

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ESFERA DE QUITOSANA MODIFICADA QUIMICAMENTE

Francisco C. F. Barros¹, Rivelino M. Cavalcante², Tecia V. Carvalho², Francisco S. Dias¹, Danilo C. Queiroz², Luiz C. G. Vasconcellos¹ e Ronaldo F. Nascimento²

¹Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Centro de Ciências, Bloco 940. CEP: 60451-970. Fortaleza. CE. Brasil.

²Laboratório de Análise Traço (LAT), Departamento de Química Analítica e Físico Química, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Centro de Ciências, Bloco 940. CEP: 60451-970. Fortaleza. CE. Brasil. Correo electrónico: ronaldo@ufc.br

RESUMEN

En este trabajo se describe la preparación (en horno de microondas) de quitosano, su modificación química y caracterización. El quitosano obtenido con elevado grado de desacetilación (entre 92,6 y un 96,6%), y masa molar media (174.205 ± 836 g/mol) fue modificada con el agente complejante 8-hidroxiquinoleína por una reacción del tipo Mannich con un grado de sustitución estimado en 20%. La producción de esferas de quitosano modificado con 8-hidroxiquinoleína y entrecruzadas con la epíclorhidrina fue realizada de manera satisfactoria, permitiendo la obtención de esferas resistentes a la acción de soluciones ácidas. Las esferas macroporosa presentaron tamaños entre 0,59 y 0,84 mm. La adsorción de Cd^{+2} por el quitosano entrecruzado es el doble que la del quitosana sin modificación química.

Palabras claves: quitosano, adsorción de metales pesados, 8-hidroxiquinoleína, quitina

1. INTRODUÇÃO

A Quitosana é obtida principalmente a partir da desacetilação alcalina da quitina por diferentes métodos, embora possa ocorrer naturalmente em pequenas quantidades a partir de certas espécies de fungos [1]. A cadeia polimérica da quitosana é formada predominantemente por unidades de β -(1 \rightarrow 4)-2-amino-deoxi-D-glucopiranosose. A quitina e quitosana embora consideradas biopolímeros distintos, entretanto, o parâmetro grau de desacetilação (quantidade de monômeros desacetilados em suas cadeias) é que define a forma do biopolímero predominante. O biopolímero é considerado quitosana quando o grau de desacetilação for superior a 50%.

A utilização de quitosana na forma de pó ou de flocos em processos de adsorção é muito freqüente [2-4]. Todavia, nestas formas a quitosana apresenta desvantagens

como solubilidade em meio ácido que inviabiliza o processo de reciclagem, e baixa área superficial interna que limita o acesso aos sítios de adsorção (grupos amino) não expostos diminuindo assim a capacidade máxima e a velocidade do processo de adsorção [2-4]. Esses problemas são minimizados realizando modificações químicas na estrutura do biopolímero com substâncias (agentes reticulantes e quelantes) que possam incrementar a performance e o uso da quitosana como material adsorvente.

A funcionalização da quitosana através da imobilização de ligantes quelantes em sua estrutura tem como finalidade melhorar sua afinidade em relação aos íons metálicos. A 8-hidroxiquinolina, também conhecida como 8-quinolinol, oxiquinolina ou hidroxibenzopiridina, apresenta-se como um excelente agente quelante. Alguns estudos foram realizados para a obtenção e aplicação de resinas, tendo a 8-hidroxiquinolina, como agente funcional para a retenção de metais pesados e compostos orgânicos [5-9]. Porém a maioria dos trabalhos reporta procedimento demorado e exaustivo no preparo de adsorventes funcionalizado com 8-hidroxiquinolina. Desta forma os objetivos deste trabalho foram: a) Preparação e caracterização da quitosana a partir da desacetilação da quitina em forno de microondas, b) Funcionalização e caracterização da quitosana com o ligante quelante 8-hidroxiquinolina, e c) Produção e caracterização de esferas de quitosana funcionalizada reticuladas com epicloridrina.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Preparação e caracterização de quitosana. A quitosana foi obtida através do método proposto por Peniston e colaboradores [10] a partir de 10g de quitina obtida de carapaças de camarões. A quitosana obtida foi submetida a uma nova etapa de desacetilação, neutralização e secagem, sob as mesmas condições. Posteriormente, foi dissolvida em ácido acético 2%, formando uma solução de quitosana 1%. Esta solução foi filtrada à vácuo em funil de placa sinterizada grau 2 e a quitosana foi precipitada em solução de NaOH 1 M. A quitosana produzida foi caracterizada através da quantidade de aminas livres na cadeia da quitosana e pelo grau de desacetilação do polímero. A caracterização foi realizada por titulação potenciométrica, espectroscopia de infravermelho (aparelho FTIR Prestige da Shimadzu) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H), utilizando um aparelho da marca Bruker, modelo DRX-500. A massa molar média das cadeias poliméricas de quitosana foi obtida através de

medidas viscosimétricas, utilizando um viscosímetro de Ostwald modelo 520-10 da marca Schott.

2.2. Funcionalização da quitosana com 8-hidroxiquinolina. A imobilização da 8-hidroxiquinolina foi realizada baseando-se nos trabalhos de Lan e Yang [11] e Omura e colaboradores [12] via reação do tipo Mannich, em que a quitosana dissolvida em ácido acético, foi tratada inicialmente com formaldeído na relação molar de CH_2O para os grupos amino de dez para um. Após a eliminação do excesso do formaldeído, o intermediário (QTFA) foi suspenso em dimetilformamida e então colocado para reagir com 8-hidroxiquinolina (8-HQ) em uma relação molar de dois para um em relação aos grupos aminos originais da quitosana, a 80°C durante dois dias. O produto (QT8HQ) foi purificado por extração contínua usando acetona durante 24 horas e seco sob vácuo a 80°C durante 8 horas. A estimativa do grau de substituição (GS) da quitosana funcionalizada com 8-hidroxiquinolina (QT8HQ) foi feita através de análise elementar desse último, do material intermediário (QTFA) e da quitosana de partida (QT).

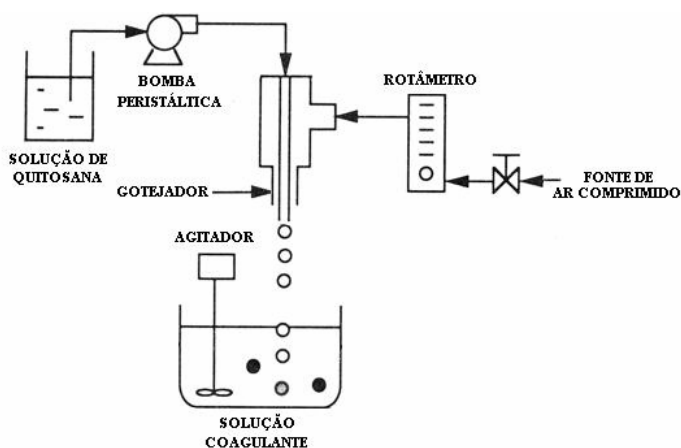


Figura 1: Sistema de produção de esferas de quitosana.

2.3. Preparação das esferas de quitosana funcionalizada. Inicialmente, 3,5 g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em 450 mL de uma solução de ácido acético 5%. Em seguida, foram adicionados 5 g de quitosana funcionalizada com 8-hidroxiquinolina. 1,75 g de NaOH foram dissolvidos em 50 mL de ácido acético 5%, e a solução resultante foi adicionada à solução de quitosana funcionalizada. O sistema foi mantido sob agitação durante 24 horas. A solução de quitosana funcionalizada foi gotejada em uma solução de NaOH 8% (m/v) com o auxílio de uma bomba peristáltica e de um compressor de ar. As esferas obtidas foram mantidas na solução coagulante alcalina

durante uma noite e, em seguida, lavados com água destilada até pH neutro. A figura 1 apresenta o sistema básico usado na preparação das esferas de quitosana funcionalizada.

2.4. Reticulação e caracterização das esferas de quitosana funcionalizada. A uma massa de 25 g de esferas de quitosana funcionalizada, foram adicionados 1 litro de NaOH 0,1 M e 4,9 mL de epícloridrina dissolvidos em 100 mL de dioxano. O sistema foi mantido sob agitação a uma temperatura de 80°C durante seis horas e, em seguida, deixado em repouso a temperatura ambiente durante uma noite. Posteriormente, a mistura foi lavada com etanol e água destilada até pH neutro. As esferas úmidas obtidas foram então congeladas em nitrogênio líquido, liofilizadas e estocadas em dessecador. A quitosana funcionalizada foi caracterizada através do tamanho das esferas e porosidade externa utilizando a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV, Philips modelo SEM - XL30).

2.5. Estudo de adsorção de íons metálicos pelas esferas de quitosana funcionalizada. A eficiência de adsorção da quitosana funcionalizada foi testada em estudos de adsorção em batelada com soluções de concentrações conhecidas do íon cádmio. As concentrações residuais de Cd(II) foram determinadas em um espectrofotômetro de absorção atômica com chama GBC, modelo 933 PLUS.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Preparação de quitosana a partir de quitina comercial. O tempo ótimo de desacetilação foi determinado em um experimento no qual uma amostra de 4 g de quitina foi colocada sob agitação com 0,4 g de NaBH₄ e 30 mL de NaOH 50%. Após uma hora de agitação, a mistura foi colocada no forno de microondas durante 18 minutos, registrando a temperatura a cada três minutos. As temperaturas atingidas foram de 72, 96, 105, 116, 120 e 130°C para os tempos de 3, 6, 9, 12, 15 e 18 minutos, respectivamente. Para cada 10 g de quitina, foram obtidos cerca de 6 gramas de quitosana. No total, foram produzidos aproximadamente 112 g de quitosana com o método de desacetilação.

Em relação aos estudos de Peniston e colaboradores [10], nos quais o presente trabalho se baseou para preparar a quitosana, foi adotada uma modificação significativa: a adição de NaBH₄ para assegurar um elevado peso molecular da quitosana. O uso do NaBH₄ evita a ocorrência da diminuição da massa molar do biopolímero devido à

degradação da cadeia polimérica a partir de seus monômeros terminais durante a desacetilação.

Ainda em relação aos estudos de Peniston e colaboradores, não foram apresentados dados referentes ao peso molecular de suas amostras de quitosana, não sendo possível comparar com os dados da quitosana produzida no presente trabalho.

As vantagens do método de desacetilação adotados neste trabalho, em relação ao método tradicionalmente usado para produção de quitosana em laboratório, estão nas quantidades usadas de solução de NaOH 50% e nos tempos gastos para a reação de desacetilação.

No experimento tradicional (sem tratamento), foram usados cerca de 80 mL de NaOH 50% para cada grama de quitina. A mistura foi colocada em um balão de 2 litros e o sistema foi aquecido, em banho de óleo, a 120°C durante 6 horas. O experimento foi realizado uma segunda vez para garantir um maior grau de desacetilação.

O método utilizado neste trabalho, consumiu cerca de 62% a menos de solução alcalina durante um período de tempo aproximadamente vinte vezes menor que o experimento tradicional. Também foram determinados os graus de desacetilação, os pesos moleculares e as quantidades das amostras de quitosana produzidas nos dois métodos. Em relação ao rendimento da reação de desacetilação da quitina, ambos os métodos não mostraram diferenças significativas, obtendo-se quitosana em quantidades aproximadamente iguais.

O grau de desacetilação da quitosana obtida (92,6%) foi maior do que a obtida pelo experimento tradicional de laboratório (86,0%).

Uma comparação visual das viscosidades relativas das duas amostras de quitosana mostrou, qualitativamente, que uma solução de concentração 5% da quitosana produzida em forno de microondas possui viscosidade relativa maior que a do método tradicional, indicando um maior peso molecular da primeira em relação ao da segunda, mesmo utilizando NaBH₄ em ambos os processos.

3.2. Caracterização da quitosana

3.2.1. Espectroscopia de infravermelho. Para a obtenção do espectro de infravermelho da quitosana, foi preparada uma pastilha de KBr contendo quitosana a 2%. O espectro de infravermelho da quitosana (Fig. 2) apresentou as seguintes bandas características: estiramento axial de -OH entre 3406 e 3426 cm⁻¹, sobreposta à banda de estiramento N-H; deformação axial de C = O de amida por volta de 1655 cm⁻¹;

deformação angular de N-H em aproximadamente 1599 cm^{-1} ; deformação axial de -CN de amida por volta de 1421 cm^{-1} ; deformação angular simétrica de CH_3 em 1379 cm^{-1} ; deformação axial de -CN de grupos amino entre 1323 a 1379 cm^{-1} e bandas de estruturas polissacarídicas na região entre 897 a 1153 cm^{-1} .

Estas bandas foram muito semelhantes às apresentadas anteriormente na literatura [13], e o espectro pode ser usado qualitativamente para demonstrar a obtenção da quitosana por desacetilação alcalina em forno de microondas.

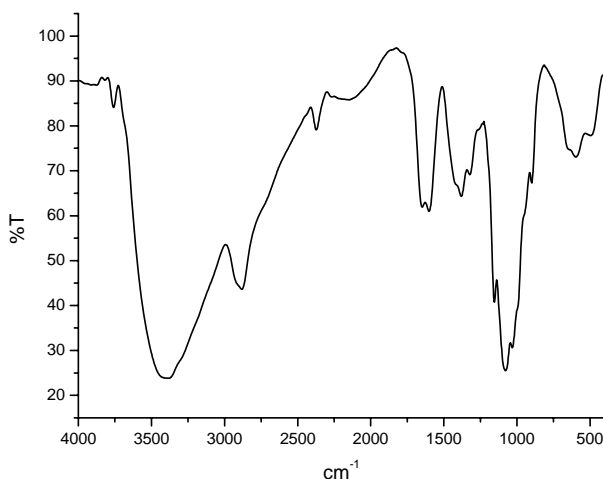


Figura 2. Espectro de infravermelho da quitosana.

3.2.2. Grau de desacetilação (GD). Na determinação do grau de desacetilação por RMN ^1H , a solução de quitosana apresentou uma viscosidade bastante elevada, sendo necessário a realização de medidas a uma temperatura de 65°C .

A região do espectro de RMN ^1H utilizada para a determinação do grau de acetilação da quitosana é mostrada na figura 3, com a atribuição dos sinais feita de acordo com a literatura [14]. O grau de acetilação foi determinado a partir da relação entre a intensidade dos prótons metila dos grupos acetamida com a intensidade dos prótons do anel glicosídico. Estas áreas foram escolhidas por estarem relativamente livres das influências do pico de HOD.

O grau de acetilação foi obtido usando a expressão abaixo (1):

$$GA = [(I_{met}/3)/I_{H2}] \times 100 \quad (1)$$

onde GA é o grau de acetilação (%), I_{met} é a intensidade da integral do sinal dos prótons metila dos grupos acetamida, I_{H2} é a intensidade da integral do sinal do hidrogênio ligado ao carbono 2 do anel glicosídico. O valor de GA calculado para este método foi de 3,39%, o que corresponde a um grau de desacetilação (GD) de 96,61%.

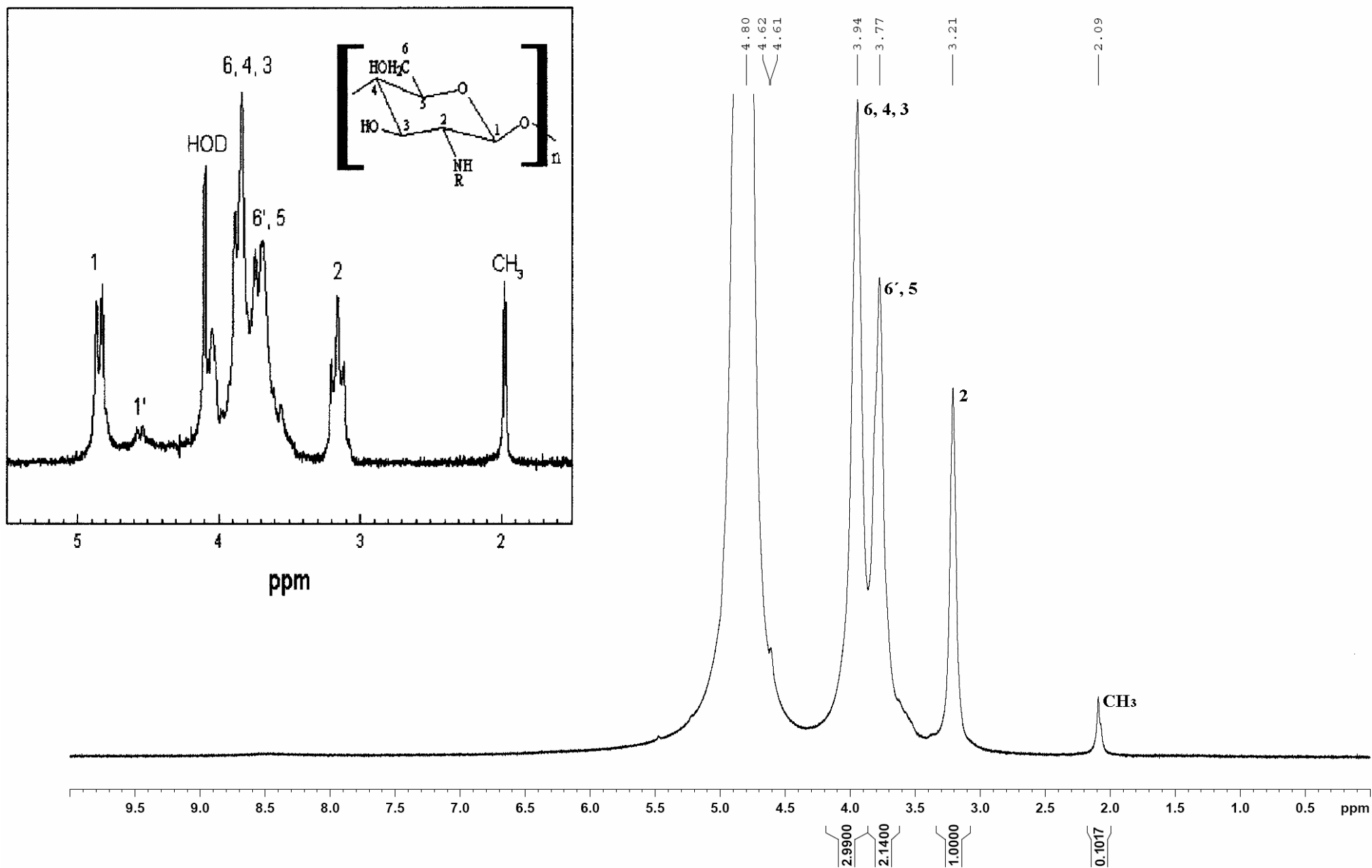


Figura 3. Espectro de RMN ^1H da quitosana em $\text{D}_2\text{O}/\text{HCl}$ a 70°C

3.2.3. Titulação potenciométrica. O valor do volume de NaOH no ponto final da titulação, V_e , foi estimado a partir do gráfico $f(x)$ versus V_{NaOH} (Figura 4), extrapolando a reta obtida até o ponto do eixo x onde o valor de $f(x)$ é zero. O procedimento foi realizado em triplicata. As massas das amostras de quitosana foram de 0,2284, 0,2267 e 0,2290 g. O valor médio do grau de desacetilação foi de 92,6%. O desvio-padrão relativo ficou abaixo de 5%.

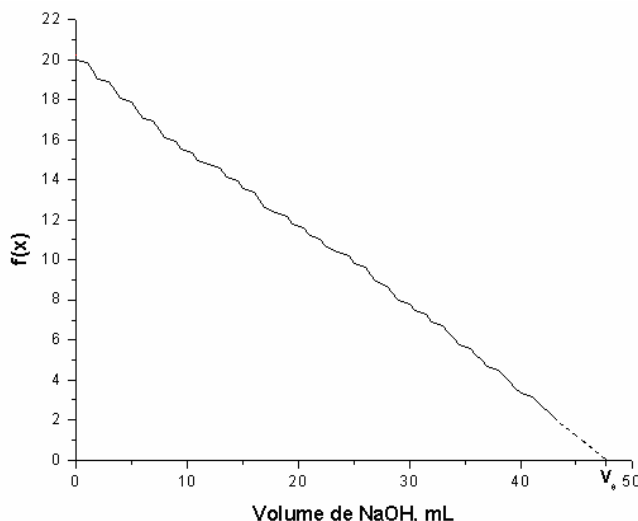


Figura 4. Gráfico de $f(x)$ versus V_{NaOH} .

No trabalho de Brugnerotto e colaboradores [15] foram utilizados os valores de desacetilação (GD) das amostras-padrão de quitosana e de seus espectros de infravermelho para construir um gráfico linear de A_{1320}/A_{1420} versus GD . A equação da reta obtida foi:

$$A_{1320}/A_{1420} = 0,03146 + 0,00226.GD \quad (2)$$

onde A_{1320} e A_{1420} são os valores das absorvâncias para as bandas de infravermelho localizadas em 1320 e 1420 cm^{-1} . Embora a equação (2) tenha sido obtida por outros pesquisadores e em condições que não às dos espectros da quitosana preparada pelo método em microondas, ela foi utilizada no presente trabalho como método aproximado de comparação com os valores de GD obtidos pelos métodos de RMN ^1H e de titulação linear. Dessa forma, o valor aproximado do grau de desacetilação da quitosana obtida, pelo método de infravermelho, foi de 93%. Observou-se que os valores de grau de desacetilação determinados por espectroscopia de RMN ^1H , espectroscopia de

infravermelho e titulação potenciometria linear foram próximos o suficiente para indicar a adequação dos métodos à análise da amostra de quitosana.

3.2.3. Massa molar média. O experimento para determinação da massa molar da quitosana foi realizado em duplicata. Foram utilizados 10 mL da solução de ácido acético/acetato de sódio 0,5 M e 10 mL de cada uma das soluções diluídas de quitosana para a determinação de seus tempos de escoamento.

A viscosidade intrínseca $[\eta]$ foi determinada utilizando-se os valores da η_{esp} e da concentração (C), mostrados na Tabela 1, de cada uma das soluções diluídas de quitosana (amostras 1 e 2). O valor de η correspondente ao coeficiente linear da reta foi obtido do gráfico η_{esp}/C versus C (Figura 5).

A massa molar foi calculada a partir da equação (3):

$$\log \eta = \log K + a (\log MM) \quad (3)$$

onde η é a viscosidade intrínseca, MM é a massa molar do biopolímero, a e K são constantes a 25°C.

Tabela 1. Dados para a construção dos gráficos η_{esp}/C versus C .

Amostra 1		Amostra 2	
C (g/dL)	η_{esp}/C	C (g/dL)	η_{esp}/C
0,1628	13,5602	0,1600	13,4661
0,1316	12,5288	0,1300	12,5508
0,1004	11,5988	0,1014	11,6784
0,0732	10,6597	0,0730	10,8120
0,045	10,0470	0,0452	10,0057
R = 0,998		R = 0,999	

Os coeficientes linear de cada reta correspondente as amostras 1 e 2 forneceram valores de viscosidade intrínseca $[\eta]$ de 8,57 e 8,62 dL/g, respectivamente. Enquanto os valores das constantes a e K , a 25°C, são 0,88 e $2,1 \cdot 10^{-4}$, respectivamente. Finalmente os valores de massa molar calculados para as soluções das amostras 1 e 2 são, respectivamente, de 173.600 e 174.800 g/mol. A massa molar média da quitosana obtida foi de 174.200 ± 836 g/mol, para um desvio-padrão relativo de 0,48%.

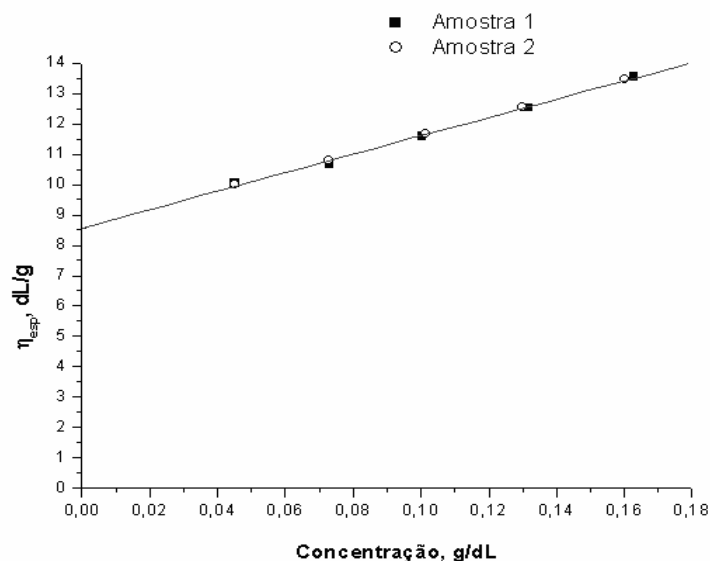


Figura 5. Gráfico de η_{esp}/C versus C para as amostras 1 e 2.

3.2.4. Granulometria. A massa total de quitosana usada no experimento foi de 110,63 g e os dados experimentais encontram-se na tabela 2 abaixo. Durante o experimento, ocorreu uma perda de 0,48 g, correspondendo a 0,43% da massa total. Observou-se, a partir dos dados obtidos, que a quitosana em pó apresentou um caráter moderadamente heterogêneo no tamanho de suas partículas, mas que não constituiu maiores obstáculos ao seu uso na etapa de funcionalização com 8-hidroxiquinolina.

Tabela 2. Granulometria da quitosana produzida em laboratório.

Abertura da malha (mm)	Fração da amostra (%)	Massa da fração (g)
> 0,295	32,20	35,47
0,295	27,98	30,82
0,175	9,47	10,43
0,150	21,16	23,31
0,074	9,18	10,12

3.3. Funcionalização da quitosana via reação tipo Mannich. A quitosana funcionalizada foi colocada em um sistema extrator Soxhlet, tendo acetona como solvente, durante um período de 24 horas, para garantir a remoção da 8-hidroxiquinolina que não tenha sido imobilizada no polímero. Após essa etapa, o polímero foi colocado para secar ao ar durante uma noite.

Em relação à quitosana original, de aparência esbranquiçada, o polímero funcionalizado seco apresentou uma forte coloração alaranjada, o que constitui um

indício qualitativo da funcionalização do biopolímero. No total, foram preparados cerca de 100 g de quitosana funcionalizada com 8-hidroxiquinolina.

3.4. Caracterização da quitosana funcionalizada com 8-hidroxiquinolina.

3.4.1. Análise elementar. Os dados de análise elementar para carbono, nitrogênio e hidrogênio nas amostras de QT, QTFA e QT8HQ encontram-se na tabela abaixo (Tab. 3). O grau de substituição (GS) para o intermediário QTFA de 22% foi calculado baseando-se na equação (4) descrita por Inukai e colaboradores [16].

$$GS = (C/N)_{FA} - (C/N)_Q \quad (4)$$

onde $(C/N)_{FA}$ é a razão atômica de carbono para nitrogênio de QTFA e $(C/N)_Q$ é a razão atômica de carbono para nitrogênio da quitosana, obtidas a partir dos dados de análise elementar (Tabela 3).

Tabela 3. Resultados de análise elementar.

Amostra	C(%)	N(%)	H(%)
QT	41,09	7,64	6,94
QT-FA	41,74	7,50	6,94
QT-8-HQ	43,10	7,45	6,93

A reação do tipo Mannich mostrou ser uma rota alternativa para a imobilização da 8-Hidroxiquinolina na quitosana. Embora o grau de substituição tenha sido menor do que o relatado por Inoue e colaboradores [17], como sendo de 30%, o procedimento usado nesse trabalho foi mais simples. Além disso, o material obtido (QT-8HQ) é solúvel em ácido acético antes da reticulação, o que não ocorreu com o material descrito por Inoue e colaboradores. Por outro lado, os resultados obtidos por Martins e colaboradores [18] apenas demonstraram qualitativamente a imobilização do ligante quelante através das técnicas de espectroscopia de infravermelho e Raman, não sendo possível comparar seus resultados com aqueles encontrados no presente trabalho.

3.4.2. Solubilidade das esferas em meio ácido. A perda média de massa das esferas foi de $10,66 \pm 0,99\%$, e os dados obtidos no experimento encontram-se na tabela 4. Observou-se que a perda de aproximadamente 10% na massa total das esferas, durante a agitação prolongada em meio ácido, não alterou o formato das mesmas. Isso representa um indício qualitativo da obtenção de esferas reticuladas em um grau suficientemente adequado à sua utilização nos experimentos de adsorção.

Tabela 4. Dados da solubilidade das esferas de quitosana modificada.

Amostra	Massa inicial da amostra (g)	Massa recuperada (g)	Perda de massa (g)	Perda de massa (%)
1	0,126	0,113	0,013	10,08
2	0,122	0,107	0,014	11,80
3	0,131	0,117	0,013	10,10

3.4.3. Tamanho das esferas. Os dados experimentais obtidos com as esferas secas encontram-se na tabela 5. Durante o experimento, ocorreu uma perda de 0,039 g de esferas, correspondendo a 0,37% da massa total. Aproximadamente 85% das esferas produzidas encontram-se na faixa de 0,59 a 0,84 mm. As esferas de quitosana encontradas nessa faixa de tamanho foram reservadas para a realização dos estudos de adsorção subsequentes.

Tabela 5. Dados da determinação do tamanho das esferas de QT8HQ.

Abertura da malha	Fração da amostra	Fração da amostra (%)
> 1,68 mm	0,121 g	1,16
1,68 mm	0,952 g	9,11
0,84 mm	2,545 g	24,35
0,59 mm	6,312 g	60,40
0,42 mm	0,481 g	4,60

A figura 6 apresenta uma microfotografia na qual se observa os tamanhos e as formas de algumas esferas de quitosana modificada. Nota-se que parte do material seco não é perfeitamente esférico, apresentando formatos ovais e/ou bastante irregulares.

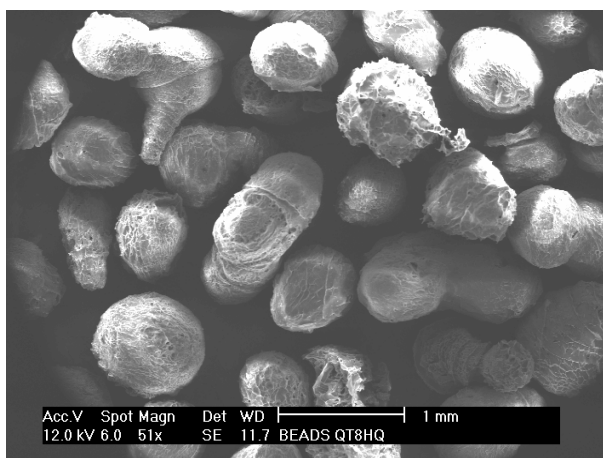


Figura 6. Microfotografia das esferas de quitosana modificada.

3.4.4. Porosidade externa. Em relação à porosidade externa das esferas de quitosana modificada, observou-se que os poros do material são bastante irregulares em suas formas e tamanhos (Figura 7), não sendo possível estimar um tamanho médio para os poros das esferas de quitosana modificada sem incorrer em grandes erros estatísticos. Quantitativamente, há poros que são relativamente pequenos, cujas dimensões podem variar de 11,1x7,97 μm a 19,2x14,9 μm , até os relativamente grandes, que variam de 23,4x18,0 μm a 44,5x24,9 μm .

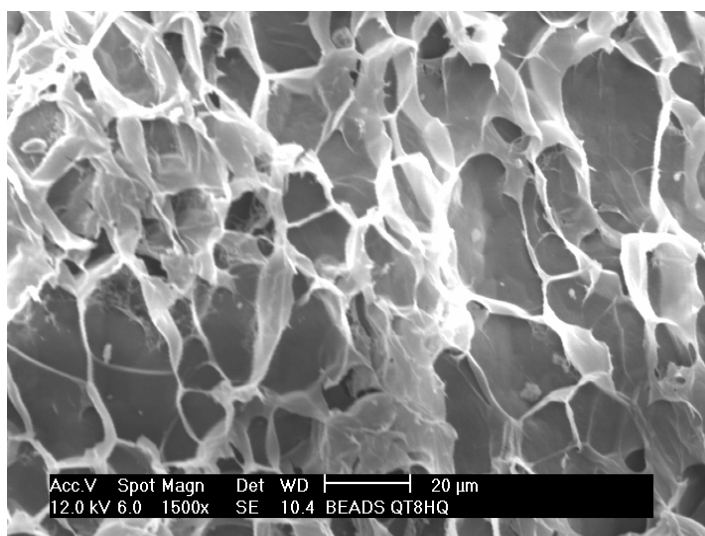


Figura 7. Porosidade externa média de uma esfera de quitosana modificada.

3.5. Teste preliminar de adsorção. Amostras de quitosana (QT), do produto intermediário da reação de funcionalização (QTFA) e da quitosana funcionalizada com 8-hidroxiquinolina (QT8HQ) foram usadas na adsorção de Cd^{2+} .

Aproximadamente 0,05 g de QT, QTFA e QT8HQ foram transferidos separadamente para tubos de ensaio numerados, nos quais foram adicionados 50 mL de uma solução-padrão de $97,0 \pm 0,7$ mg/L de Cd^{2+} em acetato de amônio 0,01 M. Os tubos de ensaio foram mantidos sob agitação por 24 horas. O sistema foi realizado em duplicata. A capacidade de adsorção foi calculada a partir da equação (4):

$$q = \frac{V(C_o - C_e)}{M} \quad (4)$$

onde q é a capacidade de adsorção, V é o volume da solução, C_o e C_e são as concentrações inicial e residual de Cd^{2+} solução e M a massa de adsorvente.

As concentrações do íon cádmio e capacidades de adsorção (q) dos adsorbentes são apresentadas na tabela 6. Observa-se pelos dados da tabela 6 que o intermediário QTFA adsorveu uma menor quantidade de cádmio em relação aos outros polímeros [19], sugerindo que parte dos grupos amina foi transformada em grupos imina. A quitosana funcionalizada com 8-hidroxiquinolina conseguiu adsorver aproximadamente duas vezes mais íons de cádmio do que a quitosana de partida, o que representa um aumento bastante significativo da capacidade de adsorção do biopolímero funcionalizado.

Tabela 6. Dados preliminares de adsorção de Cd^{2+} .

Amostra	C_e (mg/L)	q (mg/g)
QT	$71,31 \pm 2,90$	$24,62 \pm 2,29$
QTFA	$90,41 \pm 0,23$	$6,55 \pm 0,24$
QT8HQ	$55,54 \pm 1,25$	$40,70 \pm 1,05$

4. CONCLUSÕES

A produção de quitosana através da reação de desacetilação apresentou várias vantagens em relação ao método tradicionalmente usado em laboratório, entre eles, tempo de reação consideravelmente reduzido, volumes menores de solução alcalina e obtenção de quitosana com elevado grau de desacetilação (entre 92,6 e 96,6%), e massa molar média de 174.200 ± 836 g/mol.

A reação do tipo Mannich mostrou ser uma rota viável para a imobilização da 8-Hidroxiquinolina na quitosana com um rendimento de substituição estimado em 20%.

Os experimentos de produção de esferas de quitosana modificada com 8-hidroxiquinolina e de reticulação das mesmas com epiclorigidrina foram realizados de maneira satisfatória, permitindo a obtenção de esferas resistentes à ação de soluções ácidas. As esferas liofilizadas apresentaram tamanhos entre 0,59 a 0,84 mm e uma complexa rede macroporosa.

Agradecimentos. Os autores agradecem ao Conselho Nacional para o Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Coordenação e Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado do Ceará (FUNCAP) e Parque de Desenvolvimento Tecnológico do Ceará (PADETEC) pelo apoio dado para realização do trabalho.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Roberts, G.A.F. “*Chitin Chemistry*”, The MacMillan Press Ltda, (1992)
- [2] Guibal, E., Milot, C., Etteradossi, C., Gauffer, C e Domard, A., *Int. J. Biol. Macromol.*, **24**, 49 (1999)
- [3] Dambies, L., Guimon, C., Sotira, Y e Guibal, E., *Colloids Surf., A.*, **177**, 203(2001)
- [4] Guibal, E., Milot, C e Tobin, M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 1454(1998)
- [5] Kolobielski M. “*The Synthesis of Substituted 8-quinolinols*”, U.S. Army Coating and Chemical Laboratory, **275** (1966).
- [6] Landing, W.M., Haraldson, C. e Paxéls, N., *Anal. Chem.*, **58**, 3031(1966)
- [7] Thompson, H.W e Jezorek J.R., *Anal. Chem.*, **63**, 75(1991)
- [8] Parrish, J.R., *Anal. Chem.*, **54**, 1890 (1982)
- [9] Hirata, S., Kajiya, T., Takano, N., Aihara, M., Honda, K., Shikino, O e Nakayama, E., *Anal. Chim. Acta.*, **157**, 499 (2003)
- [10] Peniston, Quintin P. e Johnson, Edwin L. “*Process for activating chitin by microwave treatment and improved activated chitin product*”. United State Patent, **4,159**, 932, (1979)
- [11] Lan, C.R. e Yang, M.H., *Anal. Chim. Acta.*, **101**, 287(1994)
- [12] Omura, Y., Taruno, Y., Irisa, Y., Morimoto, M., Saimoto, H e Shigemasa, Y., *Tetrahedron Lett.*, **42**, 7273 (2001)
- [13] Santos, J.E., Soares, J.P., Dockal, E.R., Campana, S.P e Cavalheiro, E.T., *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **13**, 242 (2003)
- [14] Signini, R. e Campana, S.P., *Polym. Bull.*, **42**,159 (1999)
- [15] Brugnerotto, J., Lizardib, J., Goycooleab, F.M., Arguelles-Monalc, W e Rinaudoa, M. *Polymer*, **42**,3569 (2001)
- [16] Inukai, Y., Chinen, T., Matsuda, T., Kaida, Y. e Yasuda, S. *Anal. Chim. Acta.*, **371**,187(1998)
- [17] Inoue, K., HiraKawa, H., Ishikawa, Y., Yamaguchi, T., Nagata, J., Ohto, K., e Yoshizuka K., *Sep. Sci. Technol.* **31**, 2273(1996)
- [18] Martins, A.O., Silva, E.L., Carasek, E., Gonçalves, N.S., Laranjeira, M.C.M e Fávere, V.T., *Anal. Chim. Acta.*, **521**, 157 (2004)
- [19] Leão Leite, C.F.M., Damasceno, M.C.M., Nascimento, R.F e Dias, F.S., *Rev. Iber. Polím.*, **6(2)**, 213 (2005)