

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS**

DIANA TERESA RÊGO ARAUJO

**Preparação e caracterização de bases de Schiff biopoliméricas,
preparadas a partir de quitosana e tereftalaldeído**

São Carlos

2024

DIANA TERESA RÊGO ARAUJO

**Preparação e caracterização de bases de Schiff biopoliméricas,
preparadas a partir de quitosana e tereftalaldeído**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Química Analítica e Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Éder Tadeu Gomes Cavalheiro

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

São Carlos

2024

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Assinatura:

Data:

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Araujo, Diana Teresa Rêgo

Preparação e caracterização de bases de Schiff biopoliméricas, preparadas a partir de quitosana e tereftalaldeído / Diana Teresa Rêgo Araujo. — São Carlos, 2024.

108 f.

Dissertação (Mestrado em Química Analítica e Inorgânica) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2024.

Edição revisada

Orientador: Prof. Dr. Éder Tadeu Gomes Cavalheiro

1. Quitosana. 2. Bases de Schiff. 3. Complexos metálicos. 4. Atividade catalítica. I. Título.



Eu dedico este trabalho aos meus pais, Cleunice e Cicero, que sempre me apoiaram e me inspiraram. Aos meus filhos, Adriann e Luiz Miguel, que foram minha motivação constante. Ao meu marido, Raimundo, que esteve ao meu lado e me apoiou durante toda a minha jornada acadêmica. E a minha irmã Daiane pelo carinho, afeto e incentivo de todos os dias.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus por me conceder a dádiva da vida e a constante oportunidade de evoluir e aprender a cada novo amanhecer.

À minha família por todo amor, apoio constante e compreensão durante os desafios que enfrentei ao longo de todo o trabalho.

Ao meu marido Raimundo, por seu apoio inabalável e por estar ao meu lado em todos os momentos ao longo desta jornada. Sua presença constante e apoio incondicional foram a âncora que me permitiu enfrentar os desafios deste mestrado com confiança e determinação.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Éder Tadeu Gomes Cavalheiro, pela orientação, paciência e sabedoria que ele compartilhou comigo ao longo deste processo.

Aos colegas do Laboratório de Análise Térmica, Eletroanalítica e Química de Soluções LATEQS: Valdenir, Rafael, Jonatha, Jackeline, Luciano, Suy, Beatriz, pelas trocas de conhecimentos, discussões e conversas agradáveis.

Aos amigos Paula, Rafael e Rosa, que me acolheram na chegada a São Carlos, pelos momentos de diversão e conversas agradáveis que compartilhamos.

Ao Francisco Valdenir por seu incentivo e apoio durante o mestrado. Sua amizade e orientação foram inestimáveis e fundamentais durante todo o curso.

À Prof.^a Dr.^a. Carla C. S. Cavalheiro por permitir de utilização do Laboratório de Fotoquímica do IQSC/USP, para realização das medidas de viscosimetria.

Ao Prof. Dr. Gilbert Bannach por permitir de utilização do Laboratório de Análise Térmica da Faculdade de Ciências da Universidade Estadual Paulista (Unesp) em Bauru-SP, para realização das medidas catalíticas.

À Dra. Alessandra L. P. Leves pela ajuda na utilização de alguns equipamentos do laboratório de fotoquímica.

Às Dras. Hellen Franciane Gonçalves Barbosa e Vera Aparecida de Oliveira Tiera, pelas sugestões oferecidas durante o exame de qualificação.

Ao Dr. Rafael Turra Alarcon pelas discussões e importantes contribuições.

Às Dras. Ana Paula Garcia e Priscila Cervini pelo auxílio no laboratório, pelas discussões científicas durante todo o curso.

À Jackeline Camargo de Lima pelo auxílio no laboratório.

Ao Laboratório LATEQS do IQSC/USP, agradeço a disponibilidade do espaço que possibilitou a realização deste trabalho.

À agência de fomento CNPq pelo apoio financeiro concedido por meio da bolsa de estudos, que possibilitou a realização deste mestrado.

À Universidade de São Paulo, ao Instituto de Química de São Carlos (IQSC), à Seção de Pós-Graduação e a todos os funcionários da USP, agradeço a constante assistência e suporte ao longo deste percurso.

A todos vocês, minha sincera gratidão por fazerem parte desta jornada e por contribuírem para o meu crescimento acadêmico e pessoal.

RESUMO

ARAÚJO, D. T. R. **Preparação e caracterização de bases de Schiff biopoliméricas, preparadas a partir de quitosana e tereftalaldeído.** 2023. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2023.

A quitosana (Qt) é um biopolímero renovável, biocompatível, biodegradável e de baixa toxicidade, caracterizado pela presença de grupos amina em sua cadeia polimérica. Esses grupos amina possibilitam a síntese de bases de Schiff (BsS) derivadas da quitosana, que são amplamente reconhecidas como ligantes eficazes na química de coordenação. Neste contexto, este estudo teve como objetivo a síntese e caracterização de BsS a partir de oligômeros de quitosana (OQ) e tereftalaldeído (TFA) e seus complexos de Ni(II) e Cu(II). Os compostos foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman, ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H -RMN), análise térmica (TGA/DTG/DTA), difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) e viscosimetria. Os espectros de ^1H -RMN, revelaram que o grau de substituição (GS) variou de 45,0% a 64,0%. As massas molares médias foram determinadas por viscosimetria, resultando em valores de 119 kDa para a quitosana e 9 kDa para seus oligômeros. Os espectros de FTIR das BsS indicaram a presença da banda característica da ligação $-\text{C}=\text{N}-$. As curvas TGA/DTG/DTA mostraram que os complexos de Ni(II) e Cu(II) apresentaram menor estabilidade térmica que o ligante livre. Após a decomposição térmica dos complexos de Ni(II) e Cu(II), os resíduos foram submetidos à análise por DRX. Os resultados desta análise revelaram a presença de NiO e CuO. Os Difratogramas de raios X sugerem que, tanto as BsS, quanto seus complexos metálicos de Ni(II) e Cu(II) apresentaram um menor grau de cristalinidade em comparação ao polissacarídeo não modificado. No caso dos complexos de cobre, os espectros Raman exibiram bandas que indicam interações do metal com átomos de oxigênio e nitrogênio, sugerindo a formação de ligações metal-oxigênio e metal-nitrogênio. Imagens de MEV, em conjunto com dados de EDS, confirmaram a presença de metais na cadeia dos oligômeros de quitosana. Além disso, foi investigada a atividade catalítica desses novos materiais, usando como modelos as reações de síntese de carbonatos cíclicos a partir de óxido de estireno (OE) e dióxido de carbono (CO_2). Nestes estudos, o ligante livre apresentou maior conversão (92,50%), em relação aos complexos metálicos.

Palavras-chave: quitosana, bases de Schiff, complexos metálicos, atividade catalítica.

ABSTRACT

ARAUJO, D. T. R. **Preparation and characterization biopolymeric Schiff bases, prepared from chitosan and terephthalaldehyde.** 2023. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2023.

Chitosan (Cs) is a renewable, biocompatible, biodegradable, and low-toxicity biopolymer, characterized by the presence of amine groups in its polymeric chain. These amine groups enable the synthesis of Schiff bases (SBs) derived from chitosan, which are widely recognized as effective ligands in coordination chemistry. In this context, this study aimed the synthesis and characterization of Schiff bases (SBs) derived from chitosan oligomers (OO) and terephthalaldehyde (TPA) and their Ni(II) and Cu(II) metal complexes. These compounds were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, hydrogen nuclear magnetic resonance ($^1\text{H-NMR}$), thermal analysis (TGA/DTG/DTA), X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and viscosimetry. The $^1\text{H-NMR}$ spectra, revealed that the degree of substitution (DS) varied from 45.0% to 64.0%. The average molar masses were determined by viscosimetry, resulting in 119 kDa for purified chitosan and 9 kDa for its oligomers. The FTIR spectra indicated characteristic band related to $-\text{C}=\text{N}-$ bonds. TGA/DTG/DTA curves showed that the complexes of Ni(II) and Cu(II) presented lower thermal stability than the free ligand. After the thermal decomposition of complexes of Ni(II) and Cu(II), the residues were subjected to XRD analysis. The results of this analysis revealed the presence of NiO and CuO. The X-ray diffractograms suggest that both BsS and its metallic complexes of Ni(II) and Cu(II) exhibited a lower degree of crystallinity compared to the unmodified polysaccharide. In the case of copper complexes, the Raman spectra exhibited bands that indicate interactions of the metal with both oxygen and nitrogen atoms, suggesting the formation of metal-oxygen and metal-nitrogen bonds. SEM images, associated with EDS, confirmed the presence of metals in the chain of chitosan oligomers. Furthermore, was investigated the catalytic activity of these new materials aiming at the synthesis of cyclic carbonates from styrene oxide (OE) and carbon dioxide (CO_2) was evaluated. In these studies, the free ligand exhibited a higher conversion (92.50%) in relation to the metal complexes.

Keywords: chitosan, Schiff bases, metal complexes, catalytic activity.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Representação estrutural da quitina e quitosana. Nesta representação, GA se refere ao grau de acetilação, enquanto GD se refere ao grau de desacetilação.	17
Figura 2- Algumas das possíveis modificações na estrutura da quitosana	20
Figura 3- Esquema reacional representando a formação de uma base de Schiff.	21
Figura 4- Fórmula estrutural do tereftalaldeído.....	22
Figura 5- Representação esquemática da reação de formação de carbonatos cíclicos.	26
Figura 6- Representação das etapas do processo de purificação da quitosana.	32
Figura 7- Representação das etapas do processo de preparação dos OQ.....	33
Figura 8- Representação das etapas envolvidas na síntese dos ligantes.	34
Figura 9- Representação das etapas envolvidas na síntese dos complexos metálicos.	35
Figura 10- Espectros de ^1H -RMN para QP e OQ realizados a $70,0\text{ }^\circ\text{C}$ e 400 MHz , $10,0\text{ mg mL}^{-1}$ em $\text{D}_2\text{O}/\text{HCl } 1,0\%$ (v/v).	40
Figura 11- Representação da reação de formação do composto OQT-1 a partir dos reagentes OQ e TFA.....	43
Figura 12- Comparação dos espectros de ^1H -RMN de OQ, TFA e OQT-1.TFA	44
Figura 13- Espectros de absorção na região do infravermelho para QP e OQ.....	46
Figura 14- Espectros de infravermelho de OQ, TFA e OQT-1.....	47
Figura 15- Espectros de FTIR dos complexos OQT-Ni e OQT-Cu	49
Figura 16- Espectro Raman do complexo OQT-Cu. No detalhe a região entre 200 e 900 cm^{-1} , mostrando as bandas de interação metal-ligante.	51
Figura 17- Curvas TGA/DTG (a,c) e DTA (b,d) de QP (a,b) e OQ (c,d), em suporte de amostra de α -alumina, atmosfera dinâmica de ar (vazão de 50 mL min^{-1}), massa de amostra $7,0 \pm 0,2\text{ mg}$, e razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$	52
Figura 18- Curvas TGA/DTG (a) e DTA (b) do OQT1, em suporte de amostra de α -alumina, atmosfera dinâmica de ar (vazão de 50 mL min^{-1}), massa de aproximadamente $7,0$, e razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$	53
Figura 19- Curvas TGA/DTG (a,c) e DTA (b,d) de OQT-Cu (a,b) e OQT-Ni (c,d), em suporte de amostra de α -alumina, atmosfera dinâmica de ar (vazão de 50 mL min^{-1}), massa de aproximadamente $7,0$, e razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$	55
Figura 20- Difratomogramas de raios X das amostras QP, OQ, OQT-1, OQT-Ni e OQT-Cu....	58
Figura 21- Comparação dos difratogramas de raios X do resíduo metálico do complexo OQT-Ni com um padrão de óxido de níquel.	61

Figura 22- Análise comparativa dos difratogramas de raios X do resíduo metálico proveniente do complexo OQT-Cu com os perfis de difração correspondentes padrão de óxido de cobre.	62
Figura 23- Micrografias com amplitude de 500x (I) e 1000x (II) de QP (a), OQ (b) e OQT-1 (c).....	63
Figura 24- Micrografias com amplitude de 500x (I) e 1000x (II) de (a) OQT-Ni (a) e (b) OQT-Cu.....	64
Figura 25- Espectros de EDS para os complexos (a) OQT-Ni região 1, (b) OQT-Ni região 2, (c) OQT- Cu região 1 e (d) OQT-Cu região 2.....	65
Figura 26- Espectros de ¹ H-RMN do óxido de estireno e do composto formado após a reação de carbonatação usando o OQT-1 como catalisador e o TBAB como cocatalisador (Amostra 3).....	67
Figura 27- Espectros de absorção na região do infravermelho para os compostos obtidos na reação de carbonatação.	69
Figura 28- Representação esquemática do possível mecanismo de reação para a síntese de carbonatos cíclicos a partir de CO ₂ e epóxidos sobre o catalisador OQT-1.	70
Figura 29 A- Espectro de ¹ H -RMN de QP e OQ.....	89
Figura 30 A- Espectro de ¹ H -RMN de TFA, OQT-1, OQT-3 E OQT-3.	89
Figura 31 B- Espectro de FTIR de OQT-1, OQT-2 e OQT-3.....	91
Figura 32 C- (a) Curva TGA/DTG e (b) DTA de OQT-2.	93
Figura 33 C- (a) Curva TGA/DTG e (b) DTA de OQT-3.	93
Figura 34 D- Espectro de ¹ H-RMN da Amostra 2.....	95
Figura 35 D- Espectro de ¹ H-RMN da Amostra 2.....	95
Figura 36 D- Espectro de ¹ H-RMN da Amostra 4.....	96
Figura 37 D- Espectro de ¹ H-RMN da Amostra 5.....	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Reagentes e solventes empregado nas sínteses	31
Tabela 2- Proporções estequiométricas utilizadas nas sínteses das bases de Schiff.....	35
Tabela 3- Deslocamentos químicos de ¹ H-RMN e atribuições dos hidrogênios para QP e OQ.....	41
Tabela 4- Deslocamentos químicos, atribuições de hidrogênios e os valores de GS, obtidos dos espectros de ¹ H -RMN da quitosana, dos oligômeros, do tereftalaldeído e das bases de Schiff	45
Tabela 5- Atribuição das bandas de absorção por FTIR para QP, OQ, TFA, OQT-1, OQT-2, OQT-3, OQT-Ni e OQT-Cu.....	50
Tabela 6- Eventos térmicos, percentagens de perdas de massas, intervalos de temperatura obtidos nas curvas TGA/DTG e características dos picos DTA observadas para QP, OQ, OQT-1, OQT-2 e OQT-3, OQT-Ni e OQT-Cu.....	56
Tabela 7- Comparação entre as porcentagens experimentais e teóricas dos resíduos inorgânicos formados ao final da decomposição térmica, levando em conta a complexação das unidades substituídas e desacetiladas nos complexos OQT-Ni e OQT-Cu	57
Tabela 8- Valores percentuais das massas dos principais elementos encontrados em diferentes regiões, obtidos por espectroscopia de energia dispersiva	66
Tabela 9- Conversão de óxido de estireno a carbonato de estireno após 24 horas a 80°C, sob pressão de 1 Bar de CO ₂	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

BsS -	bases de Schiff
CCDC -	Crystallography Open Database
CuO -	Óxido de cobre
DRX -	Difração de raios X
DSC -	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA -	Análise Térmica Diferencial
DTG -	Termogravimetria Derivada
FTIR -	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
GA -	Grau de acetilação
GD -	Grau de desacetilação
GS -	Grau de substituição
¹H-RMN -	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
Ic -	Índice de cristalinidade
M -	Massa molar média das unidades acetiladas e desacetiladas
MEV -	Microscopia eletrônica de varredura
MM -	Molar Viscosimétrica Média
NiO -	Óxido de níquel
OE -	Óxido de estireno
OQ -	Oligômeros de quitosana
OQT-1 -	Produto obtido a partir da reação entre quitosana e tereftalaldeído sob as condições: razão molar OQ-TP/ 1,00:1,05; 24 h; 55°C
OQT-2 -	Produto obtido a partir da reação entre quitosana e tereftalaldeído sob as condições: razão molar OQ-TP/ 1,00:1,00; 24 h; 55°C
OQT-3 -	Produto obtido a partir da reação entre quitosana e tereftalaldeído sob as condições: razão molar OQ-TP/ 1,00:0,95; 24 h; 55°C
QP -	Quitosana Purificada
TBAB -	brometo de tetrabutilamônio
TFA -	Tereftalaldeído
TGA	Termogravimetria

SUMÁRIO

Capítulo 1	14
1 INTRODUÇÃO	15
1.1 Considerações Gerais	15
1.2 Quitosana	16
1.3 bases de Schiff	21
1.4 Complexos metálicos	24
1.5 Catálise	25
Capítulo 2	28
2 OBJETIVOS	29
2.1 Geral	29
2.2 Específicos	29
Capítulo 3	30
3 MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1 Reagentes	31
3.2 Purificação da Quitosana	32
3.3 Preparação dos oligômeros de quitosana (OQ)	33
3.4 Síntese das bases de Schiff	34
3.5 Síntese dos complexos metálicos	35
3.7 Caracterização dos materiais	36
3.7.1 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (¹ H RMN)	36
3.7.2 Determinação da Massa Molar Viscosimétrica Média	36
3.7.3 Espectroscopia Vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	37
3.7.4 Espectroscopia Raman	37
3.7.5 Análise Térmica	37
3.7.6 Difração de raios X (DRX)	37
3.7.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	38

3.7.8 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS)	38
Capítulo 4	39
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
4.1 Caracterização da quitosana	40
4.1.1 Determinação do grau de desacetilação (GD)	40
4.1.2 Determinação da Massa Molar Média ($\overline{(MM)}$) e Massa Molar Viscosimétrica Média $\overline{(Mv)}$	41
4.1.3 Formação das bases de Schiff.....	42
4.1.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (^1H -RMN).....	43
4.1.5 Espectroscopia Vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	46
4.1.6 Espectroscopia Raman.....	51
4.1.7 Análise Térmica	51
4.1.8 Difração de raios X	58
4.1.9 Análise dos resíduos formados por DRX	60
4.1.10 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	62
4.1.11 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS).....	64
4.2 Teste Catalíticos.....	66
4.2.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	68
4.2.3 Mecanismo catalítico proposto para a reação de carbonatação de Epóxidos por Fixação de CO_2	69
5 CONCLUSÃO	74
6 PERSPECTIVAS FUTURAS	77
REFERÊNCIAS	78
APÊNDICE A.....	88
APÊNDICE B.....	90
APÊNDICE C.....	92
APÊNDICE D.....	94

Capítulo 1

Introdução

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Gerais

A quitosana (Qt), um biopolímero natural derivado da quitina, tem chamado a atenção para estudos científicos e aplicações industriais, devido às suas propriedades, tais como mucoadesividade, baixa toxicidade, biocompatibilidade, biodegradabilidade e bioatividade, as quais o apontam como um excelente candidato para aplicações em vários campos, como na agricultura, indústria alimentícia, farmacêutica, cosmética e biomédica, entre outros¹⁻⁴.

Além disso, a estrutura química desse polissacarídeo contém grupos funcionais que permitem promover modificações químicas para melhorar suas propriedades físico-químicas, como solubilidade em meio aquoso, estabilidade e capacidade de coordenação com complexos metálicos, as quais podem ampliar a gama de aplicações do biopolímero^{3,5,6}. Essas modificações permitem a obtenção de uma variedade de materiais baseados em Qt, como hidrogéis, membranas, nanopartículas e nanofibras, que podem ser adaptados para atender a diversas aplicações, desde a área médica até a indústria de alimentos e agricultura^{5,6}.

Dentre as modificações que podem ser realizadas na cadeia polimérica da Qt, as bases de Schiff (BsS) se destacam como uma opção versátil e promissora, pois apresentam uma ampla gama de propriedades e aplicações, tais como solubilidade em diferentes meios, atividade catalítica, capacidade de complexar íons metálicos e atividades biológicas relevantes, incluindo ação antimicrobiana, antioxidante, além de anticancerígena^{6,7,9}.

Esses materiais são reconhecidos como ligantes altamente eficazes na complexação de íons metálicos⁹⁻¹². Essa designação é atribuída à sua facilidade de preparação, alcançada por meio da condensação entre aminas e aldeídos ou cetonas. A capacidade de coordenação desses ligantes com diversos íons metálicos possibilita a estabilização desses íons em diferentes estados de oxidação, sendo fundamental em diversas áreas com catálise e síntese de materiais^{13,14}.

A atividade catalítica das BsS e de seus complexos metálicos é um campo de grande interesse na química de coordenação e suas aplicações na área da catálise. Quando coordenadas a íons metálicos, essas bases podem formar complexos estáveis que exibem propriedades catalíticas únicas¹⁵. A presença do centro metálico confere atividade catalítica a esses compostos, permitindo a aceleração de reações químicas específicas. Esses sistemas catalíticos têm sido explorados em diversas aplicações, desde a síntese de compostos orgânicos até reações mais complexas, demonstrando o potencial das bases de Schiff e de seus complexos metálicos como ferramentas valiosas na catálise¹⁵⁻¹⁷.

Dessa maneira, no presente trabalho BsS derivadas de oligômeros de quitosana (OQ) e tereftalaldeído (TFA) e seus complexos metálicos de Ni (II) e Cu (II) foram sintetizados e caracterizados por diversas técnicas de análise térmica, espectroscópica e de imagens. Além disso, foi investigado a atividade catalítica desses compostos. A literatura reporta diversos estudos envolvendo a síntese de bases de Schiff e derivados suportados por Qt¹⁵⁻¹⁷. Porém, é importante salientar que, não foram encontrados trabalhos que levem ao estudo completo de BsS e seus complexos metálicos obtidos a partir de OQ e TFA, nem aplicações de seus complexos metálicos em catálise.

1.2 Quitosana

A macromolécula Qt é um polissacarídeo catiônico derivado da quitina, um polímero presente, principalmente, nos exoesqueletos de crustáceos, como camarões e caranguejos, e na parede celular de alguns fungos e leveduras¹. O polímero quitina é estruturalmente composto principalmente por unidades de N-acetil-*D*-glucosamina, com algumas unidades de *D*-glucosamina¹⁻³, como representado na Figura 1.

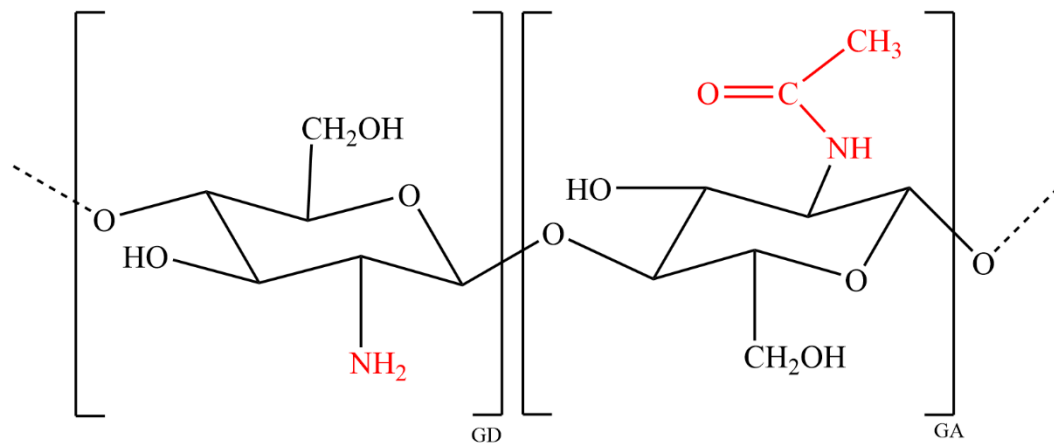
A quitina é utilizada em diversas áreas, tais como na indústria de alimentos, agricultura e biomedicina, devido às suas propriedades, tais como baixa toxicidade, biodegradabilidade e atividade antibacteriana⁴. Apesar de sua ampla gama de aplicações, a quitina apresenta limitações, principalmente devido à sua baixa solubilidade em água e na maioria dos solventes orgânicos, devido à alta porcentagem de unidade acetiladas em sua estrutura¹⁸.

Essa baixa solubilidade da quitina limita sua utilização em certas áreas, como farmácia e medicina, além de tornar difícil o processamento e a formação de filmes uniformes. Como resultado, a aplicação em setores como a fabricação de materiais poliméricos, filmes e embalagens biodegradáveis, revestimentos de liberação controlada e materiais de engenharia, não podem ser desenvolvidas¹⁸⁻²⁰.

Assim, nos últimos anos, devido à baixa solubilidade apresentada pela quitina, estudos têm sido desenvolvidos em relação as suas variações. A quitosana, um dos derivados da quitina mais estudados, foi inicialmente descoberta por Auguste Rouget em 1859, através da aplicação de hidróxido de potássio em ebulição para desacetilar a quitina. Entretanto, somente em 1894, o cientista alemão Friedrich Wilhelm Felix introduziu o nome "quitosana" para designar esse polissacarídeo⁴.

A Qt ocorre na forma de um copolímero, estruturalmente constituído por unidades monoméricas de 2-acetamido-2-desoxi-*D*-glicopiranosose e 2-amino-2-desoxi-*D*-glicopiranosose, unidas entre si por ligações β -glicosídicas (Figura 1)^{18,9}.

Figura 1- Representação estrutural da quitina e quitosana. Nesta representação, GA se refere ao grau de acetilação, enquanto GD se refere ao grau de desacetilação.



Fonte: Autora, 2023.

Dessa maneira, o que diferencia a quitina da quitosana é o grau de desacetilação, definido como a fração de grupos amina, em relação aos grupos acetamida, presentes na cadeia polimérica¹⁸⁻²⁰. O GD é um parâmetro importante e, geralmente, deve ser igual ou superior a 50% para que o produto seja considerado Qt, de acordo com a literatura científica^{5,18,20}.

A Qt se destaca por apresentar maior solubilidade em comparação com a quitina. Essa solubilidade é atribuída à maior quantidade de unidades desacetiladas em sua estrutura e ocorre em meio ácido, pela protonação dos grupos amina livres. A protonação dos grupos amina livres causa uma carga positiva na estrutura da quitosana, o que resulta em uma maior repulsão entre as moléculas, facilitando sua dispersão e aumentando sua solubilidade em solventes aquosos ácidos¹.

A Qt e seus derivados vem sendo aplicados em diversos campos^{1,2,21-23}. No setor de alimentos, ela é usada como agente espessante, estabilizante e emulsificante, contribuindo para melhorar a textura e qualidade dos produtos²². Além disso, devido às suas propriedades antimicrobianas e de formação de filmes biodegradáveis, a Qt é utilizada na preservação de alimentos e no desenvolvimento de embalagens ativas que prolongam a vida útil desses itens^{24,25}.

Na área médica, a Qt tem sido explorada como biomaterial em curativos e materiais para regeneração de tecidos, devido às suas propriedades biocompatíveis, capacidade de promover a cicatrização e de atuar como suporte para liberação controlada de fármacos^{26,27}. Ademais, a Qt também encontra aplicação na agricultura, como bioestimulante de crescimento de plantas, promovendo a absorção de nutrientes e aumentando a resistência a doenças^{21,28}. Assim sendo,

nota-se que a Qt apresenta inúmeras possibilidades de aplicação. Contudo, a sua baixa solubilidade é um dos principais fatores limitantes para o seu uso, uma vez que influencia em algumas propriedades, tais como viscosidade, reatividade e capacidade de formar filmes e géis^{29,30}. Apesar de ser insolúvel em água, a Qt é um polissacarídeo solúvel em soluções ácidas em pH inferior a 6,0, como ácido fórmico e acético. Além disso, é solúvel em certos ácidos inorgânicos diluídos, tais como o ácido fosfórico, nítrico e clorídrico. Essa solubilização ocorre porque a quitosana contém grupos amina (NH₂) nas unidades desacetiladas, presentes em sua estrutura^{1,2}.

Além disso, a massa molar da Qt também desempenha um papel crucial em suas propriedades²³. A massa molar pode variar amplamente e está relacionada à viscosidade da solução de Qt, estabilidade, solubilidade, atividade biológica, bem como à sua capacidade de formar filmes e hidrogéis. Cadeias poliméricas mais longas geralmente conferem maior viscosidade e maior estabilidade térmica à quitosana².

O grau de despolimerização é um parâmetro que determina a massa molar do biopolímero, podendo variar entre 2×10^6 e 5×10^4 Da, sendo classificada em três tipos: quitosana de baixa (150 kDa), média (entre 150 e 700 kDa) e alta (maior que 700 kDa) massa molar⁴⁹. Segundo a literatura, a quitosana apresenta melhor solubilidade quando apresenta massa molar de 5 a 10 kDa, pois a diminuição das cadeias polimérica expõe os grupos amina presentes em sua estrutura²⁹.

De acordo com alguns estudos, oligômeros com um peso molecular de aproximadamente 5 a 10 kDa apresentam maior eficácia contra bactérias e fungos. Essa eficácia pode ser atribuída, em parte, à capacidade desses oligômeros de serem solúveis em água em valores de pH neutro, o que facilita sua interação com micro-organismos presentes em ambientes biológicos. Essa característica pode tornar os oligômeros mais acessíveis e eficazes em combater patógenos em comparação com a quitosana de peso molecular mais alto, cuja solubilidade em água pode ser mais limitada em valores de pH neutro^{30,31}.

Os oligômeros de quitosana podem ser obtidos por diferentes métodos de processamento^{32,33}. Uma das abordagens mais comuns é a hidrólise ácida da quitosana, na qual o polímero é submetido a condições ácidas controladas (pH < 6,0) resultando na quebra das ligações glicosídicas e na formação de oligômeros com diferentes graus de polimerização³³. Diversos estudos foram conduzidos ao longo dos anos, explorando diferentes condições de reação e agentes químicos^{34,35}.

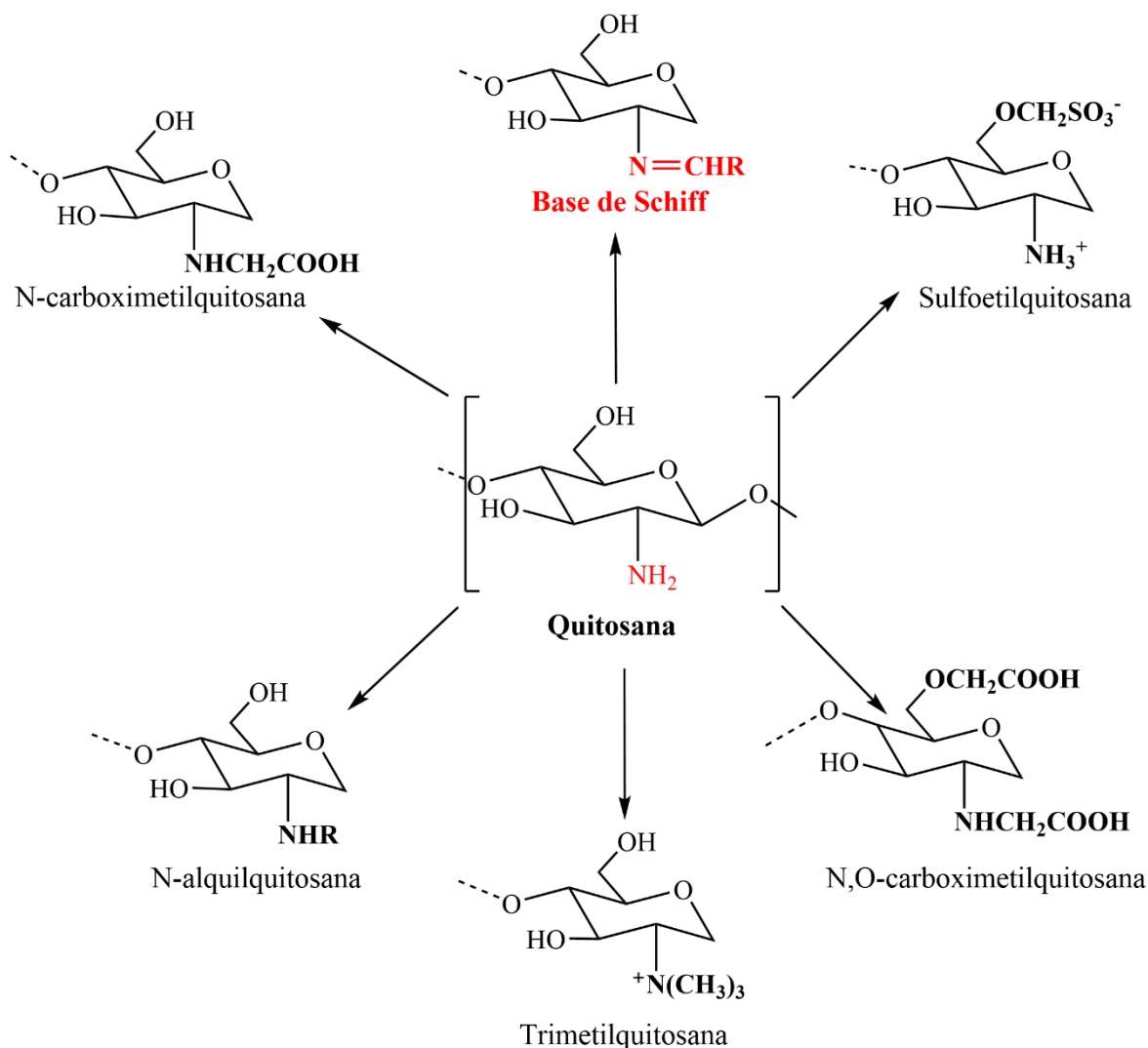
Um processo destacado é a degradação oxidativa com nitrito. Esta técnica produz oligômeros com grau de polimerização entre 9 e 18. Tommeraas et. al³⁶ realizaram um estudo

do mecanismo de despolimerização da quitosana por degradação oxidativa com nitrito de sódio (NaNO_2) e observaram a formação de oligômeros estáveis que eram totalmente acetilados, possuindo um grupo aldeído na extremidade redutora. Eles também prepararam oligômeros completamente desacetilados. Outro método é a despolimerização enzimática, onde enzimas específicas são utilizadas para clivar as cadeias de quitosana em oligômeros^{31,32}.

A literatura apresenta várias pesquisas que abordam a influência da massa molar da Qt e de seus derivados em suas propriedades^{2,37,38}. Em 2023, Qian e colaboradores³⁹ realizaram um estudo buscando investigar a relação entre a viscosidade da solução de oligômeros de quitosana em ácido acético e sua massa molar média (Mv), com foco na determinação da faixa de Mv que exerce um forte efeito bactericida. Oligômeros de quitosana foram obtidos a partir da degradação de quitosana original (728,5 kDa) e caracterizados. O efeito bactericida foi avaliado em *E. coli*, *S. aureus* e *C. albicans*, observando-se uma correlação positiva entre a viscosidade e o Mv. Oligômeros com Mv de 52,5 a 145,0 kDa demonstraram notável atividade bactericida. A atividade biológica foi superior a 90% usando-se concentração de 0,5 g L⁻¹ para bactérias e 1,0 g L⁻¹ para fungos, pH 6,0, e tempo de incubação de 30 minutos. Em conclusão sugeriu-se um potencial para aplicação dos oligômeros de quitosana na faixa de Mv entre 52,5 e 145,0 kDa, revelando perspectivas promissoras³⁹.

Ademais, a presença de sítios reativos na estrutura molecular da Qt, a torna susceptível a modificações químicas, tais como os grupos hidroxila e amina presentes³⁹. Esses grupos permitem diversos tipos de reações de modificação, como acetilação, alquilação, formação de bases de Schiff, carboxilação, sulfonação, intercrossamentos de cadeias, formação de sais, entre outras^{3,40}. Algumas das modificações que podem ser realizadas na cadeia polimérica da Qt estão ilustradas na Figura 2.

Figura 2- Algumas das possíveis modificações na estrutura da quitosana³⁹.



Fonte: Adaptado de Barbosa⁹.

Os derivados de Qt têm sido preparados com o objetivo de melhorar algumas de suas propriedades, tais como solubilidade em solventes orgânicos e água em meio neutro, atividade antioxidante e antibacteriana^{8,11,12}. Em 2023, Drozd e colaboradores⁴¹ desenvolveram um estudo que descreve a síntese de novos derivados de imidazol a partir de Qt de baixa massa molar. Os compostos foram obtidos utilizando uma reação de cicloadição azida-alquino catalisada por cobre. Esses derivados apresentaram maior solubilidade em água, atividade antimicrobiana contra *E. coli* e *S. epidermidis*, além de modificações no tempo de coagulação sanguínea e propriedades de hemólise eritrocitária controlada⁴¹.

Recentemente, foram desenvolvidos novos derivados de quitosana contendo grupos guanidina por meio de diferentes estratégias de síntese, com o objetivo de investigar como as unidades de guanidínio e os contra-íons influenciam a análise da atividade antibacteriana em

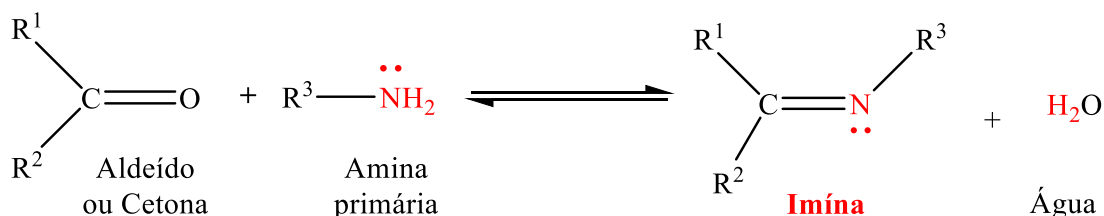
estudo. A caracterização dos materiais foi realizada usando-se diversas técnicas analíticas, incluindo ^{13}C RMN no estado sólido, espectroscopia de FTIR, TGA/DTG/DTA e análise elementar. A atividade antimicrobiana da Qt e seus novos derivados foi avaliada utilizando a técnica da concentração inibitória mínima (CIM). Os resultados dos testes de atividade antimicrobiana mostraram que os derivados apresentaram alta eficácia contra microorganismos, superando a quitosana não modificada⁴².

1.3 bases de Schiff

Em 1864, Hugo Joseph Schiff, um químico alemão, sintetizou as primeiras BsS, também chamadas de azometinas ou iminas, condensando aminas primárias com compostos carbonílicos². Essas iminas, são substâncias orgânicas que contêm em sua estrutura molecular o grupo (-R-C=N-) e são provenientes da condensação de aminas primárias com substâncias carbonílicas, ou seja, aldeídos ou cetonas⁴³⁻⁴⁶.

Estruturalmente, as BsS são iminas que apresentam fórmula geral $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{NR}^3$, (Figura 3), sendo R^3 um grupo que pode ser alquila ou arila, excluindo a possibilidade de ser um átomo de hidrogênio. Os grupos R^1 e R^2 podem ser hidrogênio, um grupo alquila ou arila⁴¹⁻⁴⁷.

Figura 3- Esquema reacional representando a formação de uma base de Schiff.



Fonte: Adaptado de Xavier e Srividhya⁴⁷.

A etapa mais importante na reação de formação de uma base de Schiff é a condensação aldolítica entre o aldeído ou cetona e o grupo amina. Inicialmente, ocorre um ataque nucleofílico do grupo amino presente na estrutura da quitosana ao grupo carbonílico do aldeído dando, origem a um intermediário instável hemiaminal⁴². A desidratação desse intermediário resulta na formação de uma base de Schiff, que é uma molécula de condensação com uma ligação C=N, resultante da ligação entre o grupo aldeído e o grupo amina⁴⁷.

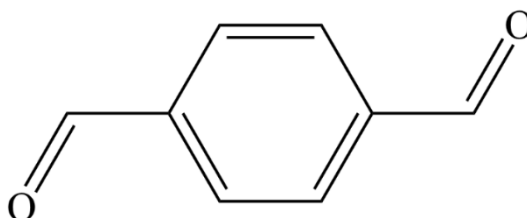
Um fator importante que deve ser considerado na produção das BsS é a natureza dos precursores. Recentemente, entre aldeídos e cetona têm-se utilizado preferencialmente os aldeídos em razão dos efeitos estéricos e eletrônicos. Os grupos alquil presentes nas cetonas,

que são maiores que o átomo de hidrogênio nos aldeídos, resultam em um obstáculo estérico maior. Esse obstáculo estérico limita o acesso de nucleófilos ao átomo de carbono carbonílico nas cetonas. Além disso, eletronicamente, a ligação dupla do grupo carbonila em aldeídos está menos conjugada do que nas cetonas, tornando o grupo aldeído mais suscetível a ataques nucleofílicos. A presença de um hidrogênio ligado diretamente ao grupo carbonila também contribui para um maior caráter positivo no carbono, aumentando a atração de nucleófilos^{46,47}.

Ademais, as iminas obtidas de aldeídos aromáticos são mais estáveis que as sintetizadas a partir de aldeídos alifáticos. Aldeídos aromáticos contêm anéis benzênicos que são altamente conjugados e eletronicamente estáveis. Isso permite uma maior estabilização da imina resultante, visto que a conjugação eletrônica dispersa a carga ao longo do anel, diminuindo a tendência da imina em hidrolisar. Em contraste, aldeídos alifáticos geralmente apresentam uma conjugação eletrônica mais fraca, resultando em iminas menos estáveis, devido à falta de ressonância eletrônica e menor dispersão de carga, pois essas iminas possuem um sistema de conjugação mais eficaz^{47,48}.

No presente trabalho, as BsS foram sintetizadas modificando oligômeros de quitosana com tereftalaldeído (TFA), também conhecido como 1,4-benzenodicarboxaldeído segundo a nomenclatura da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC). O TFA é um sólido cristalino amarelo com fórmula química $C_8H_6O_2$ e massa molar de $134,13 \text{ g mol}^{-1}$. Este composto apresenta ponto de fusão entre $114,0\text{-}116,0^\circ\text{C}$ e é capaz de reagir com aminas primárias para formar iminas. Sua solubilidade em água é da ordem de 3 g L^{-1} a $50,0^\circ\text{C}$, sendo solúvel em alguns solventes orgânicos como acetona, clorofórmio, etanol e metanol⁴⁹. A Figura 4 apresenta a fórmula estrutural do TFA.

Figura 4- Fórmula estrutural do tereftalaldeído.



Fonte: Autora, 2023.

A literatura reúne trabalhos envolvendo estudos sobre a síntese e caracterização de BsS, nas quais o TFA é usado como agente reticulador^{50,51}. Thota e colaboradores⁵² realizaram a síntese de bases de Schiff pela condensação de dianilinas e TFA, e estudaram suas propriedades elétricas e eletroquímicas. Essas bases foram caracterizadas por diversas técnicas, tais como FTIR, $^1\text{H-RMN}$, análise elementar, UV-Vis, TGA/DTG/DTA, DSC e MEV. As

propriedades elétricas foram estudadas por meio de medidas de condutividade elétrica, enquanto que as propriedades eletroquímicas foram estudadas por meio de voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Os resultados indicaram que a BS apresentou condutividade elétrica e propriedades eletroquímicas, incluindo alta estabilidade e reversibilidade eletroquímica⁵³.

As BsS suportadas por Qt são compostos químicos versáteis que apresentam diversos campos de aplicação^{11,12,41}. Seja atuando como catalisadores em reações químicas⁵³, sistemas de liberação controlada de fármacos⁴², componentes de biossensores ou dispositivos de detecção⁴³, esses materiais demonstram suas propriedades únicas em várias áreas. Sua capacidade de melhorar a eficiência, estabilidade e seletividade nas reações, além de permitir a liberação gradual de substâncias ativas e a detecção de analitos específicos, fazem das BsS suportadas por Qt uma ferramenta valiosa para avanços científicos e tecnológicos, proporcionando soluções inovadoras em áreas como catálise, biomedicina, monitoramento ambiental e diagnóstico⁴¹.

Desse modo, conforme estudos descritos na literatura, as BsS derivadas de Qt representam uma classe de compostos interessantes^{13,11,41}. Em 2022, Amirthaganesan et al.⁵⁴ apresentaram resultados da síntese, caracterização e estudo da atividade antifúngica de BsS e seus complexos metálicos de Ru (III) preparados a partir de quitosana e diferentes aldeídos. Os compostos foram caracterizados por diversas técnicas, incluído FTIR e MEV. Os resultados indicaram que os ligantes e seus complexos metálicos apresentam atividade antifúngica superior à quitosana livre.

Hamed et al.⁵⁵ investigou a atividade antimicrobiana de BsS suportadas por Qt e grupos heterocíclicos. Os ligantes foram caracterizados por FTIR, DRX, TGA/DTG/DTA, análise elementar, ¹H -RMN, dentre outras. A atividade antimicrobiana foi avaliada frente a diferentes tipos de bactérias e fungos, enquanto a citotoxicidade dos derivados de Qt também foi analisada. Os resultados revelaram que a eficácia contra micro-organismos dependia da estrutura específica da base de Schiff. Além disso, realizou-se uma avaliação da citotoxicidade dos derivados de quitosana, demonstrando que não houve atividade tóxica observada nos compostos testados⁵⁵.

Além disso, as BsS têm sido amplamente utilizadas na formação de complexos metálicos, uma vez que esses ligantes oferecem uma estrutura molecular flexível, que pode ser modificada para atender às necessidades específicas de coordenação com diferentes metais. A presença de grupos funcionais, como imina (-C=N-), confere às bases de Schiff uma alta afinidade por íons metálicos, permitindo a formação de complexos estáveis^{8,56}.

1.4 Complexos metálicos

Os complexos metálicos derivados de BsS despertam grande interesse científico, devido às suas propriedades únicas, que permitem diversas aplicações, como atividade biológica e catalítica⁸. Em particular, as BsS obtidas a partir de Qt têm se mostrado promissoras na formação de complexos metálicos, uma vez que apresentam grupos funcionais amina e hidroxila em suas estruturas. Os grupos amina podem atuar como doadores de pares de elétrons, permitindo a coordenação ao íon metálico central. Além disso, as hidroxilas presentes na Qt podem participar de interações adicionais com o metal ou outros ligantes, contribuindo para a estabilidade e complexidade dos complexos formados⁵⁷.

As BsS são ligantes que contém alguns substituintes com átomos doadores, tais como nitrogênio, enxofre e oxigênio que possibilitam a formação de complexos com vários metais de transição^{8,57,58}. Esses compostos desempenham um papel fundamental no desenvolvimento da química de coordenação, contribuindo para a formação de complexos de coordenação com propriedades variadas e distintas, tais como atividade catalítica¹⁶, propriedades ópticas⁵⁹ e atividade biológica⁶⁰. Essas propriedades são influenciadas pelo tipo de íon metálico ao qual os ligantes se coordenam, bem como pela natureza do metal e pela estrutura do ligante utilizado⁵⁷.

Dessa maneira, podem ser encontrados vários estudos sobre complexos metálicos derivados de BsS na literatura¹⁰⁻¹³. Em 2020, Lal e colaboradores⁶¹ descreveram a síntese de diferentes derivados de Qt solúveis em água, incluindo complexos metálicos da base de Schiff com diferentes íons metálicos, como Cu(II), Ni(II), Fe(II) e Zn(II). As bases de Schiff foram caracterizadas por meio de técnicas espectroscópicas, como FTIR e ¹H-RMN. A atividade antimicrobiana de todos esses derivados foi investigada contra *Bacillus subtilis* (bactéria Gram-positiva), *Escherichia coli* (bactéria Gram-negativa) e *Aspergillus niger* (fungo). Os resultados da atividade antibacteriana indicaram que os derivados são mais eficazes do que a Qt livre contra as cepas de *B. subtilis* e *E. coli*. Os estudos da atividade antifúngica mostraram que todos os derivados sintetizados têm atividade moderada, mas a BS e seus complexos metálicos se mostraram mais ativos em comparação com a Qt livre⁶¹.

De Araújo e colaboradores⁶² sintetizaram e caracterizaram complexos metálicos de Cu(II), Ni(II) e Zn(II) a partir de BsS obtidas por meio da condensação entre Qt, salicialdeído e seus derivados, com o intuito de estudar suas atividades biológicas. Os complexos metálicos foram caracterizados por ¹H-RMN, FTIR, MEV-EDS, DRX e TGA/DTG/DTA. Os resultados indicam que os complexos metálicos apresentaram maior atividade antimicrobiana e antioxidante do que a base de Schiff, sem a coordenação do íon metálico. A coordenação do

íon metálico com a base de Schiff biopolimérica aumentou a atividade biológica dos compostos.

Um estudo conduzido por Barbosa et al.¹¹ investigou a síntese e as propriedades antimicrobianas e antitumorais de complexos metálicos de Zn(II), Pd(II) e Pt(II) derivados de bases de Schiff sintetizadas a partir de Qt, salicilaldeído e glicidol. Os compostos foram caracterizados por técnicas espectroscópicas, tais como FTIR, ¹H-RMN e DRX. No que se refere à atividade antimicrobiana, os resultados indicaram que os complexos apresentam uma maior eficácia na inibição bacteriana contra o *Pseudomonas syringae*, em comparação com a ação sobre o fungo *Fusarium graminearum*, quando comparados ao ligante livre. Adicionalmente, esses complexos revelaram notáveis efeitos antitumorais em relação a células cancerígenas de mama (MCF-7), com uma distinta capacidade de seleção em relação às células não cancerígenas, variando de acordo com a concentração e a massa molecular. Esses resultados indicam a potencialidade desses complexos para aplicação em tratamentos antitumorais¹¹.

1.5 Catálise

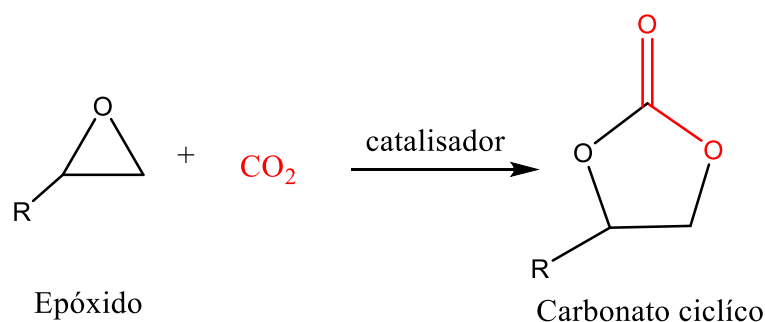
Nos últimos anos, tem havido um crescente interesse na pesquisa voltada para a fabricação de catalisadores heterogêneos com base em polímeros naturais. Isso se deve às suas vantagens, como baixa toxicidade, biodegradabilidade e custos reduzidos⁶³. A quitosana, um biopolímero derivado da quitina, emerge como uma escolha adequada para servir como matriz, devido às suas notáveis propriedades, incluindo estabilidade química, compatibilidade com sistemas biológicos, o fato de conter grupos amina em sua estrutura, os quais podem ser funcionalizados e a sua baixa solubilidade em solventes orgânicos^{63,64}. A quitosana tem sido extensivamente empregada como suporte em catalisadores heterogêneos em uma variedade de reações, tais como a reação de Heck⁶⁵, cicloadição⁶⁶, reação de Ulmann⁶⁷ e oxidação aeróbica⁶⁸. Assim, o desenvolvimento de catalisadores sustentáveis utilizando a quitosana como suporte representa um objetivo significativo nas transformações químicas.

O dióxido de carbono (CO₂) é um composto de grande interesse do ponto de vista químico devido à sua abundância, baixo custo, atoxicidade e caráter renovável⁶⁹. Entretanto, um dos maiores desafios ao usar o CO₂ como matéria-prima na síntese química é a sua estabilidade cinética e termodinâmica que lhe conferem baixa reatividade. Conseqüentemente, vários métodos têm sido desenvolvidos para superar essa limitação, resultando na síntese de compostos valiosos, como carbonatos, carbamatos, ácidos carboxílicos e policarbonatos, a partir da transformação do CO₂^{69,70}. Entre esses compostos, os carbonatos orgânicos se destacam como monômeros essenciais na produção de policarbonatos, glicóis, intermediários

farmacêuticos e químicos finos, solventes de eletrólito para baterias de lítio e aplicações biomédicas⁷¹⁻⁷⁵.

Portanto, a literatura relata diversos estudos buscando o desenvolvimento de sistemas catalíticos eficientes para acoplar o CO₂ e os epóxidos, resultando na formação de carbonatos cíclico⁶⁴⁻⁶⁶, conforme apresentado na Figura 5. Até o momento, uma variedade de catalisadores, tanto homogêneos quanto heterogêneos, foram projetados para facilitar essa transformação^{63,64}. É importante destacar que, em alguns desses processos, a necessidade de altas pressões e temperaturas os torna desafiadores do ponto de vista energético e de segurança. A reação entre o CO₂ e epóxidos oferece uma rota alternativa e sustentável para a obtenção desses compostos, superando as limitações dos métodos tradicionais⁶⁶.

Figura 5- Representação esquemática da reação de formação de carbonatos cíclicos.



Fonte: Honores, et al. 2019.

Assim, sistemas catalíticos que sejam capazes de promover a síntese de carbonatos cíclicos tem sido alvo de estudos abundantes. Uma abordagem comum é o uso de sistemas catalíticos binários, nos quais um catalisador com centro ácido de Lewis ativa o epóxido, enquanto um cocatalisador atua como uma base de Lewis para abrir o anel. Esse processo leva à formação de um intermediário alcóxido, seguido pela inserção do CO₂ e ciclização intramolecular, resultando no carbonato cíclico desejado^{65,69}.

Os compostos derivados de Qt, tem se mostrado materiais com potencialidade para serem utilizados como suporte em sistemas catalíticos, devido às suas propriedades, tais como biocompatibilidade, relativa estabilidade química e baixa solubilidade em solventes orgânicos⁶⁸. Além disso, os complexos metálicos derivados desses compostos são amplamente utilizados em catálise, uma vez que podem facilitar diversas reações químicas, tais como oxidação, redução, carboxilação, incluindo a fixação de CO₂⁷⁰⁻⁷².

Diante do exposto, o presente trabalho consistiu na síntese de bases de Schiff suportadas por quitosana, com a subsequente avaliação de sua eficácia como catalisador heterogêneo na produção de carbonatos cíclicos. Essa pesquisa se insere em um contexto mais amplo, que busca

alternativas sustentáveis na química, alinhada com os princípios da química verde, que visa desenvolver métodos de síntese que sejam mais benignos ao meio ambiente, eficientes e economicamente viáveis. Nesse sentido, o tratamento do dióxido de carbono (CO_2), um dos principais gases de efeito estufa e, portanto, responsáveis pelas mudanças climáticas, representa um desafio significativo e uma oportunidade crucial para a comunidade científica. As bases de Schiff foram suportadas em oligômeros de quitosana, para buscar maior eficiência do catalisador suportado em cadeias mais curtas do polímero e foi usado o tereftalaldeído, um aldeído bifuncional para aumentar o grau de substituição e capacidade quelante dos ligantes biopoliméricos.

Capítulo 2

Objetivos

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

O objetivo deste estudo foi realizar a síntese de bases de Schiff derivadas de oligômeros de quitosana e tereftalaldeído, bem como a subsequente síntese de complexos metálicos de níquel(II) e cobre(II) a partir desses ligantes. Além disso, o trabalho buscou avaliar o desempenho dos compostos sintetizados como catalisadores para reações de fixação de CO₂ com epóxidos, visando a produção de carbonatos cíclicos.

2.2 Específicos

- ✓ Purificar e despolimerizar a quitosana;
- ✓ Realizar a síntese de bases de Schiff, usando diferentes proporções estequiométricas por meio da reação de condensação entre os oligômeros de quitosana e tereftalaldeído;
- ✓ Caracterizar os oligômeros de quitosanas e as bases de Schiff utilizando técnicas espectroscópicas (FTIR, DRX, ¹H-RMN, EDS), termoanalíticas (TGA/DTG/DTA) e de microscopia (MEV).
- ✓ Preparar complexos metálicos de cobre(II) e níquel(II), utilizando como ligantes as bases de Schiff obtidas.
- ✓ Caracterizar esses complexos metálicos utilizando técnicas espectroscópicas (FTIR, RAMAN, DRX, EDS), termoanalíticas (TGA/DTG/DTA) e de microscopia (MEV).
- ✓ Avaliar as atividades catalíticas dos compostos sintetizados em reação de carbonatação.

Capítulo **3**

Materiais e Métodos

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes

Os reagentes e solventes empregados na síntese e caracterização dos compostos (Tabela 1), foram todos de grau analítico, PA e usados sem purificação prévia, exceto a quitosana. A água utilizada no preparo das soluções foi purificada em um sistema Barnsted TM EASY pure Rodi, modelo D13321 com condutividade de $18,2 \Omega \text{ cm}^{-1}$.

Tabela 1- Reagentes e solventes empregado nas sínteses

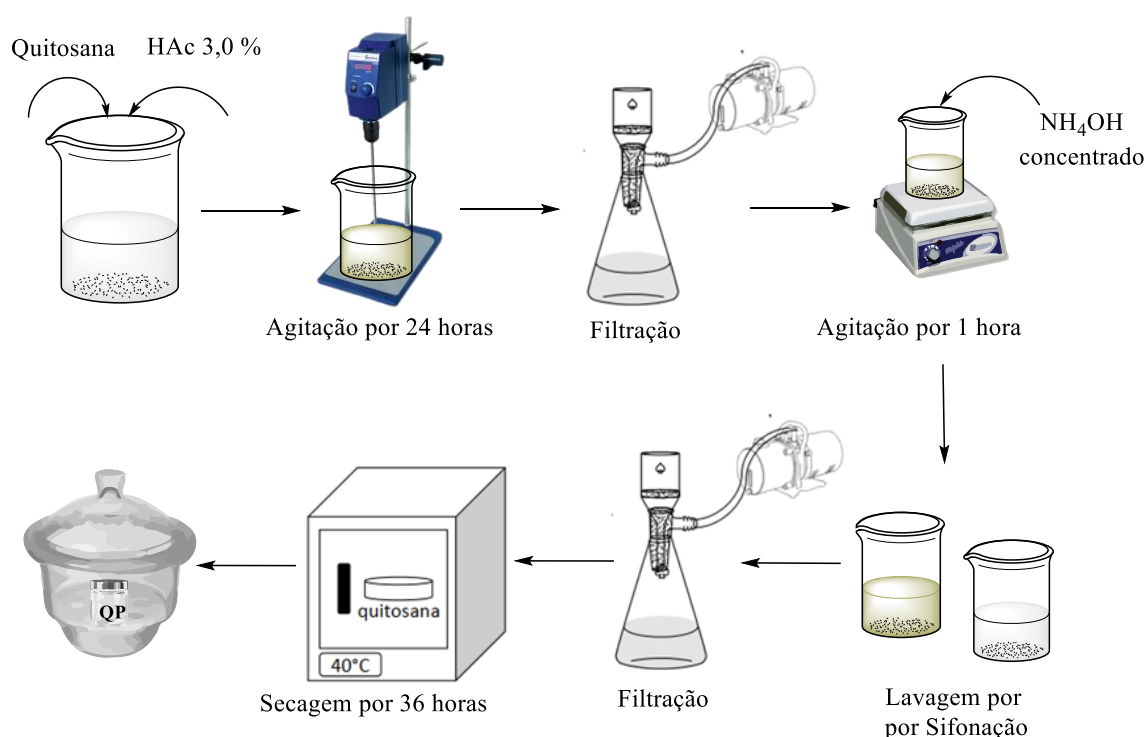
Reagentes/Solventes	Pureza (%)	Fabricante
Acetato de sódio tri-hidratado	99,9	Êxodo científica
Acetato de cobre (II) monohidratado	98,0	Vetec
Ácido acético glacial	min. 99,7 %	Êxodo científica
Ácido clorídrico	38,5-38,0	Synth
Ácido nítrico	$\geq 65,0$	Sigma Aldrich
Álcool etílico Absoluto	99,9	Synth
brometo de tetrabutilamônio	$\geq 98,0$	Sigma-Aldrich
Cloreto de Níquel hexahidratado	99,0	Riedel - de Haen
Clorofórmio deuterado	99,8	Sigma Aldrich
Hidróxido de amônio	amoníaco mín. 28,0 %	Êxodo científica
Hidróxido de sódio	97,0	Spectrum
Nitrito de sódio	97,0	Synth
Óxido de deutério	99,8	Sigma Aldrich
óxido de estireno	97,0	Sigma-Aldrich
Tereftalaldeído	99,0	Sigma Aldrich
Trietilamina	99,0	Êxodo científica
Quitosana (baixa massa molar)	98,6	Sigma Aldrich

Fonte: Autora, 2023.

3.2 Purificação da Quitosana

A quitosana foi purificada de acordo com o método desenvolvido por Signine e colaboradores^{73,74}. Inicialmente, 5,0 g de quitosana comercial (QC) foram suspensos em 200 mL de ácido acético 3,0 % (v/v) em temperatura ambiente. Para assegurar a completa solubilização do biopolímero, essa dispersão foi mantida sob agitação por 24 horas. Em seguida, a solução foi filtrada sob vácuo com água deionizada três vezes, usando-se um funil de placa sinterizada para remover impurezas insolúveis. Após a filtração, foi adicionado hidróxido de amônio (NH₄OH) concentrado à solução para precipitar a quitosana. A dispersão resultante foi mantida sob agitação por 1 hora. Após esse período, o produto foi lavado várias vezes com água deionizada até que o pH da água de lavagem se aproximasse de 7,0, indicando neutralidade. Em seguida, o precipitado foi separado por filtração usando um funil de placa sinterizada. A quitosana purificada (QP) foi lavada com etanol e, em seguida, seca em estufa a 40,0 °C por 36 horas. A Figura 6 ilustra as etapas envolvidas no processo de purificação da Qt.

Figura 6- Representação das etapas do processo de purificação da quitosana.



Fonte: Autora, 2023.

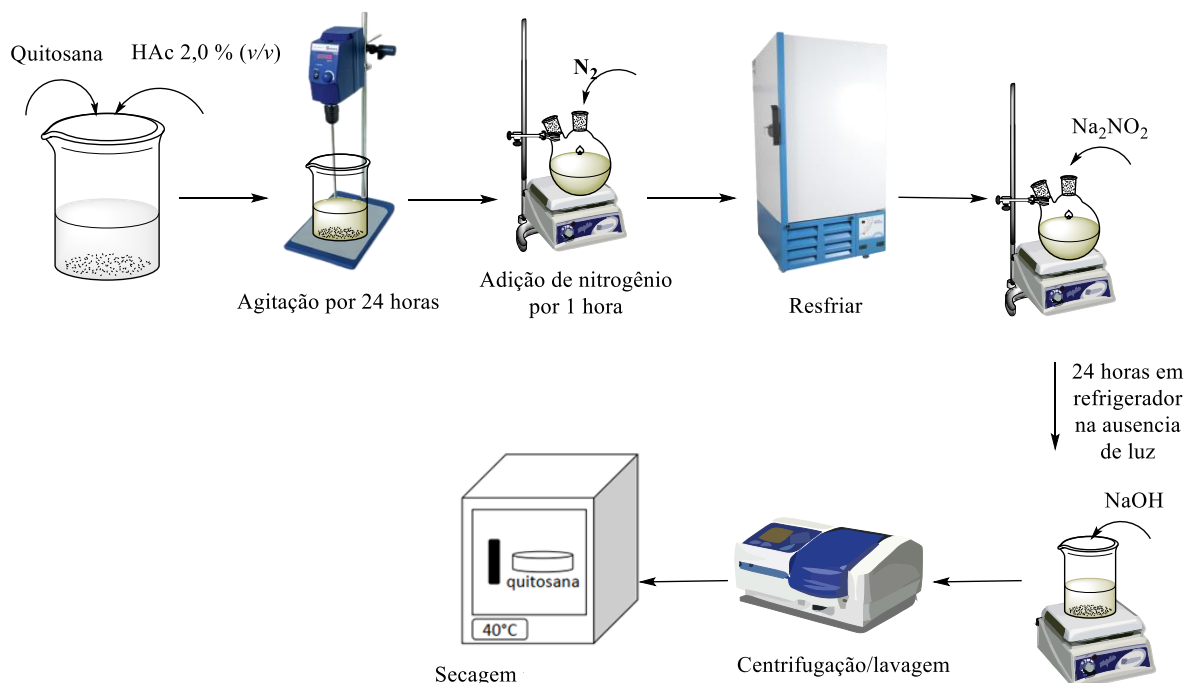
A purificação da quitosana foi realizada visando reduzir o índice de polidispersão (PDI), que é crucial para garantir a uniformidade das propriedades do polímero. Por meio desse

processo, impurezas e frações de massa molar variadas foram removidas, resultando em uma distribuição mais homogênea das massas molares na amostra final.

3.3 Preparação dos oligômeros de quitosana (OQ)

Os OQ foram preparados de acordo com o procedimento descrito por Tommeraas e colaboradores³⁶, por meio de um processo de degradação oxidativa utilizando nitrito de sódio (NaNO_2). Inicialmente, 5,0 g de QP foram solubilizados em 250 mL de ácido acético a 2,0% (v/v) e mantidos na temperatura ambiente, por 24 horas. Em seguida, a solução foi borbulhada com nitrogênio por 1 hora. Após esse período, a solução obtida foi mantida no refrigerador por 4 horas. Em seguida, foi adicionado 10,0 mL de NaNO_2 $0,054 \text{ mol L}^{-1}$ à solução, gota a gota. A reação foi mantida no refrigerador por 24 horas, na ausência de luz. Após as 24 horas, realizou-se a precipitação dessa solução utilizando hidróxido de sódio (NaOH). Em seguida, o precipitado obtido foi separado por centrifugação a 10.000 rpm e lavado com água desionizada até a neutralização do pH da água de lavagem ($\text{pH} \approx 7,0$). Finalmente, o material foi seco a $40,0 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas. A Figura 7 ilustra as etapas envolvidas na preparação dos OQ .

Figura 7- Representação das etapas do processo de preparação dos OQ.

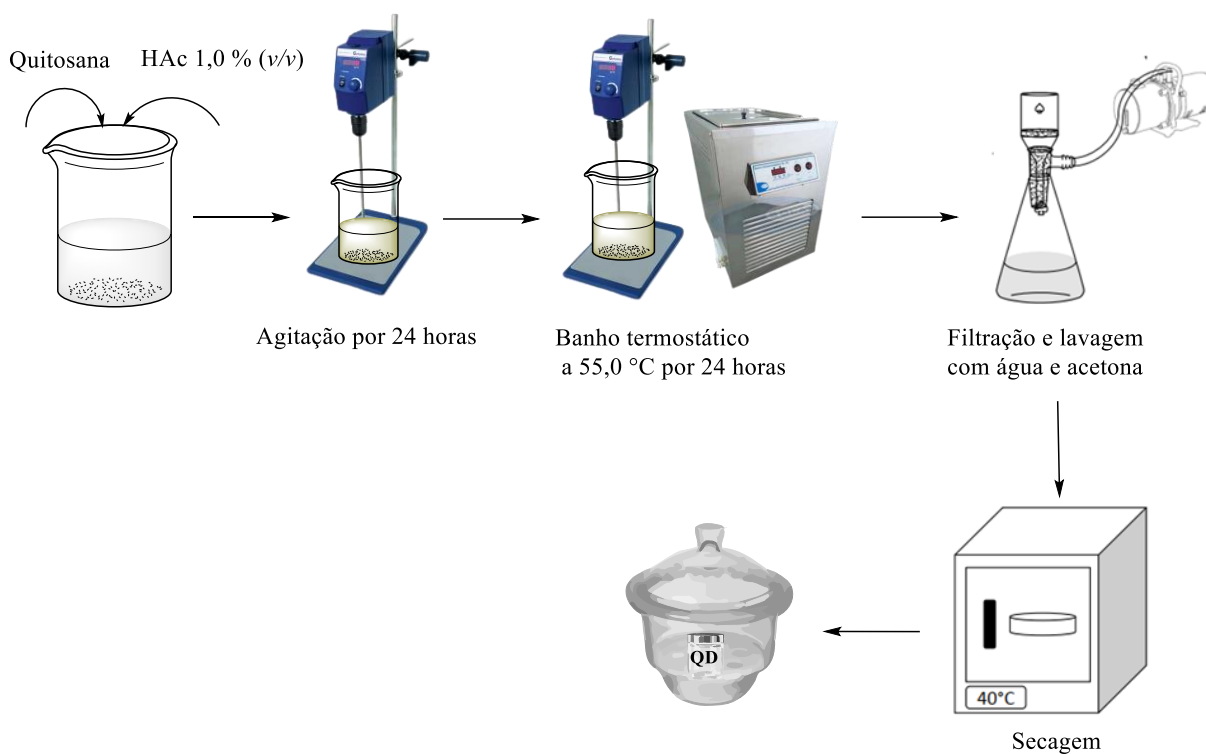


Fonte: Autora, 2023.

3.4 Síntese das bases de Schiff

Para a síntese das bases de Schiff, inicialmente os OQ foram solubilizados em uma solução de ácido acético a 1,0% (v/v), sob agitação constante, por 24 horas. Posteriormente, uma mistura composta por 20,0 mL de etanol e TFA foi adicionada ao sistema reacional e a mistura foi mantida sob agitação a 55 °C, por 24 horas. Após esse período de reação, o produto resultante foi separado por filtração sob vácuo e, em seguida, submetido a várias lavagens com acetona e seco em uma estufa a 40,0 °C por 5 horas¹¹. A Figura 8 ilustra as etapas envolvidas na síntese dos ligantes.

Figura 8- Representação das etapas envolvidas na síntese dos ligantes.



Fonte: Autora, 2023.

Desse modo, foi realizado a síntese da BS em diferentes proporções entre o TFA e os grupos amina livres disponíveis, a fim de estudar a proporção estequiométrica que resulta em um maior rendimento na formação dos ligantes. Tabela 2 apresenta as proporções estequiométricas usadas nas sínteses.

Tabela 2- Proporções estequiométricas utilizadas nas sínteses das bases de Schiff

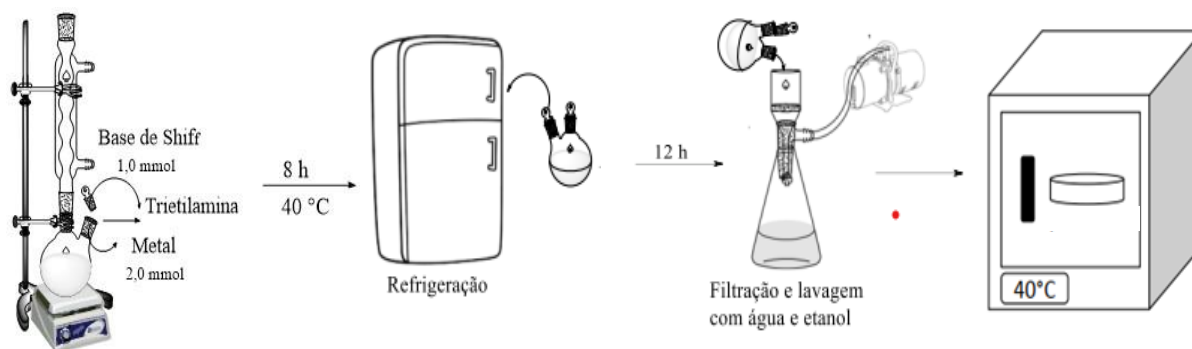
Reação	Razão OQ-TFA / mol / mol
OQT-1	1,00:1,05
OQT-2	1,00:1,00
OQT-3	1,05:1,00

Fonte: Autora, 2023.

3.5 Síntese dos complexos metálicos

Inicialmente, 1,0 mmol da base de Schiff foi dispersa em 20 mL de etanol e aquecida a 40 °C. Em seguida, foi gotejado trietilamina na dispersão até atingir um pH na faixa entre 6 e 7. Após esse ajuste, adicionou-se, gota a gota, soluções contendo 2,0 mmol de acetato de cobre(II). Para a síntese do complexo de Ni (II), foi utilizado cloreto de níquel hexahidratado (NiCl₂.6H₂O). A mistura foi deixada em refluxo por 8 horas. Após o refluxo, a solução foi mantida sob refrigeração de 1 a 6 °C por 12 horas. O precipitado foi coletado por filtração, lavado com água e etanol e, por fim, seco a 40 °C em estufa por 24 horas¹¹. A Figura 9 ilustra as etapas do processo de síntese dos complexos metálicos.

Figura 9- Representação das etapas envolvidas na síntese dos complexos metálicos.



Fonte: Autora, 2023.

3.6 Testes catalíticos

Em um frasco de 20 mL foram adicionados 3,0 mmol de óxido de estireno, juntamente com 9,8 mg de brometo de tetrabutilamônio – TBAB e 25 mg de um dos catalisadores (imina de quitosana, complexo de imina de quitosana com cobre e complexo de imina de quitosana com níquel). Em outros dois frascos foram adicionados 0,003 mol de óxido de estireno; o primeiro contendo somente 9,8 mg de TBAB e o segundo sem qualquer catalisador. Aos frascos foram adicionadas barras magnéticas e estes então foram fechados com uma tampa furada contendo uma agulha. Na sequência, foram colocados em um reator de alta pressão de CO da Agttec. O reator foi preenchido com CO₂ e purgado 3 vezes para garantir que a atmosfera não contivesse N₂ ou O₂. A pressão foi estabelecida para 1 bar e a temperatura para 80 °C, a reação permaneceu sob agitação por 24 horas⁶³. Ao final da reação, o reator foi aberto e as amostras foram enviadas para análises de FTIR e ¹H RMN.

3.7 Caracterização dos materiais

Todas as análises foram realizadas no Instituto de Química de São Carlos (IQSC), exceto os testes catalíticos, que foram realizados na Faculdade de Ciências da Universidade Estadual Paulista (UNESP) em Bauru-SP.

3.7.1 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (¹H RMN)

As análises de ¹H RMN dos compostos foram realizadas a 400 MHz e a 70,0 °C, usando um espectrômetro Agilent Technologies modelo 400/54 premium shielded. Os compostos foram solubilizados em HCl/D₂O 1,0 % (10,0 mg mL⁻¹) durante 24 horas sob agitação¹².

3.7.2 Determinação da Massa Molar Viscosimétrica Média

Para determinar a massa molar média das amostras, 50,0 mg de quitosana foram dissolvidos em 50,0 mL de uma solução tampão de CH₃COOH 0,6 mol L⁻¹ e C₂H₃NaO₂ 0,4 mol L⁻¹, sob agitação constante durante 24 horas. Logo em seguida, foi realizada a filtração da solução em membrana com porosidade de 0,45µm (Millipore – White SCWP) e transferiu-se 15,0 mL da solução obtida para um capilar de vidro (Ubbelohde), com diâmetro interno de $\phi = 0,53\text{mm}$ e termostaticado a $25,00 \pm 0,01$ °C, para diluição seriada⁷⁵. Para determinar os tempos de escoamento foi utilizado um viscosímetro AVS-350 acoplado a um módulo diluidor automático AVS-20.

3.7.3 Espectroscopia Vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros vibracionais das quitosanas e seus derivados foram registrados utilizando um espectrofotômetro IRAffinity-1 FTIR entre 4000 - 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , 64 varreduras e utilizando pastilhas de brometo de potássio (KBr). Todas as pastilhas foram preparadas sob lâmpada incandescente, a fim de evitar a absorção de água. O KBr foi previamente seco em estufa a 100 °C. Para preparar as pastilhas, cerca de 5,0 mg do material foram misturados com 95,0 mg de KBr. A mistura obtida foi então homogeneizada e prensada em prensa hidráulica¹².

3.7.4 Espectroscopia Raman

A análise foi realizada em um espectrometro Raman modelo LabRAM HR Evolution da Marca Horiba Scientific, equipado com um monocromador Czerny–Turner, um detector CCD e um microscópio confocal Olympus, com uma objetiva de 50x. Foi empregado o laser de excitação a 532 nm para direcionar o laser para um ponto específico da amostra e para detectar a radiação espalhada. Além disso, devido à presença de fluorescência significativa em algumas amostras, tentativas foram feitas utilizando lasers adicionais de 630 nm e 734 nm para obter o espectro Raman. A potência do laser na superfície das amostras foi mantida em aproximadamente 1 mW para evitar possíveis efeitos de degradação. Além disso, utilizou-se uma grade de difração com densidade de 600 linhas/mm, resolução de 2 cm^{-1} e 10 segundos de Aquisição⁷⁶.

3.7.5 Análise Térmica

As curvas de TG/DTG/DTA foram obtidas em atmosfera dinâmica de ar utilizando o módulo simultâneo Q600, gerenciado pelo programa Thermal Advantage[®] (ambos da TA Instruments), usando massa de amostra de $7,0 \pm 0,2$ mg e suporte de amostra de α -alumina, com vazão de 50 mL min^{-1} , razão de aquecimento de 10,0 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e variando a temperatura entre 25 e 1000 $^{\circ}\text{C}$ ¹².

3.7.6 Difractometria de raios X (DRX)

As medidas de difratometria de raios X das amostras de quitosana foram registradas a partir do pó em um difratômetro da marca Bruker, modelo D8 Advance, foi utilizado uma fonte de radiação de cobre ($\lambda=1,55$ Å), operados no modo $\theta / 2\theta$, em passos de 0,02° e tempo de acumulação de 0,5 s ¹².

A análise dos resíduos obtidos a partir das medidas de TGA/DTG/DTA foi realizada por DRX. As amostras dos complexos de Cu (II) e Ni(II) foram colocadas em porta amostra de α -alumina em um forno mufla (modelo Aluminitop, EDG) e aquecidas em atmosfera de ar, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até 300 °C, seguida de aquecimento até 1000 °C, com isoterma de 3 minutos para obter um maior volume de resíduo inorgânico¹². Os resíduos resultantes da decomposição térmica foram caracterizados por DRX utilizando radiação $\text{CuK}\alpha 1$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), com ângulos de varredura entre 5° e 120°¹¹. Os espectros obtidos foram comparados com padrões armazenados no banco de dados da *Crystallography Open Database* (CCDC).

3.7.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas usando um equipamento ZEISS LEO 440, (Cambridge, England), modelo 7060, com detector OXFORD, corrente de 2,82 A, operando com feixe de elétrons de 15 kV e I probe de 200 pA. Os compostos foram revestidos com ouro em um metalizador¹¹.

3.7.8 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS)

As análises EDS foram feitas utilizando um equipamento EDX Link Analytical, Isis System Series 300, equipado com detector de SiLi Pentafet, janela ultrafina ATW II e Atmosphere Thin Window (Reino Unido). A resolução utilizada foi de 133 eV a 5,9 keV, com uma área de detecção de 10 mm². As medições foram acopladas a um Microscópio Eletrônico ZEISS LEO 440 (Cambridge, Inglaterra). Para a calibração, utilizou-se o elemento cobalto como padrão, empregando um feixe de elétrons de 20 kV, distância focal de 25 mm, dead time de 30%, corrente de 2,82 A e I probe de 2,5 nA¹¹.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

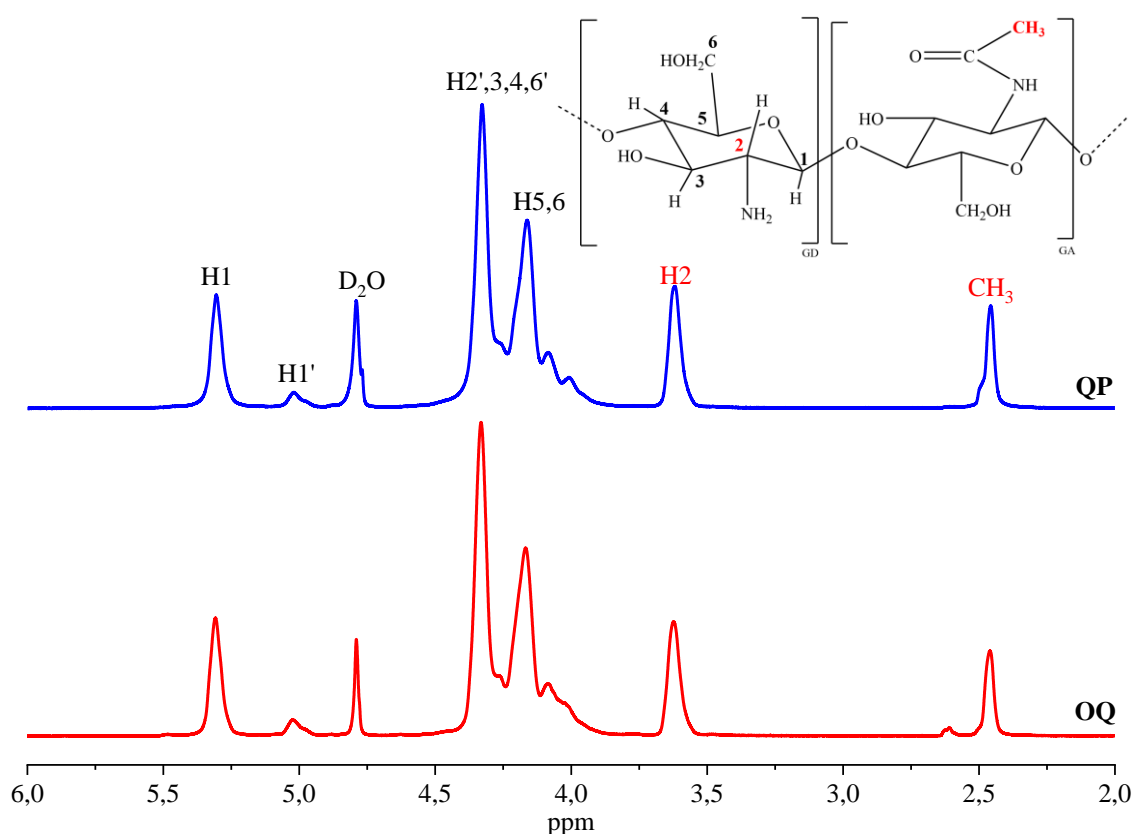
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização da quitosana

4.1.1 Determinação do grau de desacetilação (GD)

O grau de desacetilação (GD) define o número de grupos amina em relação aos grupos amida presentes na cadeia do polissacarídeo. Trata-se de um parâmetro importante usado para caracterizar o biopolímero Qt⁷⁷. No presente trabalho, o GD de QP e OQ foi determinado usando os espectros de ¹H-RMN, apresentados na Figura 10.

Figura 10- Espectros de ¹H-RMN para QP e OQ realizados a 70,0 °C e 400 MHz, 10,0 mg mL⁻¹ em D₂O/ HCl 1,0% (v/v).



Fonte: Autora, 2023.

Os valores de deslocamentos químicos empregado para realizar os cálculos estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3- Deslocamentos químicos de ^1H -RMN e atribuições dos hidrogênios para QP e OQ

Hidrogênios	Deslocamento químico δ / ppm	
	QP	OQ
H-1,1'	5,3; 5,0	5,3; 5,0
H-2	3,6	3,6
H-3,4,5,6,6'	4,3; 4,2; 4,1; 4,0	4,3; 4,2; 4,1; 4,0
CH ₃	2,4	2,5

Fonte: Autora, 2023.

O cálculo do GD da quitosana purificada e seus oligômeros foi realizado por meio da Equação 1, descrita por Lavertur e colaboradores⁷⁷, que utiliza a integral da área do sinal referente ao núcleo dos hidrogênios do grupo metila (A_{CH_3}), presentes nas unidades acetiladas, localizado na região de 2,4 ppm e a integral da área do sinal referente ao núcleo do hidrogênio localizado no carbono 2 do anel glicopiranosídeo das unidades desacetiladas (A_{H_2}) situado na região de 3,6 ppm^{77,78}.

$$\overline{GD} = \left[1 - \left(\frac{AH(CH_3)}{3 \times AH_2} \right) \right] \times 100 \quad (1)$$

O grau de desacetilação calculado foi de 86,0% tanto para QP quanto para OQ. Esses valores iguais sugerem que o processo de obtenção dos oligômeros não interferiu na degradação dos monômeros mais apenas na clivagem das ligações beta entre os anéis glicopiranosídeo.

4.1.2 Determinação da Massa Molar Média (\overline{MM}) e Massa Molar Viscosimétrica Média (\overline{Mv})

A massa molar média (\overline{MM}) das unidades dos copolímeros foi calculada utilizando a Equação 2, que relaciona o grau de acetilação (GA) e desacetilação (GD) obtidos por ^1H RMN, e a massa molar dos monômeros acetilados (M_A) e desacetilado (M_D) do biopolímero⁷⁸.

$$\overline{MM} = [(M_D \times GD + (M_A \times GA))] \quad (2)$$

Por meio da Equação 2 foi encontrado uma \overline{MM} de 167,4 g mol⁻¹ para a unidade de polímero usada. Utilizou-se esse valor como referência para realizar os cálculos de proporções dos polímeros na síntese das bases de Schiff.

A determinação da \overline{Mv} da quitosana purificada e de seus oligômeros foi realizada usando viscosimetria. A viscosidade é uma propriedade que mede a resistência de um líquido ao escoamento. Quando se mede a viscosidade de uma solução, é possível avaliar sua

consistência e coesão. A viscosidade é frequentemente utilizada para determinar a massa molar média de polímeros, como a quitosana². Esta técnica envolve a medida da viscosidade de uma solução de Qt com uma determinada concentração, a qual é relacionada à sua massa molar.

A Equação de Mark-Houwink, Equação 3, desenvolvida no início do século XX é amplamente utilizada na caracterização de polímeros. Essa equação foi usada para calcular a massa molar de QP e OQ. A Equação de Mark-Houwink é uma equação matemática que utiliza dados de viscosimetria para descrever a relação entre a viscosidade de uma solução polimérica e a concentração da solução⁷⁹. A equação é escrita como:

$$[\eta] = KM_v^a \quad (3)$$

em que $[\eta]$ corresponde à viscosidade intrínseca, K e a são constantes relacionadas ao solvente, temperatura e grau de acetilação das quitosanas e Mv corresponde a massa molar viscosimétrica^{78,79}.

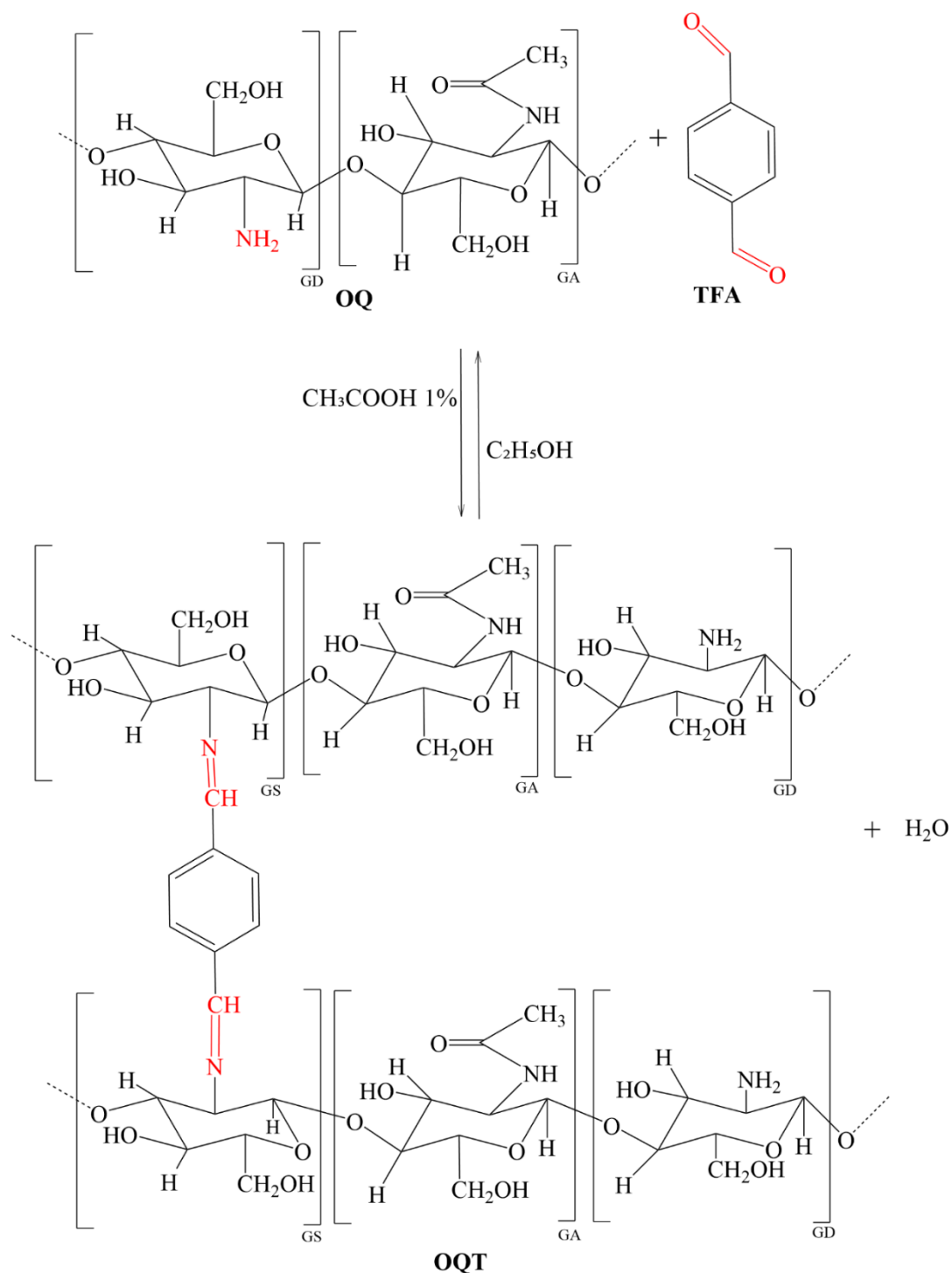
As amostras de QP e OQ apresentaram massa molar viscosimétrica média de 119,0 kDa e 9,0 kDa, respectivamente. Com esses resultados observou-se que a despolimerização da quitosana reduziu em torno de 100 vezes a \overline{Mv} do biopolímero quitosana.

4.1.3 Formação das bases de Schiff

O TFA, um aldeído bifuncional, foi o reticulador escolhido para realizar a modificação na quitosana. Esse aldeído tem sido amplamente utilizado na síntese de bases de Schiff porque é facilmente disponível, econômico, altamente reativo e apresenta uma estrutura química adequada para este propósito e pode levar a um elevado grau de substituição.

A Figura 11 apresenta o esquema da reação entre a OQ e TFA formando a base de Schiff. A etapa mais importante na reação de formação de uma base de Schiff é a condensação aldolítica entre o aldeído ou cetona e o grupo amina. Inicialmente ocorre um ataque nucleofílico do grupo amina presente na estrutura da quitosana ao grupo carbonílico do aldeído dando, origem a um intermediário instável hemiaminal. A desidratação desse intermediário resulta na formação de uma base de Schiff, que é uma molécula de condensação com uma ligação $-C=N-$, resultante da ligação entre o grupo aldeído e o grupo amina^{11,12}.

Figura 11- Representação da reação de formação do composto OQT-1 a partir dos reagentes OQ e TFA.

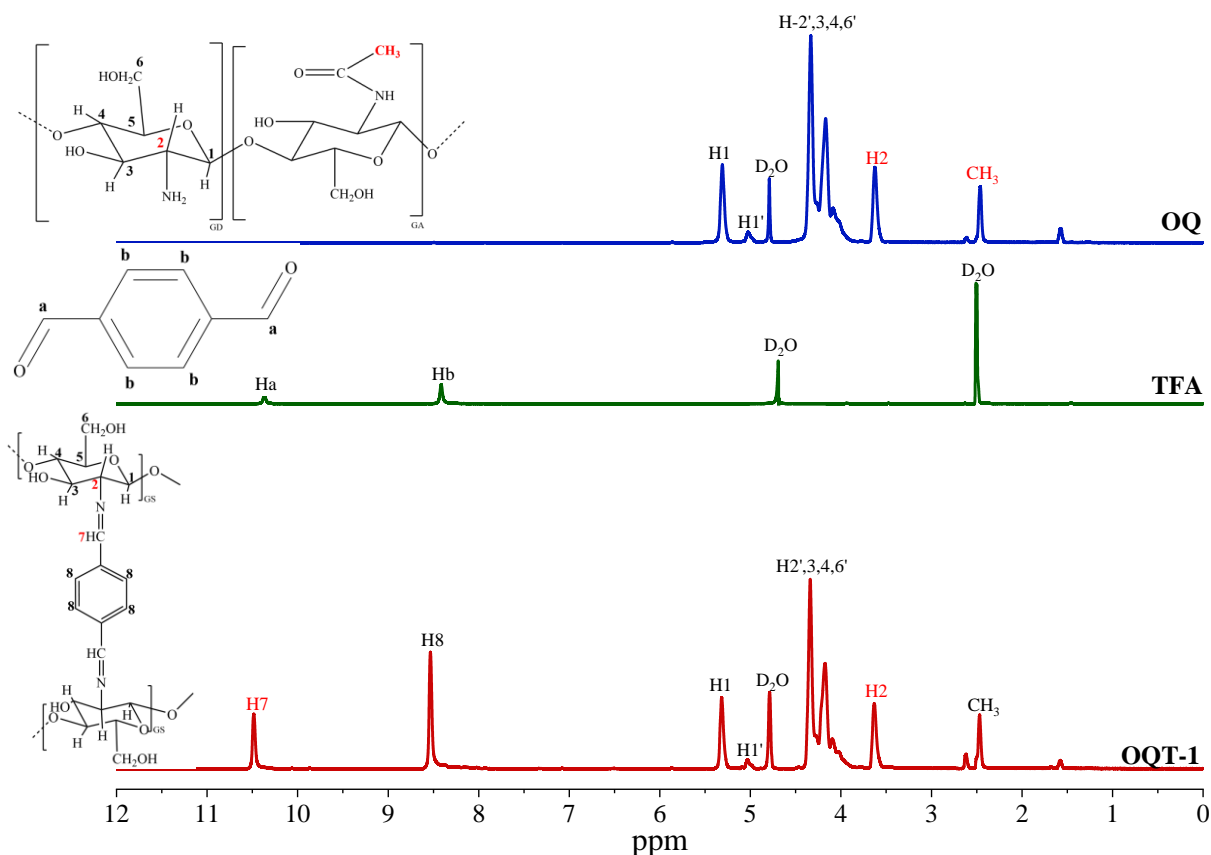


Fonte: Autora, 2023.

4.1.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (^1H -RMN)

A Figura 12 apresenta os espectros de ^1H -RMN para OQ, TFA e OQT-1, os demais espectros estão representados no Apêndice A (Figura 29 e 30).

Figura 12- Comparação dos espectros de ^1H -RMN de OQ, TFA e OQT-1.



Fonte: Autora, 2023.

Analisando o espectro de ^1H -RMN do oligômero, Figura 12, foi possível observar que os sinais de hidrogênios da estrutura do biopolímero original estão localizados na região entre 5,3-2,6 ppm. O sinal atribuído ao grupo metila (CH_3), presente nas unidades acetiladas, está localizado na região de 2,4 ppm^{11,12}. Quanto ao TFA, o sinal referente aos hidrogênios presentes no anel benzênico está localizado em 8,4 ppm. Além disso, foi possível identificar o sinal referente aos hidrogênios ligados ao carbono da carbonila em 10,3 ppm^{80,81}.

A Figura 12 apresenta o espectro de ^1H -RMN do derivado dos oligômeros de quitosana e a atribuição de sua unidade substituída. Ao comparar os espectros de ^1H -RMN do OQ com a base de Schiff formada (OQT-1), foi possível observar a presença de sinais referentes às moléculas de TFA, assim como sinais característicos do OQ, sugerindo a formação dos ligantes. O pico característico do hidrogênio ligado ao carbono da ligação imina ($-\text{C}=\text{N}-$) em 10,4 ppm foi observado, indicando a formação da base de Schiff^{11,12}.

Para determinar o grau de substituição (GS) das bases de Schiff, foi utilizada a Eq. 4:

$$GS (\%) = \left(\frac{AH^7}{AH^2} \right) \times 100 \quad (4)$$

Em que AH^7 corresponde à área localizada em 10,4 ppm, atribuída ao deslocamento químico referente aos hidrogênios ligados ao carbono da ligação imina ($C=N$), e AH^2 se refere à área localizada em 3,6 ppm, atribuída aos hidrogênios ligados ao carbono 2 do anel glicopiranosídeo da quitosana. Esses hidrogênios são utilizados para determinar o GS dos ligantes^{12,81}. De acordo com os resultados dos espectros de 1H RMN, verificou-se que a síntese denominada ODT-1 (Tab. 2), foi a que apresentou maior rendimento, com um GS de 64,0%. A razão molar de 1:1,05 foi utilizada para a síntese do OQT-1, o qual foi empregado na formação dos complexos metálicos.

Os resultados referentes às atribuições de hidrogênios e às áreas dos picos das quitosanas, do tereftalaldeído e bases de Schiff sintetizadas em diferentes proporções estequiométricas, juntamente com os valores de GS determinados para cada ligante, estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4- Deslocamentos químicos, atribuições de hidrogênios e os valores de GS, obtidos dos espectros de 1H -RMN da quitosana, dos oligômeros, do tereftalaldeído e das bases de Schiff

Amostra	Deslocamento químico (ppm) / Áreas relativas					GS (%)
	H-2	CH ₃	H-7	H-benzênico	a	
QP	3,6 / 1,0	2,4 / 0,6	-	-	-	-
OQ	3,6 / 1,0	2,4 / 0,5	-	-	-	-
TFA	-	-	-	8,4 / 2,2	10,3 / 1,0	-
OQT-1	3,6 / 1,0	2,4 / 0,6	10,4 / 0,6	8,5 / 1,4	-	64,0
OQT-2	3,7 / 1,0	2,6 / 0,7	10,6 / 0,5	8,7 / 1,0	-	49,0
OQT-3	3,6 / 1,0	2,3 / 0,6	10,5 / 0,4	8,5 / 0,9	-	40,0

Fonte: Autora, 2023.

A massa molar média (\overline{MM}) da base de Schiff foi calculada utilizando a Equação 5, que relaciona o grau de acetilação (GA), desacetilação (GD) e substituição obtidos por 1H RMN, e a massa molar dos monômeros acetilados (MM_A), desacetilado (MM_D) e substituídos (MM_S) dos ligantes⁸².

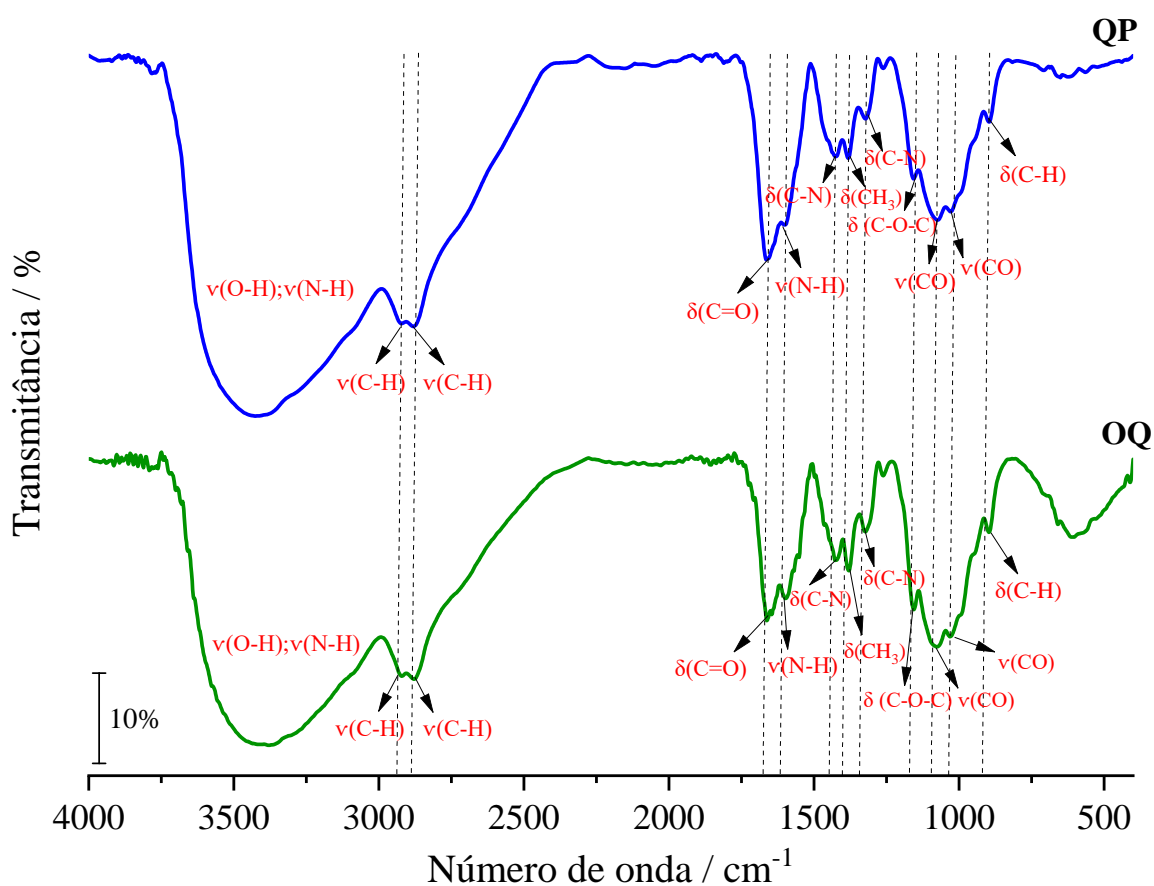
$$\overline{MM} = \frac{[(MM_D \times GD) + (MM_A \times GA) + (MM_S \times GS)]}{100} \quad (5)$$

Por meio da Equação 5, foi encontrada uma \overline{MM} de 333,02 g mol⁻¹ para a base de Schiff utilizada. Esse aumento significativo da \overline{MM} indica a eficácia da síntese do ligante. Essa massa molar foi usada como referência para realizar os cálculos de proporções dos ligantes nas reações de complexação.

4.1.5 Espectroscopia Vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As bandas de absorção características dos compostos de partida, assim como dos compostos formados, foram identificadas a partir dos espectros de FTIR. A Figura 13 apresenta os espectros de FTIR para QP e OQ.

Figura 13- Espectros de absorção na região do infravermelho para QP e OQ.



Fonte: Autora, 2023.

Analisando o espectro da quitosana purificada e seu oligômero (OQ), Figura 13, foi possível observar que ambos apresentam perfis semelhantes. Nos espectros de QP e OQ observou-se uma banda larga na região entre 3650-3100 cm^{-1} , referente às vibrações de estiramento axial de $\nu(\text{O-H})$, que se sobrepõem à banda de estiramento $\nu(\text{N-H})$. Notou-se uma banda em 2918 e 2877 cm^{-1} , característica das vibrações de estiramentos $\nu(\text{C-H})$ assimétrico e simétrico presentes no carbono 2 do anel glicopiranosídeo¹¹.

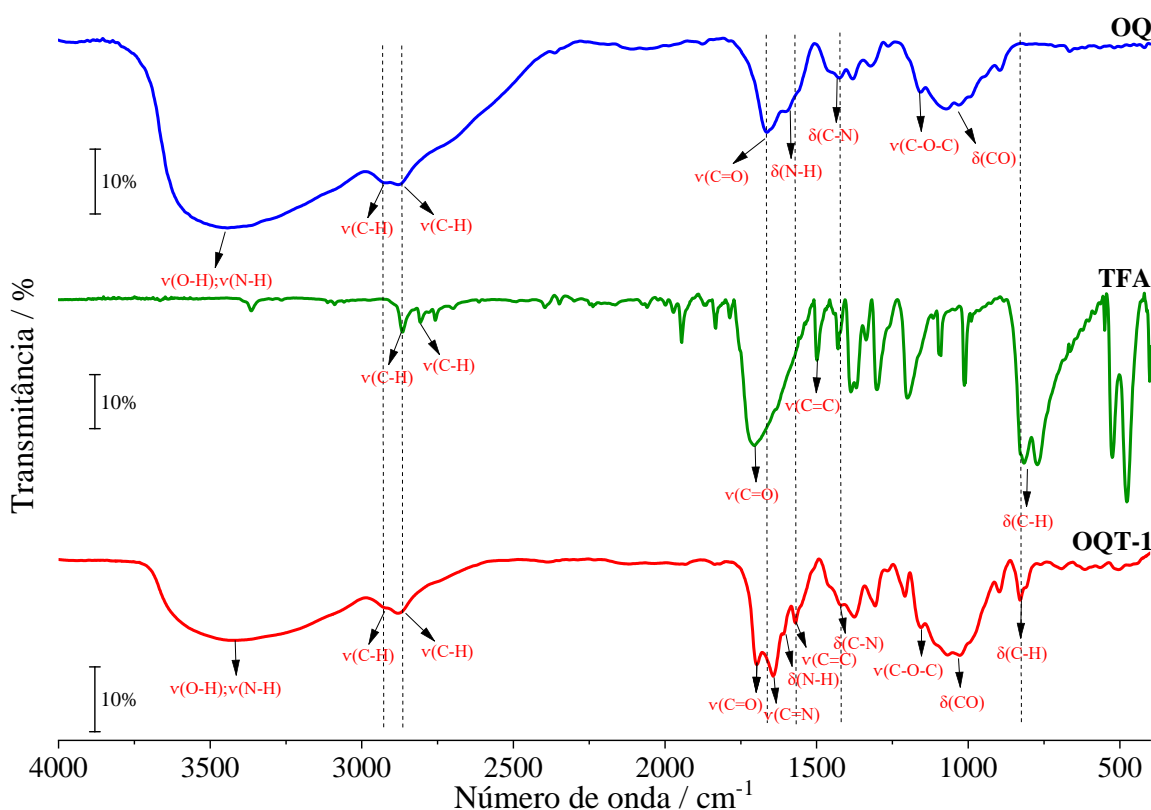
O espectro também apresentou bandas de absorção em 1665 cm^{-1} e 1596 cm^{-1} característicos de deformação axial de $\nu(\text{C=O})$ do grupo acetamida e a deformação angular de

$\delta(\text{N-H})$ do grupo amina, respectivamente. A banda de absorção característica da deformação angular de $\delta(\text{N-H})$ de amida II, referente às ligações de hidrogênios dos grupos C=O , N-H , O-H presentes no carbono do anel glicopiranosídeo, está sobreposta aos estiramentos das ligações de N-H da amina¹².

Além disso, foi possível observar uma banda em 1425 cm^{-1} , que corresponde a deformação axial de $\delta(\text{C-N})$ do grupo amina, em 1322 cm^{-1} , referente à deformação axial de amida III, em 1385 cm^{-1} característico de deformação angular simétrica de C-H do grupo metila (CH_3), presente nas unidades acetiladas da quitosana¹². Foi possível observar bandas entre $1072\text{-}1024\text{ cm}^{-1}$ correspondentes à deformação axial $\nu(\text{C-OH})$ de álcoois. Em 1159 cm^{-1} observou-se a banda de absorção de alongamento simétrico $\nu(\text{C-O-C})$, atribuída às ligações glicosídicas presente na estrutura do biopolímero. Verificou-se também em 883 cm^{-1} a banda de absorção que corresponde à ligação $\delta(\text{C-H})$, presente na estrutura do polissacarídeo⁶².

A Figura 14 apresenta os espectros de infravermelho de OQ, TFA e OQT-1, permitindo sua comparação.

Figura 14- Espectros na região do infravermelho de OQ, TFA e OQT-1.



Fonte: Autora, 2023.

O espectro de FTIR do TFA, Figura 14, apresentou perfil semelhante ao relatado na literatura^{83,84}. Observou-se a banda de absorção característica de estiramento das ligações C-H, presentes em aldeídos em 2871 cm^{-1} . A banda de absorção associada à ligação (C=O), característica de aldeídos, costuma aparecer entre 1740 e 1720 cm^{-1} . No espectro de FTIR do TFA, essa banda foi observada em 1690 cm^{-1} devido ao efeito de conjugação. Além disso, verificou-se em 1499 cm^{-1} a banda atribuída ao estiramento da ligação C=C presente no anel aromático^{83,84}.

Analisando-se o espectro de FTIR da base de Schiff, Figura 14, verificou-se o surgimento de bandas de absorção que estão ausentes no espectro dos oligômeros de quitosana, sugerindo a formação do ligante. Foi possível notar que, o oligômero modificado com TFA apresenta uma banda mais aguda na região entre 3600 - 3100 cm^{-1} , referente às ligações de O-H e N-H⁹.

O destaque é a presença de uma banda de absorção em 1639 cm^{-1} , atribuída ao estiramento característico da ligação $\nu(\text{-C=N-})$ do grupo imino^{11,12,62}, evidenciando que ocorreu formação da base de Schiff. Notou-se a ausência da banda referente ao estiramento característico da ligação N-H das amins em 1596 cm^{-1} , sugerindo que os grupos (NH₂) estão envolvidos na formação da imina e não estão mais livres⁹.

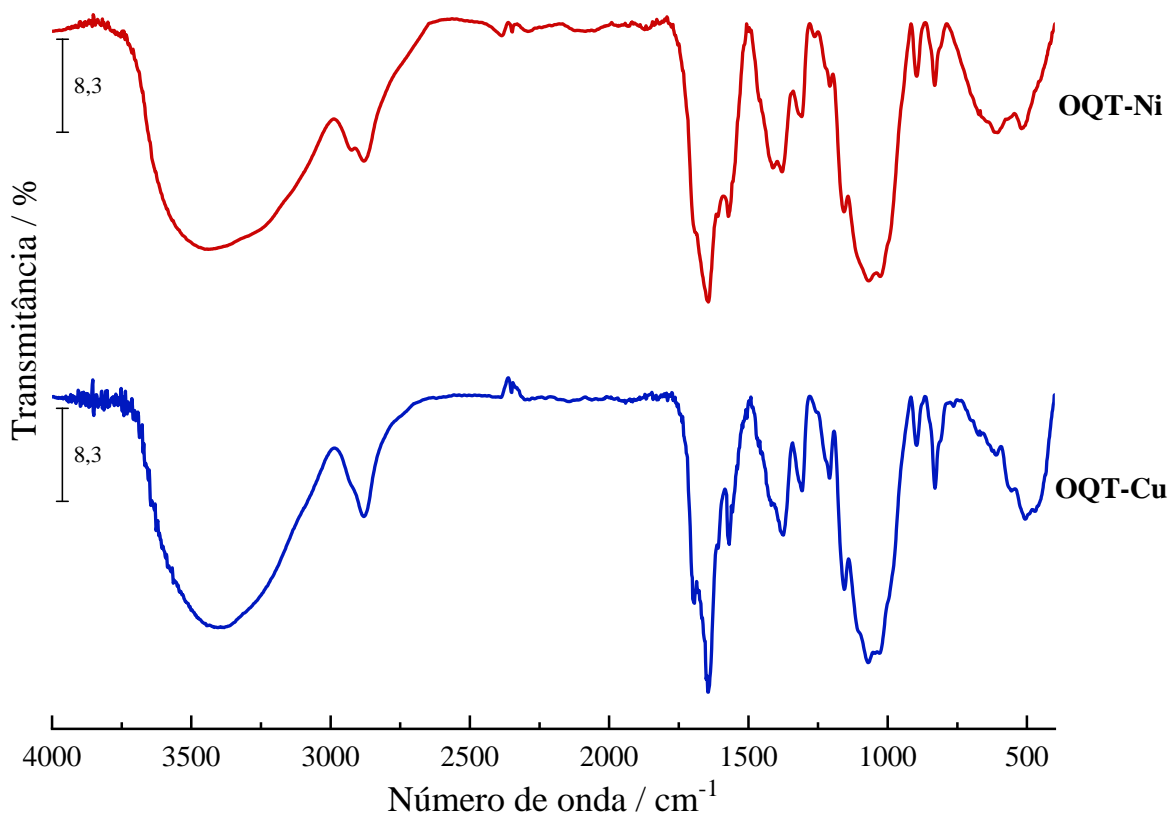
Além disso, foi observado também o aparecimento de bandas de absorção características de anéis aromáticos em 1579 cm^{-1} e entre 900 - 780 cm^{-1} , referentes às ligações $\nu(\text{-C=C-})$ ⁸¹ e foi possível notar a ausência da banda característica das vibrações de estiramento de $\nu(\text{C-H})$ e $\nu(\text{C=O})$, de grupos aldeídos, em torno de 2870 cm^{-1} e 1685 cm^{-1} respectivamente, indicando que ocorreu a reação entre os grupos amina da quitosana, com o grupo carbonila do aldeído, para formar a base de Schiff⁸⁴.

Os espectros de FTIR das demais bases de Schiff sintetizadas estão apresentados no Apêndice B (Figura 31). Foi observado que todos os produtos apresentaram um comportamento semelhante ao discutido para o OQT-1, sugerindo que houve modificação.

No espectro de FTIR dos complexos metálicos de cobre e níquel, representados na Figura 15, foi observado um deslocamento da banda característica da imina (-C=N-) para regiões mais baixas, situando-se em torno de 1639 cm^{-1} . O deslocamento foi de aproximadamente $\Delta\nu = 3\text{ cm}^{-1}$ para o complexo OQT-Ni e $\Delta\nu = 4\text{ cm}^{-1}$ para o OQT-Cu, em comparação com a imina livre (Tabela 5). Além disso, notou-se uma redução na intensidade dessa banda. Essa alteração pode ser atribuída às interações entre o íon metálico e o grupo imina do ligante⁶².

No entanto, é importante ressaltar que as bandas correspondentes à coordenação M-N (metal-nitrogênio) e M-O (metal-oxigênio) não foram observadas no espectro de FTIR. Essas vibrações ocorrem em frequências muito baixas, normalmente abaixo de 500 cm^{-1} , que são limitadas para análise por meio FTIR em modo convencional.

Figura 15- Espectros de FTIR dos complexos OQT-Ni e OQT-Cu .



Fonte: Autora, 2023.

A Tabela 5 apresenta as principais bandas e suas respectivas atribuições, a partir dos espectros de FTIR da quitosana sem modificação e dos produtos de sua reação com o TFA.

Tabela 5- Atribuição das bandas de absorção por FTIR para QP, OQ, TFA, OQT-1, OQT-2, OQT-3, OQT-Ni e OQT-Cu

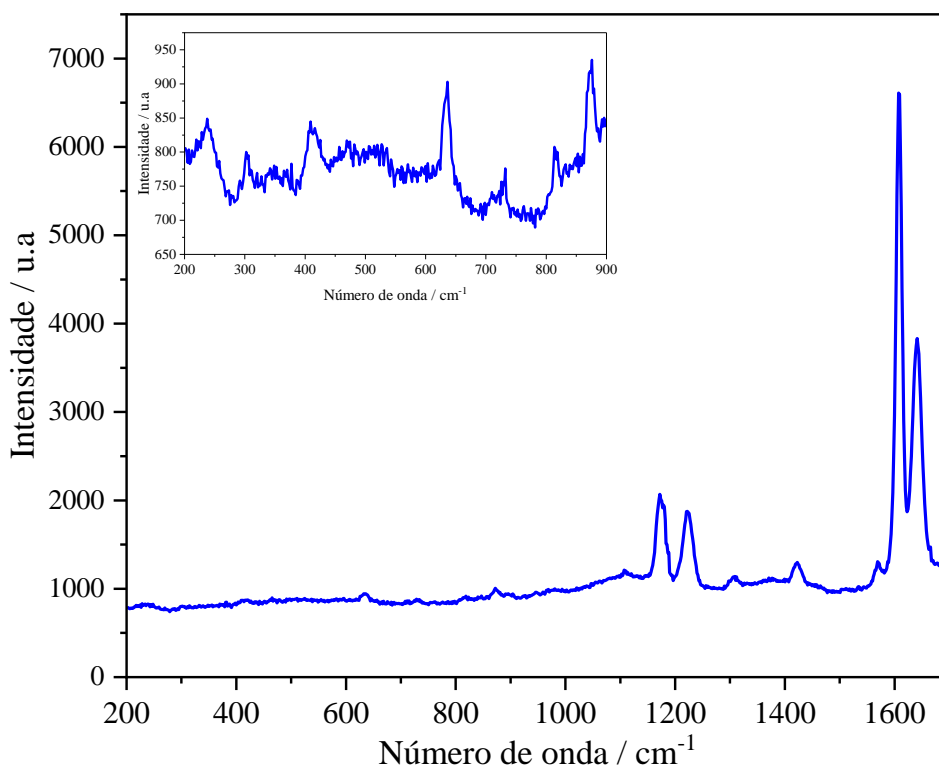
Atribuição	Número de Onda / cm ⁻¹							
	QP	OQ	TFA	OQT-1	OQT-2	OQT-3	OQT-Ni	OQT-Cu
ν O-H; N-H	3600-3000	3600-3000	-	3600-3100	3600-3100	3600-3100	3657-3086	3622-3138
ν C-H	2926	2918	-	2924	2919	2918	2928	2924
ν C-H alifático	2877	2877	-	2877	2879	2877	2880	2877
δ C=O aldeído	-	-	1685	-	-	-	-	-
δ C=O amida I	1665	1661	-	1695	1695	1695	1695	1691
δ N-H amina	1596	1592	-	-	-	-	-	-
ν C=N imina	-	-	-	1639	1641	1631	1636	1635
δ N-H amida II	-	-	-	-	-	-	-	-
ν C=C aromático	-	-	1579/1500	1568	1567	1568	1569	1568
δ C-N amida	1427	1425	-	1418	1413			
δ CH ₃ de amida	1385	1380	-	1370	1370	1370	1374	1370
δ C-N amina III	1322	1318	-	1307	1308	1317	1310	1315
δ C-O-C	1159	1155	-	1152	1155	1152	1165	1160
ν C-OH	1072-1024	1069-1024	-	1069-1021	1069-1027	1069-1025	1065-1025	1073-1021
δ (C-H)	893	891	-	890	898	898	882	894
ν C-H aromático	-	-	800-630	823-688	825-683	783	788	779

Fonte: Autora, 2023.

4.1.6 Espectroscopia Raman

Na tentativa de caracterizar a complexação entre as bases de Schiff biopoliméricas e os íons de Cu(II) e Ni(II), foram obtidos espectro de Raman. A Figura 16 apresenta o espectro Raman do complexo OQT-Cu.

Figura 16- Espectro Raman do complexo OQT-Cu. No detalhe a região entre 200 e 900 cm^{-1} , mostrando as bandas de interação metal-ligante.



Fonte: Autora, 2023.

Ao analisar o espectro Raman do complexo OQT-Cu, Figura 16, foi possível observar a presença de bandas de baixa intensidade referente à vibração simétrica de estiramento Cu-N entre 412,5-635,1 cm^{-1} ^{85,86}. Além disso, foram observadas bandas atribuídas à vibração assimétrica de estiramento M-O entre 236,4-305,5 cm^{-1} , indicando a formação do complexo metálico ⁸⁵⁻⁸⁸. A análise Raman da base de Schiff e do complexo de níquel não pôde ser realizada com êxito devido à presença de fluorescência significativa.

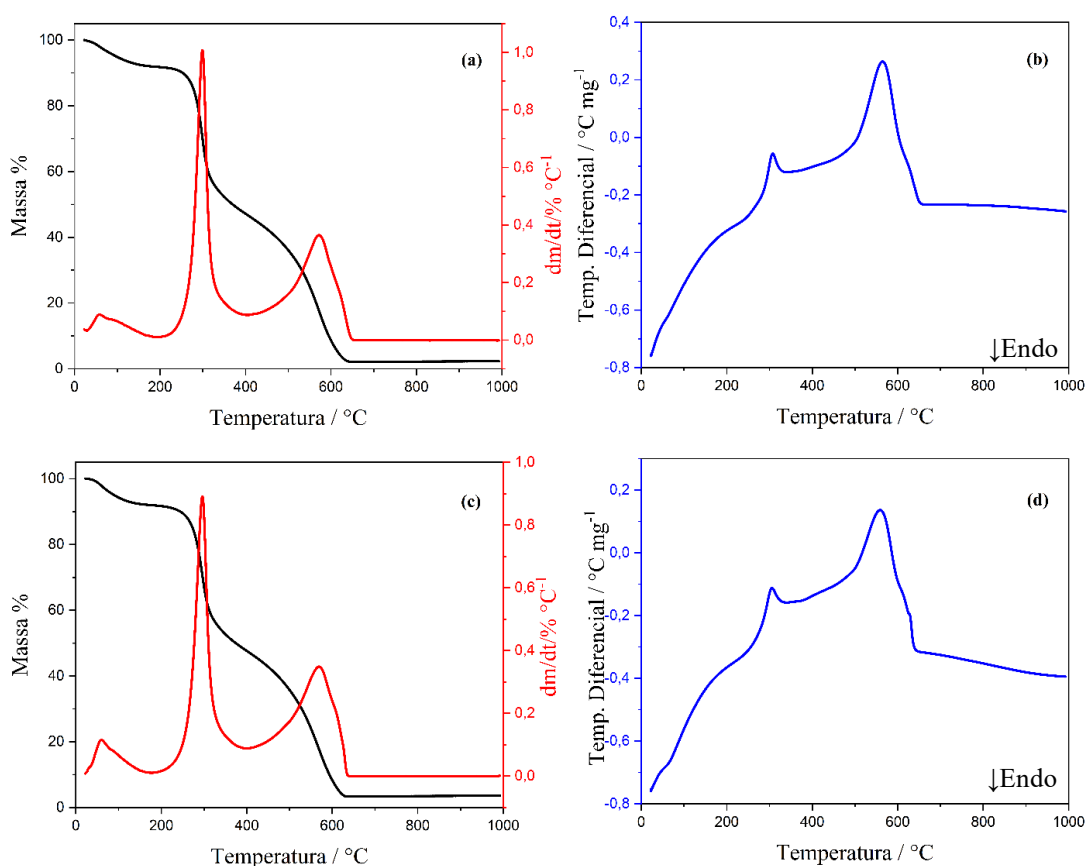
4.1.7 Análise Térmica

O estudo termoanalítico dos compostos foi realizado utilizando termogravimetria e análise térmica diferencial. A Figura 17 apresenta as curvas TGA/DTG/DTA das amostras QP

e OQ. Ao analisar as curvas TGA/DTG/DTA, Figura 17, foi possível observar que QP e OQ apresentam três eventos térmico sob atmosfera dinâmica de ar. Sendo o primeiro referente ao processo de desidratação do biopolímero. O segundo e o terceiro são decorrentes da degradação e queima das unidades acetiladas e desacetiladas presentes no polímero, respectivamente⁸¹. Ao final do experimento, foi observada um resíduo de 0,8%.

A curva DTA, observada na Figura 17 (b,d), apresentou um pico endotérmico, relacionado à perda de água do composto e dois picos exotérmicos atribuídos à decomposição e queima do polissacarídeo, respectivamente, em concordância com as curvas TGA/DTG^{11,12}. Os dados quantitativos referentes às curvas TGA/DTG/DTA, de todos os compostos investigados no presente trabalho estão sumarizados na Tabela 6.

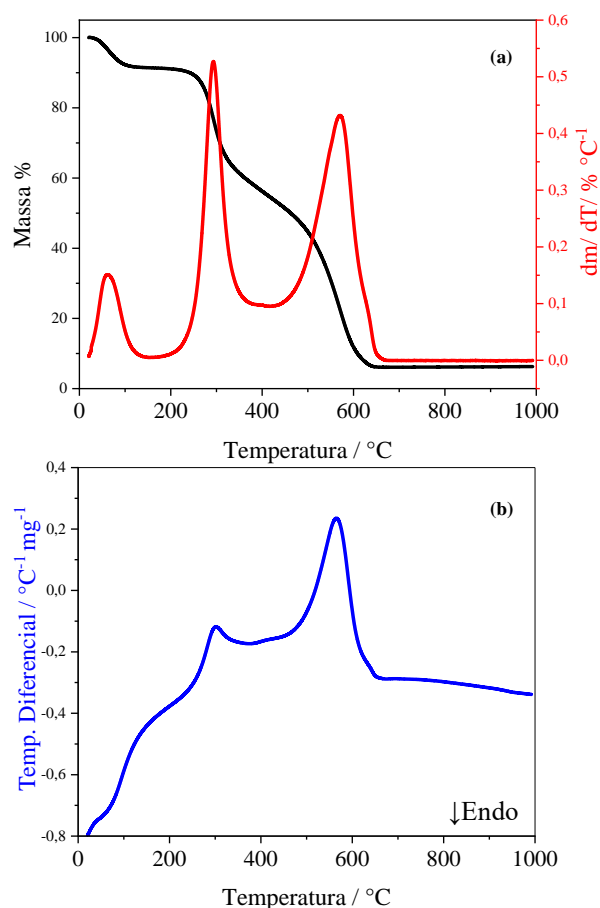
Figura 17- Curvas TGA/DTG (a,c) e DTA (b,d) de QP (a,b) e OQ (c,d), em suporte de amostra de α -alumina, atmosfera dinâmica de ar (vazão de 50 mL min^{-1}), massa de amostra $7,0 \pm 0,2 \text{ mg}$, e razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.



Fonte: Autora 2023.

A Figura 18 apresenta as curvas TGA/DTG/DTA de OQT-1.

Figura 18- Curvas TGA/DTG (a) e DTA (b) do OQT-1, em suporte de amostra de α -alumina, atmosfera dinâmica de ar (vazão de 50 mL min⁻¹), massa de aproximadamente 7,0 mg, e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹.



Fonte: Autora, 2023.

Ao analisar essas curvas, foi possível observar que ambas apresentam perfis térmicos semelhantes aos do oligômero sem modificação, com três eventos térmicos, porém com intervalos de temperaturas diferentes, como será discutido mais adiante. O primeiro ocorre entre 19,2-160,4 °C, com perda de massa de 9,5%, atribuído à perda de água presente na estrutura do polímero. Os demais eventos térmicos ocorrem em 160,4 até 406,6 °C, com perda de massa de 35,0%, e entre 406,6-678,8 °C com 54,6% de sua massa inicial, atribuídos à decomposição do biopolímero^{84,88}. A massa residual formada ao final do experimento foi de 0,9%.

No que se refere à curva DTA, ilustrada na Figura 18.b, foi observado a presença de um evento endotérmico, que está relacionado à desidratação do composto, além de dois picos exotérmicos, que podem ser atribuídos, respectivamente, à decomposição e à queima do material carbonizado, corroborando as informações obtidas nas curvas TGA/DTG^{90,94}. Os

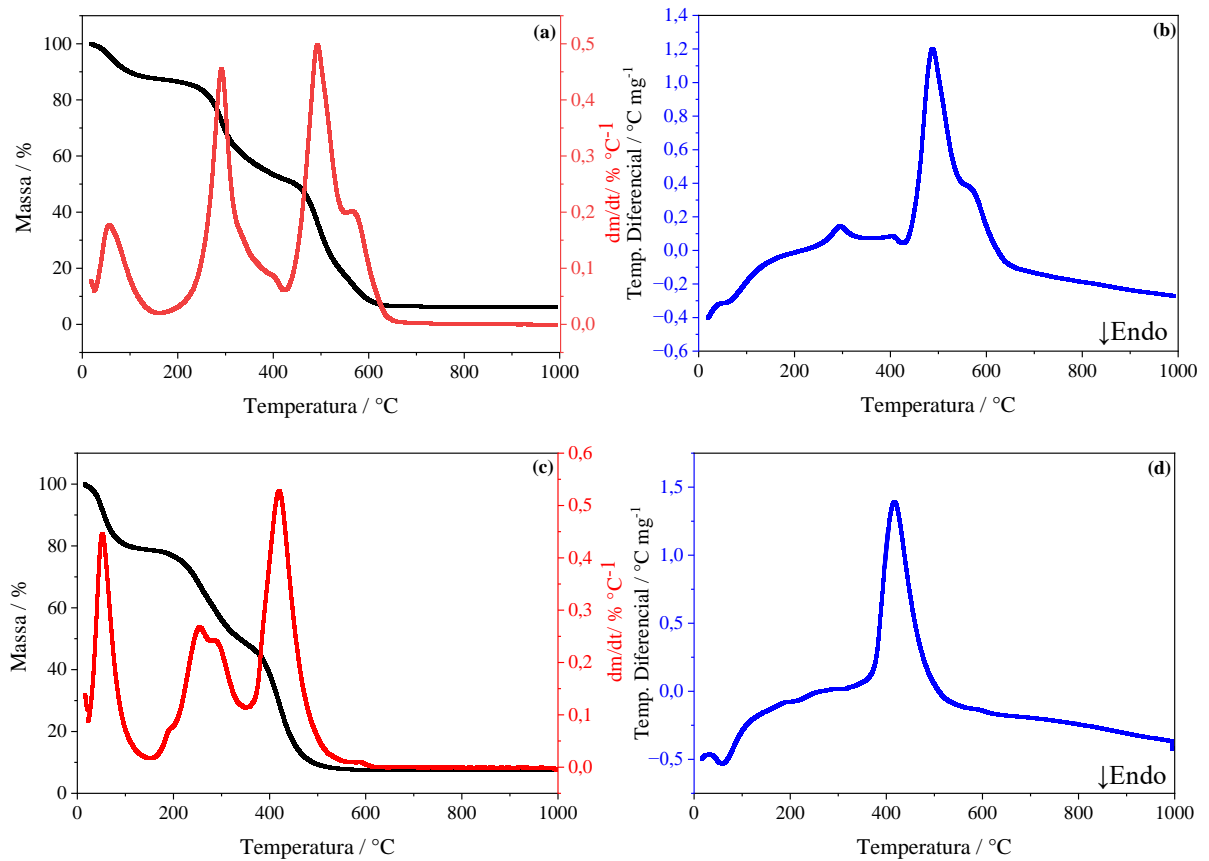
resultados quantitativos das análises das curvas TGA/DTG/DTA estão apresentados na Tabela 6. As curvas termogravimétricas referentes aos ligantes OQT-2 e OQT-3 estão exibidas no Apêndice C (Figura 32 e 33).

A partir dos resultados obtidos nas curvas TGA/DTG/DTA, das quitosanas sem modificação e das bases de Schiff, sumarizados na Tabela 6, foi realizada uma avaliação da razão entre as perdas de massas que ocorrem na 1ª e 2ª etapa de decomposição dessas amostras, a fim de verificar a influência da modificação nas perdas de massas. Na coluna denominada “Razão 2ª/1ª”, na Tabela 6, é possível observar que as quitosanas sem modificação apresentam uma percentagem de perda de massa equivalentes na 1ª e 2ª etapas de decomposição. Já as bases de Schiff apresentaram uma maior porcentagem de perda de massa na 2ª etapa de decomposição, com $R > 1$, indicando que a base de Schiff se decompõem na segunda etapa de decomposição e, portanto, esses domínios seriam termicamente mais estáveis.

Dentre as bases de Schiff sintetizadas a OQT-1, base sintetizada na razão molar de 1:1,05 e que apresentou maior GS, foi a que exibiu maior valor da razão entre as perdas de massa na segunda e na primeira etapa de decomposição. Por outro lado, as bases OQT-2 e OQT-3, com menores valores de GS, apresentaram valores menores dessa razão, em concordância com seus respectivos GS. Esses resultados sugerem uma correlação positiva entre o GS das bases de Schiff e o aumento da razão entre as perdas de massa na segunda e na primeira etapa de decomposição, indicando que quanto maior o GS, maior a estabilidade dos domínios substituídos.

A Figura 19 ilustra as curvas TGA/DTG/DTA para os complexos OQT-Ni e OQT-Cu. As curvas TGA/DTG dos complexos, Figura 19 (a,c), apresentaram três eventos térmicos referentes à desidratação, decomposição e queima do material carbonizado, resultando na formação de um resíduo inorgânico¹¹. As Figuras 19 (b,d) exibem as curvas de DTA para OQT-Ni e OQT-Cu, nas quais foram observados eventos tanto endotérmicos quanto exotérmicos, correspondentes à perda de água, decomposição térmica e combustão do material, em concordância com o que foi observado nas curvas TGA/DTG¹². Os valores de resíduos obtidos para OQT-Ni e OQT-Cu foram de 6,3 %, 7,6 %, respectivamente. As porcentagens de perda de massa, intervalos de temperatura e resíduos das amostras observadas nas curvas TGA/DTG/DTA estão apresentadas na Tabela 6.

Figura 19- Curvas TGA/DTG (a,c) e DTA (b,d) de OQT-Ni (a,b) e OQT-Cu (c,d), em suporte de amostra de α -alumina, atmosfera dinâmica de ar (vazão de 50 mL min^{-1}), massa de aproximadamente $7,0 \text{ mg}$, e razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.



Fonte: Autora, 2023.

Nestes casos também houve aumento da relação $2^{\text{a}}/1^{\text{a}}$ perda de massa, sugerindo que a formação dos complexos aumenta a estabilidade térmica dos domínios modificados.

Tabela 6- Eventos térmicos, percentagens de perdas de massas, intervalos de temperatura obtidos nas curvas TGA/DTG e características dos picos DTA observadas para QP, OQ, OQT-1, OQT-2 e OQT-3, OQT-Ni e OQT-Cu

Amostra	Evento	TGA/DTG			Picos DTA / °C ^c
		ΔT / °C ^a	Δm / %	^b Razão 2 ^a /1 ^a	
QP	Desidratação	20,1 - 169,2	10,5		53,7 (↓)
	1 ^a etapa	169,2 - 408,2	44,4		305,7 (↑)
	2 ^a etapa	408,2 - 666,2	44,2	0,99	561,9 (↑)
	Resíduo	1000	0,9 ^d		-
OQ	Desidratação	19,9 - 170,4	10,2		65,4 (↓)
	1 ^a etapa	170,4 - 391,1	45,4		306,4 (↑)
	2 ^a etapa	391,1 - 656,2	43,6	0,96	565,8 (↑)
	Resíduo	1000	0,8 ^d		-
OQT-1	Desidratação	19,2 - 160,4	9,5		66,3 (↓)
	1 ^a etapa	160,4 - 406,6	35,0		294,4 (↑)
	2 ^a etapa	406,6 - 678,8	54,6	1,56	579,7 (↑)
	Resíduo	1000	0,9 ^d		-
OQT-2	Desidratação	19,4 - 158,4	9,7		71,1 (↓)
	1 ^a etapa	158,4 - 414,7	36,4		298,5 (↑)
	2 ^a etapa	414,7 - 630,3	53,0	1,46	566,9 (↑)
	Resíduo	1000	0,9 ^d		-
OQT-3	Desidratação	19,3 - 158,3	9,7		72,0 (↓)
	1 ^a etapa	158,3 - 418,0	38,9		295,7 (↑)
	2 ^a etapa	418,0 - 672,0	50,5	1,30	563,3 (↑)
	Resíduo	1000	0,9 ^d		-
OQT-Ni	Desidratação	18,8 - 160,6	12,5		63,9 (↓)
	1 ^a etapa	160,6 - 423,1	35,7		294,8 (↑)
	2 ^a etapa	423,1 - 660,9	45,2	1,27	487,0 (↑)
	Resíduo	1000	6,3 ^d		-
OQT-Cu	Desidratação	16,2 - 147,4	21,1		63,5 (↓)
	1 ^a etapa	147,4 - 351,2	30,2		-
	2 ^a etapa	351,2 - 569,3	40,8	1,35	418,7 (↑)
	Resíduo	1000	7,3 ^d		-

a) intervalo de temperatura; b) relação entre as perdas de massa na segunda/primeira etapa de decomposição; c) (↓) = processo endotérmico; (↑) = processo exotérmico e (d) resíduo.

Fonte: Autora, 2023.

Ao final da análise, foi possível observar a formação de um resíduo com maior massa, devido à presença dos metais, o que corrobora com a complexação. Os resíduos obtidos na análise termogravimétrica foram utilizados para estimar a quantidade de metal presente nos complexos. As percentagens de resíduos teóricos foram calculadas supondo que a complexação

ocorresse em todas as unidades substituídas por bases de Schiff, utilizando a Equação 5⁸². Para determinar a quantidade de metal presente nas unidades substituídas, foi realizada a soma da massa molar do monômero substituído com o valor da massa molar do respectivo metal. Para realizar esse cálculo, foi considerado que os metais estariam presentes como óxidos metálicos ao final do aquecimento na termobalança, com base na identificação desses óxidos nos difratogramas de DRX. Essa análise mais detalhada será apresentada na seção 4.18⁹.

De maneira similar, para calcular a quantidade de metal nas unidades desacetiladas, adicionou-se o valor da massa molar do metal ao valor da massa molar do monômero desacetilado. Os valores das massas molares obtidos foram então comparados com os valores das massas molares correspondentes a cada metal, considerando o GD ou o GS com o TFA⁹. Esses cálculos permitiram estimar a proporção de metal incorporado nas unidades substituídas e desacetiladas, fornecendo informações importantes sobre a complexação e a estrutura dos complexos metálicos obtidos a partir da Qt e do TFA. Os valores das porcentagens de resíduos experimentais para os metais e as porcentagens de resíduos calculadas estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7- Comparação entre as porcentagens experimentais e teóricas dos resíduos inorgânicos formados ao final da decomposição térmica, levando em conta a complexação das unidades substituídas e desacetiladas nos complexos OQT-Ni e OQT-Cu

Complexo	Resíduo Experimental de Metal / %	Resíduo calculado de metal na unidade substituída com TFA / %	Resíduo calculado de metal nas unidades substituídas e desacetiladas / %
OQT-Ni	6,3	10,1	13,2
OQT-Cu	7,6	11,0	14,1

Fonte: Autora, 2023.

Os valores dos resíduos experimentais foram empregados como uma medida para avaliar o rendimento de complexação dos compostos de cobre e níquel obtidos a partir das curvas TGA/DTG/DTA. Notavelmente, observou-se um maior resíduo para o complexo de cobre em comparação com o complexo de níquel. Essa diferença sugere uma complexação mais efetiva para o cobre. Esses resultados ressaltam a influência do metal na interação com as unidades substituídas e desacetiladas, indicando que o cobre demonstrou uma afinidade superior, nesse contexto.

A estabilidade térmica dos complexos sintetizados foi comparada à estabilidade da base de Schiff livre utilizada na sua preparação. Os resultados mostraram que os complexos

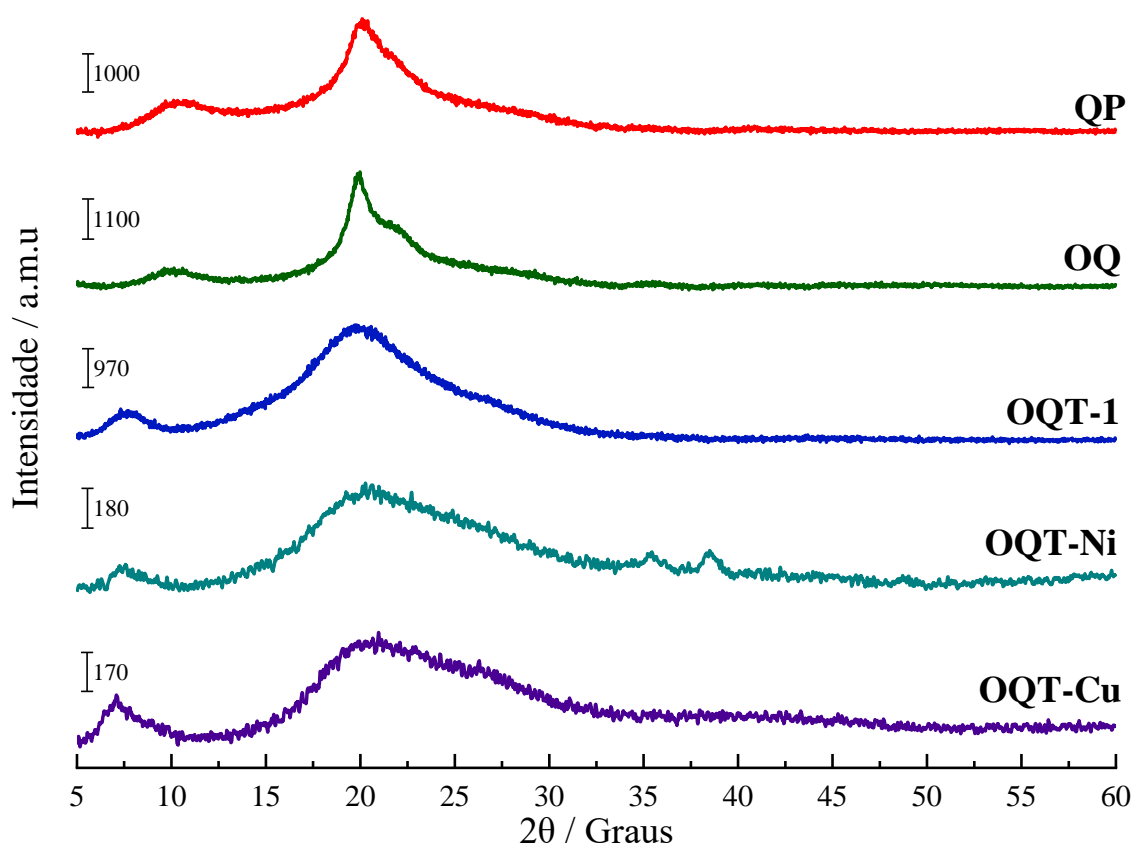
apresentaram temperaturas iniciais de decomposição inferiores em relação ao ligante livre, indicando uma menor estabilidade térmica em comparação com a base de Schiff. Entretanto, o aumento de perda de massa na segunda etapa de decomposição, sugere que, apesar da antecipação da decomposição dos domínios não substituídos do biopolímero, a presença das bases de Schiff aumenta a estabilidade dos domínios substituídos e complexados. Foi observado que os complexos metálicos de níquel e cobre apresentaram maior porcentagem de perda de massa na segunda etapa de decomposição assim como as bases de Schiff, resultando em valores de razão de 1,27 para OQT-Ni e 1,33 para OQT-Cu, respectivamente.

Com base dos resultados, foi observado que o cobre apresentou temperatura inicial de decomposição inferior em relação ao níquel. Essa diferença indica uma menor estabilidade térmica do complexo de cobre, sugerindo que o cobre é menos estável termicamente em comparação com o níquel.

4.1.8 Difractometria de raios X

A Figura 20 apresenta os difratogramas para QP, OQ, OQT-1, OQT-Ni e OQT-Cu.

Figura 20- Difratomogramas de raios X das amostras QP, OQ, OQT-1, OQT-Ni e OQT-Cu.



Fonte: Autora, 2023.

De acordo com os difratogramas, Figura 20, foi possível observar que QP e OQ apresentam uma estrutura semicristalina, com picos em 2θ igual a 10,3, referentes às regiões amorfas e em 20,1 atribuídos à região semicristalina⁶². Já no difratograma do composto derivado da quitosana, foi notado um pico mais largo e de baixa intensidade em $2\theta = 20,1$, indicando menor cristalinidade da base de Schiff, quando comparada com o polissacarídeo quitosana⁸⁴. O complexo de Ni(II) e Cu(II) também apresentaram picos em 2θ a 20° no espectro de difratometria de raios X (Figura 20), porém mais largos e menos intensos em comparação com o espectro do ligante.

Sabe-se que a quitosana é um biopolímero com estrutura semicristalina devido às suas ligações de hidrogênios intramolecular e intermolecular formada entre o grupo NH_2 ligado ao carbono 2 e o grupo OH presente no carbono 3⁸². A diminuição na cristalinidade dos derivados de oligômeros de quitosana-tereftalaldeído, pode ser explicada pela deformação de algumas dessas ligações de hidrogênios devido ao impedimento estérico após a formação da base de Schiff⁸⁴.

O índice de cristalinidade (I_c) das amostras foi calculado usando a Equação 6,⁶²

$$\text{Índice de cristalinidade (\%)} = \frac{I_{100} - I_{am}}{I_{100}} \times 100 \quad (6)$$

em que:

I_{am} = intensidade da parte amorfa em $\sim 10^\circ$;

I_{100} = máximo de intensidade em $\sim 20^\circ$.

a qual relaciona a intensidade relativa possuído pico de maior intensidade com aquela do pico de menor intensidade

A partir da Equação 6 foi possível determinar os valores de I_c da quitosana e seu derivado modificado com tereftalaldeído, cujos valores foram iguais a 60,0, 64,4 e 51,8% para QP, OQ e OQT-1, respectivamente. Além disso, foi realizado o cálculo de índice de cristalinidade dos complexos, resultando em $I_c = 24,4\%$ e $I_c = 13,7\%$ para OQT-Ni e OQT-Cu respectivamente, confirmando a diminuição da cristalinidade, em relação à Qt original, também nestes casos.

Com base nesses resultados, pode-se concluir que a formação dos complexos levou a uma diminuição na ordem de cristalinidade do material, possivelmente devido às interações entre o metal e a estrutura da base de Schiff. De acordo com os valores de I_c calculados, a ordenação da cristalinidade dos compostos foi estabelecida na seguinte sequência:

$$I_c / \% : \text{QP} > \text{OQ} > \text{OQT-1} > \text{OQT-Ni} > \text{OQT-Cu}$$

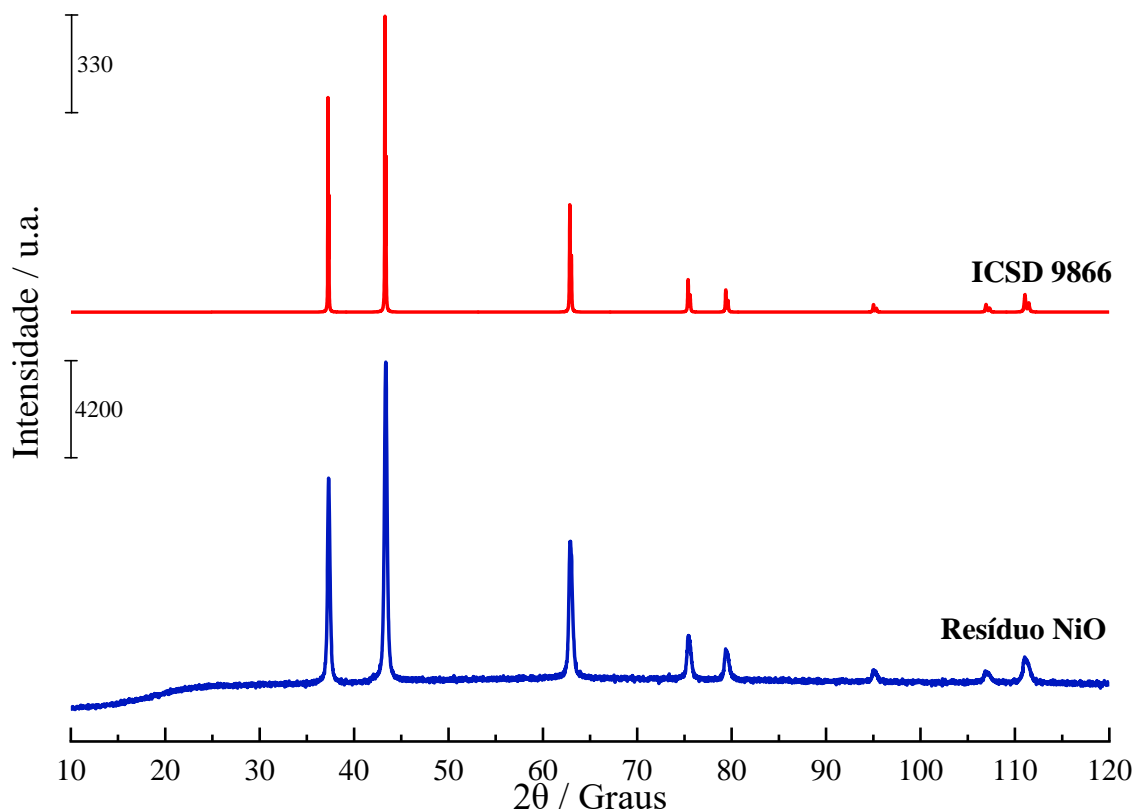
Os valores determinados de menor cristalinidade para o complexo de Cu (II), em comparação com o complexo de Ni (II), estão em concordância também com os resultados da análise termogravimétrica, que demonstram uma maior porcentagem de resíduo de cobre em comparação com o níquel.

4.1.9 Análise dos resíduos formados por DRX

Os complexos metálicos foram submetidos à decomposição térmica a 1000°C, com isoterma de 3 minutos após a decomposição. Ao final da análise foi possível observar a formação de um resíduo. O resíduo resultante da decomposição térmica foi analisado por DRX em pó, e os resultados dessas análises foram comparados com os padrões disponíveis na base de dados *Crystallography Open Database (CCDC)*⁸⁹.

A Figura 21 exibe uma comparação entre o difratograma de raios X de pó do resíduo resultante da decomposição do complexo de níquel e o padrão de óxido de níquel (NiO) disponível na base de dados CCDC.

Figura 21- Comparação dos difratogramas de raios X do resíduo metálico do complexo OQT-Ni com um padrão de óxido de níquel.

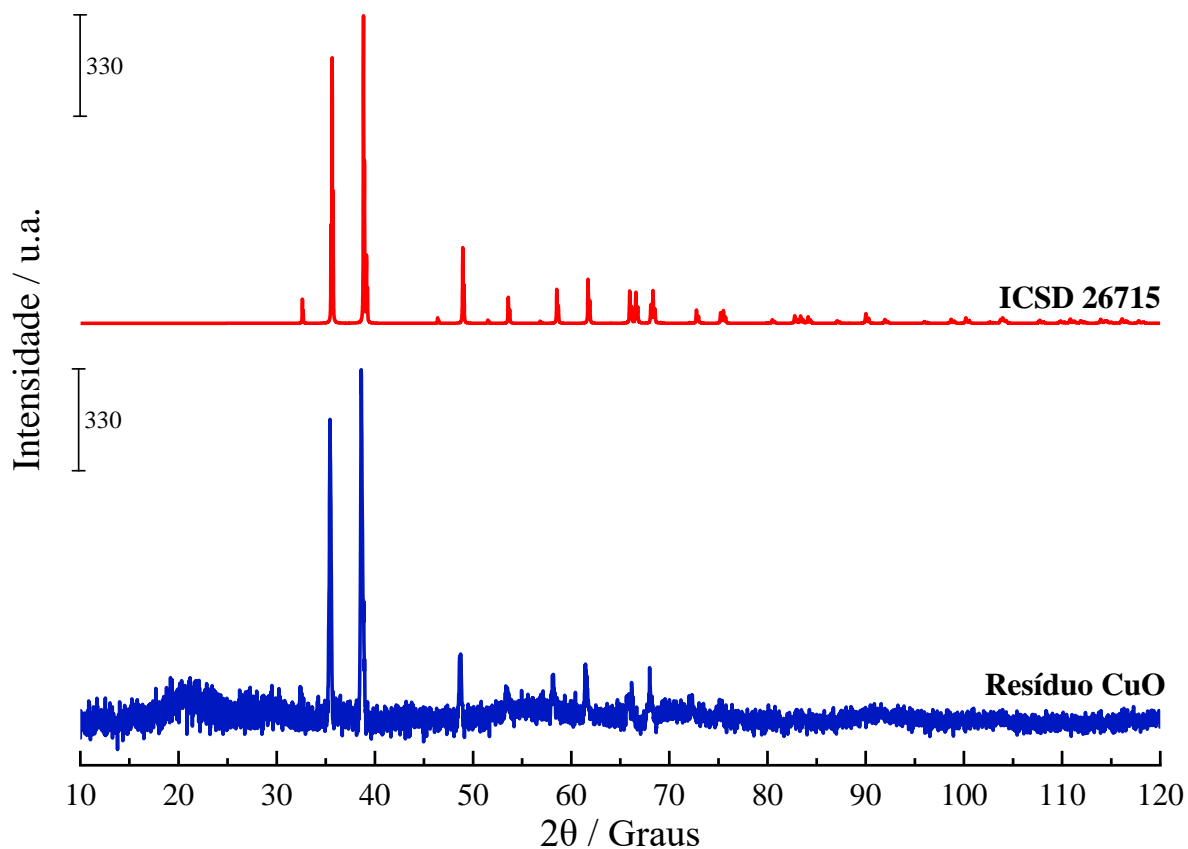


Fonte: Autora, 2023.

No caso do complexo OQT-Ni, foram observados picos característicos de resíduo na faixa de ângulo 2θ de 10 a 120°, os quais corresponderam àqueles presentes no difratograma do padrão de NiO⁸⁷.

Em relação ao complexo OQT-Cu, os valores experimentais de difração foram idênticos aos padrões previamente catalogados para a estrutura cristalina do óxido de cobre (CuO)⁸⁹. A Figura 22 ilustra uma análise comparativa entre o difratograma de raios X do resíduo inorgânico resultante da decomposição do complexo de cobre e o perfil de difração correspondente ao CuO disponível na CCDC.

Figura 22- Análise comparativa dos difratogramas de raios X do resíduo metálico proveniente do complexo OQT-Cu com os perfis de difração correspondentes padrão de óxido de cobre.



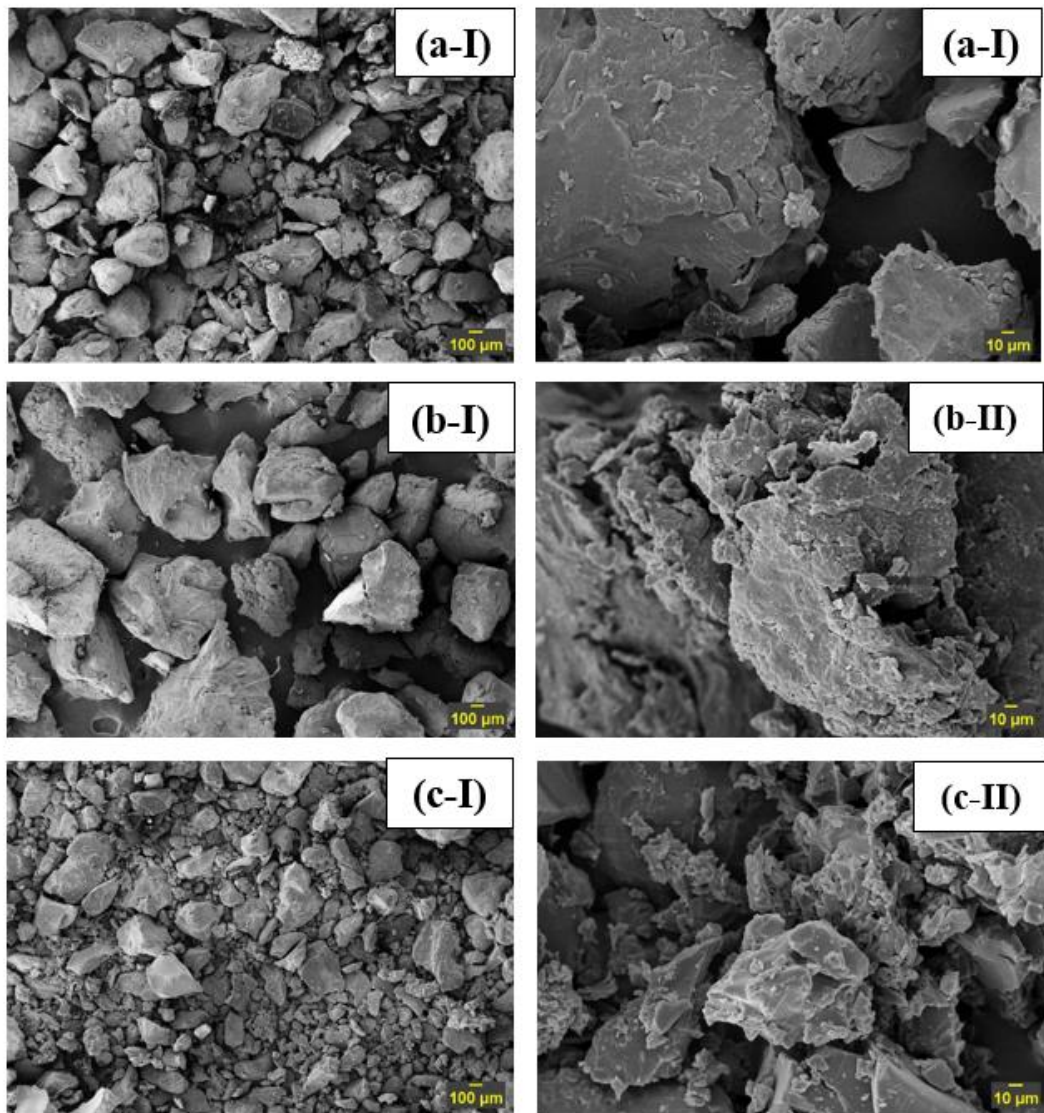
Fonte: Autora, 2023.

Assim, com base nos resultados obtidos, foi possível atestar a presença de óxido de níquel e óxido de cobre, após a decomposição térmica, o que sugere o sucesso da reação de complexação.

4.1.10 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica que utiliza um feixe de elétrons para produzir imagens em alta resolução da superfície de amostras. Ao ser bombardeada com elétrons, a amostra emite sinais que são detectados e processados para formar a imagem, permitindo a visualização de detalhes da ordem de micrômetros⁹⁰. A morfologia das quitosanas e seus derivados foi observada utilizando a MEV. A Figura 23 apresenta as imagens de QP, OQ e OQT-1.

Figura 23- Micrografias com amplitude de 500x (I) e 1000x (II) de QP (a), OQ (b) e OQT-1 (c).

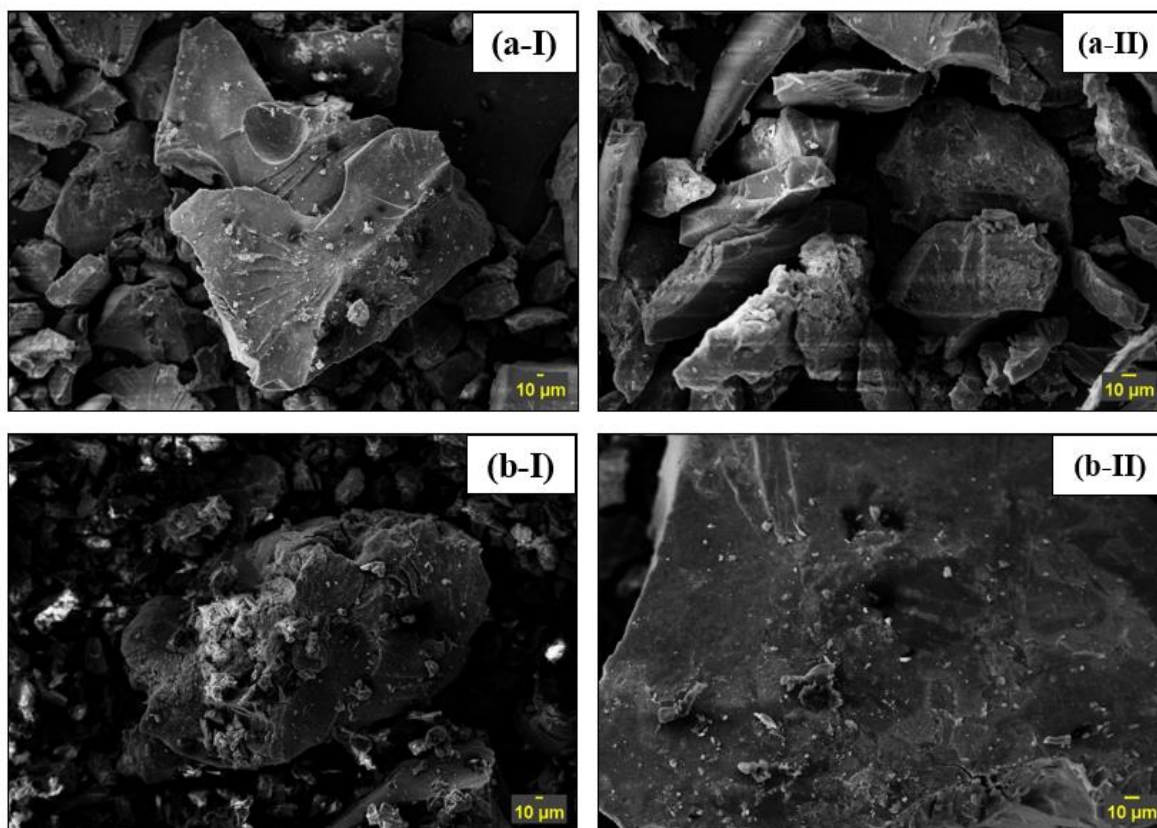


Fonte: Autora, 2023.

Nas imagens de MEV foi possível observar que a quitosana purificada, seus oligômeros e derivados, apresentam morfologias semelhantes. A quitosana é um biopolímero que apresenta grãos com formas e tamanhos diferentes rearranjados aleatoriamente, com uma superfície de fase membranosa, não porosa e lisa¹¹. Já o oligômero apresenta características semelhantes, mas com grãos de tamanho médio menores.

A Figura 24 apresenta as imagens MEV dos complexos metálicos OQT-Ni e OQT-Cu.

Figura 24- Micrografias com amplitude de 500x (I) e 1000x (II) de (a) OQT-Ni (a) e (b) OQT-Cu.



Fonte: Autora, 2023.

A comparação entre as imagens de MEV da base de Schiff e seus complexos revelou algumas diferenças. Na MEV da base de Schiff, observou-se uma superfície relativamente homogênea, com características morfológicas típicas do material. No entanto, na MEV dos complexos metálicos, foram identificadas regiões mais claras, indicativas de maior interação com o feixe, evidenciando a presença dos íons metálicos.

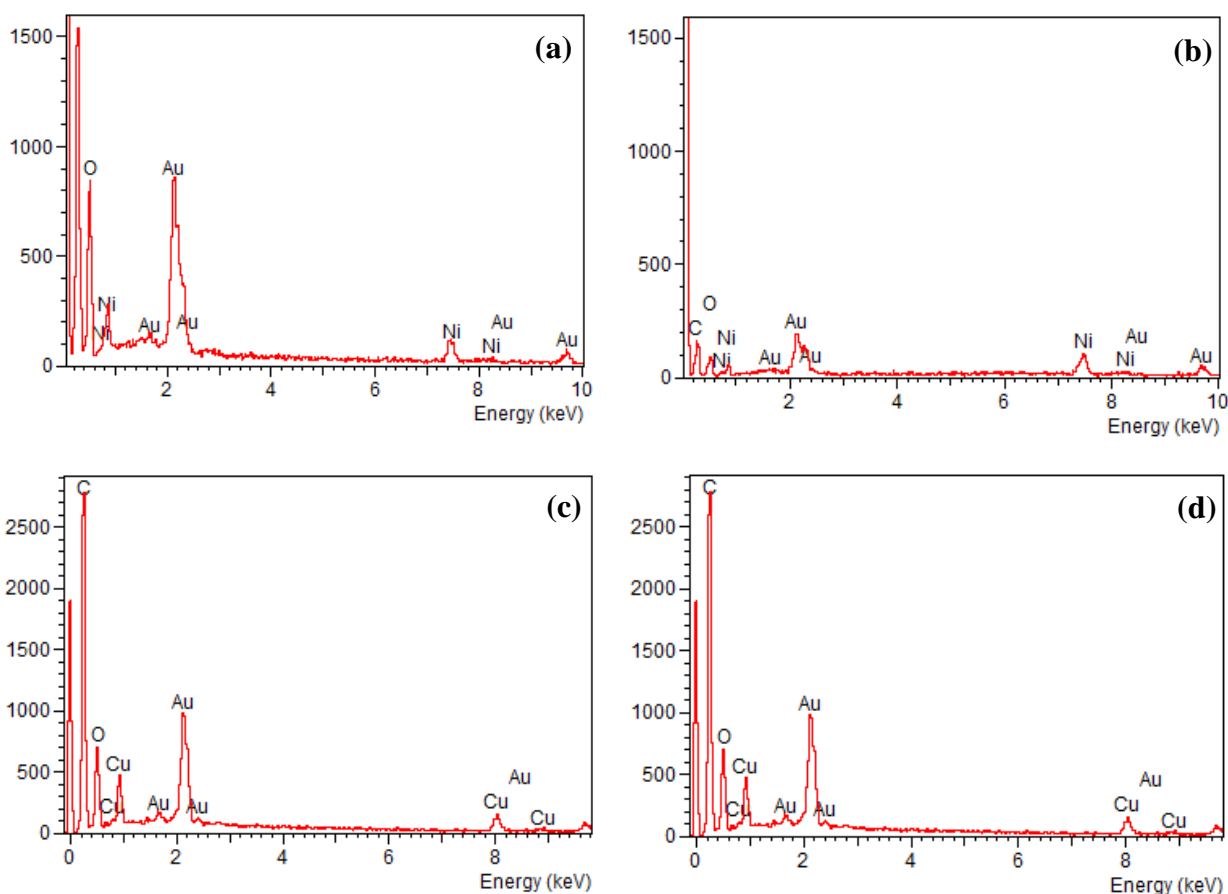
4.1.11 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS)

Durante a análise de MEV, foi acoplado o equipamento de detecção de energia dispersiva de raios X (EDS) com o objetivo de obter informações semiquantitativas sobre a composição da amostra em estudo. O acoplamento do EDS permite a obtenção de dados sobre a composição química das amostras analisadas, complementando a análise morfológica realizada pela MEV.

Na análise realizada, foram identificados picos característicos de elementos como carbono (C) e oxigênio (O), que estão associados à base de Schiff biopolimérica utilizada na síntese.

Além disso, a presença de regiões mais claras observadas no MEV sugere a presença de metal na amostra. Com a utilização do EDS, foi possível confirmar a presença do metal nessas regiões, fortalecendo a hipótese de complexação do níquel e cobre com a base de Schiff. Os espectros de EDS em diferentes regiões para os complexos OQT-Ni e OQT-Cu, identificadas na micrografia de MEV, estão ilustrados na Figura 25.

Figura 25- Espectros de EDS para os complexos (a) OQT-Ni região 1, (b) OQT-Ni região 2, (c) OQT- Cu região 1 e (d) OQT-Cu região 2.



Fonte: Autora, 2023.

Ao analisar o complexo OQT-Cu, verificou-se que a percentagem de cobre variou entre 18,6 % e 42,5%, sugerindo que a amostra é heterogênea em termos de distribuição do metal. Esse mesmo padrão foi observado no caso do complexo OQT-Ni, com valores entre 17,0 % e 37,5 %.

A Tabela 8 fornece os teores de massa dos principais elementos detectados em regiões distintas das amostras. A presença de ouro nas amostras é resultado do processo de metalização realizado durante a preparação.

Tabela 8- Valores percentuais das massas dos principais elementos encontrados em diferentes regiões, obtidos por espectroscopia de energia dispersiva

Amostra	Análise pontual - Região 1 / %			Análise pontual - Região 2 / %		
	C	O	Metal	C	O	Metal
OQT-Ni	37,4	44,0	17,0	39,7	22,8	37,5
OQT-Cu	57,2	25,8	18,6	42,2	15,3	42,5

Fonte: Autora, 2023.

4.2 Teste Catalíticos

Os complexos metálicos de bases de Schiff são frequentemente usados como catalisadores em diversos tipos de reações. Neste trabalho, foi avaliado o desempenho das bases de Schiff biopoliméricas e seus complexos metálicos de níquel(II) e cobre(II) como catalisadores na síntese de carbonatos cíclicos a partir de um epóxido (óxido de estireno - OE) e dióxido de carbono (CO₂). O TBAB foi selecionado como cocatalisador devido à sua capacidade de reagir com o epóxido para ocorrer a abertura do anel (reação S_N2), o alcóxido formado reage, então, com a molécula de CO₂, transformando-a em um substrato reativo⁹¹.

As análises foram executadas com pressão de 1 bar de CO₂, a 80 °C e por um período de 24 horas. As bases e seus complexos foram submetidos a avaliação como agentes catalíticos no processo de acoplamento entre o CO₂ e o OE nas condições experimentais mencionadas. Os compostos foram caracterizados por FTIR e ¹H-RMN, a conversão de epóxidos para carbonatos foi calculada usando os espectros de ¹H-RMN.

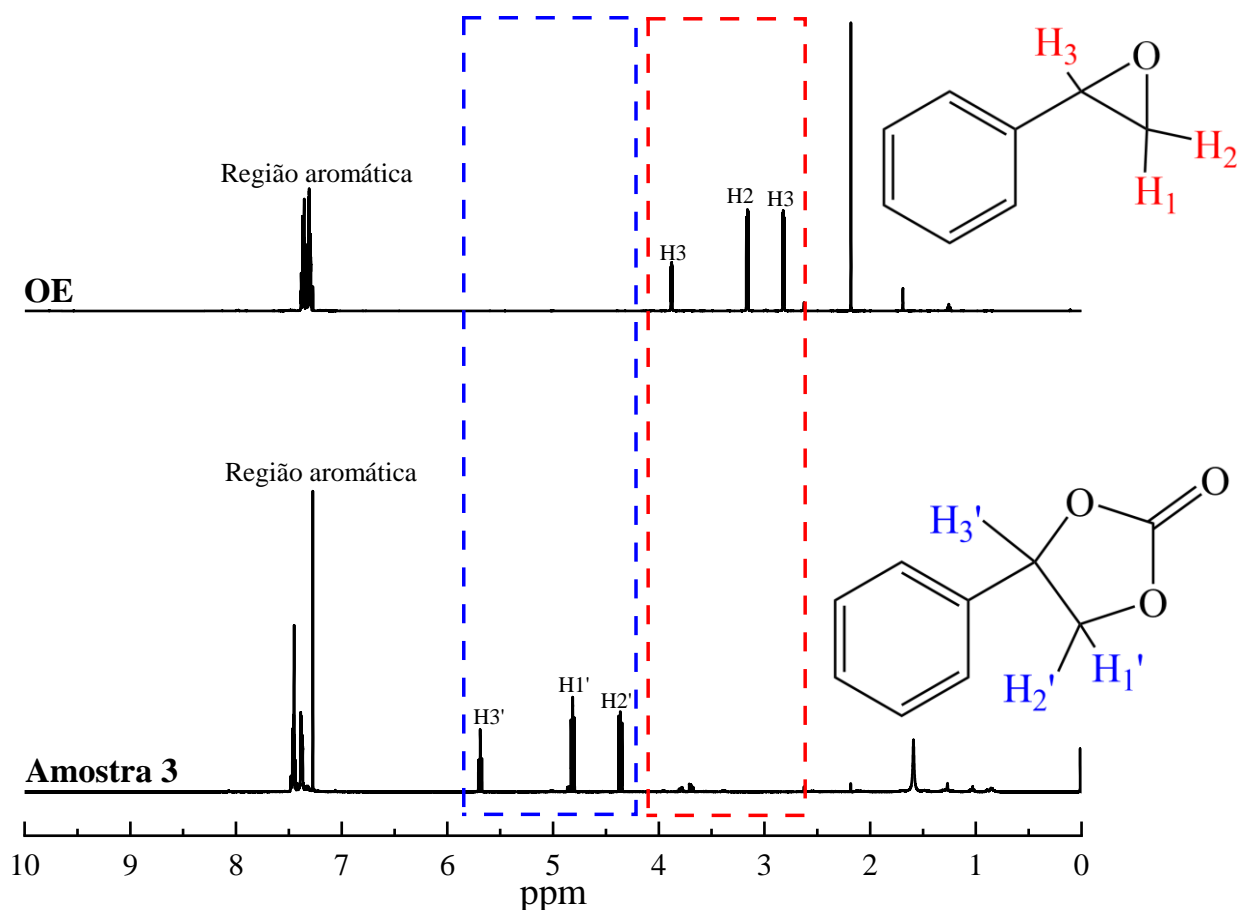
4.2.1 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (¹H-RMN)

A Figura 26 apresenta a comparação entre os espectros de ¹H-RMN do OE e do produto resultante da reação de fixação com CO₂ utilizando o catalisador OQT-1 (Amostra 3). Os espectros correspondentes às demais entradas estão disponíveis nos Apêndice D (Figura 34-37), onde são apresentados os resultados experimentais completos.

No espectro do OE sem tratamento, foi possível identificar três sinais distintos que correspondem aos hidrogênios ligados aos carbonos do grupo epóxido, localizados em 2,80, 3,16 e 3,89 ppm, conforme destacado em vermelho na Figura 26. Esses sinais são características da estrutura do OE e desaparecem ou diminuem após a reação de carbonatação devido à formação do carbonato cíclico⁹²⁻⁹⁴. Já nos espectros dos compostos formados após a reação de fixação de CO₂, foi possível observar a presença de novos sinais característicos de carbonatos cíclicos na região entre 5,68-4,36 ppm, conforme destacado em azul na Figura 26, indicando

que ocorreu a reação⁹⁵⁻⁹⁷. Esses hidrogênios aparecem em deslocamentos mais elevados devido ao aumento da carga eletrônica negativa.

Figura 26- Espectros de ¹H-RMN do óxido de estireno e do composto formado após a reação de carbonatação usando o OQT-1 como catalisador e o TBAB como cocatalisador (Amostra 3).



Fonte: Autora, 2023.

A Tabela 9 apresenta as conversões da síntese de epóxidos para carbonatos usando diferentes catalisadores, obtidas por meio dos espectros de ¹H-RMN.

Tabela 9- Conversão de óxido de estireno a carbonato de estireno após 24 horas a 80°C, sob pressão de 1 Bar de CO₂

Amostra	Catalisador ^a	TBAB (mg)	Conversão (%)
1	-	0,0	3,58
2	-	9,8	32,98
3	OQT-1	9,8	92,50
4	OQT-Ni	9,8	61,83
5	OQT-Cu	9,8	60,31

^a A massa do catalisador foi de 25,0 mg

A primeira reação foi conduzida a uma temperatura de 80,0 °C, sob 1 bar de pressão, usando exclusivamente o óxido de estireno como reagente (Amostra 1). Após 24 horas, foi observada uma conversão de apenas 3,58%. Em seguida, conduziu-se um segundo experimento nas mesmas condições de tempo de reação, temperatura e pressão, mas desta vez adicionando apenas o TBAB como catalisador (Amostra 2). Neste caso, a conversão atingiu 32,98%, destacando o papel significativo do TBAB no aumento da conversão durante a reação.

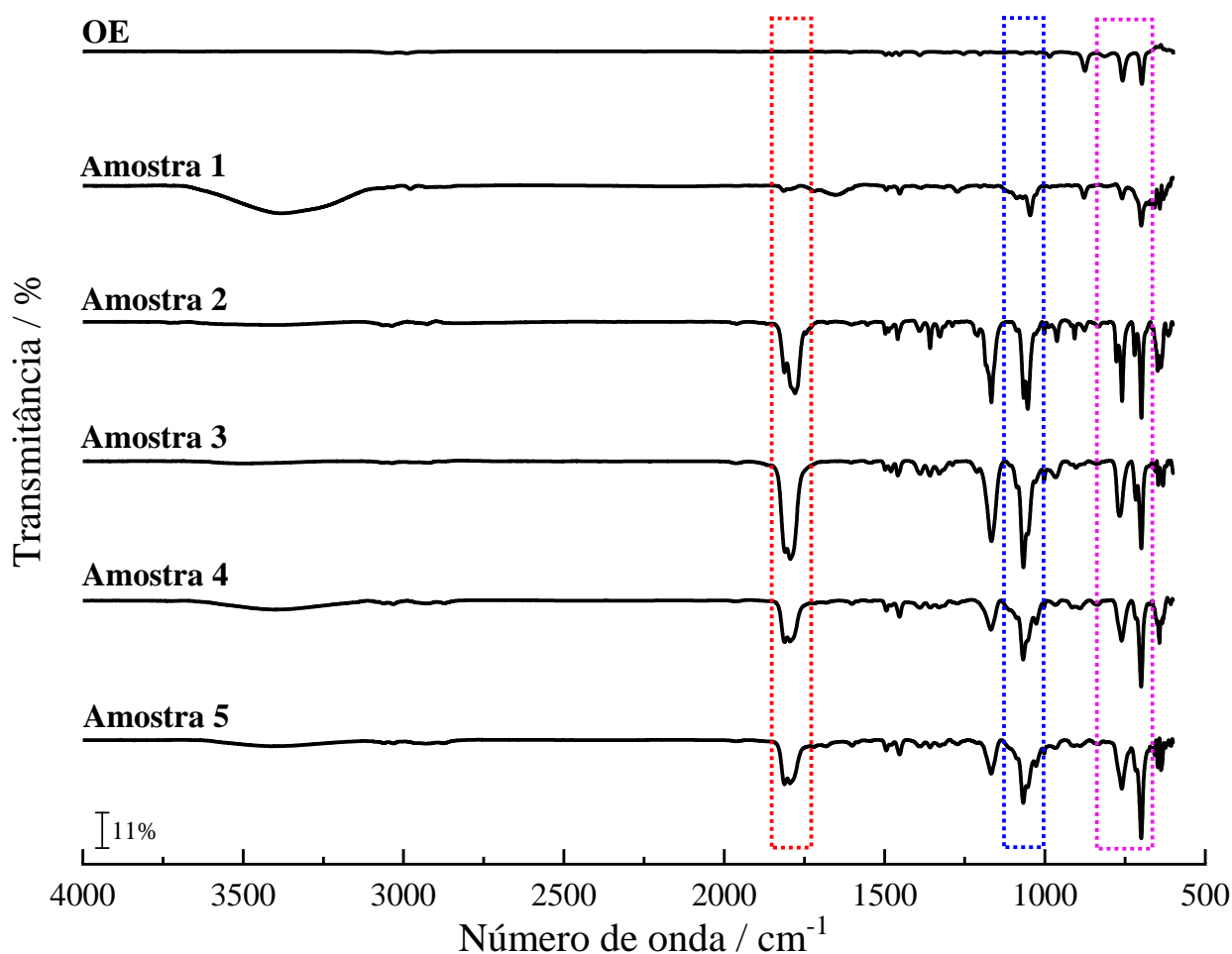
Em um terceiro experimento (Amostra 3), adicionou-se a base de Schiff biopolimérica, junto com o OE e o TBAB, resultando em um aumento significativo na conversão, que chegou a 92,50%. Esses resultados indicam uma interação positiva entre o catalisador e o cocatalisador. Nas análises subsequentes, foram realizados testes de reação utilizando os complexos metálicos de níquel(II) e cobre(II) como catalisadores nas entradas 4 e 5, respectivamente. Os resultados revelaram conversões de 61,83% e 60,31%, destacando a eficiência desses catalisadores nas reações de carbonatação.

Com base nessas observações, notou-se que a base de Schiff livre apresentou a maior conversão, atingindo 92,50%. Entre os complexos metálicos de níquel e cobre foi observado que conversões semelhantes. Esses resultados comprovam que a reação é viável e que apenas alguns parâmetros precisam ser ajustados, como temperatura, pressão e quantidade de catalisador

4.2.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

A Figura 27, ilustra os espectros na região do infravermelho para os compostos sintetizados. A confirmação da formação dos carbonatos pode ser estabelecida pela presença das bandas distintas presentes nos espectros. Especificamente, as características bandas em 1803 cm^{-1} (destacado em vermelho, na Fig. 27), relacionadas ao estiramento do grupo carbonila $\nu(\text{C}=\text{O})$, e em 1052 cm^{-1} (destacada em azul, na Fig. 27), associadas ao estiramento da ligação $-\text{O}-\text{C}=\text{O}-\text{C}$ no anel de cinco membros, são indicativos claros da presença desses compostos. Além disso, foi possível observar a presença da banda em 753 cm^{-1} (marcado em rosa, na Fig. 27), a qual corresponde ao deformação C-H característico dos carbonatos^{94,98,99}.

Figura 27- Espectros de absorção na região do infravermelho para os compostos obtidos na reação de carbonatação.



Fonte: Autora, 2023.

4.2.3 Mecanismo catalítico proposto para a reação de carbonatação de Epóxidos por Fixação de CO₂

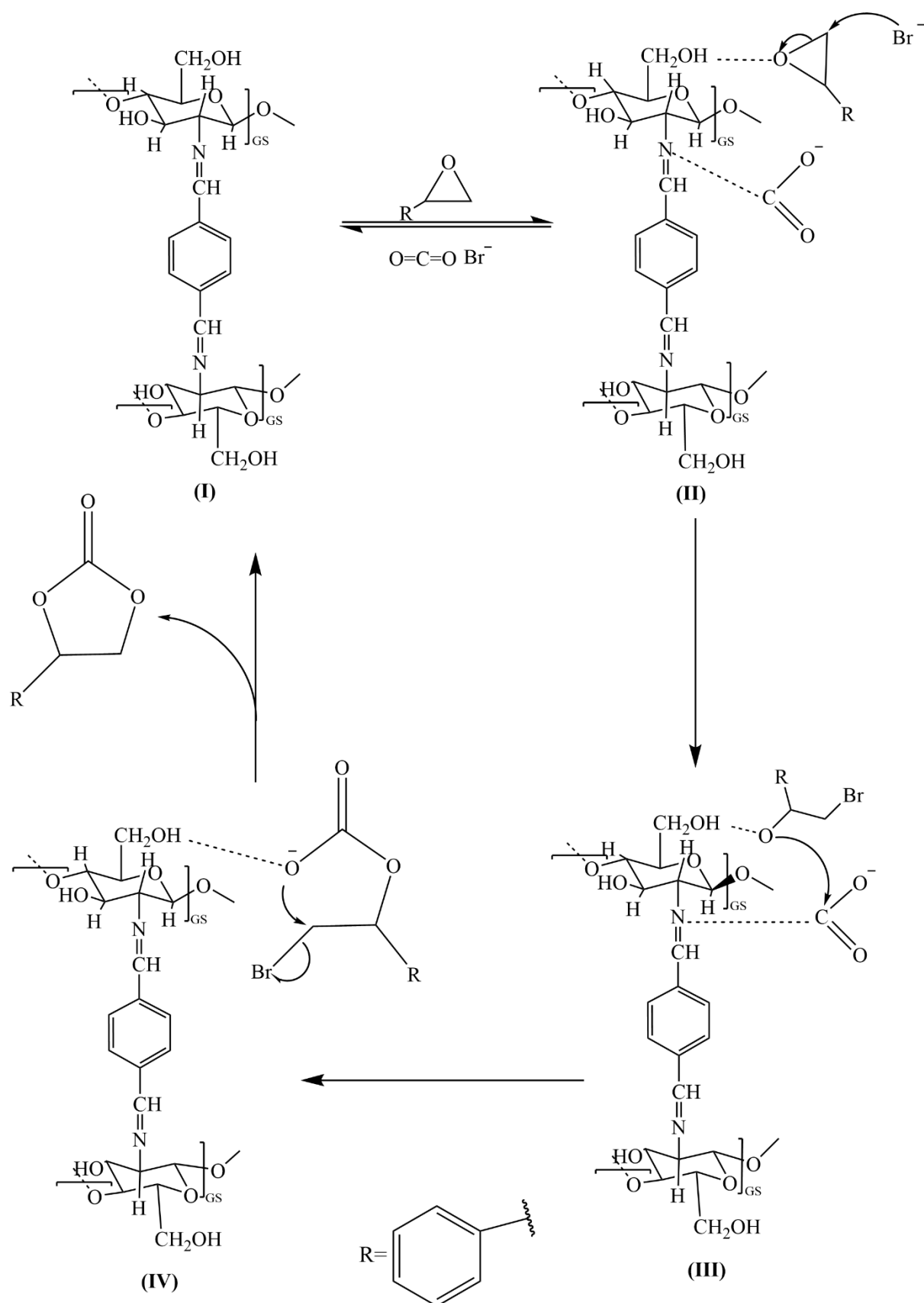
Neste trabalho, foram sintetizados e avaliados três catalisadores distintos para a reação de epóxido com CO₂. Os resultados experimentais revelaram que o ligante livre e os complexos metálicos, apresentam diferentes atividades catalíticas, indicando mecanismos reacionais distintos.

Em relação ao ligante livre, estudos prévios sobre a síntese de carbonatos cíclicos a partir de CO₂ e epóxidos demonstraram uma forte correlação entre a estrutura da ligação -C=N-C e a atividade catalítica^{92,100-103}. Esses grupos, que funcionam como bases de Lewis, desempenham um papel essencial na ativação do CO₂.

Uma pesquisa realizada por Tharun et al.¹⁰⁴ destacou a relevância da ligação -C=N- presente nas iminas, como um elemento crucial na promoção de reações catalíticas, influenciando tanto a adsorção de substratos, quanto a desorção de produtos, aspectos essenciais para a eficiência da catálise. Assim, foi proposto um possível mecanismo de reação para a síntese de carbonatos cíclicos a partir de CO₂ e OE sobre o catalisador OQT-1 usando TBAB como cocatalisador. Uma representação esquemática desse mecanismo é apresentada na Figura 28.

O processo se inicia com a ativação do epóxido e do CO₂. Primeiramente, os grupos hidroxila presentes no catalisador (I) estabelecem uma ligação de hidrogênio intramolecular com o oxigênio do epóxido, promovendo sua ativação e tornando-o mais suscetível à abertura. Ao mesmo tempo, o Br⁻ nucleófilo do cocatalisador realiza uma adição ao átomo de carbono β menos impedido estericamente do epóxido. Isso é seguido pela adsorção e ativação do CO₂ nos sítios básicos de Lewis da imina do catalisador, formando o intermediário II. Nesse estágio, a ligação β-C-O do epóxido pode ser rompida, resultando na abertura do anel e formação do intermediário III de cadeia aberta. Na etapa subsequente, o CO₂ é inserido na ligação C-O do epóxido dando origem ao intermediário IV. Na etapa final, a molécula de carbonato cíclica é formada por meio de um ataque nucleófilo intramolecular. Portanto, os efeitos sinérgicos decorrentes dos sítios básicos de Lewis desempenham um papel fundamental nesse processo^{94, 15-107}.

Figura 28- Representação esquemática do possível mecanismo de reação para a síntese de carbonatos cíclicos a partir de CO_2 e epóxidos sobre o catalisador OQT-1.



Fonte: Autora, 2023.

Por outro lado, o complexo metálico se comporta como um ácido de Lewis. Esse tipo de mecanismo já é bem estabelecido na literatura^{92,108}. Nesse cenário, o complexo metálico coordena com o epóxido, ativando a abertura do anel. O íon nucleófilo de brometo, proveniente do cocatalisador TBAB, desempenha um papel fundamental nesse contexto. Ele ataca o epóxido, preferencialmente em um lado menos impedido, em que o epóxido está ligado ao metal. Esse ataque resulta na abertura do anel do epóxido, levando à formação de um intermediário alcóxido ligado ao metal, seguindo uma reação do tipo S_N2 (Substituição Nucleofílica Bimolecular). Em seguida, ocorre a adição do CO₂ ao intermediário alcóxido, levando à formação de um carbonato ligado ao metal. Esse carbonato de metal posteriormente passa por uma reação de ciclo (S_N2), regenerando o catalisador¹⁰⁸.

Os mecanismos propostos para esses dois catalisadores destacam a flexibilidade da catálise na reação de carbonato cíclico de epóxidos com CO₂. A escolha entre o ligante livre, atuando como base de Lewis, e o complexo metálico, atuando como ácido de Lewis, afeta significativamente a reatividade dos intermediários catalíticos e, conseqüentemente, a atividade global do catalisador. Essas descobertas contribuem para o entendimento dos fatores que influenciam a catálise nesse contexto e têm implicações importantes na otimização de reações de síntese de carbonatos a partir de epóxidos e CO₂.

Conclusão

5 CONCLUSÃO

As bases de Schiff derivadas de oligômeros de quitosana e tereftalaldeído e seus complexos metálicos de Ni(II) e Cu (II) foram preparadas, caracterizadas e avaliadas como catalisadores na reação de síntese de carbonatos cíclicos a partir de óxido de estireno e CO₂. Os novos derivados foram caracterizados por meio de diversas técnicas, incluindo espectroscopia FTIR, ¹H-RMN, DRX, MEV, EDS; análise térmica TGA/DTG/DTA e viscosimetria.

Com base nos resultados obtidos nesta pesquisa, pode-se concluir que a modificação da quitosana com tereftalaldeído, para formar bases de Schiff e seus complexos metálicos é um processo viável. Os espectros de ¹H-RMN permitiram determinar o GD da quitosana e seus oligômeros, assim como o grau de substituição das bases de Schiff. Os dados evidenciaram que a síntese na qual foi possível obter melhor rendimento foi a denominada OQT-1 (Razão molar 1:1,05), pois exibiu maior GS. Nos espectros de infravermelho, foi possível verificar a presença de bandas de absorções que sugerem a formação dos ligantes, tais como o surgimento da banda de absorção atribuída ao estiramento da ligação $\nu(-C=N-)$ de iminas.

As curvas TGA/DTG/DTA evidenciaram que as bases de Schiff e seus complexos metálicos apresentam uma menor estabilidade térmica, quando comparadas com o biopolímero não modificado e que a maior porcentagem de perda de massa na segunda etapa, sugere a decomposição das frações substituídas nessa fase. As porcentagens de resíduo inorgânico resultantes da decomposição térmica foram utilizadas para determinar a quantidade de metal complexado com o ligante. Foi observado que os complexos metálicos apresentaram uma maior porcentagem de resíduo, indicando que a complexação ocorreu. Verificou-se que o complexo de cobre(II) apresentou maior quantidade de resíduo quando comparado com o de níquel(II). Os resíduos foram analisados por DRX e foi possível observar a presença de óxidos dos respectivos metais. Além disso, os resultados de DRX foram utilizados para determinar o índice de cristalinidade dos materiais. Os difratogramas de raios X evidenciaram uma diminuição da cristalinidade dos derivados de quitosana.

As interações entre os metais e as bases de Schiff foram detectadas por meio da espectroscopia Raman, na qual foi possível observar a presença de bandas relacionadas às ligações metal-nitrogênio e metal-oxigênio. As imagens obtidas por MEV, em conjunto com as análises de EDS indicaram a presença dos metais na estrutura do biopolímero.

Os resultados para avaliar a atividade catalítica da base de Schiff e seus complexos metálicos de Ni(II) e Cu(II) na síntese de carbonatos cíclicos, por meio da fixação de CO₂ em óxido de estireno, mostraram a viabilidade da reação catalítica, e observou-se que o ligante livre

apresentou maior conversão, seguida pelos complexos de níquel e cobre. Desse modo, a clara eficácia da base de Schiff nesses testes, em particular, sugere a promissora aplicabilidade desse composto em reações de fixação de CO₂, abrindo novas perspectivas para a pesquisa e desenvolvimento de catalisadores eficazes nessa área.

Perspectivas Futuras

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

O presente estudo revelou um potencial significativo no que diz respeito à síntese das bases de Schiff e seus complexos metálicos, demonstrando sua aplicabilidade na catálise. À medida que avançamos para o futuro, inúmeras possibilidades de pesquisa se apresentam, abrindo caminho para uma gama diversificada de investigações. Uma das áreas que promete um desenvolvimento significativo é a síntese de diferentes complexos metálicos usando esses ligantes. A exploração de várias combinações metal-ligante pode levar a novos materiais com propriedades únicas e aplicações em diversas áreas da química.

Além disso, a compreensão dos fatores que influenciam o grau de substituição das BsS é de suma importância. Estudos detalhados sobre o impacto de variáveis como temperatura, proporção e tempo de reação proporcionarão valiosas informações para a otimização do processo de síntese.

No que diz respeito à atividade catalítica, a pesquisa pode se aprofundar na exploração de parâmetros como pressão, temperatura e concentração dos catalisadores. Além disso, a reutilização dos catalisadores em processos catalíticos pode ser um foco importante para a sustentabilidade e eficiência das reações. Outra área de investigação empolgante envolve a expansão da atividade catalítica para a utilização de outros epóxidos. A avaliação da eficácia desses materiais em diferentes reações catalíticas pode abrir novas possibilidades em aplicações industriais e na síntese de compostos orgânicos.

No âmbito biológico, investigar as propriedades e os potenciais efeitos biológicos desses ligantes e de seus complexos metálicos é uma direção promissora. Isso poderia levar ao desenvolvimento de novos biomateriais ou agentes terapêuticos com aplicações médicas ou farmacêuticas.

REFERÊNCIAS

- ¹ARANAZ, I.; ALCÁNTARA, A. R.; CIVERA, M. C.; ARIAS, C.; ELORZA, B.; HERAS CABALLERO, A.; ACOSTA, N. Chitosan: An overview of its properties and applications. **Polymers**, Basel, v. 13, n. 19, p. 3256, 2021.
- ²SONG, X.; CHEN, Y.; ZHAO, G.; SUN, H.; CHE, H.; LENG, X. Effect of molecular weight of chitosan and its oligosaccharides on antitumor activities of chitosan-selenium nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 231, p. 115689, 2020.
- ³WANG, W.; MENG, Q.; LI, Q.; LIU, J.; ZHOU, M.; JIN, Z.; ZHAO, K. Chitosan derivatives and their application in biomedicine. **International Journal of Molecular Sciences**, Basel, v. 21, n. 2, p. 487, 2020.
- ⁴JOSEPH, S. M.; KRISHNAMOORTHY, S.; PARANTHAMAN, R.; MOSES, J. A.; ANANDHARAMAKRISHNAN, C. A review on source-specific chemistry, functionality, and applications of chitin and chitosan. **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, Amsterdam, v. 2, p. 100036, 2021.
- ⁵BRASSELET, C.; PIERRE, G.; DUBESSAY, P.; DOLS-LAFARGUE, M.; COULON, J.; MAUPEU, J.; DELATTRE, C. Modification of chitosan for the generation of functional derivatives. **Applied Sciences**, Basel, v. 9, n. 7, p. 1321, 2019.
- ⁶LIMA, R.; FERNANDES, C.; PINTO, M. M. M. Molecular modifications, biological activities, and applications of chitosan and derivatives: a recent update. **Chirality**, Hoboken, v. 34, n. 9, p. 1166-1190, 2022.
- ⁷VERMA, C.; QURAIISHI, M. A.; ALFANTAZI, A.; RHEE, K. Y. Corrosion inhibition potential of chitosan based Schiff bases: design, performance and applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, Amsterdam, v. 184, p. 135-143, 2021.
- ⁸BOULECHFAR, C.; FERKOUS, H.; DELIMI, A.; DJEDOUANI, A.; KAHLOUCHE, A.; BOUBLIA, A.; BENGUERBA, Y. Schiff Bases and their metal complexes: a review on the history, synthesis, and applications. **Inorganic Chemistry Communications**, Amsterdam, v. 150, p. 110451, 2023.
- ⁹BARBOSA, H. F. G. **Síntese, caracterização e estudo da atividade biológica de bases de Schiff biopoliméricas, preparadas a partir de quitosanas e salicilaldeídos e seus complexos de Zn (II), Pd (II) e Pt (II)**. 2018. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.
- ¹⁰THATTE, C. S.; RATHNAM, M. V.; PISE, A. C. Chitosan-based Schiff base-metal complexes (Mn, Cu, Co) as heterogeneous, new catalysts for the β -isophorone oxidation. **Journal of Chemical Sciences**, Bangalore, v. 126, p. 727-737, 2014.
- ¹¹BARBOSA, H. F. G.; ATTJIOUI, M.; FERREIRA, A. P. G.; MOERSCHBACHER, B. M.; CAVALHEIRO, É. T. G. New series of metal complexes by amphiphilic biopolymeric Schiff bases from modified chitosans: preparation, characterization and effect of molecular

- weight on its biological applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, Amsterdam, v. 145, p. 417-428, 2020.
- ¹²BARBOSA, H. F. G.; CAVALHEIRO, E. T. G. The influence of reaction parameters on complexation of Zn (II) complexes with biopolymeric Schiff bases prepared from chitosan and salicylaldehyde. **International Journal of Biological Macromolecules**, Amsterdam, v. 121, p. 1179-1185, 2019.
- ¹³PEREIRA, F. S.; LANFREDI, S.; GONZÁLEZ, E. R. P.; AGOSTINI, D. L. S.; GOMES, H. M.; MEDEIROS, R. S. Thermal and morphological study of chitosan metal complexes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapest, v. 129, p. 291-301, 2017.
- ¹⁴EBOSIE, N. P.; OGWUEGBU, M. O.C.; ONYEDIKA, G. O.; ONWUMERE, F. C. Biological and analytical applications of Schiff base metal complexes derived from salicylidene-4-aminoantipyrine and its derivatives: a review. **Journal of the Iranian Chemical Society**, Heidelberg, v. 18, n. 12, p. 3145-3175, 2021.
- ¹⁵GUPTA, K. C.; SUTAR, A. K. Catalytic activities of Schiff base transition metal complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, Amsterdam, v. 252, n. 12-14, p. 1420-1450, 2008.
- ¹⁶MONDAL, K.; DEY, A.; MISTRI, S. Aminoethylpiperazine based metal schiff base complexes: catalytic and biological activities. **Comments on Inorganic Chemistry**, New York, v. 43, n. 5, p. 357-381, 2023.
- ¹⁷MONDAL, K.; MISTRI, S. Schiff base based metal complexes: a review of their catalytic activity on aldol and henry reaction. **Comments on Inorganic Chemistry**, New York, v. 43, n. 2, p. 77-105, 2023.
- ¹⁸EL KNIDRI, Hakima; LAAJEB, Ali; LAHSINI, Ahmed. Chitin and chitosan: chemistry, solubility, fiber formation, and their potential applications. In: **Handbook of Chitin and Chitosan**. Elsevier, 2020. p. 35-57.
- ¹⁹WEIßPFLOG, J.; VEHLow, D.; MÜLLER, M.; KOHN, B.; SCHELER, U.; BOYE, S.; SCHWARZ, S. Characterization of chitosan with different degree of deacetylation and equal viscosity in dissolved and solid state—Insights by various complimentary methods. **International Journal of Biological Macromolecules**, Amsterdam, v. 171, p. 242-261, 2021.
- ²⁰REHMAN, H. U.; CORD-LANDWEHR, S.; SHAPAVAL, V.; DZURENDOVA, S.; KOHLER, A.; MOERSCHBACHER, B. M.; ZIMMERMANN, B. High-throughput vibrational spectroscopy methods for determination of degree of acetylation for chitin and chitosan. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 302, p. 120428, 2023.
- ²¹MORIN-CRINI, N.; LICHTFOUSE, E.; TORRI, G.; CRINI, G. Applications of chitosan in food, pharmaceuticals, medicine, cosmetics, agriculture, textiles, pulp and paper, biotechnology, and environmental chemistry. **Environmental Chemistry Letters**, Heidelberg, v. 17, n. 4, p. 1667-1692, 2019.
- ²²MENG, W.; SUN, H.; MU, T.; GARCIA-VAQUERO, M. Effects of environmental stimuli on the physicochemical and rheological properties of chitosan-macroalgal polyphenol

- stabilized Pickering emulsion. **International Journal of Biological Macromolecules**, Amsterdam, v. 227, p. 1245-1257, 2023.
- ²³ SONG, X.; CHEN, Y.; ZHAO, G.; SUN, H.; CHE, H.; LENG, X. Effect of molecular weight of chitosan and its oligosaccharides on antitumor activities of chitosan-selenium nanoparticles. **Carbohydrate polymers**, Jiangsu, v. 231, p. 115689, 2020.
- ²⁴ CHEN, Y.; LIU, Y.; DONG, Q.; XU, C.; DENG, S.; KANG, Y.; FAN, M.; LI, L. Application of functionalized chitosan in food: a review. **International Journal of Biological Macromolecules**, Amsterdam, v.235, p. 123716, 2023.
- ²⁵ COSTA, S. M.; FERREIRA, D. P.; TEIXEIRA, P.; BALLESTEROS, L. F.; TEIXEIRA, J. A.; FANGUEIRO, R. Active natural-based films for food packaging applications: the combined effect of chitosan and nanocellulose. **International Journal of Biological Macromolecules**, Amsterdam, v. 177, p. 241-251, 2021.
- ²⁶ HAMED, H.; MORADI, S.; HUDSON, S. M.; TONELLI, A. E.; KING, M. W. Chitosan based bioadhesives for biomedical applications: a review. **Carbohydrate Polymers**, Heidelberg, v. 282, p. 119100, 2022.
- ²⁷ ABOUREHAB, M. A.S.; PRAMANIK, S.; ABDELGAWAD, M. A.; ABUALSOUD, B. M.; KADI, A.; ANSARI, M. J.; DEEPAK, A. Recent advances of chitosan formulations in biomedical applications. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 23, n. 18, Basel, p. 10975, 2022.
- ²⁸ ZHANG, M.; ZHANG, F.; LI, C.; AN, H., WAN, T.; ZHANG, P. Application of chitosan and its derivative polymers in clinical medicine and agriculture. **Polymers**, Basel, v. 14, n. 5, p. 958, 2022.
- ²⁹ PELLIS, A.; GUEBITZ, G.M.; NYANHONGO, G.S . Chitosan: Sources, processing and modification techniques. **Gels**, Basel, v. 8, n. 7, p. 393, 2022.
- ³⁰ WANG, J.; ZHUANG, S. Chitosan-based materials: preparation, modification and application. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v.355, p. 131825, 2022.
- ³¹ PANDIT, A.; INDURKAR, A.; DESHPANDE, C.; JAIN, R.; DANDEKAR, P. A systematic review of physical techniques for chitosan degradation. **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, Amsterdam, v. 2, p. 100033, 2021.
- ³² SCHMITZ, C.; GONZÁLEZ AUZA, L.; KOBERIDZE, D.; RASCHE, S.; FISCHER, R.; BORTESI, L. Conversion of chitin to defined chitosan oligomers: current status and future prospects. **Marine drugs**, Basel, v. 17, n. 8, p. 452, 2019.
- ³³ SAFINA, V. R.; MELENTIEV, A. I.; GALIMZIANOVA, N. F.; GILVANOVA, E. A.; KUZMINA, L. Y.; LOPATIN, S. A.; AKTUGANOV, G. E. Efficiency of Chitosan Depolymerization by Microbial Chitinases and Chitosanases with Respect to the Antimicrobial Activity of Generated Chitoooligomers. **Applied Biochemistry and Microbiology**, Moscou, v. 57, p. 626-635, 2021.

- ³⁴NAVEED, M.; PHIL, L.; SOHAIL, M.; HASNAT, M.; BAIG, M. M. F. A.; IHSAN, A. U.; ZHOU, Q. G. Chitosan oligosaccharide (COS): An overview. **International journal of biological macromolecules**, Amsterdam, v. 129, p. 827-843, 2019.
- ³⁵MIGUEZ, N.; KIDIBULE, P.; SANTOS-MORIANO, P.; BALLESTEROS, A. O.; FERNANDEZ-LOBATO, M.; PLOU, F. J. Enzymatic synthesis and characterization of different families of chitooligosaccharides and their bioactive properties. **Applied Sciences**, Basel, v. 11, n. 7, p. 3212, 2021.
- ³⁶TOMMERAAS, K.; VARUM, K. M.; CHRISTENSEN, B. E.; SMIDSRØD, O. Preparation and characterization of oligosaccharides produced by nitrous acid depolymerization of chitosan. **Carbohydrate Research**, Oxford, v. 333, p. 137-144, 2001.
- ³⁷PANDA, P. K.; YANG, J. M.; CHANG, Y. H.; SU, W. W. Modification of different molecular weights of chitosan by p-Coumaric acid: preparation, characterization and effect of molecular weight on its water solubility and antioxidant property. **International Journal of Biological Macromolecules**, Amsterdam, v. 136, p. 661-667, 2019
- ³⁸QIAN, J.; WANG, X.; CHEN, Y.; MO, C.; LIANG, C.; GUO, H. The correlation of molecule weight of chitosan oligomers with the corresponding viscosity and antibacterial activity. **Carbohydrate Research**, Oxford, v. 530, p. 108860, 2023.
- ³⁹NEGM, N. A.; HEFNI, H. H.; ABD-ELAAL, A. A. A.; BADR, E. A.; KANA, M. T. H. A. Advancement on modification of chitosan biopolymer and its potential applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, Amsterdam, v. 152, p. 681-702, 2020.
- ⁴⁰POKHREL, S.; YADAV, P. N. Functionalization of chitosan polymer and their applications. **Journal of Macromolecular Science, Part A**, New York, v. 56, n. 5, p. 450-475, 2019.
- ⁴¹DROZD, N.; LUNKOV, A.; SHAGDAROVA, B.; IL'INA, A.; VARLAMOV, V. New N-methylimidazole-functionalized chitosan derivatives: hemocompatibility and antibacterial properties. **Biomimetics**, New York, v. 8, n. 3, p. 302, 2023.
- ⁴²SALAMA, A.; HASANIN, M.; HESEMANN, P. Synthesis and antimicrobial properties of new chitosan derivatives containing guanidinium groups. **Carbohydrate Polymers**, Heidelberg, v. 241, p. 116363, 2020.
- ⁴³BERHANU, A. L.; GAURAV; MOHIUDDIN, I.; MALIK, A. K.; AULAKH, J. S.; KUMAR, V.; KIM, K. H. A review of the applications of Schiff bases as optical chemical sensors. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 116, p. 74-91, 2019.
- ⁴⁴ANTONY, R.; ARUN, T.; MANICKAM, S. T. D. A review on applications of chitosan-based Schiff bases. **International Journal of Biological Macromolecules**, Amsterdam, v. 129, p. 615-633, 2019.
- ⁴⁵XU, J.; LIU, Y.; HSU, S. Hydrogels based on Schiff base linkages for biomedical applications. **Molecules**, Basel, v. 24, n. 16, p. 3005, 2019.

- ⁴⁶ RACZUK, E.; DMOCHOWSKA, B.; SAMASZKO-FIERTEK, J.; MADAJ, J. Different Schiff bases—Structure, importance and classification. **Molecules**, Basel, v. 27, n. 3, p. 787, 2022.
- ⁴⁷ XAVIER, A.; SRIVIDHYA, N. Synthesis and study of Schiff base ligands. **IOSR Journal of Applied Chemistry**, Ghaziabad, v. 7, n. 11, p. 06-15, 2014.
- ⁴⁸ TAMER, T. M.; ZHOU, H.; HASSAN, M. A.; ABU-SERIE, M. M.; SHITYAKOV, S.; ELBAYOMI, S. M.; MOHAMED S. MOHY-ELDIN, M. S.; ZHANG, Y.; CHEANG, T. Synthesis and physicochemical properties of an aromatic chitosan derivative: In vitro antibacterial, antioxidant, and anticancer evaluations, and in silico studies. **International Journal of Biological Macromolecules**, Amsterdam, v. 240, p. 124339, 2023.
- ⁴⁹ BRITTON, D. Crystal structure of terephthalaldehyde. **Journal of Chemical Crystallography**, New York, v. 28, n. 8, p. 601-604, 1998.
- ⁵⁰ GARG, M.; BHULLAR, N.; BAJAJ, B.; SUD, D. Terephthalaldehyde as a good crosslinking agent in crosslinked chitosan hydrogel for the selective removal of anionic dyes. **New Journal of Chemistry**, Cambridge, v. 45, n. 11, p. 4938-4949, 2021.
- ⁵¹ WENG, Q.; YI, J.; CHEN, X.; LUO, D.; WANG, Y.; SUN, W.; HAN, Z. Controllable synthesis and biological application of schiff bases from D-glucosamine and terephthalaldehyde. **ACS Omega**, Washington, DC, v. 5, n. 38, p. 24864-24870, 2020.
- ⁵² THOTA, A.; BOGA, K.; ARUKULA, R.; NARAYAN, R.; RAO, C. R. K. Dianiline conjugated Schiff base molecule: electrical and electrochemical properties. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 247, p. 240-247, 2019.
- ⁵³ MOLNÁR, A. The use of chitosan-based metal catalysts in organic transformations. **Coordination Chemistry Reviews**, Amsterdam, v. 388, p. 126-171, 2019.
- ⁵⁴ AMIRTHAGANESAN, K.; VADIVEL, T.; DHAMODARAN, M.; CHANDRABOSS, V. L. In vitro antifungal studies of ruthenium (III) complex derived from chitosan Schiff bases. **Materials Today: proceedings**, Amsterdam, v. 60, p. 1716-1720, 2022.
- ⁵⁵ HAMED, A. A.; ABDELHAMID, I. A.; SAAD, G. R.; ELKADY, N. A.; ELSABEE, M. Z. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of a novel chitosan Schiff bases based on heterocyclic moieties. **International Journal of Biological Macromolecules**, Amsterdam, v. 153, p. 492-501, 2020.
- ⁵⁶ SINICROPI, M. S.; CERAMELLA, J.; IACOPETTA, D.; CATALANO, A.; MARICONDA, A.; ROSANO, C.; LONGO, P. Metal Complexes with Schiff Bases: data collection and recent studies on biological activities. **International Journal of Molecular Sciences**, Basel, v. 23, n. 23, p. 14840, 2022.
- ⁵⁷ GHANGHAS, P.; CHOUDHARY, A.; KUMAR, D.; POONIA, K. Coordination metal complexes with Schiff bases: Useful pharmacophores with comprehensive biological applications. **Inorganic Chemistry Communications**, Amsterdam, v. 130, p. 108710, 2021.
- ⁵⁸ EBOSIE, N. P.; OGWUEGBU, M. O. C.; ONYEDIKA, G. O.; ONWUMERE, F. C.

Biological and analytical applications of Schiff base metal complexes derived from salicylidene-4-aminoantipyrine and its derivatives: A review. **Journal of the Iranian Chemical Society**, Heidelberg, v. 18, n. 12, p. 3145-3175, 2021.

⁵⁹ DHANALAKSHMI, M.; BALAKRISHNAN, C.; AHAMED, S. R.; VINITHA, G.; PARTHIBAN, S. Synthesis, structural characterization, Hirshfeld surface analysis and third-order nonlinear optical properties of Schiff bases derived from 1, 1-diphenylmethylamine. **Journal of Molecular Structure**, Amsterdam, v. 1251, p. 131942, 2022.

⁶⁰ SAKTHIVEL, A.; JEYASUBRAMANIAN, K.; THANGAGIRI, B.; RAJA, J. D. Recent advances in Schiff base metal complexes derived from 4-aminoantipyrine derivatives and their potential applications. **Journal of Molecular Structure**, Amsterdam, v. 1222, p. 128885, 2020.

⁶¹ LAL, S.; ARORA, S.; RANI, S.; KUMAR, P.; DABAS, P.; MALIK, J. Synthesis and characterization of water-soluble chitosan derivatives: spectral, thermal and biological studies. **Journal of Macromolecular Science, Part A**, New York, v. 57, n. 12, p. 791-799, 2020.

⁶² DE ARAÚJO, E. L.; BARBOSA, H. F. G.; DOCKAL, E. R.; CAVALHEIRO, E.T. G. Synthesis, characterization and biological activity of Cu (II), Ni (II) and Zn (II) complexes of biopolymeric Schiff bases of salicylaldehydes and chitosan. **International Journal of Biological Macromolecules**, Amsterdam, v. 95, p. 168-176, 2017.

⁶³ BOROUJENI, M. B; LAEINI, M. S.; NAZERI, M. T.; SHAABANI, A. A novel and green in situ strategy for the synthesis of metallophthalocyanines on chitosan and investigation their catalytic activity in the CO₂ fixation. **Catalysis Letters**, New York, v. 149, p. 2089-2097, 2019.

⁶⁴ KHODKARI, V.; NAZERI, M. T.; JAVANBAKHT, S.; SHAABANI, A. In situ copper nanoparticle immobilization on the indigo carmine-functionalized chitosan: a versatile biocatalyst towards CO₂ fixation and click reactions in water. **Reaction Chemistry & Engineering**, Cambridge, v. 8, n. 1, p. 152-163, 2023.

⁶⁵ DOHENDOU, M.; PAKZAD, K.; NEZAFAT, Z.; NASROLLAHZADEH, M.; DEKAMIN, M. G. Progresses in chitin, chitosan, starch, cellulose, pectin, alginate, gelatin and gum based (nano) catalysts for the Heck coupling reactions: a review. **International Journal of Biological Macromolecules**, Amsterdam, v. 192, p. 771-819, 2021.

⁶⁶ BAIG, R.B.N.; VARMA, R. S. Copper on chitosan: a recyclable heterogeneous catalyst for azide-alkyne cycloaddition reactions in water. **Green Chemistry**, Cambridge, v. 15, n. 7, p. 1839-1843, 2013.

⁶⁷ YANG, B.; MAO, Z.; ZHU, X.; WAN, Y. Functionalised chitosan as a green, recyclable, supported catalyst for the copper-catalysed Ullmann CN coupling reaction in water. **Catalysis Communications**, Amsterdam, v. 60, p. 92-95, 2015.

⁶⁸ GUO, C. C.; HUANG, G.; ZHANG, X. B.; GUO, D. C. Catalysis of chitosan-supported iron tetraphenylporphyrin for aerobic oxidation of cyclohexane in absence of reductants and solvents. **Applied Catalysis A: general**, Amsterdam, v. 247, n. 2, p. 261-267, 2003.

- ⁶⁹ ZHANG, Z.; PAN, S. Y.; LI, H.; CAI, J.; OLABI, A. G.; ANTHONY, E. J.; MANOVIC, V. Recent advances in carbon dioxide utilization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 125, p. 109799, 2020.
- ⁷⁰ HONORES, J.; QUEZADA, D.; CHACON, G.; MARTINEZ-FERRATE, O.; ISAACS, M. Synthesis of cyclic carbonates from CO₂ and epoxide catalyzed by Co, Ni and Cu complexes in ionic liquids. **Catalysis Letters**, New York, v. 149, p. 1825-1832, 2019.
- ⁷¹ SAKAKURA, T.; KOHNO, K. Organocatalyzed synthesis of oleochemical carbonates from CO₂ and renewables. **ChemSusChem**, Weinheim, v. 10, n. 6, p. 1076-1079, 2017.
- ⁷² YAN, T.; LIU, H.; ZENG, Z. X.; PAN, W. G. Recent progress of catalysts for synthesis of cyclic carbonates from CO₂ and epoxides. **Journal of CO₂ Utilization**, Amsterdam, v. 68, p. 102355, 2023.
- ⁷³ SIGNINI, R.; CAMPANA FILHO, S. P. Purificação e caracterização de quitosana comercial. **Polímeros**, São Carlos, v. 8, n. 4, p. 63-68, 1998.
- ⁷⁴ SIGNINI, R.; CAMPANA FILHO, S. P. Característica e propriedades de quitosanas purificadas nas formas neutra, acetato e cloridrato. **Polímeros**, São Carlos, v. 11, n. 2, p. 58-64, 2001.
- ⁷⁵ COSTA, C. N.; TEIXEIRA, V. G.; DELPECH, M. C.; SOUZA, J. V. S.; COSTA, M. A. Viscometric study of chitosan solutions in acetic acid/sodium acetate and acetic acid/sodium chloride. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 133, p. 245-250, 2015.
- ⁷⁶ BASUMALLICK, S.; RAJASEKARAN, P.; TETARD, L.; SANTRA, S. Hydrothermally derived water-dispersible mixed valence copper-chitosan nanocomposite as exceptionally potent antimicrobial agent. **Journal of nanoparticle research**, Dordrecht, v. 16, p. 1-11, 2014.
- ⁷⁷ LAVERTU, M.; XIA, Z.; SERREQUI, A. N.; BERRADA, M.; RODRIGUES, A.; WANG, D.; GUPTA, A. A validated ¹H NMR method for the determination of the degree of deacetylation of chitosan. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, Amsterdam, v. 32, n. 6, p. 1149-1158, 2003.
- ⁷⁸ BARBOSA, H. F. G.; ATTJIOUI, M.; LEITÃO, A.; MOERSCHBACHER, B. M.; CAVALHEIRO, E. T. G. Characterization, solubility and biological activity of amphiphilic biopolymeric Schiff bases synthesized using chitosans. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 220, p. 1- 11, 2019.
- ⁷⁹ WANG, W.; BO, S.; LI, S.; QIN, W. Determination of the Mark-Houwink equation for chitosans with different degrees of deacetylation. **International Journal of Biological Macromolecules**, Amsterdam, v. 13, n. 5, p. 281-285, 1991.
- ⁸⁰ ROBERTS, J. D. **Nuclear magnetic resonance: applications to organic chemistry**. New York: McGraw-Hill, 1959.

- ⁸¹SANTOS, J. E.; DOCKAL, E. R.; CAVALHEIRO, E. T. G. Synthesis and characterization of Schiff bases from chitosan and salicylaldehyde derivatives. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 60, n. 3, p. 277-282, 2005.
- ⁸²BARBOSA, H. F. G.; ATTJIOUI, M.; FERREIRA, A. P. G.; DOCKAL, E. R.; EL GUEDDARI, N. E.; MOERSCHBACHER, B. M.; CAVALHEIRO, E. T. G. Synthesis, characterization and biological activities of biopolymeric schiff bases prepared with chitosan and salicylaldehydes and their Pd (II) and Pt (II) complexes. **Molecules**, Basel, v. 22, n. 11, p. 1987, 2017.
- ⁸³KALSI, P. S. **Spectroscopy of organic compounds**. 6. ed. New Delhi: New Age International Publishers, 2012.
- ⁸⁴KUMAR, S.; KOH, J. Physiochemical and optical study of chitosan–terephthaldehyde derivative for biomedical applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, Amsterdam, v. 51, n. 5, p. 1167-1172, 2012.
- ⁸⁵SUFFREN, Y.; ROLLET, F.; REBER, C. Raman spectroscopy of transition metal complexes: molecular vibrational frequencies, phase transitions, isomers, and electronic structure. **Comments on Inorganic Chemistry**, New York, v. 32, n. 5-6, p. 246-276, 2011.
- ⁸⁶EL-BESHTI, H. S.; YILDIZHAN, Y.; KAYI, H.; CETIN, Y.; ADIGÜZEL, Z.; GUNGOR-TOPCU, G.; GERCEK, Z.; ÖZALP-YAMAN, Ş. Anticancer investigation of platinum and copper-based complexes containing quinoxaline ligands. **Journal of Molecular Structure**, Amsterdam, v. 1250, p. 131928, 2022.
- ⁸⁷MISKOWSKI, V.; TANG, S. P. W.; SPIRO, T. G.; SHAPIRO, E.; MOSS, T. H. Copper coordination group in blue copper proteins. Evidence from resonance Raman spectra. **Biochemistry**, Washington, v. 14, n. 6, p. 1244-1250, 1975.
- ⁸⁸RAJU, L.; AR, S. C. L.; PRAKASH, N. U.; RAJKUMAR, E. Chitosan-terephthaldehyde hydrogels—effect of concentration of cross-linker on structural, swelling, thermal and antimicrobial properties. **Materialia**, Oxford, v. 16, p. 101082, 2021.
- ⁸⁹CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTER. **Access structures**. Cambridge. CCDC, [200-?]. Disponível: em: <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>. Acesso em: 08 de set. 2023.
- ⁹⁰ZHOU, W.; APKARIAN, R.; WANG, Z. L.; JOY, D. Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM). **Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications**, p. 1-40, 2007.
- ⁹¹NORTH, M.; PASQUALE, R. Mechanism of cyclic carbonate synthesis from epoxides and CO₂. **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 48, n. 16, p. 2946-2948, 2009.
- ⁹²SENTHILKUMAR, S.; MARU, M. S.; SOMANI, R. S.; BAJAJ, H. C.; NEOGI, S. Unprecedented NH₂-MIL-101 (Al)/n-Bu 4 NBr system as solvent-free heterogeneous catalyst for efficient synthesis of cyclic carbonates via CO₂ cycloaddition. **Dalton Transactions**, Cambridge, v. 47, n. 2, p. 418-428, 2018.

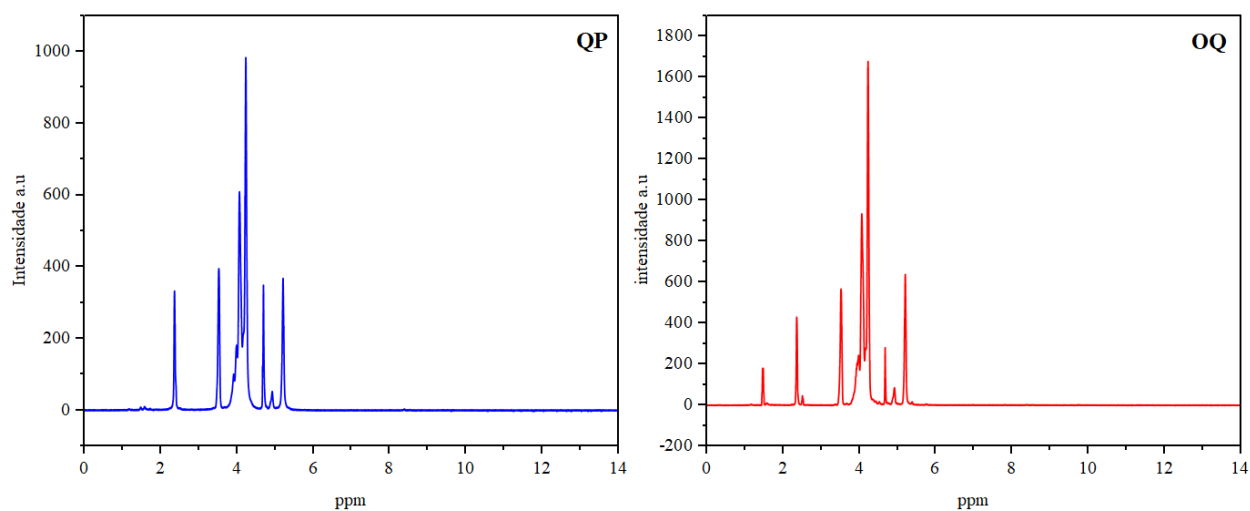
- ⁹³SHI, Z. Q.; JIAO, L. X.; SUN, J.; CHEN, Z. B.; CHEN, Y. Z.; ZHU, X. H.; LI, R. Cobalt nanoparticles in hollow mesoporous spheres as a highly efficient and rapid magnetically separable catalyst for selective epoxidation of styrene with molecular oxygen. **RSC Advances**, Cambridge, v. 4, n. 1, p. 47-53, 2014.
- ⁹⁴CHEN, S.; PUDUKUDY, M.; YUE, Z.; ZHANG, H.; ZHI, Y.; NI, Y.; JIA, Q. Nonmetal schiff-base complex-anchored cellulose as a novel and reusable catalyst for the solvent-free ring-opening addition of CO₂ with epoxides. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 58, n. 37, p. 17255-17265, 2019.
- ⁹⁵KIM, H.; MOON, H. S.; SOHAIL, M.; YOON, Y. N.; SHAH, S. F. A.; YIM, K.; PARK, Y. C. Synthesis of cyclic carbonate by CO₂ fixation to epoxides using interpenetrated MOF-5/n-Bu 4 NBr. **Journal of Materials Science**, New York, v. 54, p. 11796-11803, 2019.
- ⁹⁶DEAN, R. K.; DEVAINE-PRESSING, K.; DAWE, L. N.; OZAK, C. M. Reaction of CO₂ with propylene oxide and styrene oxide catalyzed by a chromium (iii) amine-bis (phenolate) complex. **Dalton Transactions**, Cambridge, v. 42, n. 25, p. 9233-9244, 2013.
- ⁹⁷LIU, W.; LU, G.; XIAO, B.; XIE, C. Potassium iodide–polyethylene glycol catalyzed cycloaddition reaction of epoxidized soybean oil fatty acid methyl esters with CO₂. **RSC Advances**, Cambridge, v. 8, n. 54, p. 30860-30867, 2018.
- ⁹⁸GUO, Z.; LIN, Q.; WANG, X.; YU, C.; ZHAO, J.; SHAO, Y.; PENG, T. Rapid synthesis of nanoscale double metal cyanide catalysts by ball milling for the cycloaddition of CO₂ and propylene oxide. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 124, p. 184-187, 2014.
- ⁹⁹GUO, Z.; LIN, Q. Coupling reaction of CO₂ and propylene oxide catalyzed by DMC with co-complexing agents incorporated via ball milling. **Journal of Molecular Catalysis A: chemical**, Amsterdam, v. 390, p. 63-68, 2014.
- ¹⁰⁰HAN, Q.; QI, B.; REN, W.; HE, C.; NIU, J.; DUAN, C. Polyoxometalate-based homochiral metal-organic frameworks for tandem asymmetric transformation of cyclic carbonates from olefins. **Nature Communications**, London, v. 6, n. 1, p. 10007, 2015
- ¹⁰¹ZHAO, Y.; TIAN, J. S.; QI, X. H.; HAN, Z. N.; ZHUANG, Y. Y.; HE, L. N. Quaternary ammonium salt-functionalized chitosan: An easily recyclable catalyst for efficient synthesis of cyclic carbonates from epoxides and carbon dioxide. **Journal of Molecular Catalysis A: chemical**, Amsterdam, v. 271, n. 1-2, p. 284-289, 2007.
- ¹⁰²FARRUSSENG, D.; AGUADO, S.; PINEL, C. Metal–organic frameworks: opportunities for catalysis. **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 48, n. 41, p. 7502-7513, 2009.
- ¹⁰³ALVES, M.; GRIGNARD, B.; MÉREAU, R.; JEROME, C.; TASSAING, T.; DETREMBLEUR, C. Organocatalyzed coupling of carbon dioxide with epoxides for the synthesis of cyclic carbonates: catalyst design and mechanistic studies. **Catalysis Science & Technology**, Cambridge, v. 7, n. 13, p. 2651-2684, 2017.

- ¹⁰⁴THARUN, J.; HWANG, Y.; ROSHAN, R.; AHN, S.; KATHALIKKATTIL, A. C.; PARK, D. W. A novel approach of utilizing quaternized chitosan as a catalyst for the eco-friendly cycloaddition of epoxides with CO₂. **Catalysis Science & Technology**, Cambridge, v. 2, n. 8, p. 1674-1680, 2012.
- ¹⁰⁵CLAVER, C.; YEAMIN, M. B.; REGUERO, M.; MASDEU-BULTO, A. M. Recent advances in the use of catalysts based on natural products for the conversion of CO₂ into cyclic carbonates. **Green Chemistry**, Cambridge, v. 22, n. 22, p. 7665-7706, 2020.
- ¹⁰⁸WU, X.; CHEN, C.; GUO, Z.; NORTH, M.; WHITWOOD, A. C. Metal- and halide-free catalyst for the synthesis of cyclic carbonates from epoxides and carbon dioxide. **ACS Catalysis**, Washington, DC, v. 9, n. 3, p. 1895-1906, 2019.
- ¹⁰⁷SAMIKANNU, A.; KONWAR, L. J.; MÄKI-ARVELA, P.; & MIKKOLA, J. P. Renewable N-doped active carbons as efficient catalysts for direct synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 241, p. 41-51, 2019.
- ¹⁰⁸ZHAO, Y.; TIAN, J. S.; QI, X. H.; HAN, Z. N.; ZHUANG, Y. Y.; HE, L. N. Metal-organic frameworks for the chemical fixation of CO₂ into cyclic carbonates. **Coordination Chemistry Reviews**, Amsterdam, v. 408, p. 213173, 2020.

APÊNDICE A

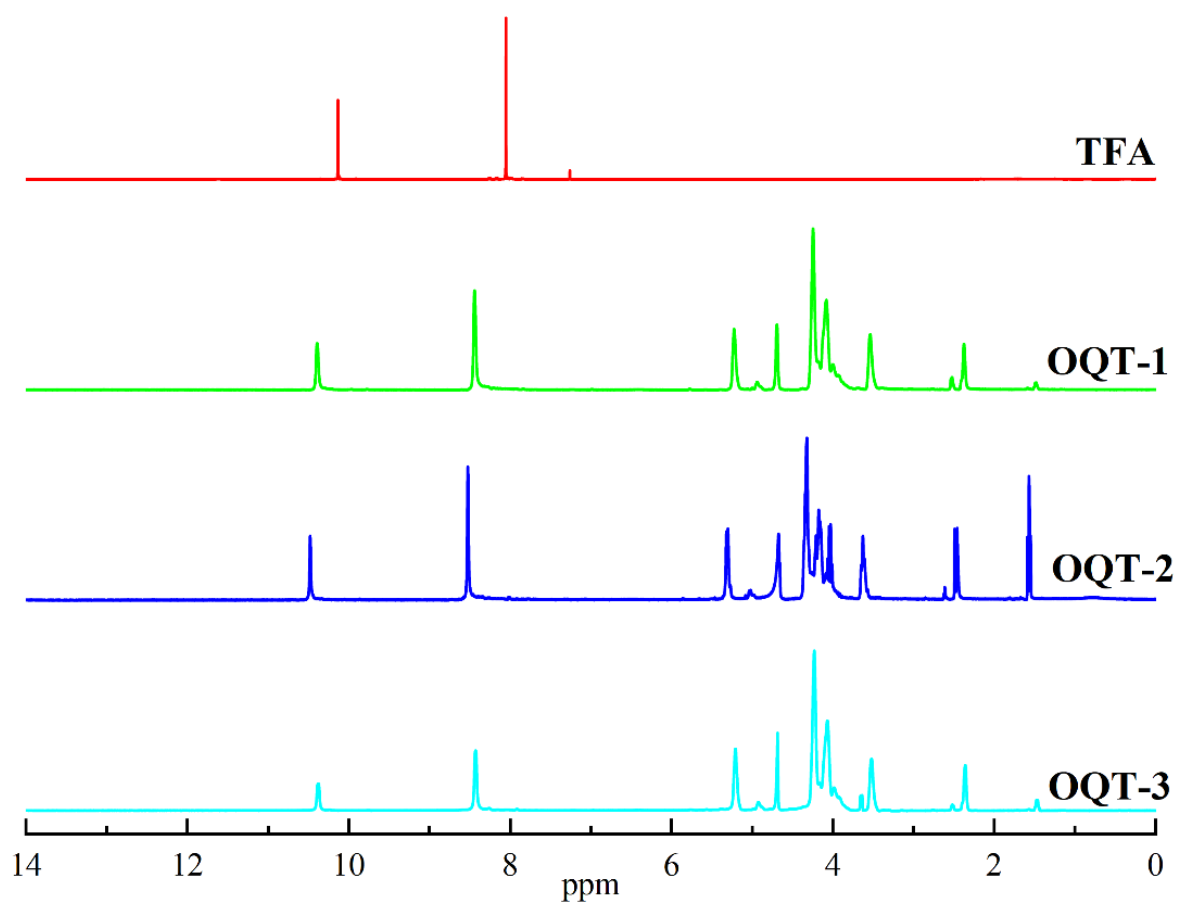
Espectro de ^1H -RMN de QP, OQ, TFA, OQT-2 e OQT-3.

Figura 29 A- Espectro de ^1H -RMN de QP e OQ.



Fonte: Autora, 2023.

Figura 30 A- Espectro de ^1H -RMN de TFA, OQT-1, OQT-3 E OQT-3.

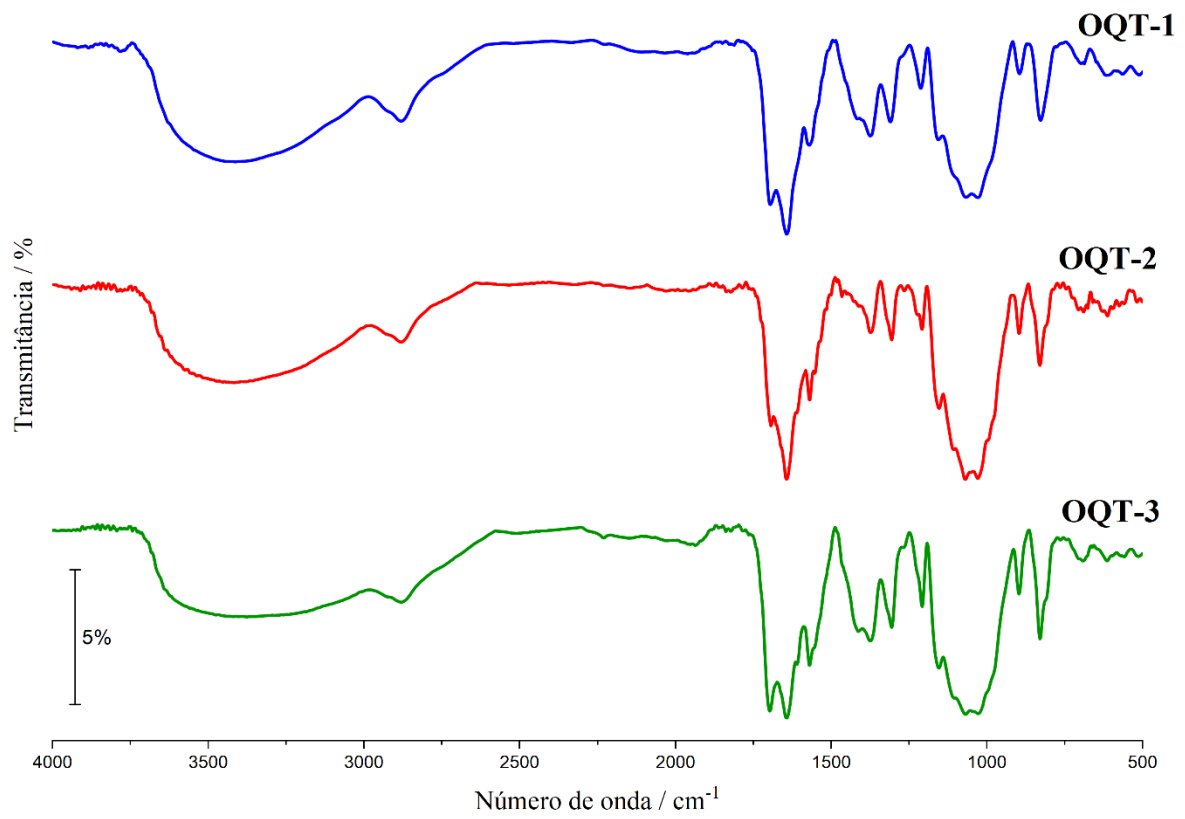


Fonte: Autora, 2023.

APÊNDICE B

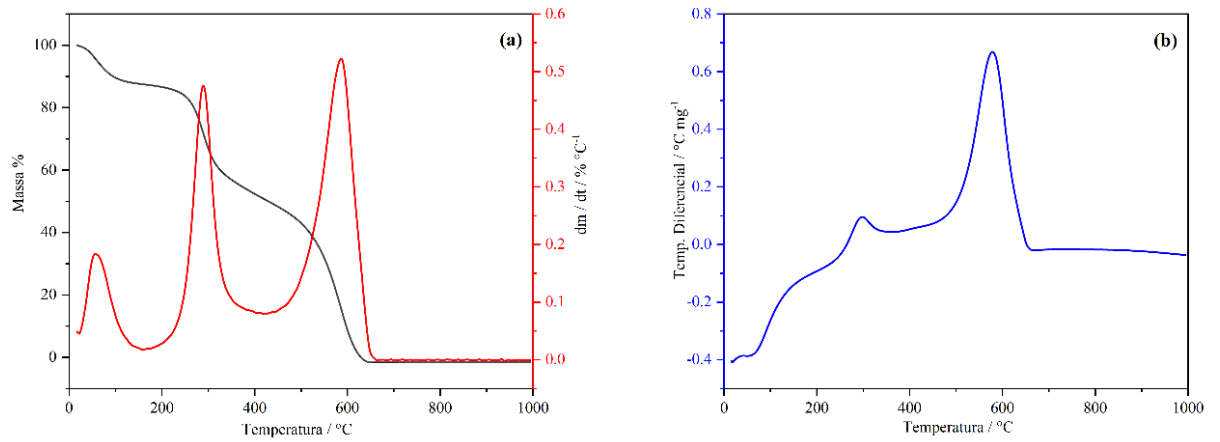
Espectro de FTIR de OQT-1, OQT-2 e OQT-3.

Figura 31 B- Espectro de FTIR de OQT-1, OQT-2 e OQT-3.

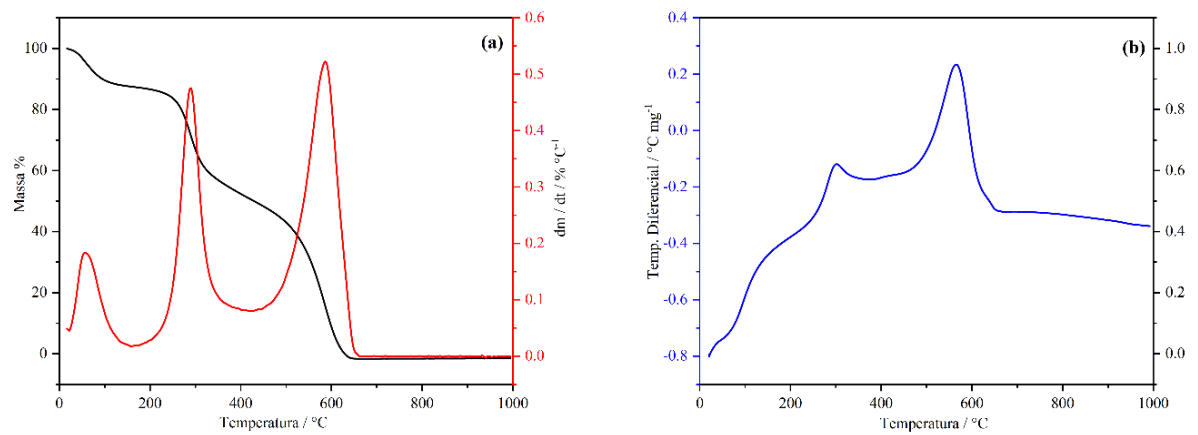


Fonte: Autora, 2023.

APÊNDICE C
Curvas TGA/DTG/DTA de OQT-2 e OQT-3.

Figura 32 C- (a) Curva TGA/DTG e (b) DTA de OQT-2.

Fonte: Autora, 2023.

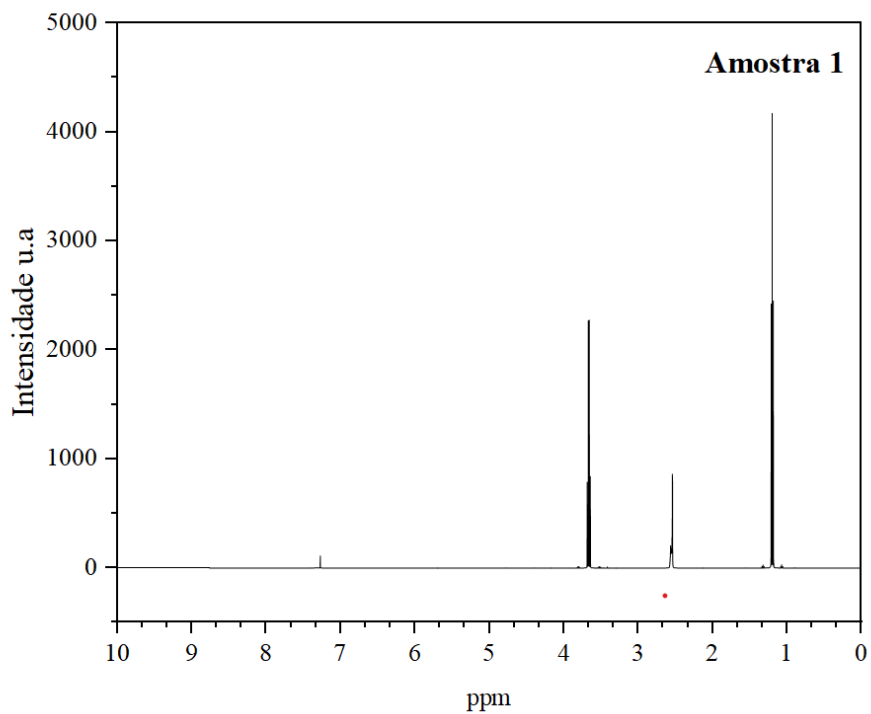
Figura 33 C- (a) Curva TGA/DTG e (b) DTA de OQT-3.

Fonte: Autora, 2023.

APÊNDICE D

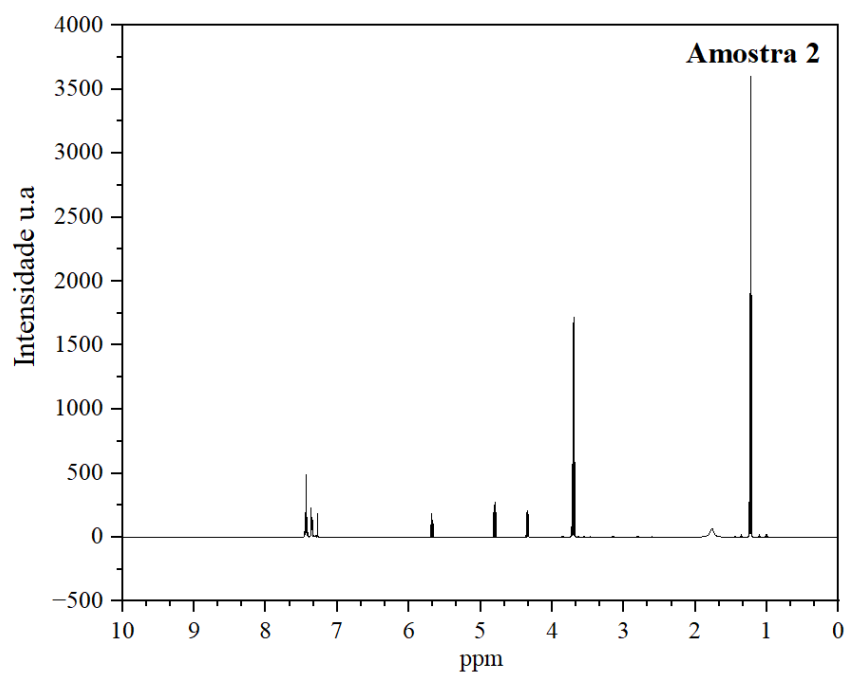
Espectros de ^1H -RMN referentes aos testes catalíticos.

Figura 34 D- Espectro de ^1H -RMN da Amostra 1.



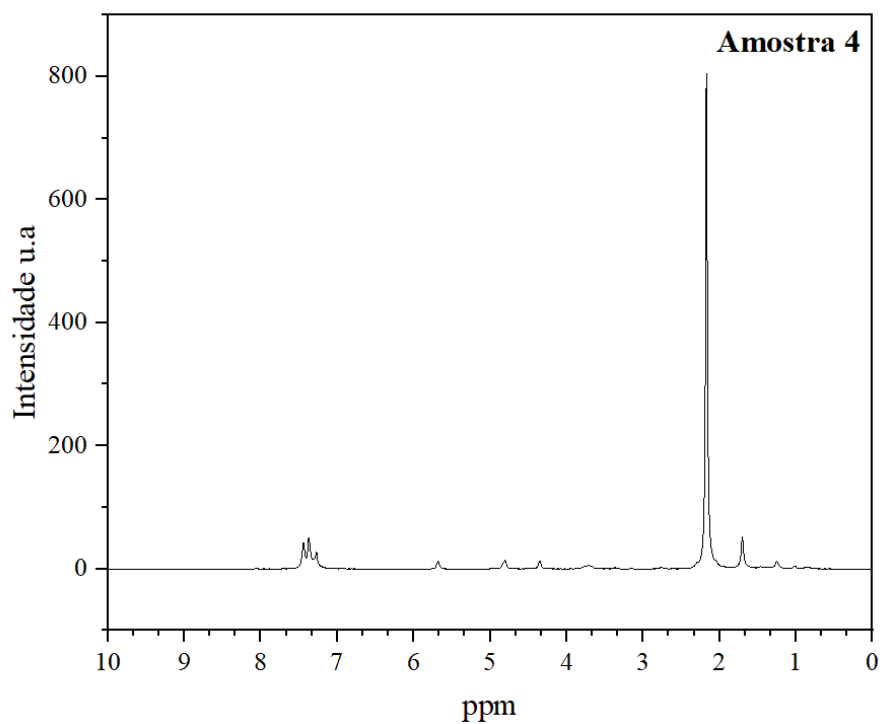
Fonte: Autora, 2023.

Figura 35 D- Espectro de ^1H -RMN da Amostra 2.



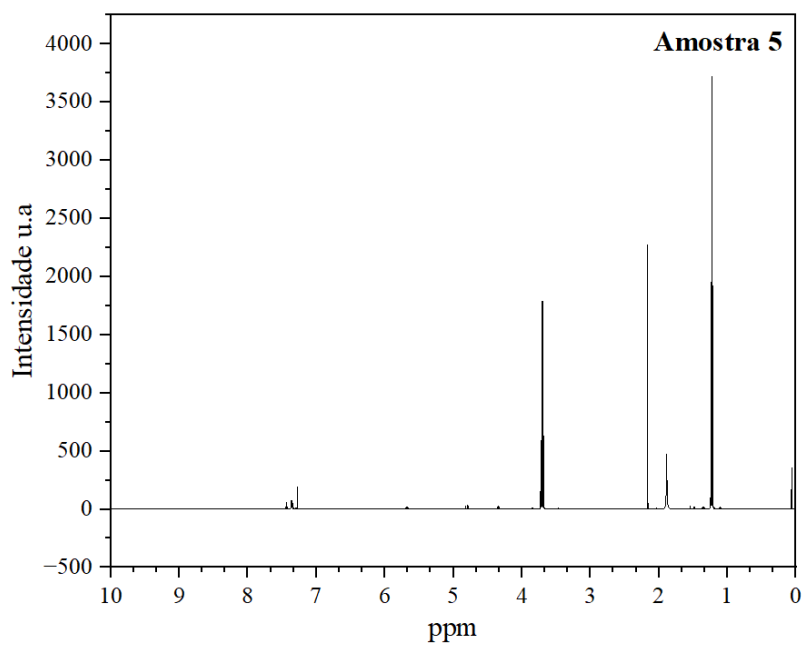
Fonte: Autora, 2023.

Figura 36 D- Espectro de ^1H -RMN da Amostra 4.



Fonte: Autora, 2023.

Figura 37 D- Espectro de ^1H -RMN da Amostra 5.



Fonte: Autora, 2023.