proteína
	Arachinida: mosca doméstica	—	4–22	proteína

A quitina, além de ser obtida por processos químicos como por exemplo, a hidrólise alcalina de cascas de camarão, siri, etc., pode ser sintetizada a partir de muitas enzimas, entre elas a quitina sintetase, segundo os estudos feitos por Lund e Kente (1961), Gilmour (1965), Gwinn e Stevenson (1973), Araki e Ito (1974), Ulane e Cabib (1976) e outros autores.⁽¹²⁾ Na Tabela 4 está esquematizado a biossíntese da quitina.⁽²²⁾

TABELA 4 — Biossíntese da quitina.



2.5. EXTRAÇÃO DA QUITINA E ASPECTOS ECONÔMICOS

Considerando que a quitina pode ser obtida através de processos de bioprodução e também do uso de rejeitos de camarão, lagosta, caranguejo, etc., estima-se que a produção anual mundial de quitina bioproduzida esteja na ordem de $> 10^9$ toneladas. Fontes do Departamento Comercial dos Estados Unidos, fornecem dados de produção, em toneladas, de quitina, partindo de cascas de camarões e diversos tipos de caranguejo, constantes na Tabela 5.⁽¹⁷⁾

TABELA 5 — Processamento de quitina a partir de cascas de camarões e de diversos tipos de caranguejo nos Estados Unidos, em 1973.

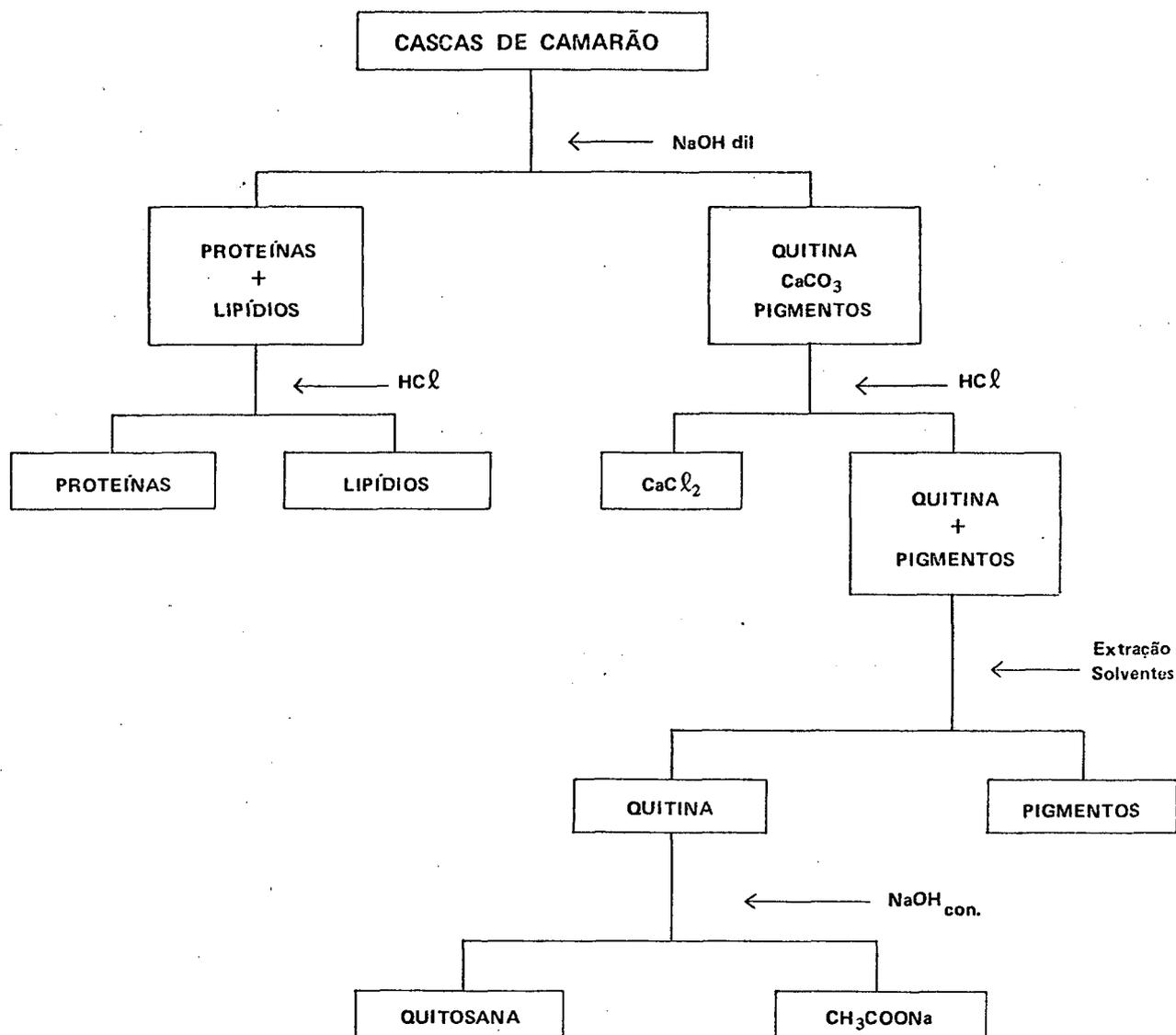
PRODUTO	REJEITO SECO (ton)	% QUITINA	QUITINA (ton)
Camarão	78.996	28	22.118
Caranguejo			
— azul	8.263	14	1.156
— rei	4.358	35	1.525
— outros	1.634	14	228

As estimativas anuais para a produção de quitina a partir de rejeitos marítimos (camarões, mariscos, lula) e também de fungos, estão relacionados na Tabela 6, dados em toneladas. A mesma faz uma comparação entre a carga úmida dos produtos e a carga seca, onde é verificado uma queda em torno de 60 a 65% na produção de quitina.⁽¹⁷⁾

TABELA 6 — Estimativa global de materiais com potencial de quitina.⁽¹⁷⁾

PRODUTO	QUITINA CONTIDA NO REJEITO			
	Carga úmida	% sólido	Carga seca	Potencial de quitina
Camarão/siri	468	30–35	154	39
Krill	3.640	22	801	56
Marisco/ostra	521	90–95	482	22
Lula	99	21	21	1
Fungo	790	20–26	182	32
TOTAL	5.518	—	1.640	150

A extração de quitina a partir de rejeitos marítimos é de grande importância econômica, pois além do fornecimento de quitina, os mesmos podem fornecer outros produtos, tais como a quitosana, pigmentos, proteínas, lipídios, acetato de sódio, cloreto de cálcio, etc. Utilizando o método de Peniston e Johnson (1975) verifica-se, através do Esquema a seguir, a obtenção de quitina, quitosana e outros produtos.⁽²³⁾



Além dos processos descritos anteriormente, é interessante citar outros métodos utilizados na produção de quitina e seus derivados.

Método de Hackman (1954) através da acidificação das cascas de crustáceos com HCl 2 N por 5 horas a uma temperatura de 100°C. Partindo de 100 g de matéria-prima, com a obtenção de aproximadamente 91 g de quitina.⁽²⁴⁾ O método que utiliza a hidrólise básica com uma solução de hidróxido de sódio a 10% foi descrito por Whistler e Bemiller em 1962.⁽²⁵⁾ Horowitz, Roseman e Blumenthal, em 1957, utilizaram a carapaça de lagosta (10 g), que, extraída com ácido fórmico (100 ml a 90%) por 18 horas fornece o produto final que é a quitina.⁽²⁶⁾ O método de Foster e Hackman (1957), a quitina é extraída de carapaça de caranguejo através de altas temperaturas com solução de hidróxido.⁽²⁷⁾ Takeda e Abe (1962) e Takeda e Katsuura, em 1964, utilizaram como matéria-prima o caranguejo rei, cuja carapaça é descalcificada com EDTA até pH 10,0 e sofrendo a seguir a ação de enzimas, torna-se possível a obtenção de quitina.⁽²⁸⁾

Dependendo da matéria-prima, cada região poderá optar por um ou outro método que possa ser mais vantajoso economicamente e de fácil isolamento.

e aphrodite aculeata bem como na "pen-of squid". Por sua vez a γ -quitina é encontrada em cutícula de "squid loligo". Esta classificação está baseada no número de cadeias presentes na unidade celular. Para o tipo α são encontradas cadeias dispostas em direções antiparalelas; para o tipo β são observadas apenas um tipo de cadeia dispostas em direções paralelas e para o tipo γ teremos três cadeias, sendo a central correndo entre duas adjacentes. (12)

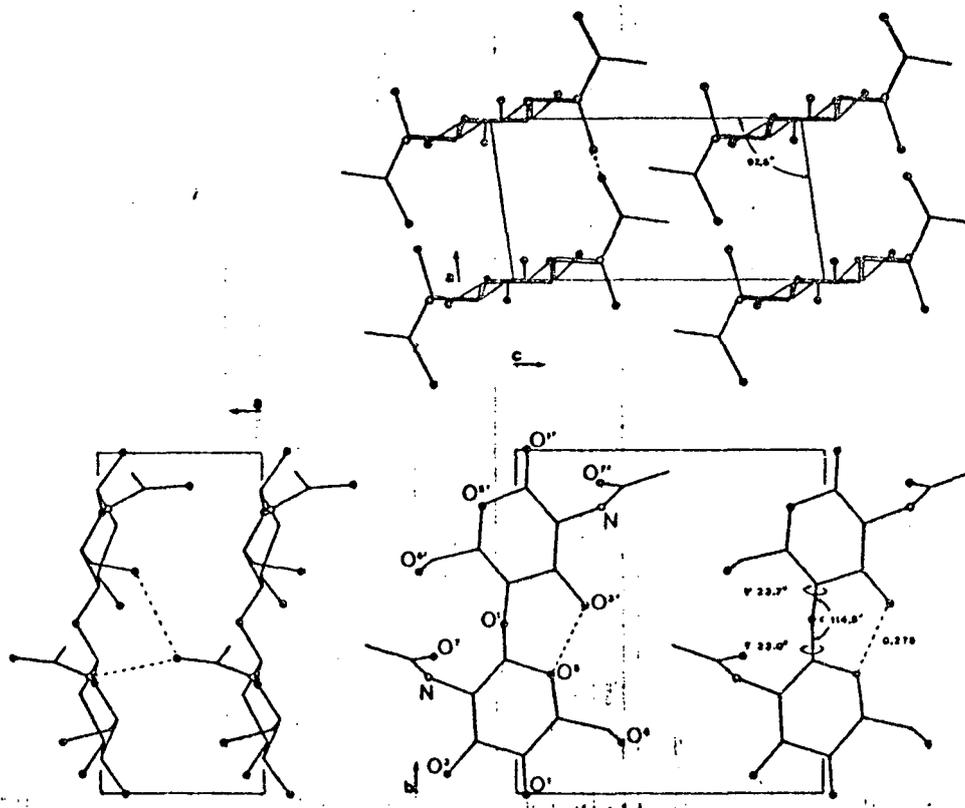


FIGURA 3 — Projeções do modelo proposto para a β -quitina.

2.6.2 — Propriedades físicas e químicas da quitina e quitosana

2.6.2.1 — Solubilidade da quitina

A solubilidade da quitina em alguns solventes está relacionada com a sua procedência, isto é, com o tipo de matéria-prima utilizada na sua obtenção. O tipo mais comum de quitina (β -quitina) é obtido através de cascas de caraquejo e cascas de camarão, sendo que este tipo de quitina é solúvel em solventes do tipo hexafluorisopropanol, hexafluoracetona, 2-cloroetanol (dissolve completamente), HCl concentrado, H_2SO_4 , H_3PO_4 (78-97%) e ácido fórmico anidro. (12) Este mesmo tipo de quitina não é solúvel em água, ácidos diluídos, alcalis diluídos ou concentrados, álcool e outros solventes orgânicos. A quitina obtida a partir de Loligo "pen" β com ácido fórmico a 88% intumece e depois dissolve, porém com ácido fórmico 99%-100% dissolve completamente, mas não é redissolvido quando precipitado com água, enquanto que com ácido trifluoracético, dimetilformamida, este tipo de quitina não é solúvel. (12)

Uma dispersão da quitina pode ser feita a quente com uma solução concentrada de tiocianato de lítio. A quitina é precipitada deste sal disperso com a adição de etanol ou acetona. Como consequência desta precipitação, a mesma pode se entrelaçar de maneira similar à empregada para a celulose.⁽¹⁸⁾

2.6.2.2 – Solubilidade da quitosana

A quitosana, preparada a partir da quitina através da desacetilação, com uma solução de hidróxido de sódio a 65%, apresenta insolubilidade em presença de água, ácidos concentrados, alcalis, álcool e acetona, enquanto que na presença de solução de ácido acético diluído torna-se solúvel. Outros solventes, como amônia líquida e hidróxido de cobre e amônio que solubilizam a celulose, mas não dissolvem a quitina, provavelmente apresentam a substituição no C-2 da formação do complexo requerido.⁽¹²⁾

2.6.3 – Hidrofilicidade e Intumescimento

O calor de intumescimento da quitina e de fibras de celulose em água e em soluções de hidróxido de sódio em várias concentrações, na temperatura de 20°C, foram estudadas por Klemkova e Plisko em 1957⁽²⁹⁾, cujos valores encontrados estão indicados na Tabela 7.

TABELA 7 – Calor de intumescimento da quitina e fibras de celulose.

Material Investigado	Umidade %	Calor de intumescimento, cal x g ⁻¹				
		em H ₂ O	em soluções de NaOH % conc.			
			8	12,0	17,5	34,5
Quitina	8,90	12,4	—	3,8	6,7	79,9
Fibras de celulose	8,96	17,3	13,4	22,5	26,8	54,7

2.6.4 – Formação de membranas

Tanto a quitina como um de seus principais derivados, a quitosana, podem formar membranas através do uso de solvente adequado.

Capozza (1975) com uma solução de 2% de quitina em hexafluorisopropanol ou com uma solução de 1,4% de hexafluoracetona sesquihidratado, preparou membranas de quitina, sendo as mesmas transparentes, flexíveis e não sofrem hidrólise quando deixadas em água corrente por diversos dias. As membranas de quitina têm um bom uso em aplicações médicas.⁽¹²⁾

As membranas de quitina e quitosana podem ser obtidas utilizando o solvente adequado, como por exemplo, ácido tricloroacético (40%) + hidrato de cloral (40%) + cloreto de metileno ou ainda N.N.-dimetilacetamida + LiCl para a formação de membranas de quitina e ácido acético ou ácido fórmico para soluções de quitosana com a conseqüente evaporação do solvente para a formação de membranas de quitosana.⁽¹²⁾

2.6.5 — Degradação térmica

A quitina e quitosana quando expostas a altas temperaturas e em contato com o ar, sofrem degradações. A análise através de aparelhos térmicos determinou que os polímeros são resistentes a temperaturas entre 100 e 120°C.

Dados reportados por Bihari-Varga, Sepulchre e Moczar referentes a N-acetilglicosamina, poliacetilglicosamina e quitosana estão representadas na Figura 4.⁽¹²⁾

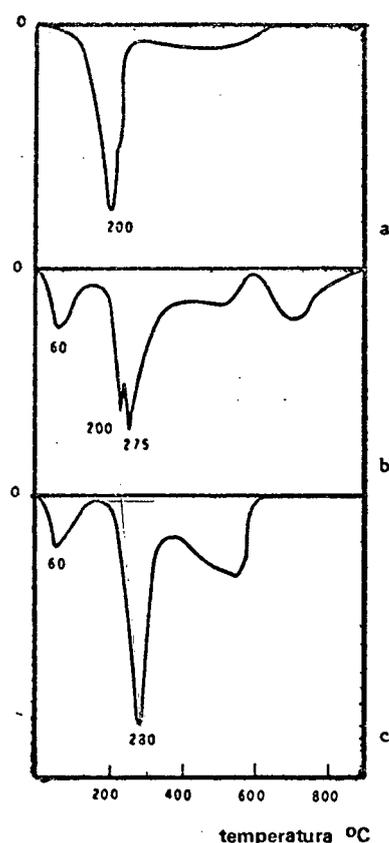


FIGURA 4 — Curvas de degradação térmica diferencial: a — N-acetil-D-glicosamina; b — quitina obtida após acetilação da quitosana; c — quitosana.

A decomposição térmica do N-acetil-D-glucosamina ocorre a uma temperatura máxima de 200°C e em um segundo processo entre 400 e 450°C. Os polímeros apresentam uma crescente termoestabilidade: perdem água a uma temperatura de 60°C e a sua temperatura de degradação situa-se em 275°C e 280°C para a quitina e quitosana, respectivamente. O pico de 200°C é devido à presença de componentes, havendo um pequeno grau de polimerização.⁽¹²⁾

2.6.6 – Massa molar

Várias técnicas são usadas para a determinação da massa molar de polímeros, tais como: osmometria, viscosimetria, espalhamento de luz (na faixa de $5 \times 10^3 - 10^7$ da massa molar média), cromatografia em gel (massa molar média $10^2 - 10^7$) e osmossedimentação (massa molar média superior a 10^4).

A massa molar da quitosana utilizada neste trabalho, foi determinada por Osvaldino G.B. (30) por viscosimetria, usando um viscosímetro de UBELLOHD, cujo valor encontrado de $(1,55 \pm 0,10) \times 10^5$ daltons é comparável à massa molar da quitosana parcialmente acetilada da literatura.

2.6.7 – Sais de quitosana

A quitosana, através da reação de neutralização com ácido adequado, pode formar vários sais, sendo que a solubilidade dos mesmos depende do ácido usado. A reação obedece a equação geral:



A Tabela 9 fornece alguns sais de quitosana com sua respectiva solubilidade em água, onde s = solúvel, ls = levemente solúvel e ins = insolúvel. (12)

TABELA 8 – Sais de quitosana e solubilidade em H₂O.

SAL	SOLUBILIDADE
Monocloroacetato	s
Dicloroacetato	s
Molibdato	ins
Benzoato	s
Borato	s
Salicilato	ls
Cianato	ls
Cromato	ins
Sulfato	ins
Hipoclorito	ls
Acetato	s
Nitrato	ls
Fosfato	ls
Sulfito	s

2.6.8 — Espectroscopia

Muitos autores publicaram resultados obtidos com espectroscopia infravermelho da quitina, da quitosana e da quitina modificada.^{(12) (31)}

Os espectros infravermelhos da quitina mostram bandas características da amida na região de 1665 cm^{-1} para o estiramento $\text{C} = \text{O}$, de 1555 cm^{-1} para a deformação $\text{N} - \text{H}$ e na região de 1313 cm^{-1} para as ligações CN e CH_2 .

Para a quitosana o espectro infravermelho mostrou-se diferente do apresentado para a quitina, sendo observado uma nova banda na região de 1590 cm^{-1} que corresponde à deformação NH_2 , mais intensa que a banda de 1665 cm^{-1} da quitina, observando-se ainda o desaparecimento da banda 1555 cm^{-1} da quitina.

A quitosana quelada com cobre mostrou as seguintes substituições nas bandas de absorção de $\text{O} = \text{C} - \text{NHR}$: $1650 \rightarrow 1620\text{ cm}^{-1}$; NH_2 : $1590 \rightarrow 1575\text{ cm}^{-1}$; $-\text{NH}_3^+$: $1560 \rightarrow 1510\text{ cm}^{-1}$. Além disto, $1650 \rightarrow 1625\text{ cm}^{-1}$ para cada complexo de mercúrio, de níquel e $1650 \rightarrow 1640\text{ cm}^{-1}$ e $1560 \rightarrow 1530\text{ cm}^{-1}$ para complexos de ferro com quitosana. Com estes resultados deduz-se que não somente os grupos NH_2 e $-\text{NH}_3^+$ mas também o grupo N-acetilamina na quitosana macromolecular tem considerável interação com íons metálicos ou com sais metálicos.⁽¹²⁾ O íon metálico introduzido modifica o espectro, porém, depende da natureza do mesmo, da concentração e do contra-íon. O novo espectro é registrado na Figura 5 para o polimolibdato de quitosana.⁽¹²⁾

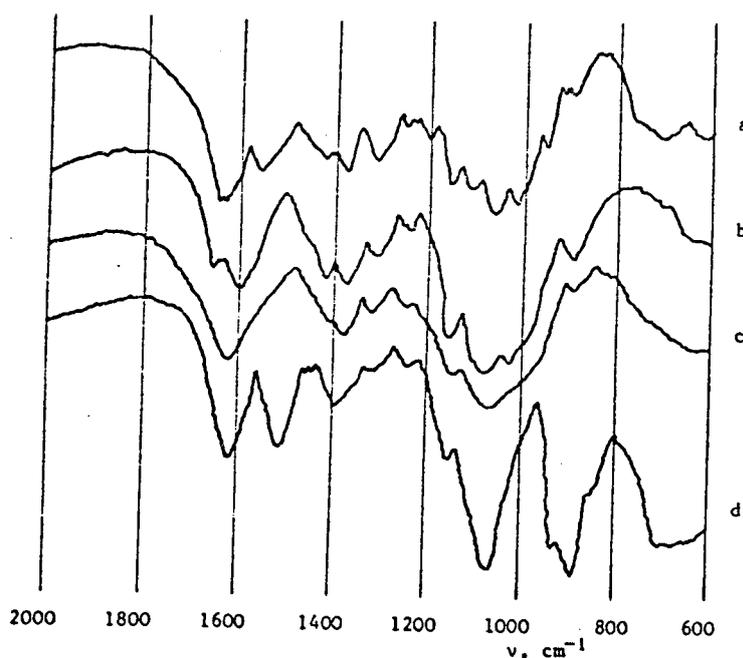


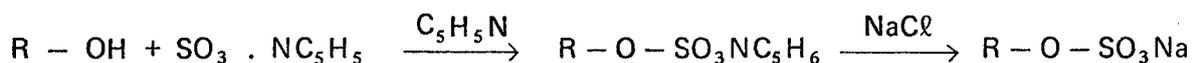
FIGURA 5 — Espectros infravermelhos de: a — quitina; b — quitosana; c — quitosana coordenada com cádmio e cobre; d — polimolibdato de quitosana.

No capítulo referente a resultados e discussão, serão apresentados os espectros infravermelhos da quitina e seus derivados e da quitina modificada através de reações de enxerto.

2.6.9 – Modificações químicas da quitina e quitosana

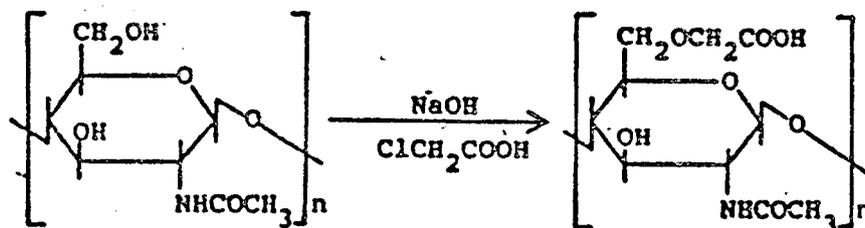
Estudos foram desenvolvidos com a finalidade de obtenção de derivados da quitina e quitosana para aplicações nas mais diversas áreas, tais como química, medicina, industrial, etc.

Uma das modificações da quitina e quitosana é através da sulfonação com a finalidade de se obter polissacarídeos anticoagulantes com estrutura similar a heparina. Complexos com anidrido sulfúrico, piridina, dioxana e N, N-dimetilanilina foram usados por Jones (1954) para direcionar a sulfonação pelo grupo hidroxila da quitina:⁽¹²⁾⁽³²⁾



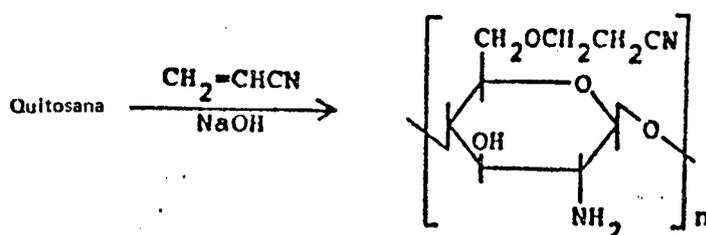
Para a sulfonação, vários reagentes são bastante usados incluindo ácido sulfúrico concentrado, oleum, trióxido de enxofre/piridina, trióxido de enxofre/dióxido de enxofre e ácido clorosulfônico como o mais usado de todos.

A carboximetilação, para a obtenção da carboximetilquitina e carboximetilquitosana, foi muito bem estudada por Okimasu em 1958, Plisko e Danilov em 1963. Porém, em 1968, Trujillo⁽³²⁾, fez a preparação da carboximetilquitina em reação com dimetilssulfoxido (DMSO) utilizando hidróxido de sódio a 65% e ácido monocloroacético e como solvente álcool etílico.



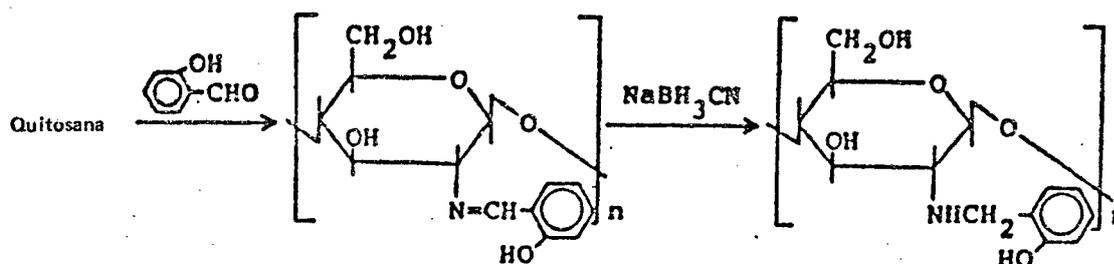
A carboximetilquitina apresenta uma interessante aplicação, publicada recentemente, e diz respeito a preparação de células vermelhas artificiais de sangue.⁽³²⁾ Estuda-se também, a possibilidade da carboximetilquitina substituir parcialmente a carboximetilcelulose, matéria-prima de grande importância industrial, em aplicações, tais como: espessante e estabilizante na indústria alimentícia, agente de suspensão e uniformização da indústria de cosméticos, atuação como aglutinante e adesivo da camada de revestimento de eletrodo, na fabricação de eletrodos, etc.⁽³²⁾

A cianoetilação da quitosana com acrilonitrila é uma maneira similar de preparação da cianoetilcelulose. A cianoetilquitosana misturada com intrato de celulose, forma membranas as quais são usadas em microfiltração.⁽³²⁾



A reação de Schiff entre quitosana e aldeídos ou cetonas dá a correspondente aldimina e cetoiminas, as quais podem ser hidrogenadas para formar produtos menos suscetíveis à hidrólise. Quitosana alquilada a partir de aldeídos simples e cetonas, tem sido isolados como um pó branco com grau de substituição 23–33%. As ligações de hidrogênio intramolecular são aparentemente enfraquecidas pela presença de substituinte volumoso e assim a propósito desta hidrofobicidade, a quitosana alquilada dilata grandemente em água; elas retêm a habilidade de formar filmes de quitosana, e as membranas podem ser formadas a partir das suas soluções em ácido acético.⁽³²⁾

A reação de aminação reductiva de quitosana com aldeído polifuncional e cetona dá acesso para polianfólitos, tais como o obtido da salicilaldeído.⁽³²⁾



Recentemente Domard e Rinaudo (1983)⁽³³⁾ propuseram uma adaptação no procedimento descrito por Kenne e Lindberg⁽³⁴⁾ na preparação de quitosana a partir de lipopolissacarídeos.

A principal diferença do método anterior é o uso de tiofenol, o qual extrai o oxigênio, prevenindo a degradação e exercendo o efeito catalítico. Isto resulta numa melhor desacetilação com menor degradação. Vários parâmetros experimentais têm sido estudados a fim de encontrar as condições ideais para preparação de uma quitosana 100% desacetilada com peso molecular relativamente alto.

O conteúdo de acetil pode ser determinado com maior ou menor exatidão por espectroscopia de IV, UV-vis, potenciometria e titulação química.⁽³²⁾

Quitosana parcialmente succinilada e a O-hidroxiethyl quitosana contendo ambos os grupos amino e carboxílico, mostraram uma variável solubilidade em água, álcalis diluídos e ácidos diluídos, dependendo do grau de substituição.⁽³²⁾ Novas reações com carbodiimidas têm sido preparadas na formação de géis, com baixo grau de ligação cruzada.⁽³²⁾ Quitosana acetilada é obtida como partículas porosas quando uma solução aquosa de quitosana é tratada como uma solução de tolueno com anidrido acético. Estas partículas porosas são úteis como peneira molecular.⁽³²⁾

Além disso, os filmes de quitina aciladas têm sido empregados como materiais biocompatíveis (coagulante sanguíneo).⁽³²⁾

2.7 – APLICAÇÕES DA QUITINA E QUITOSANA

Os japoneses processam 300 toneladas de quitina por ano de grande valor comercial, que é usado principalmente para purificação de água ou para tratamento de lixo resultantes da indústria de alimentos.⁽³⁵⁾

No restante do mundo a quitina é pouco usada, tornando-se um problema de poluição

devido a liberação de histaminas, altamente tóxicas que estão associadas quimicamente à quitina, liberadas na forma de lixo, pelas indústrias que processam alimentos com bases em crustáceos (siris e camarões).⁽³⁵⁾

As aplicações da quitina são muito amplas, tais como suturas cirúrgicas, gases para queimaduras, lentes de contatos, fungicidas, drogas para o controle do nível de colesterol no sangue, indústria de alimentos, biomédica, cromatografia, cosméticos, adesivos, etc.

Na indústria alimentícia, a quitina e seus derivados tem grande aplicação como agentes texturizantes e estabilizantes na fabricação de sorvetes, por exemplo, na fabricação de pães com alto teor de fibras, etc. Na biomassa, a quitosana tem sido usada como coagulante polieletrólítico, como agente flocculante para a recuperação de proteínas a partir do processamento de lixo de alimentos.⁽³⁵⁾

Segundo G. G. Allan, a quitosana é usada no tratamento tópico de certos tipos de infecções. B. K. Ghosh, chefe veterinário do Maitri Baag Zoo, em Bhilai, Índia, tem usado a quitosana em solução de ácido acético para o tratamento de macacos que sofrem de dermatites causadas por infecções de ácaros. A dermatite desapareceu em dois dias e novos pêlos começaram a crescer em 10 dias; ao contrário dos tratamentos tópicos convencionais, o tratamento com quitosana parece determinar uma condição de cura permanente.⁽³⁵⁾

A quitosana e seus derivados, os quais não contêm proteínas, não são ideais para alimentação animal, porém parecem ser digeríveis por galinhas e gado, segundo os estudos de Shigehiro Hirano. Uma galinha de 8 semanas de vida, alimentada com uma dieta contendo 10% de N-acetilquitina, aumentou seu peso corporal em 77% durante quinze dias de estudos; entretanto, animais alimentados com 10% de quitosana, ganharam somente 12% de seu peso corporal durante o estudo, o que demonstra uma grande aplicação dos derivados de quitosana na indústria alimentícia de animais domésticos.⁽³⁵⁾

A prevenção de cáries é feita através da neutralização do ácido láctico que se origina na boca e ataca o esmalte dos dentes. O uso de dentifrícios contendo quitosana é de grande eficácia, pois, pela sua característica básica, forma lactato de quitosana com pH neutro, tornando-se inofensivo para o esmalte dos dentes, além do poder cicatrizante que a quitosana apresenta.⁽³⁶⁾

A quitosana hidrossolúvel pode facilmente entrar na formulação de cremes e géis, porque são compatíveis com a emulsão usada na fabricação dos mesmos, devido ao seu caráter estabilizante.⁽³⁶⁾

Recentemente, aplicações biomédicas da quitina e quitosana têm sido ressaltadas, tais como cicatrizantes de feridas e queimaduras na forma de películas de quitosana e soluções de quitina, a ação bacteriostática de soluções de quitosana em ácido acético tem sido ressaltada para o tratamento de feridas provocadas por fungos ou bactérias do tipo *S. epidermis*.⁽⁵⁾⁽³⁷⁾

Dentro da indústria alimentícia, pode-se ainda ressaltar que a quitina, através da pirólise, gera formação de pirazinas que são compostos muito importantes como aromatizantes, entrando no processo de fabricação de muitos alimentos.

Além das aplicações citadas, a quitina e quitosana estão sendo estudadas com a finalidade de serem aplicadas em cromatografia, plásticos, tintas poliméricas, catalisadores homogêneos, modificação de eletrodos através de membranas com complexos incorporados, formação de compósitos, ou seja, incorporação de metais.⁽¹²⁾

Em cromatografia, a quitina tem sido usada em camadas delgadas para a separação de aminoácidos e de alguns fenóis, onde ela é superior à sílica-gel. Pode-se concluir, que quitina e quitosana têm seu emprego como suportes sólidos para imobilização de enzimas como fosfatase ácida, α -quimotripsina, glicose isomerase, β -galactosidase e D-glicoseoxidase.⁽¹²⁾

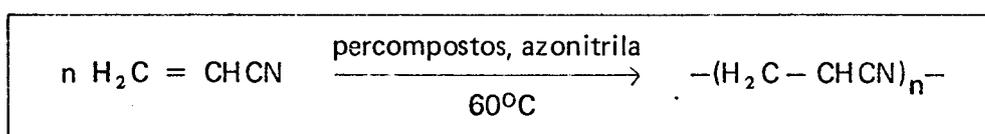
2.8 – PROPRIEDADES DA POLIACRILONITRILA

A substância chamada de acrilonitrila, cuja fórmula é $H_2C = CHCN$ com ponto de ebulição igual a $78^\circ C$, pode transformar-se num polímero através de uma reação em cadeia (polimerização de adição), na forma de plástico ou fibra, chamado de poliacrilonitrila (PAN). Na forma de fibra existe um grande interesse na indústria básica, especialmente na fabricação de componentes de aeronaves, devido à sua alta resistência.⁽³⁸⁾

A poliacrilonitrila (PAN) é um polímero que apresenta as seguintes características:

– massa molar entre 50.000 – 100.000, densidade igual a 1,18, amorfo, orientável sob tração.

A sua preparação pode ser esquematizada da seguinte maneira:



As propriedades mais importantes da PAN são: alta resistência adquirida após tração e resistência a solventes.⁽²⁾

Por se tratar de uma fibra, a PAN pode ter sua aplicação industrial típica como substituto da lã. Os nomes comerciais mais conhecidos são: Acrilan, Orlon, Dralon.⁽²⁾

Além da PAN, a acrilonitrila é a matéria-prima para a obtenção do copolímero de butadieno-acrilonitrila-NBR – um elastômero de grande importância industrial pois apresenta, entre outras propriedades, grande resistência a gases e líquidos apolares.⁽²⁾ Dentre as aplicações mais conhecidas para o elastômero NBR podem ser citadas as seguintes: fabricações de mangueiras, gaxetas, forração de tanques, válvulas – onde há contato com gasolina e outros líquidos apolares. O nome comercial bastante conhecido do NBR é nitriflex.⁽²⁾

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 – MATERIAIS

A acetona, PA, foi adquirida da VETEC Química Fina Ltda. A acrilonitrila, 99% GC, $d = 0,80$ foi comprada da FLUKA AG, CH-9470 Buchs Packed In Switzerland e também foi utilizada a acrilonitrila fornecida pela RIEDEL – de Haën AG-D-3016 Seelza-1. Os demais reagentes usados durante a parte prática tais como N.N-Dimetilformamida PA com $d = 0,95$ kg e 99%; sulfato de Cério IV. $6 H_2O$; H_2SO_4 $d = 1,84$ e 95-97%; metanol PA 99,5% $d = 0,79$; ácido fórmico a 98%; HCl PA; ácido acético PA e pentóxido de fósforo sob o nome de sicapent mit Indikator, foram adquiridos junto a MERCK CHEM. Co. Para a obtenção da atmosfera inerte na prática de enxerto, foi utilizado N_2 gasoso comprado junto a WHITE MARTINS S/A.

3.2 – MEDIDAS

As pesagens foram realizadas em uma balança analítica marca Mettler, modelo AE 100. As medidas de pH foram feitas com um eletrodo de vidro combinado da Analion Ind. e Com. Ltda, modelo V-620, e com um pH metro da Analion Ind. e Com. Ltda, modelo PM-600 digital, o qual foi calibrado com soluções tampões.

A matéria-prima, bem como os produtos finais das sínteses, foram secas através de um sistema de vácuo equipado com uma Bomba de Auto Vácuo modelo E-2 M'' série 23582 da Edwards do Brasil S/A, equipada com motor modelo 56A CV-173 da Eletromotores WEG/SA.

Foi utilizada também uma centrífuga modelo MLW T-62 de 60 HZ 200 W da VEB MLW ZENTRIFUGENBAU (República Democrática Alemã).

As caracterizações da quitina e quitosana, bem como da poliacrilonitrila (PAN) e dos produtos enxertados, foram feitas pela obtenção de espectros na região do infravermelho através do uso do aparelho INFRARED SPECTROPHOTOMETER marca PERKIN-ELMER modelo 781 existente no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

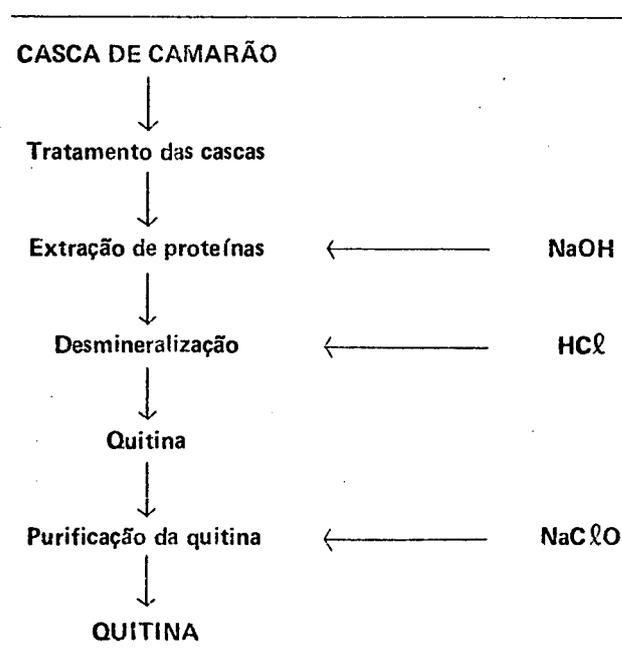
3.3 – EXTRAÇÃO E SÍNTESE

3.3.1 – Extração da quitina

A matéria-prima utilizada para a extração da quitina [(1→4)-2-acetamido-2-desoxi-β-D-glucana], foi casca de camarão, bastante abundante no litoral catarinense. A partir das cascas de camarão previamente tratadas, foi feita a extração de proteínas através dos métodos descritos por Madhavam e Ramachadram⁽³⁹⁾ e por BeMiller⁽⁴⁰⁾⁽²⁵⁾, os quais foram adaptados às nossas condições experimentais.

A matéria-prima foi submetida a um tratamento (brando) com álcalis. Foi utilizado, numa primeira etapa, 20 litros de NaOH comercial à uma concentração 2M tendo a desproteinação sido efetuada por 24 horas, sendo que após esta etapa, três outros ataques de NaOH foram processados a uma concentração de 1,5 M, sempre por 24 horas cada, até a completa desproteinação. A mistura alcalina contendo proteínato foi então separada do resíduo sólido contendo quitina, sais de cálcio e pigmentos. O resíduo desproteínado foi utilizado na etapa de desmineralização com ácidos, após eliminação do NaOH com água corrente.

No tratamento para a desmineralização do resíduo quitinoso obtido nas etapas anteriores, foi utilizada uma adaptação dos métodos descritos por Hackman⁽²⁴⁾ e por Broussignac.⁽⁴⁰⁾ O material foi digerido com ácido clorídrico e uma concentração 2M por um espaço de tempo correspondente a 12 horas, após o que, a solução resultante foi filtrada, sendo que o resíduo desmineralizado contendo quitina, foi utilizado na etapa seguinte que corresponde a purificação da quitina. Esta, por sua vez, corresponderá na eliminação de pigmentos e lipídios através de agentes oxidantes. No presente caso, foi utilizado hipoclorito de sódio comercial, sendo consumidos 4 litros – esquema abaixo⁽¹⁷⁾:



Após ser purificada, a quitina foi submetida a um processo de secagem à uma temperatura de 40°C em estufa a vácuo. O rendimento obtido da carga inicial de 24 kg de cascas úmidas, foi de 681 g de quitina seca.⁽¹⁷⁾

3.3.2 – Síntese da quitosana

A quitosana [(1→4)-2-amino-2-desoxy- β -D-glucana] foi obtida por hidrólise básica da quitina de acordo com os métodos modificados de Rigby e Wolfron, Moher e Choney e ainda Wolfron e Shen-Han⁽³⁵⁾. Partindo-se de 50 g de quitina, foi efetuado o tratamento com NaOH a 50% (m/v) em refluxo durante 7 horas a uma temperatura de 125°C, após o que foi efetuada a filtração desta mistura e lavada com água até pH 7 e, em seguida, solubilizada com uma solução de ácido acético a 2% (v/v) na proporção de 1 g de quitosana para 100 ml de solução. Completa a solubilização, a solução foi filtrada e então a quitosana foi precipitada com excesso de NaOH 2M. A quitosana obtida foi separada por filtração e seca a vácuo por 72 horas. Por esse método o grau de desacetilação da quitosana é 73% e a massa molar da quitosana é $(1,55 \pm 0,10) \times 10^5$ Daltons.⁽³⁰⁾

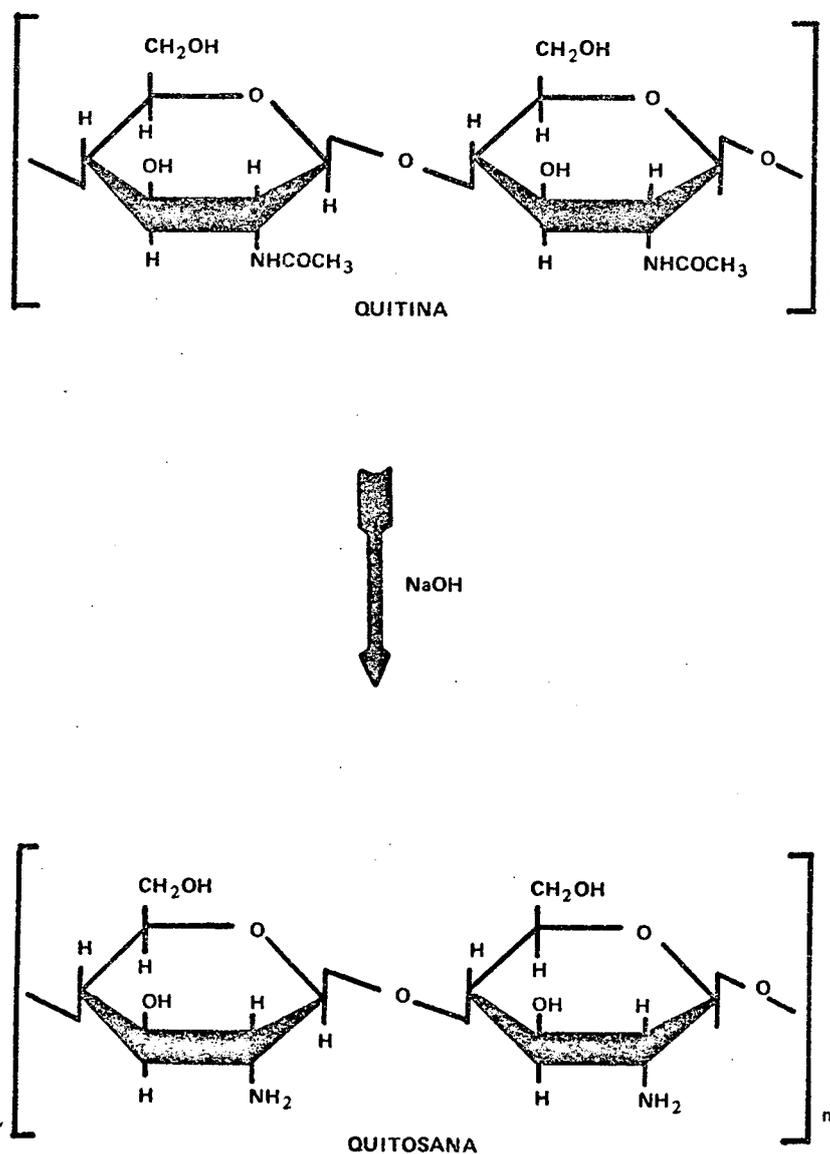


FIGURA 6 – Obtenção da quitosana através da desacetilação da quitina.

3.3.3 – Síntese da carboximetilquitina

A carboximetilação tem sido empregada para a preparação de um derivado de quitina solúvel em água (ver Figura 7). Um dos melhores métodos é o desenvolvido por Trujillo⁽⁴¹⁾ que emprega no pré-tratamento DMSO para efetuar o intumescimento da quitina. Entretanto, uma das desvantagens do método é que ele requer muitas outras etapas par produzir quitina carboximetilada. Outra desvantagem é a dificuldade da eterificação da quitina, devido a uma dissociação insuficiente das mistelas de quitina.

Um método alternativo com menor número de etapas foi desenvolvido por Koshugi, onde o intumescimento das mistelas de quitina é feito através do congelamento, evitando desta maneira o uso do DMSO.⁽⁴²⁾ A 8 gramas de quitina seca foi adicionado 100 ml de solução de NaOH a 65% (m/v) e agitado por 30 minutos, deixando em seguida a mistura congelada por 48 horas. Decorrido este tempo, a mistura congelada foi adicionada a uma solução de 12 g de ácido cloroacético dissolvido em 100 ml de 2-propanol, sendo deixado sob agitação por 48 horas na temperatura ambiente. Após, filtrou-se e ao filtrado foi adicionado 400 ml de água destilada e necessária quantidade de ácido clorídrico concentrado até que o pH estabilizou-se em 7. A solução viscosa foi filtrada e o filtrado foi adicionado a 2 litros de acetona PA, sendo que o precipitado desta mistura é a carboximetilquitina de sódio que, depois de filtrada, o resíduo foi lavado com etanol absoluto e seco sob vácuo, sendo o produto obtido, mantido sob pentóxido de fósforo. Uma característica da carboximetilquitina de sódio é sua alta solubilidade em água.

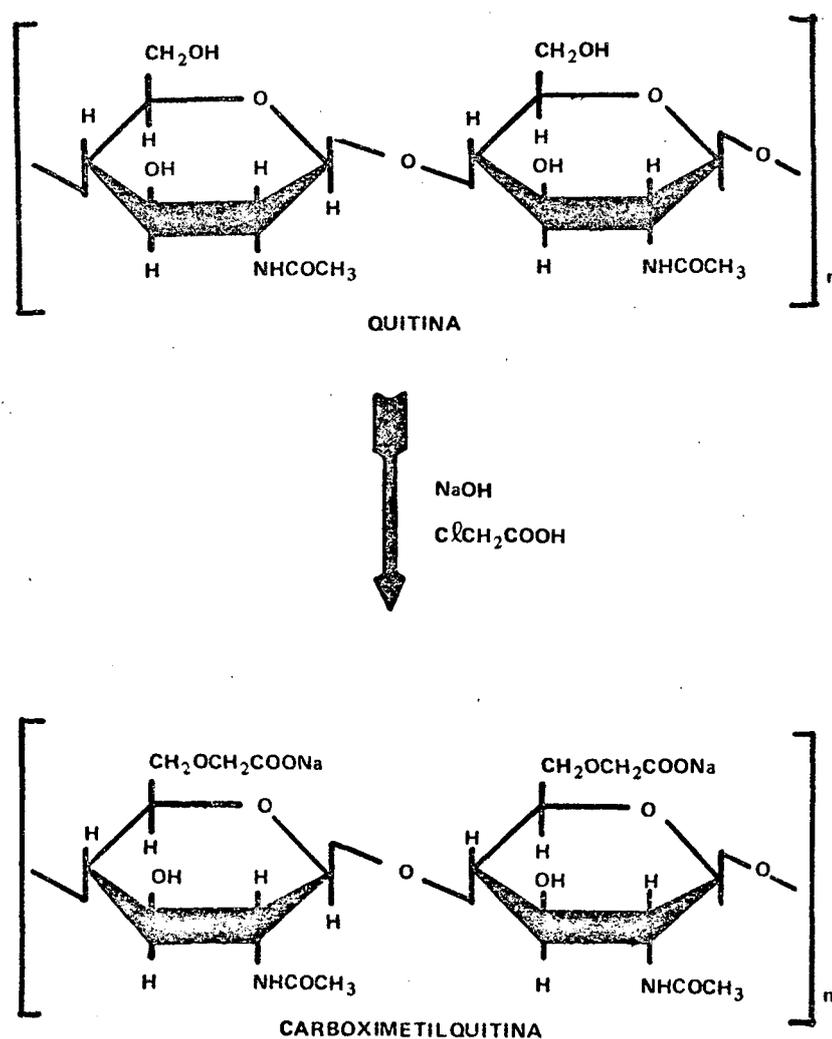


FIGURA 7 – Obtenção da carboximetilquitina através da eterificação da quitina com ácido cloroacético.

3.3.4 — Preparação de reações de copolimerização de enxerto

A copolimerização de enxerto do monômero vinílico acrilonitrila sobre quitina, foi estudada em diferentes condições, tais como massa da quitina, massa da acrilonitrila, concentração do iniciador Redox (íon cérico), natureza do solvente e temperatura.

O monômero acrilonitrila foi usado de procedência Riedel PA e Fluka sem inibidor. A acrilonitrila da Riedel foi tratada com solução de NaOH 5% (p/v) / NaCl 20% (p/v) com o objetivo de eliminar o inibidor hidroquinona presente. A seguir foi destilada e a fração intermediária foi utilizada. O reagente Fluka, isento do inibidor, foi usado sem purificação e as reações na presença de ambos os reagentes, apresentaram os mesmos resultados.

Foi adicionado a um pequeno reator o volume de solvente juntamente com a massa da quitina a ser enxertada e a massa do monômero que irá participar da reação, sendo toda a mistura purgada com um fluxo lento de nitrogênio pelo tempo de uma hora sob uma temperatura pré-determinada, seguido da adição do iniciador ion cérico (sulfato cérico 0,1 M previamente dissolvido em ácido sulfúrico 0,5M), em diferentes concentrações (Figura 8). A reação de polimerização foi processada por mais 3 horas após o que, a mistura reacional foi neutralizada com uma solução de hidróxido de sódio 1 molar, e o polímero enxertado foi isolado por filtração. Lavado com água e seco a vácuo, foi então determinado a massa. A quitina enxertada com poliacrilonitrila (quitina-g-PAN) foi extraída várias vezes com dimetilformamida à temperatura ambiente até remoção completa do homopolímero formado. Esta remoção foi feita até peso constante do produto enxertado, obtido após secar o produto a vácuo, na temperatura de 25°C.

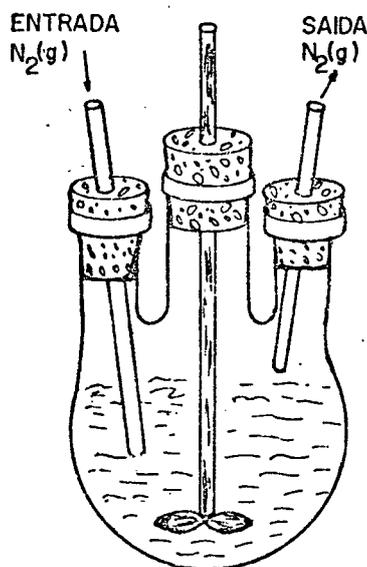


FIGURA 8 — Sistema reacional na preparação de quitina enxertada.

3.3.5 – Reações de copolimerização homogênea de enxerto de acrilonitrila sobre quitosana, CMQ e CMC na presença de Ce^{4+}

As reações foram efetuadas na presença de Ce^{4+} em meio aquoso. O tempo de reação foi de 180 minutos e a temperatura de $25^{\circ}C$. A concentração da acrilonitrila foi de 3,00 g para o enxerto sobre a quitosana, 6,00 g para o CMQ e 9,00 g para o CMC. A concentração de Ce^{4+} para o enxerto da acrilonitrila na quitosana, CMQ e CMC foram, respectivamente, de $4,9 \times 10^{-3}$ moles/l, $3,94 \times 10^{-3}$ moles/l e $1,07 \times 10^{-3}$ moles/l.

Como CMQ e CMC são solúveis em água, as reações de enxerto foram processadas num meio homogêneo, sendo necessário após o término destas reações, a adição de etanol para precipitar o material enxertado. A reação homogênea de enxerto sobre quitosana foi realizada em meio ácido acético a 2,5% (v/v), sendo que após o término da reação, foi adicionado um excesso de NaOH 2M para precipitar o material enxertado. Entretanto, devido ao fato de que o tamanho das partículas dos precipitados foram muito pequenas, foi verificada uma dificuldade no controle de massa dos produtos obtidos.

3.3.6 – Hidrólise da quitina enxertada

Quitina enxertada com PAN foi hidrolisada com HCl 6N sob temperatura de refluxo por 12 horas. Após a quitina passar para a solução, uma massa residual foi obtida.⁽⁴³⁾

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – REAÇÕES DE COPOLIMERIZAÇÃO DE ENXERTO DE ACRILONITRILA SOBRE QUITINA NA PRESENÇA DE Ce^{4+}

Com o objetivo de otimizar as condições para a reação de enxerto, as concentrações do iniciador e monômero foram variadas, assim como a temperatura, o tempo de reação e o solvente. Estes resultados obtidos foram usados para avaliar a percentagem de enxerto e a percentagem de eficiência, através das equações (1) e (2) descritas no capítulo 2.3 página 07.

4.1.1 – Efeito da concentração do iniciador redox

As percentagens de enxerto e de eficiência da reação, investigados variando a concentração do Ce^{4+} . (Tabela 9)

Os dados indicam que as percentagens de enxerto e de eficiência aumentam com o aumento da concentração do Ce^{4+} , apresentando um valor máximo para a experiência 5 na faixa de $3,94$ a $9,30 \times 10^{-3}$. Após este valor é observado um decréscimo nas respectivas percentagens. Isto pode ser atribuído a participação do Ce^{4+} , em elevadas concentrações, na terminação do crescimento das cadeias poliméricas enxertadas, o que iria favorecer a formação do complexo entre o monômero e o Ce^{4+} conduzindo a uma grande quantidade do homopolímero, conforme descrito por SOOD e colaboradores⁽⁹⁾ nas reações de enxerto de monômeros vinílicos sobre celulose e outros polissacarídeos⁽²¹⁾⁽⁴⁴⁾, cujo mecanismo será apresentado na discussão geral.

TABELA 9 – Efeito da concentração do iniciador redox no enxerto de acrilonitrila sobre a quitina em meio aquoso na temperatura de 25°C durante 180 minutos.

Nº	$[Ce^{4+}] \times 10^3$ Moles/litro	Quitina g	Acrilonitrila g	% G	% E
1	1,02	2,13	3,00	4,57	3,26
2	1,99	2,06	3,00	9,30	6,40
3	3,90	2,10	3,00	10,50	7,35
4	3,94	4,13	6,00	50,62	34,91
5	5,79	4,07	6,00	109,30	74,14
6	7,58	4,07	6,00	43,07	25,24
7	9,30	4,00	6,00	44,44	29,65

4.1.2 -- Efeito da concentração do monômero

O efeito da concentração da acrilonitrila sobre os rendimentos de enxerto sobre quitina é mostrado na Tabela 10. O aumento da concentração do monômero é acompanhado por um significativo aumento no enxerto até 0,749 moles/litro de acrilonitrila. Entretanto, para uma concentração maior de monômero, as percentagens de enxerto e de eficiência começam a diminuir. Isto poderia ser atribuído ao fato de que neste valor máximo existe uma quantidade substancial de polímero na estrutura matriz, o qual inibe a difusão de Ce^{4+} e monômero sobre quitina para posterior enxerto⁽²¹⁾⁽⁴⁴⁾ e também devido ao fato que em elevada concentração do monômero, o Ce^{4+} da preferência para a formação do complexo com o monômero conduzindo para uma maior formação do homopolímero.⁽⁴⁵⁾

TABELA 10 -- Efeito da concentração da acrilonitrila no enxerto sobre quitina em meio aquoso na temperatura de 25°C durante 180 minutos.^a

Nº	$[Ce^{4+}] \times 10^3$ moles/litro	Acrilonitrila		Quitina g	% G	% E
		moles/litro	g			
1	3,90	0,194	0,50	2,02	—	—
2	3,90	0,384	1,00	2,00	1,49	3,01
3	3,90	0,749	2,00	2,02	68,63	69,33
4	3,90	1,104	3,00	2,10	10,50	7,35

a -- 45 ml de H_2O

4.1.3 -- Efeito da temperatura no enxerto da acrilonitrila sobre quitina em meio aquoso

Para as condições de 2,04 g de quitina, Ce^{4+} $3,90 \times 10^{-3}$ moles/litro e acrilonitrila 3,00 g a temperatura ótima para o enxerto foi de 35°C (Tabela 11). As percentagens de enxerto e eficiência aumentam com o aumento da temperatura, provavelmente devido ao fato de que as reações de abstração de hidrogênio das unidades de repetição da quitina, pela cadeia polimérica em crescimento, são favorecidas pelo aumento da temperatura. Isto geraria novos sítios ativos onde o enxerto pode ocorrer, cujo mecanismo será apresentado na discussão geral.⁽²¹⁾⁽⁴⁵⁾

Um aumento adicional na temperatura reduz as percentagens de enxerto e de eficiência, sendo que na temperatura de 52°C a reação de enxerto é completamente inibida. Isto pode indicar que em elevadas temperaturas, várias reações de transferência de cadeia são aceleradas, o que conduziria a uma diminuição do rendimento de enxerto.

TABELA 11 – Efeito da temperatura no enxerto da acrilonitrila sobre quitina em meio aquoso para um tempo de reação de 180 minutos.

Nº	T °C	[Ce ⁴⁺] x 10 ³ moles/litro	Quitina g	Acrilonitrila g	% G	% E
1	25	3,90	2,10	3,00	10,50	7,35
2	35	3,90	2,04	3,00	54,41	36,82
3	42	3,90	2,04	3,00	4,14	2,81
4	52	3,90	2,05	3,00	–	–

4.1.4 – Efeito do tempo na copolimerização de enxerto da acrilonitrila sobre quitina em meio aquoso

Tendo em vista que a velocidade de uma reação é definida como a variação da concentração de um dos produtos na unidade do tempo, foram determinados os parâmetros cinéticos para as reações de enxerto R_p , R_g e R_h os quais representam respectivamente a velocidade de polimerização, velocidade de copolimerização de enxerto e velocidade de homopolimerização⁽⁴⁶⁾, Equações (3), (4) e (5) e o tempo de reação para concentração fixa do iniciador, monômero e temperatura, são mostrados na Tabela 12.

$$R_p = \frac{\text{Massa polímero enxertado} + \text{massa homopolímero}}{(\text{mol do monômero}) \times (\text{tempo reação (sec.)}) \times (\text{volume da mistura reacional (ml)})} \cdot 100 \quad (3)$$

$$R_g = \frac{\text{Massa do polímero enxertado}}{(\text{mol do monômero}) \times (\text{tempo de reação (sec.)}) \times (\text{volume da mistura reacional (ml)})} \cdot 100 \quad (4)$$

$$R_h = \frac{\text{Massa do homopolímero}}{(\text{mol do monômero}) \times (\text{tempo da reação (sec.)}) \times (\text{volume da mistura reacional (ml)})} \cdot 100 \quad (5)$$

Pode ser observado que as percentagens de enxerto e eficiência aumentam com o tempo até 90 minutos e então permanecem constante. Um valor de 3,84% e de 21,61% respectivamente de percentagem de enxerto e de eficiência, foram obtidos nos primeiros 90 minutos de reação. Este resultado pode ser atribuído ao fato de que as cadeias enxertadas podem atuar como barreiras de difusão (devido a diminuição do intumescimento da matriz) o qual impede a difusão do monômero em direção a cadeia matriz, contribuindo para a diminuição das concentrações do monômero e iniciador, como também para a diminuição dos sítios ativos de enxerto disponíveis na molécula de quitina.⁽⁴⁶⁾

TABELA 12 – Efeito do tempo na copolimerização de enxerto da acrilonitrila sobre quitina em meio aquoso.^a

Nº	Tempo (min.)	Massa Homopol. (g)	Massa Pol. Enxertado (g)	$R_p \cdot 10^4 \quad R_g \cdot 10^4 \quad R_h \cdot 10^6$			% G	% E
				M . s ⁻¹				
1	30	0,0420	2,0946	4,41	4,32	8,69	2,24	1,53
2	60	0,0554	2,0933	2,22	2,16	5,71	3,02	2,05
3	90	0,0900	2,1212	1,52	1,46	6,90	3,84	2,61
4	150	0,0562	2,1202	0,85	0,87	2,32	3,80	2,58

a: 3,0 g de acrilonitrila; 2,00 g de quitina; $[Ce^{4+}] = 3,90 \times 10^{-3}$ moles/litro; temperatura de 25°C

4.1.5 – Efeito do solvente nas reações de copolimerização de acrilonitrila sobre quitina na presença de Ce^{4+}

Recentemente Sahu e colaboradores têm demonstrado que solventes orgânicos afetam significativamente o rendimento da reação de enxerto.⁽⁴⁷⁾ A Tabela 13 mostra que o enxerto em meio aquoso para uma concentração fixa de iniciador e monômero e em determinada temperatura e tempo de reação, apresenta um valor mais elevado de percentagem de enxerto e de eficiência, enquanto que em meio alcoólico o rendimento é substancialmente diminuído.

A reação de enxerto é completamente inibida quando o solvente utilizado é constituído de uma mistura 1:1 de metanol e etanol. A diminuição das percentagens de enxerto e eficiência na presença de solvente alcoólico pode ser atribuída à terminação do enxerto radical e da quitina macroradical via transferência de cadeia. Além disso, a inibição completa do enxerto quando é metanol/etanol (1:1) comparada com o sistema metanol puro, sugere que com o aumento do caráter hidrofóbico do solvente, impedindo o acesso do monômero aos sítios reativos da quitina.

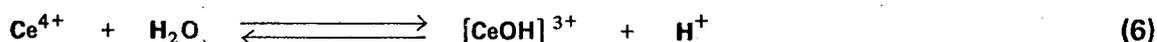
TABELA 13 – Efeito do solvente no enxerto da acrilonitrila sobre a quitina.^a

Nº	Solvente	Quitina g	% G	% E
1	H ₂ O	2,10	10,50	7,35
2	MeOH/H ₂ O (1:1)	2,05	7,16	4,90
3	Metanol	2,05	3,88	2,65
4	MeOH/EtOH (1:1)	2,05	–	–

a: acrilonitrila = 3,00 g; $[Ce^{4+}] = 3,90 \times 10^{-3}$ moles/litro; tempo de reação = 180 minutos; Temperatura de 25°C

4.1.6 — Efeito da concentração do ácido sulfúrico nas reações de copolimerização de enxerto da acrilonitrila sobre quitina em meio aquoso em presença de Ce^{4+}

No caso de reações de enxerto dos monômeros vinílicos sobre lâ, Misra e colaboradores⁽⁹⁾ têm colocado que em concentrações baixas de ácido na presença de Ce^{4+} , o rendimento de enxerto é reduzido. Os autores explicam através do equilíbrio da reação em solução aquosa:



Com a ausência de ácido o $[Ce^{4+}]$ existe principalmente como $[Ce^{4+}]$, $[CeOH]^{3+}$ e $[Ce - O - Ce]^{6+}$, devido o grande tamanho o $Ce - O - Ce$ é incapaz de entrar na formação de complexo com os grupos funcionais da lâ. Com o aumento da concentração do ácido, os equilíbrios (6) e (7) são deslocados no sentido da formação de mais $[CeOH]^{3+}$ e $[Ce^{4+}]$ que devido aos seus pequenos tamanhos, podem facilmente formar complexos com o grupo funcional da lâ, resultando um aumento na percentagem de enxerto. A uma grande concentração dessas espécies, aceleram a terminação do crescimento da cadeia enxertada, resultando no decréscimo da percentagem de enxerto.⁽⁹⁾

Na prática, para concentração fixa de Ce^{4+} ($1,99 \times 10^{-3}$ moles/litro), 2,00 gramas de quitina, $1,00 \times 10^{-2}$ e $5,52 \times 10^{-2}$ moles/litro de ácido sulfúrico foi encontrado uma percentagem de enxerto de 9,30% e 9,59% respectivamente, e uma percentagem de eficiência de 6,40% e 6,63% respectivamente.

Entretanto, devido ao pequeno número de experimentos realizados neste trabalho, variando a concentração de ácido sulfúrico, mantendo constante a concentração do iniciador Ce^{4+} dissolvido previamente em ácido sulfúrico, não foi possível obter maiores informações deste efeito sobre o rendimento do enxerto.

4.1.7 — Evidências do enxerto de acrilonitrila sobre a quitina na presença de Ce^{4+}

4.1.7.1 — Caracterização do enxerto através da espectroscopia infravermelho

A confirmação de que ocorreu o enxerto foi feita por espectroscopia infravermelho. Os espectros infravermelhos da quitina, mostraram bandas características da amida a 1665 cm^{-1} (estiramento $C = O$), 1555 cm^{-1} (deformação $N-H$) e na região 1200 a 1450 cm^{-1} (estiramento CN e deformação CH_2). Figura 9.

Os copolímeros poli(acrilonitrila-g-quitina) obtidos nas reações de enxerto, apresentaram uma banda característica em 2250 cm^{-1} correspondente a deformação axial $-C \equiv N$, evidenciando a ocorrência de enxerto (Figuras 10 e 11). Esta banda não foi constatada no espectro da quitina (Figura 9).

4.1.7.2 – Confirmação do enxerto através da hidrólise com HCl 6N

A massa resultante da hidrólise da quitina enxertada foi identificada principalmente como poliacrilonitrila conforme foi observado pelo espectro infravermelho, onde a banda de 2250 cm^{-1} foi assinalada como a deformação axial da $-\text{C}\equiv\text{N}-\text{CN}$ da PAN (Figura 12).

4.1.7.3 – Confirmação da eficiência da extração do solvente

Uma mistura física de 1,00 g de quitina e 0,50 g de poliacrilonitrila foi preparada pela agitação de quitina numa solução de poliacrilonitrila em N,N-dimetilformamida por cerca de 6 horas. A mistura foi filtrada e o resíduo foi extraído com N,N-dimetilformamida por 6 horas, tempo suficiente para que todo o homopolímero de PAN tenha sido completamente removido. A massa do resíduo seco foi determinada até peso constante, e 0,90 g de quitina foi recuperada. Isto significa que a extração com solvente remove completamente o homopolímero a partir de uma mistura física de quitina e PAN.⁽⁴³⁾ Figura 13.

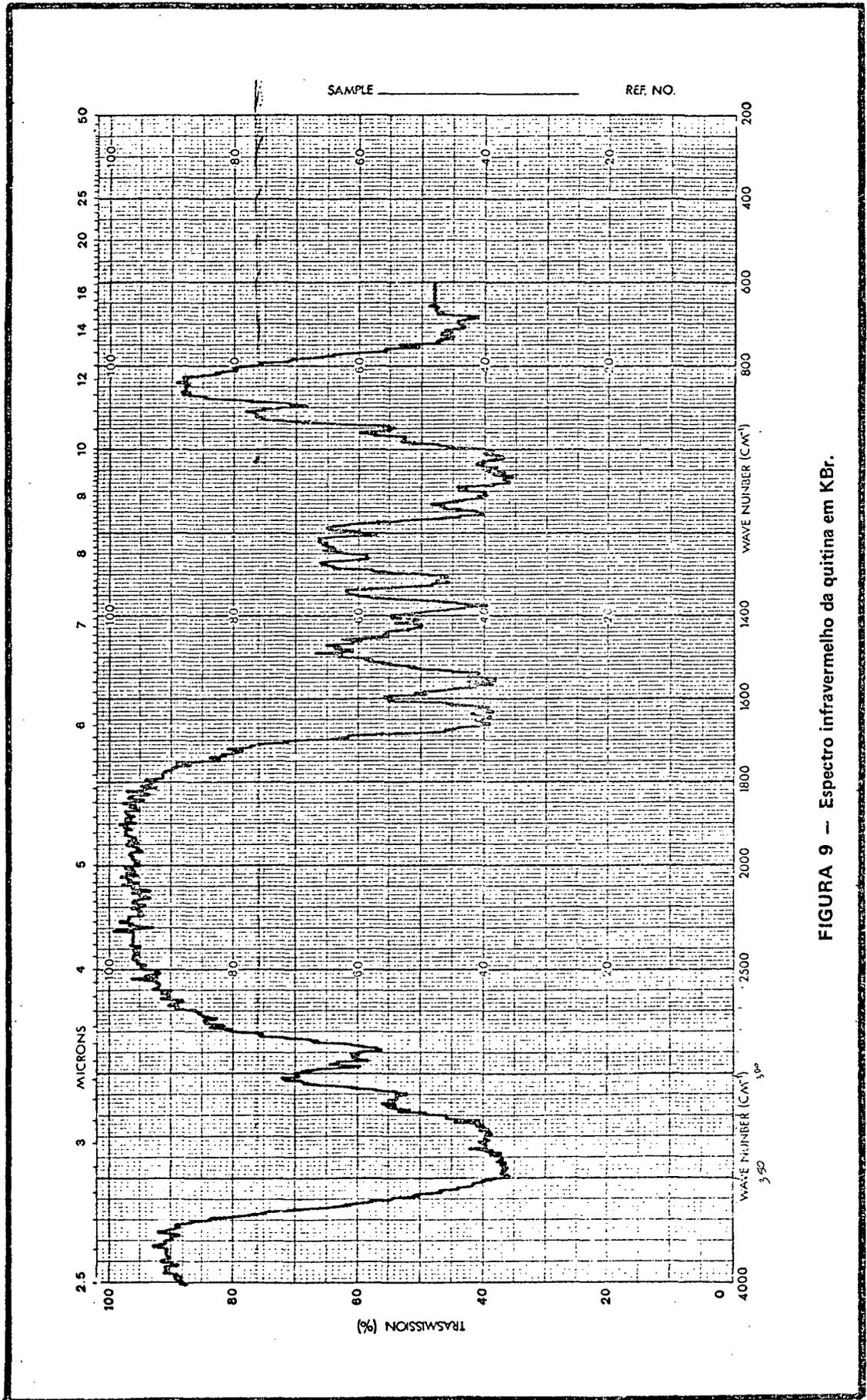
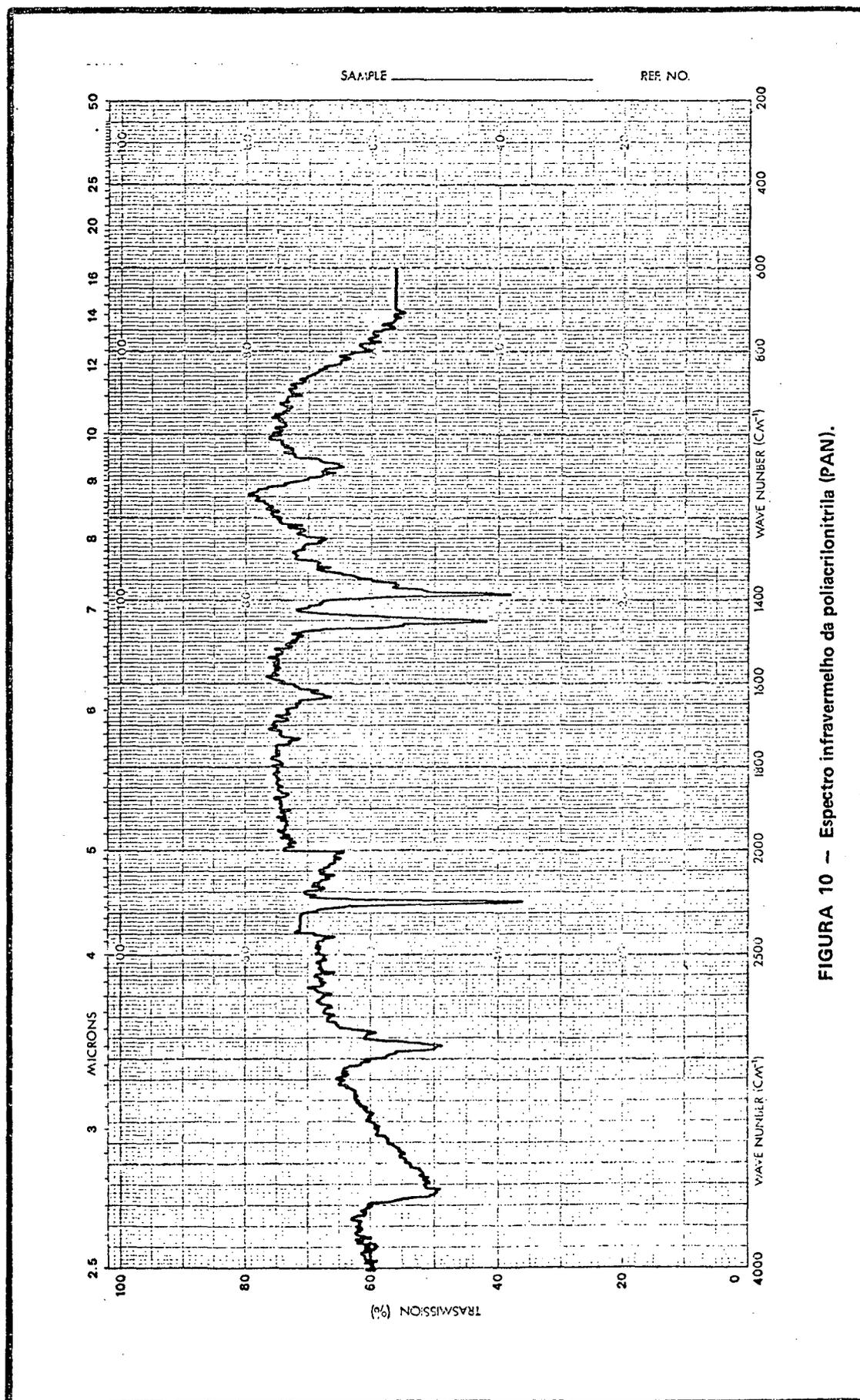


FIGURA 9 - Espectro infravermelho da quitina em KBr.



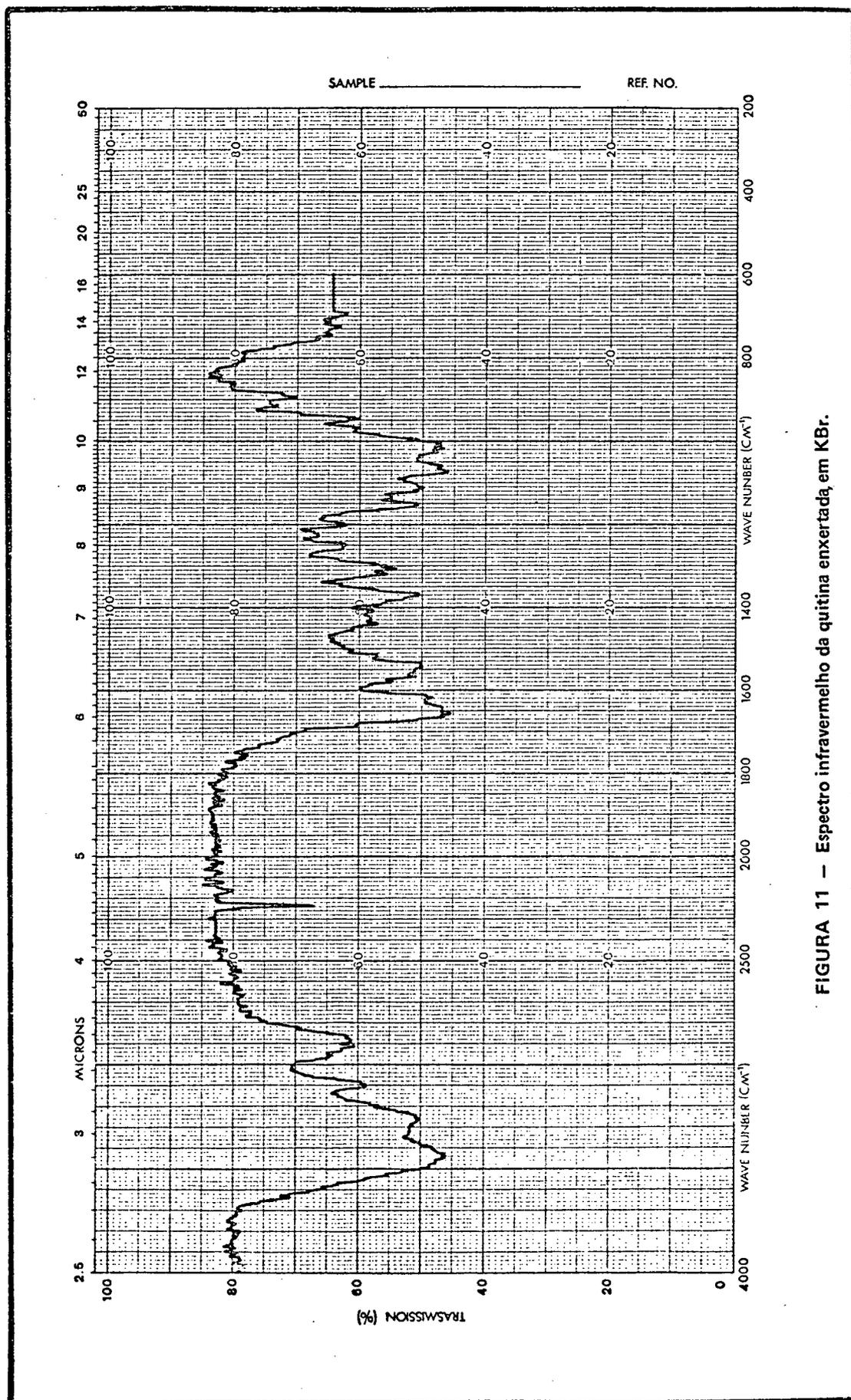


FIGURA 11 — Espectro infravermelho da quitina enxertada, em KBr.

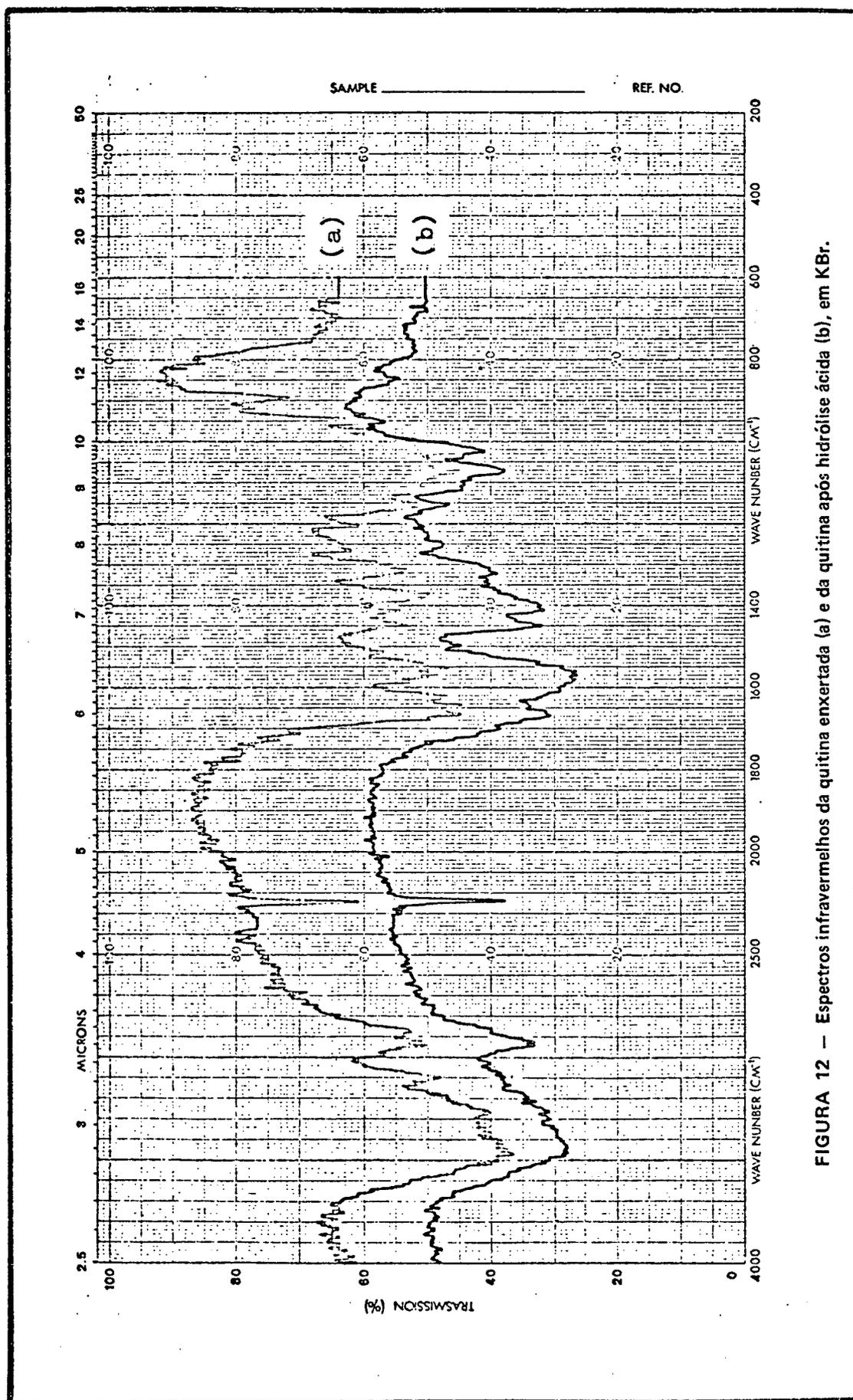
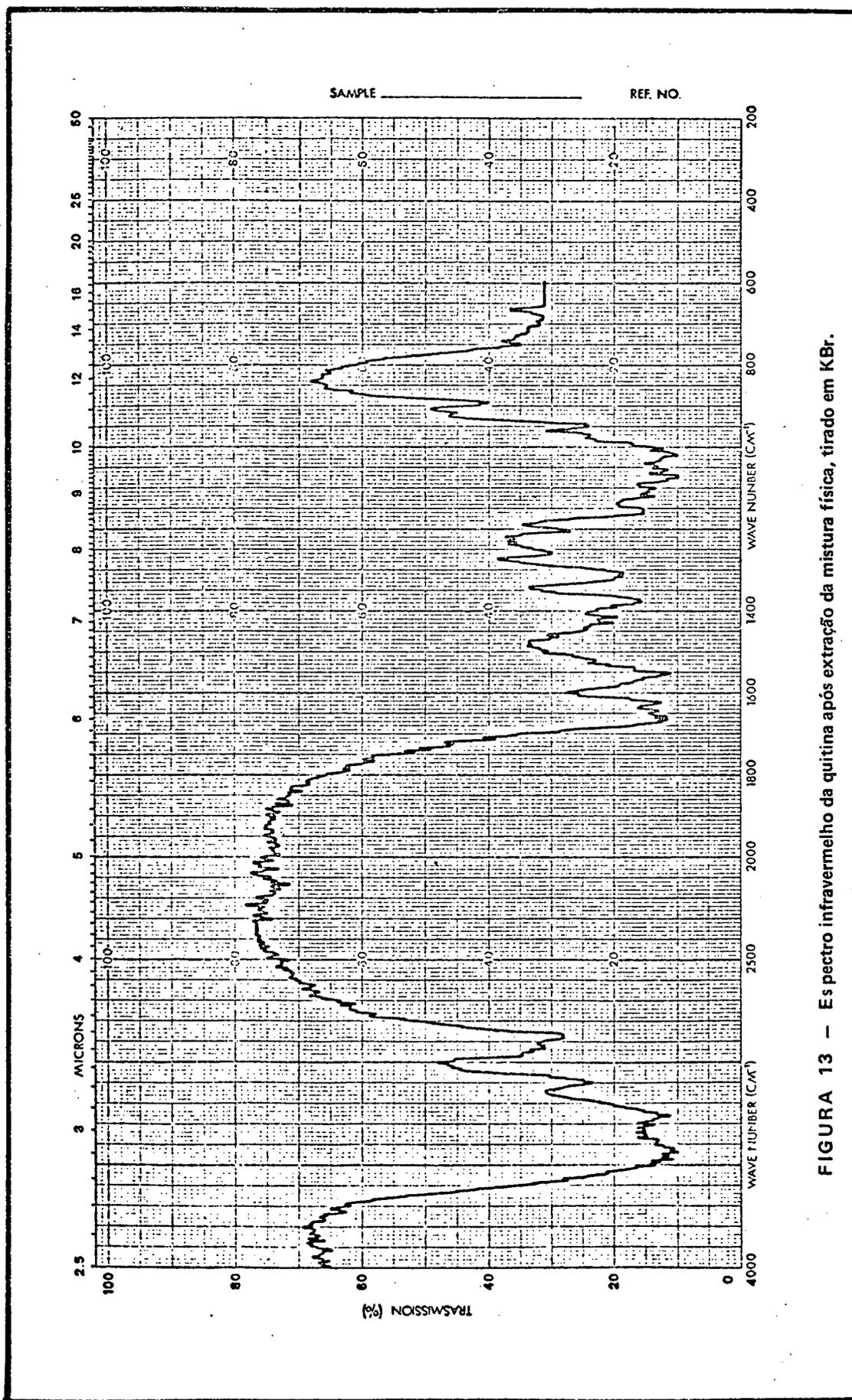


FIGURA 12 — Espectros infravermelhos da quitina enxertada (a) e da quitina após hidrólise ácida (b), em KBr.



4.2 – ESPECTROS INFRAVERMELHO DAS REAÇÕES DE ENXERTO DE ACRILONITRILA SOBRE QUITOSANA, CMQ E CMC NA PRESENÇA DE Ce^{4+}

Os resultados das reações de enxerto da acrilonitrila sobre quitosana, CMQ e CMC foram obtidos em termos apenas qualitativos através da espectroscopia infravermelho. Os espectros infravermelhos dos produtos obtidos após extração com N,N-Dimetilformamida apresentam a banda característica de 2250 cm^{-1} que corresponde a deformação axial da ligação $-CN$ da PAN, confirmando a ocorrência de enxerto (Figuras 14-18).

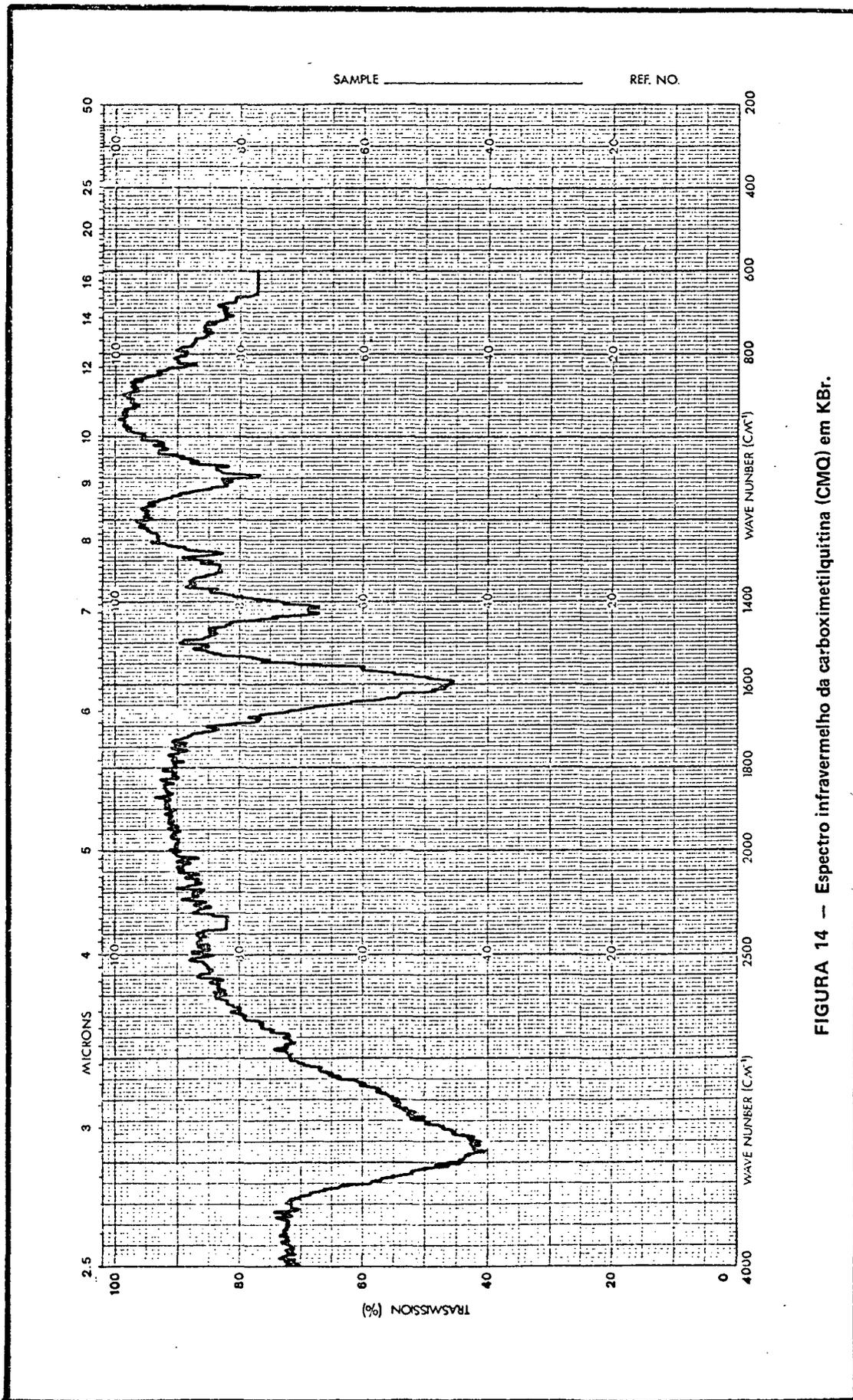


FIGURA 14 - Espectro infravermelho da carboximetilquitina (CMC) em KBr.

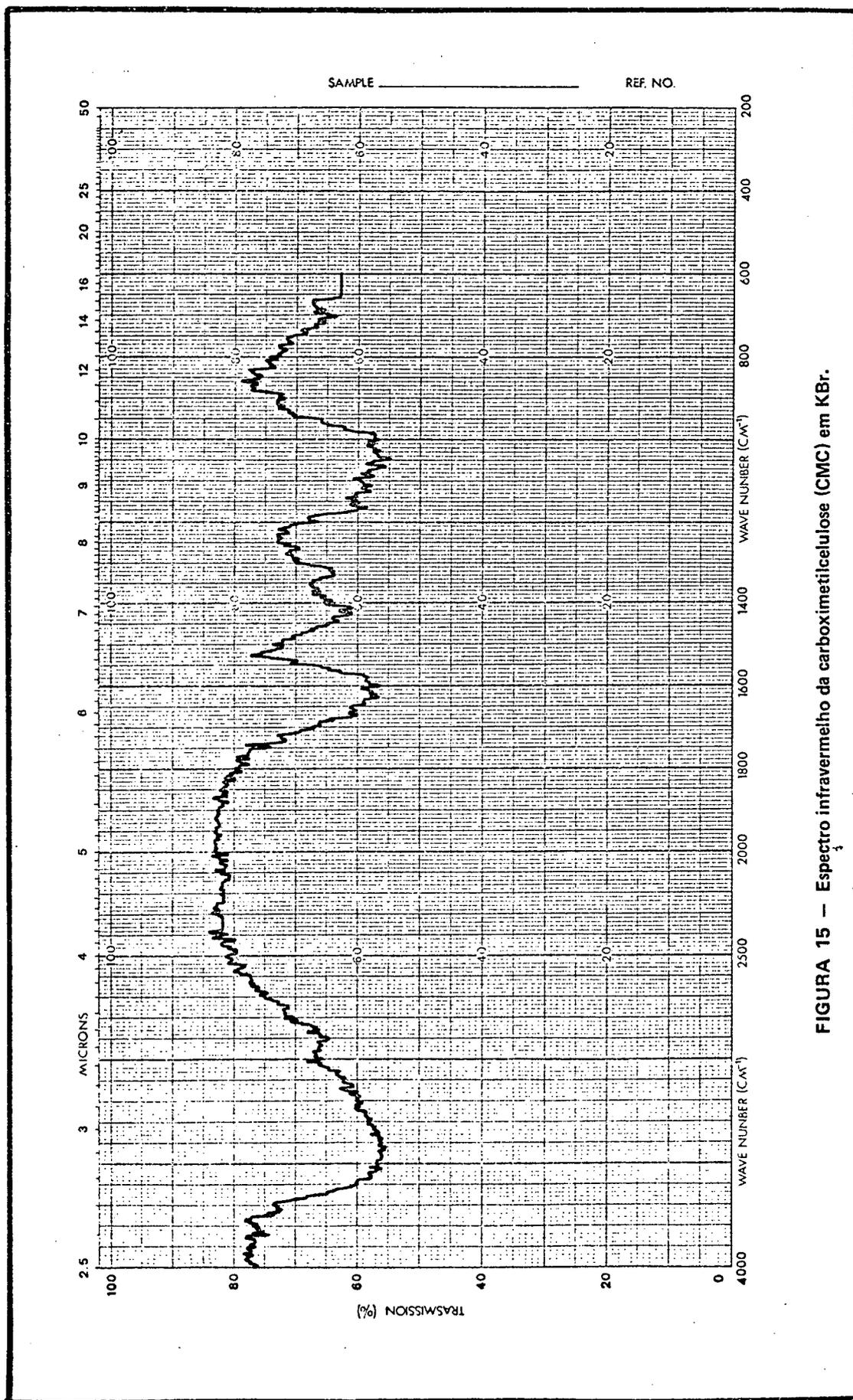


FIGURA 15 — Espectro infravermelho da carboximetilcelulose (CMC) em KBr.

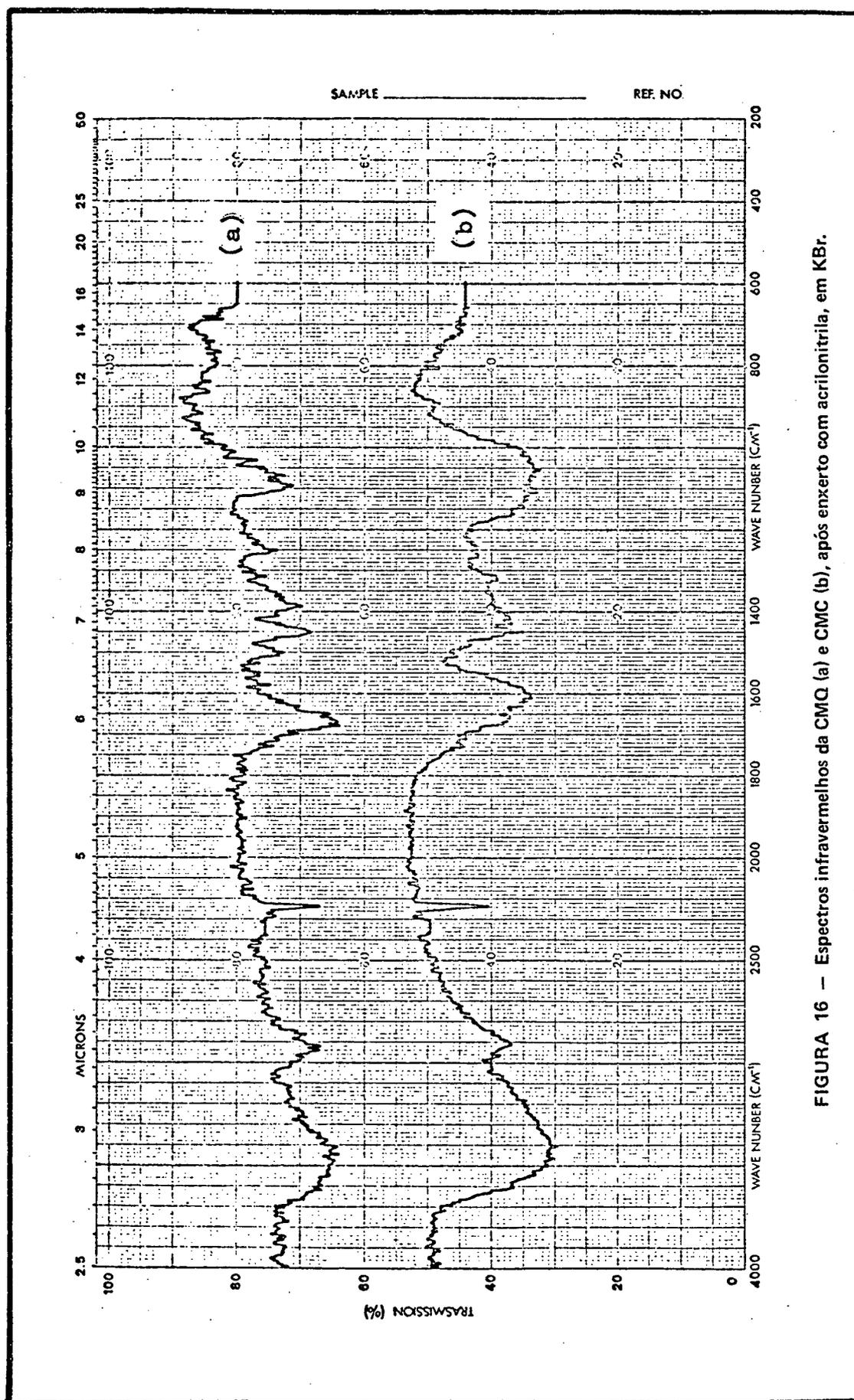


FIGURA 16 — Espectros infravermelhos da CMQ (a) e CMC (b), após enxerto com acrilonitrila, em KBr.

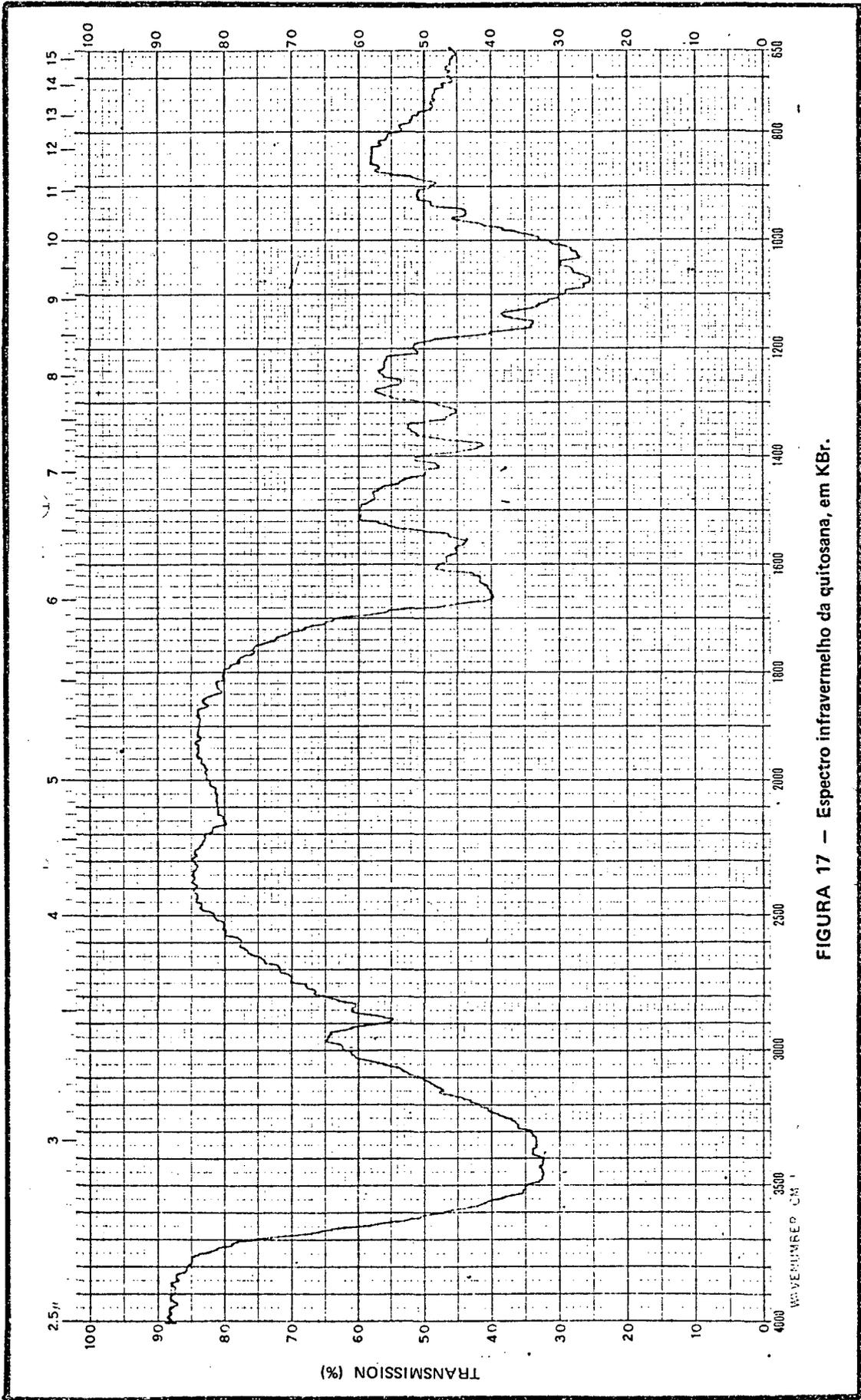


FIGURA 17 — Espectro infravermelho da quitosana, em KBr.

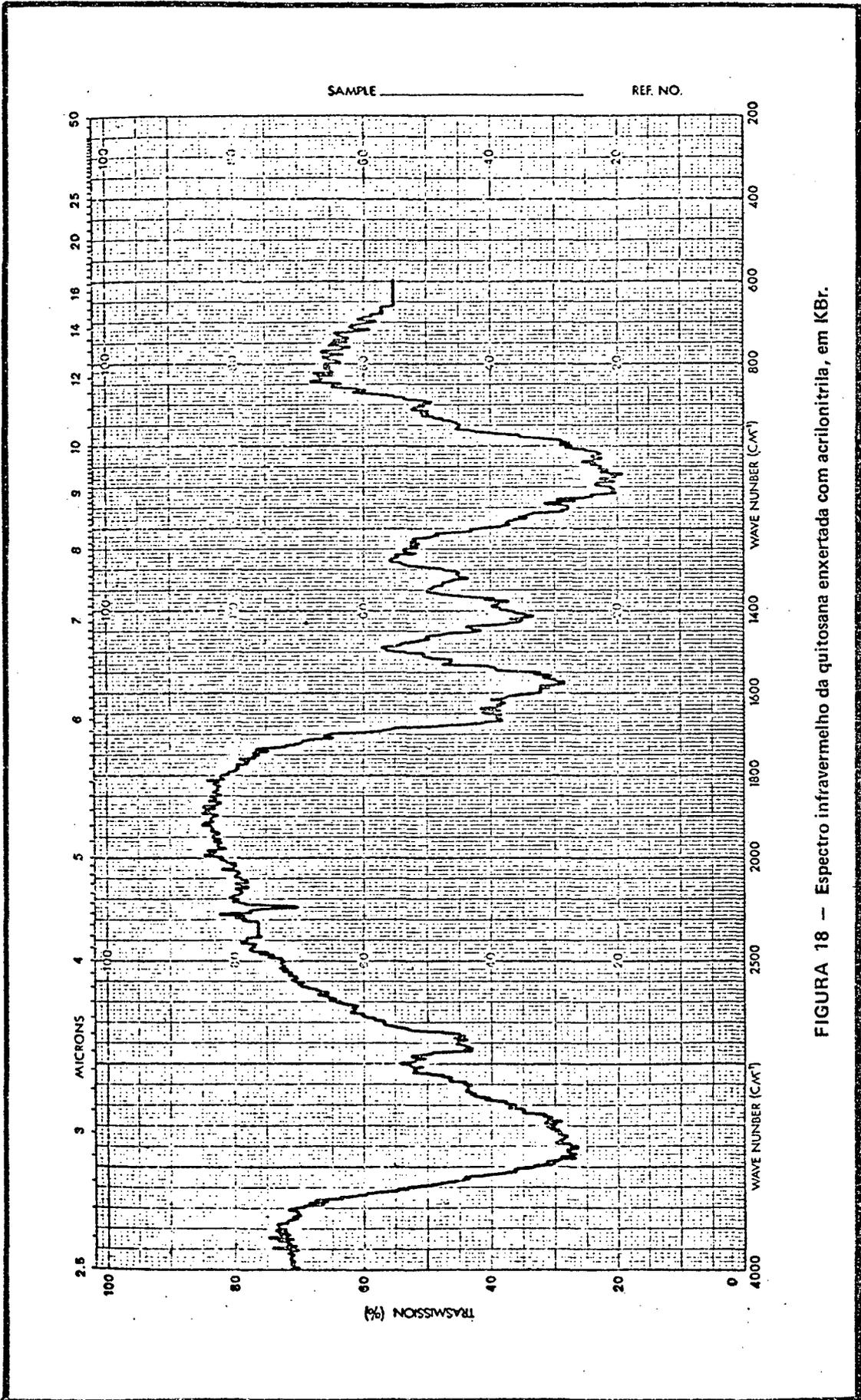


FIGURA 18 -- Espectro infravermelho da quitosana enxertada com acrilonitrila, em KBr.

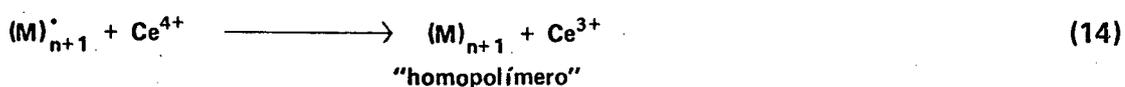
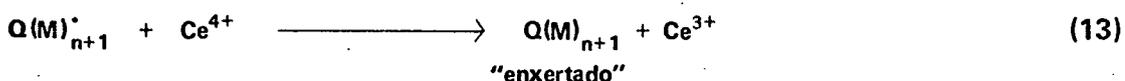
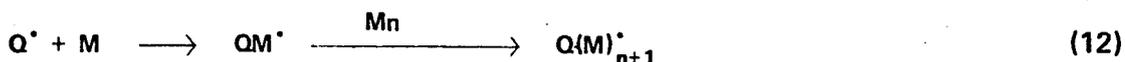
4.3 – DISCUSSÃO GERAL

Reação de copolimerização de enxerto de monômeros vinílicos sobre polímeros naturais tais como celulose^(11, 43), amido⁽¹⁶⁾, fibra de lã⁽²¹⁾, ácido algínico⁽⁴⁸⁾ e gelatina^(45, 49), têm sido amplamente estudadas na presença de iniciadores redox. Estes iniciadores são preferidos sobre os iniciadores de radicais convencionais tais como peróxido de benzoila (BPO) e α, α' -azobis-isobutironitrila (AIBN)^(2, 21, 50) porque são capazes de iniciar a polimerização do monômero vinílico a baixas temperaturas com poucas reações laterais. Tem sido mostrado que na presença dos iniciadores de radicais (BPO e AIBN), o enxerto é freqüentemente acompanhado de grande formação de homopolímeros^(43, 45). Entretanto, Mino e Kaizerman observaram que na presença de íon cérico como iniciador redox, as reações de enxerto de monômeros vinílicos sobre celulose e álcool polivinílico ocorreram sem a formação de homopolímeros⁽⁵¹⁾.

É conhecida a participação do íon Ce^{4+} na formação de complexos com vários grupos funcionais tais como $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$, $-CONH_2$, $-SH$ e $-SS$ ^(11, 21, 45, 52)

A quitina, quitosana e carboximetilquitina além do grupo hidroxila, possuem também respectivamente, grupamentos amida, amino e carboxila, que podem interagir com o íon Ce^{4+} formando complexos que podem disporcionar num processo de transferência de elétron, gerando sítios de radicais livres na molécula da quitina e de seus derivados, onde ocorrerá o enxerto da acrilonitrila.

Em analogia com o mecanismo iniciado através do íon Ce^{4+} para enxertos de monômeros vinílicos sobre celulose e lã proposto por Misra e colaboradores^(9, 21, 45) (Equações (8) – (14) é sugerido para explicar o enxerto de acrilonitrila sobre quitina, quitosana e carboximetilquitina:



onde: Q = quitina, quitosana ou CMQ
M = acrilonitrila

A partir do mecanismo acima postulado é observado que o ion Ce^{4+} participa na formação do complexo com ambos quitina e acrilonitrila (Equações (8) e (9)). Assim existe uma competição na formação do polímero enxertado e do homopolímero (Equações (13) e (14)).

Os resultados encontrados neste trabalho, para o caso de quitina e carboximetilquitina, em termos de percentagem de enxerto, percentagem de eficiência e das evidências de enxerto através da espectroscopia infra-vermelho, estão de acordo com os descritos na literatura para as reações de copolimerização de enxerto em presença de Ce^{4+} envolvendo outros polímeros naturais (celulose, amido, lã, ácido algínico e gelatina) com vários monômeros vinílicos (acrilonitrila, metacrilato de metila, acrilato de etila e acetato de vinila).

Por outro lado, as reações de copolimerização de enxerto de acrilonitrila sobre quitosana em presença de Ce^{4+} foram realizadas com a finalidade de comparação com as poucas reações de enxerto sobre este polímero utilizando monômeros vinílicos em condições homogêneas.

CAPÍTULO V

CONCLUSÃO E SUGESTÕES

5.1 – CONCLUSÃO

As reações de copolimerização de enxerto do monômero vinílico acrilonitrila sobre quitina em presença de Ce^{4+} , foram evidenciadas neste trabalho através do cálculo da percentagem de enxerto (% G), de eficiência (% E) e de espectroscopia infravermelho da matriz enxertada antes e após a hidrólise ácida.

A N,N-Dimetilformamida que foi o solvente utilizado na extração do homopolímero em todas as reações de enxerto, mostrou ser extremamente eficiente, fato confirmado pelos 100% de remoção do homopolímero numa mistura física entre quitina e PAN.

A copolimerização de enxerto de acrilonitrila sobre quitosana, CMQ e CMC efetuadas na presença de Ce^{4+} em meio aquoso homogêneo, foram preliminarmente evidenciados através dos espectros infravermelhos obtidos da matriz enxertada após a extração com N, N-Dimetilformamida.

O enxerto da quitina com acrilonitrila variando as condições de enxerto, apresentaram comportamento similar ao encontrado em outros polissacarídeos naturais, tais como lã e celulose.

5.2 – SUGESTÕES

No presente trabalho de enxerto sobre quitina e derivados o monômero vinílico usado foi a acrilonitrila. No entanto, outros monômeros vinílicos, tais como ácido acrílico, metacrilato de metila, acrilato de etila e acetato de vinila, poderão substituir a acrilonitrila no enxerto, a fim de comparação dos resultados e modificações das propriedades físicas e químicas, ampliando deste modo a faixa de aplicações desses polímeros naturais.

O mesmo raciocínio pode ser aplicado para novos iniciadores redox, tais como ($Fe^{2+} - H_2O_2$), complexos de acetil acetatos e complexos de ferro (III) e níquel (IV/III) com ligantes diimínicos.

Para a quitosana e CMQ que podem sofrer enxerto em meio homogêneo, devido à sua solubilidade em meio aquoso, é sugerido um estudo detalhado da influência da concentração do iniciador e monômero, tempo de reação e temperatura sobre vários parâmetros de enxerto.

Outra sugestão seria o estudo da influência do enxerto simultâneo de dois monômeros vinílicos diferentes sob a mesma matriz de quitina e derivados.

Outro tipo de reação de enxerto a ser estudada, seria através de matrizes poliméricas de quitina e derivados funcionalizados com outros grupos, tais como tióis, iminos e aminas secundárias com o objetivo de identificar os sítios ativos onde ocorre o enxerto e uma melhor compreensão do mecanismo de reação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 – MEDEIROS, M. L. Estudos cinéticos das reações redox entre complexos de ferro como ligante hexadentado amina-imino-oxina e policarboxilato de cobalto. Tese (M.Sc.) Curso de Pós-Graduação em Físico-Química – UFSC – Florianópolis, 1987.
- 2 – MANO, E. B. Introdução a polímeros. São Paulo, Ed. Blücher, 1985.
- 3 – Cia. Brasileira de Produtos Químicos. Carboximetil celulose. Rio de Janeiro, BONONIA, s/d., 34 p.
- 4 – BOND, F. UFSC Pesquisa a utilidade da casca de siri. *Jornal do Brasil*. Rio de Janeiro, 3 mai. 1987. Pesquisa. p. 26, c.1.
- 5 – MUZZARELLI, R. et alii. CHITIN in Nature and Technology. New York, Plenum Press, 1986.
- 6 – FANTA, G. F. et alii. *J. Appl. Polym. Sci*, 29: 4449-53, 1984.
- 7 – HERMANS, J. J. *Pure. Appl. Chem.*, 15: 147, 1962.
- 8 – RICHARDS, G. N. *J. Appl. Polym. Sci.*, 5: 545, 1961.
- 9 – SOOD, D. S. et alii. *J. Macromol. Sci-Chem.*, A 22 (3): 263-78, 1985.
- 10 – CHANG, J. et alii. *J. Appl. Polym. Sci.*, 34: 2105-24, 1987.
- 11 – OKIEIMEN, E. F. et alii. *J. Polym. Sci-C.*, c25: 57-60, 1987.
- 12 – MUZZARELLI, R. A. CHITIN. Oxford, Pergamon Press, 1977.
- 13 – LASSAIGNE, J. L. *Comp. Rend.*, 16: 1087-89, 1843. Apud MUZZARELLI, R. A. CHITIN. Oxford, Pergamon Press, 1977.
- 14 – LEDDERHOSE, G. & HOPPE – SEILER, Z. *Physiol. Chem.*, 2: 213-27, 1978. Apud MUZZARELLI, R. A. CHITIN. Oxford, Pergamon Press, 1977.
- 15 – ROUGET, C. *Comp. Rend.*, 48: 792-95, 1859. Apud MUZZARELLI, R. A. CHITIN. Oxford, Pergamon Press, 1977.
- 16 – HOPPE-SEILER, F. *Bert. Deut. Chem. Gesell.*, 27: 3329-31, 1894. Apud MUZZARELLI, R. A. CHITIN. Oxford, Pergamon Press, 1977.

- 17 – BRINE, C. J. Chitin, chitosan and related enzymes. John P. Zikakis, Editor. New York, Press, 1984.
- 18 – DESHPANDE, M. V. J. Sci. & Ind. Res., 45: 273-81, 1986.
- 19 – MISRA, B. N. et alii. J. Appl. Polym. Sci., 26: 3797-3804, 1981.
- 20 – AIBA, S. et alii. Int. J. Biol. Macromol., 7: 120-1, 1985.
- 21 – MISRA, B. N. et alii. J. Macromol. Sci. Chem-A., A 14 (8): 1255-68, 1980.
- 22 – ULANE, R. E. & CABIB, E. J. Biol. Chem., 251: 3367-74, 1976. Apud MUZZARELLI, R. A. CHITIN. Oxford, Pergamon Press, 1977.
- 23 – PENISTON, Q. P. & JOHNSON, E. L. U. S. 3, 862, 122. Apud MUZZARELLI, R. A. CHITIN. Oxford, Pergamon Press, 1977.
- 24 – HACKMANN, R. H. J. Biol. Sci., 7: 168-78, 1954. Apud MUZZARELLI, R. A. CHITIN. Oxford, Pergamon Press, 1977.
- 25 – WHISTLER, R. S. & MILLER, J. N. J. Org. Chem., 27: 1161-63, 1962. Apud MUZZARELLI, R. A. CHITIN. Oxford, Pergamon Press, 1977.
- 26 – HOROWITZ, S. T. et alii. J. Am. Chem. Soc., 79: 5046-49, 1957. Apud MUZZARELLI, R. A. CHITIN. Oxford, Pergamon Press, 1977.
- 27 – FOSTER, A. B. & HACKMANN, R. H. Nature, 180: 40-41, 1957. Apud MUZZARELLI, R. A. CHITIN. Oxford, Pergamon Press, 1977.
- 28 – TAKEDA, M. & KATSUURA, H. Suisan Daigaku Ken Kyu., 13: 109-116, 1964. Apud MUZZARELLI, R. A. CHITIN. Oxford, Pergamon Press, 1977.
- 29 – KLEMKOVA, N. I. & PLISKO, E. A. Zhur. Obs. Khim., 27: 399-402, 1957. Apud MUZZARELLI, R. A. CHITIN. Oxford, Pergamon Press, 1977.
- 30 – BRUM, O. G. TESE A SER SUBMETIDA À UFSC. Curso de Pós-Graduação em Físico-Química, para obtenção do Grau de Mestre em Ciências, 1988.
- 31 – PEARSON, F. G. et alii. J. Polym. Sci., 43: 101-16, 1960. Apud MUZZARELLI, R. A. CHITIN. Oxford, Pergamon Press, 1977.
- 32 – KURITA, K. Chemical modifications of chitin and chitosan. Apud MUZZARELLI, R. A.; JEUNIAUX, C. & GOODWAY, G. W. CHITIN in Nature and Technology. New York, Plenum Press, 1986.
- 33 – DOMARD, A. & RINAUDO, M. Int. J. Biol. Macromol., 5: 49, 1983. Apud MUZZARELLI, R. A., JEUNIAUX, C. & GOODWAY, G. W. CHITIN in Nature and Technology. New York, Plenum Press, 1986.
- 34 – KENNE, L. & LINDBERG, B. Meth. Carbohydr. Chem., 3: 295, 1980. Apud MUZZARELLI, R. A.; JEUNIAUX, C. & GOODWAY, G. W. CHITIN in Nature and Technology. New York, Plenum Press, 1986.
- 35 – RAWLS, R. L. Chem. & Eng. News, 62: 42-45, May 14, 1984.

- 36 – MUZZARELLI, R. A. & MUZZARELLI, I. *Il Prodotto Chimico*, gen/feb.: 41-45, 1986.
- 37 – ALLAN, G. G. et alii. *Chitin, chitosan and related enzymes*. John P. Zikakis Editor. New York, Academic Press, 119-133, 1984.
- 38 – REISCH, M. S. *Chem. & Eng. News*, Feb., 2, 1987.
- 39 – MADHAVAN, P. & RAMACHADRAN, N. K. G. *Fish. Technol.*, 11: 50-53, 1974.
- 40 – BROUSSIGNAC, P. *Chim. Ind. Genie Chim.*, 99: 1241-47, 1968. Apud MUZZARELLI, R. A. *CHITIN*. Oxford, Pergamon Press, 1977.
- 41 – TRUJILLO, R. *Carbohydr. Res.*, 7: 483-5, 1968. Apud MUZZARELLI, R. A. *CHITIN*. Oxford, Pergamon Press, 1977.
- 42 – KOSHUGI, J. *Eur. Pat.* 0,013.512, 1980.
- 43 – MISRA, B. N. et alii. *J. Polym. Chem. Edition.*, 22: 2767-75, 1984.
- 44 – LAGOS, A. & REYES, J. *J. Polym. Sci.: A.*, 26: 985-91, 1988.
- 45 – KHETARPAL, R. C. et alii. *J. Macromol. Sci-Chem.-A*, A(18) (3): 445-54, 1982.
- 46 – VIJAYAKUMAR, M. T. et alii. *Eur. Polym. J.*, 21 (4): 415-19, 1985.
- 47 – SAMAL, S. & SAHU, G. *J. Appl. Polym. Sci.*, 29:3283-93, 1984.
- 48 – HEBEIST, A. & MEHTA, P. C. *J. Appl. Polym. Sci.*, 12: 1625, 1968. Apud VIJAYAKUMAR, M. T. et alii. *Eur. Polym. J.*, 21 (4): 415-19, 1985.
- 49 – RAGHUNATH, K. et alii. *Polym. Bull.*, 2:477-83, 1980.
- 50 – BLAIR, H. S. et alii. *J. Appl. Polym. Sci.*, 33:641-56, 1987.
- 51 – MINO, G. & KAIZERMANN, S. *Ibid*, 31:242, 1959. Apud KHETARPAL, R. C. et alii. *J. Macromol. Sci-Chem.*, A18(3): 445-54, 1982.
- 52 – LARANJEIRA, M. C. M. et alii. 6º SEMINÁRIO DE POLÍMEROS BRASIL-FRANÇA. 12-16/set., IMA, UFRJ – Rio de Janeiro, 1988.