

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

**COPOLIMERIZAÇÃO DE ENXERTO DE MONÔMEROS
VINÍLICOS SOBRE QUITINA E QUITOSANA
INICIADA POR CÉRIO (IV) -
APLICAÇÕES NA TECNOLOGIA DE PAPEL.**

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL
DE SANTA CATARINA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
"MESTRE EM CIÊNCIAS".**

ELISA HELENA SIEGEL MOECKE

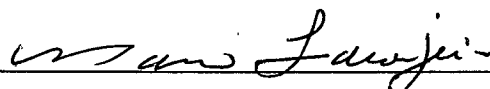
FLORIANÓPOLIS

NOVEMBRO DE 1990.

COPOLIMERIZAÇÃO DE ENXERTO DE MONÔMEROS
VINÍLICOS SOBRE QUITINA E QUITOSANA INICIADA POR
CÉRIO (IV) - APLICAÇÕES NA TECNOLOGIA DE PAPEL.

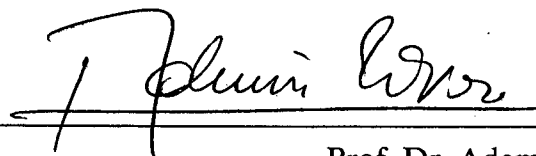
ELISA HELENA SIEGEL MOECKE

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



Prof. Dr. Mauro Cesar Marghetti Laranjeira

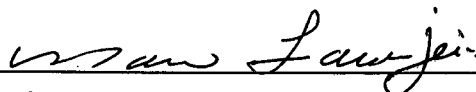
Orientador



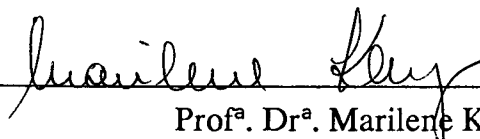
Prof. Dr. Ademir Neves

Coordenador

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Mauro Cesar Marghetti Laranjeira



Prof.ª. Dr.ª. Marilene Klug



Prof. Dr. Frank Herbert Quina

Ao Marcos,
que com amor deu o apoio
e a motivação que eu precisava,
e deu ao esforço todo o significado
muito acima de qualquer outro.

AGRADECIMENTOS

A Deus, cuja graça me permitiu concluir este trabalho.

Ao Professor Dr. Mauro César Marghetti Laranjeira pela orientação.

Aos Professores Drs. Eduardo Stadler, Ricardo J. Nunes, Rosendo A. Yunes e Bruno Szpoganicz pelo auxílio e disposição dispensadas.

A todos colegas e amigos de pós-graduação, em especial ao grupo de inorgânica e polímeros especiais pela contribuição e amizade.

Aos Professores Drs. Ted Ray Taylor e Hédio J. Müller, do Departamento de Física, pelo auxílio na realização das análises no DSC.

Ao técnico Pedro Bernadini, do Departamento de Mecânica, pela colaboração prestada na realização dos testes de resistência à tração do papel.

Aos funcionários da secretaria de pós-graduação e às bibliotecárias por toda colaboração.

A Banca Examinadora.

Aos colegas do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos CCA/UFSC pelo apoio.

Enfim, a todos aqueles que de uma maneira ou de outra contribuíram para a realização deste trabalho.

ÍNDICE GERAL

	AGRADECIMENTOS	iv
	ÍNDICE GERAL	v
	ÍNDICE DE FIGURAS	viii
	ÍNDICE DE TABELAS	ix
	ÍNDICE DE ESQUEMAS	x
	RESUMO	xi
	ABSTRACT	xii
	CAPÍTULO I	
	INTRODUÇÃO	1
1.1.	Objetivos	1
1.2.	Conceitos básicos	1
	1.2.1. Polímeros e polimerização	1
	1.2.2. Classificação dos materiais poliméricos	3
1.3.	Copolímeros - copolimerização	4
	1.3.1. Copolímeros aleatórios	5
	1.3.2. Copolímeros alternados	6
	1.3.3. Copolímeros em bloco	7
	1.3.4. Copolímeros de enxerto	7
1.4.	Copolimerização de enxerto	8
	1.4.1. Copolímeros enxertados via iniciação aniônica	8
	1.4.2. Copolímeros enxertados via iniciação catiônica	8
	1.4.3. Copolímeros enxertados via radical livre	8
	i) Transferência de cadeia (cadeia principal saturada ou grupos pendentes)	9
	ii) Radiação ultravioleta e ionizante	9
	iii) Iniciação redox	10
	iv) Iniciadores redox	10
	v) Iniciador cério (IV)	11

1.5	Química da quitina e quitosana	14	
1.5.1.	Nomenclatura	15	
1.5.2.	Solubilidade	16	
1.5.3.	Desacetilação da quitina	17	
1.5.4.	Grau de desacetilação	18	
1.5.5.	Degradação térmica	19	
1.5.6.	Espectroscopia de infravermelho	21	
1.6.	Propriedades da poliacrilonitrila e ácido poliacrílico	22	
1.6.1.	Poliacrilonitrila	22	
1.6.2.	Ácido poliacrílico	24	
CAPÍTULO II			
PARTE EXPERIMENTAL			26
2.1.	Reagentes e equipamentos	26	
2.1.1.	Reagentes	26	
2.1.2.	Equipamentos	26	
2.2.	Extração da quitina	27	
2.3.	Obtenção da quitosana	28	
2.4.	Grau de desacetilação	29	
2.5.	Massa molar	29	
2.6.	Reações de copolimerização de enxerto	31	
2.6.1.	Enxerto da acrilonitrila sobre quitosana	31	
2.6.2.	Enxerto do ácido acrílico sobre quitina	31	
2.7.	Reações de polimerização de monômeros vinílicos	32	
2.7.1.	Reação polimerização da poliacrilonitrila (PAN)	32	
2.7.2.	Reação de polimerização do ácido poliacrílico	32	
2.8.	Determinação das porcentagens de enxerto, eficiência de enxerto e de homopolímero	33	
2.9	Mistura física	33	
2.10.	Análise térmica - DSC	34	
2.11.	Teste de solubilidade	35	
2.12.	Razão das absorvâncias obtidas a partir da dependência do tempo de reação e da concentração do iniciador	35	

2.13.	Determinação da resistência à tração do papel de filtro tratado com quitosana e quitosana enxertada	36
CAPÍTULO III		
	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
3.1.	Reações de copolimerização de enxerto da acrilonitrila sobre quitosana na presença de Ce^{4+}	37
3.1.1.	Efeito da concentração do iniciador Ce^{4+} em meio homogêneo	37
3.1.2.	Efeito da concentração do iniciador Ce^{4+} em meio heterogêneo	38
3.1.3.	Efeito da concentração do monômero acrilonitrila em meio homogêneo	39
3.1.4.	Efeito do tempo na copolimerização de enxerto em meio homogêneo	40
3.2.	Evidências de enxerto	42
3.2.1.	Espectro infravermelho	42
3.2.2.	Solubilidade	47
3.2.3.	Análise elementar	48
3.2.4.	Análise térmica	49
3.2.5.	Mecanismo de enxerto evidenciado pelos efeitos da variação da concentração do iniciador e do tempo	51
3.3.	Reações de enxerto do ácido acrílico sobre quitina	53
3.4.	Aplicação do material enxertado (quitosana g-PAN) como aditivo na indústria de papel	59
3.5.	Discussão geral	61
CAPÍTULO IV		
	CONCLUSÕES	68
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	69

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Curvas de DTG da quitina com diferentes graus de acetilação.....	21
Figura 2.	Síntese da quitosana	28
Figura 3.	Método da linha de base aplicado ao espectro infravermelho da quitosana, tirado em filme	30
Figura 4.	Análise térmica	34
Figura 5.	Curva típica da porcentagem de enxerto como uma função da concentração do iniciador	37
Figura 6.	Relação entre as razões das absorvâncias (A_{CN}/A_{NH_2} , A_{CN}/A_{CH} e A_{CN}/A_{OH}) e o tempo de reação	41
Figura 7.	Espectro infravermelho da quitosana, tirado em Filme.....	43
Figura 8.	Espectro infravermelho da poliacrilonitrila, tirado em KBr	44
Figura 9.	Espectro infravermelho da quitosana g-PAN com 115,1 % G, tirado em KBr	45
Figura 10.	Espectro infravermelho da quitosana após extração da mistura física, tirado em KBr	46
Figura 11.	Termogramas - DSC	50
Figura 12.	Relação entre as razões das absorvâncias (A_{CN}/A_{NH_2} , A_{CN}/A_{CH} e A_{CN}/A_{OH}) e a concentração do iniciador Ce^{4+}	52
Figura 13.	Espectro infravermelho da quitina, tirado em KBr	55
Figura 14.	Espectro infravermelho do ácido poliacrílico	56
Figura 15.	Espectro infravermelho da quitina g-ácido poliacrílico, tirado em KBr	57
Figura 16.	Espectro infravermelho da quitina após extração da mistura física, tirado em KBr	58
Figura 17.	Relação entre a porcentagem de enxerto e a força de ruptura do papel ..	60
Figura 18.	Estrutura provável do produto enxertado guaran g-PAN.....	64
Figura 19.	Estrutura provável do produto enxertado - quitosana g-PAN.....	67

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.	Efeito da concentração do iniciador (CAN) na copolimerização de enxerto de EA sobre gelatina	14
Tabela 2.	Efeito da concentração de acrilato de etila (EA) na copolimerização de enxerto de EA sobre gelatina	14
Tabela 3.	Efeito da concentração do iniciador redox Ce^{4+} no enxerto da acrilonitrila sobre quitosana em meio homogêneo	38
Tabela 4.	Efeito da concentração do iniciador redox Ce^{4+} no enxerto da acrilonitrila sobre quitosana em meio heterogêneo	39
Tabela 5.	Efeito da concentração do monômero (acrilonitrila) no enxerto sobre a quitosana com iniciador Ce^{4+} em meio homogêneo	40
Tabela 6.	Solubilidade das amostras de PAN, quitosana e quitosanas enxertadas nos solventes DMF e ácido acético (10%)	47
Tabela 7.	Análise elementar da poliacrilonitrila (PAN), quitosana e quitosana enxertada com PAN	48
Tabela 8.	Determinação da resistência à tração do papel filtro com e sem tratamento prévio na superfície	59

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Tipos de homopolímeros	3
Esquema 2. Classificação do material polimérico e aplicações tecnológicas	4
Esquema 3. Extração da quitina	27

RESUMO

O presente trabalho trata da copolimerização de enxerto da acrilonitrila sobre quitosana, usando o nitrato de cério (IV) de amônia, como iniciador redox. As reações de enxerto foram realizadas a temperatura ambiente ($25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$) e sob atmosfera de nitrogênio.

A fim de obter um melhor entendimento do mecanismo da reação de enxerto, foram estudados os efeitos da variação da concentração do iniciador cério (IV), concentração do monômero, tempo de reação e a variação do meio reacional, sobre os parâmetros de enxerto.

Os copolímeros enxertados foram caracterizados por espectroscopia de IV, através da banda de absorção característica em 2250 cm^{-1} , que corresponde à deformação axial da ligação $-\text{C}\equiv\text{N}$, que não estava presente no espectro IV da quitosana não enxertada.

O enxerto também foi confirmado por calorimetria de varredura diferencial (DSC) e análise elementar. Outra evidência foi mostrada pela eficiência do solvente usado na extração do homopolímero, da reação de enxerto e da mistura física.

A copolimerização de enxerto do ácido poliacrílico sobre quitina foi realizada no mesmo sistema redox, e um comportamento mecanístico similar foi observado.

O tratamento da superfície do papel filtro com soluções de quitosana e com os copolímeros quitosa g-PAN, aumentou sensivelmente a resistência à tração do papel. Assim, quitosana e copolímeros enxertados podem ser aplicados na tecnologia do papel e representam um importante recurso renovável.

ABSTRACT

The present work describes the grafting of acrylonitrile onto chitosan, using ceric ammonium nitrate as redox initiator. The graft copolymerization was carried out at room temperature and nitrogen atmosphere.

In order to obtain an understanding into the mechanism of the grafting reaction, the effects of variation of reaction time, monomer concentration, initiator concentration, and using both heterogeneous and homogeneous reaction condition on grafting parameters have been studied.

Graft copolymers were characterized by IR spectroscopy, from the characteristic absorption band at 2250 cm^{-1} attributed to $\text{-C}\equiv\text{N}$ bond, which was not present in the IR spectrum of ungrafted chitosan.

The evidence of grafting was also confirmed by differential scanning calorimetry (DSC) and elemental analysis. Another evidence was shown by efficiency of the solvent used in the extraction of homopolymer in the graft reaction and physical mixture.

The graft copolymerization of acrylic acid onto chitin was carried out in the same redox system and a similar mechanistic behaviour was observed.

A surface treatment of paper with chitosan and copolymer polyacrylonitrile-g-chitosan solutions increased the tensile strength of paper. Thus, chitosan and graft copolymers can be applied to paper technology and represents an important renewable resource.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1. Objetivos

Uma grande preocupação da indústria química atualmente diz respeito à substituição da matéria prima cara e de difícil processamento por outras mais acessíveis e de menor custo.

Neste sentido, no Departamento de Química da UFSC, vem se desenvolvendo trabalhos onde a quitina e quitosana, obtidas a partir do exoesqueleto de crustáceos (camarão, siri, etc), estão sendo testadas como possíveis substitutos da celulose e derivados.

O presente trabalho tem como objetivo realizar modificações das propriedades da quitina e quitosana através de reações de copolimerização de enxerto com monômeros vinílicos, usando o íon cérico como iniciador redox.

Os estudos de espectroscopia de infravermelho, análise térmica (Calorimetria de Varredura Diferencial - DSC), solubilidade e análise elementar tem como objetivo confirmar a evidência de enxerto de acordo como os mecanismos mais prováveis descritos na literatura.

Pretende-se também, através deste trabalho, obter novos materiais com diferentes aplicações, principalmente como aditivos na indústria de papel, a fim de aumentar a resistência à tração mecânica do papel.

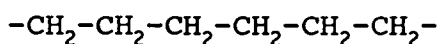
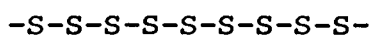
1.2. Conceitos básicos

1.2.1. Polímeros e polimerização

Um polímero pode ser definido como uma grande molécula que contém unidades estruturais repetidas, conhecidas como monômeros, unidos por ligações covalentes⁽¹⁾.

A palavra polímero é derivada do grego: poli = muitas, mero = parte.

As unidades repetidas nas moléculas dos polímeros podem ser tanto de átomos simples, tais como átomos de enxofre, ou grupos de átomos, como unidades de metileno (-CH₂) no caso do polietileno⁽²⁾.



O número total de unidades repetidas no polímero é chamado de grau de polimerização (GP).

Como é mostrado esquematicamente no esquema 1, polímeros que apresentam somente um tipo de unidades repetidas, são chamados de homopolímeros. Muitos desses polímeros possuem estruturas lineares ou filiformes, outros são ramificados ou então possuem ligações cruzadas com entrelaçamentos tridimensionais. Os polímeros de estruturas lineares e ou de estruturas ramificadas são termoplásticos, isto é, eles podem ser moldados ou extrusados sob elevadas temperaturas e pressões. No entanto, os polímeros de ligações cruzadas são termofixos, isto é, permanentemente rígidos⁽²⁾.

Na formação de copolímeros temos o envolvimento de dois ou mais tipos de unidades monoméricas, apresentando muitas vezes propriedades superiores aos seus homopolímeros⁽³⁾.

Os processos de polimerização foram divididos em dois grupos de acordo com Flory⁽⁴⁾ (1953) e Carothers⁽⁴⁾ (1929), polimerização de adição e de condensação.

As polimerizações de adição são reações que apresentam três diferentes componentes reacionais: iniciação, propagação, e a terminação, todas com velocidade e mecanismos diferentes. Na polimerização de adição, as espécies que reagem têm centros ativos que podem ser íons ou radicais formados pela adição de um iniciador. A espécie ativada reage como os monômeros, resultando num crescimento rápido, diferenciado e com cadeias de alto peso molecular^(4,5).

Cadeias Lineares: -A-A-A-A-A-A-A-A-A-

Cadeias Ramificadas:
$$\begin{array}{c} | \\ A \\ | \\ A \\ | \\ -A-A-A-A-A-A-A-A- \\ | \\ A \\ | \end{array}$$

Cadeias Cruzadas:
$$\begin{array}{c} -A-A-A-A-A-A-A-A- \\ | \quad | \quad | \\ A \quad A \quad A \\ | \quad | \quad | \\ -A-A-A-A-A-A-A-A- \\ | \quad | \\ A \quad A \\ | \quad | \\ -A-A-A-A-A-A-A-A- \end{array}$$

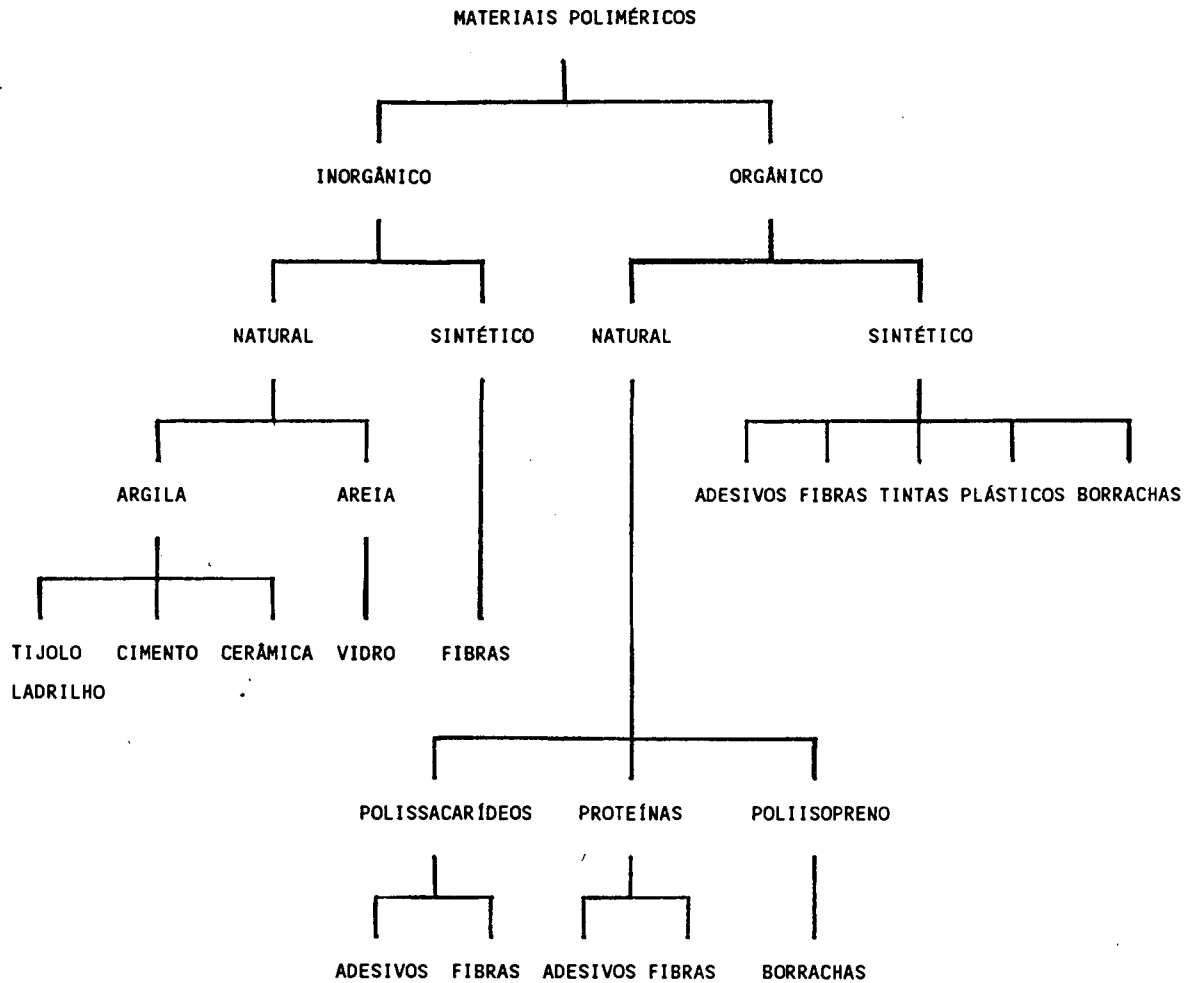
Esquema 1. Tipos de Homopolímeros

A policondensação é uma reação em etapas, onde não há distinção reacional entre o início da formação do polímero, o crescimento e a interrupção desse crescimento. Neste caso, o crescimento da cadeia é lento, e depende da eliminação de moléculas pequenas como H_2O , HCl , NH_3 , resultando num desaparecimento rápido das espécies monoméricas, sem que isso acarreta um imediato crescimento da cadeia macromolecular⁽⁴⁾.

1.2.2. Classificação dos materiais poliméricos

Existe uma grande variedade de material polimérico, com inúmeras aplicações tecnológicas diferentes. É conveniente dividir estes materiais em inorgânicos e orgânicos e conforme a sua ocorrência natural ou sintética⁽¹⁾.

No esquema 2 encontra-se esta classificação com as diferentes aplicações e natureza.



Esquema 2. Classificação do material polimérico e aplicações tecnológicas

1.3. Copolímeros - copolimerização

Na ciência dos materiais é comum melhorar as propriedades de um material através da mistura com algum outro material, formando ligas metálicas que tem propriedades mecânicas largamente superiores a seus materiais puros, No entanto, com

polímeros isto se torna muito mais difícil, pois poucos podem ser misturados satisfatoriamente e apresentar propriedades superiores aos polímeros puros.

Na síntese de cadeias com mais de um tipo de unidades monoméricas formam-se os copolímeros, que geralmente apresentam propriedades superiores aos seus homopolímeros. Estas propriedades são caracterizadas pelo arranjo das unidades monoméricas na cadeia dos polímeros⁽³⁾.

Muitos copolímeros de importância comercial contêm dois tipos de unidades monoméricas, existindo alguns que apresentam em sua cadeia três tipos de unidades, chamados de terpolímeros⁽¹⁾.

Há uma grande variedade de monômeros que podem copolimerizar com outros de forma extremamente rápida, e que individualmente homopolimerizam com grande dificuldade, por exemplo o anidrido sulfuroso copolimeriza imediatamente com uma variedade de olefinas via radical livre, para formar poli(olefinas sulfonas)^(2,4). Dependendo da escolha dos monômeros e da técnica experimental a ser usada, várias são as possíveis distribuições das unidades monoméricas dentro da cadeia do copolímero. Se dois tipos de monômeros (A e B) formam um homopolímero do tipo -A-A-A-A-A- ou -B-B-B-B-, respectivamente, então os tipos de copolímeros podem ser: aleatório, alternado, em bloco ou de enxerto⁽²⁻⁴⁾.

1.3.1. Copolímeros aleatórios

Os copolímeros aleatórios são formados quando há um arranjo aleatório das unidades monoméricas A e B ao longo da cadeia^(1,3)



Copolímeros verdadeiramente aleatórios somente são conseguidos sob condições específicas de polimerização. Muitos produtos comerciais deste tipo são disponíveis, na maioria das vezes baseados em monômeros vinílicos e ou dienos conjugados, tais como: copolímeros de cloretos de vinila - acetato de vinila, cloreto de vinilideno - cloreto de vinila, estireno - butadieno, etileno - propileno, e propileno - isopreno^(1,3).

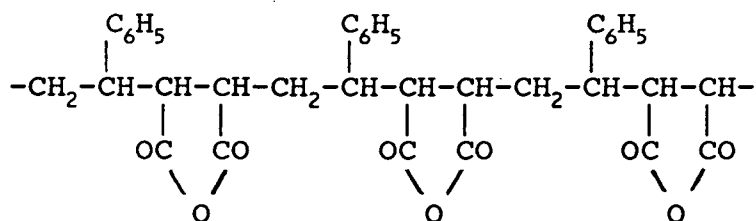
1.3.2. Copolímeros alternados

Estes copolímeros são formados por unidades monoméricas A e B dispostas alternadamente ao longo da cadeia.

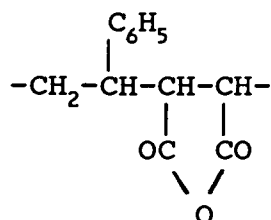


Tais copolímeros são formados durante a polimerização de condensação⁽³⁾.

O melhor exemplo é o produto obtido pela copolimerização equimolar do anidrido maléico e estireno, pois não há tendência do radical terminal da cadeia em crescimento reagir com seu próprio monômero.



Podemos chamar esta estrutura também de homopolímero, tendo a seguinte unidade monomérica⁽¹⁾.

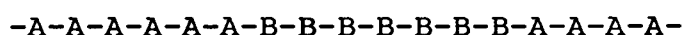


Entretanto, é usual considerar como copolímeros produtos obtidos a partir de uma mistura de monômeros, onde cada monômero é capaz de formar homopolímeros sob condições apropriadas⁽¹⁻⁴⁾.

Quando os copolímeros apresentam uma distribuição aleatória ou alternada das unidades monoméricas, o sistema é geralmente de fase simples no estado sólido com propriedades intermediárias entre as dos seus homopolímeros⁽²⁾.

1.3.3. Copolímeros em bloco

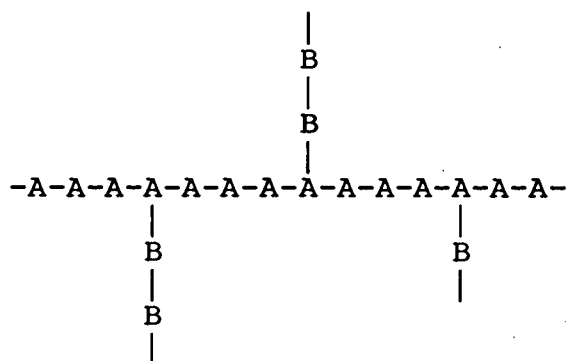
Os copolímeros em bloco apresentam uma longa seqüência de unidades monoméricas ao longo de um copolímero linear⁽³⁾.



Copolímeros em bloco podem ser obtidos por vários mecanismos, dos quais a polimerização aniônica oferece as melhores condições para se controlar o produto. Neste mecanismo, a primeira etapa consiste na polimerização de um monômero, permitindo que a reação ocorra antes de ser consumido todo monômero. A este polímero "vivo" é adicionado o segundo monômero, que então forma o segundo bloco, e assim por diante⁽¹⁾.

1.3.4. Copolímeros de enxerto

Os copolímeros de enxerto consistem de uma cadeia principal de homopolímeros do tipo -A-A-A-A-A-A- com ramificações de um outro homopolímero do tipo -B-B-B-B-B-.



Os copolímeros em bloco e de enxerto são heterogêneos e multifásicos, sendo suas propriedades atribuídas diretamente ao seu caráter multifásico, que é inerente a incompatibilidade entre as diferentes seqüências de polímeros^(2,3).

1.4. Copolimerização de enxerto

A síntese de copolímeros de enxerto requer a formação de centros reativos sobre a molécula polimérica em presença de um monômero que seja polimerizável⁽⁶⁾.

Os copolímeros de enxerto podem ser sintetizados via iniciação aniônica, catiônica ou via radical livre^(1,2).

1.4.1. Copolímeros enxertados via iniciação aniônica

A formação de copolímeros enxertados anionicamente envolve a produção de centros aniônicos ao longo da cadeia principal, que podem ser obtidos por metalação direta ou por interconversão metal-halogênio em copolímeros contendo halogênio.

1.4.2. Copolímeros enxertados via iniciação catiônica

A aplicação da técnica de polimerização catiônica para síntese de copolímeros de enxerto tem recebido pouca atenção, devido à dificuldade de controlar a iniciação e pela ocorrência de reações laterais que levam a uma mistura de produtos mal definidos⁽²⁾.

Estudos recentes com haletos de di e trialkilalumínio, como iniciadores, têm possibilitado um melhor entendimento dos detalhes do mecanismo de iniciação e têm provido um método sintético eficiente que promete ser de grande importância⁽²⁾.

1.4.3. Copolímeros enxertados via radical livre

A preparação de copolímeros enxertados através de radical livre tem grande importância comercial.

são particularmente importantes em tais casos onde o homopolímero principal é insolúvel^(2,6,7).

A copolimerização de enxerto do metacrilato de metila (MMA) e acrilato de etila (EA) sobre álcool polivinílico (PVA) iniciado por radiação gama a partir do cobalto foi estudado recentemente por Misra e colaboradores⁽⁸⁾.

Takahashi e colaboradores⁽⁹⁾ também realizaram estudos de copolimerização de enxerto através de irradiação, enxertando o metacrilato de metila sobre quitosana pelo método foto-induzido, onde foram estudados os efeitos de vários fatores sobre o rendimento da polimerização, comprimentos das cadeias ramificadas e o número de cadeias enxertadas no copolímero.

iii) Iniciação redox

A iniciação redox é um método eficiente na copolimerização de enxerto. Polímeros contendo hidroxilas tais como o álcool polivinílico, celulose e amido são submetidos a reações redox com íon cérico ou outros agentes oxidantes para formar radicais poliméricos capazes de iniciarem a polimerização.

Iniciação redox geralmente resulta em enxerto com um mínimo de homopolimerização. Polímeros contendo hidroxilas, grupos amidas, nitrilas e halogênios têm sido usados para a reação de enxerto via iniciação redox⁽⁶⁾.

iv) Iniciadores redox

Nos últimos anos grande atenção tem se dado à modificação de polímeros através da copolimerização de enxerto, para melhorar as propriedades destes. Uma variedade de sistemas de iniciação tem sido testadas. Um dos maiores problemas na reação de copolimerização de enxerto iniciada por sistemas não redox é a formação de uma grande quantidade de homopolímeros, que dificulta a purificação do enxertado. Além disso, a formação de homopolímero conduz a uma dispendiosa perda de homopolímeros. Neste sentido, para superar tais dificuldades, foram realizados vários estudos a fim de selecionar os sistemas ótimos de iniciação.

Os sistemas redox mostraram grande eficiência na copolimerização de enxerto por apresentarem as seguintes características⁽¹⁰⁾:

1. Período de indução curto.
2. Baixa energia de ativação.
3. A polimerização pode ser realizada a temperatura ambiente ou abaixo.
4. Pouca formação de homopolímero.

Os iniciadores redox são amplamente usados nos enxertos de uma grande variedade de monômeros vinílicos sobre polímeros naturais, tais como celulose^(9,11-16), amido^(14,17-19), gelatina⁽²⁰⁻²⁵⁾, lã^(26,27), quitosana^(28,29) e quitina^(30,31).

Reagentes de Fenton ($\text{Fe}^{+2}\text{-H}_2\text{O}_2$) são amplamente conhecidos como iniciadores redox na polimerização vinílica. Estes sistemas redox foram usados com sucesso no enxerto de monômeros vinílicos sobre celulose^(11,32). Lagos e Reyes⁽²⁸⁾ realizaram reações de enxerto do metacrilato de metila sobre quitosana usando o reagente de Fenton como iniciador redox.

Compostos de enxofre são outros iniciadores redox que estão sendo usados para promover e modificar a polimerização vinílica. Os persulfatos decompõem-se por aquecimento em radicais de íons sulfato (SO_4^\bullet) que são capazes de iniciarem a polimerização⁽¹¹⁾. George e colaboradores^(23,24) realizaram reações de copolimerização de enxerto do acrilato de etila e acrilato de butila sobre gelatina, usando o persulfato de potássio (KPS - $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$).

Misra e colaboradores⁽³²⁾ realizaram estudos comparativos da reatividade relativa de diferentes sistemas de iniciação redox na copolimerização de enxerto do acrilato de etila sobre celulose. O acrilato de etila foi enxertado em meio aquoso usando o iniciador redox, sulfato ferroso de amônia - persulfato de potássio (FAS - KPS) e a reatividade foi comparada com o reagente de Fenton ($\text{Fe}^{+2}\text{-H}_2\text{O}_2$).

v) Iniciador cério (IV)

Cério, $[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$, é o único lantanídeo tetrapositivo suficientemente estável para existir em solução aquosa e também em compostos sólidos. O termo íon cérico é atribuído ao estado de valência IV⁽³³⁾.

O íon Ce^{4+} em solução é obtido pelo tratamento da solução de Ce^{3+} com agentes poderosamente oxidantes, por exemplo, peroxidissulfato ou bismutato em ácido nítrico⁽³³⁾.

O uso do íon cérico como iniciador redox de reações de copolimerização de enxerto foi proposto pela primeira vez por Mino e Kaizerman⁽³⁴⁾ em 1958. Nestas três últimas décadas, o Ce^{4+} vem sendo amplamente usado devido à relativa facilidade de aplicação e pela eficiência de enxerto.

Um grande número de monômeros vinílicos tem sido enxertado com sucesso sobre o amido^(17,35), lã^(26,27), gelatina^(21,22) e celulose^(12,15) usando como iniciador o íon Ce^{4+} .

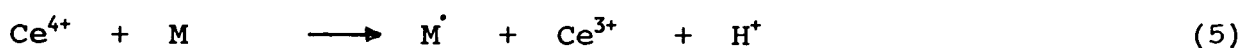
O mecanismo de iniciação do enxerto de monômeros vinílicos sobre polímeros naturais tem sido explicado através da formação de um complexo entre o íon cérico e o álcool polihídrico.



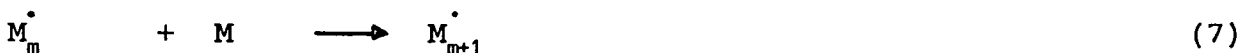
Tal complexo decompõem-se para gerar sítios de radicais livres na cadeia polimérica principal, onde ocorre o enxerto do monômero vinílico apropriado.

Um mecanismo similar foi proposto por Ogiwara e colaboradores⁽¹⁶⁾ para o enxerto de metacrilato de metila sobre celulose, conforme mostrado abaixo:

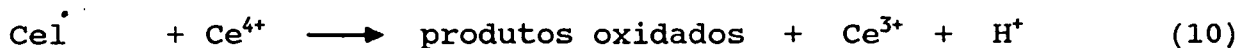
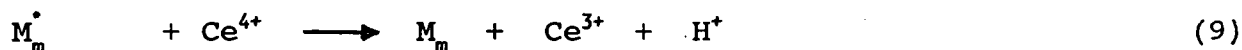
Iniciação:



Propagação:



Terminação:



Reações de enxerto com acrilato de etila (EA) sobre gelatina usando nitrato de cério (IV) e amônia (CAN) como iniciador redox em meio aquoso foram estudados por Khetarpal e colaboradores⁽²⁰⁾, que determinaram as porcentagens de enxerto (% G) e eficiência (% E) em função de vários parâmetros reacionais, incluindo tempo de reação, temperatura, concentração de gelatina, monômero e iniciador.

A porcentagem de enxerto (% G) e a de eficiência (% E) foram calculados segundo as equações (11) e (12).

$$\% \text{ G} = \frac{w_2 - w_1}{w_1} \times 100 \quad (11)$$

$$\% \text{ E} = \frac{w_2 - w_1}{w_3} \times 100 \quad (12)$$

onde w_1 , w_2 e w_3 representam, respectivamente, o peso do polímero (gelatina), polímero enxertado após a eliminação do homopolímero e o monômero adicionado⁽¹⁷⁻²⁰⁾.

Os resultados obtidos por Khetarpal e colaboradores⁽²⁰⁾ variando a concentração do iniciador (CAN) e a concentração do monômero (EA) estão mostrados nas Tabelas 1 e 2 respectivamente.

Tabela 1. Efeito da concentração do iniciador (CAN) na copolimerização de enxerto de EA sobre gelatina.

Exp. Nº	[CAN] x 10 ³ (moles/litro)	G (%)	E (%)
1	5,5	5,0	1,1
2	7,3	334,7	72,8
3	9,1	348,1	75,7
4	10,9	408,8	88,9
5	12,8	365,6	79,5

[HNO₃] = 4,2 x 10⁻² mol/l; [EA] = 46,0 x 10⁻² mol/l; tempo = 120 minutos; temperatura = 65 °C

Tabela 2. Efeito da concentração de acrilato de etila (EA) na copolimerização de enxerto de EA sobre gelatina.

Exp. Nº	[EA] x 10 ² (moles/litro)	G (%)	E (%)
1	36,8	289,4	78,6
2	46,0	420,6	91,4
3	55,2	386,0	69,9
4	64,4	15,8	2,6

[HNO₃] = 4,2 x 10⁻² mol/l; [CAN] = 10,9 x 10⁻³ mol/l; tempo = 90 min.; temperatura = 65 °C

1.5 Química da quitina e quitosana

A quitina, poli(N-acetil-D-glicosamina) é um polissacarídeo de considerável importância biológica. Está presente no exoesqueleto de invertebrados, principalmente nos crustáceos (siri, camarão, etc) e nas paredes celulares de fungos e de outros microorganismos^(36,37). É uma substância quimicamente semelhante à celulose, apresentando

grupos acetamino (CH_3CONH) na posição 2, enquanto a celulose apresenta grupos hidroxila^(38,39).

A quitosana é obtida por parcial ou completa desacetilação da quitina⁽³⁷⁻⁴⁰⁾.

A quitina e quitosana vem mostrando considerável interesse em aplicações industriais, especialmente na indústria de papel⁽⁴¹⁾. De acordo com Belen'kaya e colaboradores⁽⁴²⁾, tratando a superfície de vários tipos de papel com solução de quitosana a 1%, verificou-se que a resistência a ruptura aumenta e o papel se torna mais resistente a dobra. Há um grande número de possíveis aplicações, incluindo a restauração de manuscritos antigos. Tais tratamentos reduzem o consumo de resina para a engomagem do papel e aumenta as propriedades de impressão, particularmente na manufatura de mapas⁽⁴³⁾.

Em alimentos a quitosana pode ser usada como desacidificador de frutas e vegetais⁽⁴¹⁾; a quitina foi utilizada por Knorr⁽⁴⁴⁾ como fibra dietética na fabricação de pães. A quitina e quitosana também podem ser usadas como agentes texturizantes e estabilizantes.

Na agricultura a quitina e quitosana podem ser utilizadas como fungicidas, dentre outras aplicações⁽⁴¹⁾. Na medicina pode ser usada como cicatrizante⁽²⁹⁾.

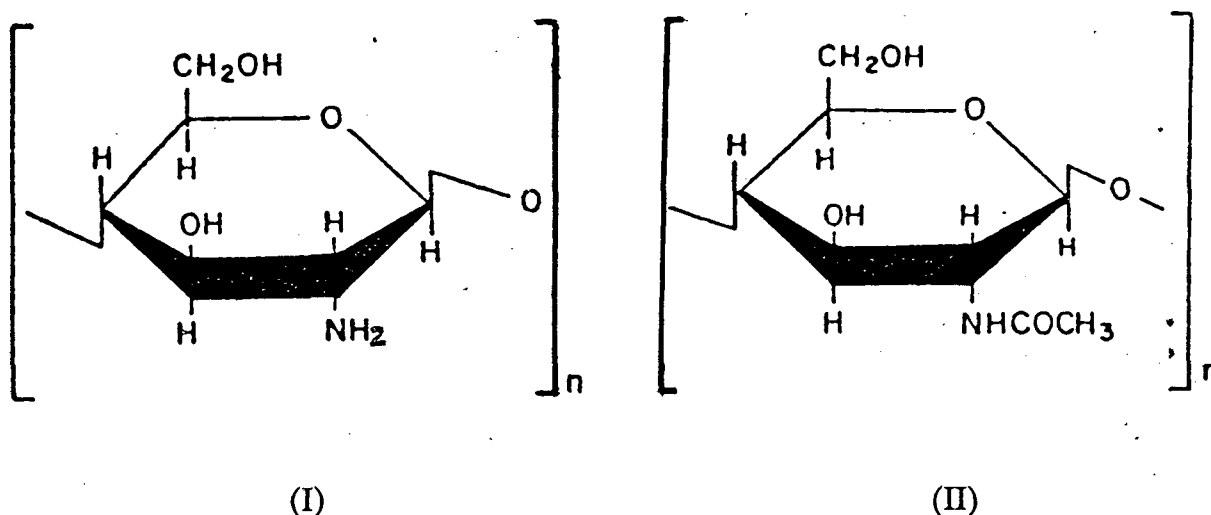
A quitosana é também um polímero apropriado para ser utilizado na remoção de metais pesados de águas naturais e industriais^(29,41).

Além das aplicações acima citadas, a quitina, quitosana e seus derivados tem inúmeras outras aplicações tais como em cromatografia⁽²⁹⁾, adesivos especiais⁽²⁹⁾ e em produtos farmacêuticos⁽⁴¹⁾.

1.5.1. Nomenclatura

O termo quitina comumente refere-se ao polímero N-acetil-D-glicosamina, onde um pequeno número de grupos acetila são removidos, enquanto o termo quitosana geralmente se refere ao produto desacetilado, onde a maioria dos grupos acetila foram removidos⁽²⁹⁾.

Quitosana é um aminopolissacarídeo normalmente obtido pela desacetilação alcalina da quitina. Essa desacetilação geralmente não é completa, apresentando dois tipos de unidades monoméricas: uma de β -(1 \rightarrow 4)-2-amino-2-desoxi-D-glicose (I) e outra de β -(1 \rightarrow 4)-2-acetamino-2-desoxi-D-glicose (II)^(29,45).



Deste modo, o termo quitosana se refere a um copolímero com uma mistura de (I) e (II), cuja razão das unidades (I) e (II) ao longo da cadeia depende das condições usadas na preparação⁽⁴⁶⁾.

O nome oficial da quitina (totalmente acetilada) é [(1→4) -2-acetamino-2-desoxi-β-D-glicose] e a da quitosana (totalmente desacetilada) é [(1→4)-2-amino-2-desoxi-β-D-glicose]⁽²⁹⁾.

1.5.2. Solubilidade⁽²⁸⁾

A quitina é insolúvel em água e na maioria dos solventes comuns. A solubilidade da quitina em alguns solventes está relacionada com o tipo de matéria prima utilizada para a sua obtenção. A beta-quitina obtida das cascas de siri, camarão, caranguejo e etc, é solúvel em solventes do tipo hexafluoroisopropanol, hexafluoroacetona e é completamente solúvel em cloroálcoois associados a soluções aquosas de ácidos minerais ou certos ácidos orgânicos.

Os cloroálcoois que podem ser empregados são o 2-cloroetanol, 1-cloro-2-propanol, 2-cloro-1-propanol e 3-cloro-1, 2-propanodiol. No entanto, utiliza-se preferencialmente o 2-cloroetanol.

A quitina obtida a partir dos gládios de lula (*Loligo*), em ácido fórmico a 88% entumece inicialmente e se dissolve em seguida; contudo, em ácido fórmico a 98-100% se dissolve completamente, mas quando precipitado em água não redissolve.

A quitosana é solúvel em solventes orgânicos diluídos tais como ácido acético e fórmico, enquanto que na presença de água, ácidos concentrados, álcoois e acetona é insolúvel.

A solubilidade da quitosana aumenta em ácido acético diluído com o aumento dos grupos aminos livres.

1.5.3. Desacetilação da quitina

A obtenção de quitosana a partir da quitina foi estudada por Von Furth e Russo⁽⁴⁷⁾ em 1906, os quais afirmaram que 3 de cada 4 grupos acetila podem ser removidos da quitina. Lowy⁽⁴⁸⁾ em 1909 fez tratamentos prolongados com solução concentrada de NaOH, obtendo assim uma completa N-desacetilação, mas com degradação do produto. Rigby⁽⁴⁹⁾ em 1936 apresentou um tratamento da quitina com 40 % de NaOH por 4 horas a 110 °C.

Pela espectroscopia de infravermelho, Damon e Rudall⁽⁵⁰⁾ em 1950, verificaram a remoção do grupo acetila da estrutura da quitosana, através do desaparecimento da banda carbonila da amida.

A desacetilação da quitina em atmosfera inerte produz quitosana com maior viscosidade do que a desacetilação ao ar. Tempos prolongados ou altas temperaturas aumentam a porcentagem de desacetilação e reduzem o tamanho da molécula. Lucena e Rose⁽⁵¹⁾ (1953) citam que a desacetilação de 1 hora em 2 estágios separados por lavagem e secagem é mais eficiente em termos de grau de desacetilação do que uma desacetilação contínua de 15 horas, resultando também em um produto de maior viscosidade.

Horton e Lineback⁽⁵²⁾ adotaram a fusão sólida com KOH a 180 °C, baseados no trabalho de Lowy. Broussignac realizou uma desacetilação quase anidra, empregando uma mistura de solventes de hidróxido de potássio, etanol e monoetileno glicol. Um grande excesso de parafina foi usado por Fujita⁽⁵³⁾ para o mesmo propósito.

Entretanto, processos comerciais são geralmente baseados no procedimento de Rigby empregando NaOH a 40% por 4 horas a 110 °C⁽⁴⁹⁾.

1.5.4. Grau de desacetilação

O conteúdo de acetila pode ser determinado por espectroscopia (NMR ou infravermelho), potenciometria, titulação química ou enzimática e por cromatografia gasosa^(54,55). O próton do grupo N-acetila permite, através da espectroscopia de NMR, a determinação do grau de desacetilação, mas para baixos conteúdos de acetila este método não é adequado⁽⁵⁴⁾. O método da titulação apresenta certas dificuldades para quitina parcialmente insolúvel, com alto conteúdo de N-acetila, devido à demora na destruição do polímero⁽⁵⁵⁾. A análise espectroscópica do infravermelho parece ser mais adequada devido a sua rapidez e eficiência^(54,56).

Através da técnica de espectroscopia do IV, podemos determinar o grau de desacetilação da quitosana, usando a relação entre a absorvância da banda da amida primária a 1655 cm^{-1} e a absorvância a 3450 cm^{-1} . A banda de absorção do grupo hidroxila a 3450 cm^{-1} foi escolhida como padrão de referência interno, para compensar as diferenças de espessura do filme de quitosana, ou da concentração da quitosana (quando usada na forma de pó com KBr). Esta escolha também se deve ao fato desta banda de absorção ser bem visível e relativamente isolada, fatores estes que são úteis quando é utilizado o método de linha de base. A intensidade desta banda é aproximadamente constante, para quitosana e quitina^(54,56) (ou quitosana completamente N-acetilada).

A razão das absorvâncias a 1655 cm^{-1} e 3450 cm^{-1} para quitosana completamente N-acetilada é 1.33, logo a porcentagem dos grupo amino acetilados na amostra é dado pela equação abaixo⁽⁵⁶⁾:

$$\% \text{ grupos N-acetila} = (A_{1655} / A_{3450}) \cdot 100 / 1,33 \quad (13)$$

Esta técnica é similar àquela descrita por Sannam e outros⁽⁵⁷⁾, onde é usada a razão das absorvâncias do infravermelho a 1550 cm^{-1} (correspondente a banda da amida II) e a 2878 cm^{-1} (da banda C-H).

Roberts e outros⁽⁵⁶⁾ no entanto consideram que o uso da razão das absorvâncias a 1655 cm^{-1} e 3450 cm^{-1} é superior pelas seguintes razões:

1. É possível que a banda da amida II apareça a 1595 cm^{-1} e mude para 1550 cm^{-1} com o aumento da N-acetilação, devido ao gradual rompimento das pontes de hidrogênio, envolvendo a amida II, a medida que se processa a N-acetilação, comprometendo deste modo a exatidão das medidas.
2. O valor das razões das absorvâncias a 1655 cm^{-1} e 3450 cm^{-1} da quitosana N-acetilada é aproximadamente constante (1.33), independentemente do grupo N-acetil envolvido. Assim, o uso desta razão permite determinar facilmente a extensão da N-acetilação para qualquer reação de N-acetilação. No entanto, a razão das absorvâncias a 1550 cm^{-1} e 2878 cm^{-1} não o permite, pois o valor da absorvância a 2878 cm^{-1} varia consideravelmente com a variação da extensão da N-acetilação em função do comprimento da cadeia e do caráter alifático/aromático do resíduo N-acetil.

1.5.5. Degradação térmica

Quando polímeros são aquecidos a temperaturas mais elevadas, várias mudanças físicas e químicas podem ocorrer, como formação de gases, líquidos, mudanças de cor, etc.

A degradação térmica é uma reação que envolve a ruptura das ligações da cadeia principal, bem como em cadeias laterais. A habilidade do polímero de resistir a decomposição química causada pelo aquecimento a altas temperaturas é chamado de estabilidade térmica⁽⁵⁸⁾.

A estabilidade térmica é geralmente caracterizada pela temperatura na qual a decomposição do polímero se torna perceptível, isto é, pela formação de produtos e pela cinética do processo.

Um dos fatores determinantes da estabilidade térmica do polímero é a energia das ligações da cadeia principal.

A ligação C-C é uma das mais resistentes a degradação térmica, sendo especialmente estável no diamante. A presença de átomos de hidrogênio na molécula do polímero (macromolécula) diminui a energia da ligação C-C, motivo pelo qual os hidrocarbonetos de alta massa molecular e seus derivados possuem comparativamente baixa estabilidade, sendo facilmente degradados com o aquecimento a temperaturas mais altas⁽⁵⁸⁾.

A presença de oxigênio, especialmente na cadeia principal, aumenta brusca-mente a velocidade da degradação térmica.

Estudos do comportamento de numerosos compostos de cadeias carbônicas saturadas, quando submetidas a temperaturas elevadas e em alto vácuo, têm ajudado a discernir a influência de vários fatores na estabilidade térmica. Foi constatado que a força das ligações C-C é afetada pelo grau de ramificação do polímero, e pela presença de substituintes neste. A energia das ligações C-C diminui com o aumento do número de substituintes, por exemplo grupos metila na cadeia. O polietileno é termicamente mais estável que o polipropileno e o poli-isobutileno. Contudo nem todos os substituintes diminuem a estabilidade térmica dos polímeros; por exemplo, a substituição do flúor pelo átomo de hidrogênio aumenta a resistência térmica do polímero.

A ruptura das cadeias laterais envolvendo a eliminação dos substituintes (cadeias laterais), forma geralmente produtos termicamente mais estáveis e pouco solú-veis⁽⁵⁸⁾.

De modo geral, polímeros com poucas ramificações são termicamente mais estáveis.

A natureza química da decomposição térmica de polímeros varia grandemente de um material para outro, três produtos distintos são obtidos a partir da decomposição térmica. Primeiramente os monômeros, ou seja, moléculas menores, de fácil identificação. Em seguida, fragmentos de cadeias de polímeros maiores que os monômeros, como díme-ros, trímeros, etc, os quais são substâncias voláteis com difícil identificação da estrutura. Finalmente substituintes não voláteis (parte residual), que são geralmente insolúveis⁽⁵⁹⁾.

Através da análise térmica, utilizando calorímetros diferenciais (Calorimetria de Varredura Diferencial - DSC, Análise térmica Diferencial - DTA, Análise Termogra-vimétrica - TG), podemos estudar as mudanças de entalpia associadas com o aqueci-mento, reaquecimento (resfriamento temperado), cristalização, ou diferentes tratamentos térmicos dos polímeros, como também pode-se estudar uma ampla gama de respostas do sistema a temperatura, que incluem polimerização, degradação e outras mudanças químicas^(4,60).

A quitina e quitosana, quando aquecidas a temperaturas mais elevadas, sofrem degradação. Os termogramas da quitina e quitosana realizados nos calorímetros de análise térmica diferencial e análise termogravimétrica por Garcia e colaboradores⁽⁶¹⁾ em 1983, mostram um efeito endotérmico a 60 °C (água adsorvida), seguido por fortes efeitos exotérmicos a 280 °C e 480 °C (figura 1). A estabilidade térmica da quitina aumenta com o aumento do grau de acetilação, isto é, quando a forma acetilada prevalece, o efeito exotérmico aparece em 320 °C, enquanto que na forma desacetilada o efeito ocorre a 280 °C. A decomposição máxima na faixa de 480 °C a 500 °C é caracterizada pela decomposição residual^(61,62).

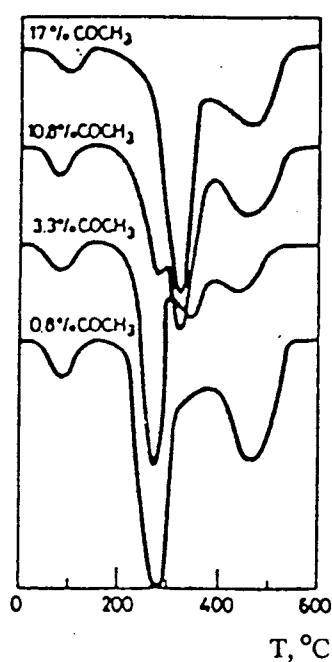


Figura 1. Curvas de DTG da quitina com diferentes graus de acetilação.

1.5.6. Espectroscopia de infravermelho

A espectroscopia no IV tem sido utilizada para identificação de substâncias desconhecidas, com bom grau de segurança, onde a interpretação do espectro é feito de maneira sistemática para poder associar as bandas aos grupos funcionais.

Pearson e colaboradores⁽³⁸⁾ realizaram estudos do espectro de quitina na forma cristalina. Galat e colaboradores⁽³⁶⁾ também realizaram estudos da quitina isolada de diferentes espécies biológicas, mediante o espectro IV, usando a técnica da transformada de Fourier.

Muitos outros autores têm publicado resultados obtidos com espectro IV da quitina e quitosana^(29,30).

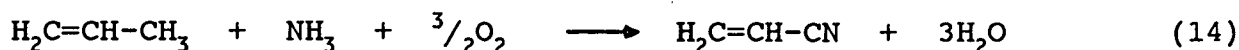
A parte mais significativa do espectro da quitina é a que mostra as bandas características da amida. A região de 1655 cm^{-1} corresponde ao estiramento $\text{C}=\text{O}$, de 1555 cm^{-1} à deformação N-H , e a região de 1313 cm^{-1} corresponde às ligações CN e CH_2 . O espectro da quitosana apresenta uma nova banda de absorção na região de 1590 cm^{-1} , que corresponde a deformação do NH_2 e predomina sobre a banda em 1665 cm^{-1} da quitina, e a banda em 1555 cm^{-1} da quitina desaparece⁽²⁹⁾.

1.6. Propriedades da poliacrilonitrila e ácido poliacrílico

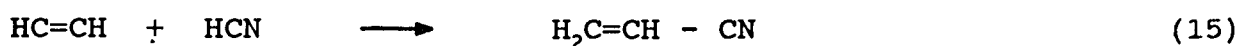
1.6.1. Poliacrilonitrila

A acrilonitrila, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCN}$, com ponto de ebulição igual a $77\text{ }^\circ\text{C}$ é sintetizada pela adição catalítica direta de HCN ao acetileno ou pela adição de HCN ao óxido de etileno (dando cianidrina de etileno) seguido de desidratação, ou então via propileno^(1,4,63).

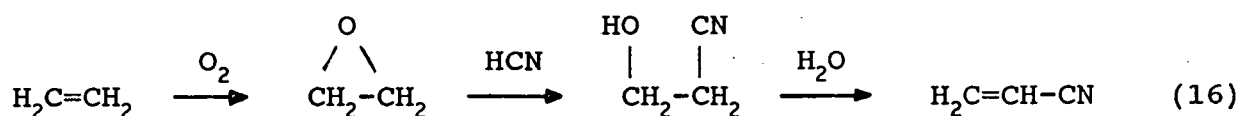
1. Via propileno. Esta via envolve a oxidação da amônia:



2. Via acetileno. Nesta reação o HCN é adicionado diretamente ao acetileno:



3. Via etileno. A acrilonitrila é obtida como mostrado abaixo:



A acrilonitrila é solúvel em água até 7,5% a temperatura ambiente⁽⁴⁾. A polimerização se dá normalmente em solução aquosa por meio de um iniciador redox, conforme mostrado esquematicamente abaixo^(4,5).



A poliacrilonitrila (PAN) tem alto peso molecular que varia de 50.000 a 100.000 dáltons e com densidade igual a 1,18 é amorfa e orientável sob tração. A PAN adquire alta resistência após tração e resistência a solventes⁽⁵⁾.

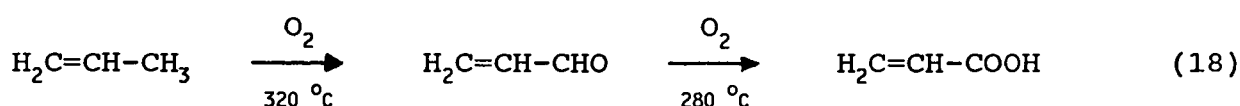
Durante o período em que os outros polímeros vinílicos eram desenvolvidos comercialmente como plásticos e fibras, a poliacrilonitrila era considerada um material inútil, pois não podia ser dissolvido ou plastificado. A PAN amolece ligeiramente abaixo de sua temperatura de decomposição, e por ser um polímero insolúvel no monômero não podia ser moldado a quente. Esta impossibilidade de tratamento se atribuiu, durante um certo tempo, a um entrecruzamento. Um melhor conhecimento dos requisitos para a solubilidade dos polímeros levou a uma busca intensiva de moléculas que pudessem interagir com os grupos altamente polares $-\text{C}\equiv\text{N}$ e causar a dissolução do polímero. Muitos solventes foram descobertos, entre eles a dimetilformamida e tetrametileno sulfona. Algumas soluções aquosas concentradas de sal, tais como, tiocianato de sódio, também dissolvem a poliacrilonitrila⁽⁴⁾.

A PAN, por se tratar de uma fibra, é aplicada industrialmente como substituto da lã, com os nomes comerciais de Acrilan, Orlon, Dralon⁽⁵⁾.

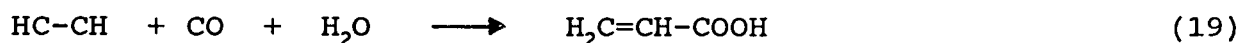
1.6.2. Ácido poliacrílico

O ácido acrílico, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOH}$, pode ser obtido por três vias, uma baseada no propileno, outra no acetileno e ainda outra baseada no etileno. A via baseada no propileno é comercialmente a mais usada⁽¹⁾.

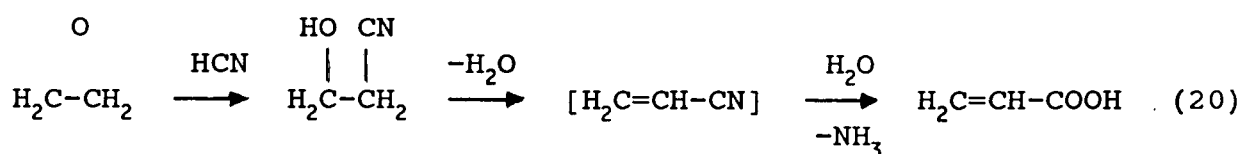
1. Via Propileno. Envolve dois estágios de oxidação do propileno:



2. Via Acetileno. Envolve a reação do acetileno, monóxido de carbono e água:



3. Via Etileno. Consiste da seguinte seqüência:



O temperatura de ebulição do ácido acrílico é de $141\text{ }^\circ\text{C}$, e a sua densidade é de $1,0511$ ^(63,64).

A polimerização do ácido acrílico se dá em meio aquoso, via radical livre, através de um iniciador solúvel em água, tal como persulfato de potássio com um ativador, por exemplo, tiosulfato de sódio e um agente de transferência (ácido mercaptossuccínico). A reação é conduzida numa temperatura de $50\text{ }^\circ\text{C}$ a $100\text{ }^\circ\text{C}$ ⁽⁶⁵⁾.

Alternativamente, para se obter um polímero sólido, é conveniente conduzir a polimerização em um solvente como o benzeno, no qual o polímero é insolúvel. Neste caso o iniciador peróxido de benzoila é apropriado⁽⁶⁵⁾.

O ácido poliacrílico é solúvel em solventes polares, tais como metanol, etanol, etileno glicol, dioxano, dimetilformamida, água e também em bases diluídas. É insolúvel em solventes apolares, tais como hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, ésteres e cetonas^(1,66).

Devido à solubilidade em água, o ácido poliacrílico apresenta uma ampla variedade de aplicações, como gomas têxteis, agente de suspensão para pigmentos inorgânicos, espessantes para látex, adesivos e tintas^(1,66).

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Reagentes e equipamentos

2.1.1. Reagentes

A acrilonitrila, 99% GC com $d = 0.80$, o nitrato de Ce^{4+} e amônia $((NH_4)_2Ce(NO_3)_6)$, 99% e o ácido acrílico, 99% com $d = 1.05$ estabilizado com 50 mg de monometila éter hidroquinona foram adquiridos da Riedel-de Haën AG-D-3016 Seelza-1. O gás N_2 purificado foi adquirido da White Martins SA.

Os demais reagentes como N-N-Dimetilformamida P.A. 99.5% com $d = 0.948$ a 0.949 , ácido acético P.A., hidróxido de sódio P.A., ácido sulfúrico P.A, acetona P.A, ácido fórmico a 98% e o pentóxido de fósforo sob o nome de sicapent mit indikator foram adquiridos da Merck Chem. Co.

2.1.2. Equipamentos

As pesagens foram realizadas em balança analítica marca Mettler, modelo AE-100. Os espectros infravermelhos (IV), para as caracterizações da quitosana e poliacrilonitrila (PAN), bem como do ácido poliacrílico e dos produtos enxertados, foram registrados no aparelho Infrared Spectrophotometer marca Perkin-Elmer modelo 781, existente no Departamento de Química da UFSC.

Para evidenciar a ocorrência de enxerto realizou-se a análise térmica, utilizando-se o Calorímetro de Varredura Diferencial (Differential Scanning Calorimeter) marca Perkin-Elmer DSC₂, existente no Departamento de Física da UFSC.

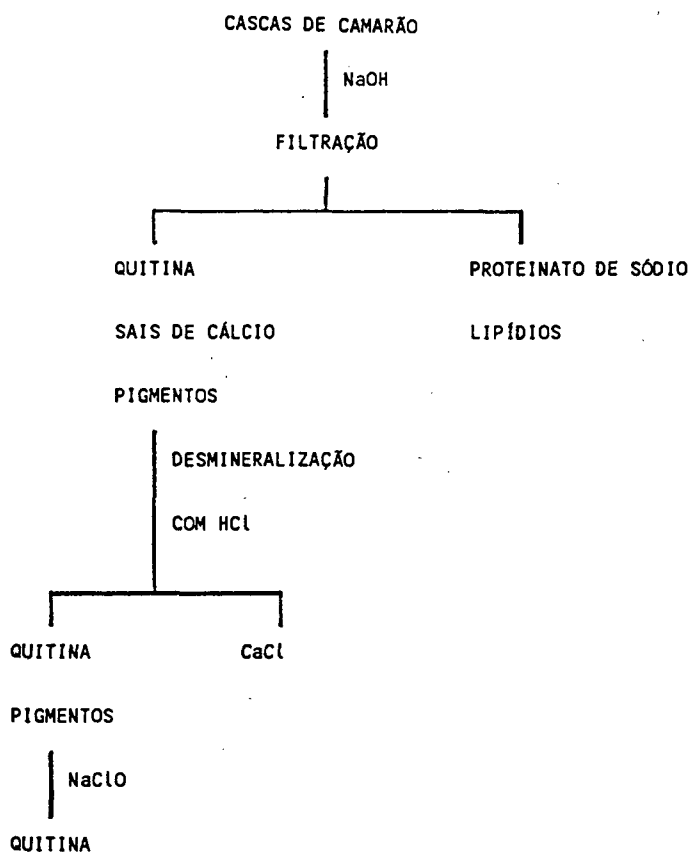
O teor de Nitrogênio foi determinada em duplicata pelo método Kjeldahl, usando-se o aparelho de marca Tecnal modelo 036, existente no Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos da UFSC.

As determinações da resistência do papel à tração foram realizadas no equipamento de tração, marca Wolpert, existente no Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC.

As micro análises (C, H, N) foram realizadas pelo Laboratório Central de Eletrotécnica e Eletrônica - LAC da Companhia Paranaense de Energia - COPEL.

2.2. Extração da quitina

Quitina ((1-4)-2-acetamido-2-desoxi- β -D-glicose), foi extraída de cascas de camarão (*Xiphopenaeus kroyeri*), de acordo com o método descrito por Madhavan e Ramachandran⁽⁶⁷⁾ e por Brine⁽⁶⁸⁾ com modificações realizadas por Baggio e colaboradores⁽³⁰⁾, como mostra o esquema 3. Após ser purificada, a quitina foi secada a uma temperatura de 40 °C em estufa com ventilação.



Esquema 3. Extração da quitina

2.3. Obtenção da quitosana

A quitosana ((1→4)-2-amino-2-desoxi-β-D-glicose), obtida pela parcial ou total desacetilação da quitina⁽³⁷⁾ como mostrado na figura 2, através da hidrólise básica da quitina de acordo com os métodos descritos por Rigby⁽⁴⁹⁾ e por Lucena e Rose⁽⁵¹⁾ com algumas modificações.

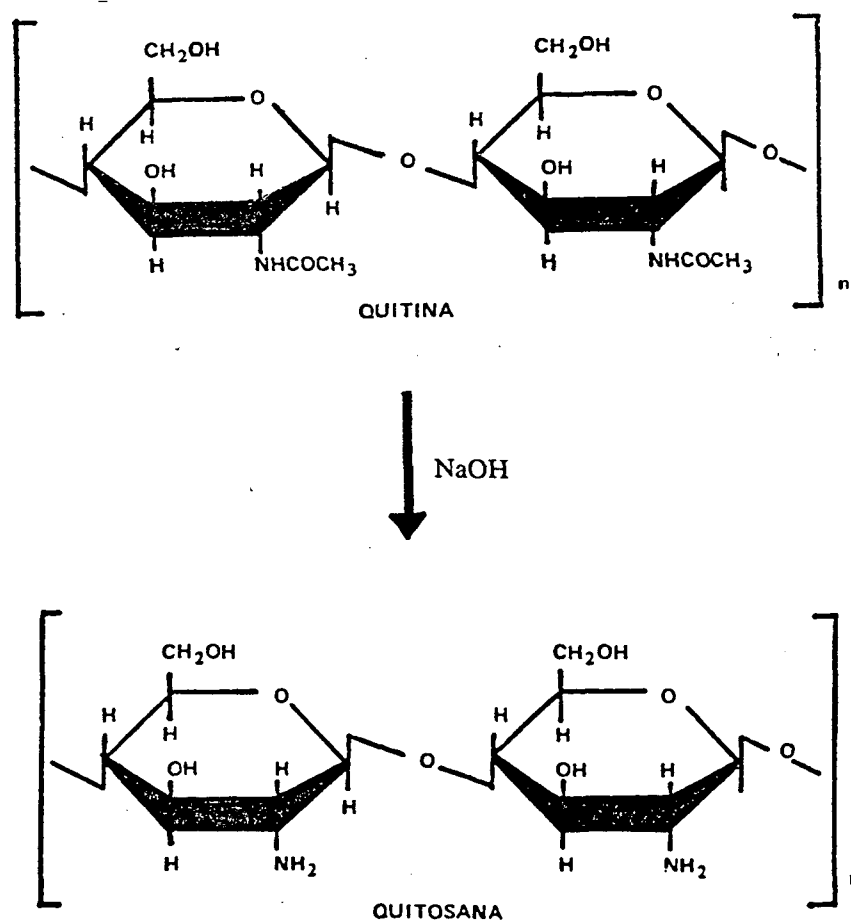


Figura 2. Obtenção da quitosana.

A quitina foi tratada com NaOH a 50% (m/V), na proporção 1:20 (m/V) e mantida em refluxo durante 1 hora e 30 minutos à temperatura de 110 °C. Em seguida, a mistura reacional foi filtrada e lavada com água até pH neutro, sendo esta etapa repetida por mais quatro vezes, para aumentar o grau de desacetilação. A quitosana

assim obtida foi dissolvida em ácido acético 2% (V/V), na proporção 100 ml de ácido acético para 1 g de quitosana. Completada a solubilização, a solução foi filtrada e precipitada com excesso de NaOH 2 M. O precipitado foi separado por filtração e lavado até pH neutro. A quitosana foi então tratada com acetona e secada a vácuo por 72 horas.

2.4. Grau de desacetilação

Foram preparados filmes de quitosana a partir da solução de 2% de quitosana em ácido acético a 1%, obtendo-se filmes de espessura aproximadamente de 0.04 mm.

O conteúdo do grupo acetila do filme, como também do pó, foi determinado pela técnica de espectroscopia no infravermelho descrita por Moore e Roberts⁽⁵⁶⁾. O grau de desacetilação da quitina é dado por:

$$\% D = (1 - (A_{1655} / A_{3450}) \times (1 / 1,33)) \times 100 \quad (21)$$

onde A_{1655} é a absorvância a 1655 cm^{-1} , correspondendo ao estiramento do C=O e A_{3450} é a absorvância a 3450 cm^{-1} correspondendo ao estiramento de O-H.

As absorvâncias foram determinadas a partir do logaritmo da razão da intensidade da luz incidente pela luz transmitida, utilizando-se o método da linha de base, conforme mostrado na figura 3.

A porcentagem de desacetilação calculada através desse método foi de $80.1\% \pm 3.0\%$. Este valor é comparável ao grau de desacetilação descrito na literatura⁽³⁷⁾.

2.5. Massa molar

A massa molar da quitosana foi determinado por Callegaro⁽⁶⁹⁾ através da técnica de viscosimetria usando o viscosímetro de Ubbelohde. A massa molar obtida foi igual a $(1,55 \pm 0,10) \times 10^5$ dáltons, um valor comparável à massa molar da quitosana parcialmente desacetilada descrita na literatura^(9,37).

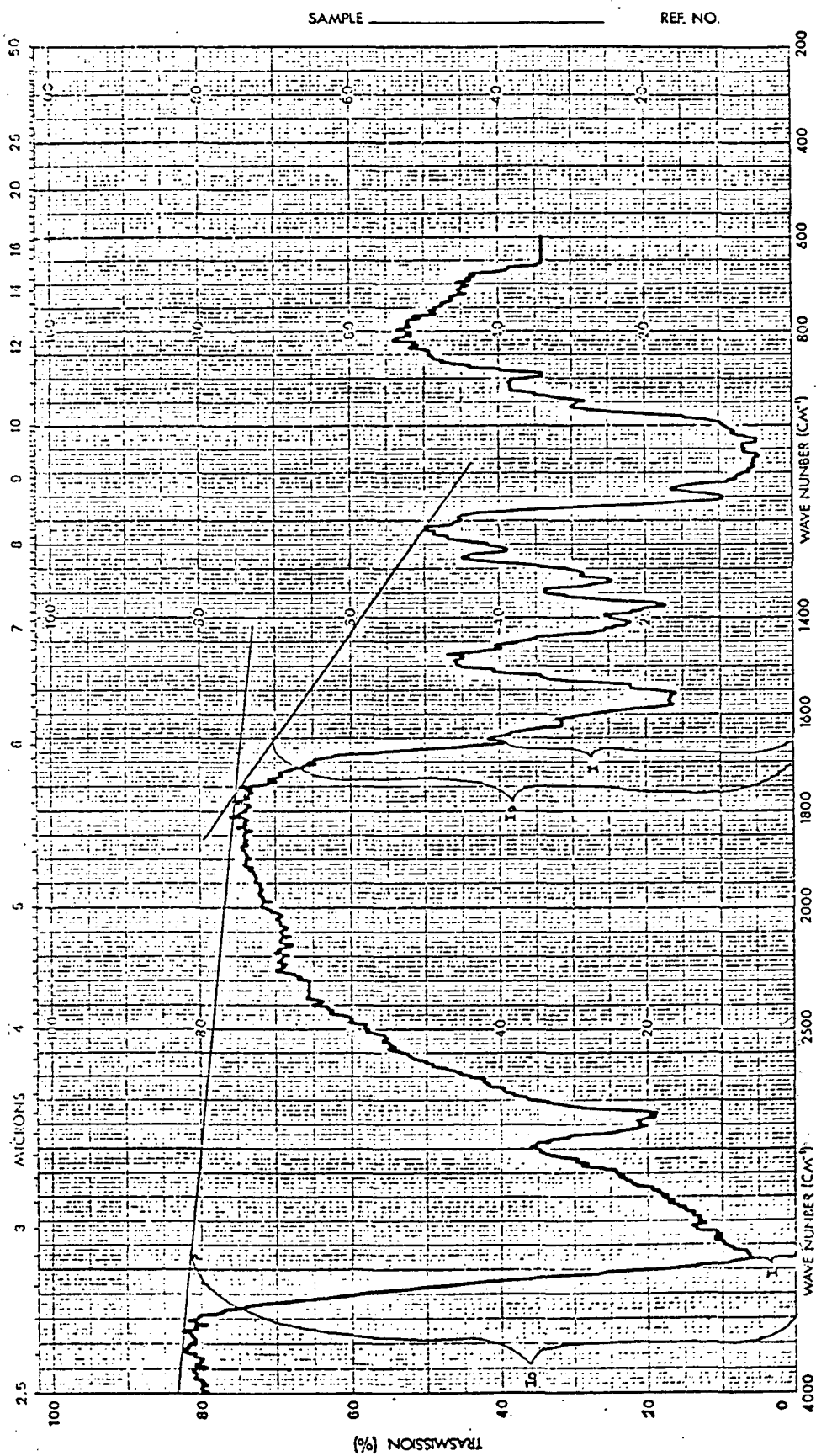


Figura 3. Método da linha de base aplicado ao espectro Infravermelho da quitosana, tirado em filme.

2.6. Reações de copolimerização de enxerto

2.6.1. Enxerto da acrilonitrila sobre quitosana

O monômero acrilonitrila foi tratado com solução de NaOH 5% (p/v) / NaCl 20% (p/v) para remover o inibidor hidroquinona e em seguida foi destilado a uma temperatura entre 76°C e 78°C, sendo apenas utilizada a fração intermediária^(13,70). A solução de iniciador, nitrato de cério^(IV) e amônia (CAN) em solução aquosa de ácido nítrico 1 M, foi preparado conforme Neuse⁽¹⁹⁾.

A copolimerização de enxerto do monômero vinílico, acrilonitrila, sobre quitosana foi estudada sob diferentes condições reacionais, tais como, concentração do iniciador redox (Ce^{4+}), concentração do monômero acrilonitrila, tempo de reação e diferentes meios reacionais.

A reação de enxerto foi realizada em um balão de 3 bocas de 250 ml de capacidade, ao qual foi adicionado a quitosana a ser enxertada e o solvente adequado (solução de ácido acético 3% (v/v) ou água bidestilada). A reação foi mantida sob agitação e purgada com um fluxo lento de nitrogênio durante uma hora, à temperatura ambiente ($25^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$). O iniciador cério (IV) foi adicionado em seguida ao balão, através de uma seringa e a mistura foi rapidamente agitada por 5 minutos.

A copolimerização de enxerto foi iniciada com a adição do monômero acrilonitrila, sendo mantida sob agitação com o fluxo de nitrogênio por mais 5 minutos. O frasco foi então selado e mantido sob agitação por três horas a fim de completar o processo de enxerto. A seguir, a mistura reacional foi neutralizada com solução de NaOH 1 M e o polímero enxertado foi separado por centrifugação, lavado com água e seco a vácuo em dessecador com ácido sulfúrico concentrado como agente dessecante. A massa foi então determinada. O polímero enxertado foi tratado com N,N-dimetilformamida à temperatura ambiente, até a extração completa do homopolímero, (poliacrilonitrila - PAN), formado. Esta remoção foi efetuada até constatar peso constante do produto enxertado.

2.6.2. Enxerto do ácido acrílico sobre quitina

O ácido acrílico (com 50 mg de éter monometílico de hidroquinona) foi usado sem purificação⁽⁷¹⁾.

A quitina (2,0 g) juntamente com 45ml de água destilada foi adicionada ao balão de três bocas de 250 ml de capacidade, onde foi mantida sob agitação e purgada com fluxo lento de nitrogênio, durante uma hora a temperatura ambiente ($25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$). O cério (IV) foi adicionado através de uma seringa e a mistura foi rapidamente agitada por 5 minutos; em seguida o monômero foi adicionado e o fluxo de nitrogênio foi mantido por mais 5 minutos sob agitação. O balão foi então selado e mantido sob agitação por 6 horas e 30 minutos. A hidroquinona foi usada como terminador da reação. A mistura reacional foi então precipitada em acetona. A água e acetona foram removidas no Evaporador Rotatório, sendo que a secagem foi completada em estufa a 70°C ; a massa foi então determinada. A quitina enxertada com ácido poliacrílico foi tratada com água até completa remoção do homopolímero formado durante a reação. O produto assim obtido foi secado até peso constante.

2.7. Reações de polimerização de monômeros vinílicos

2.7.1. Reação polimerização da poliacrilonitrila (PAN)

A reação de polimerização da acrilonitrila, previamente tratada (conforme o tratamento descrito no item 2.6.1), foi realizada a temperatura ambiente ($25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$) em meio aquoso e purgada com nitrogênio purificado.

A reação foi iniciada usando o nitrato de cério (IV) e amônia (CAN) em solução aquosa de ácido nítrico 1 M⁽⁵⁾.

2.7.2. Reação de polimerização do ácido poliacrílico

A polimerização do ácido acrílico foi realizada a temperatura ambiente ($25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$) em meio aquoso e purgada com nitrogênio purificado.

A reação foi iniciada através do iniciador redox, nitrato de cério (IV) e amônia (CAN) em solução aquosa de ácido nítrico 1 M⁽⁶⁵⁾.

2.8. Determinação das porcentagens de enxerto, eficiência de enxerto e de homopolímero

As porcentagens de enxerto (% G), eficiência (% E) e de homopolímero (%) foram calculadas a partir das equações abaixo:

$$\% G = \frac{P_2 - P_1}{P_1} \times 100 \quad (22)$$

$$\% E = \frac{P_2 - P_1}{P_3} \times 100 \quad (23)$$

$$\% h = \frac{P_4 - P_2}{P_3} \times 100 \quad (24)$$

onde P_1 , P_2 , P_3 e P_4 correspondem, respectivamente aos pesos do polímero (quitosana ou quitina), do polímero enxertado após a extração do homopolímero com o solvente apropriado, do monômero adicionado e do polímero enxertado antes da extração do homopolímero ^(11,22,25).

2.9 Mistura física

Com o objetivo de testar a eficiência do solvente usado na extração do homopolímero formado durante a reação de enxerto, foi realizado uma mistura física de quitosana e poliácridonitrila (PAN).

A mistura de 2,0003 g de quitosana e 0,9423 g de PAN foi tratada com o solvente N,N-dimetilformamida, mantida sob agitação por 6 horas e em seguida filtrada. O resíduo (quitosana) foi lavado com N,N-dimetilformamida, para eliminar toda PAN, e seco até constatar peso constante.

Desta mistura foram recuperados 1,9839 g de quitosana, o que indica a remoção completa de todo homopolímero

2.10. Análise térmica - DSC

As análises térmicas foram realizadas no Calorímetro de Varredura Diferencial (DSC), marca Perkin-Elmer DSC₂ utilizando nitrogênio como gás inerte. As medidas foram feitas com 6-10 mg de amostra e com uma velocidade de varredura de 20 °C/minuto.

Em compostos extremamente puros, as curvas calorimétricas mostram picos agudos partindo da linha de base, onde a leitura da temperatura de decomposição é bem definida. Entretanto curvas calorimétricas que possuem picos com topo arredondado crescendo lentamente a partir da linha de base, apresentam uma temperatura de decomposição não bem definida, mas abrangendo uma faixa. Neste caso os fabricantes de calorímetros recomendam a correção desta temperatura^(73,74).

O método de leitura da temperatura de decomposição baseado na linha geométrica média é recomendado, achando-se os pontos médios dos segmentos de linha, e conectando os dois lados do pico em vários níveis paralelos a abcissa (figura 4). Então, traçando uma linha através dos pontos médios e pegando a interseção dessa linha com a curva calorimétrica no seu ponto de valor máximo, e a projeção perpendicular deste ponto sobre a abcissa fornece o valor da temperatura⁽⁷³⁾.

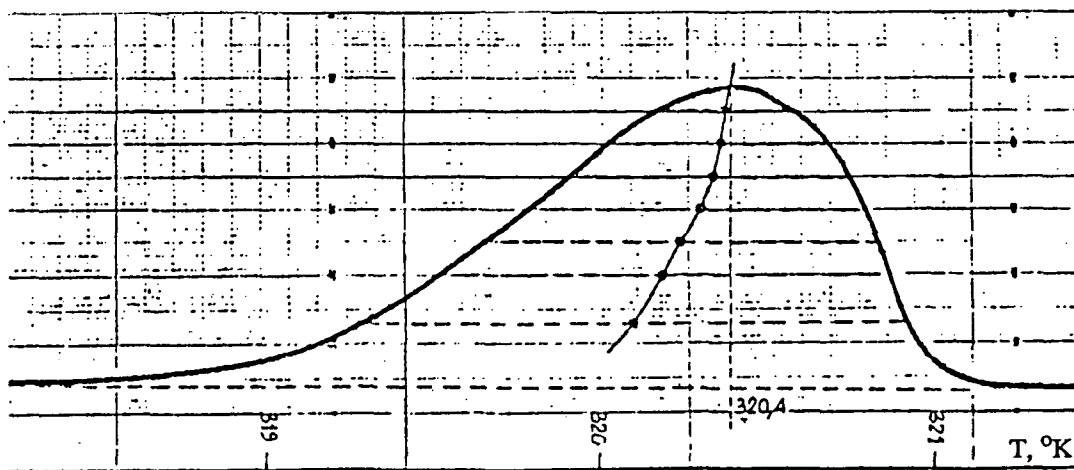


Figura 4. Análise térmica.

2.11. Teste de solubilidade

As amostras de quitosana, mistura física, e quitosana enxertada com diferentes percentuais de enxerto foram tratadas com ácido acético a 10% e mantidas sob agitação por 6 horas. A parte não solubilizada foi separada por centrifugação e secada a vácuo em dessecador com ácido sulfúrico, até peso constante.

A solubilidade também foi testada com N,N-dimetilformamida.

2.12. Razão das absorvâncias obtidas a partir da dependência do tempo de reação e da concentração do iniciador

As absorvâncias foram obtidas a partir do espectro infravermelho das amostras de quitosana (4,227 g) enxertada com acrilonitrila (12,0 g), variando o tempo reacional. As amostras foram retiradas da mistura reacional no período de uma em uma hora. A leitura das absorvâncias foi obtida pelo método de linha de base.

A razão das absorvâncias foi determinado conforme equação abaixo:

$$\text{Razão das Absorvâncias} = A_{(\text{CN})} / A_{(x)} \quad (25)$$

onde: $A = \log(I_0 / I)$, I_0 e I foram obtidos conforme mostra a figura 3, $A_{(x)}$ é a absorvância correspondente as bandas dos grupos NH_2 , C-H e O-H. A banda em 1560 cm^{-1} corresponde à deformação do grupo NH_2 , a banda em 1380 cm^{-1} corresponde ao estiramento C-H, e a banda em 3450 cm^{-1} corresponde ao estiramento O-H. $A_{(\text{CN})}$ é a absorvância lida em 2250 cm^{-1} , que corresponde à deformação axial da ligação do grupo C N^(9,72).

A razão das absorvâncias também foi determinada para diferentes concentrações de cério (IV).

2.13. Determinação da resistência à tração do papel de filtro tratado com quitosana e quitosana enxertada

Tiras de papel de filtro com $15,0 \pm 0,1$ mm de largura e 250 mm de comprimento foram tratadas com solução de 2% de quitosana em ácido acético a 10%, e com 2% de quitosana enxertada com PAN com diferentes porcentagens de enxerto em ácido acético a 10%. Os corpos de prova foram mantidos neste solução por 1 hora e 30 minutos, em seguida foram secos a temperatura ambiente.

Os ensaios de resistência foram realizados na máquina de ensaio de tração, a temperatura ambiente, com umidade relativa controlada e com 180 mm de distância entre as garras, segundo as normas da ABNT, NBR 7536⁽⁷⁵⁾ e NBR 6740⁽⁷⁶⁾. Os ensaios foram realizados com seis corpos de prova para cada caso.

CAPÍTULO III

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Reações de copolimerização de enxerto da acrilonitrila sobre quitosana na presença de Ce^{4+}

Reações de copolimerização de enxerto da poliacrilonitrila sobre quitosana foram estudadas com diferentes concentrações de iniciador Ce^{4+} e de monômero, tempos de reação e meios reacionais. A dependência entre estas variáveis e a porcentagem de enxerto (% G) e a porcentagem de eficiência (% E) foi observada.

3.1.1. Efeito da concentração do iniciador Ce^{4+} em meio homogêneo

A influência da concentração do iniciador Ce^{4+} , nas porcentagens de enxerto e de eficiência, foi estudada por vários autores, com a tendência mostrada na figura 5.

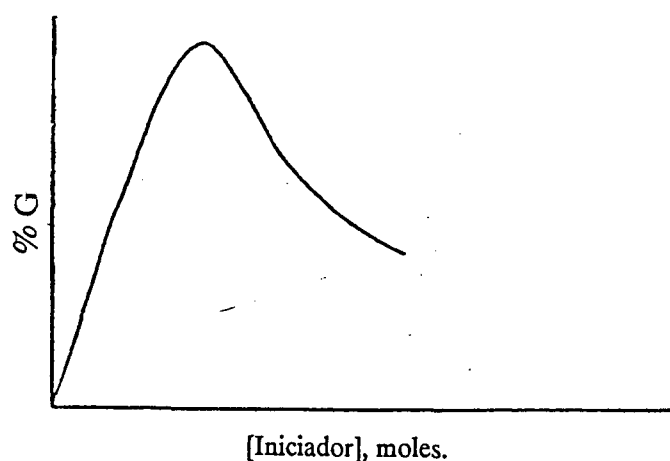


Figura 5. Curva típica da porcentagem de enxerto em função da concentração do iniciador.

Esta tendência foi observada para uma variedade de substratos, monômeros e em diferentes condições reacionais^(12,17,20,22,26,27,77,78).

Os dados da tabela 3 mostram que, com o aumento da concentração do Ce^{4+} , a porcentagem de enxerto e a porcentagem de eficiência também aumentam. Entretanto, aumentando a concentração do Ce^{4+} além de um valor máximo (de $4,88 \cdot 10^{-3}$ moles/l para $9,76 \cdot 10^{-3}$ moles/l), as respectivas porcentagens diminuem.

Isto pode ser atribuído a participação do íon Ce^{4+} , em elevadas concentrações, na formação de radicais terminais, contribuindo assim para a terminação do crescimento da cadeia polimérica. Outro fator que contribui à diminuição das porcentagens sob elevadas concentrações de iniciador é o aumento da formação de homopolímero^(22,77,78), que compete com a reação de enxerto pelo monômero disponível.

Tabela 3. Efeito da concentração do iniciador redox Ce^{4+} no enxerto da acrilonitrila sobre quitosana em meio homogêneo.

Exp. Nº ^a	Ce^{4+} ml (M) ^b	$Ce^{4+} \times 10^3$ moles/litro ^c	AN ^(d) (g)	G (%)	E (%)	h (%)	N ^e (%)
1	2,5 (0,001)	$4,88 \times 10^{-2}$	3,0	3,9	2,6	13,8	6,60
2	2,5 (0,05)	2,44	3,0	18,8	12,5	17,7	7,25
3	2,5 (0,1)	4,88	3,0	26,4	17,4	9,3	8,81
4	2,5 (0,2)	9,76	3,0	10,7	7,1	24,9	7,00

a Solução de 2,0 g de quitosana (com 83,1% de desacetilação e com 6,45% de nitrogênio) em 45 ml de ácido acético (3%). Todos os experimentos foram realizados a $25^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$, durante 3 horas.

b Nitrato de Ce^{4+} e amônia, dissolvido em solução aquosa de HNO_3 1 M.

c Molaridade do Ce^{4+} na mistura reacional.

d AN - Acrilonitrila.

e Determinação do nitrogênio pelo método de Kjeldahl.

3.1.2. Efeito da concentração do iniciador Ce^{4+} em meio heterogêneo

Quando a reação de copolimerização de enxerto foi realizada em meio heterogêneo, observou-se um comportamento similar ao meio homogêneo, porém com menores porcentagens de enxerto e eficiência, como mostra a Tabela 4. Isto pode ser

atribuído ao fato que, em meio homogêneo, existe um maior número de sítios ativos acessíveis para ocorrer o enxerto do que no meio heterogêneo⁽²²⁾.

Devido a esta constatação, todos os demais experimentos foram realizados em meio homogêneo.

Tabela 4. Efeito da concentração do iniciador redox Ce^{4+} no enxerto da acrilonitrila sobre quitosana em meio heterogêneo.

Exp. Nº ^a	Ce^{4+} ml (M) ^b	$Ce^{4+} \times 10^3$ moles/litro ^c	AN ^d (g)	G (%)	E (%)
1	2,5 (0,001)	$4,88 \times 10^{-2}$	3,0	.	.
2	2,5 (0,05)	2,44	3,0	2,3	1,5
3	2,5 (0,1)	4,88	3,0	16,5	11,0
4	2,5 (0,2)	9,76	3,0	.	.

a Solução de 2,0 g de quitosana (com 83,1% de desacetilação) em 45 ml de água bidestilada. Todos os experimentos foram realizados a $25^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$, durante 3 horas.

b Nitrato de Ce^{4+} e amônia, dissolvido em solução aquosa de HNO_3 1 M.

c Molaridade do Ce^{4+} na mistura reacional.

d AN - Acrilonitrila.

3.1.3. Efeito da concentração do monômero acrilonitrila em meio homogêneo

A Tabela 5 mostra o efeito da concentração de acrilonitrila (AN) sobre a porcentagem de enxerto (% G) e eficiência (% E). O aumento da [AN] é acompanhado por aumento significativo da porcentagem de enxerto até a concentração de 2,020 moles/l, Sendo que, em concentração mais elevada de acrilonitrila as porcentagens de enxerto e de eficiência começam a decair. Isto pode ser explicado pelo fato de que as cadeias enxertadas agem como barreiras de difusão, impedindo a difusão do monômero e dos radicais livres sobre a cadeia de quitosana para um posterior enxerto^(24,78).

Tabela 5. Efeito da concentração do monômero (acrilonitrila) no enxerto sobre a quitosana com iniciador Ce^{4+} em meio homogêneo ^a.

Exp. N°	Ce^{4+} ml (M)	AN (g)	[AN] moles/l	G (%)	E (%)	h (%)	N (%)
1	2,5 (0,1)	2,0	0,741	10,4	10,4	1,0	6,69
2	2,5 (0,1)	3,0	1,084	26,1	17,4	9,2	7,93
3	2,5 (0,1)	6,0	2,020	115,1	38,4	18,0	17,18
4	2,5 (0,1)	7,0	2,305	27,1	7,6	5,5	9,87
5	2,5 (0,1)	8,0	2,576	5,6	1,4	0,1	.

a Solução de 2,0 g de quitosana (com 80,0% de desacetilação e com 6,08 % de nitrogênio) em 45 ml de ácido acético (3%). Todos os experimentos foram realizados a $25^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$, durante 3 horas.

3.1.4. Efeito do tempo na copolimerização de enxerto em meio homogêneo

A figura 6 mostra, através das razões das absorbâncias A_{CN}/A_{NH_2} , A_{CN}/A_{CH} e A_{CN}/A_{OH} , o efeito do tempo na reação de copolimerização de enxerto.

Na mesma figura podemos observar um aumento acentuado da razão A_{CN}/A_{CH} até o tempo de 2 horas, sendo que, após este período, esta razão permanece aproximadamente constante. Para a razão A_{CN}/A_{OH} , o aumento foi verificado até o tempo de uma hora, enquanto que o aumento da razão A_{CN}/A_{NH_2} foi mais prolongado, até 3 horas, porém menos acentuado.

Este aumento inicial das razões das absorbâncias é devido ao aumento do número de sítios ativos no estágio inicial da reação. Em períodos de reação mais prolongados, o número de sítios disponíveis para o enxerto decresce até um ponto onde quase todos os sítios estão enxertados^(24,22,27,77).

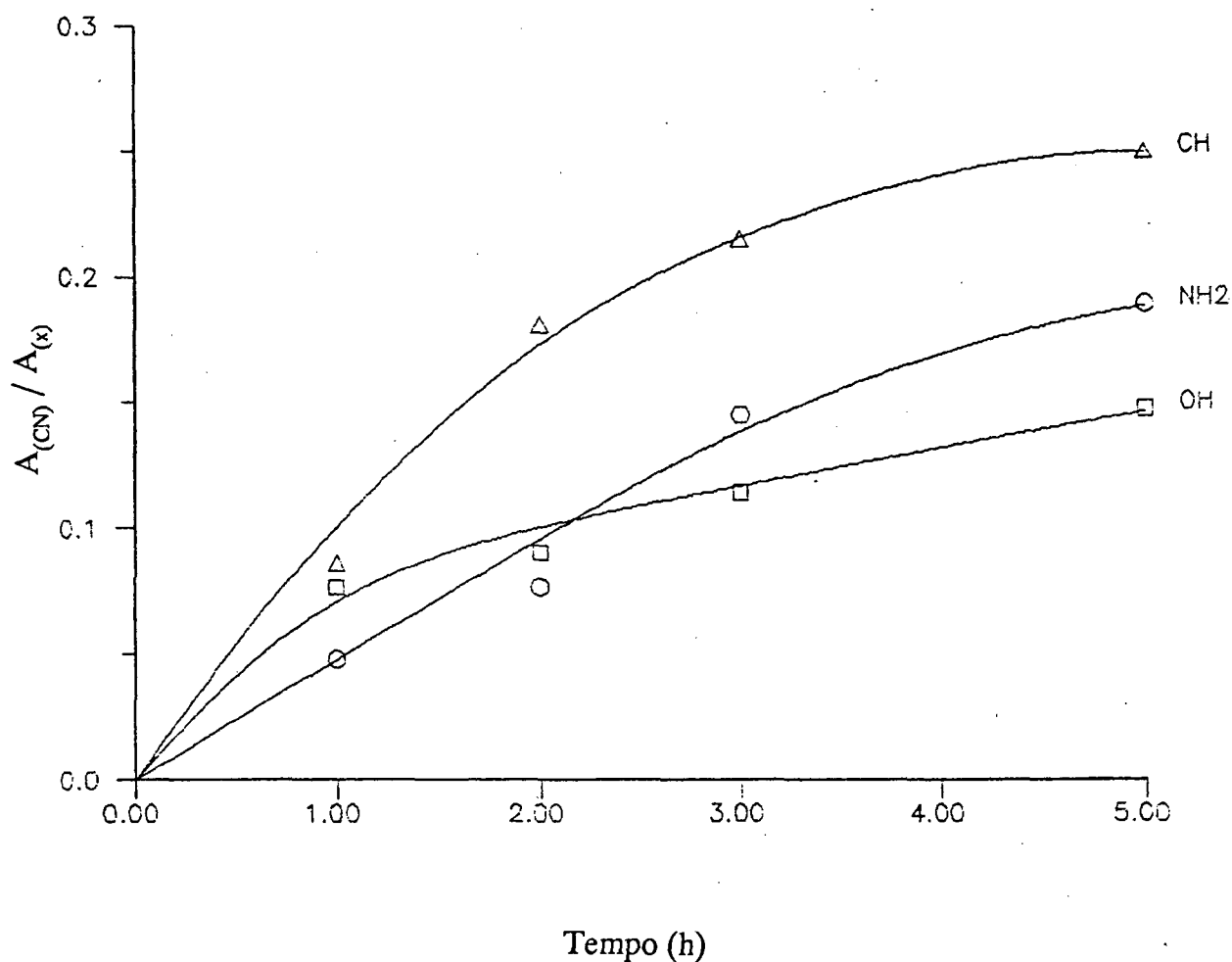


Figura 6. Relação entre as razões das absorvâncias (A_{CN}/A_{NH_2} , A_{CN}/A_{CH} e A_{CN}/A_{OH}) e o tempo de reação.

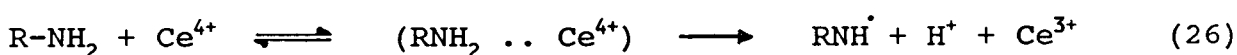
O íon cério (IV) é um oxidante extremamente potente e versátil de um elétron. As oxidações são muito rápidas, e mesmo substâncias não muito reativas, tais como ácidos carboxílicos e compostos aromáticos, podem ser oxidadas⁽⁷⁹⁾. É conhecido a participação do íon cério na formação de complexos com substratos com diferentes grupos funcionais, tais como -OH, -COOH, -HN₂, -CONH₂, -SH e SS^(20,23,80). A formação de complexos 1:1 com álcoois foi confirmado por estudos cinéticos⁽⁸¹⁾.

Recentemente, as constantes de formação de muitos complexos de Ce⁴⁺ com álcoois têm sido medidas⁽⁸²⁾. O mecanismo de reações de oxidação de álcoois indica que

a clivagem da ligação C-H é a etapa determinante da velocidade e que um complexo ativado acíclico é envolvido⁽⁸³⁾.

Geralmente os íons céricos não são muito reativos frente a aminas alifáticas⁽⁸⁴⁾. Por outro lado, as aminas aromáticas e vinil aminas são oxidadas pelo íon cérico^(84,86), o que em muitos casos tem sido atribuído à presença de radicais amínicos como intermediários reativos.

O mecanismo proposto é similar ao observado na oxidação de anilinas pelo íon cúprico, via transferência de um elétron⁽⁸⁷⁾.



A formação de sítios reativos durante a reação de copolimerização de enxerto será discutida detalhadamente no sub-capítulo 3.5 - Discussão Geral.

3.2. Evidências de enxerto

3.2.1. Espectro infravermelho

A formação de copolímeros enxertados foi inicialmente confirmada por espectroscopia de infravermelho. Os espectros de infravermelho da quitosana, PAN e da quitosana enxertada são mostrados nas figuras 7, 8 e 9, respectivamente.

No espectro de infravermelho da quitosana, figura 7, é observada uma banda característica em 1590 cm^{-1} , que corresponde à deformação NH_2 ⁽²⁹⁾. O espectro de infravermelho da PAN, figura 8, mostra um pico intenso na região de 2245 cm^{-1} , correspondente à deformação axial $-\text{C}\equiv\text{N}$ ⁽³⁰⁾. O espectro do copolímero poli(acrilonitrila)-g-quitosana obtido na reação de enxerto e tratado com DMF para a extração do homopolímero (PAN) mostra ambos os picos, o de 1590 cm^{-1} da quitosana e o de 2245 cm^{-1} do grupo $-\text{C}\equiv\text{N}$ da PAN, evidenciando assim, de uma forma preliminar, a ocorrência do enxerto. Entretanto, essa evidência preliminar deverá ser corroborada por outros ensaios, como balanço de massa, solubilidade, análise elementar, DSC e outros.

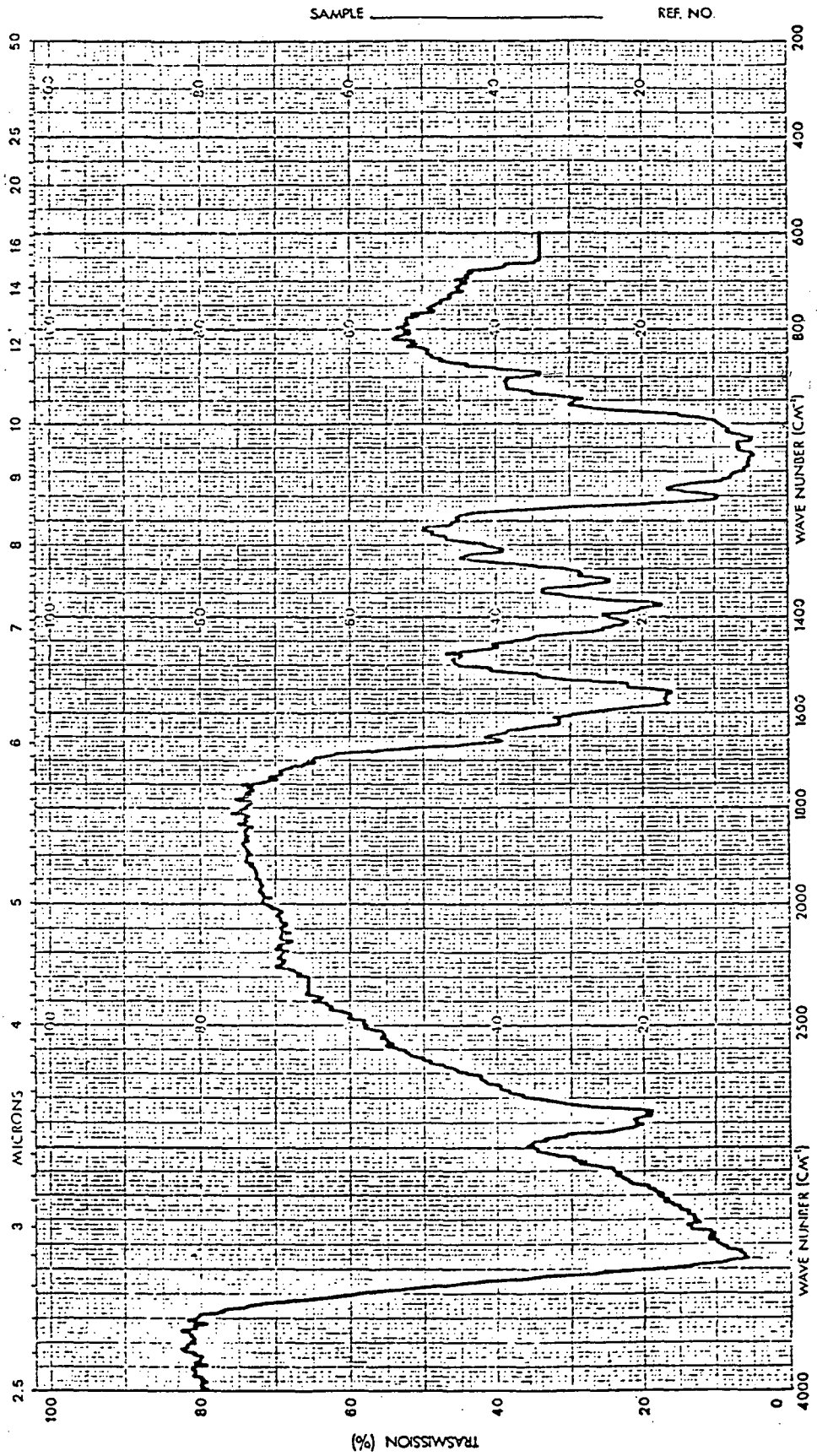


Figura 7. Espectro infravermelho da quitosana, tirado em filme.

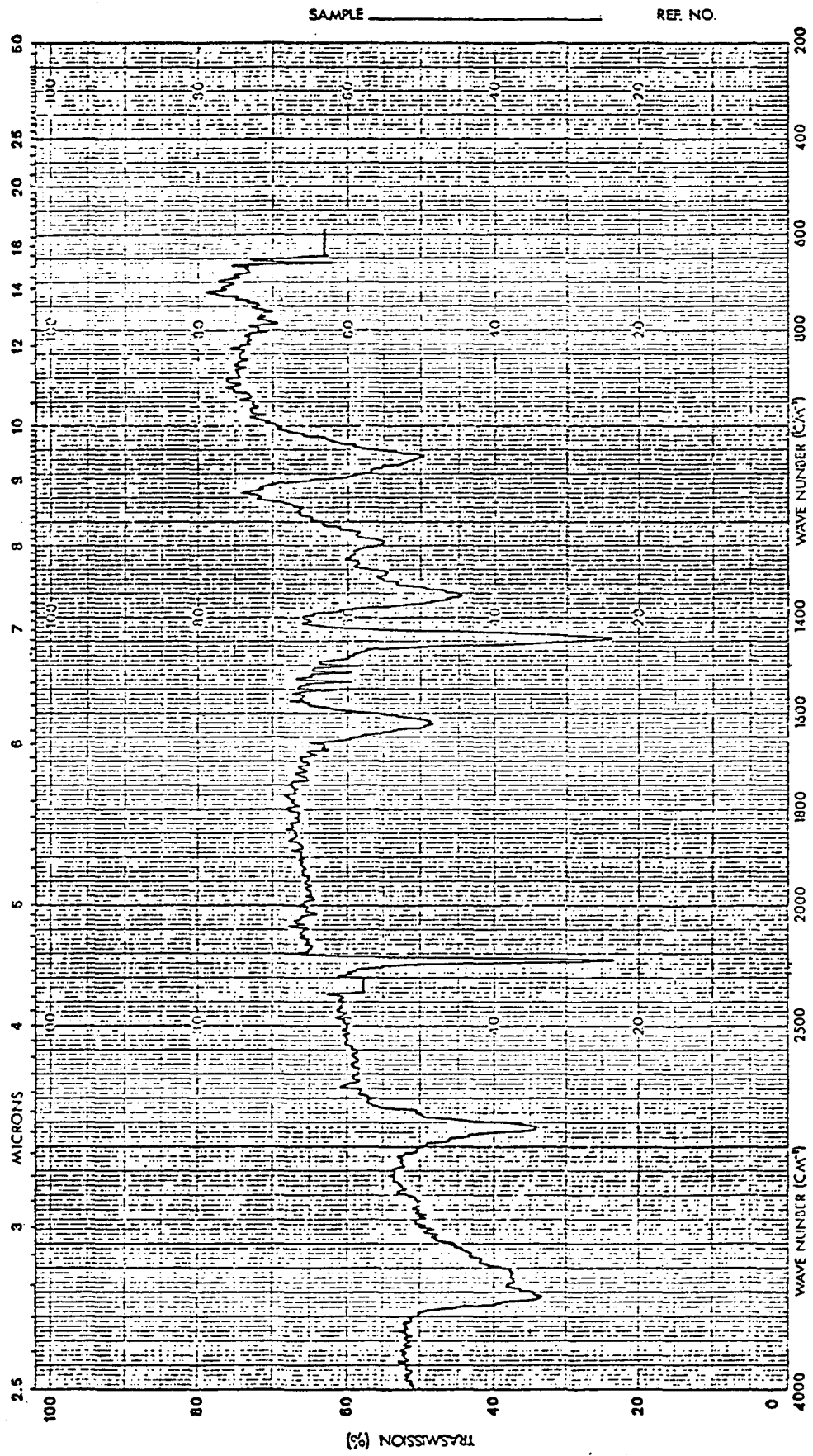


Figura 8. Espectro infravermelho da poliacrilonitrila, tirado em KBr.

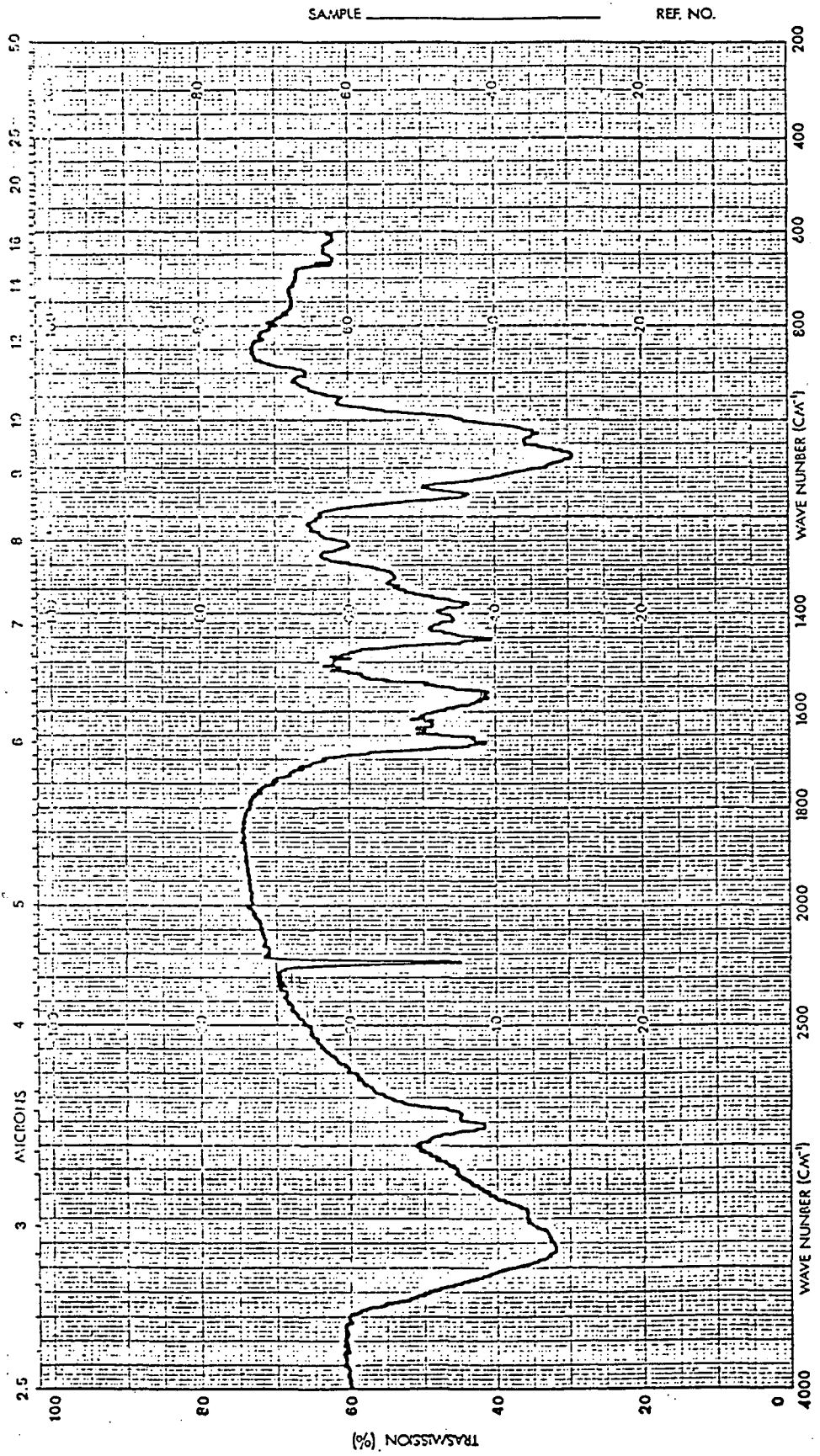


Figura 9. Espectro infravermelho da quitosana g-PAN com 115,1 % G, tirado em KBr.

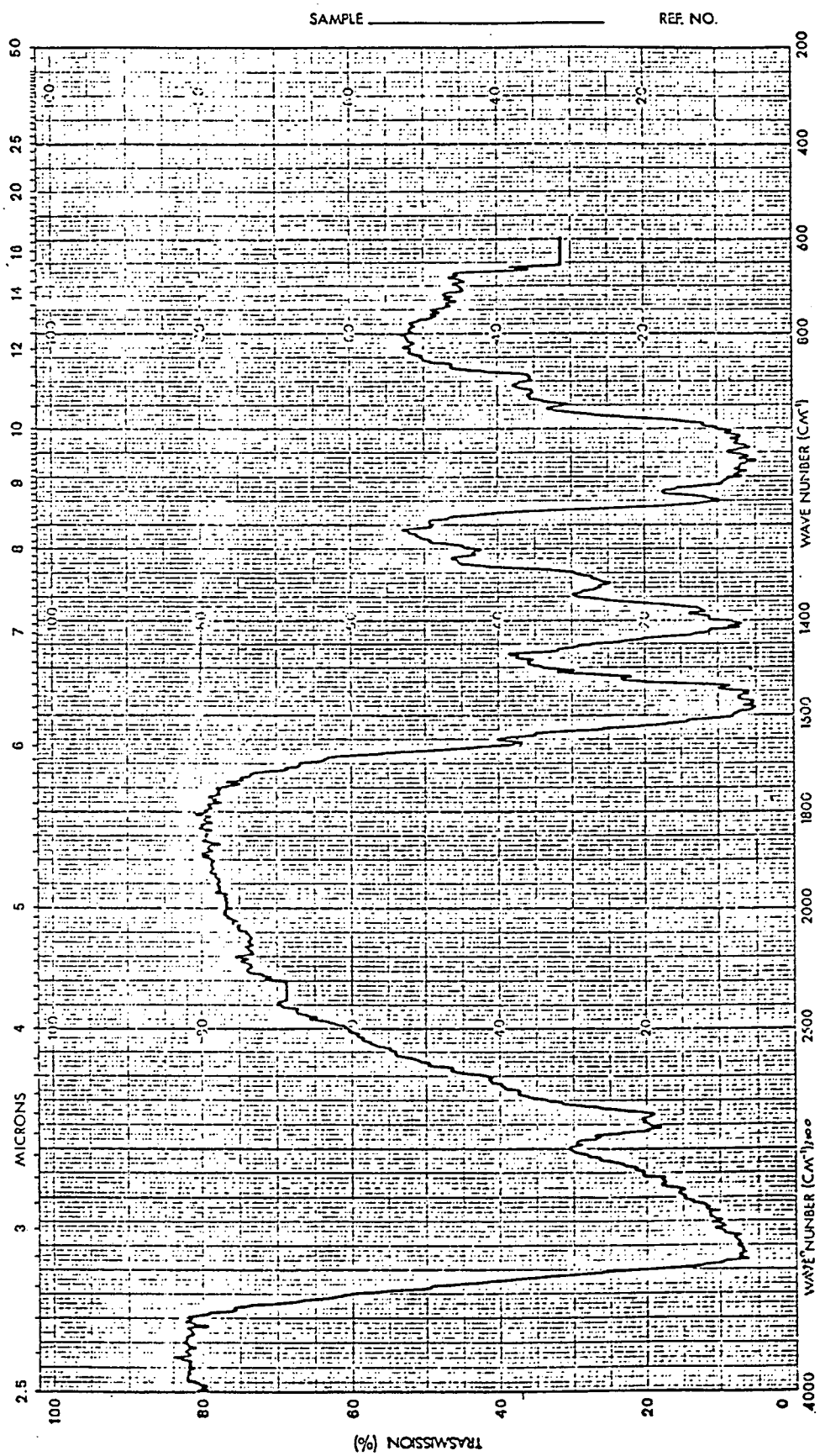


Figura 10. Espectro infravermelho da quitosana após extração da mistura física, tirado em KBr.

3.2.2. Solubilidade

Um método simples para evidenciar a formação de quitosana enxertada com poliacrilonitrila é baseado na solubilidade do copolímero enxertado (poliacrilonitrila-g-quitosana) com diferentes graus de enxerto, do homopolímero poliacrilonitrila (PAN) e da quitosana.

A poliacrilonitrila é solúvel em N,N-dimetilformamida (DMF), enquanto que a quitosana enxertada com PAN é insolúvel neste solvente⁽¹⁸⁾.

Entretanto, a PAN (0,9423 g) contida numa mistura física com quitosana (2,0003 g) quando tratada com N,N-dimetilformamida é completamente solubilizada. O resíduo não solúvel foi secado a vácuo em dessecador com ácido sulfúrico e 1,9839 g de quitosana foram recuperados.

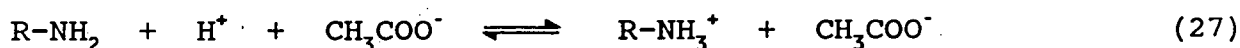
Na figura 10 é mostrado o espectro de infravermelho desta quitosana recuperada, evidenciando assim a eficiência do solvente usado.

Na Tabela 6 podemos observar, nas condições utilizadas, que a quitosana é totalmente solúvel em ácido acético diluído⁽²⁹⁾, mas que, para a quitosana enxertada, a solubilidade depende do grau de enxerto. A medida que a porcentagem de enxerto aumenta, a solubilidade diminui.

Tabela 6. Solubilidade das amostras de PAN, quitosana e quitosanas enxertadas nos solventes DMF e ácido acético (10%).

Amostras	% Enxerto	Solubilidade em	
		DMF	Ác. acético (10%)
Poliacrilonitrila	sem	100 %	~ 0 %
Quitosana	sem	~ 0 %	100 %
Quitosana + PAN (2,0003 g + 0,9423 g)	mist.física	32,02 %	67,98 %
Quitosana g-PAN	10,4	~ 0 %	79,40 %
Quitosana g-PAN	18,8	~ 0 %	59,33 %
Quitosana g-PAN	26,4	~ 0 %	48,53 %
Quitosana g-PAN	115,1	~ 0 %	~ 0 %

O copolímero enxertado, poliacrilonitrila-g-quitosana com 115,13 % G mostra-se insolúvel em DMF, bem como em ácido acético diluído. Isto pode ser explicado pelo fato de não existirem mais grupos NH_2 livres para interagirem com o ácido acético diluído conforme mostrado na reação abaixo.



Desta forma é possível afirmar que o produto obtido, não é uma simples mistura física, mas que existem ligações químicas mais fortes entre a quitosana e PAN.

3.2.3. Análise elementar

A determinação de C, H, N foi realizada nos produtos enxertados, bem como na quitosana e PAN. Os dados experimentais da análise elementar foram comparados com os valores calculados conforme mostrado na Tabela 7.

Tabela 7. Análise elementar da poliacrilonitrila (PAN), quitosana e quitosana enxertada com PAN.

Amostras	Valores calculados ^a			Valores encontrados		
	% C	% H	% N	% C	% H	% N
Poliacrilonitrila	66,79	5,75	25,97	66,66	5,67	25,25
Quitosana	38,30	7,41	6,98	37,24	6,32	6,45
Quitosana g-PAN (% G = 26,2)	38,06	7,11	7,80	38,61	6,39	7,09
Quitosana g-PAN (% G = 115,1)	54,94	5,63	17,03	54,03	6,46	17,98

a Os valores calculados para PAN, Quitosana e Quitosana g-PAN (26,2 % G e 115,1 % G), contém 0,05; 1,73; 1,95 e 0,43 mol de água respectivamente.

A Tabela 3 mostra as porcentagens de nitrogênio (% N) determinados pelo método de Kjeldahl. Todas as determinações foram realizadas em duplicata. O teor de Nitrogênio da quitosana (6,45%) está de acordo com o apresentado na literatura⁽⁸⁸⁾.

Esses resultados estão de acordo com os da Tabela 7, mostrando que a porcentagem de nitrogênio aumenta com o grau de enxerto (% G).

3.2.4. Análise térmica

A calorimetria de varredura diferencial (DSC) tem se mostrado muito útil para auxiliar na constatação da formação de copolímeros enxertados^(30,78).

Na figura 11 temos os termogramas do DSC da PAN, quitosana, mistura física e quitosana enxertada com diferentes graus de enxerto.

A PAN mostra um pico exotérmico proeminente (agudo) em 335°C, devido a degradação dos produtos voláteis tais como acrilonitrila, HCN, acetonitrila e outros⁽⁵⁹⁾. A quitosana com aproximadamente 80% de desacetilação mostra primeiramente um pico endotérmico na faixa de 100°C (correspondente a água adsorvida), seguido de um efeito exotérmico a 304°C, provavelmente devido a decomposição do grupo amino⁽⁶²⁾.

O termograma da mistura física de quitosana e PAN, 1:1/2 (peso:peso) mostra um intenso pico exotérmico semelhante ao pico da PAN, deslocada a 301°C.

Para a quitosana enxertada (10,7% G), o pico exotérmico sofreu um deslocamento para 293°C, sendo de magnitude menor. A medida que o grau de enxerto aumenta, maior é o deslocamento do pico, como mostra a figura 11. Para a poliácrlonitrila-g-quitosana com 115,1 % G, o pico exotérmico aparece em 275°C.

Isto pode ser explicado pelo aumento das cadeias laterais enxertadas (número de substituintes), que diminuem a estabilidade térmica do polímero. Pois polímeros com poucas ramificações são termicamente mais estáveis⁽⁵⁸⁾, reforçando assim a evidência do enxerto através da formação de uma ligação covalente entre PAN e quitosana.

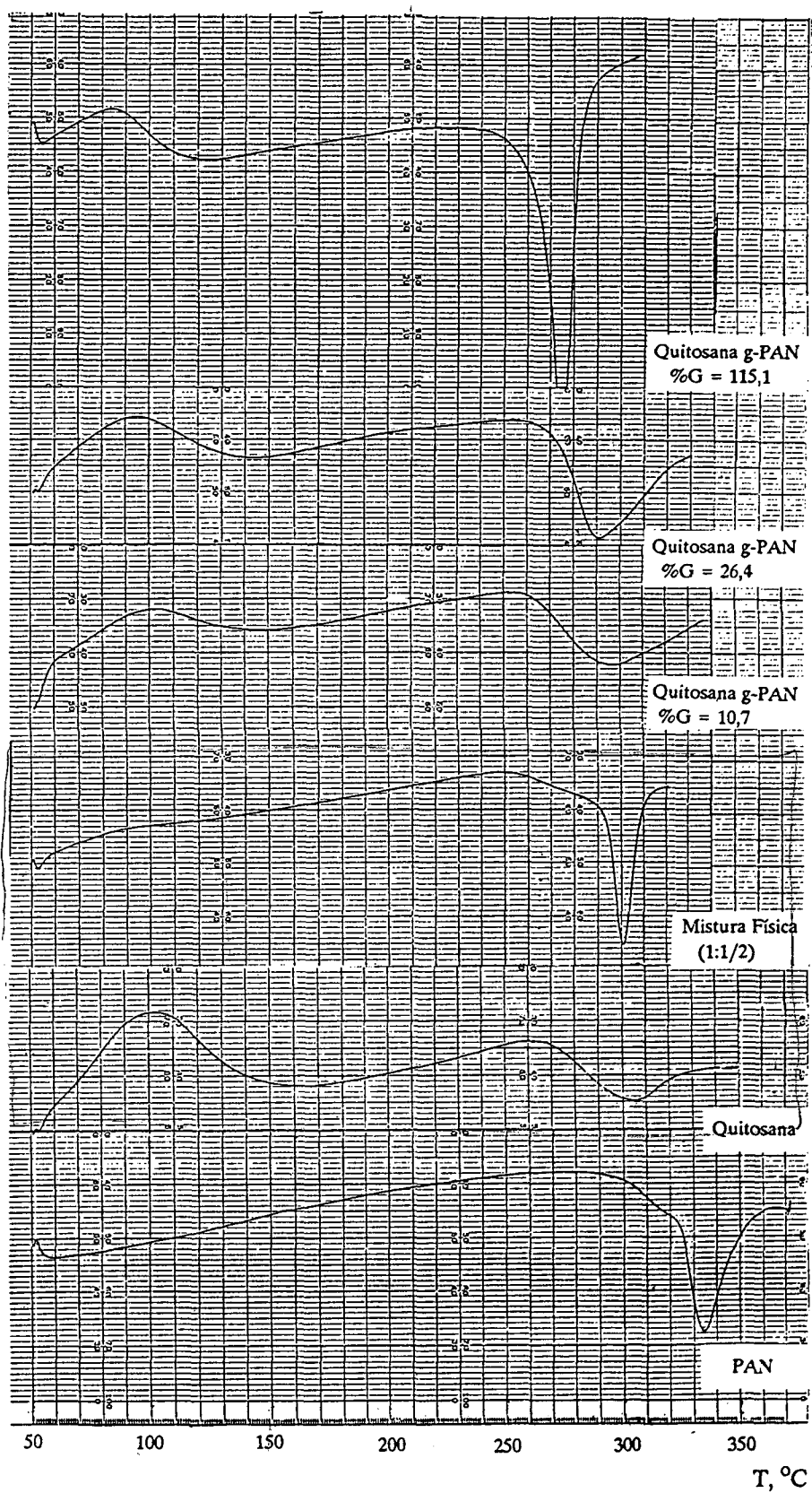


Figura 11. Termogramas - DSC.

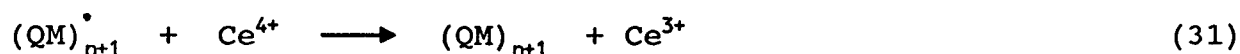
3.2.5. Mecanismo de enxerto evidenciado pelos efeitos da variação da concentração do iniciador e do tempo

O íon Ce^{4+} como iniciador de reações de copolimerização de enxerto, tem a capacidade de formar complexos com vários grupos funcionais tais como $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$, $-SH$ e $SS^{(20,23,79,80)}$.

A quitina e quitosana possuem, além do grupo hidroxila, grupamentos amido e amino respectivamente, que interagem com o íon Ce^{4+} , formando complexos em que há transferência de um elétron, gerando sítios de radicais livres tanto na molécula de quitina ou quitosana, como na molécula do monômero, da seguinte maneira⁽²⁰⁾:



O íon Ce^{4+} participa da reação de enxerto na etapa inicial (29), gerando sítios ativos onde ocorre o enxerto da acrilonitrila. A medida que aumenta a concentração do iniciador também aumenta o número de sítios ativos. No entanto, aumentando a concentração de Ce^{4+} além de um certo limite (de $4,88 \times 10^{-3}$ a $9,76 \times 10^{-3}$ moles/l), este participa na terminação do crescimento da cadeia enxertada com a formação de radicais terminais, como mostrado na reação (31)^(22,26,27):



A figura 12 mostra que o aumento das concentrações de Ce^{4+} até um certo valor limite (0,1 M) provoca um aumento nas razões das absorvâncias. Estes resultados estão de acordo com as % G e % E obtidas pelo balanço de massa, mostrados na tabela 3.

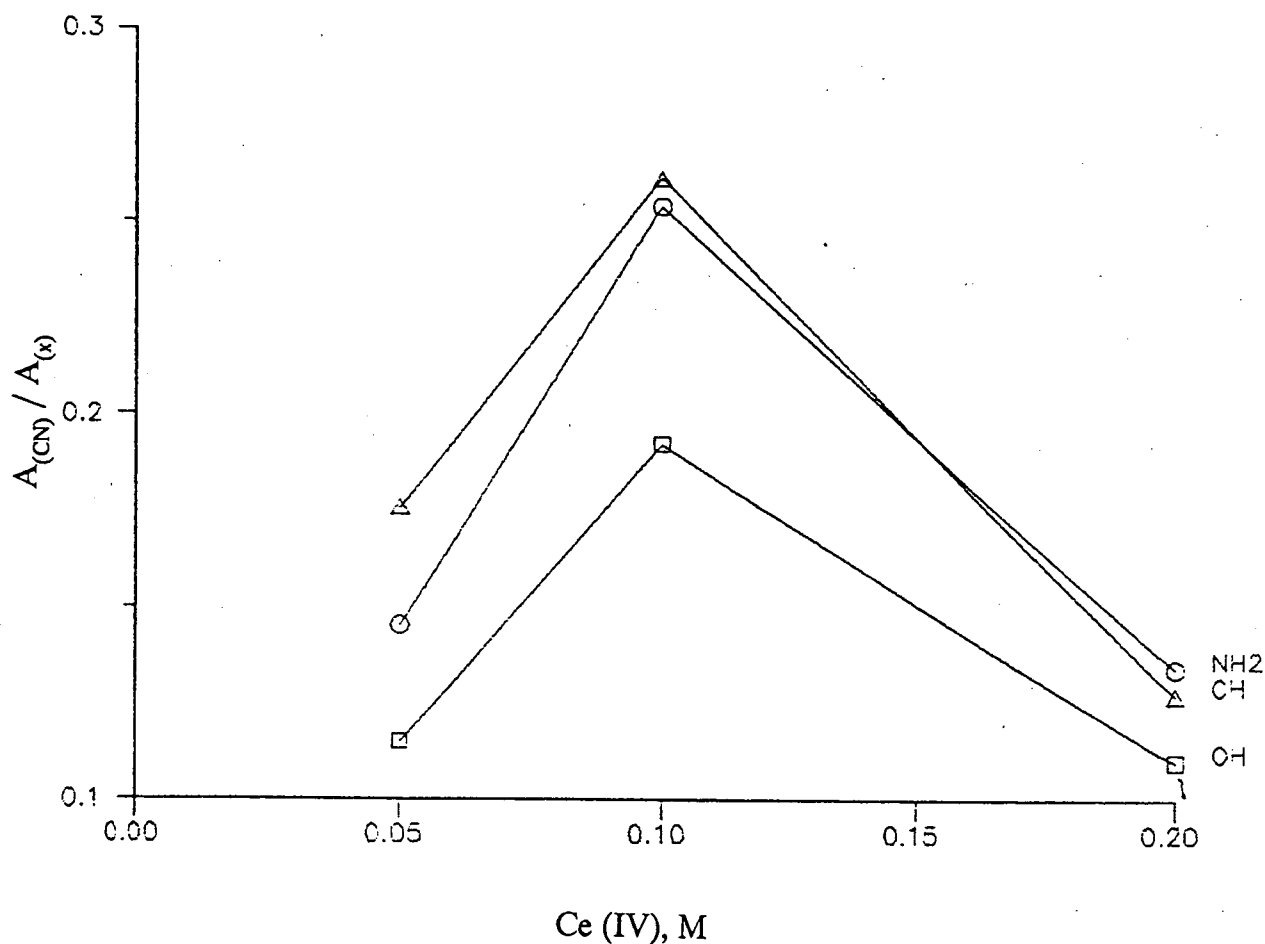


Figura 12. Relação entre as razões das absorvâncias (A_{CN}/A_{NH_2} , A_{CN}/A_{CH} e A_{CN}/A_{OH}) e a concentração do iniciador Ce^{4+} .

Na figura 12 podemos ainda observar que para a concentração 0,1 M de Ce^{4+} as razões estão ordenadas da seguinte forma: $A_{CN}/A_{CH} > A_{CN}/A_{NH_2} > A_{CN}/A_{OH}$. Variando o tempo de reação e mantendo constante a concentração do iniciador Ce^{4+} em 0,1 M, foi observado um comportamento similar para o tempo de 3 horas (ver figura 6).

3.3. Reações de enxerto do ácido acrílico sobre quitina

A reação de copolimerização de enxerto do ácido acrílico sobre quitina iniciada com o íon Ce^{4+} foi realizada sob as mesmas condições reacionais do enxerto da acrilonitrila sobre quitosana, aumentando-se apenas o tempo de reação para 6 horas e 30 minutos.

A porcentagem de enxerto obtida nestas condições foi de 40,8%, a porcentagem de eficiência de 27,2%, o teor de nitrogênio igual a 3,67%, comparado com 5,98% da quitina.

Nas figuras 13, 14 e 15 temos os espectros infravermelhos da quitina, ácido poliacrílico e quitina enxertada com ácido poliacrílico. No espectro do ácido poliacrílico (figura 14) podemos observar uma banda característica na região de 1700 cm^{-1} que corresponde ao estiramento $C=O$. A mesma banda foi observada no espectro da quitina enxertada com ácido poliacrílico (figura 15).

Através da mistura física de quitina e ácido poliacrílico, foi testada a eficiência do solvente usado (água), na remoção do ácido poliacrílico formado durante a reação de enxerto. A mistura física de 2,04 g de quitina e 1,07 g de ácido poliacrílico foi tratada com 100 ml de água destilada, sob agitação durante 6 horas, e em seguida filtrada. O resíduo foi lavado com água e seco a 70°C até peso constante, e 1,98 g de quitina foram recuperados.

Isto indica que o ácido poliacrílico foi completamente removido da mistura física pela água. Este resultado foi confirmado pelo espectro infravermelho da quitina recuperada, mostrado na figura 16, onde observamos a ausência da banda de absorção na região de 1700 cm^{-1} do ácido poliacrílico que estava presente no espectro infravermelho da mistura física antes do tratamento.

O material enxertado (quitosana g-ácido poliacrílico) foi testado por de Fávere⁽⁸⁹⁾ como quelante para íons de Cd^{+2} , sob condições de ensaio predeterminadas, apresentando melhor absorção do que a quitina e quitosana não enxertadas, na faixa de pH estudada.

A eficiência do material enxertado na quelação de Cd^{+2} foi confirmado através do filtrado, que foi obtido após o material enxertado permanecer em solução aquosa na presença de Cd^{+2} por um período de tempo previamente estabelecido.

A posterior remoção do Cd^{+2} do produto enxertado foi realizada com um eluente adequado, e o teor de Cd^{+2} absorvido sobre o produto foi determinado por voltametria de redissolução anódica (VRA).

Caso o produto reacional fosse uma simples mistura física de ácido poliacrílico e quitina, o ácido poliacrílico seria facilmente solubilizado em água e arrastado junto com o filtrado, carregando consigo os íons Cd^{+2} complexados através dos grupos carboxílicos.

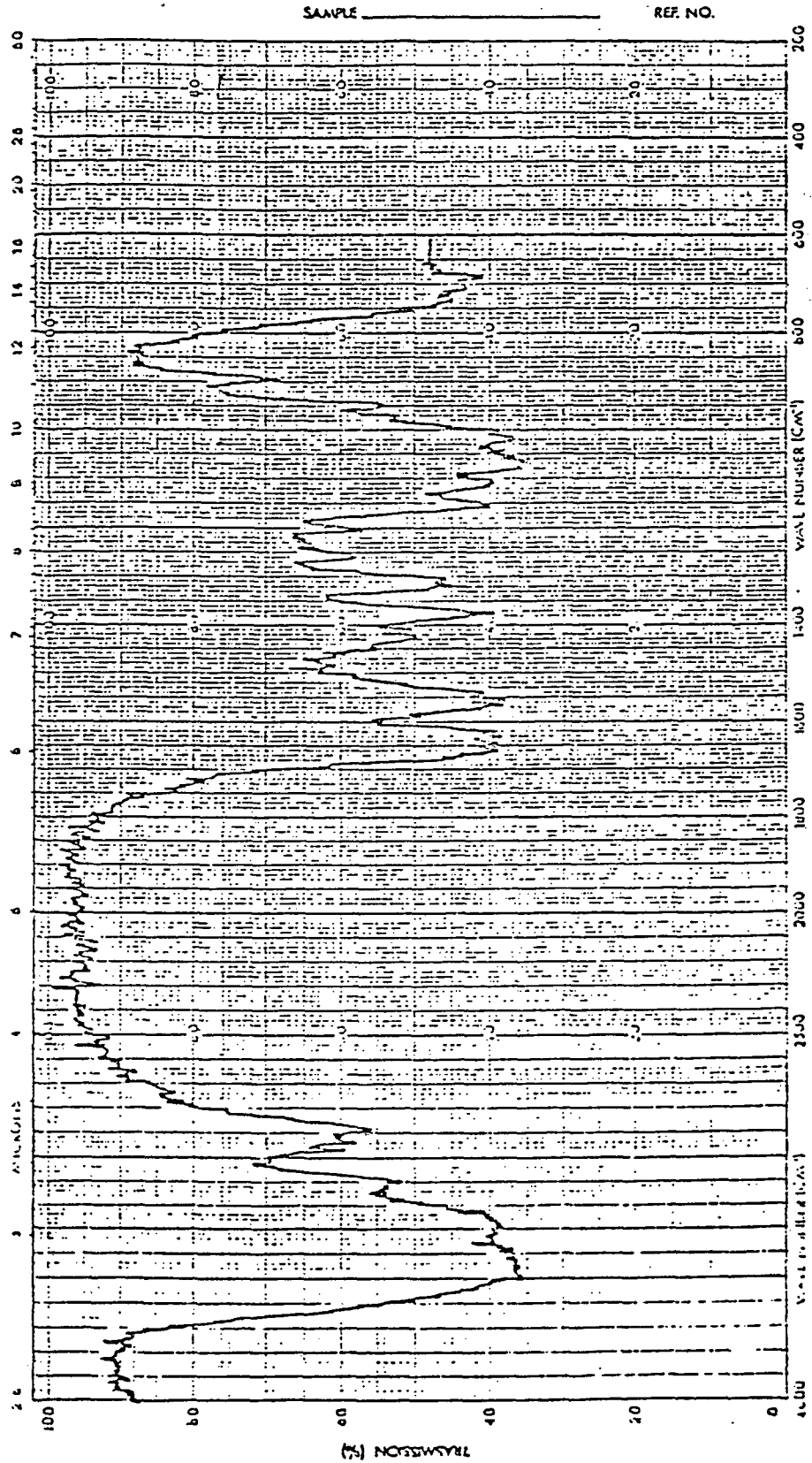


Figura 13. Espectro infravermelho da quitina, tirado em KBr.

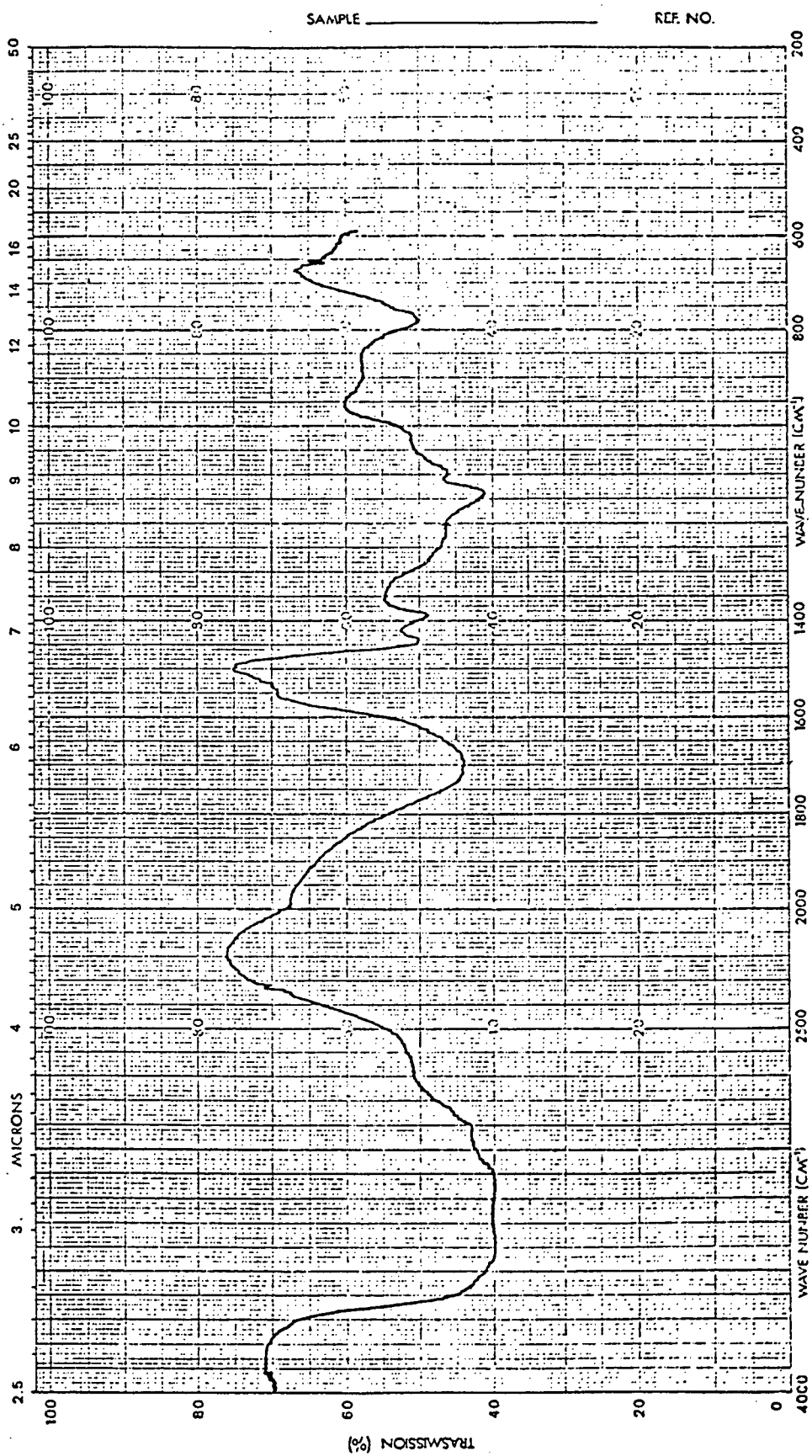


Figura 14. Espectro infravermelho do ácido poliacrílico.

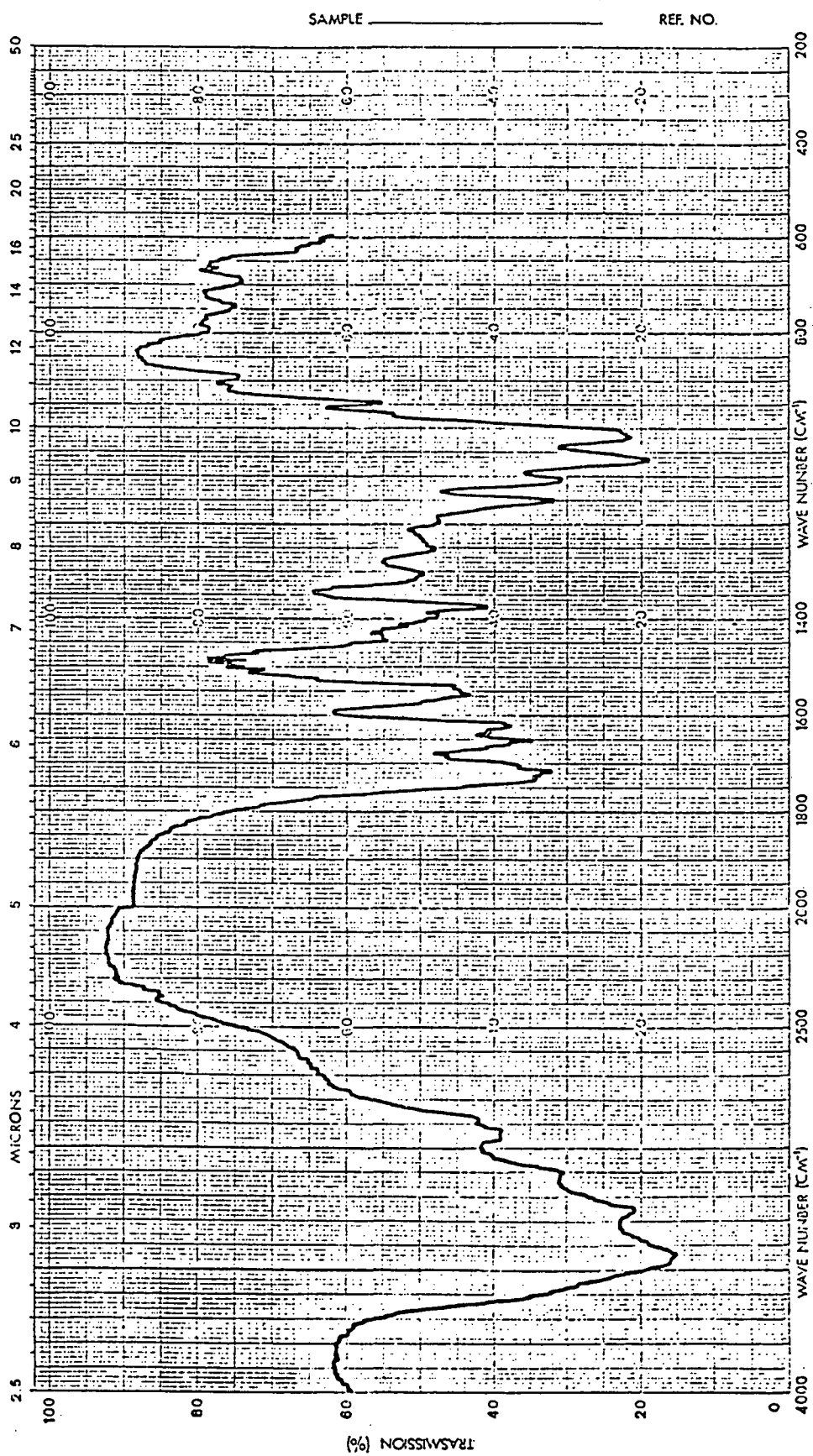


Figura 15. Espectro infravermelho da quitina g-ácido poliacrílico, tirado em KBr.

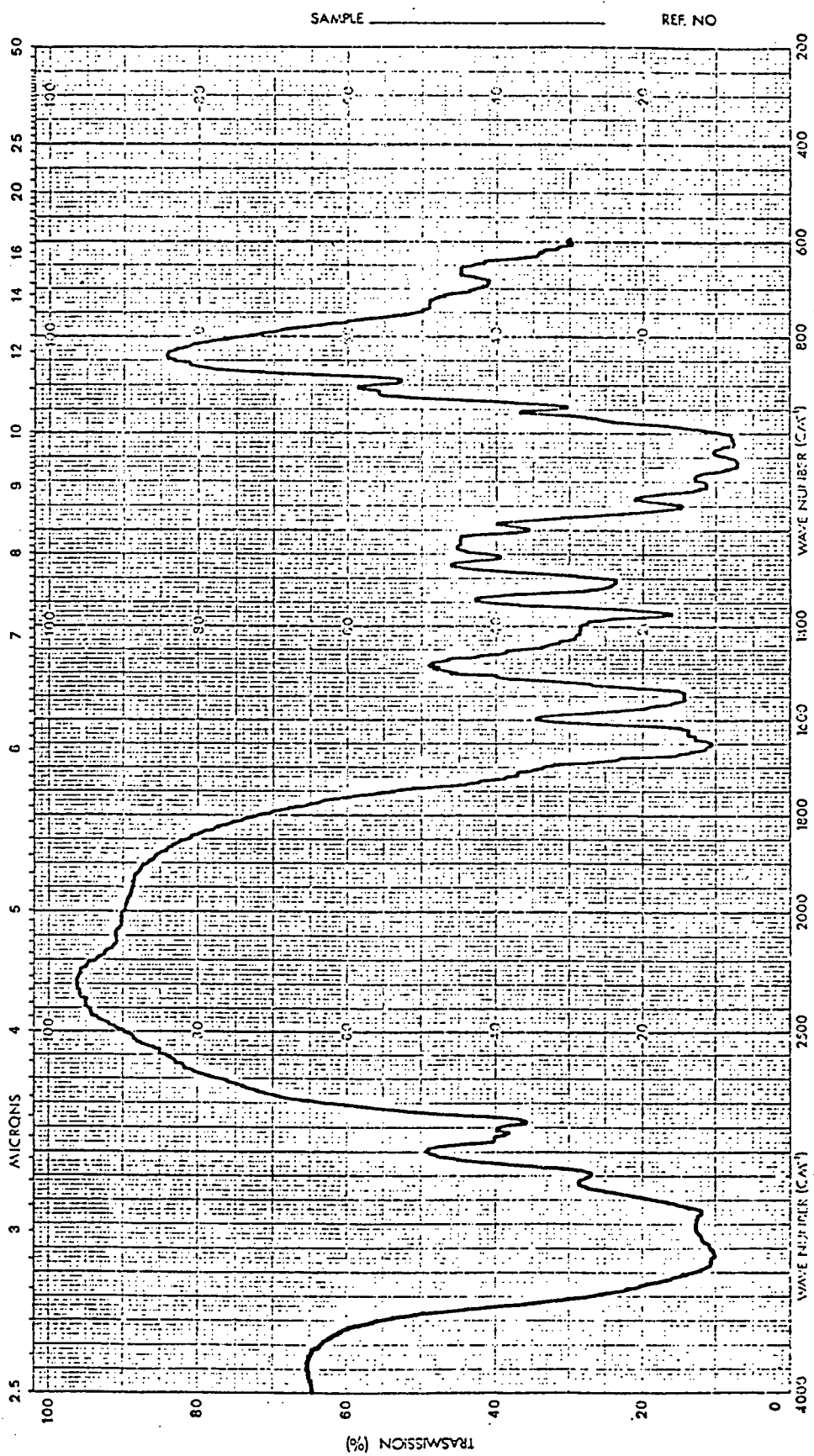


Figura 16. Espectro infravermelho da quitina após extração da mistura física, tirado em KBr.

3.4. Aplicação do material enxertado (quitosana g-PAN) como aditivo na indústria de papel

A tabela 8 mostra a resistência á tração de papel filtro, com e sem tratamento prévio da superfície, onde para cada tratamento foram utilizados seis corpos de prova.

O tratamento da superfície do papel filtro com quitosana e quitosana g-PAN melhorou sensivelmente a resistência à tração.

Tabela 8. Determinação da resistência à tração do papel filtro com e sem tratamento prévio na superfície.

Tratamento do Papel Filtro	Força de Ruptura (N/cm ²)
Sem tratamento	68,60 ± 0,71
Quitosana	137,07 ± 1,45
Quitosana g-PAN (10,7 % G)	161,19 ± 1,24
Quitosana g-PAN (18,8 % G)	153,32 ± 1,64
Quitosana g-PAN (26,4 % G)	147,05 ± 1,87

Na figura 17 podemos observar que as amostras tratadas com quitosana enxertada com baixo grau de enxerto (10,7 % G apresenta melhor resistência, comparado com as amostras tratadas com quitosana não enxertada e quitosana enxertada com PAN em graus maiores. Podemos ainda observar que a medida que a porcentagem de enxerto aumenta, a resistência à tração diminui.

Um comportamento similar foi verificado por Akcelrud e Gomes⁽⁹⁰⁾ para os ensaios mecânicos de poli(metacrilato de metila g-uretana) onde, com até 15% de poliuretana, os filmes dos copolímeros se mostraram reforçados em relação ao polímero não enxertado (polimetacrilato de metila) e a medida que este grau de enxerto aumentou a resistência diminuiu.

De acordo com Belen'kaya e colaboradores⁽⁴²⁾, o tratamento da superfície de vários tipos de papel com solução de quitosana a 1%, aumenta sensivelmente a resistência do papel à tração, e o torna menos flexível.

De maneira geral o comportamento do material enxertado (quitosana g-PAN) sobre a superfície do papel está de acordo com os resultados obtidos por Kobayashi⁽⁹¹⁾ usando acetato de quitosana. Tal comportamento deve-se provavelmente ao fato dos grupos aminos catiônicos da quitosana, formarem fortes ligações iônicas com os grupos hidroxílicos da superfície da fibra celulósica, mantendo assim a quitosana firmemente fixada ao papel^(42,90).

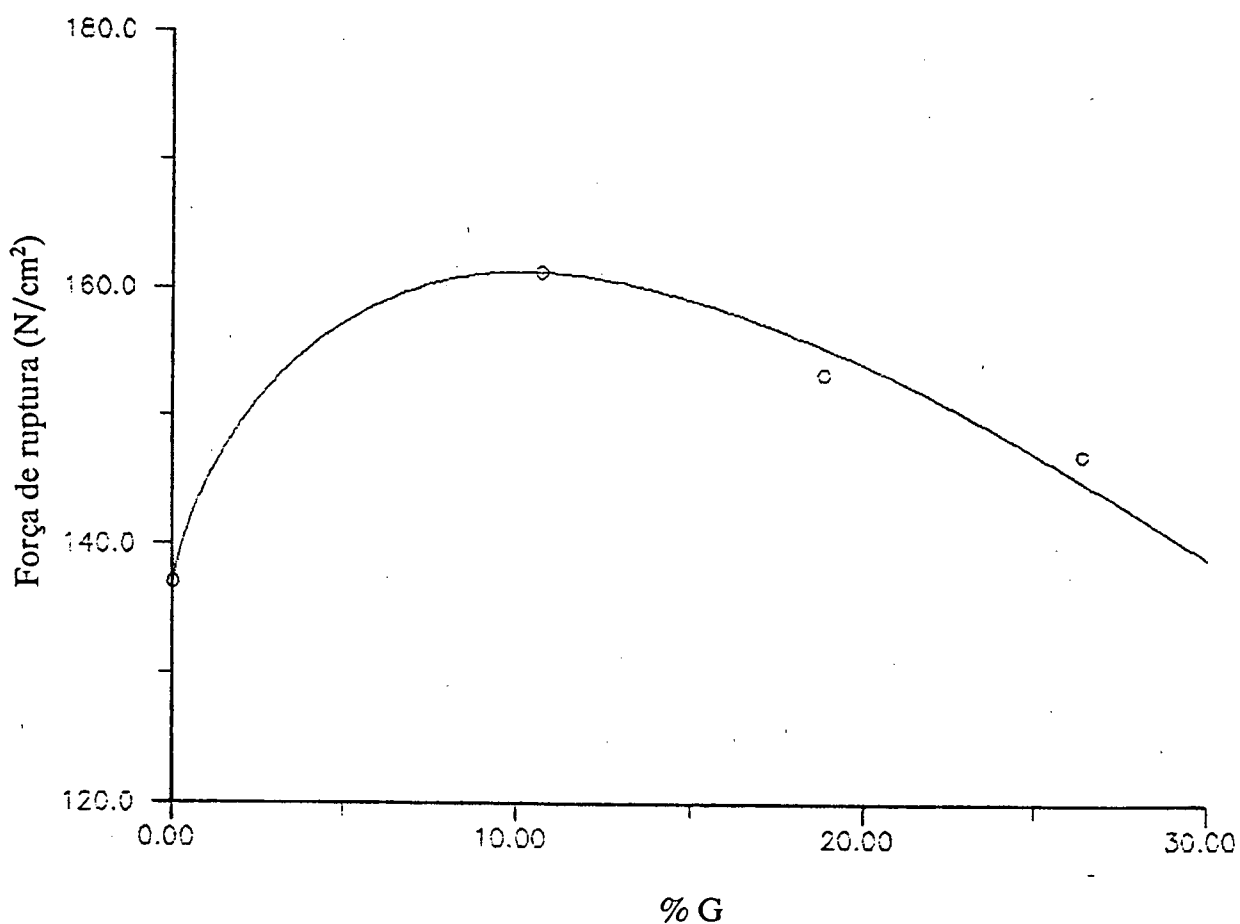


Figura 17. Relação entre a porcentagem de enxerto e a força de ruptura do papel.

3.5. Discussão geral

Os resultados encontrados para a reação de copolimerização de enxerto da acrilonitrila sobre quitosana estão em acordo com os mecanismos propostos por Baggio⁽⁹²⁾, com relação aos efeitos da variação das concentrações do iniciador Ce^{4+} , do monômero, e da variação do tempo de reação de enxerto da acrilonitrila sobre quitina.

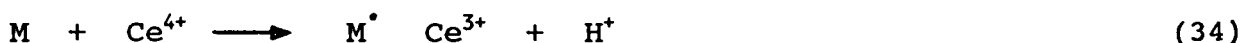
É importante ressaltar que neste trabalho o efeito do tempo de reação de enxerto foi observado através de alíquotas retiradas da mistura reacional em diferentes tempos, durante um processo cinético contínuo de 5 horas.

Embora não tenha sido possível calcular as porcentagens de enxerto e de eficiência, o comportamento cinético pôde ser observado através das razões de absorvância, entre o grupo funcional -CN, e os respectivos grupos -OH, -NH₂ e -CH, obtidos dos espectros infravermelho para cada tempo (figura 6). Este comportamento mostrou que as razões de absorvância, $A_{(CN)}/A_{(OH)}$, $A_{(CN)}/A_{(CH)}$ e $A_{(CN)}/A_{(NH_2)}$, aumentaram até um certo tempo e então permaneceram quase que constantes.

No trabalho de Baggio⁽⁹²⁾, onde foram calculadas as porcentagens de enxerto e de eficiência para as reações de enxerto da acrilonitrila sobre quitina, com diferentes tempos reacionais, foi observado o mesmo comportamento cinético.

O mecanismo da polimerização da acrilonitrila, iniciado por radicais livres formados pela oxidação da quitosana pelo íon Ce^{4+} , segue conforme os mecanismos propostos nos estudos realizados por Ogiwara e colaboradores⁽¹⁶⁾ para o enxerto de metacrilato de metila sobre celulose, e por Li e Fu⁽²²⁾ para o enxerto de acrilato de butila sobre gelatina. O mecanismo sugerido está de acordo com o seguinte esquema reacional:

Iniciação:

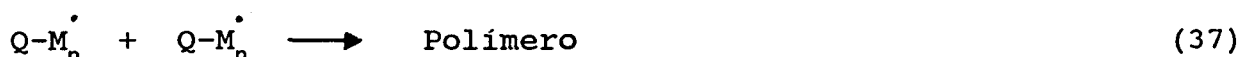


Propagação:

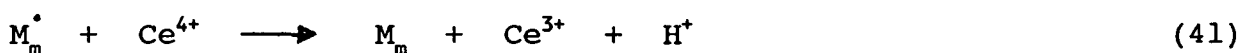
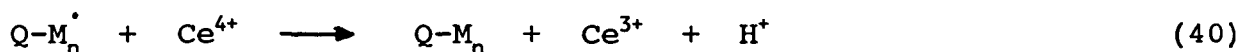


Terminação: dois tipos de terminação podem ocorrer.

- 1) Baixas concentrações de Ce^{4+} , o crescimento da cadeia é terminado pela recombinação dos radicais duplos.



- 2) Altas concentrações de Ce^{4+} , o crescimento da cadeia é terminada por um radical simples:



Vários autores tem examinado compostos modelos, para elucidar as velocidades relativas de oxidação de prováveis sítios de enxerto de polissacarídeos.

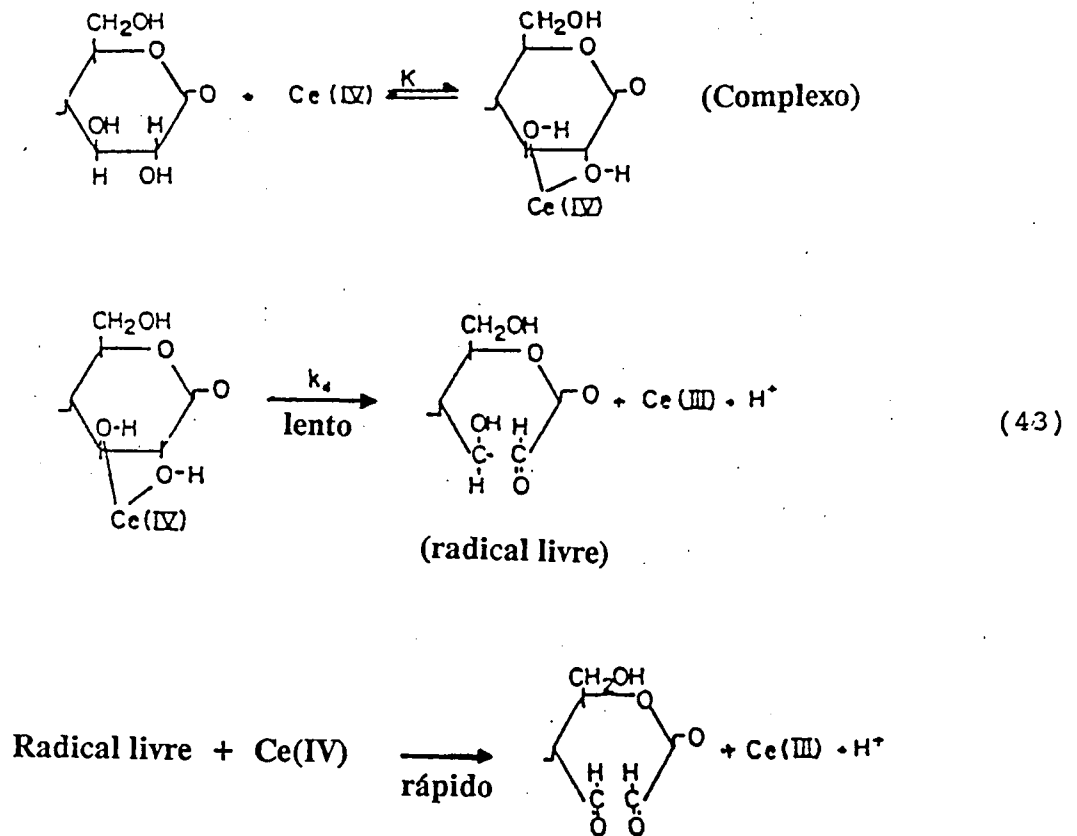
A molécula de celulose, por exemplo, contém vários sítios possíveis para a oxidação através do íon cérico: a hidroxila na posição do C_6 , o grupo glicol da posição C_2-C_3 e a hidroxila na cadeia terminal (C_1).

Iwakura e colaboradores ⁽⁹³⁾ estudaram a polimerização do estireno iniciado por radicais livres, formados em vários álcoois por íons céricos. Estes autores verificaram que os álcoois primários e 1,2 glicóis são mais efetivos, e concluíram que as polimerizações sobre a celulose podem ocorrer na posição do C_6 ou no grupo glicol da posição C_2-C_3 .

As velocidades relativas de oxidação da hidroxila no C_6 e glicol C_2-C_3 foram também estudadas por Kintz e Johnson⁽⁹⁴⁾. Eles usaram compostos modelo tais como o

álcool ciclohexanometílico, para a hidroxila do C₆, e trans-1,2-ciclohexanodiol para o grupo glicol da posição C₂-C₃. Foi verificado que a oxidação da celulose com íon cérico ocorre na posição do grupo glicol C₂-C₃, e não na posição do C₆, como sugerido por Iwakura⁽⁹³⁾. O aumento da reatividade dos grupos glicóis também foi observado por outros autores.

O mecanismo proposto por Pottenger e Johnson⁽⁹⁵⁾ para a oxidação de dextrina e celulose pelo íon cérico, sugere a ruptura da ligação C₂-C₃. O seguinte mecanismo reacional foi proposto para explicar este comportamento:



Neuse e colaboradores⁽¹⁹⁾ observaram um comportamento mecanístico similar para a reação de enxerto da PAN sobre guaran, e idealizaram uma estrutura provável do produto enxertado, conforme mostrado na figura 18.

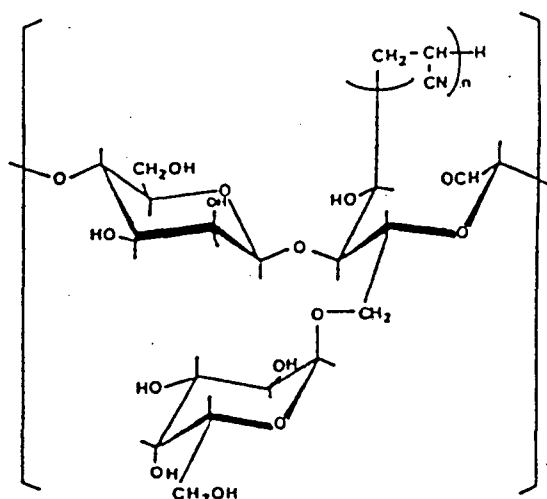
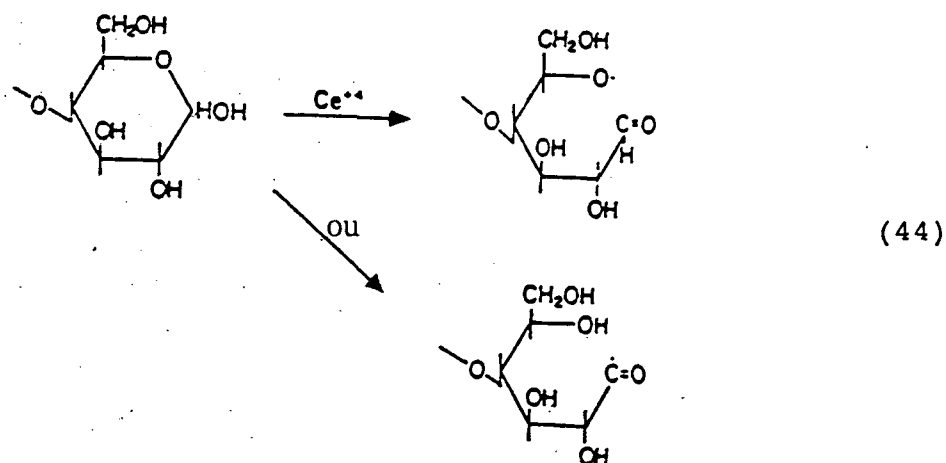
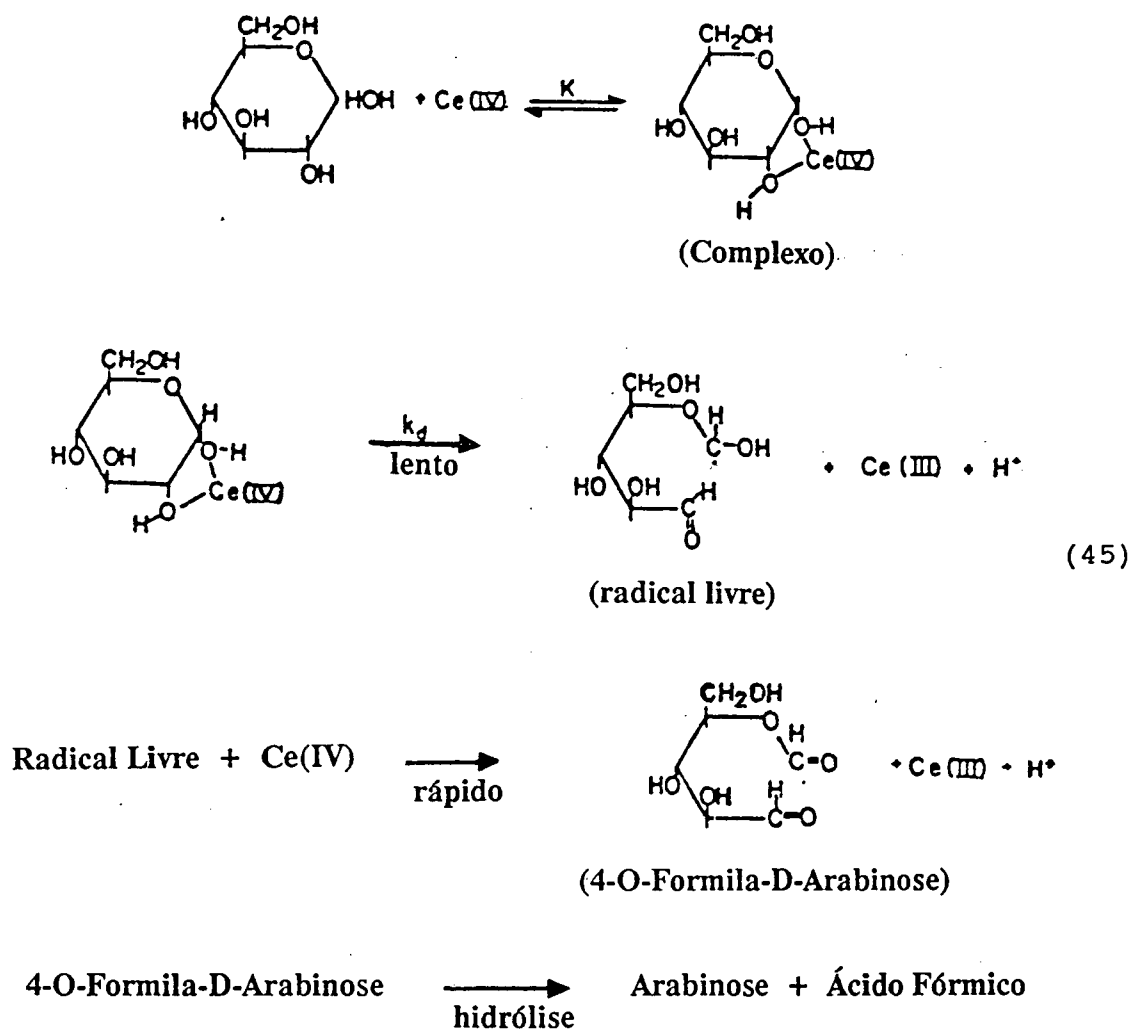


Figura 18. Estrutura provável do produto enxertado guaran g-PAN.

Imai e colaboradores⁽⁹²⁾, propuseram que a oxidação da celulose através do íon Ce^{4+} ocorre principalmente na unidade hemiacetal, como mostrado em (44):



A análise dos produtos da oxidação da glicose pelo íon Ce^{4+} em ácido perclórico, mostrou a presença de arabinose, ácido fórmico e Ce^{3+} . A partir desses resultados, Pottenger e Johnson⁽⁹⁵⁾ propuseram o seguinte mecanismo:



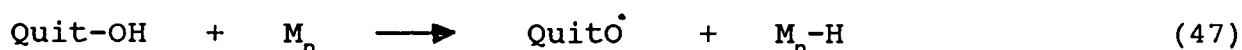
Embora o radical livre pode ser formado tanto na posição do C₁ como do C₂, a posição do C₁ pode ser a preferida, pois há uma maior possibilidade de estabilização de ressonância. Este mecanismo foi também proposto por outros autores para o celofane⁽⁹⁷⁾, e ramie⁽⁹⁸⁾. Também foi sugerido que o sítio de enxerto possa ser a posição do C₁, desde que a análise do produto enxertado mostre a presença de aldeídos

De acordo com Blair e colaboradores⁽³⁷⁾, o enxerto de acetato de vinila sobre quitosana, pode ocorrer na posição do grupo amino livre, devido à diminuição da solubilidade da quitosana obtida após a hidrólise do produto enxertado. O radical amíno livre, ao interagir com a solução aquosa de ácido acético, é convertido no sal R-NH₃, que é solúvel.

Como a solubilidade da quitosana após a hidrólise do produto enxertado diminui, é provável que os grupos aminos livres foram ocupados pelo enxerto.



Lagos e Reys⁽²⁸⁾ sugeriram o seguinte mecanismo para o enxerto de metacrilato de metila sobre quitosana.



Entretanto, nenhuma evidência foi demonstrada para confirmar o enxerto através da hidroxila.

Recentemente, Takahashi e colaboradores⁽⁹⁾ mostraram que o enxerto do metacrilato de metila sobre quitosana foi iniciada por fotólise, na posição dos grupos aminos do C₂.

A formação de complexos entre o íon Ce⁴⁺ e álcoois foi confirmada por estudos cinéticos⁽⁸¹⁾. O mecanismo de reação de oxidação proposto por Littler⁽⁸³⁾, indica que a ruptura da ligação C-H é a etapa determinante da velocidade, e que um complexo ativado é envolvido, como mostrado abaixo:



Com base nos estudos anteriores de vários autores, e com base nos estudos de solubilidade (tabela 6), análise elementar (Tabela 7), e no estudo das razões das absorvâncias obtidos dos espectros infravermelho das amostras de quitosana enxertada com diferentes tempos reacionais (Figura 6), idealizamos uma provável estrutura típica do produto enxertado (quitosana g-PAN), onde é mostrado que o enxerto pode ocorrer em três grupos funcionais, CH, OH e NH₂ com abstração do próton, como mostra a figura 19.

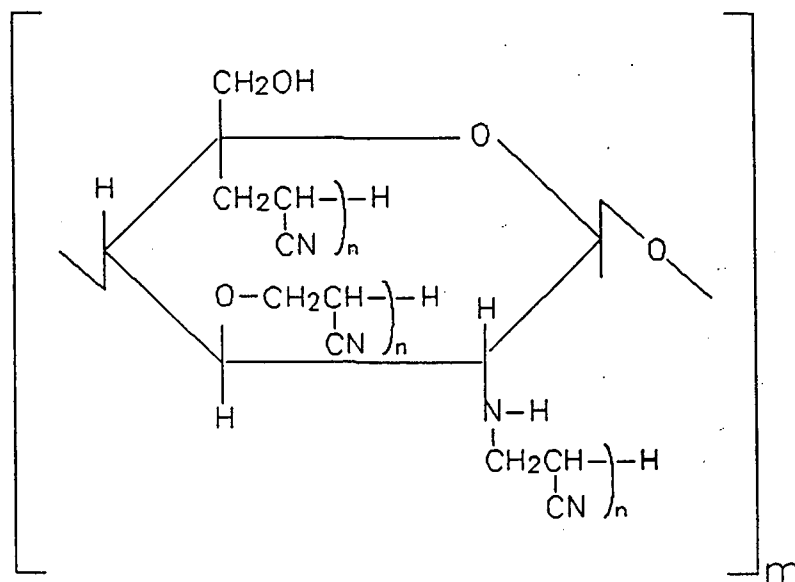


Figura 19. Estrutura provável do produto enxertado - quitosana g-PAN

CAPÍTULO IV

CONCLUSÕES

As principais conclusões obtidas no presente trabalho são enumeradas a seguir, sem contudo estarem ordenadas por grau de importância.

1. As porcentagens de enxerto (% G) e de eficiência (% E) são dependentes da variação da concentração do iniciador Ce^{4+} , monômero, e do tempo reacional.
2. A reação de copolimerização de enxerto em meio homogêneo é mais favorecida do que em meio heterogêneo.
3. A solubilidade dos produtos enxertados diminui com o aumento da porcentagem de enxerto (% G).
4. Através da análise térmica no Calorímetro de Varredura Diferencial (DSC), foi verificado que a temperatura de degradação térmica diminui com o aumento da porcentagem de enxerto, devido ao aumento das cadeias laterais enxertadas, que são responsáveis pela redução da estabilidade térmica do polímero.
5. Os solventes, N,N-dimetilformamida e água, utilizados na extração dos homopolímeros formados durante as reações de enxerto (da acrilonitrila sobre quitosana, e do ácido poliacrílico sobre quitina) são extremamente eficientes, fato este confirmado pelos 100% de remoção do homopolímero de uma mistura física do polissacarídeo e o polímero vinílico.
6. A formação de copolímero enxertado, quitosana g-PAN foi inicialmente confirmada por espectroscopia infravermelho, através do surgimento de uma nova banda na região de 2245 cm^{-1} que corresponde à deformação axial da ligação $-C\equiv N$.
7. O enxerto da poliacrilonitrila provavelmente ocorrer em três sítios ativos gerados pelo íon Ce^{3+} nas posições $-CH$, $-OH$, $-NH_2$. Isto é evidenciado através das razões de absorbância, obtidas pelos espectros infravermelho do copolímero quitosana g-PAN com 115,1 % G e confirmado pela análise elementar.
8. A resistência à tração realizada com papéis de filtro tratados com quitosana e quitosana g-PAN aumentam em relação ao papel não tratado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SAUNDERS,K.J. Organic polimer chemistry. 2 ed. London, Chapman and Hall, 1988.
2. BOVEY,F.A., WINSLOW, F.H. Macromolecules an introduction to polymer science. New York, Academic Press, 1979.
3. YOUNG,R.J. Introduction to polymers. London, Chapman and Hall, 1983.
4. BILLMEYER,F.W. Textbook of polymer science. 3 ed. New York, J. Wiley, 1984.
5. MANO,E.B. Introdução a polímeros. São Paulo, E.Blücher, 1985.
6. ODIAN,G. Principles of polymerization. 2.ed. New York, J.Wiley, 1981.
7. COLLINS,E.A. Experiments in polymer science. New York, J.Wiley, 1973.
8. MISRA,B.N., MEHTA,I.K., PANJLOO,S. Grafting onto poly(vinyl alcohol).II.Graft copolymerization of methyl acrylate and vinyl acetate and vinyl acetate and their binary mixture using -rays as initiator. J. Polym. Sci. A: Polym. Chem., v.25, p.2117-2125, 1987.
9. TAKAHASHI,A., SUGAHARA,Y., HORIKAWA, Y. Graft copolymerization onto chitosan by photo-induced and initiator method. Sen-i Gakkaishi, v.43, n.7, p.362-368, 1987.
10. FERNÁNDEZ,M.D., GUZMÁN,G.M. Kinetics of polymerization of methyl methacrylate initiated by Ce(IV) - disaccharide redox systems. Makromol. Chem., Macromol. Symp., v.20/21, p.91-98, 1988.
11. MISRA,B.N., MEHTA,I.K., KHETARPAL R.C. Grafting onto cellulose VIII. Graft copolymerization of poly(ethylacrylate) onto cellulose by use of redox initiators. Comparison of initiator reativities. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., v.22, p.2767-2775, 1984.
12. GRACZYK,T., HORNOF,V. Graft copolymerization of cellulose initiated by ceric salts: effect of reaction conditions on the consumption of ceric ion. J. Polym. Sci. A: Polym. Chem., v.26, p.2019-2029, 1988.

13. OKIEIMEN,E.F., RAHMAN,A., ORIAKHI,C.O. Graft copolymerization of acrylonitrile on cellulosic materials. J. Polym. Sci. C: Polym. Chem. Lett., v.26, p.57-60, 1987.
14. FANTA,G.F., BURR,R.C., DOANE,W.M. Graft polymerizations of acrylonitrile and methyl acrylate onto starch and cellulose at different stirring speeds. J. Appl. Polym. Sci., v.29, p.4449-4453, 1984.
15. GRACZYK,T., HORNOF,V. Grafting of methyl acrylate onto cellulose by ceric ion. J. Macromol. Sci. - Chem., v.25, n.12, p.1633-1650, 1988.
16. OGIWARA,Y., OGIWARA,Y., KUBOTA,H. Effects of carbonyl and aldehyde groups in the graft copolymerization of the methyl methacrylate on cellulose with a ceric salt. J. Polym. Sci. A-1, v.5, p.2791-2805, 1967.
17. VAZQUEZ,M.B., GOÑI,I., GURRUCHAGA,M., VALERO,M., GUZMAN,G.M. Graft polymerization of acrylic monomers onto starch fractions. IV. Effect of reaction time on the grafting of butyl acrylate onto amylose. J. Polym. Sci. A: Polym. Chem., v.25, p.719-725, 1987.
18. BURR,R.C., FANTA,G.F., RUSSELL,C.R, RIST,C.E. Copolymers of wheat starch and polyacrylonitrile. Effect of aqueous - organic solvent systems on copolymer composition. J. Macromol. Sci. - Chem., v.2, n.1, p.93-101, 1968.
19. NEUSE,E.W., NAIDOO,S., JUGGA,N.R. Polyacrylonitrile-grafted guaran. Part 1. Long-chain grafting. S. Afr. J. Chem., v.40, n.2, p.111-115, 1987.
20. KHETARPAL,R.C., GILL,K.D., MEHTA,I.K., MISRA,B.N. Grafting onto gelatin II. Graft copolymerization of ethyl acrylate and methyl methacrylate onto gelatin in the presence of Ce^{4+} as redox initiator. J. Macromol. Sci. - Chem., v.18, n.3, p.445-454, 1982.
21. KHETARPAL,R.C., KAUL,J. MEHTA,I.K., MISRA,B.N. Grafting onto soluble protein: Part III - effect of amines in ceric ion initiate graft copolymerization of ethyl acrylate onto gelatin. Ind. J. Chem., v.23A, n.12, p.983-986, 1984.
22. LI,Z., FU,Z. Graft copolymerization of butyl acrylate onto gelatin in the presence of ceric ion. J. Macromol. Sci. - Chem., v.25, n.12, p.1487-1513, 1988.
23. GEORGE,A., RADHAKISHNAN,G., JOSEPH,K.T. Grafting of butyl acrylate onto gelatin in a water-isopropanol medium. Polymer, v.26, n.12, p.2064-2068.

24. GEORGE,A., RADHAKISHNAN,G., JOSEPH,K.T. Graft copolymerization of ethyl acrylate on gelatin in water-acetic acid medium. Eur. Polym. J., v.21, n.12, p.1081-1083, 1985.
25. KUMARASWAMY,M.D.K., RAO,K.P., JOSEPH,K.T. Grafting onto naturally occurring macromolecules. Eur. Polym. J., v.16, p.353-359, 1979.
26. SOOD,D.S., KISHORE,J., MISRA,B.N. Grafting onto wool. XXVII. Graft copolymerization of mixed vinyl monomers by use of ceric ammonium nitrate as redox initiator. J. Macromol. Sci. - Chem., v.22, n.3, p.263-278, 1985.
27. SHUKLA,J.S., SHRMA,G.K. Graft copolymerization of methyl methacrylate onto wool initiated by ceric ammonium nitrate-thioglycolic acid redox couple in presence of air. IV. J. Polym. Sci. A: Polym. Chem., v.25, p.595-605, 1987.
28. LAGOS,A., REYES,J. Grafting onto chitosan. I. Graft copolymerization of methyl methacrylate onto chitosan with Fenton's reagent ($\text{Fe}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$) as a redox initiator. J. Polym. Sci. A: Polym. Chem., v.26, p.985-991, 1988.
29. MUZZARELLI,R.A.A. Chitin. Oxford, Pergamon Press, 1977.
30. BAGGIO,O.C., STADLER,E., LARANJEIRA,M.C.M. Extração e preparação de quitina e quitosana - Estudos de reações de copolimerização de enxerto. Rev. Quím. Ind., n.672, p.9-13, 1989.
31. KURITA,K., KANARI,M., KOYAMA,Y. Studies on chitin. 11. Graft copolymerization of -methyl L-glutamate NCA onto water-soluble chitin. Polym. Bull., v.14, p.511-514, 1985.
32. MISRA,B.N., DOGRA,R., MEHTA,I.K., JASSAL,J.K. Grafting onto cellulose. IV. Effect of complexing agents on Fentons's reagent ($\text{Fe}^{2+}-\text{H}_2\text{O}_2$) - initiated grafting of poly(vinyl acetate). J. Polym. Sci. A: Polym. Chem., v.17, p.1861, 1979.
33. COTON,F.A., WILKINSON,G. Advanced inorganic chemistry. A comprehensive text. 3.ed. New York, Interscience, 1972.
34. MINO,G., KAIZERMAN,S. J. Polym. Sci., v.31, p.242, 1958. Apud GRACZYK,T., HORNOF,V. Graft copolymerization of cellulose initiated by ceric salts: effect of reaction conditions on the consumption of ceric ion. J. Polym. Sci. A: Polym. Chem., v.26, p.2019-2029, 1988.

35. BAZUAYE,A., OKIEIMEN,E.F., SAID,O.B. Studies on the graft copolymerization of acrylonitrile. Eur. Polym. J., v.24, n.8, p.811-813, 1988.
36. GALATA,A., KOPUT,J., POPOWICZ,J. Analyses of infrared amide bands of chitin. Acta Biochim. Pol., v.26, n.4, p.303-308, 1979.
37. BLAIR,H.S., GUTHRIE,J., LAW,T.K., TURKINGTON,P. Chitosan and modified chitosan membranes I. Preparation and characterisation. J. Appl. Polym. Sci., v.33, p.641-656, 1987.
38. PEARSON,F.G., MARCHESSAULT,R.H., LIANG,C.N. Infrared spectra of crystalline polysaccharides. V. Chitin. J. Polym. Sci., v.43, p.101-106, 1960.
39. SANNAN,T., KURITA,K., IWAKURA,Y. Studies on chitin, 2. Effect of deacetylation on solubility. Makromol. Chem., v.177, p.3589-3600, 1976.
40. PITTALIS,F., BARTOLI,F. Chitosan hollow fibers: preparation and properties. Europe-Japan Congress on Membranes and Membranes Processes, Stresa, Italy, p.137-142, 1984.
41. MUZZARELLI,R.A.A. Chitin and its derivatives: new trends of applied research. Carboh. Polym., v.3, p.53-75, 1983.
42. BELEN'KAYA,N.G., ALEKSEEVA,T.V., PLISKO,E.A. Khim. Drev., v.1, p.109, 1979. Apud MUZZARELLI,R.A.A. Chitin and its derivatives: new trends of applied research. Carboh. Polym., v.3, p.53-75, 1983.
43. BARANOVA,V.N., PLISKO,E.A., TARASOVA,R.E., STEPANOV,S.N., KONDRAKOV,V.A. USSR Patent 751.875, 1980. *ibid.*
44. KNORR,D. Use of chitinous polymers in food - A challenge for food research and development. Food Technol. v.38, n.1, p.85, 1984.
45. MAGHAMI,G.G., ROBERTS,G.A.F. Evaluation of the viscometric constants for chitosan. Makromol. Chem., v.189, p.195-200, 1988.
46. GUMMOW,B.D., ROBERTS,G.A.F. Metachromatic behavior of sodium 2'-hydroxy-1,1'-azonaphthalene-4-sulfonate in the presence of chitosan. Makromol. Chem., v.186, p.1239-1244, 1985.
47. FURTH,O.V., RUSSO,M. Beitr. Chem. Physical Path. v.8, p.163-190, 1986. Apud MUZZARELLI,R.A.A. Chitin. Oxford, Pergamon Press, 1977.

48. LOWY,E. Biochem. Zeitschr. v.23, p.47-60, 1909. *ibid.*
49. RIGBY,G.W. Chemical products and process of preparing the same. U.S. 2, 072, p.771, 1936. *ibid.*
50. DARMON,S.G., RUDALL,K.M. Disc. Faraday Soc. v.9, p.251-260, 1950. *ibid.*
51. LUCENA,C.V., ROSE,R.C. J. Fish. Res. Board Can., v.10, p.521-522, 1953. *ibid.*
52. HORTON,D., LINEBACK,D.R. Meth. Carbohydr. Chem., v.5, p.403-406, 1965. *ibid.*
53. FUJITA,T. Chitosan. Japan. v.13, p.599, 1970. *ibid.*
54. DOMARD,A., RINAUDO,M. Preparation and characterization of fully deacetylated chitosan. Int. J. Biol. Macromol., v.5, n.2, p.49-52, 1983.
55. MUZZARELLI,R.A.A., TANFANI,F., SCARPINI,G., LATERZA,G. The degree of acetylation of chitins by gas chromatography and infrared spectroscopy. J. Biochem. Biophys. Meth., v.2, p.299-306, 1980.
56. MOORE,G.K., ROBERTS,G.A.F. Determination of the degree of N-acetylation of chitosan. Int. J. Biol. Macromol., v.2, n.4, p.115-116, 1980.
57. SANNAN,T., KURITA,K., OGURA,K., IWAKURA,Y. Studies on chitin. 7. I.R. spectroscopic determination of degree of deacetylation. Polymer, v.19, n.4, p.458-459, 1978.
58. TAGER,A. Physical chemistry of polymers. Moscou, MIR, 1972.
59. GRASSIE,N., SCHOTHEY,A. Products of thermal degradation of polymers. In: BRANDRUP,J., IMMERGUT,E.H.(Eds). Polym. handbook. 2ed. New York, J.Wiley, c1975. cap.2, p.473-474.
60. EWING,G.W. Instrumental methods of chemical analysis. 2.ed. New York, McGraw-Hill, c1960.
61. ALONSO,G., PENICHE-COVAS,C., NIETO,J.M. Determination of the degree of acetylation of chitin and chitosan by thermal analysis. J. Thermal Anal., v.28, p.189-193, 1983.
62. PENICHE-COVAS,C., JIMÉNEZ, M. S. Characterization of silver-binding chitosan by thermal analysis and electron impact mass spectrometry. Carboh. Polym., v.9, p.249-256, 1988.

63. LENGA,R.E. The Sigma-Aldrich library of chemical safety data. Milwaukee, Sigma-Aldrich, c1985.
64. THE MERCK index: an encyclopedia of chemicals drugs, and biologicals. 10.ed. New York, Merck, 1983.
65. CHANDA,M., ROY,S.K. Plastics technology handbook. New York, M. Dekker, c1987.
66. SUHR,H., FUCHS,O. Solvents and non-solvents for polymers. In: BRANDRUP,J., IMMERGUT,E.H.(Eds). Polym. handbook. 2ed. New York, J.Wiley, c1975. cap.2, p.473-474.
67. RAMACHANDRAN,N.K.G, MADHAVAN,P., GOPAKUMAR,K. Novel use of chitinous waste from crustacean processing plants. Infofish Marketing Digest, n.4, p.20, 1986.
68. BRINE,C.J. Introduction chitin: accomplishments and perspectives. In: ZIKAKIS,J.P.(Ed.). Chitin, chitosan and related enzymes. New York, Academic Press, 1984.
69. CALLEGARO,L.H. Dissertação (M. Sci.) em preparação. Departamento de Química - UFSC.
70. FAGEOL,P., BOLTE,M., LEMAIRE,J. Initiation mechanism of acrylonitrile polymerization photoinitiated by chromium (VI). J. Phys. Chem., v.92, n.1, p.239-243, 1988.
71. BARROS,G.G., GALEMBECK,F. Sorption and thermal polymerization of acrylic acid on polyethylene and on polyethylene ion oxide composite- A comparison between grafting by radiation and thermal methods. Polym. Bull., v.16, p.499-505,1986.
72. SILVERSTEIN,R.M., BASSLER,G.C., MORRILL,T.C. Spectrometric identification of organic compounds. 4.ed. New York, J.Wiley, c1981.
73. PELLA,E., NEBULONI,M. Temperature measurements with a differential calorimeter. J. Ther. Anal., v.3, p.229-246, 1971.
74. PELLA,E., NEBULONI,M. Use of differential calorimeter for establishing temperature standards. J. Ther. Anal., v.3, p.343-357, 1971.

75. PAPEL CARTÃO E PAPELÃO: DETERMINAÇÃO DA RESITÊNCIA À TRAÇÃO. ABNT NBR 7536. dez/1985.
76. PAPEL CARTÃO E PAPELÃO: CONDICIONAMENTO PARA ENSAIOS. ABNT NBR 6740. ago/1981.
77. MC-DOWALL,D.J., GUPTA,B.S., STANNETT,V.T. Grafting of vinyl monomers to cellulose by ceric ion initiation. Prog. Polym. Sci., v.10, p.1-50, 1984.
78. VIJAYAKUMAR,M.T.,REDDY,C.R., JOSEPH,K.T. Grafting of poly(glycidyl methacrylate) onto alginic acid. Eur. Polym. J., v.21, n.4, p.415-419, 1985.
79. HO,Tse-Lok. Cerium (IV) oxidation of organic compounds. In: Organic syntheses by oxidation with metal compounds. New York, Plenum Press, c1986.
80. MISRA,B.N., MEHTA,I.K., SOOD,D.S. Grafting onto wool. IX. Graft copolymerization of vinyl monomers by use of vanadium oxyacetylacetonate as initiator. J. Macromol. Sci. - Chem., A14 (8), p.1255-1268, 1980.
81. LITTLER,J.S., WATERS,W.A. J. Chem. Soc., p.2767, 1960. Apud HO,Tse-Lok. Cerium (IV) oxidation of organic compounds. In: Organic syntheses by oxidation with metal compounds. New York, Plenum Press, c1986.
82. YOUNG,L.B. TRAHANOVZKY,W.S. J. Am. Soc., v.91, p.5060, 1969. *ibid.*
83. LITTLER,J.S. J. Chem. Soc., p.4135, 1959. *ibid.*
84. RICHARDSON,W.H. In oxidation in organic chemistry, A. New York, Academic Press, 1965. Apud CHOW,Y.L. Aminium radicals. In: Reactive intermediates I. New York, Plenum Press, c1980.
85. BELL,R.A., CRELLIN,R.A., FUJI,H., LEDWITH,A. Chem. Comm., 251, 1969. *ibid.*
86. RINDON,R., SCOLASTICO,C. Tetrahidron Lett., 3379, 1974. *ibid.*
87. NIGH,W.G. In oxidation in organic chemistry, B. New York, Academic Press, 1973. *ibid.*
88. ALBA,P.L.L., PACHECO,M.A., URBINA,B., ALVARADO,C. Quitosana polimero natural acomplejante de iones. IX. Estudio de coleccion de uranio (IV) sobre quitosana (Q) fosfato de quitosana (FQ) y ditiocarbamato de quitosana (DTCQ). Bol. Soc. Chil. Quim., v.32, n.2, p.81-87, 1987.

89. DE FÁVERE, V.T. Tese (D.Sc.) em preparação. Departamento de Química - UFSC.
90. AKCERUDIL, L., GOMES, A.S. Structure - properties relationships of poly(methyl methacrylate-g-urethane). In: Japan - Brazil Symposium on Science and Technology, v.1, p.219-223, 1984.
91. KOBAYASHI, Y., NISHIYAMA, M., MATSUO, R., TOKURA, S., NISHI, N. Application of chitin and its derivatives to paper technology. In: Proceedings of the 2nd Int. Conf. on Chitin and Chitosan, Sapporo, Japan, jul. 1982.
92. BAGIO, O.C. Dissertação (M. Sc.). Departamento de Química - UFSC, 1988.
93. IWAKURA, Y., KUROSAKI, T., UNO, K., IMAI, Y. Reactive fiber II. *J. Polym. Sci. C*, v.4, p.673-698, 1963. Apud MCDOWALL, D.J., GUPTA, B.S., STANNETT, V.T. Grafting of vinyl monomers to cellulose by ceric ion initiation. *Prog. Polym. Sci.*, v.10, p.1-50, 1984.
94. HINTZ, H.L., JOHNSON, D.C. The mechanism of oxidation of cyclic alcohols by cerium (IV). *J. Org. Chem.*, v.32, p.556-564, 1967. *ibid.*
95. POTTENGER, G.R., JOHNSON, D.C. Mechanism of cerium (IV) oxidation of glucose and cellulose. *J. Polym. Sci. A*, p.301-318, 1970. *ibid.*
96. IMAI, Y., MASUHARA, A.E., IWAKURA, Y. Graft copolymerization of vinyl monomers onto cellulose with ceric ion. Sen-i Gakkaishi, v.35, T520-T524 (CA92:78382v), 1979. *ibid.*
97. TAGA, T., IMGAKI, H. Graft copolymerization of vinyl ceric ion: The reducing endgroup of cellulose as the grafting site. Sen-i Gakkaishi, v.35, T512-T519 (CA92:78381u), 1979. *ibid.*