

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E SUPORTE DO COMPLEXO [BIS(1-METIL-3-(P-CARBOXILATOFENIL) TRIAZENIDO 1-ÓXIDO)NI(II)] EM QUITOSANA

GABRIELA XAVIER GIACOMINI(PG)¹; KATIÚCIA DAIANE MESQUITA(PQ)²;
HELEN C. DOS SANTOS HACKBART(PG)²; TAMARA DOS SANTOS
MACHADO(IC)²; ALINE JOANA R. WOHLMUTH A. DOS SANTOS(PQ)³

^{1,2} Universidade Federal de Pelotas- Pelotas – UFPel. Programa de Pós-Graduação em Química,
Campus Universitário Capão do Leão - RS. gabrielaxgiacomin@gmail.com
katidm@hotmail.com, helenhackbart@gmail.com, tamara_dsantos@hotmail.com.

³Universidade Federal de Pelotas – UFPel. Programa de Pós-Graduação em Química,
Campus Universitário Capão do Leão - RS. alinejoana@gmail.com.

1. INTRODUÇÃO

Um composto de coordenação, conforme exposto por Kaliyappan e Kannan (2000), pode ser definido como um composto contendo um átomo ou íon central, ligado a moléculas ou íons. Os grupos que estão ligados ao centro do metal ou íon de forma orientada simetricamente através de ligação covalente são chamados de ligantes, e usualmente o átomo central é um metal de transição.

Dentre muitos biopolímeros, a quitosana apresenta a maior capacidade de adsorção de íons metálicos, conforme descrito por Ghaee et al. (2012). Isso se deve à presença de grupamentos amino (-NH₂) e hidroxila (-OH) na sua estrutura, os quais servem como sítios de coordenação. Os átomos de nitrogênio e oxigênio possuem pares de elétrons livres que podem reagir com os cátions metálicos, além de possibilitarem modificações químicas através da inserção de ramificações ou reticulantes, promovendo alterações na estrutura e nas propriedades físico-químicas do polímero (GONSALVES et al., 2009).

A quitosana é um polímero natural derivado do processo de desacetilação da quitina, que é o segundo polissacarídeo mais abundante da natureza, sendo que o mais abundante é a celulose (SINGLA; CHAWLA, 2001). Como material funcional possui um conjunto exclusivo de características: biocompatibilidade, biodegradabilidade, atoxicidade e quelação de íons metálicos (HOAGLAND; PARRIS, 1996). Vários compostos de coordenação que envolvem a quitosana e outros biopolímeros têm sido propostos na literatura, muitos deles baseados no íon níquel (II) (ESER et al., 2012).

O presente trabalho tem como objetivo a síntese do complexo [bis(1-metil-3-(p-carboxilatofenil) triazenido 1-óxido)Ni(II)] suportado em quitosana (1), bem como sua caracterização estrutural e térmica, (SANTOS et al., 2016) para posterior uso como catalisador em síntese orgânica.

2. METODOLOGIA

Este trabalho foi realizado no Laboratório de Sólidos Inorgânicos (LASIR) da Universidade Federal de Pelotas - Campus Universitário Capão do Leão.

Para a síntese do complexo triazenido de Ni(II) e seu suporte em quitosana foi utilizado um balão de 50 mL, onde foi adicionado o ligante 1-metil-3-(p-carboxifenil)triazeno 1-óxido (0,3144 mmol; 0,0613g), 10 mL de DMF e 8 gotas de trietilamina. A solução foi agitada por 20 minutos. O sal NiCl₂.6H₂O (0,1572 mmol; 0,03734g) foi solubilizado em aproximadamente 1 mL de água destilada e

adicionado à solução de triazeno desprotonado. A reação foi deixada sob agitação por mais 30 minutos.

Em seguida, adicionou-se lentamente uma solução de quitosana (0,3144 mmol; 0,05g) em 2 mL de ácido acético 3%. Após, a reação foi deixada sob refluxo por 24h, a 70°C, em banho de óleo. A quitosana comercial utilizada neste trabalho é da marca Sigma-Aldrich com peso molecular médio. A unidade de quitosana foi considerada com massa molar de 159 g/mol.

O complexo de Ni(II) suportado em quitosana (**1**) foi separado por filtração e foi colocado na estufa a 30°C durante 2 horas. Após o rendimento foi calculado obtendo-se 50,7% do produto.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O complexo [*bis*(1-metil-3-(*p*-carboxilatofenil) triazeno 1-óxido)Ni(II)] suportado em quitosana (**1**) foi caracterizado quanto à sua estrutura química utilizando a técnica de espectroscopia na região do infravermelho (IV), em equipamento Shimadzu, modelo IRPrestige-21 e comparado com amostra de quitosana comercial.

As principais bandas são evidenciadas na figura 1, em cm^{-1} : [3421, $\gamma(\text{O}-\text{H})$], [2922, $\gamma(\text{C}-\text{H})$], [1654 $\gamma(\text{C}=\text{O})$], [1600, $\gamma(\text{C}=\text{C})$], [1381, $\gamma(\text{N}=\text{N})$], [1246, $\gamma(\text{N}-\text{O})$], [1031, $\gamma(\text{C}-\text{O})$], [790, $\delta(\text{C}-\text{H})$] (SILVERSTEIN et al., 2007).

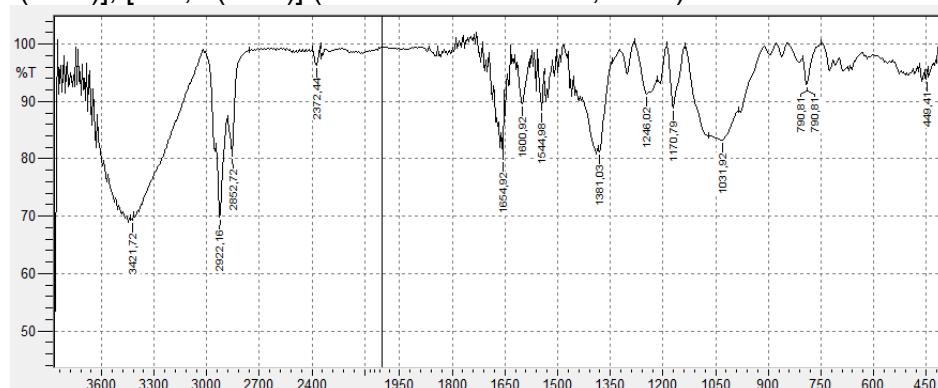


Figura 1: Espectro de infravermelho (IV) do composto (**1**).

O espectro observado na Figura 1 do composto (**1**) apresenta bandas características e específicas semelhantes à amostra de quitosana já descrita na literatura por Teli e Sheikh (2012).

A sobreposição dos espectros de IV do composto (**1**) e quitosana é mostrada na figura 2, onde pode ser observada na quitosana a ausência das bandas $\gamma(\text{C}=\text{C})$ 1600 do anel aromático e $\gamma(\text{N}=\text{N})$ 1381, característica do complexo triazeno de Ni(II).

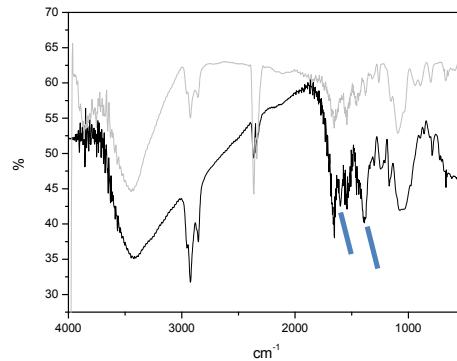


Figura 2: Sobreposição dos espectros do composto (1) (preto) e quitosana comercial (cinza).

Análises térmicas foram realizadas para o composto (1). Termogravimetria (TGA) foi obtida em equipamento SHIMADZU modelo DTG-60.

No termograma de TGA (Figura 3) do composto (1) observa-se entre 30-140°C a perda de 3,528 mg (62,124%) de água adsorvida e outros compostos voláteis. As perdas de massa e intervalos de temperatura, observados nas outras etapas das curvas de TGA são as seguintes: entre 140-220°C perda de massa de 0,197 mg (3,469%), entre 220-320°C perda de massa de 0,723 mg (12,731%), entre 320-420°C perda de massa de 0,285 mg (5,018%), entre 420-600°C perda de massa de 0,277 mg (4,878%). A porcentagem final de resíduo é de 11,78%.

No termograma de TGA (Figura 4) para a quitosana comercial observa-se uma perda mínima de compostos voláteis, seguida da perda de 1,393 mg (42,862%) entre 260-360°C. A porcentagem final de resíduo é de 57,138%. (SANTOS et al., 2003) Acredita-se que o resíduo na amostra de quitosana é maior que o resíduo obtido para o composto (1) pelo fato de haver um enovelamento na amostra polimérica de quitosana comercial, proporcionado por interações eletrostáticas, o que estabiliza termicamente a estrutura.

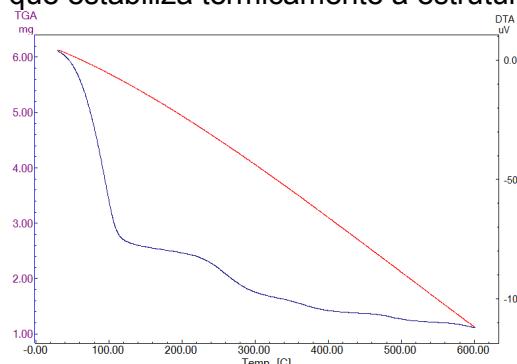


Figura 3: Termograma de TGA do composto (1), sendo a massa inicial, de 5,679 mg.

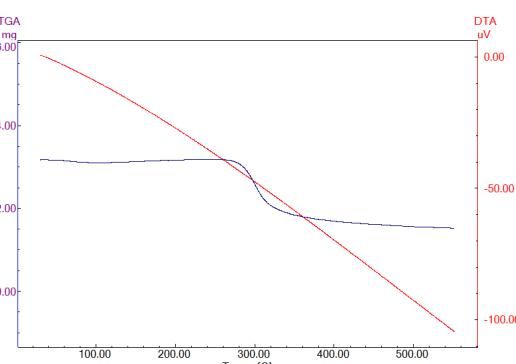


Figura 4: Termograma de TGA da quitosana comercial, sendo a massa inicial de 3,250 mg.

A estrutura proposta para o composto (1) é demonstrada na figura 5 (SANTOS et al, 2016). Esta estrutura é embasada em um tipo de interação eletrostática entre carboxilato e grupo amino protonado já descrita na literatura. (FADZALLAH et al., 2014).

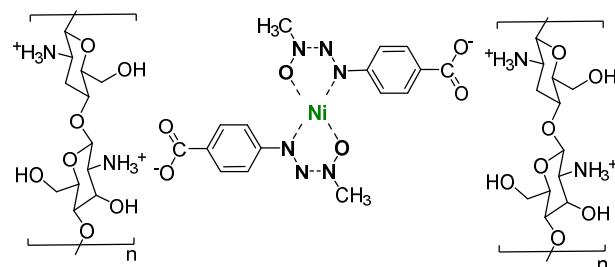


Figura 5: Complexo tetracoordenado de Ni(II) ligado eletrostaticamente a cadeias protonadas de quitosana.

4. CONCLUSÕES

As condições experimentais para formação do complexo [*bis*(1-metil-3-(*p*-carboxilatofenil) triazeno 1-óxido)Ni(II)] suportado em quitosana (**1**) foram padronizadas de maneira inédita. Além disso, o composto (**1**) foi caracterizado estruturalmente e já consta em publicação aceita e publicada on-line. Como perspectivas para este trabalho, o composto (**1**) será avaliado como catalisador em síntese orgânica.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ESER, A., *et al.* Removal of nickel (II) ions by histidine modified chitosan beads. **Chemical Engineering Journal**, v. 210, p. 590-596, 2012.
- FADZALLAH, I. A.; MAJID, S. R.; CAREEM, M. A.; Arof, A. K. A study on ionic interactions in chitosan–oxalic acid polymer electrolyte membranes. **Journal of Membrane Science** v. 463 p. 65–72, 2014.
- GHAEE, A.; SHARIATY-NIASSARB, M.; BARZIN, J.; ZARGHAN, A. Adsorption of copper and nickel ions on macroporous chitosan membrane: Equilibrium study. **Applied Surface Science**, v. 258, p. 7732-7743, 2012.
- GONSALVES, J. K. M. C. *et al.* Microencapsulação do óleo essencial de *Citrus sinensis* (L) Osbeck pelo método da coacervação simples. **Scientia Plena**, v. 5, n. 11, p. 1-8, 2009.
- HOAGLAND, P. D.; PARRIS, N. Chitosan/Pectin Laminated Films, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 44, p. 1915–1919, 1996.
- KALIYAPPAN, T.; KANNAN, P. Co-ordination polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 25, p. 343-370, 2000.
- SINGLA, A. K.; CHAWLA, M. Chitosan: some pharmaceutical and biological aspects – an update. **Journal of Pharmacy and Pharmacology**, v. 53, p. 1047–1067, 2001.
- SANTOS, A. J. W. A. *et al.* Inorganic and organic structures as interleavers among [*bis*(1-methyl-3-(*p*-carboxylatephenyl)triazenide 1-oxide)Ni(II)] complexes to form supramolecular arrangements. **Journal of Molecular Structure**, v. xx p. xx-xx, 2016. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022286016306913>. Acesso em 12 de julho de 2016.
- SANTOS, J. E.; SOARES, J. P.; DOCKAL, E. R. Caracterização de Quitosanas Comerciais de Diferentes Origens. **Polímeros: Ciência e Tecnologia** v. 13, nº 4 p. 242-249, 2003.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7º. ed. LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 2007.
- TELI, M.D.; SHEIKH, J. Extraction of chitosan from shrimp shells waste and application in antibacterial finishing of bamboo rayon. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 50 p. 1195-1200, 2012.