

FURG

Dissertação de Mestrado

Estudo de Semicarbazonas e Tiossemicarbazonas como Aditivos à Quitina

Thaís Schultz Conter

PPGQTA

Rio Grande, RS - Brasil

2026

Estudo de Semicarbazonas e Tiossemicarbazonas como Aditivos à Quitina

por

Thaís Schultz Conter

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande (RS), como requisito parcial para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA TECNOLÓGICA E AMBIENTAL.

PPGQTA

Rio Grande, RS – Brasil

2026

Ficha Catalográfica

C761e Conter, Thaís Schultz.
Estudo de semicarbazonas e tiossemicarbazonas como aditivos à quitina / Thaís Schultz Conter. – 2026.
111 f.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande – FURG, Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental, Rio Grande/RS, 2026.
Orientador: Dr. Felipe Kessler.

1. Crustáceos 2. Funcionalização 3. FTIR 4. Fluorescência 5. DSC I. Kessler, Felipe II. Título.

CDU 54:504

Catalogação na Fonte: Bibliotecário José Paulo dos Santos CRB 10/2344

Universidade Federal do Rio Grande
Escola de Química e Alimentos
Programa de Pós-Graduação em Química
Tecnológica e Ambiental

A Comissão Examinadora abaixo assinada aprova a Dissertação de Mestrado

Estudo de Semicarbazonas e Tiossemicarbazonas como Aditivos à Quitina

elaborada por

THAÍS SCHULTZ CONTER

Como requisito parcial para a obtenção do título de
Mestre em Química

COMISSÃO EXAMINADORA

gov.br Documento assinado digitalmente
FELIPE KESSLER
Data: 23/07/2026 17:32:29-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Felipe Kessler (FURG – RS)
(Presidente/Orientador)

gov.br Documento assinado digitalmente
LEANDRO BRESOLIN
Data: 23/07/2026 17:19:09-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Leandro Bresolin (FURG - RS)

gov.br Documento assinado digitalmente
AUGUSTO GONZAGA OLIVEIRA DE FREITAS
Data: 23/07/2026 10:30:15-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Augusto Gonzaga Oliveira De Freitas (UNIPAMPA - RS)

Rio Grande, 05 de maio de 2026.

AGRADECIMENTOS

Esta dissertação representa muito mais do que uma etapa acadêmica: é o resultado de um percurso marcado por persistência, resiliência e afeto. Por isso, agradeço profundamente a todas as pessoas que fizeram parte dessa trajetória.

Ao meu pai, José Luiz, e ao meu avô, Clério, que partiram ao longo deste caminho, dedico não apenas este trabalho, mas também toda a força que encontrei para seguir em frente. Eles sempre acreditaram no meu potencial e foram pilares fundamentais para que eu chegasse até aqui.

À minha mãe, Carla, e à minha avó, Eunice, agradeço pelo apoio incondicional, pelo carinho diário e pelo exemplo de coragem. Mesmo diante das dificuldades, permaneceram firmes ao meu lado, tornando esta caminhada possível.

Ao meu noivo, Nickolas Gomes, agradeço por ser abrigo nos dias difíceis e impulso nos dias de desânimo. Obrigada por caminhar ao meu lado com paciência, amor e parceria, sempre me lembrando das razões pelas quais vale a pena continuar.

Ao meu irmão, Thaissom, agradeço pelo coração imenso, pelas conversas, pela amizade que vai além dos laços familiares e pelos meses em que morou conosco, trazendo leveza, companhia e bons momentos para a nossa casa.

Aos meus gatinhos, Kipo e Koda, agradeço por tornarem os dias mais leves e por trazerem alegria mesmo nas madrugadas mais cansativas de escrita e estudo.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Felipe Kessler, agradeço pela orientação, pela compreensão e pelas contribuições ao longo do desenvolvimento deste trabalho. Seu acompanhamento foi importante para a construção desta dissertação e para o meu crescimento acadêmico.

Agradeço também aos professores, colegas e técnicos que, de diferentes formas, contribuíram para a minha formação e para a realização desta pesquisa. Estendo ainda meu agradecimento a todos os funcionários da FURG, que, com seu trabalho muitas vezes silencioso, sustentam o funcionamento da universidade e tornam possível a trajetória de cada estudante.

Por fim, agradeço a todos que, de alguma maneira, acompanharam, incentivaram e torceram por mim ao longo deste processo. Cada gesto de apoio, por menor que parecesse, teve grande importância nesta caminhada.

A todos vocês, o meu mais sincero obrigada.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 14
2 OBJETIVOS 17
2.1 Objetivo geral 17
2.2 Objetivos específicos 17
3 REVISÃO DA LITERATURA 18
3.1 Polímeros e macromoléculas 18
3.2 Química verde 20
3.3 Modificação da quitina 21
3.4 Aditivos: CF e ASC 24
3.5 Fluorescência de materiais poliméricos 29
4 MATERIAIS E MÉTODOS 32
4.1 Obtenção dos reagentes 32
4.1.1 Obtenção da quitina em pó 32
4.1.2 Obtenção da quitina modificada 33
4.1.3 Obtenção dos aditivos 33
4.2 Obtenção dos produtos 34
4.3 Caracterizações 37
4.3.1 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) 37
4.3.2 Fluorescência Sincrônica (FS) 37
4.3.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) 38
5 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS 41
5.1 Caracterizações 42
5.1.1 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) 42
5.1.1.1 Perfil espectral dos reagentes: QUI, CF e ASC 42
5.1.1.2 Sistema CF-QUI: efeitos estruturais do aditivo e das condições reacionais 47
5.1.1.3 Sistema ASC-QUI: efeitos estruturais do aditivo e das condições reacionais 54
5.1.1.4 Comparação geral entre os sistemas CF-QUI e ASC-QUI 59

5.1.2 Fluorescência Sincrônica (FS) 60
5.1.2.1 Perfil de fluorescência da QUI, do CF e do ASC 60
5.1.2.2 Sistema CF-QUI: efeitos do aditivo e das condições reacionais na fluorescência 64
5.1.2.3 Sistema ASC-QUI: efeitos do aditivo e das condições reacionais na fluorescência 67
5.1.2.4 Comparação geral entre os sistemas CF-QUI e ASC-QUI 70
5.1.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) 70
5.1.3.1 Interpretação dos termogramas e perfil térmico dos reagentes 70
5.1.3.2 Sistema CF-QUI: efeitos do aditivo e das condições reacionais no comportamento térmico 74
5.1.3.3 Sistema ASC-QUI: efeitos do aditivo e das condições reacionais no comportamento térmico 79
5.1.3.4 Comparação geral entre os sistemas CF-QUI e ASC-QUI 84
5.2 Reações previstas envolvidas 86
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS 92
REFERÊNCIAS 94
APÊNDICES 99

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação da estrutura da quitina, onde n é o grau de polimerização. 21
Figura 2 – Estrutura geral de semicarbazidas e tiossemicarbazidas. 25
Figura 3 – Preparação de semicarbazidas e tiossemicarbazidas empregando hidrazinas. 26
Figura 4 – Fórmula estrutural da CF. 27
Figura 5 – Fórmula estrutural do ASC. 27
Figura 6 – Aditivo CF obtido. 34
Figura 7 – Aditivo ASC obtido. 34
Figura 8 – Nomeação das reações. 35
Figura 9 – Condições de reação. 36
Figura 10 – Produtos obtidos nas reações realizadas. 41
Figura 11 – Grupos funcionais identificados na estrutura da quitina. 43
Figura 12 – Gráfico FTIR da QUI. 44
Figura 13 – Grupos funcionais identificados na estrutura do aditivo CF e Gráfico FTIR do aditivo CF. 45
Figura 14 – Grupos funcionais identificados na estrutura do aditivo ASC e Gráfico FTIR do aditivo ASC. 46
Figura 15 – Comparação entre Reagentes e Produtos (QUI, CF e CF5-24h-100). ..50
Figura 16 – Comparação das Concentrações de CF (0,05%, 1% e 5%) a 100°C e 24h. 51
Figura 17 – Comparação entre os Tempos de Reação (12h e 24h) para 0,05% de CF a 75°C. 52
Figura 18 – Comparação entre as Temperaturas (75°C e 100°C) para 5% de CF a 24h. 53
Figura 19 – Comparação Geral entre Reagentes e Produtos ASC. 57
Figura 20 – Comparação das Concentrações de ASC (0,05%, 1% e 5%) a 100°C e 24h. 58
Figura 21 – Comparação entre os Tempos de Reação (24h, 48h e 72h) para 1% de ASC a 100°C. 59

Figura 22 – Gráficos de fluorescência da QUI: a) Excitação de 300-400 nm; b) Excitação de 400-500 nm; c) Excitação de 500-600 nm. 61
Figura 23 – Gráficos de fluorescência do aditivo CF: a) Excitação de 300-400 nm; b) Excitação de 400-500 nm; c) Excitação de 500-600 nm. 62
Figura 24 – Gráficos de fluorescência do aditivo ASC : a) Excitação de 300-400 nm; b) Excitação de 400-500 nm; c) Excitação de 500-600 nm. 63
Figura 25 – Comparação das fluorescências dos reagentes e do produto CF-QUI nas condições de reação mais extremas e maior concentração do aditivo CF. 65
Figura 26 – Comparação das fluorescências dos reagentes e do produto ASC-QUI nas condições de reação mais extremas e maior concentração do aditivo ASC. 68
Figura 27 – Termograma derivado de DSC da quitina modificada (QUI), obtido a partir da segunda etapa de aquecimento. 72
Figura 28 – Termograma de DSC do aditivo CF. 73
Figura 29 – Termograma de DSC do aditivo ASC. 74
Figura 30 – Reação proposta para a incorporação do CF à QUI. 88
Figura 31 – Ilustração da adição de aditivo CF entre as cadeias poliméricas da quitina modificada. 88
Figura 32 – Reatividade relativa e polaridade de derivados de ácidos carboxílicos. *X = Haleto. 89
Figura 33 – Reação química proposta para a incorporação do aditivo ASC à matriz de quitina modificada. 89
Figura 34 – Ilustração da adição de aditivo ASC entre as cadeias poliméricas da quitina modificada. 90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Perfil geral de fluorescência dos reagentes QUI, CF e ASC nas diferentes faixas de excitação. 63
Tabela 2 – Comportamento fluorescente do sistema CF-QUI em função da concentração, do tempo e da temperatura de reação. 66
Tabela 3 – Comportamento fluorescente do sistema ASC-QUI em função da concentração e do tempo de reação. 69

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Atribuições de bandas de FTIR referentes a QUI. 42
Quadro 2 – Atribuições de bandas de FTIR dos aditivos CF e ASC. 44
Quadro 3 – Atribuições de bandas de FTIR referentes ao produto CF(0,05%)-QUI(99,95%). Intensidades: forte (F), moderada (m) e fraca (f). Bandas: (Conter, 2023; Leite, 2021). 47
Quadro 4 – Atribuições de bandas de FTIR referentes ao produto CF(1%)-QUI(99%). Intensidades: forte (F), moderada (m) e fraca (f). Bandas: (Conter, 2023; Leite, 2021). 48
Quadro 5 – Atribuições de bandas de FTIR referentes ao produto CF(5%)-QUI(95%). Intensidades: forte (F), moderada (m) e fraca (f). Bandas: (Conter, 2023; Leite, 2021) 49
Quadro 6 – Atribuições de bandas de FTIR referentes ao produto ASC(0,05%)-QUI(99,95%). Intensidades: forte (F), moderada (m) e fraca (f). Bandas: (Aggarwal; Mishra, 2005; Leite, 2021).....54
Quadro 7 – Atribuições de bandas de FTIR referentes ao produto ASC(1%)-QUI(99%). Intensidades: forte (F), moderada (m) e fraca (f). Bandas: (Aggarwal; Mishra, 2005; Leite, 2021).....55
Quadro 8 – Atribuições de bandas de FTIR referentes ao produto ASC(5%)-QUI(95%). Intensidades: forte (F), moderada (m) e fraca (f). Bandas: (Aggarwal; Mishra, 2005; Leite, 2021).....56
Quadro 9 – Termogramas derivados de DSC dos produtos CF-QUI obtidos em diferentes concentrações de aditivo e condições reacionais: a) CF0,05-24h-100 °C; b) CF0,05-24h-75 °C; c) CF0,05-12h-100 °C; d) CF0,05-12h-75 °C; e) CF1-24h-100 °C; f) CF1-24h-75 °C; g) CF1-12h-100 °C; h) CF1-12h-75 °C; i) CF5-24h-100 °C; j) CF5-24h-75 °C. 76
Quadro 10 – Termogramas derivados de DSC dos produtos ASC-QUI obtidos em diferentes concentrações de aditivo e tempos de reação: a) ASC0,05-72h-100 °C; b) ASC0,05-24h-100 °C; c) ASC1-72h-100 °C; d) ASC1-48h-100 °C; e) ASC1-24h-100 °C; f) ASC5-48h-100 °C; g) ASC5-24h-100 °C.....81

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

APÊNDICE A – FTIR QUI. 99
APÊNDICE B – FTIR aditivo CF.....99
APÊNDICE C – FTIR aditivo ASC.....99
APÊNDICE D – FTIR do produto CF0,05-12h-75. 99
APÊNDICE E – FTIR do produto CF0,05-12h-100.....100
APÊNDICE F – FTIR do produto CF0,05-24h-75.....100
APÊNDICE G – FTIR do produto CF0,05-24h-100. 100
APÊNDICE H – FTIR do produto CF1-12h-75. 100
APÊNDICE I – FTIR do produto CF1-12-100.....100
APÊNDICE J – FTIR do produto CF1-24h-75. 100
APÊNDICE K – FTIR do produto CF1-24h-100.....101
APÊNDICE L – FTIR do produto CF5-24h-75.....101
APÊNDICE M – FTIR do produto CF5-24h-100. 101
APÊNDICE N – FTIR do produto ASC0,05-24h-100.....101
APÊNDICE O – FTIR do produto ASC0,05-72h-100.....101
APÊNDICE P – FTIR do produto ASC1-24h-100. 101
APÊNDICE Q – FTIR do produto ASC1-48h-100.....102
APÊNDICE R – FTIR do produto ASC1-72h-100.....102
APÊNDICE S – FTIR do produto ASC5-24h-100. 102
APÊNDICE T – FTIR do produto ASC5-48h-100. 102
APÊNDICE U – Gráficos de Fluorescência da QUI, aditivos CF e ASC, e produtos derivados.....103
APÊNDICE V – Gráficos 2D de fluorescência com comparativos das diferentes condições de reação da QUI, aditivos CF e ASC, e produtos derivados. 106
APÊNDICE W – Termogramas completos de DSC das amostras analisadas, incluindo as etapas de primeiro aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento. 110

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

1. ASC – Ácido Levulínico Semicarbazona
2. ASC-QUI – Quitina modificada com Ácido Levulínico Semicarbazona
3. CF – Carvona Feniltiossemicarbazona
4. CF-QUI – Quitina modificada com Carvona Feniltiossemicarbazona
5. CIA – Centro Integrado de Análises
6. CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
7. DNA – Ácido desoxirribonucleico
8. DRIFT – Reflectância difusa no infravermelho com transformada de Fourier
9. DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial
10. DSC-60 – Modelo do equipamento de DSC da Shimadzu
11. EQA – Escola de Química e Alimentos
12. FAO – Food and Agriculture Organization
13. FS – Fluorescência Síncrona
14. FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
15. FTSC – 4-feniltiossemicarbazida
16. FURG – Universidade Federal do Rio Grande
17. LA – Ácido levulínico
18. LCSI – Laboratório de Catálise e Síntese Inorgânica
19. MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
20. PA – Padrão analítico
21. PEAD – Polietileno de Alta Densidade
22. PEBD – Polietileno de Baixa Densidade
23. PLA – Ácido polilático
24. PMMA – Polimetilmetacrilato
25. PPGQTA – Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental
26. PVC – Policloreto de vinila
27. QUI – Quitina modificada
28. QUI-6A1 – Amostra de quitina modificada contendo 6% m/v de solução de glicerol e ácido acético
29. TGA – Análise Termogravimétrica
30. UV – Ultravioleta

RESUMO

Título: Estudo de Semicarbazonas e Tiossemicarbazonas como Aditivos à Quitina

Autora: Thaís Schultz Conter

Orientador: Prof. Dr. Felipe Kessler

A quitina é um polissacarídeo natural, abundante e renovável, com potencial para diversas aplicações tecnológicas. No entanto, sua baixa solubilidade em condições convencionais limita seu processamento e sua funcionalização. Este trabalho teve como objetivo modificar quimicamente a quitina previamente modificada por Leite (2021), utilizando os aditivos Carvona Feniltiossemicarbazona (CF) e Ácido Levulínico Semicarbazona (ASC), com o intuito de obter materiais com novas propriedades estruturais, ópticas e térmicas. As amostras foram preparadas em diferentes concentrações e sob variadas condições de tempo e temperatura, sendo caracterizadas por FTIR, Fluorescência Síncrona e DSC. Os resultados de FTIR indicaram modificações no ambiente químico da matriz, com destaque, no sistema ASC-QUI, para o desaparecimento da banda característica da carbonila de ácido carboxílico, e, no sistema CF-QUI, para alterações compatíveis com reorganização estrutural e incorporação do aditivo à quitina modificada. As análises de fluorescência mostraram supressão da emissão em relação à quitina modificada pura, indicando alterações no ambiente eletrônico dos materiais. Já os resultados de DSC revelaram diferenças entre os sistemas, mostrando comportamento térmico mais concentrado para CF-QUI e mais heterogêneo para ASC-QUI. Em conjunto, os resultados indicam que ambos os aditivos promovem modificações relevantes na quitina, gerando materiais funcionalizados com propriedades distintas.

Palavras-chave: crustáceos; funcionalização; FTIR; fluorescência; DSC.

ABSTRACT

Title: Study of Semicarbazones and Thiosemicarbazones as Additives to Chitin

Author: Thaís Schultz Conter

Advisor: Prof. Dr. Felipe Kessler

Chitin is a natural, abundant, and renewable polysaccharide with potential for several technological applications. However, its low solubility under conventional conditions limits its processing and functionalization. This study aimed to chemically modify the chitin previously modified by Leite (2021) using the additives Carvone Phenylthiosemicarbazone (CF) and Levulinic Acid Semicarbazone (ASC) in order to obtain materials with new structural, optical, and thermal properties. The samples were prepared at different concentrations and under various time and temperature conditions, and were characterized by FTIR, Synchronous Fluorescence, and DSC. The FTIR results indicated modifications in the chemical environment of the matrix, with emphasis, in the ASC-CHI system, on the disappearance of the characteristic carboxylic acid carbonyl band, and, in the CF-CHI system, on changes compatible with structural reorganization and incorporation of the additive into the modified chitin. Fluorescence analyses showed emission suppression compared to pure modified chitin, indicating changes in the electronic environment of the materials. DSC results revealed differences between the systems, showing a more concentrated thermal behavior for CF-CHI and a more heterogeneous one for ASC-CHI. Taken together, the results indicate that both additives promote relevant modifications in chitin, generating functionalized materials with distinct properties.

Keywords: crustaceans; functionalization; FTIR; fluorescence; DSC.

1 INTRODUÇÃO

O petróleo é uma das principais matérias-primas utilizadas na fabricação de polímeros. No entanto, trata-se de um recurso finito e não renovável, cuja extração, transporte e processamento demandam grande consumo de energia e estão associados à emissão de elevadas quantidades de gases de efeito estufa, contribuindo para o aquecimento global (Barreto, 2018). Além disso, o uso desses materiais resulta em grandes quantidades de resíduos, muitos dos quais acabam em aterros sanitários ou nos oceanos, onde podem persistir por séculos e representar uma ameaça à vida marinha e à saúde humana (World Economic Forum; Ellen MacArthur Foundation; McKinsey & Company, 2016).

A quitina é um dos polímeros naturais mais abundantes do planeta, sendo o segundo mais comum após a celulose, e é encontrada principalmente em organismos marinhos (Chen et al., 2017; Duan et al., 2018). O relatório da FAO de 2024 enfatiza a importância da aquicultura global, destacando especialmente a produção de crustáceos, como os camarões marinhos, que desempenham papel fundamental na economia de países em desenvolvimento na Ásia e na América Latina. O Brasil, por sua vez, apresenta vantagens estratégicas para o crescimento da aquicultura e da pesca extrativista marinha, devido à sua extensa costa e à abundância de recursos naturais, tornando essas atividades importantes vetores de desenvolvimento econômico e social (FAO, 2024).

A produção global de pesca e aquicultura atingiu um recorde histórico de 223,2 milhões de toneladas em 2022, representando um aumento de 4,4% em relação a 2020. Pela primeira vez, a aquicultura superou a pesca de captura como principal fonte de animais aquáticos, com uma produção aquícola de 130,9 milhões de toneladas, das quais 94,4 milhões de toneladas correspondem a animais aquáticos, representando 51% da produção total. A América Latina e o Caribe contribuíram com 17,7 milhões de toneladas para a produção pesqueira e aquícola global, correspondendo a 8% do total mundial. Especificamente, a região produziu 4,3 milhões de toneladas em aquicultura, representando cerca de 3% da produção mundial (FAO, 2024).

No que diz respeito à carcinicultura, o camarão-branco-do-Pacífico (*Penaeus vannamei*) permanece como a principal espécie cultivada no mundo, apresentando

participação majoritária na produção global de camarões. Em 2023, essa espécie representou 86,4% da produção mundial de camarão, alcançando aproximadamente 7,36 milhões de toneladas em peso vivo. Entre 2019 e 2023, a produção mundial de *P. vannamei* apresentou crescimento de 35,0%, com taxa média anual de 7,79%, evidenciando a relevância crescente da carcinicultura para o atendimento da demanda global por crustáceos (Ximenes; Vidal, 2025).

No Brasil, a região Nordeste destaca-se como principal produtora de camarões, respondendo por quase toda a produção nacional, com 112,85 mil toneladas (99,60%) e valor estimado em R$ 2,30 bilhões. O mercado externo também apresenta oportunidades, especialmente com a abertura para países europeus, como Noruega, Dinamarca e Reino Unido. Entretanto, de janeiro a novembro de 2023, as exportações de camarões nordestinos para 42 países totalizaram US$ 106 mil, valor inferior aos US$ 1,33 milhão registrados no mesmo período de 2022, em função de fatores geopolíticos, econômicos e climáticos. Ainda assim, as perspectivas para 2024 são otimistas, considerando a possível melhoria do poder de compra no mercado interno e a recuperação econômica internacional (Ximenes; Vidal, 2025).

Entretanto, o processamento de camarões resulta em grandes quantidades de resíduos, incluindo quitina, que demandam soluções adequadas de tratamento e aproveitamento sustentável (Motta de Moura, 2018; Yan; Chen, 2015). Pesquisadores têm investigado alternativas para a obtenção de quitosana a partir da quitina, buscando produtos com maior valor agregado e contribuindo para a sustentabilidade ambiental (Duan et al., 2018). Essas iniciativas visam atender às necessidades do setor pesqueiro não apenas do ponto de vista tecnológico, mas também social (Silvestri et al., 2021).

Nos estudos de Leite (2021), foi realizada a modificação da quitina extraída da casca de camarão, obtendo-se um material com características promissoras para novas investigações. No entanto, ainda não haviam sido exploradas reações desse produto frente a outras moléculas. Diante disso, surge o seguinte questionamento: seria possível obter novos materiais a partir da quitina modificada por meio da incorporação de aditivos específicos?

Nesse contexto, este trabalho propõe a utilização dos aditivos Carvona Feniltiossemicarbazona (CF) e Ácido Levulínico Semicarbazona (ASC) na modificação da quitina previamente desenvolvida, buscando avaliar como diferentes concentrações e condições reacionais influenciam as propriedades dos materiais

obtidos. Assim, a pesquisa se volta à compreensão das alterações estruturais, ópticas e térmicas promovidas por esses aditivos, bem como à comparação entre os efeitos gerados por cada sistema.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Funcionalizar a quitina modificada desenvolvida por Leite (2021) com os aditivos Ácido Levulínico Semicarbazona (ASC) e Carvona Feniltiossemicarbazona (CF), avaliando as alterações estruturais, ópticas e térmicas resultantes, com o intuito de ampliar a compreensão sobre a modificação química de biopolímeros.

2.2 Objetivos específicos

- Realizar a funcionalização da quitina modificada com os aditivos ASC e CF, sob diferentes condições de concentração, tempo e temperatura de reação.
- Caracterizar a quitina modificada, os aditivos e os produtos obtidos por meio das técnicas de FTIR, fluorescência síncrona e DSC, visando identificar alterações estruturais, ópticas e térmicas promovidas pela funcionalização.
- Avaliar a influência das condições reacionais sobre os materiais obtidos, buscando compreender como concentração, tempo e temperatura interferem nas propriedades finais dos sistemas.
- Comparar os efeitos promovidos pelos aditivos ASC e CF sobre a matriz de quitina modificada, identificando diferenças nas interações estabelecidas e nas propriedades geradas em cada sistema.
- Contribuir para a compreensão do potencial da quitina modificada como plataforma para a obtenção de novos materiais funcionalizados.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Polímeros e macromoléculas

Polímeros são macromoléculas formadas por unidades estruturais repetitivas chamadas monômeros, unidas por ligações químicas para criar longas cadeias macromoleculares. Podem ser naturais (proteínas, amido, DNA) ou sintéticos (polietileno, polipropileno, poliéster) e têm ampla aplicação em indústrias diversas como embalagens, eletrônicos e medicina (Victor, 2014). A terminologia "polímero" deriva das unidades repetidas de meros, representando a junção de "muitos meros" (Mano; Mendes, 1999; Canevarolo Júnior, 2010).

Dentro da classe dos polímeros, existe uma diversidade de comprimentos de cadeias resultantes da polimerização. Consequentemente, ocorrem variações nas massas molares, refletindo diretamente nas propriedades físicas e químicas dos polímeros. A correlação entre o comprimento das cadeias poliméricas e suas propriedades é evidente, com o aumento da massa molar correlacionado ao aumento da temperatura de fusão ou amolecimento, bem como os módulos de elasticidade e resistência dos materiais. Polímeros líquidos exibem massas molares em torno de 100 g/mol, enquanto polímeros sólidos e resinas mais moles possuem massas molares na ordem de 1000 g/mol. Já os polímeros sólidos, em sua maioria, apresentam massas molares que variam entre 10.000 e vários milhões de g/mol (Callister; Rethwisch, 2012).

As cadeias poliméricas lineares podem sofrer uma série de rotações e flexões tridimensionais devido à presença de ligações simples, contribuindo para uma variedade de arranjos conformacionais. Essas estruturas, com ausência de ramificações, podem apresentar dobras, torções e contorções diversas. A interação entre as cadeias poliméricas resulta em uma série de propriedades emergentes, como a capacidade de extensão elástica das borrachas. Além disso, essas interações influenciam as respostas das moléculas às tensões aplicadas e às vibrações térmicas, conferindo propriedades mecânicas e térmicas distintas aos materiais poliméricos (Mano; Mendes, 1999).

Outros fatores que exercem influência nas características físicas dos polímeros residem nas distintas estruturas das cadeias moleculares. Polímeros lineares são compostos por cadeias únicas, onde os blocos de repetição são ligados um ao outro de forma linear, como espaguete. Exemplos incluem polietileno, PVC, poliestireno, PMMA, nylon e fluorocarbonetos. Já os polímeros ramificados possuem cadeias laterais ligadas à cadeia principal, reduzindo a compactação e a densidade específica. Um exemplo é o polietileno de alta densidade (PEAD), que é predominantemente linear, enquanto o polietileno de baixa densidade (PEBD) contém ramificações curtas. Polímeros reticulados são formados por cadeias lineares ligadas covalentemente entre si em várias posições, como em materiais de borracha elástica vulcanizada. Por fim, polímeros em rede são tridimensionais, formados por monômeros multifuncionais, como resinas epóxi, poliuretanos e fenol-formaldeídos, que exibem propriedades mecânicas e térmicas distintas. Geralmente, os polímeros não são compostos por um único tipo estrutural, podendo conter diferentes graus de linearidade, ramificações e reticulações (Callister; Rethwisch, 2012).

A grande maioria dos polímeros apresenta uma estrutura amorfa, entretanto, a semicristalinidade também pode estar presente, embora seja menos comum, sendo mais prevalente em polímeros lineares devido à menor restrição ao alinhamento das cadeias. É fundamental destacar que quanto maiores ou mais volumosos forem os grupos laterais das cadeias poliméricas, menor será a tendência à cristalização (Canevarolo Júnior, 2010).

Os polímeros exibem uma ampla variedade de propriedades físicas e mecânicas, incluindo densidade, ponto de fusão, ponto de ebulição e condutividade elétrica, que podem ser adaptadas para atender a requisitos específicos em diferentes aplicações industriais. A diversidade dos polímeros permite a criação de materiais com características personalizadas, desde polímeros flexíveis e elásticos até polímeros rígidos e resistentes. A estrutura química dos monômeros e o método de polimerização influenciam diretamente essas propriedades, tornando a química dos polímeros uma área de estudo fundamental para a compreensão e aprimoramento desses materiais (Callister; Rethwisch, 2012).

É importante ressaltar que o uso de recursos naturais renováveis na formação de novos polímeros traz benefícios ambientais significativos. No caso específico dos

resíduos de camarão, o aproveitamento desses recursos não só representa uma forma sustentável de utilização, mas também contribui para a redução do impacto ambiental associado a esses resíduos. Ao transformar a quitina extraída das cascas de camarão em um novo produto, estamos dando um novo propósito a um subproduto da indústria alimentícia, evitando seu descarte inadequado e contribuindo para uma economia circular mais eficiente (Suryawanshi; Jujjavarapu; Ayothiraman, 2019). Portanto, a consideração da interação entre as cadeias poliméricas, juntamente com o aproveitamento de recursos naturais renováveis, abre caminho para a produção de polímeros com menor impacto ambiental, proporcionando uma alternativa promissora para diversos setores industriais.

3.2 Química verde

A conscientização ambiental ganhou relevância em 1972 durante a Conferência de Estocolmo, marco que reconheceu o direito ambiental como um ramo jurídico e estabeleceu bases para futuras legislações e tratados. No âmbito nacional, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) tornou obrigatórios os estudos de impacto ambiental para atividades que modificam o meio ambiente. A Constituição de 1988 consagrou o direito a um meio ambiente equilibrado, enfatizando a responsabilidade coletiva e estatal em sua preservação. O capítulo 30 da Agenda 21 propõe a promoção de uma produção limpa e responsabilidade empresarial, ressaltando a necessidade de harmonizar desenvolvimento e preservação. Nesse contexto, emerge a Química Verde, uma abordagem voltada para a prevenção da poluição na área química ao minimizar a geração de resíduos tóxicos. Seus princípios incluem a maximização da incorporação de reagentes nos produtos, o uso e geração de substâncias menos tóxicas, a eficiência nos objetivos dos produtos químicos, a redução do uso de substâncias adicionais e a escolha de fontes renováveis para a matéria-prima (Martins Da Silva; Lacerda; Jones Junior, 2005).

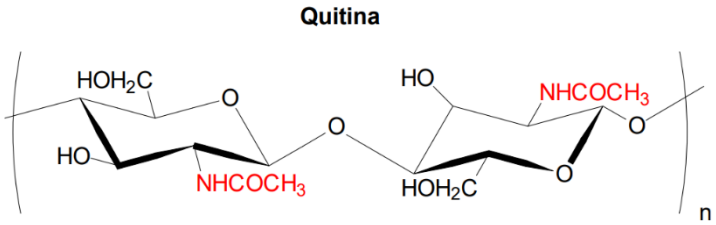
Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos EUA, a química verde representa uma abordagem inovadora e abrangente na concepção de produtos e processos químicos, mudando a redução ou eliminação do uso e geração de substâncias perigosas ao longo de todo o ciclo de vida de um produto. Esta filosofia

transcende as fronteiras de disciplinas específicas, aplicando-se de maneira holística a todas as áreas da química. Fundamentada na prevenção da poluição em nível molecular, a Química Verde incorpora soluções científicas inovadoras para abordar desafios ambientais concretos. Sua abordagem estratégica resulta não apenas na redução das fontes de poluição, mas também na minimização dos impactos negativos de produtos e processos químicos na saúde humana e no meio ambiente. Ao projetar produtos e processos químicos com a finalidade de reduzir intrinsecamente seus perigos, a Química Verde não apenas diminui, mas por vezes elimina os riscos associados a produtos e processos já existentes. Dessa forma, a Química Verde surge como uma abordagem sustentável e progressista, buscando alinhar a inovação científica com a preservação ambiental e a promoção da saúde pública (EPA, 2026).

3.3 Modificação da quitina

A Quitina (Figura 1) é encontrada em microfibrilas cristalinas altamente ordenadas, conferindo rigidez e resistência aos exoesqueletos de invertebrados, tais como esponjas, moluscos, nematoides e artrópodes, incluindo caranguejos, camarões, lagostas e insetos. Além disso, é um componente essencial na parede celular de fungos, como as leveduras, e pode ser encontrado em algumas algas tanto em ambientes oceânicos quanto terrestres (Duan et al., 2018).

Figura 1 – Representação da estrutura da quitina, onde n é o grau de polimerização.



Fonte: Pavinatto (2009); Ximenes; Vidal (2025).

As fibras de quitina podem se associar em três possíveis organizações cristalinas, denominadas alfa-quitina, beta-quitina e gama-quitina. A quitina natural apresenta três formas polimórficas cristalinas distintas, e a escolha entre essas formas é influenciada pelas matérias-primas de origem. A presença de diferentes formas

polimórficas impede que reagentes penetrem facilmente nas cadeias poliméricas, tornando a quitina uma substância altamente resistente e de difícil degradação. Essa resistência é fundamental para a função da quitina, uma vez que ela desempenha um papel importante na sustentação estrutural dos exoesqueletos e nas paredes celulares dos organismos, garantindo sua integridade e protegendo contra agressões externas (Duan et al., 2018; Raabe; Sachs; Romano, 2005; Zeng et al., 2012). A presença e versatilidade da quitina tornam-na uma molécula de grande interesse científico, estimulando a pesquisa contínua para entender melhor suas propriedades e explorar suas diversas aplicações em diferentes setores industriais e biomédicos (Raabe; Sachs; Romano, 2005). Apesar de suas propriedades promissoras, a utilização direta da quitina em aplicações avançadas é limitada devido à dificuldade de processamento e modificação de sua estrutura.

De acordo com o livro "Ciência e Engenharia de Materiais", os materiais poliméricos podem ser modificados por meio de processos químicos e físicos para melhorar suas propriedades ou adequá-los a aplicações específicas. Técnicas como reticulação, funcionalização de grupos químicos e plastificação são amplamente empregadas para alterar características como solubilidade, flexibilidade e reatividade. A modificação da quitina segue esses princípios, permitindo que esse biopolímero natural seja transformado em materiais mais versáteis e funcionais (Callister; Rethwisch, 2012).

Leite (2021) conduziu um estudo inovador focado na modificação da quitina extraída de resíduos de camarão, buscando manter suas características macromoleculares e, ao mesmo tempo, torná-la mais acessível e versátil para diversas aplicações. O autor utilizou um processo eficiente e sustentável que possibilitou a solubilização da quitina em água, uma característica inédita para esse biopolímero altamente resistente e insolúvel em condições normais.

A metodologia empregada por Leite (2021) foi baseada no uso de solventes sustentáveis e compatíveis com os princípios da Química Verde, incluindo ácido acético e glicerol. Esses solventes foram escolhidos por sua capacidade de interagir com os grupos funcionais da quitina, facilitando o inchamento das cadeias poliméricas e promovendo sua solubilização. Além disso, o uso desses solventes evitou a utilização de produtos químicos tóxicos, como líquidos iônicos ou solventes

halogenados, tornando o processo mais seguro e ambientalmente amigável. O autor desenvolveu um protocolo em duas etapas principais: 1) Dissolução Inicial e Geração de Materiais Classe A: Nesta fase, a quitina foi dissolvida em solventes apropriados, resultando na formação de géis e pastas (denominados materiais Classe A). Esses materiais apresentaram alta homogeneidade e foram facilmente manipuláveis, sendo adequados para aplicações imediatas ou para subsequentes tratamentos. 2) Tratamento Térmico e Geração de Materiais Classe B: Os materiais da Classe A foram submetidos a tratamentos térmicos controlados, gerando produtos como filmes, pós e pastas. Essa etapa foi essencial para ajustar as propriedades físicas e químicas dos materiais, como rigidez, flexibilidade e resistência térmica.

Os materiais obtidos por Leite (2021) foram amplamente caracterizados utilizando técnicas como espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise térmica (TGA e DSC) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O processo de modificação resultou em uma diminuição substancial da cristalinidade da quitina, facilitando sua interação com solventes e outras moléculas, além disso, a solubilização em água, inédita para a quitina em sua forma natural, permitiu ampliar o escopo de aplicações potenciais, especialmente em formulações aquosas. Os filmes gerados apresentaram maior flexibilidade e resistência mecânica, características importantes para aplicações como recobrimentos e embalagens. Essa modificação abriu possibilidades para o uso de plastificantes, como o glicerol, para otimizar ainda mais as propriedades dos materiais obtidos.

Os materiais desenvolvidos por Leite (2021) apresentam um amplo espectro de aplicações, destacando-se os géis e filmes derivados da quitina modificada podem ser utilizados como andaimes para regeneração de tecidos, sistemas de liberação controlada de fármacos e revestimentos antimicrobianos. O potencial uso como revestimento de sementes ou biofertilizantes foi sugerido, dada a biocompatibilidade e biodegradabilidade dos materiais gerados. Máscaras faciais e géis hidratantes podem ser desenvolvidos a partir dos materiais Classe A, devido à sua solubilidade em água e capacidade de formar estruturas homogêneas. Biofilmes comestíveis e embalagens biodegradáveis são outras aplicações possíveis, especialmente considerando a flexibilidade e a resistência mecânica dos filmes gerados.

O estudo de Leite (2021) também enfatiza a importância ambiental de sua abordagem. O uso de resíduos de camarão como matéria-prima para a produção de quitina não apenas reduz o impacto ambiental associado ao descarte desses resíduos, mas também agrega valor a um subproduto da indústria pesqueira. A combinação de solventes sustentáveis e a produção de materiais biodegradáveis reforçam o alinhamento do trabalho com os objetivos da economia circular e da sustentabilidade.

A realização das reações entre as moléculas CF e ASC com a quitina modificada descrita por Leite (2021) representa um avanço significativo na valorização e funcionalização deste biopolímero. A possibilidade de integrar novas estruturas químicas à matriz da quitina modificada, mantendo sua biocompatibilidade e sustentabilidade, amplia o escopo de aplicações tanto para as moléculas reativas quanto para a própria quitina. A confirmação da formação de novas ligações demonstra a eficácia do processo de modificação de Leite em gerar materiais que não apenas preservam a estrutura macromolecular da quitina, mas também permitem sua utilização como plataforma química para novos materiais. Esses resultados reforçam o potencial da quitina modificada como um intermediário químico versátil e como base para o desenvolvimento de produtos de alto valor agregado, especialmente em áreas como biomateriais, farmacêutica, cosmética e embalagens sustentáveis.

3.4 Aditivos: CF e ASC

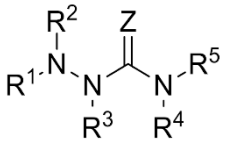
Os aditivos desempenham um papel fundamental na engenharia de materiais poliméricos, proporcionando melhorias nas propriedades físicas, químicas e mecânicas dos materiais, além de facilitar seu processamento e ampliar suas aplicações. Esses compostos são amplamente utilizados para superar limitações intrínsecas dos polímeros, como baixa resistência térmica, mecânica ou estabilidade química, adaptando-os às necessidades específicas de cada aplicação. Aditivos são substâncias incorporadas aos polímeros em pequenas quantidades durante sua formulação, com o objetivo de alterar ou melhorar propriedades específicas. Eles podem ser classificados de acordo com sua função principal, sendo alguns exemplos:

Estabilizadores térmicos, antioxidantes, estabilizadores UV, plastificantes, reforços e cargas e/ou modificadores de impacto (Kresta, 1984).

Com isso, uma abordagem promissora para a interação dos aditivos com a quitina modificada é o uso de duas bases de Schiffs. Moléculas como iminas, hidrazonas, semicarbazonas e tiossemicarbazonas são classificadas como bases de Schiff, por apresentarem dupla ligação carbono-nitrogênio (C=N). Elas se formam por uma reação de condensação entre aldeídos/cetonas e compostos nitrogenados, como aminas ou hidrazinas, com eliminação de água (Tenório; Góes, 2005; Xavier; Srividhya, 2014), apresentando uma síntese fácil e econômica, sendo obtidas a partir de fontes naturais. Essas características não apenas contribuem para a viabilidade econômica do processo, mas também estão alinhadas com os princípios da Química Verde, sendo de fácil obtenção, purificação e obtendo-se água como subproduto (Martins Da Silva; Lacerda; Jones Junior, 2005)

Semicarbazida (Z = O) e Tiossemicarbazida (Z = S) são compostos orgânicos que pertencem à classe de bases de Schiff (Figura 2). Eles são preparados por meio da condensação de aldeídos/cetonas com aminas e são derivados de ureia e tioureia. A estrutura geral básica desses compostos é constituída por subunidades hidrazina e tioamida ou amida (Elnasser, 2018; Machado, 2016).

Figura 2 – Estrutura geral de semicarbazidas e tiossemicarbazidas.



R^1 - R^5 = grupos arila ou alquila, H.
Z = S - tiossemicarbazida; O - semicarbazida

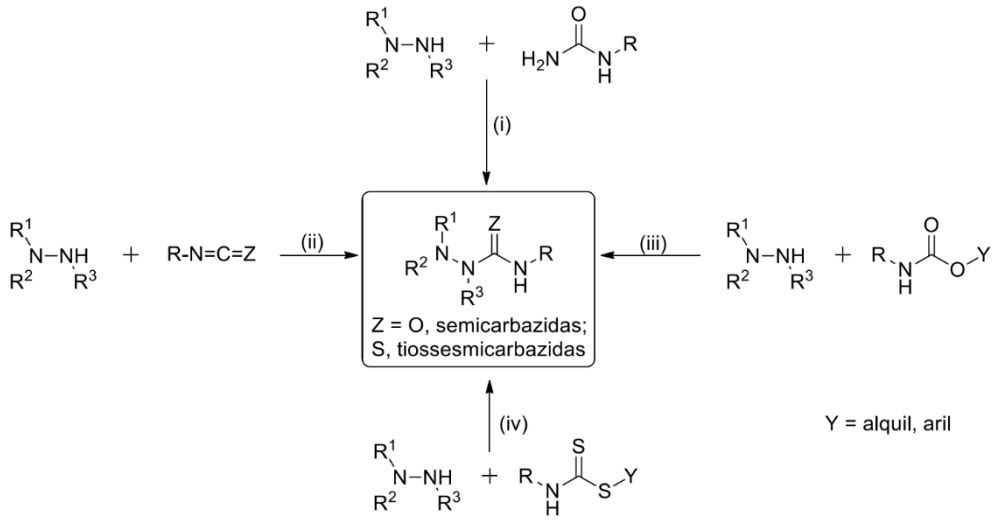
Fonte: Machado (2016).

Esses compostos possuem atividades farmacológicas potenciais, incluindo propriedades antifúngicas, anticancerígenas, antibacterianas, antimaláricas, anticonvulsivantes, antituberculares, antiproliferativas, antiinflamatórias, antimicrobianas, analgésicas, antioxidantes, eliminadoras de radicais, antivirais e antipiréticas. Os derivados de tiossemicarbazidas são de grande interesse não apenas em atividades farmacológicas, mas também como matéria-prima para a preparação

de diferentes derivados de bases de Schiff, complexos quelantes de metais e agentes anticorrosivos (Elnasser et al., 2018).

A tese de (Machado, 2016) mostra uma série de reações que podem ocorrer para a obtenção das semicarbazidas e tiossemicarbazidas, a partir da Figura 2, é possível observá-las e compreender a infinidade de sínteses presentes para tais obtenções. Segundo o autor, a metodologia mais empregada em laboratório utiliza como precursor a hidrazina e seus derivados. Na Figura 3 observa-se a obtenção das semicarbazidas por métodos que empregam reações de hidrazinas e seus derivados com ureias (i), isocianatos (ii) e carbamatos (iii) e posteriormente as hidrazinas substituídas ou não, que são amplamente utilizadas na obtenção de tiossemicarbazidas através de reações com isotiocianatos (ii) e derivados do ácido ditiocarbâmico (iv).

Figura 3 – Preparação de semicarbazidas e tiossemicarbazidas empregando hidrazinas.

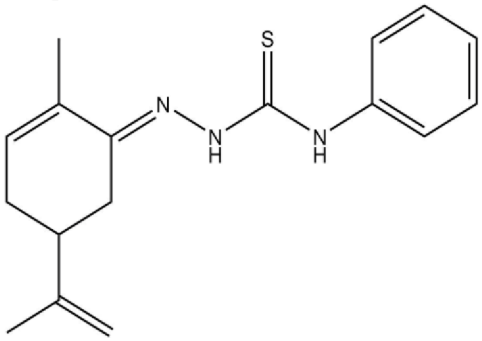


Fonte: Machado (2016).

Os aditivos utilizados serão a base de semicarbazona e tiossemicarbazona, sendo estes a ASC (ácido levulínico + semicarbazida) e CF (Carvona + feniltiossemicarbazida). Estes compostos foram sintetizados no Laboratório de Catálise e Síntese Inorgânica (LCSI), localizado na EQA/FURG, onde foram estudadas as reações de complexação frente a alguns metais de transição. Para o estudo em destaque, o principal atrativo destes compostos reside em seus grupos

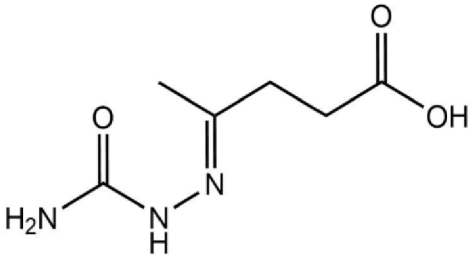
moleculares de alta densidade, que ocupam um espaço significativo entre as cadeias poliméricas, conforme visto em suas estruturas mostradas na Figura 4 e 5 abaixo.

Figura 4 – Fórmula estrutural da CF.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 5 – Fórmula estrutural do ASC.



Fonte: Elaborado pela autora.

A carvona é um monoterpeno cíclico amplamente encontrado em óleos essenciais de plantas como hortelã (*Mentha spicata*), cominho (*Carum carvi*) e erva-doce, destacando-se por suas propriedades químicas e biológicas. Este composto apresenta dois isômeros enantioméricos, (R)-carvona e (S)-carvona, cujas diferenças na configuração espacial conferem características distintas, como aromas específicos, que a tornam amplamente utilizada nas indústrias alimentícia, cosmética e farmacêutica (Singh et al., 2007). Além disso, a carvona possui reconhecidas propriedades antimicrobianas, antifúngicas e antioxidantes, sendo frequentemente empregada em formulações naturais para conservação de alimentos e desenvolvimento de produtos com propriedades terapêuticas. Por ser derivada de fontes renováveis, a carvona está alinhada aos princípios da sustentabilidade, proporcionando alternativas ambientalmente amigáveis aos compostos petroquímicos

e destacando-se como um recurso valioso para tecnologias verdes. Essas características fazem da carvona um composto promissor e amplamente estudado no contexto de materiais funcionais e aplicações biotecnológicas (Bouyahya et al., 2021).

A carvona, devido à presença de um grupo cetona altamente reativo, interage com nucleófilos como a 4-feniltiossemicarbazida (FTSC) em uma reação de adição nucleofílica, levando à formação de uma ligação imina (-C=N-) (Conter, 2023). O produto resultante apresenta características únicas, unindo as propriedades antimicrobianas e antioxidantes da carvona com a atividade antimicrobiana bem estabelecida da FTSC. A utilização da carvona nessa reação reflete sua versatilidade como um composto natural e renovável, enquanto a FTSC contribui para aumentar o escopo de aplicações práticas. Assim, essa combinação química evidencia a relevância de integrar compostos naturais e derivados sintéticos para a criação de materiais funcionais e inovadores (Bouyahya et al., 2021).

O ácido levulínico (LA) é um composto químico amplamente reconhecido como uma molécula-plataforma derivada de biomassa lignocelulósica. Ele possui versatilidade em diversas aplicações industriais, como produção de polímeros, solventes e combustíveis renováveis. Seu interesse também reside na capacidade de substituir compostos petroquímicos em setores como fragrâncias, cuidados pessoais e farmacêuticos. A síntese do LA pode ser realizada por meio da hidrólise ácida de biomassa, como o bagaço de cana-de-açúcar, utilizando ácidos minerais como catalisadores (Ogedjo et al., 2022).

A semicarbazona do ácido levulínico (ASC) é um derivado químico obtido pela reação do ácido levulínico com semicarbazida em condições levemente ácidas. Entre as aplicações da ASC, destaca-se o potencial anticonvulsivante, especialmente quando a estrutura química é modificada com substituintes arila, como fluoro, cloro ou bromo, que aumentam a eficácia e reduzem a toxicidade neurocomportamental. Estudos farmacológicos indicam que os derivados da ASC possuem atividades seletivas contra convulsões induzidas experimentalmente, além de exibirem baixa toxicidade em testes com camundongos. Do ponto de vista químico, a presença de grupos doadores de elétrons e domínios de ligação de hidrogênio na semicarbazona contribui para sua estabilidade e reatividade em sistemas biológicos. Essas

propriedades tornam os derivados de ASC uma classe promissora de compostos em aplicações biomédicas e farmacêuticas (Aggarwal; Mishra, 2005).

No contexto da química de materiais, os aditivos não apenas podem aprimorar propriedades físicas ou mecânicas de um material, mas também podem atuar como agentes modificadores, promovendo reações químicas específicas que ampliam a funcionalidade de um biopolímero (Kresta, 1984). No caso da quitina modificada por Leite (2021),as moléculas CF e ASC desempenham esse papel crucial, sendo incorporadas como aditivos reativos.

A funcionalização da quitina modificada com CF e ASC demonstra o potencial desses aditivos como ferramentas para a modificação controlada de biopolímeros. Isso abre caminho para a criação de materiais avançados com propriedades específicas, como:

- Resistência antimicrobiana: O CF, derivado da carvona, pode conferir propriedades antimicrobianas aos materiais produzidos .
- Propriedades mecânicas aprimoradas: A introdução de ligações amídicas e a interação com os aditivos podem aumentar a flexibilidade ou rigidez do material, dependendo da formulação.
- Biocompatibilidade e Sustentabilidade: A combinação de quitina modificada e aditivos reativos possibilita a criação de materiais biodegradáveis e compatíveis com o meio ambiente.
- Novas características físicas, químicas e espectroscópicas (fluorescência).

3.5 Fluorescência de materiais poliméricos

A fluorescência em materiais poliméricos representa uma área de crescente interesse científico, especialmente no desenvolvimento de sistemas funcionais para aplicações em sensores, bioimagem, embalagens inteligentes e dispositivos de segurança. A capacidade de emitir luz sob excitação específica está relacionada à presença de estruturas químicas conjugadas ou grupos funcionais capazes de participar de transições eletrônicas. Em biopolímeros como a quitina, ainda que se observe resposta fluorescente intrínseca, essa característica pode ser

significativamente potencializada por meio de modificações químicas direcionadas (Ahumada; Borkowska, 2022; He et al., 2025)

A quitina é composta por cadeias lineares de N-acetilglucosamina, cujos grupos funcionais (particularmente as aminas e hidroxilas) podem servir de sítio reacional para introdução de estruturas fluorescentes. Liu et al. (2024) demonstraram que a funcionalização de quitina parcialmente deacetilada por meio de reações do tipo *click chemistry* (*amino-yne* e *hydroxy-yne*), utilizando moléculas conjugadas como a 1-fenil-2-propin-1-ona, resultou na formação de nanofibras fluorescentes com emissão intensa e estável. A estratégia empregada, denominada *modification-first*, mostrou-se eficiente ao preservar parte dos grupos amina necessários à dispersão coloidal, ao mesmo tempo em que promoveu a inserção de fluoróforos de forma controlada. Os materiais obtidos apresentaram emissão na região verde-amarelada do espectro, além de estabilidade mecânica e resistência a solventes, reforçando o potencial da quitina como matriz versátil para materiais ópticos.

Outra abordagem promissora foi apresentada por Phung e Sugimoto (2018), os quais realizaram a *grafting* oxidativa de copolímeros conjugados de 3-hexiltiofeno e fluoreno na superfície de quitina e quitosana. A modificação promoveu emissão fluorescente modulável de acordo com a razão entre os monômeros utilizados, possibilitando o ajuste das propriedades ópticas por meio da estrutura química do aditivo. A presença dos sistemas π-conjugados nos copolímeros resultou em deslocamentos espectrais e intensificou a emissão, ainda que com uma leve redução da estabilidade térmica e cristalina dos filmes. Esse tipo de funcionalização destaca-se por permitir a personalização da emissão em materiais biopoliméricos, sem comprometer substancialmente sua processabilidade.

Além das estratégias baseadas em reações químicas, estudos como o de Xu et al. (2021) mostraram que a introdução de corantes fluorescentes também pode conferir propriedades emissivas à quitina. Os autores relataram a obtenção de derivados fluorescentes por modificação com fluoresceína isotiocianato (FITC), observando fluorescência intensa no estado sólido. O sucesso dessa funcionalização foi atribuído à ancoragem do corante ao esqueleto polimérico, à presença de grupos quaternários que promovem repulsão eletrostática e à rigidez da estrutura de quitina, fatores que juntos minimizaram o efeito de supressão da fluorescência por agregação

(ACQ). Tais características são desejáveis em sistemas sólidos emissores e contribuem para a estabilidade e funcionalidade dos materiais resultantes.

Dessa forma, os estudos mais recentes apontam para a possibilidade de modular a fluorescência de materiais derivados da quitina por meio da incorporação de aditivos estruturados, seja por modificação covalente direta, seja por interação física ou supramolecular. A escolha adequada dos aditivos, sua compatibilidade com a matriz e as condições de processamento são determinantes para o desempenho óptico final dos materiais. A literatura demonstra que diferentes estratégias de funcionalização podem resultar em emissão em distintas regiões do espectro visível, com variações também quanto à intensidade, estabilidade e sensibilidade à agregação. Esse panorama reforça a relevância da fluorescência como uma propriedade chave para o desenvolvimento de biopolímeros funcionais de alto valor agregado.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Obtenção dos reagentes

4.1.1 Obtenção da quitina em pó

A obtenção da quitina em pó compreendeu um processo sequencial, iniciado pela lavagem das cascas de camarão com água corrente até alcançar a maior claridade possível. Em seguida, as seguintes etapas foram realizadas:

a) Desmineralização: Inicialmente, foi adicionado HCl 2,5% em temperatura ambiente, numa proporção de 3:1 m/v, durante aproximadamente 2 horas. Posteriormente, realizou-se a lavagem com água até atingir um pH de 7,0.

b) Desproteinização: Prosseguiu-se com a adição de NaOH 5% em temperatura ambiente, com uma proporção de 3:1 m/v, durante aproximadamente 2 horas, seguido de lavagem com água até alcançar pH 7,0.

c) Desodorização/Despigmentação: O próximo passo envolveu a adição de NaOCl 0,36% em temperatura ambiente, numa proporção de 5:1 m/v, por aproximadamente 3 horas, seguido novamente de lavagem com água até atingir pH 7,0.

d) Secagem: O material obtido foi então distribuído e submetido à estufa a 80°C por 4 horas para completa secagem.

e) Moagem e Peneiração: Foi feita a moagem da quitina seca em moinhos de facas, seguida pela peneiração para obtenção da quitina em pó com baixa granulometria. Estudos conduzidos por Leite (2021) destacaram que a solubilidade e estabilidade da quitina foram aprimoradas quanto mais fino foi o pó.

O processamento das cascas de camarão permitiu a obtenção de quitina em pó com rendimento aproximado de 4,5%, valor próximo ao relatado por Moura et al. (2007) para quitina seca obtida a partir de resíduos de camarão por metodologia semelhante.

4.1.2 Obtenção da quitina modificada

Para a obtenção da quitina modificada, adotou-se a Classe A da dissertação de Leite (2021), com a proporção QUI-6A1 (6% m/v). Neste processo, foi adicionado 0,300g de quitina em pó, 5,0mL de uma mistura de solventes (2,5 mL de ácido acético (1%) + 2,5 mL de glicerol PA), juntamente com uma barra magnética. A reação foi então coberta e submetida à agitação mecânica por 72 horas, seguida de repouso por 24 horas, ambos à temperatura ambiente. Após o período de repouso, o pH do sistema foi ajustado para valores entre 7 e 8 por meio da adição de solução de NaOH.

O pH exerce influência importante sobre as interações da quitina modificada, uma vez que altera o estado de protonação dos grupos funcionais presentes na matriz. Em meio mais ácido, grupos nitrogenados disponíveis podem ser protonados, favorecendo interações eletrostáticas e maior inchamento das cadeias, mas reduzindo sua nucleofilicidade. Após o ajuste para pH entre 7 e 8, ocorre a neutralização do meio ácido, reduzindo o excesso de cargas e favorecendo a estabilização da matriz por ligações de hidrogênio entre grupos OH, C=O, N-H e C-O. Dessa forma, o controle do pH contribui para a organização estrutural da quitina modificada e influencia sua capacidade de interação com os aditivos CF e ASC (Roberts, 1992; Rinaudo, 2006).

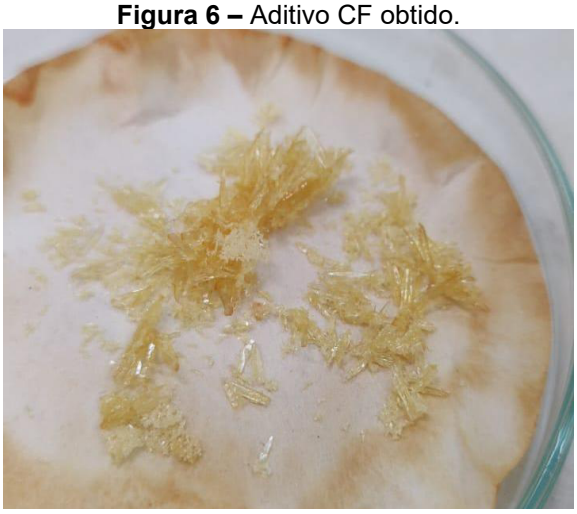
4.1.3 Obtenção dos aditivos

A obtenção do aditivo Carvona-4-Feniltiossemicarbazona (CF) foi realizada por meio de uma reação de condensação quimiosseletiva equimolar entre a carvona (0,959g; 6,38 mmol) e a 4-fenil-3-tiossemicarbazida (1,0676g; 6,38 mmol), empregando etanol como solvente (40 mL) (Conter, 2023). A reação foi catalisada por 4 gotas de HCl concentrado e submetida ao refluxo por um período de 6 horas. Após a conclusão da reação, o sistema foi resfriado com o objetivo de obter um produto no estado sólido, o qual foi isolado por filtração a vácuo e submetido a uma secagem utilizando uma bomba de vácuo (conforme representado na Figura 6). O CF foi obtido com rendimento aproximado de 60%.

Para a síntese do aditivo Ácido Levulínico-Semicarbazona (ASC) foi feita uma reação entre a solução de hidrocloreto de semicarbazida (0,01 mol) e acetato de sódio

(0,01 mol) em 20 mL de água, que foi adicionada lentamente a uma solução agitada de ácido levulínico (0,01 mol) em 5 mL de água. A mistura de reação foi agitada à temperatura ambiente por 15 minutos, o sólido obtido foi isolado por filtração a vácuo e submetido a uma secagem utilizando uma bomba de vácuo (Figura 7). O ASC foi obtido com rendimento aproximado de 74% (Aggarwal; Mishra, 2005).

Figura 6 – Aditivo CF obtido.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 7 – Aditivo ASC obtido.



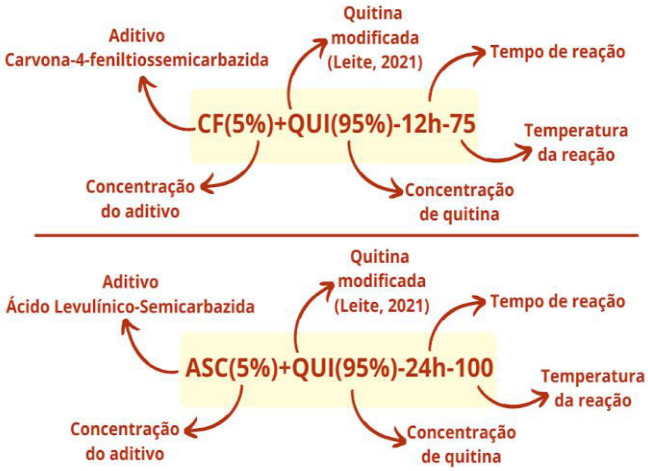
Fonte: Elaborado pela autora.

4.2 Obtenção dos produtos

Nesta seção, serão descritas as reações entre a quitina modificada conforme a dissertação de Leite (2021) e os aditivos, realizadas em diferentes concentrações,

tempos e temperaturas. Para fins de identificação das reações, serão nomeadas de acordo com a Figura 8 apresentada abaixo.

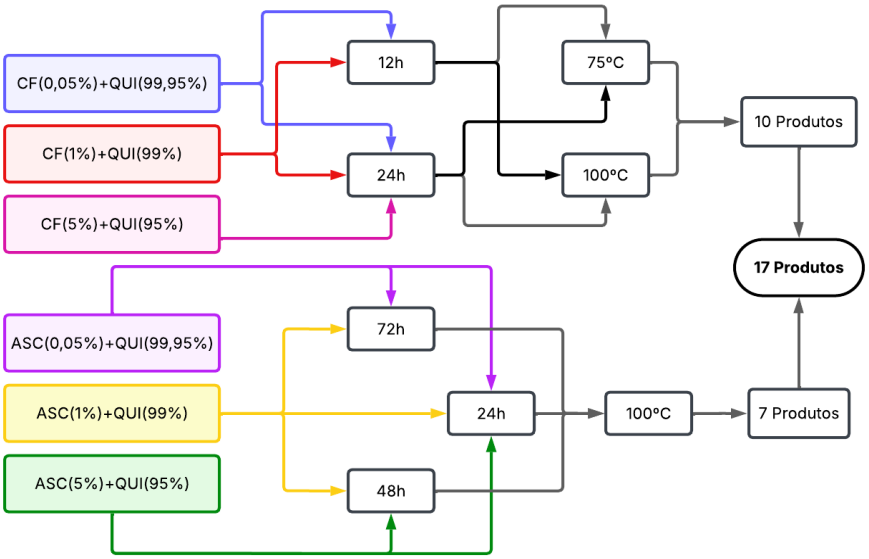
Figura 8 – Nomeação das reações.



Fonte: Elaborado pela autora.

Para a obtenção dos produtos funcionalizados (CF-QUI e ASC-QUI), foram conduzidas reações entre a quitina modificada (QUI) e os aditivos em concentrações variadas, conforme é mostrado na Figura 9. As concentrações utilizadas foram de 5%, 1% e 0,05% de aditivos, respectivamente as concentrações de QUI de 95%, 99% e 99,95%. As reações com QUI e aditivo CF foram submetidas a temperaturas de 75ºC e 100ºC, com tempos de reação de 12 e 24 horas, enquanto com a QUI e o aditivo ASC foi processado à temperatura de 100ºC, com tempos de reação de 24, 48 e 72 horas. Isso resultou em um total de 17 amostras distintas.

Figura 9 – Condições de reação.



Fonte: Elaborado pela autora.

As condições reacionais apresentadas na Figura 9 foram definidas de forma exploratória e ajustadas ao longo do desenvolvimento experimental, não correspondendo a um planejamento fatorial completo. A concentração de 5% foi inicialmente adotada como referência mais alta e, a partir das observações preliminares, foram incluídas concentrações menores e tempos intermediários, buscando refinar a comparação entre os sistemas e avaliar de forma mais clara a influência das variáveis reacionais sobre os materiais obtidos. Optou-se ainda por apresentar os dados de todas as amostras obtidas, uma vez que, em um estudo exploratório, diferentes respostas experimentais também são relevantes para a compreensão do comportamento do sistema e para a identificação de tendências relacionadas à reatividade e às propriedades dos materiais.

Para melhor visualização das caracterizações, foi removido o glicerol da amostra através da diluição em água e isopropanol, após, as amostras foram secas em estufa e armazenadas a vácuo para inibir a umidade.

As amostras que apresentaram resultados promissores foram selecionadas para replicação em triplicata, a fim de garantir a consistência dos resultados obtidos. Estas amostras replicadas foram conduzidas às demais caracterizações necessárias para uma análise abrangente.

4.3 Caracterizações

4.3.1 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região no infravermelho foi empregada com o objetivo de identificar e comparar os grupos funcionais presentes nas diferentes amostras analisadas, buscando evidências de interações químicas entre os componentes e modificações estruturais provocadas pelos tratamentos realizados.

As amostras foram preparadas conforme a natureza do material: os aditivos CF e ASC foram analisados utilizando a técnica de reflectância difusa (DRIFT), com uso de KBr como matriz dispersora. Já para a QUI e os produtos da reação, as análises foram realizadas em modo reflectância, com deposição direta da amostra sólida sobre o suporte metálico do acessório, dispensando preparo prévio e permitindo a análise direta dos sólidos.

As medidas foram realizadas em um Espectrofotômetro FTIR (Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier) modelo Prestige 21 (Shimadzu, Japão). Cobrindo a faixa espectral de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1}. Foram obtidas 24 varreduras por amostra, sob temperatura controlada (20°C ±1°C), e os espectros foram expressos percentual de transmitância**.** Todas as análises ocorreram na sala de preparo de amostras localizada no Laboratório de Química de Materiais – EQA/FURG.

Os dados brutos foram processados no software Origin®, com aplicação de correção de linha base, suavização e normalização dos espectros. Em seguida, as bandas características foram identificadas para cada amostra, visando correlacionar as alterações observadas com possíveis interações químicas ou modificações estruturais nos materiais.

4.3.2 Fluorescência Sincrônica (FS)

A espectroscopia de fluorescência síncrona foi aplicada para explorar as propriedades ópticas dos materiais, com ênfase na detecção de alterações na

emissão de fluorescência entre os reagentes e produtos das reações. Pretendeu-se verificar a presença de novas espécies emissoras, além de avaliar possíveis efeitos de supressão (*quenching*) que indicassem interações químicas específicas ou rearranjos estruturais.

As análises foram conduzidas em um espectrofluorímetro Shimadzu RF6000, acoplado a um módulo para análise de sólidos. As medições foram realizadas na Sala de Espectroscopia no EQA/FURG. Para garantir maior sensibilidade e resolução espectral, foram utilizados parâmetros fixos: largura de banda de excitação e emissão de 5 nm, varredura com incremento de 1 nm e velocidade de leitura de 6000 nm/min. Foram aplicados diferentes filtros ópticos para selecionar regiões espectrais específicas:

- L-42: excitação 200-300 nm, emissão 300-800 nm;
- IUH310: excitação 300-400 nm, emissão 400-800 nm;
- O-56: excitação 400-500 nm, emissão 500-800 nm;
- R-60: excitação 500-600 nm, emissão 600-800 nm.

A variação nas regiões espectrais visou abranger possíveis bandas de emissão relacionadas a estruturas químicas distintas e identificar assinaturas fluorescentes associadas à modificação dos materiais.

4.3.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi utilizada com o objetivo de identificar eventos térmicos característicos da matriz de quitina modificada (QUI), dos aditivos CF e ASC e dos produtos obtidos a partir da funcionalização. Essa técnica permite detectar transições físicas e químicas, como transição vítrea (Tg), fusão, cristalização, perda de umidade e degradação térmica, fornecendo informações sobre a organização estrutural e a estabilidade térmica dos materiais.

As análises de DSC das amostras de quitina modificada (QUI), dos aditivos CF e ASC e dos produtos obtidos foram realizadas em um calorímetro diferencial de varredura modelo DSC-60 (Shimadzu, Japão), no Centro Integrado de Análises – CIA/FURG. As medições foram conduzidas em atmosfera inerte de nitrogênio (N_2),

com fluxo de gás de 50,0 mL/min, utilizando suporte de amostra vazio como referência.

Inicialmente, as corridas foram realizadas em uma rampa de aquecimento de 10 °C/min, na faixa de temperatura de 25 °C a 250 °C, faixa estabelecida previamente com base nos resultados descritos por Leite (2021). Todas as amostras foram preparadas em cápsulas de alumínio devidamente seladas, contendo massa padronizada para garantir reprodutibilidade.

Entretanto, observou-se que os primeiros termogramas apresentavam forte interferência associada à umidade residual das amostras, dificultando a visualização e a interpretação dos eventos térmicos característicos do material. Em razão disso, foi realizada uma nova etapa de análise por DSC, com o objetivo de minimizar a contribuição da água adsorvida e evidenciar de forma mais adequada os eventos térmicos da matriz polimérica funcionalizada.

Nessa nova abordagem, as amostras foram submetidas a um ciclo térmico composto por duas etapas de aquecimento separadas por uma etapa de resfriamento. Inicialmente, realizou-se um primeiro aquecimento até aproximadamente 110 °C, com a finalidade de promover a remoção da umidade residual presente no material. Em seguida, as amostras foram resfriadas até 0 °C e, posteriormente, submetidas a um segundo aquecimento até 200 °C. A taxa de aquecimento empregada foi mantida em 10 °C/min, sob as mesmas condições instrumentais e de atmosfera inerte descritas anteriormente.

Os dados obtidos nessa segunda abordagem foram tratados no software Origin®, com ajuste e normalização das curvas. Além disso, foi utilizada a derivada dos termogramas como ferramenta auxiliar para evidenciar de forma mais nítida os eventos térmicos observados após a etapa de remoção de umidade.

Os termogramas completos obtidos no ensaio de DSC, contemplando as etapas de primeiro aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento, foram preservados e reunidos no Apêndice W. Entretanto, para fins de discussão dos eventos térmicos característicos das amostras, priorizou-se a segunda etapa de aquecimento, por representar de forma mais adequada o comportamento térmico intrínseco dos materiais após a remoção prévia da umidade residual.

Com base nesses termogramas, foram avaliados eventos térmicos característicos, como transições associadas à mobilidade segmentar, reorganizações estruturais e demais alterações no perfil térmico dos materiais, permitindo comparações entre a matriz pura, os aditivos e os produtos funcionalizados. Esses dados foram posteriormente correlacionados com as demais técnicas de caracterização, visando uma interpretação integrada das modificações estruturais e térmicas decorrentes da funcionalização da quitina.

5 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir das sínteses realizadas, com foco na caracterização estrutural e química dos produtos gerados. As modificações introduzidas na matriz de quitina foram analisadas por meio de diferentes técnicas espectroscópicas, permitindo avaliar a interação entre a quitina modificada e os aditivos CF e ASC.

A primeira etapa da análise consiste na caracterização visual dos produtos obtidos. A Figura 10 apresenta a imagem dos produtos resultantes das reações realizadas em diferentes condições. É importante destacar que encontra-se em andamento a documentação fotográfica detalhada de cada produto, para compor o material da dissertação final.

Figura 10 – Produtos obtidos nas reações realizadas.

Produtos	Identificação
CF0,05-24h-100	1A
CF0,05-24h-75	1B
CF0,05-12h-100	1C
CF0,05-12h-75	1D
CF1-24h-100	2A
CF1-24h-75	2B
CF1-12h-100	2C
CF1-12h-75	2D
CF5-24h-100	3A
CF5-24h-75	3B
ASC0,05-72h-100	4A
ASC0,05-24h-100	4B
ASC1-72h-100	5A
ASC1-48h-100	5B
ASC1-24h-100	5C
ASC5-48h-100	6A
ASC5-24h-100	6B



Fonte: Fotos e ilustração desenvolvidos pela Autora.

Os produtos gerados apresentam variações visíveis em termos de cor e textura, dependendo das condições reacionais utilizadas. A seguir, serão detalhadas as

caracterizações realizadas para a identificação das interações químicas e estruturais presentes nos materiais sintetizados.

5.1 Caracterizações

5.1.1 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para identificar e comparar os grupos funcionais presentes na quitina modificada (QUI), nos aditivos CF e ASC e nos produtos obtidos após as reações de funcionalização. A partir dos espectros, foi possível avaliar tanto o perfil vibracional dos reagentes quanto as alterações estruturais promovidas pela incorporação dos aditivos à matriz polimérica, bem como os efeitos das condições de concentração, tempo e temperatura sobre os materiais obtidos.

5.1.1.1 Perfil espectral dos reagentes: QUI, CF e ASC

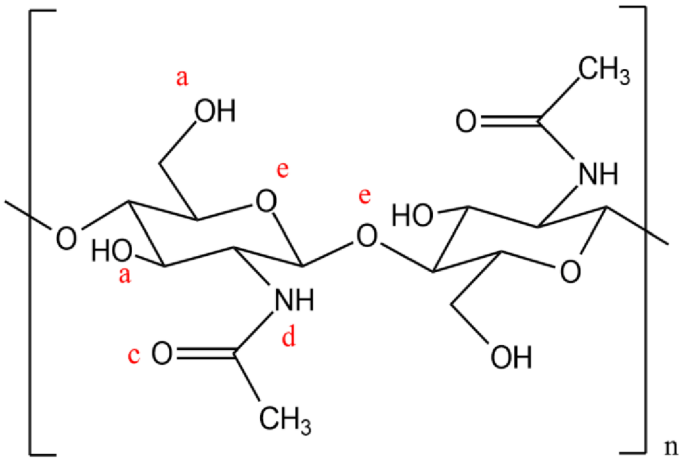
A quitina modificada (QUI), utilizada como matriz para os processos de funcionalização com CF e ASC, apresentou um perfil espectral característico compatível com sua estrutura polissacarídica parcialmente modificada. Os dados referentes às principais bandas observadas encontram-se reunidos no Quadro 1 (Figura 11).

Quadro 1 – Atribuições de bandas de FTIR referentes a QUI.

Indicadores	**Bandas**	**QUI**
a	v OH	3493 (F)
b	v(C-H sp^3 e CH_3)	2955 (f)
		2882 (f)
c	v(C=O) (Amida I)	1657 (f)
d	δ(C-N) + δ(N-H) (Amida II)	1450 (f)

e	v(C-O)	1073 (m)

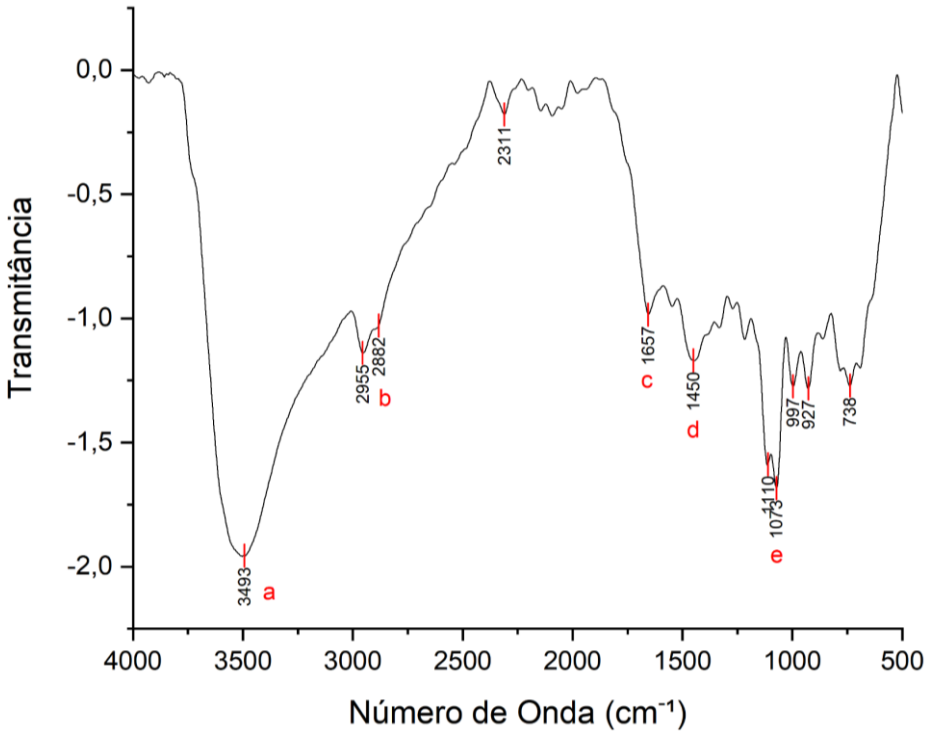
Figura 11 – Grupos funcionais identificados na estrutura da quitina.



Fonte: Elaborada pela autora no Software Chemdraw.

Na QUI, a presença da banda de estiramento OH em 3493 cm^{-1}, com intensidade forte, indica elevada densidade de grupos hidroxila livres, capazes de estabelecer extensas redes de ligações de hidrogênio. Esse comportamento é característico de materiais à base de quitina modificada e tem papel importante na reatividade posterior com os aditivos. As bandas em 2955 e 2882 cm^{-1}, atribuídas a v(C-H sp^3 e CH_3), confirmam a presença de cadeias alifáticas associadas à estrutura monomérica do material. A banda em 1657 cm^{-1}, atribuída a v(C=O) (Amida I), ainda que de menor intensidade, indica que a matriz preserva parte de sua estrutura amídica característica. A banda em 1450 cm^{-1}, relacionada a δ(C-N) + δ(N-H) (Amida II), reforça a presença desses grupos nitrogenados, enquanto a banda em 1073 cm^{-1}, atribuída a v(C-O), é característica dos grupos acetilados presentes na estrutura da quitina (Leite, 2021).

Figura 12 – Gráfico FTIR da QUI.



Fonte: Elaborada pela autora.

Os aditivos CF e ASC também apresentaram perfis espectrais bem definidos, compatíveis com suas estruturas químicas e com o papel que desempenham como agentes de modificação da matriz. As bandas características desses compostos estão reunidas no Quadro 2.

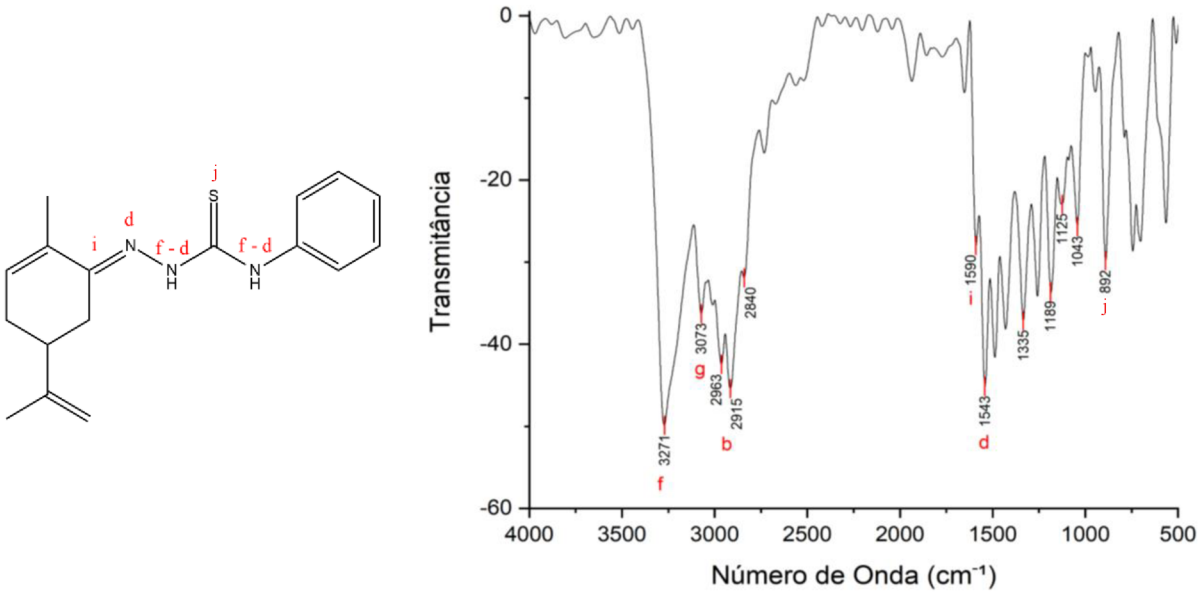
Quadro 2 – Atribuições de bandas de FTIR dos aditivos CF e ASC.

Indicadores	**Bandas**	**CF**	**ASC**
a	v(OH) de ácido carboxílico	-	3465 (m)
f	v NH	3271 (F)	3332 (m)
g	v CH (e CH aromático)	3073 (m)	3232 (m)
b	v(C-H sp^3 e CH_3)	2963 (m)	2904 (m)
		2915 (F)	2833 (m)

h	ν(C=O) (carbonila de ácido carboxílico)	-	1679 (F)
c	ν(C=O) (Amida I)	-	1565 (m)
i	ν(C=N)	1590 (f)	~1450 (m)
d	δ(C-N) + δ(N-H) (Amida II)	1543 (F)	1444 (m)
e	ν(C-O)	-	986 (m)
j	ν(C=S) (tiocarbonila)	892 (f)	-

No caso do CF, observou-se uma banda em 3271 cm^{-1}, atribuída ao estiramento *N*nh, indicando a presença de grupos amina primária ou secundária, capazes de participar de interações por ligação de hidrogênio. A banda em 3073 cm^{-1}, atribuída ao estiramento CH aromático, confirma a presença de sistema aromático na molécula. Já as bandas em 2963 e 2915 cm^{-1} estão associadas aos grupos metila e metileno alifáticos oriundos da porção carvona. O destaque estrutural do CF está na banda em 1590 cm^{-1}, atribuída ao estiramento do grupo imina (C=N), característica marcante da tiossemicarbazona. A banda em 1543 cm^{-1}, associada à deformação de C–N e N–H (Amida II), reforça o caráter nitrogenado e polar da molécula, compatível com sua capacidade de interagir com a matriz polimérica (Conter, 2023) (Figura 13).

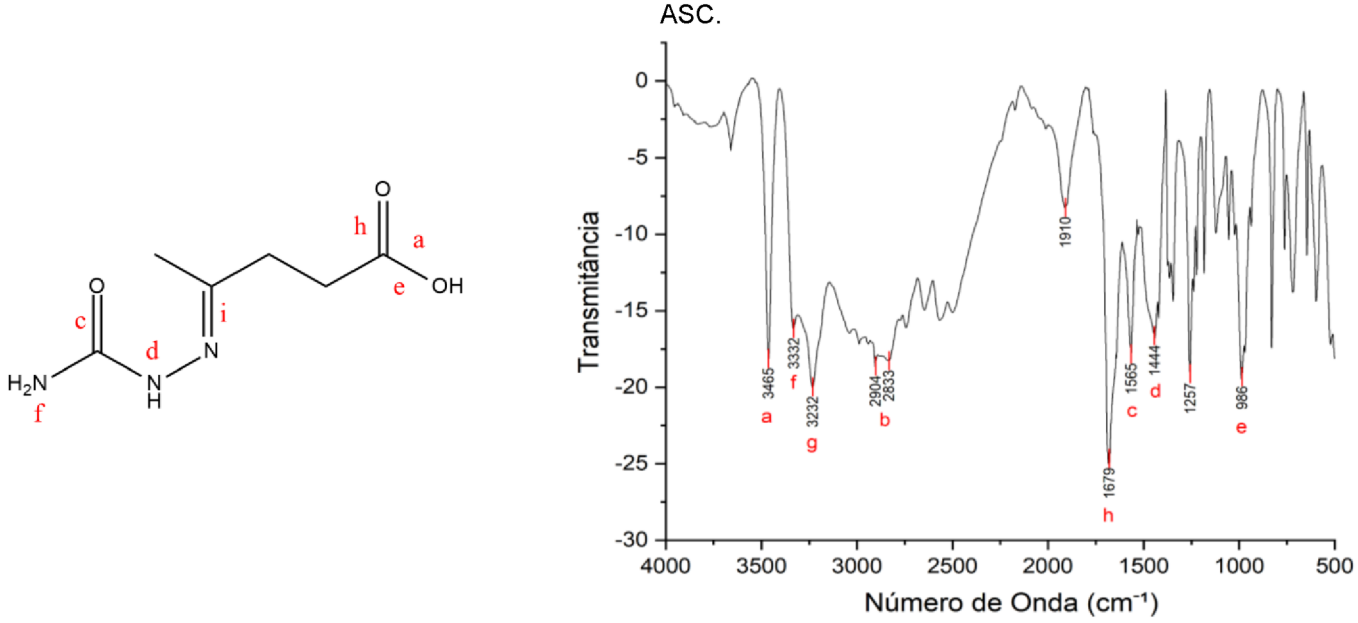
Figura 13 – Grupos funcionais identificados na estrutura do aditivo CF e Gráfico FTIR do aditivo CF.



Fonte: Elaborado pela autora.

O aditivo ASC, por sua vez, apresentou um espectro com maior riqueza de grupos funcionais oxigenados e nitrogenados. A banda em 3465 cm^{-1} foi atribuída a v(OH) de ácido carboxílico, enquanto a banda em 3332 cm^{-1} foi relacionada a Nnh. A banda em 3232 cm^{-1} foi associada a Nch, e as bandas em 2904 e 2833 cm^{-1} correspondem a v(C-H sp^3 e CH_3). Um dos principais marcadores estruturais do ASC foi a banda em 1679 cm^{-1}, atribuída à carbonila de ácido carboxílico, além das bandas em 1565 cm^{-1} e 1444 cm^{-1}, relacionadas às regiões de Amida I e Amida II. A banda próxima de 1450 cm^{-1} foi atribuída ao grupo C=N, característico da semicarbazona, e a banda em 986 cm^{-1} foi associada a v(C-O). A banda em aproximadamente 892 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento v(C=S) da tiocarbonila, grupo característico da porção tiossemicarbazona do aditivo CF. Esse conjunto de sinais confirma que o ASC apresenta uma estrutura rica em grupos funcionais reativos, especialmente devido à presença do grupo ácido carboxílico, o que favorece sua interação com a matriz de quitina modificada (Aggarwal; Mishra, 2005) (Figura 14).

Figura 14 – Grupos funcionais identificados na estrutura do aditivo ASC e Gráfico FTIR do aditivo ASC.



Fonte: Elaborado pela autora.

Em conjunto, os espectros dos reagentes mostram que a matriz QUI apresenta grupos OH, C=O, C-N, N-H e C-O passíveis de interação, enquanto CF e ASC

possuem grupos nitrogenados, imínicos e, no caso do ASC, também carboxílicos, capazes de participar ativamente dos processos de modificação estrutural da quitina.

5.1.1.2 Sistema CF-QUI: efeitos estruturais do aditivo e das condições reacionais

Os dados obtidos para os produtos CF-QUI estão reunidos nos Quadros 3, 4 e 5, que apresentam as bandas observadas para as diferentes concentrações de aditivo e condições de tempo e temperatura avaliadas.

Quadro 3 – Atribuições de bandas de FTIR referentes ao produto CF(0,05%)-QUI(99,95%). Intensidades: forte (F), moderada (m) e fraca (f). Bandas: (Conter, 2023; Leite, 2021).

Indicadores	**Bandas**	**CF**	**QUI**	**24h**		**12h**	
				100ºC	**75ºC**	**100ºC**	**75ºC**
a	v OH	-	3493 (F)	3469 (F)	3476 (F)	3458 (F)	3460 (F)
f	v NH	3271 (F)	cobert o	3271 (F)	3272 (F)	3273 (F)	3268 (F)
g	v CH (aromático)	3073 (m)	-	3107 (F)	3111 (F)	3104 (F)	3107 (F)
b	v(C-H sp^3 e CH_3)	2963 (m)	2955 (f)	2949 (F)	2947 (m)	2949 (m)	2949 (m)
		2915 (F)	2882 (f)	2888 (F)	2887 (m)	2888 (m)	2890 (m)
c	v(C=O) (Amida I)	-	1657 (f)	1647 (F)	1649 (m)	1645 (F)	1643 (F)
i	v(C=N)	1590 (f)	-	cobert o	cobert o	cobert o	cobert o
d	δ(C-N) + δ(N-H) (Amida II)	1543 (F)	1450 (f)	1540 (F)	1563 (m)	1554 (F)	1549 (F)

e	v(C-O)	-	1073 (m)	1061 (m)	1096 (f)	1041 (m)	1045 (m)
j	v(C=S) (tiocarbonila)	892 (f)	-	-	-	-	-

Quadro 4 – Atribuições de bandas de FTIR referentes ao produto CF(1%)-QUI(99%). Intensidades: forte (F), moderada (m) e fraca (f). Bandas: (Conter, 2023; Leite, 2021).

Indicadores	**Bandas**	**CF**	**QUI**	**24h**		**12h**	
				100ºC	**75ºC**	**100ºC**	**75ºC**
a	v OH	-	3493 (F)	3410 (F)	3449 (F)	3481 (F)	3467 (F)
f	v NH	3271 (F)	coberto	3253 (F)	3270 (F)	3273 (F)	3271 (F)
g	v CH (aromático)	3073 (m)	-	3102 (F)	3111 (F)	3104 (F)	3104 (F)
b	v(C-H sp^3 e CH_3)	2963 (m)	2955 (f)	2963 (F)	2977 (F)	2945 (m)	2943 (F)
		2915 (F)	2882 (f)	2888 (F)	2890 (F)	2881 (m)	28883 (F)
c	v(C=O) (Amida I)	1652 (f)	-	1645 (F)	1652 (m)	1658 (m)	1649 (F)
i	v(C=N)	1590 (f)	-	coberto	coberto	coberto	coberto
d	δ(C-N) + δ(N-H) (Amida II)	1543 (F)	1450 (f)	1549 (F)	1529 (m)	1560 (m)	1554 (F)
e	v(C-O)	-	1073 (m)	1025 (f)	1075 (m)	1097 (f)	1068 (m)
j	v(C=S) (tiocarbonila)	892 (f)	-	-	920 (ombro)	-	-

Quadro 5 – Atribuições de bandas de FTIR referentes ao produto CF(5%)-QUI(95%). Intensidades: forte (F), moderada (m) e fraca (f). Bandas: (Conter, 2023; Leite, 2021)

Indicadores	Bandas	CF	QUI	24h	
				100ºC	75ºC
a	v OH	-	3493 (F)	3451 (F)	3449 (F)
f	v NH	3271 (F)	coberto	3268 (F)	3267 (F)
g	v CH (aromático)	3073 (m)	-	3107 (F)	3102 (F)
b	v(C-H sp^3 e CH_3)	2963 (m)	2955 (f)	2943 (F)	2931 (F)
		2915 (F)	2882 (f)	2883 (F)	2883 (F)
c	v(C=O) (Amida I)	-	1657 (f)	1652 (F)	1661 (F)
i	v(C=N)	1590 (f)	-	coberto	coberto
d	δ(C-N) + δ(N-H) (Amida II)	1543 (F)	1450 (f)	1556 (F)	1556 (F)
e	v(C-O)	-	1073 (m)	1072 (m)	1079 (m)
j	v(C=S) (tiocarbonila)	892 (f)	-	-	898 (ombro)

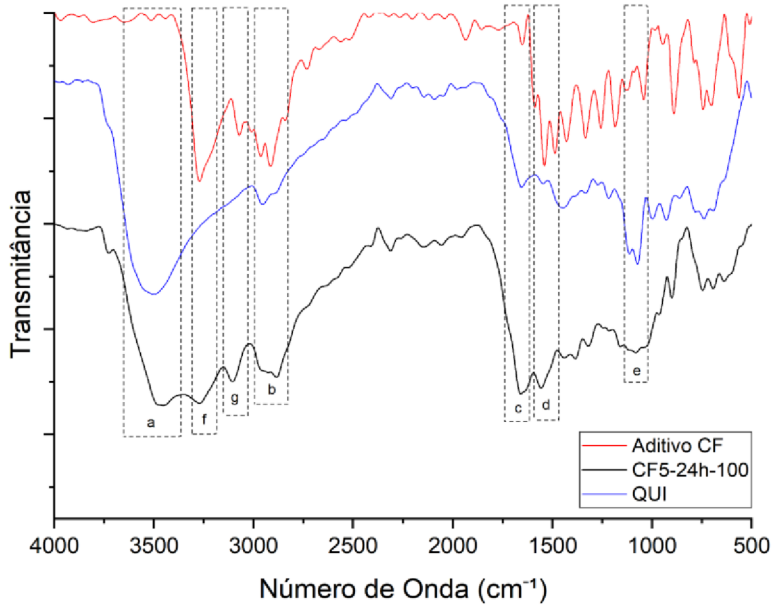
A comparação direta entre os espectros de FTIR dos reagentes (CF e QUI) e do produto CF5%-24h-100 °C permitiu observar de forma mais clara os efeitos da incorporação do aditivo sobre a matriz. Essa condição foi escolhida por corresponder à maior concentração de CF e às condições mais severas de tempo e temperatura, sendo, portanto, a situação em que os efeitos estruturais tendem a ser mais pronunciados.

As bandas atribuídas aos grupos O–H (~3490 cm^{-1}), N–H (~3270 cm^{-1}), C=O de Amida I (~1650 cm^{-1}), deformação N–H/C–N de Amida II (~1540 cm^{-1}) e C–O (~1070 cm^{-1}) foram observadas no espectro do produto, porém com alterações de perfil em relação aos reagentes de partida. Em conjunto, essas mudanças são compatíveis com modificações no ambiente químico dos grupos funcionais da quitina após a incorporação do CF, sugerindo a ocorrência de interações intermoleculares

relevantes e possível funcionalização do sistema. As alterações observadas nas regiões de estiramento de O–H e N–H podem estar associadas a mudanças no padrão de ligações de hidrogênio da matriz, enquanto as modificações nas regiões características de Amida I e Amida II indicam alterações no ambiente estrutural desses grupos, hipótese compatível com a interação entre a quitina e o CF. Nos produtos CF-QUI, a banda atribuída ao estiramento ν(C=S) não foi observada de forma definida em todas as amostras. Entretanto, algumas amostras apresentaram sinais discretos ou ombros na região de aproximadamente 900 cm^{-1}, especialmente CF5-24h-75, CF5-24h-100 e CF1-24h-100, sugerindo possível permanência parcial da tiocarbonila, embora com sobreposição às bandas da matriz polimérica.

Considerando que os espectros foram obtidos em diferentes modos de aquisição, essas diferenças devem ser interpretadas de maneira qualitativa, com base na presença, posição e perfil das bandas, e não apenas em termos de aumento ou diminuição relativa de intensidade (Conter, 2023; Leite, 2021) (Figura 15).

Figura 15 – Comparação entre Reagentes e Produtos (QUI, CF e CF5-24h-100).

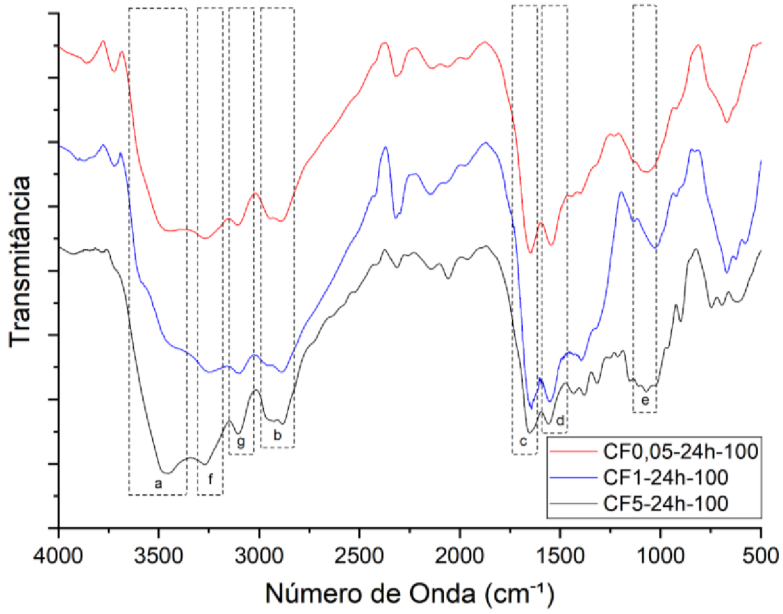


Fonte: Elaborado pela autora.

Quando se avalia o efeito da concentração de CF, observa-se que a comparação entre os produtos obtidos com 0,05%, 1% e 5% de aditivo, sob as mesmas condições de 100 °C e 24 h, evidencia um impacto direto da concentração sobre a intensidade e a definição das bandas. A intensidade da banda associada ao

grupo OH (~3490 cm^{-1}) aumenta ligeiramente com o aumento da concentração de CF, sugerindo maior interação entre os grupos hidroxila da matriz de quitina e o aditivo em concentrações mais elevadas. A banda característica dos grupos NH (~3270 cm^{-1}) permanece intensa em todas as concentrações, com deslocamentos discretos, mas com leve aumento de intensidade à medida que a concentração de CF aumenta, o que indica maior densidade de interações envolvendo esses grupos. As bandas associadas às ligações C=O (Amida I) e C-N/N-H (Amida II) apresentam intensificação mais evidente conforme a concentração de CF aumenta, o que sugere que concentrações mais altas favorecem a modificação estrutural da matriz e a formação de novas interações químicas. A intensidade da banda relacionada ao estiramento C-O (~1070 cm^{-1}) também aumenta com a concentração, indicando maior reorganização da estrutura da quitina com o incremento do teor de aditivo (Conter, 2023; Leite, 2021) (Figura 16).

Figura 16 – Comparação das Concentrações de CF (0,05%, 1% e 5%) a 100°C e 24h.

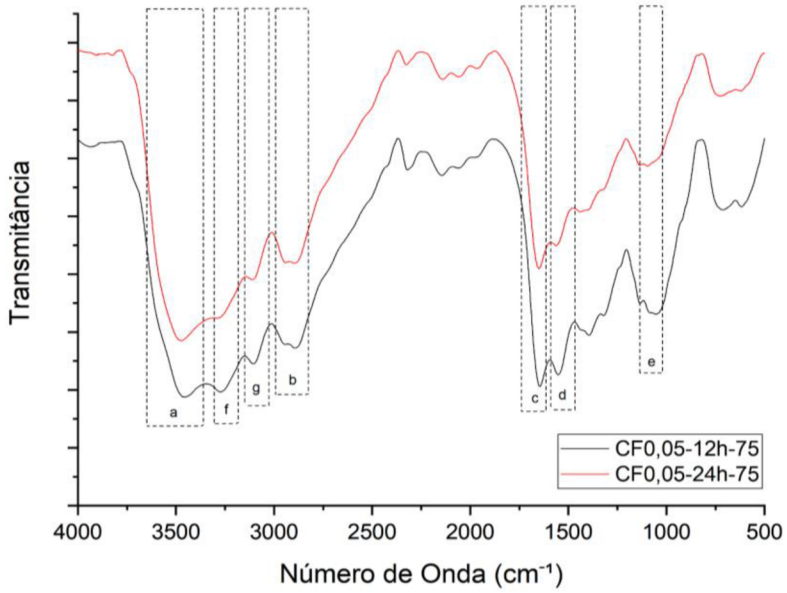


Fonte: Elaborado pela autora.

Esses resultados indicam que o aumento da concentração de CF impacta diretamente a definição e a intensidade das bandas associadas ao sistema, sugerindo que concentrações mais elevadas promovem um grau mais acentuado de modificação estrutural da matriz.

Em relação ao tempo de reação, a comparação entre 12 h e 24 h, para a concentração de 0,05% de CF a 75 °C, mostrou que tempos mais longos favorecem a intensificação das bandas associadas aos grupos funcionais principais do sistema. Na condição de 12 h, as bandas observadas para OH (~3460–3476 cm^{-1}), NH (~3268–3273 cm^{-1}), CH aromático (~3104–3111 cm^{-1}), CH_3 (~2947–2890 cm^{-1}), Amida I (~1643–1649 cm^{-1}), Amida II (~1549–1563 cm^{-1}) e C-O (~1041–1045 cm^{-1}) já indicam o início das interações químicas entre o CF e a matriz. Com o aumento do tempo para 24 h, verifica-se intensificação geral dessas bandas. A menor transmitância observada para a região de NH, por exemplo, sugere maior absorção de radiação e, consequentemente, maior participação desse grupo nas interações químicas. As bandas amídicas também mostram redução de transmitância, indicando maior modificação do ambiente dos grupos C=O e C-N/N-H, enquanto a banda de C-O se torna mais pronunciada, reforçando que o prolongamento do tempo reacional favorece a modificação estrutural da quitina funcionalizada com CF (Conter, 2023; Leite, 2021) (Figura 17).

Figura 17 – Comparação entre os Tempos de Reação (12h e 24h) para 0,05% de CF a 75°C.

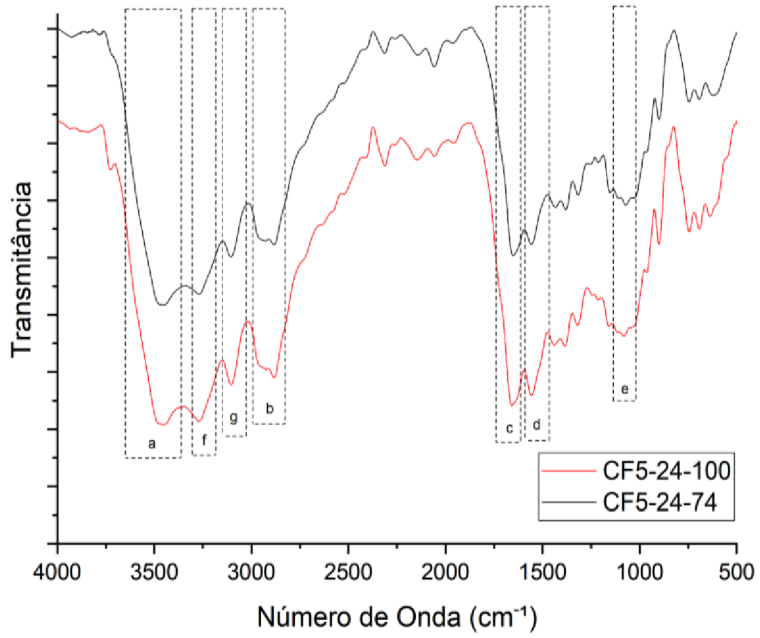


Fonte: Elaborado pela autora.

Quanto ao efeito da temperatura, a comparação entre 75 °C e 100 °C, para a condição de 5% de CF com 24 h, mostrou que a elevação da temperatura promove alterações importantes na intensidade das bandas. Em ambas as temperaturas,

observam-se as bandas relacionadas a OH (~3449–3493 cm^{-1}), NH (~3267–3271 cm^{-1}), CH aromático (~3102–3107 cm^{-1}), CH_3 (~2943–2883 cm^{-1}), Amida I (~1652–1661 cm^{-1}), Amida II (~1556 cm^{-1}) e C-O (~1072–1079 cm^{-1}). Entretanto, na amostra obtida a 100 °C, todas essas bandas apresentaram menor transmitância, indicando maior absorção de radiação infravermelha e, consequentemente, maior participação dos grupos funcionais nas interações químicas do sistema. A intensificação das bandas de Amida I e Amida II sugere que a temperatura mais alta favoreceu o avanço da modificação química da matriz. Da mesma forma, a banda de OH com menor transmitância indica maior formação de ligações de hidrogênio, enquanto a região de C-O também aponta para reorganização mais acentuada dos grupos presentes na quitina funcionalizada. Assim, a condição de 100 °C promoveu maior reatividade e maior reorganização estrutural do sistema CF-QUI (Conter, 2023; Leite, 2021) (Figura 18).

Figura 18 – Comparação entre as Temperaturas (75°C e 100°C) para 5% de CF a 24h.



Fonte: Elaborado pela autora.

De modo geral, os resultados de FTIR para o sistema CF-QUI indicam que a incorporação do aditivo altera de forma consistente o ambiente químico da matriz de quitina e que essas alterações são favorecidas principalmente pelo aumento da concentração, do tempo e da temperatura de reação. Entre essas variáveis, a

temperatura mais elevada e as maiores concentrações mostraram-se particularmente relevantes para intensificar as modificações observadas.

5.1.1.3 Sistema ASC-QUI: efeitos estruturais do aditivo e das condições reacionais

Os dados obtidos para os produtos ASC-QUI estão reunidos nos Quadros 6, 7 e 8, que apresentam as principais bandas observadas para as diferentes concentrações e tempos de reação avaliados.

Quadro 6 – Atribuições de bandas de FTIR referentes ao produto ASC(0,05%)-QUI(99,95%). Intensidades: forte (F), moderada (m) e fraca (f). Bandas: (Aggarwal; Mishra, 2005; Leite, 2021)

Indicadores	**Bandas**	**ASC**	**QUI**	**100ºC**	
				72h	**24h**
a	v(OH) / v(OH) de ácido carboxílico	3465 (m)	3493 (F)	3503 (F)	3483 (F)
f	v(NH) (Amida e Amina)	3332 (m)	coberto	3268 (F)	3282 (F)
g	v(C-H)	3232 (m)	coberto	3107 (F)	3114 (F)
b	v(C-H sp^3 e CH_3)	2904 (m)	2955 (f)	2943 (F)	2940 (F)
		2833 (m)	2882 (f)	2883 (F)	2887 (F)
h	v(C=O) (carbonila de ácido carboxílico)	1679 (F)	-	-	-
c	v(C=O) (Amida I)	1565 (m)	1657 (f)	1652 (F)	1649 (F)
i	v(C=N)	~1450 (m)	-	coberto	coberto

d	δ(C-N) + δ(N-H) (Amida II)	1444 (m)	1450 (f)	1556 (F)	1563 (F)
e	ν(C-O) (ácido carboxílico e amida)	986 (m)	1073 (m)	1072 (m)	1079 (m)

Quadro 7 – Atribuições de bandas de FTIR referentes ao produto ASC(1%)-QUI(99%). Intensidades: forte (F), moderada (m) e fraca (f). Bandas: (Aggarwal; Mishra, 2005; Leite, 2021)

Indicadores	**Bandas**	**ASC**	**QUI**	**100ºC**		
				72h	**48h**	**24h**
a	ν(OH) / ν(OH) de ácido carboxílico	3465 (m)	3493 (F)	3551 (F)	3451 (F)	3474 (F)
f	ν(NH) (Amida e Amina)	3332 (m)	coberto	não aparece	3267 (F)	3273 (F)
g	ν(C-H)	3232 (m)	coberto	não aparece	3102 (F)	3104 (F)
b	ν(C-H sp^3 e CH_3)	2904 (m)	2955 (f)	2956 (m)	2943 (F)	2959 (F)
		2833 (m)	2882 (f)	2883 (m)	2895 (F)	2890 (F)
h	ν(C=O) (carbonila de ácido carboxílico)	1679 (F)	-	-	-	-
c	ν(C=O) (Amida I)	1565 (m)	1657 (f)	1649 (m)	1647 (F)	1658 (F)
i	ν(C=N)	~1450 (m)	-	coberto	coberto	coberto
d	δ(C-N) + δ(N-H) (Amida II)	1444 (m)	1450 (f)	1535 (m)	1538 (F)	1535 (m)
e	ν(C-O) (ácido carboxílico e amida)	986 (m)	1073 (m)	1093 (m)	1045 (m)	1066 (m)

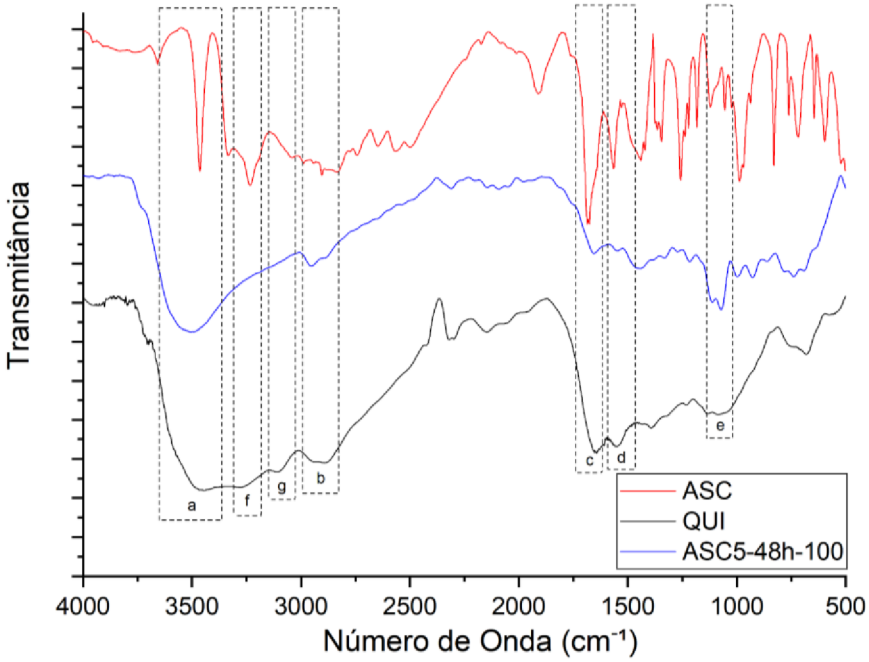
Quadro 8 – Atribuições de bandas de FTIR referentes ao produto ASC(5%)-QUI(95%). Intensidades: forte (F), moderada (m) e fraca (f). Bandas: (Aggarwal; Mishra, 2005; Leite, 2021)

Indicadores	**Bandas**	**ASC**	**QUI**	**100ºC**	
				72h	**24h**
a	v(OH) / v(OH) de ácido carboxílico	3465 (m)	3493 (F)	3449 (F)	3522 (F)
f	v(NH) (Amida e Amina)	3332 (m)	coberto	3276 (F)	3262 (F)
g	v(C-H)	3232 (m)	coberto	3107 (F)	3116 (F)
b	v(C-H sp^3 e CH_3)	2904 (m)	2955 (f)	2949 (F)	2947 (F)
		2833 (m)	2882 (f)	2890 (F)	2890 (F)
h	v(C=O) (carbonila de ácido carboxílico)	1679 (F)	-	-	-
c	v(C=O) (Amida I)	1565 (m)	1657 (f)	1645 (F)	1665 (F)
i	v(C=N)	~1450 (m)	-	coberto	coberto
d	δ(C-N) + δ(N-H) (Amida II)	1444 (m)	1450 (f)	1551 (F)	1553 (F)
e	v(C-O) (ácido carboxílico e amida)	986 (m)	1073 (m)	1082 (m)	1079 (m)

A comparação entre os espectros dos reagentes (ASC e QUI) e do produto representativo do sistema mostrou efeitos bastante evidentes da funcionalização, sendo o mais importante deles o desaparecimento da banda em 1679 cm^{-1}, atribuída à carbonila de ácido carboxílico presente no ASC. A ausência dessa banda nos produtos constitui um dos principais indícios da participação ativa desse grupo nas

reações com a matriz de quitina modificada. Paralelamente, observou-se intensificação das bandas de Amida I e Amida II, além de deslocamentos e intensificações na região de OH, o que sugere a formação de novas ligações amídicas, interações por ligações de hidrogênio e reorganização estrutural da matriz. As bandas associadas ao estiramento N-H também foram preservadas ou intensificadas em algumas amostras, indicando manutenção ou aumento das interações envolvendo grupos nitrogenados do sistema. Em conjunto, os dados de FTIR confirmam que a reação entre ASC e a quitina modificada ocorreu nas diferentes concentrações analisadas, resultando em modificação estrutural da matriz (Aggarwal; Mishra, 2005; Leite, 2021) (Figura 19).

Figura 19 – Comparação Geral entre Reagentes e Produtos ASC.

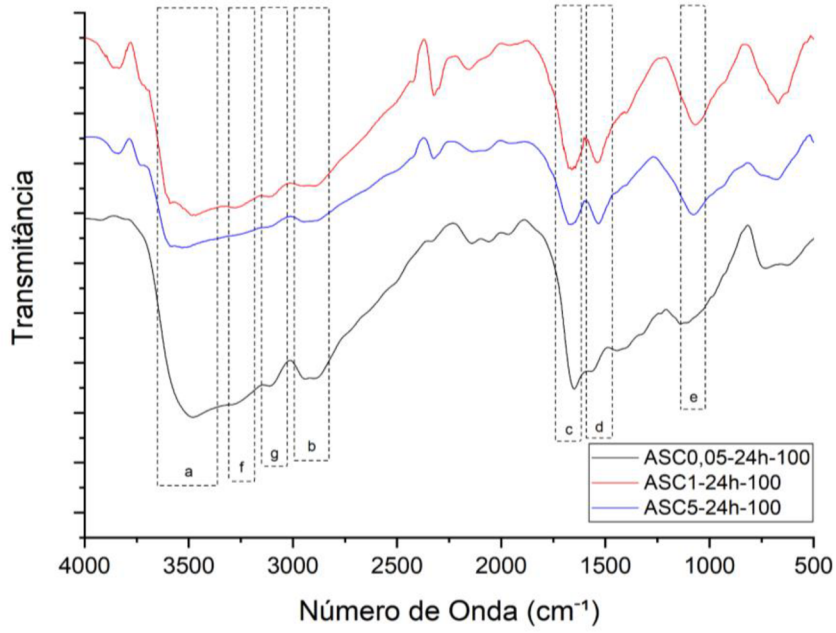


Fonte: Elaborado pela autora.

Quando se observa o efeito da concentração de ASC, a comparação entre os produtos obtidos com 0,05%, 1% e 5%, sob 100 °C por 24 h, mostra intensificação progressiva das bandas associadas aos principais grupos funcionais do sistema. Na faixa de estiramento OH, percebe-se que a banda está presente em todas as concentrações, porém com intensidade crescente à medida que a concentração de ASC aumenta, sugerindo maior densidade de grupos hidroxila envolvidos em interações estruturais. O estiramento N-H também apresenta alterações com o

aumento da concentração, tornando-se mais definido nas maiores proporções de aditivo, o que sugere maior formação de interações envolvendo grupos nitrogenados. As bandas Amida I e Amida II mostram intensificação progressiva com o aumento da concentração, indicando aumento na densidade de grupos envolvidos em interações amídicas. Já a banda de C-O apresenta deslocamentos e intensificação, o que reforça a ideia de que o aumento da concentração de ASC promove maior reorganização estrutural da matriz. Essas mudanças observadas no FTIR indicam que concentrações mais elevadas de ASC favorecem maior grau de modificação química da quitina funcionalizada (Aggarwal; Mishra, 2005; Leite, 2021) (Figura 20).

Figura 20 – Comparação das Concentrações de ASC (0,05%, 1% e 5%) a 100°C e 24h.

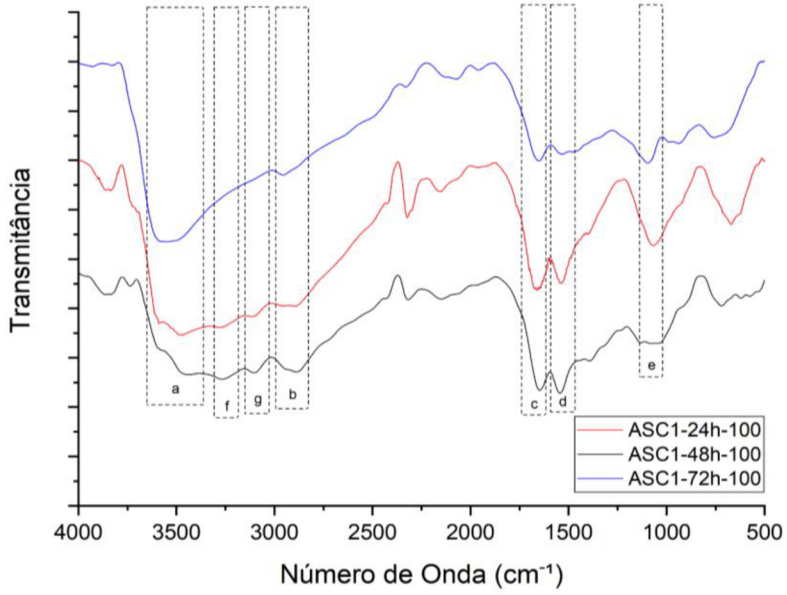


Fonte: Elaborado pela autora.

Em relação ao tempo de reação, a comparação entre 24 h, 48 h e 72 h, para o sistema com 1% de ASC a 100 °C, mostrou evolução progressiva das bandas ao longo do tempo. A banda associada ao estiramento OH apresenta deslocamentos e intensificação com o aumento do tempo, sugerindo reorganização das ligações de hidrogênio e avanço das interações entre o aditivo e a matriz. A banda de Amida I, utilizada como um dos indicadores da formação de novas interações estruturais no sistema, também apresenta evolução ao longo do tempo, indicando que as modificações químicas prosseguem com o prolongamento da reação. A banda de

Amida II acompanha essa tendência, mostrando que as interações envolvendo grupos C-N e N-H se tornam mais evidentes com o tempo. A região de C-O também sofre deslocamentos importantes, sugerindo participação ativa desses grupos nas alterações estruturais do sistema. Em conjunto, os espectros indicam que aos 24 h já existe alta reatividade inicial, aos 48 h há continuidade das transformações, e aos 72 h observa-se consolidação das alterações estruturais promovidas pela funcionalização da quitina com ASC (Aggarwal; Mishra, 2005; Leite, 2021) (Figura 21).

Figura 21 – Comparação entre os Tempos de Reação (24h, 48h e 72h) para 1% de ASC a 100°C.



Fonte: Elaborado pela autora.

Assim, os resultados de FTIR para o sistema ASC-QUI mostram que a incorporação do aditivo promove modificação química consistente da matriz em todas as condições avaliadas, com destaque para o desaparecimento da banda característica do ácido carboxílico e para a intensificação das bandas de caráter amídico. O aumento da concentração e do tempo favoreceu o avanço dessas alterações, indicando maior grau de reorganização estrutural e funcionalização do sistema.

5.1.1.4 Comparação geral entre os sistemas CF-QUI e ASC-QUI

A comparação entre os sistemas CF-QUI e ASC-QUI mostra que ambos os aditivos promoveram alterações relevantes na matriz de quitina, porém com assinaturas espectrais distintas. No sistema CF-QUI, as modificações se evidenciam principalmente pelas alterações nas regiões de OH, NH, Amida I, Amida II e C-O, sugerindo reorganização do ambiente químico da matriz e interação do aditivo por seus grupos nitrogenados. Já no sistema ASC-QUI, além da intensificação das bandas amídicas, destaca-se o desaparecimento da banda característica da carbonila de ácido carboxílico, indicando participação direta desse grupo na funcionalização da matriz. Dessa forma, os dados de FTIR mostram que tanto CF quanto ASC modificam a quitina, mas o ASC apresenta um marcador estrutural particularmente evidente da sua incorporação ao sistema, enquanto o CF se destaca pela evolução das bandas associadas ao ambiente nitrogenado e à reorganização da matriz em função das condições reacionais.

5.1.2 Fluorescência Sincrônica (FS)

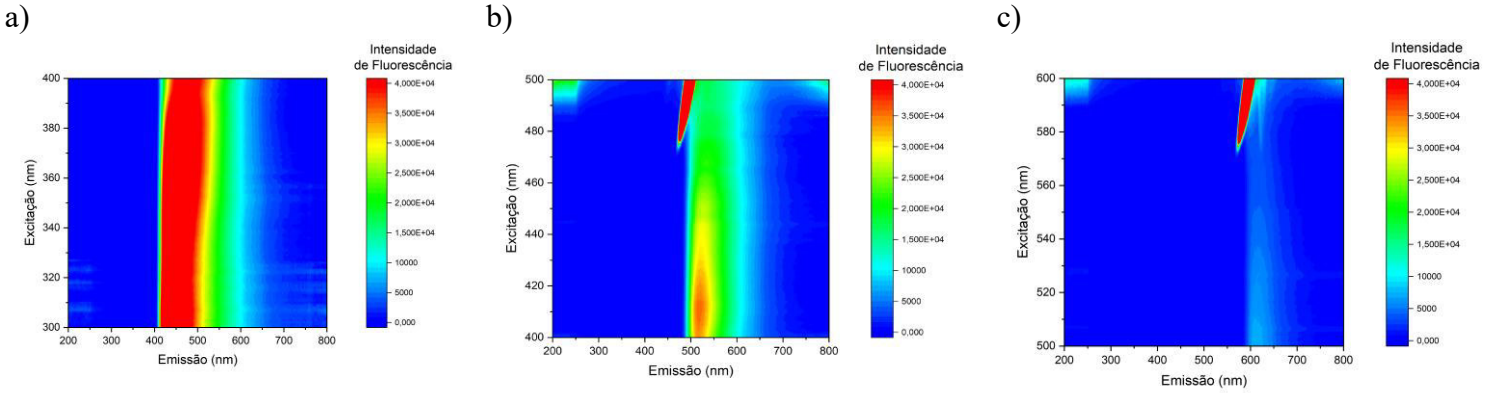
A espectroscopia de fluorescência foi utilizada para avaliar as propriedades ópticas da quitina modificada (QUI), dos aditivos CF e ASC e dos produtos obtidos após as reações de funcionalização. A análise dos espectros permitiu observar diferenças de intensidade de emissão entre reagentes e produtos, bem como avaliar os efeitos das condições de concentração, tempo e temperatura sobre o comportamento fluorescente dos materiais. De modo geral, as alterações observadas foram interpretadas em termos de preservação ou supressão dos centros emissores da matriz, com destaque para a influência das interações intermoleculares promovidas pelos aditivos.

5.1.2.1 Perfil de fluorescência da QUI, do CF e do ASC

A quitina modificada (QUI) apresentou intensidade de emissão significativamente maior do que os aditivos isolados, especialmente nas faixas de excitação de 300–400 nm e 400–500 nm (Figura 22). Esse comportamento pode ser atribuído à presença de uma alta densidade de grupos funcionais polares, como OH,

C=O e N-H, os quais favorecem transições eletrônicas do tipo π→π* e n→π*. Além disso, a estrutura da QUI, por apresentar uma matriz polimérica relativamente organizada, favorece absorções eletrônicas mais eficientes, o que contribui para a maior intensidade fluorescente observada. A presença desses grupos funcionais e sua disposição na matriz permitem maior estabilidade dos orbitais envolvidos nas transições eletrônicas, tornando a quitina modificada um sistema naturalmente emissor (Lakowicz, 1983).

Figura 22 – Gráficos de fluorescência da QUI: a) Excitação de 300-400 nm; b) Excitação de 400-500 nm; c) Excitação de 500-600 nm.



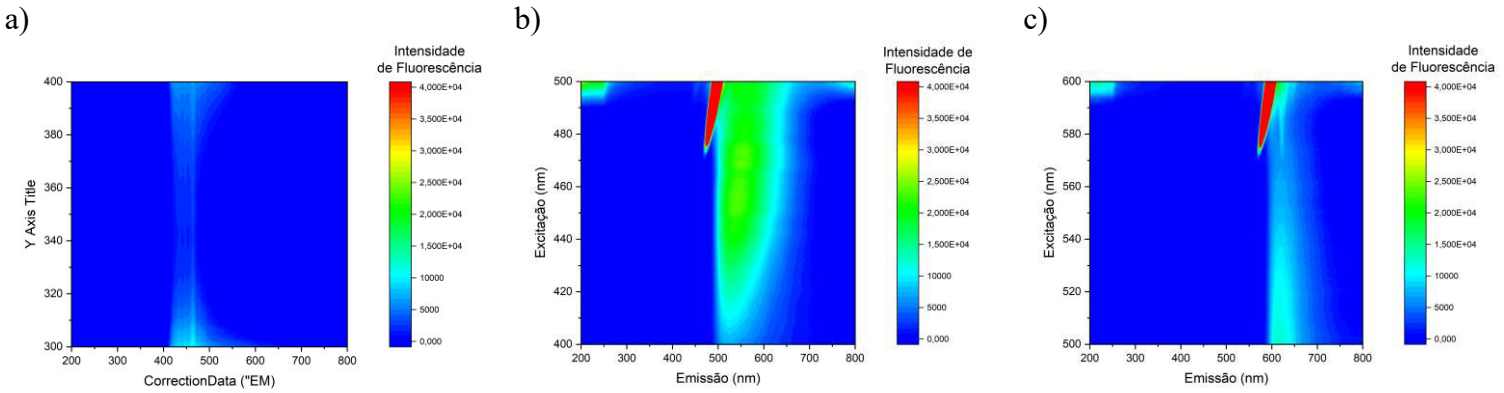
Fonte: Elaborada pela autora.

Adicionalmente, a matriz polimérica da quitina modificada apresenta uma estrutura parcialmente reticulada, com rigidez suficiente para contribuir para a estabilidade dos estados excitados. Essa organização pode favorecer a delocalização eletrônica entre grupos adjacentes e ampliar a capacidade de emissão óptica, característica que foi posteriormente reduzida nos produtos funcionalizados em função das novas interações químicas e da reorganização estrutural promovida pelos aditivos.

O aditivo CF (Figura 23) apresentou fluorescência detectável nas três regiões analisadas, com destaque para as faixas de excitação de 400–500 nm e 500–600 nm, nas quais foram observadas emissões mais evidentes. A região de maior intensidade de fluorescência foi observada principalmente entre 500 e 650 nm de emissão, especialmente para excitações entre 400 e 500 nm, comportamento atribuído às transições π→π* promovidas pela conjugação entre o anel aromático, o grupo imina e os pares de elétrons não ligantes dos grupos NH presentes na molécula. Apesar de

fluorescente, o CF apresentou intensidade inferior à da QUI. Isso pode ser explicado por sua estrutura molecular mais simples, com menor densidade de grupos polares e maior liberdade rotacional e vibracional, fatores que favorecem processos de desativação não radiativa do estado excitado e, consequentemente, reduzem a intensidade de emissão observada (Lakowicz, 1983; Lopes de Melo, 2018).

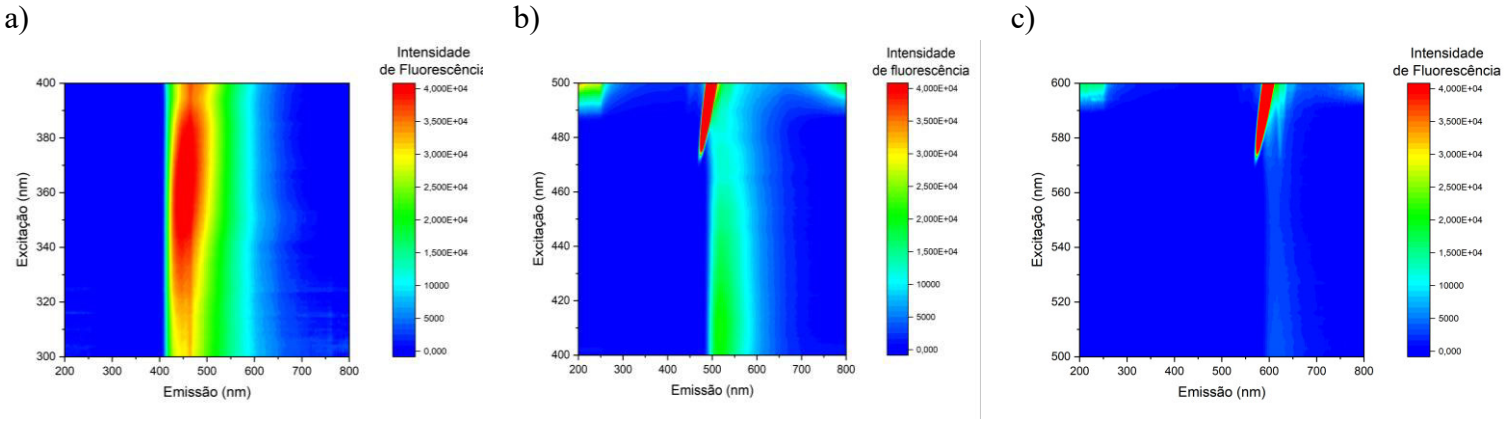
Figura 23 – Gráficos de fluorescência do aditivo CF: a) Excitação de 300-400 nm; b) Excitação de 400-500 nm; c) Excitação de 500-600 nm.



Fonte: Elaborada pela autora.

O aditivo ASC, por sua vez, apresentou fluorescência mais intensa na faixa de excitação de 300–400 nm, na qual se destacou em relação às demais regiões analisadas. Na faixa de 400–500 nm, o composto ainda apresentou emissão moderada, enquanto em 500–600 nm a emissão foi muito baixa ou residual. As transições observadas foram atribuídas principalmente a processos do tipo n→π* envolvendo grupos carbonila e C=N. Esse comportamento indica que, embora o ASC possua grupos funcionais polares relevantes para a resposta óptica, sua emissão é mais restrita a determinadas regiões do espectro e mais sensível ao ambiente químico quando comparada à (Lakowicz, 1983) (Figura 24).

Figura 24 – Gráficos de fluorescência do aditivo ASC: a) Excitação de 300-400 nm; b) Excitação de 400-500 nm; c) Excitação de 500-600 nm.



Fonte: Elaborado pela autora.

Em conjunto, os dados indicam que a QUI constitui a matriz com maior resposta fluorescente entre os reagentes analisados (Tabela 1). O CF apresentou emissão detectável, com maior destaque na faixa de 400–500 nm, enquanto o ASC mostrou comportamento mais concentrado na faixa de 300–400 nm, mantendo emissão moderada em 400–500 nm e apenas residual em 500–600 nm. Esses perfis são coerentes com as diferenças estruturais entre os reagentes e com o tipo de grupo funcional predominante em cada molécula.

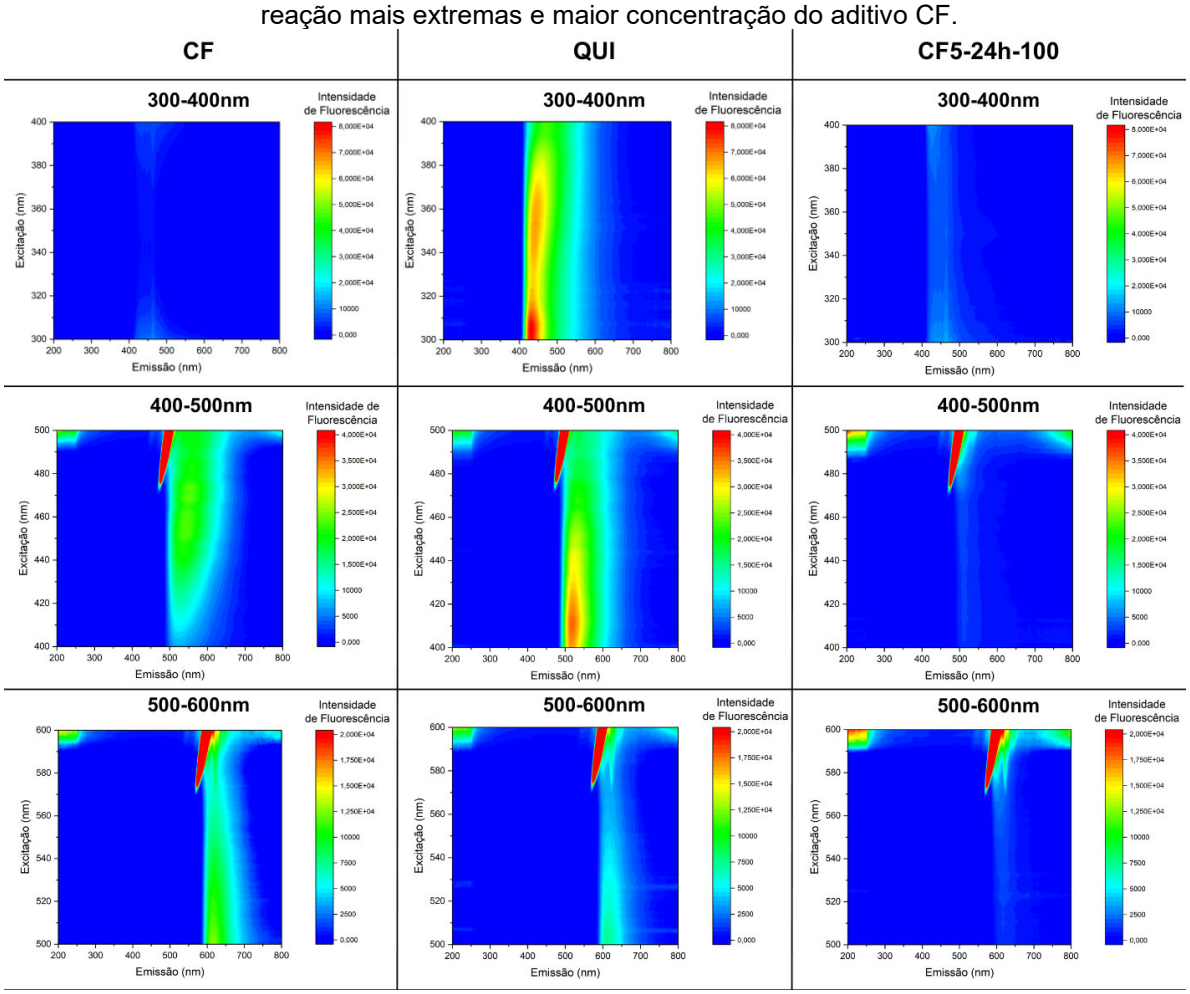
Tabela 1 – Perfil geral de fluorescência dos reagentes QUI, CF e ASC nas diferentes faixas de excitação.

Amostra	300–400 nm	400–500 nm	500–600 nm	Interpretação geral
QUI	alta	alta	detectável	Matriz com maior intensidade de fluorescência, atribuída à presença de grupos OH, C=O e N-H
CF	baixa	moderada	detectável	Emissão associada às transições π→π* do sistema conjugado
ASC	alta	moderada	muito baixa/residual	Emissão mais restrita, atribuída a transições n→π* de grupos carbonila e C=N

5.1.2.2 Sistema CF-QUI: efeitos do aditivo e das condições reacionais na fluorescência

A comparação entre os reagentes CF e QUI e o produto obtido sob a condição mais severa do sistema, correspondente à maior concentração de aditivo e às condições mais intensas de tempo e temperatura, mostrou que a funcionalização da matriz com CF promove alterações importantes nas propriedades fluorescentes. A quitina modificada apresentou maior intensidade de fluorescência do que o CF, especialmente nas faixas de 300–400 nm e 400–500 nm, comportamento coerente com sua maior densidade de grupos funcionais polares e com sua organização estrutural. Após a reação, o produto CF-QUI apresentou diminuição da fluorescência em relação à QUI. Essa redução pode ser atribuída à reticulação da matriz polimérica, à formação de novas interações químicas e ao aumento das interações intermoleculares promovidas pelo aditivo, levando à ocorrência de *quenching*. Ainda assim, o produto manteve emissão detectável nas três faixas analisadas, confirmando que, embora funcionalizado, o sistema preserva parcialmente suas propriedades ópticas (Figura 25).

Figura 25 – Comparação das fluorescências dos reagentes e do produto CF-QUI nas condições de reação mais extremas e maior concentração do aditivo CF.



Fonte: Elaborado pela autora.

A supressão da fluorescência, conhecida como *quenching*, refere-se à redução da intensidade da emissão luminosa de uma substância fluorescente em decorrência de interações com outras moléculas ou de alterações em seu ambiente químico. Esse fenômeno pode ocorrer por diferentes mecanismos, sendo a supressão dinâmica e a estática as mais comuns. No caso do sistema CF-QUI, a redução da intensidade de emissão sugere que a incorporação do aditivo modifica a organização do sistema e favorece processos de desativação não radiativa dos estados excitados, coerentes com um mecanismo de supressão da fluorescência (Gomes Müller, 2024) (Tabela 2).

Tabela 2 – Comportamento fluorescente do sistema CF-QUI em função da concentração, do tempo e da temperatura de reação.

Condição / comparação	300–400 nm	400–500 nm	500–600 nm	Tendência interpretativa
QUI × CF × CF5-24h-100	produto com menor intensidade que QUI	produto com menor intensidade que QUI	emissão mantida	funcionalização com redução da fluorescência por *quenching*
0,05% → 1% → 5% CF	Intensidade diminui com a concentração	Intensidade diminui com a concentração	Intensidade diminui com a concentração	aumento do CF favorece *quenching*
12 h × 24 h (0,05%, 75 °C)	12 h > 24 h	12 h > 24 h	12 h > 24 h	maior tempo reduz emissão
75 °C × 100 °C (5%, 24 h)	100 °C > 75 °C	100 °C > 75 °C	100 °C > 75 °C	temperatura favorece reorganização com preservação/fortalecimento da emissão

Quando se avalia o efeito da concentração de CF, observa-se que os produtos contendo 0,05% de aditivo apresentaram as maiores intensidades de fluorescência em todas as faixas de excitação analisadas (300–400 nm, 400–500 nm e 500–600 nm). Em contrapartida, as amostras contendo 1% e 5% de CF exibiram emissões consideravelmente mais baixas. Esse comportamento pode ser explicado pelo aumento das interações intermoleculares em concentrações mais altas, o que favorece o *quenching* e reduz a eficiência das transições eletrônicas emissoras. Assim, embora concentrações mais elevadas promovam maior modificação estrutural da matriz, como evidenciado pelo FTIR, também comprometem de forma mais intensa a resposta óptica do material final.

Em relação ao tempo de reação, a comparação entre 12 h e 24 h, para a condição de 0,05% de CF a 75 °C, mostrou que a fluorescência é mais intensa quando o tempo reacional é menor. Em todas as faixas analisadas, as amostras obtidas em 12 h apresentaram intensidade superior àquelas obtidas em 24 h. Esse resultado indica que tempos mais curtos preservam melhor os centros emissores ativos da matriz, enquanto tempos mais longos favorecem o avanço das interações químicas e estruturais e, consequentemente, aumentam a supressão da emissão.

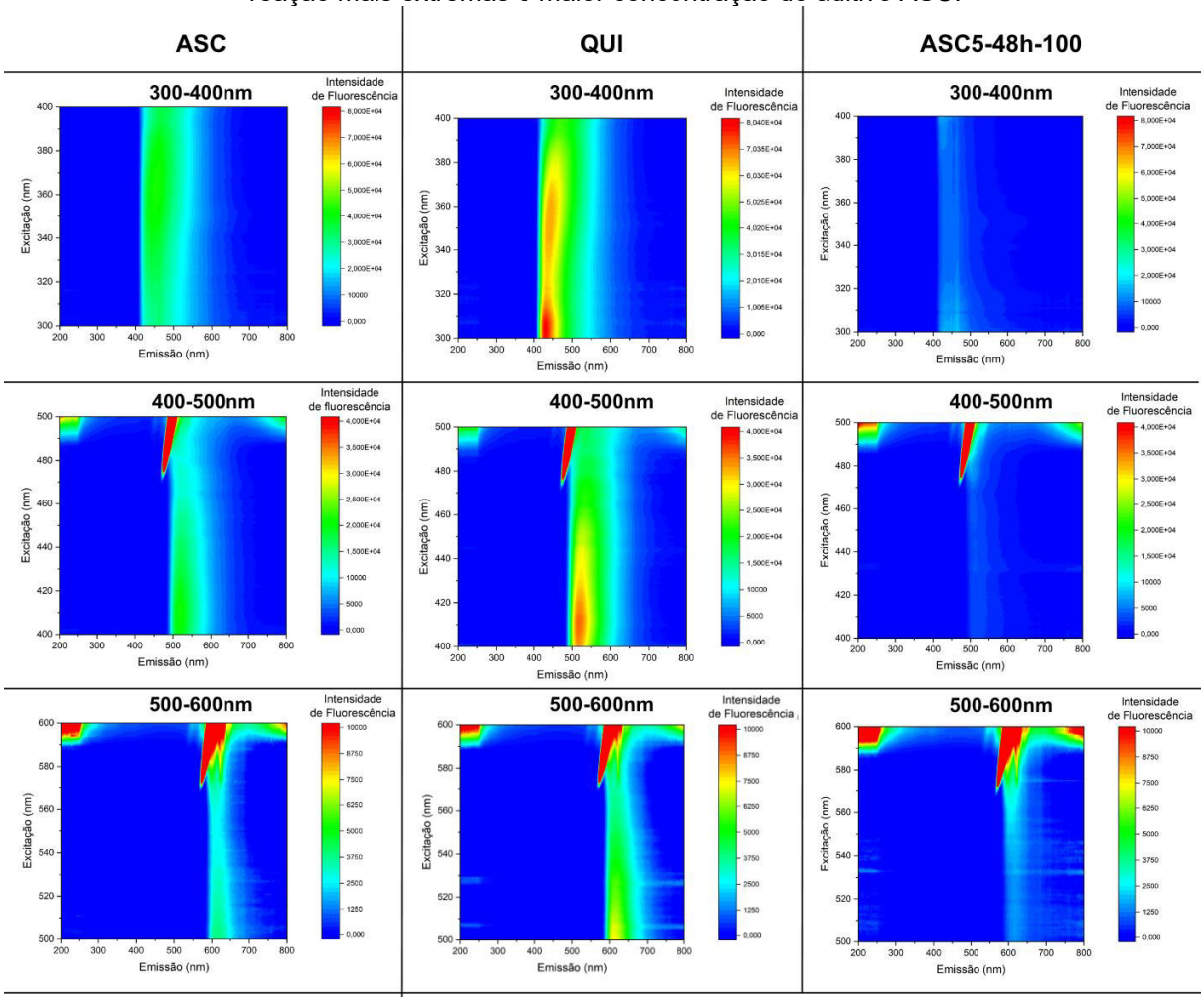
Quanto à temperatura, o comportamento observado foi distinto. Os produtos obtidos a 100 °C apresentaram maior intensidade de fluorescência em todas as faixas analisadas quando comparados aos obtidos a 75 °C, para a condição de 5% de CF por 24 h. Esse resultado sugere que a elevação da temperatura, além de favorecer a reatividade do sistema, também pode promover reorganização estrutural capaz de criar ou preservar centros emissores com maior eficiência óptica. Assim, diferentemente do efeito do aumento do tempo reacional, o aumento da temperatura mostrou-se favorável tanto à modificação química quanto ao fortalecimento relativo da fluorescência do material final.

De modo geral, os resultados indicam que o sistema CF-QUI apresenta um equilíbrio entre modificação estrutural e resposta óptica. A incorporação do aditivo reduz a fluorescência em relação à QUI, mas a extensão dessa redução depende das condições reacionais. Concentrações mais altas e tempos mais longos favorecem o *quenching*, enquanto a temperatura mais elevada mostrou efeito positivo sobre a intensidade de emissão do material.

5.1.2.3 Sistema ASC-QUI: efeitos do aditivo e das condições reacionais na fluorescência

No sistema ASC-QUI, a comparação entre os reagentes e o produto representativo também mostrou que a funcionalização modifica significativamente as propriedades ópticas da matriz (Figura 26). A quitina modificada apresentou intensidades de fluorescência mais altas do que o aditivo ASC, especialmente nas faixas de excitação de 300–400 nm e 400–500 nm. Essa diferença pode ser atribuída à estrutura da QUI, que contém maior densidade de grupos funcionais polares, como hidroxilas, carbonilas e grupos amídicos, responsáveis por transições eletrônicas do tipo $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$. As transições observadas na faixa de 300–400 nm estão associadas principalmente a sistemas conjugados, enquanto as emissões em 400–500 nm refletem predominantemente transições envolvendo grupos carbonila e amídicos. As emissões em 500–600 nm foram mais fracas, estando relacionadas a transições residuais ou menos eficientes.

Figura 26 – Comparação das fluorescências dos reagentes e do produto ASC-QUI nas condições de reação mais extremas e maior concentração do aditivo ASC.



Fonte: Elaborado pela autora.

Após a funcionalização, os produtos ASC-QUI apresentaram menor intensidade de emissão do que a quitina modificada pura, indicando que as modificações estruturais promovidas pela reação afetam diretamente os centros emissores da matriz. A formação de novas ligações e a reorganização dos grupos funcionais levam à redução da intensidade de emissão, compatível com o fenômeno de *quenching*, principalmente em condições de maior concentração e de maior tempo reacional, nas quais a densidade de interações intermoleculares tende a ser mais elevada (Tabela 3).

Tabela 3 – Comportamento fluorescente do sistema ASC-QUI em função da concentração e do tempo de reação.

Condição / comparação	300–400 nm	400–500 nm	500–600 nm	Tendência interpretativa
QUI × ASC × produto ASC	Produto com menor intensidade que QUI	produto com menor intensidade que QUI	emissão residual	funcionalização com modulação e *quenching*
0,05% → 1% → 5% ASC	0,05 e 1% maiores	0,05 e 1% maiores	Intensidades baixas em todas	concentração alta compromete emissão
24 h × 48 h × 72 h (1%, 100 °C)	Intensidade de 24 h > 48 h > 72 h	Intensidade de 24 h > 48 h > 72 h	Intensidades residuais	maior tempo favorece *quenching*

Ao analisar o efeito da concentração de ASC, observou-se que as maiores intensidades de fluorescência foram registradas para os produtos contendo 0,05% e 1% de aditivo, especialmente nas faixas de excitação de 300–400 nm e 400–500 nm. Já o aumento da concentração para 5% provocou redução considerável da intensidade de emissão. Esse comportamento sugere que concentrações mais baixas preservam melhor os centros emissores nativos da matriz, enquanto concentrações mais elevadas promovem maior consumo desses centros ou maior perturbação do ambiente eletrônico, resultando em supressão mais intensa da fluorescência. Na faixa de 500–600 nm, as emissões foram geralmente mais baixas em todas as amostras, reforçando que essa região é menos favorecida para o sistema ASC-QUI.

Em relação ao tempo de reação, a comparação entre 24 h, 48 h e 72 h, para o sistema com 1% de ASC a 100 °C, mostrou que a intensidade de fluorescência foi maior para os produtos obtidos em 24 h, principalmente nas faixas de excitação de 300–400 nm e 400–500 nm. À medida que o tempo de reação aumentou para 48 h e 72 h, observou-se redução progressiva da emissão. Esse resultado indica que reações mais curtas preservam maior número de centros emissores ativos na matriz polimérica, enquanto tempos mais longos favorecem o avanço das modificações estruturais e o aumento do *quenching*. Na faixa de 500–600 nm, as emissões foram mais baixas em todas as amostras, mas os produtos obtidos em 24 h ainda mantiveram intensidades residuais superiores às observadas nos tempos mais longos.

Assim, os dados de fluorescência para o sistema ASC-QUI mostram que a funcionalização com ASC altera de maneira significativa o comportamento óptico da matriz, com redução da emissão em relação à QUI e forte dependência da concentração e do tempo de reação. Concentrações mais baixas e tempos mais curtos preservam melhor a fluorescência, enquanto o aumento desses parâmetros favorece a supressão da emissão.

5.1.2.4 Comparação geral entre os sistemas CF-QUI e ASC-QUI

A comparação entre os sistemas CF-QUI e ASC-QUI mostra que ambos os aditivos promovem redução da fluorescência da matriz de quitina modificada, evidenciando que a funcionalização altera o ambiente eletrônico dos grupos emissores presentes na QUI. No entanto, os dois sistemas apresentam comportamentos distintos frente às condições reacionais.

No sistema CF-QUI, a fluorescência mostrou-se particularmente sensível ao aumento da concentração e do tempo de reação, ambos associados à redução da emissão, enquanto a temperatura mais elevada favoreceu aumento da intensidade fluorescente. Já no sistema ASC-QUI, a emissão foi mais intensa em baixas concentrações e em tempos mais curtos, sendo progressivamente reduzida com o aumento da concentração e do tempo reacional. Dessa forma, embora ambos os aditivos promovam *quenching* em relação à QUI, o sistema CF-QUI apresentou resposta mais favorável ao aumento da temperatura, enquanto o sistema ASC-QUI mostrou-se mais fortemente dependente da preservação de condições mais brandas para manter sua resposta óptica.

Em conjunto, esses resultados mostram que a fluorescência é uma ferramenta importante para acompanhar não apenas a presença de modificação estrutural, mas também a forma como diferentes aditivos e condições reacionais modulam o ambiente eletrônico da matriz de quitina funcionalizada.

5.1.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

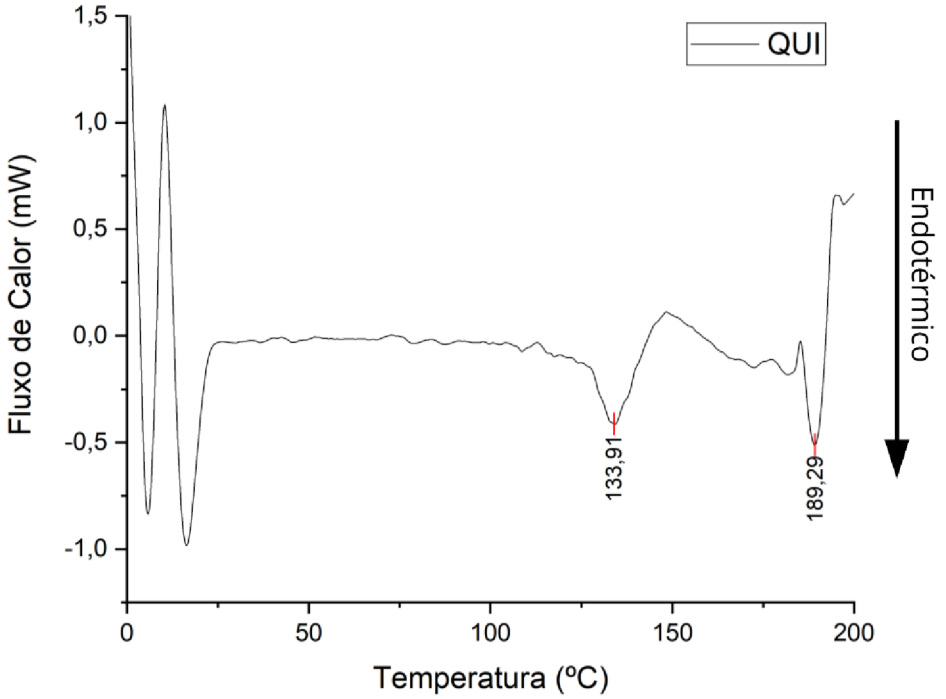
5.1.3.1 Interpretação dos termogramas e perfil térmico dos reagentes

Para minimizar a interferência da umidade residual e do histórico térmico das amostras, a interpretação dos dados de DSC foi realizada com base, principalmente, na segunda etapa de aquecimento, após um ciclo prévio de aquecimento, resfriamento e reaquecimento. Em análises térmicas de materiais poliméricos, a primeira corrida costuma refletir não apenas as transições próprias do material, mas também efeitos relacionados ao armazenamento, à umidade e ao processamento prévio. Por isso, a segunda corrida é frequentemente considerada mais adequada para a avaliação das transições intrínsecas da matriz (Netzsch, 2022ª; Netzsch, 2022b).

Essa escolha é particularmente importante em sistemas à base de quitina/quitosana, uma vez que a água atua como plastificante e pode deslocar ou mascarar eventos térmicos. Na literatura, perdas de umidade e eventos associados à água fisicamente adsorvida são frequentemente observados abaixo de 100 °C, enquanto a determinação da transição vítrea em materiais desse tipo pode ocorrer em faixas mais elevadas e com grande variação, dependendo do teor de água, da organização estrutural e da composição do sistema (Nurazzi et al., 2021; Lewicka et al., 2024). Assim, os termogramas derivados foram utilizados como ferramenta auxiliar para evidenciar melhor os eventos térmicos, sem que isso implique, isoladamente, a atribuição inequívoca desses eventos a Tg, fusão ou cristalização.

A partir dos termogramas derivados obtidos na segunda corrida, observou-se que a amostra de quitina modificada (QUI) apresentou eventos em aproximadamente 133,91 °C e 189,29 °C (Figura 27). Considerando a interpretação adotada para este sistema, o evento em menor temperatura é atribuído à transição vítrea (Tg) da matriz. Já o evento em temperatura mais alta, em aproximadamente 189,29 °C, é interpretado como um processo provavelmente associado à fusão, seguido de degradação do material. Essa leitura é coerente com a complexidade da análise térmica de materiais polissacarídicos, nos quais a determinação e a separação dos eventos térmicos podem ser dificultadas pela sobreposição de processos e pela influência da umidade residual (Lewicka et al., 2024).

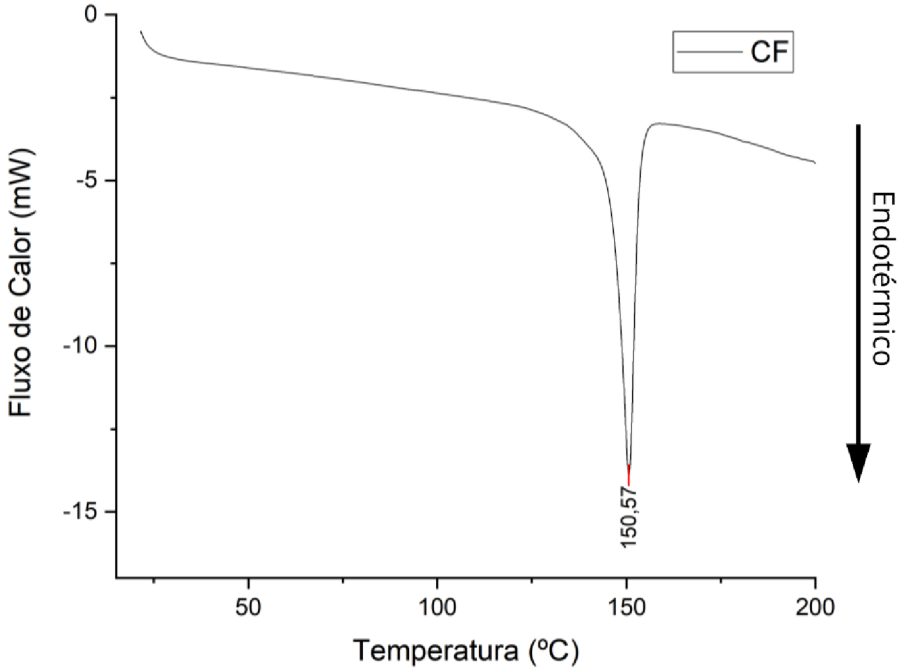
Figura 27 – Termograma derivado de DSC da quitina modificada (QUI), obtido a partir da segunda etapa de aquecimento.



Fonte: Elaborado pela autora.

Os aditivos CF e ASC também foram avaliados termicamente, de modo a fornecer uma referência do comportamento intrínseco desses compostos antes da funcionalização da matriz. No caso do CF, observou-se um perfil térmico relativamente simples, caracterizado por um evento endotérmico principal de fusão, intenso e bem definido, centrado em torno de 150 °C (Figura 28). A presença de um pico único e pronunciado sugere um comportamento térmico mais homogêneo do que aquele observado posteriormente para os produtos funcionalizados, indicando que o aditivo, isoladamente, apresenta uma transição dominante dentro da faixa analisada. A ausência de múltiplos eventos definidos em temperaturas mais baixas sugere menor influência de água adsorvida ou menor heterogeneidade estrutural quando comparado aos sistemas poliméricos. Esse comportamento é compatível com a estrutura relativamente rígida e polarizada da molécula, dominada por grupos aromáticos, imina e amida, e reforça a interpretação de que o CF se mantém termicamente estável até próximo da sua transição principal (Zainal et al., 2020).

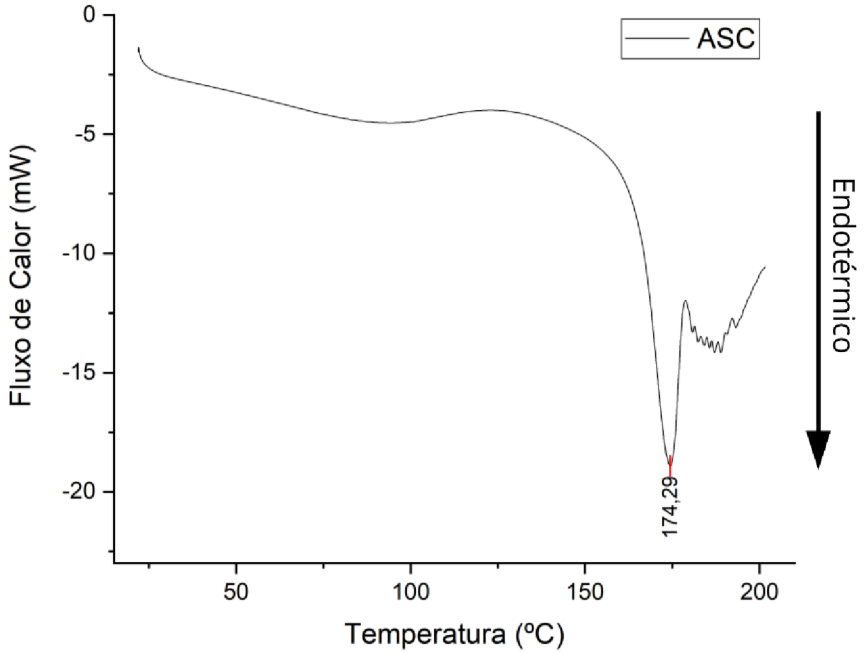
Figura 28 – Termograma de DSC do aditivo CF.



Fonte: Elaborado pela autora.

O ASC, por sua vez, apresentou um comportamento térmico mais amplo e complexo do que o observado para o CF, com um perfil endotérmico distribuído ao longo de uma faixa maior de temperatura e um evento principal de fusão mais intenso em temperatura superior, aproximadamente em 175 °C (Figura 29). Além do evento principal, o termograma do ASC sugere alterações graduais da linha de base antes dessa transição, indicando que o composto pode sofrer reorganizações estruturais ou apresentar contribuições térmicas distribuídas em uma faixa mais extensa de temperatura. Após o evento principal, o perfil do ASC permanece menos regular, sugerindo maior heterogeneidade térmica do que a observada para o CF. Essa diferença é coerente com a maior riqueza de grupos oxigenados e nitrogenados do ASC e com sua maior polaridade, fatores que favorecem interações intermoleculares mais diversas e, consequentemente, um comportamento térmico menos concentrado em um único evento (Zainal et al., 2020).

Figura 29 – Termograma de DSC do aditivo ASC.



Fonte: Elaborado pela autora.

Em conjunto, os reagentes mostram perfis térmicos distintos. A QUI apresenta eventos compatíveis com a natureza polimérica e hidrofílica da matriz, o CF exibe uma transição principal mais concentrada e definida, enquanto o ASC revela um comportamento térmico mais amplo e complexo. Esses perfis de partida são importantes porque ajudam a interpretar as alterações observadas após a funcionalização, tanto nos sistemas CF-QUI quanto nos sistemas ASC-QUI.

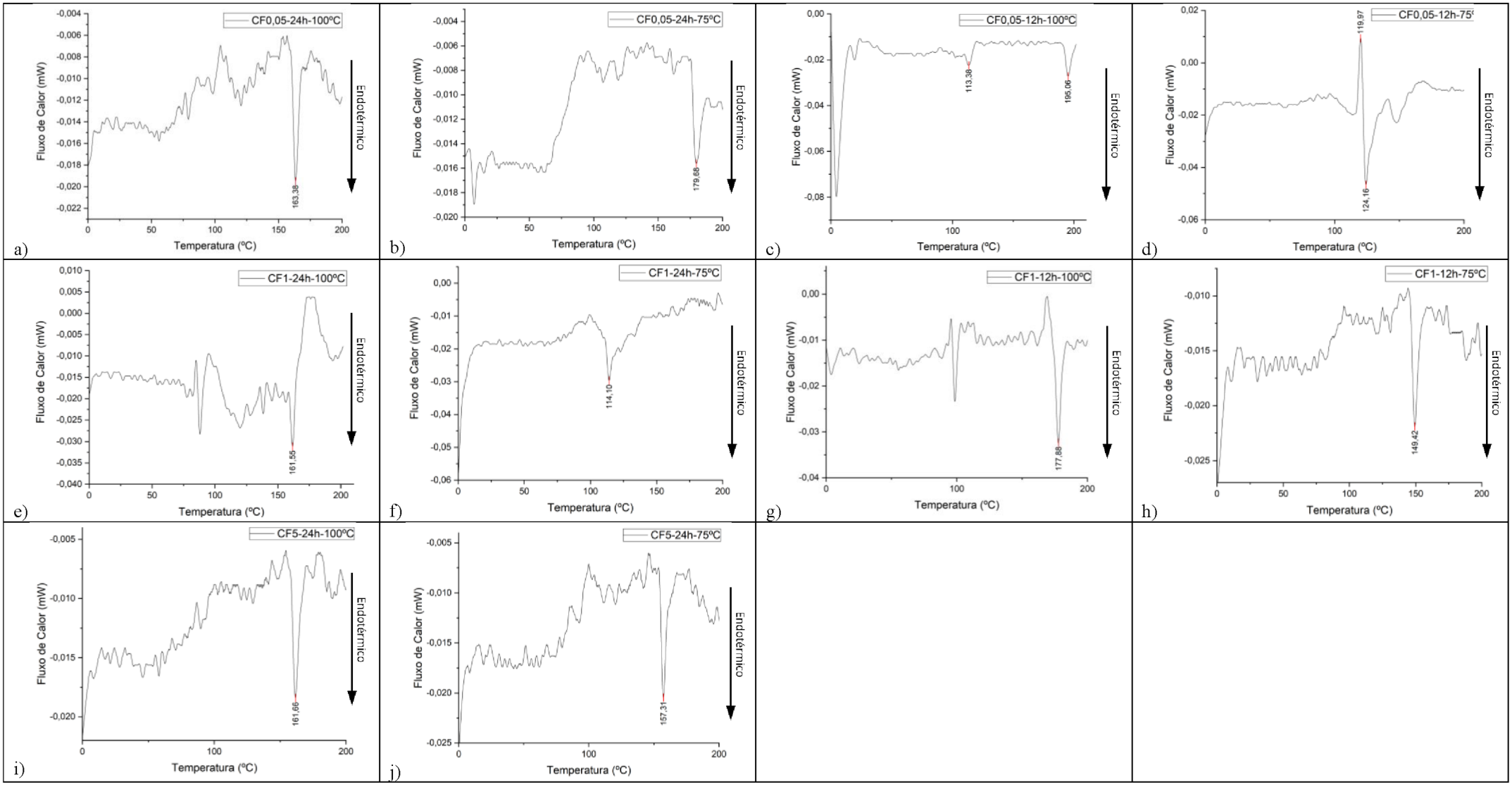
5.1.3.2 Sistema CF-QUI: efeitos do aditivo e das condições reacionais no comportamento térmico

Quando comparados à quitina modificada (QUI) e ao aditivo CF, os produtos CF-QUI passaram a apresentar eventos térmicos mais definidos na segunda corrida de DSC, indicando que a incorporação do aditivo promoveu modificações mensuráveis no comportamento térmico da matriz. Em várias amostras, os eventos principais concentraram-se na faixa de aproximadamente 150 °C a 163 °C, como observado para CF0,05-24h-100 (163,38 °C), CF1-24h-100 (161,55 °C) e CF5-24h-100 (161,66 °C). Esse agrupamento de temperaturas sugere que a incorporação de CF promoveu uma modificação consistente na organização supramolecular da matriz,

alterando sua mobilidade segmentar e originando uma resposta térmica própria da fase funcionalizada. Em sistemas de quitosana modificados ou plastificados, deslocamentos de Tg e mudanças no perfil térmico são esperados quando há alteração das interações intermoleculares, especialmente ligações de hidrogênio e empacotamento entre cadeias (Al-Masry et al., 2021; Lewicka et al., 2024).

Os termogramas derivados dos produtos CF-QUI foram reunidos no Quadro 9, organizada de acordo com a concentração de CF e, dentro de cada grupo, segundo as diferentes condições de tempo e temperatura de reação. Essa organização permite visualizar de forma mais direta tanto o efeito do aditivo quanto a influência das condições reacionais sobre a distribuição dos eventos térmicos do sistema.

Quadro 9 – Termogramas derivados de DSC dos produtos CF-QUI obtidos em diferentes concentrações de aditivo e condições reacionais: a) CF0,05-24h-100 °C; b) CF0,05-24h-75 °C; c) CF0,05-12h-100 °C; d) CF0,05-12h-75 °C; e) CF1-24h-100 °C; f) CF1-24h-75 °C; g) CF1-12h-100 °C; h) CF1-12h-75 °C; i) CF5-24h-100 °C; j) CF5-24h-75 °C.



Observa-se, de forma geral, que os produtos CF-QUI obtidos em 24 h e 100 °C tendem a concentrar seus eventos principais em uma faixa relativamente próxima, em torno de 160–163 °C, enquanto as demais condições apresentam maior dispersão térmica. Esse comportamento sugere que a condição mais severa de reação favorece a formação de uma fase modificada mais homogênea do ponto de vista térmico, ao passo que condições mais brandas de tempo e/ou temperatura resultam em sistemas mais heterogêneos, com distribuição mais ampla dos eventos observados.

No conjunto correspondente à concentração de 0,05% de CF (Quadro 9, painéis a–d), observa-se que os eventos térmicos variam de forma importante em função do tempo e da temperatura. A amostra CF0,05-24h-100 apresentou um evento principal em 163,38 °C, enquanto CF0,05-24h-75 mostrou um evento em 179,68 °C. Já as amostras obtidas em 12 h apresentaram comportamento mais disperso, com dois eventos em 113,38 °C e 195,06 °C para CF0,05-12h-100, e em 119,97 °C e 124,16 °C para CF0,05-12h-75. Esse perfil sugere que, nessa concentração, as condições reacionais influenciam de forma marcante a distribuição dos eventos térmicos, indicando maior heterogeneidade estrutural nas condições de menor tempo de reação. A presença de dois eventos em algumas amostras pode indicar a coexistência de contribuições associadas a frações de mobilidade distinta, possivelmente relacionadas a regiões mais organizadas e a porções mais móveis ou ainda influenciadas por água fortemente associada à matriz.

Para os produtos contendo 1% de CF (Quadro 9, painéis e–h), também se observou influência importante das condições reacionais. A amostra CF1-24h-100 apresentou evento principal em 161,55 °C, reforçando o agrupamento observado para as amostras obtidas em 24 h e 100 °C. Em contrapartida, CF1-24h-75 mostrou evento em 114,10 °C, indicando comportamento bastante distinto sob temperatura mais baixa. Já as amostras obtidas em 12 h apresentaram eventos em 177,88 °C para CF1-12h-100 e 149,42 °C para CF1-12h-75. Esses resultados reforçam que, nessa concentração, tempo e temperatura modulam fortemente a resposta térmica do sistema. Em especial, a condição de 24 h e 100 °C foi a que mais se aproximou do comportamento observado para os demais produtos que apresentaram evento principal concentrado em torno de 160 °C, sugerindo que essa combinação de variáveis favorece a formação de uma fase funcionalizada mais consistente.

Nos produtos contendo 5% de CF (Quadro 9, painéis i–j), a comparação entre as amostras obtidas em 24 h a 100 °C e 24 h a 75 °C mostrou eventos em 161,66 °C e 157,31 °C, respectivamente. A proximidade desses valores sugere que, nessa concentração, ambas as condições promovem a formação de uma fase modificada com resposta térmica semelhante, embora a temperatura mais elevada ainda provoque um leve deslocamento para temperatura superior. Esse comportamento indica que, em concentrações mais altas de CF, a natureza do evento térmico principal se mantém relativamente estável, mesmo com a variação da temperatura, o que pode estar relacionado a uma reorganização mais efetiva da matriz promovida pela maior presença do aditivo.

A comparação entre as amostras também indica que, nas condições de 24 h e 100 °C, a concentração de CF exerceu pouca influência sobre a posição do evento térmico principal, uma vez que as três composições avaliadas apresentaram temperaturas bastante próximas entre si. Isso pode indicar que, sob essas condições reacionais, formou-se uma fase térmica dominante semelhante, independentemente da quantidade de aditivo incorporada. Por outro lado, nas condições de menor tempo ou menor temperatura, observou-se maior dispersão entre os eventos, com aparecimento de sinais em regiões mais baixas, como em 113,38 °C, 114,10 °C, 119,97 °C e 124,16 °C, sugerindo sistemas ainda mais heterogêneos, com reorganizações estruturais distintas em função das condições reacionais.

Desse modo, os resultados de DSC indicam que a funcionalização com CF alterou de maneira mensurável o comportamento térmico da quitina modificada, favorecendo o aparecimento de transições mais definidas após a remoção prévia da umidade. De forma geral, os termogramas dos produtos CF-QUI mostram o desaparecimento das transições vítreas características da quitina, o que sugere uma diminuição do estado cristalino da matriz após a incorporação do aditivo. Além disso, as novas temperaturas de fusão observadas para os produtos funcionalizados não são seguidas por eventos de degradação, diferentemente do que foi verificado para a quitina modificada sem aditivos. Em conjunto, esses resultados são compatíveis com uma reorganização estrutural da matriz e com alterações relevantes em sua resposta termomecânica, indicando que a presença do CF modifica a mobilidade segmentar e o comportamento térmico do sistema (Netzsch, 2022ª; Netzsch, 2022b).

Assim, para o conjunto de amostras CF-QUI, os dados obtidos sustentam a interpretação de que a presença do aditivo promoveu reorganização estrutural da matriz de quitina modificada, com surgimento de eventos térmicos mais definidos na segunda corrida de DSC. Esse comportamento reforça que o material final não se comporta mais exatamente como a matriz original, passando a apresentar uma resposta térmica própria, compatível com uma fase polimérica modificada pela incorporação do CF.

5.1.3.3 Sistema ASC-QUI: efeitos do aditivo e das condições reacionais no comportamento térmico

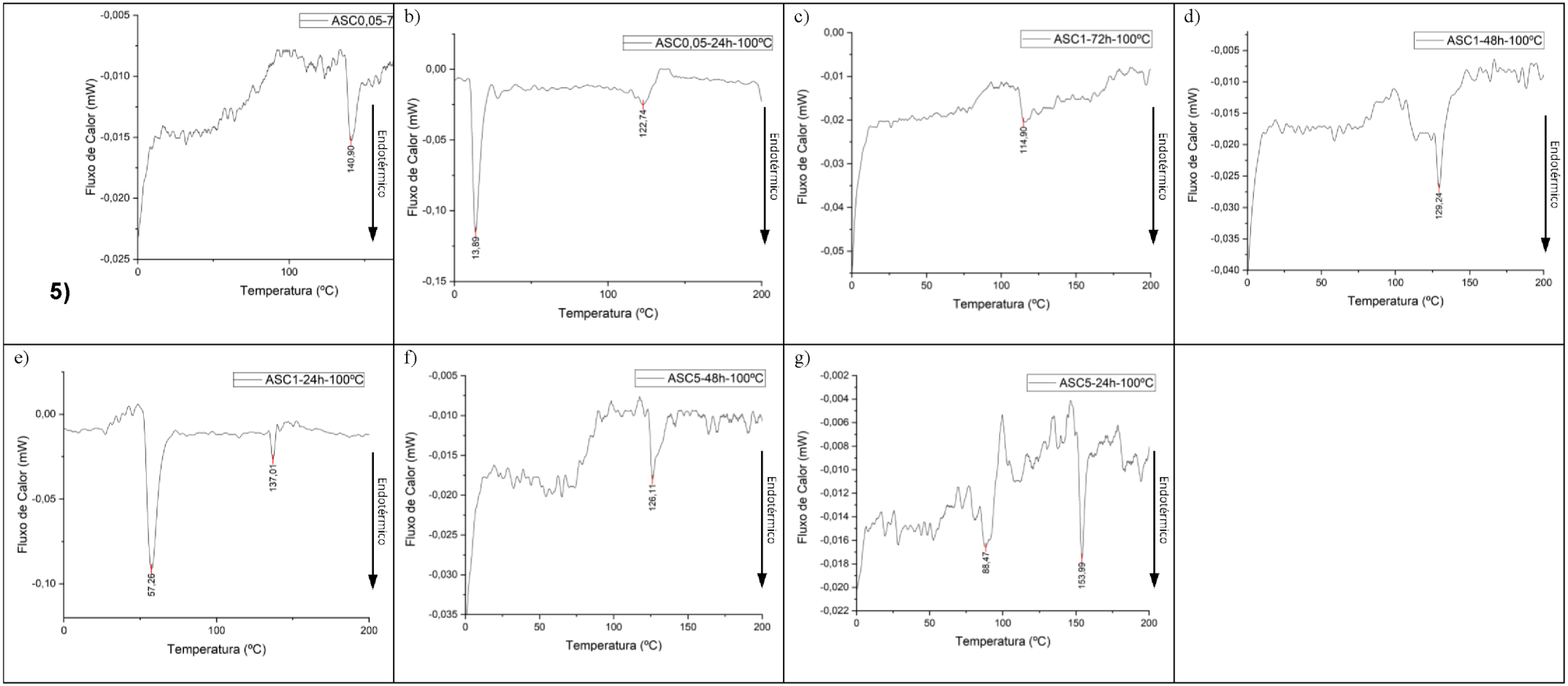
Em comparação com a quitina modificada (QUI) e com o aditivo ASC, os produtos ASC-QUI passaram a exibir eventos principais distribuídos em diferentes faixas de temperatura, como 114,90 °C, 122,74 °C, 126,11 °C, 129,24 °C, 137,01 °C, 140,90 °C e 153,99 °C, além de alguns eventos adicionais em temperaturas mais baixas, como 13,89 °C, 57,26 °C e 88,47 °C. Esse comportamento sugere que a funcionalização com ASC não gerou uma resposta térmica única e homogênea, mas sim sistemas com diferentes populações de mobilidade segmentar e distintos graus de reorganização estrutural da matriz polimérica. Em materiais à base de quitina e quitosana, esse tipo de resposta é compatível com a presença simultânea de contribuições associadas à água ligada, relaxações estruturais e transições da fase amorfa modificada, cuja separação nem sempre é simples por DSC convencional (Kittur et al., 2002; Qiao et al., 2019; Dhawade; Jagtap, 2012).

Mesmo com a adoção do ciclo de aquecimento–resfriamento–reaquecimento, ainda é necessário cautela na interpretação desses eventos, uma vez que a água em sistemas de quitina pode permanecer em diferentes estados, incluindo frações não congeláveis e congeláveis, capazes de alterar a mobilidade molecular e deslocar eventos térmicos aparentes (Qiao et al., 2019; Dhawade; Jagtap, 2012).

Os termogramas derivados dos produtos ASC-QUI foram reunidos no Quadro 10, organizada de acordo com a concentração de ASC e, dentro de cada grupo, segundo os diferentes tempos de reação. Essa organização permite visualizar de

forma mais direta a influência do aditivo e do tempo reacional sobre a distribuição dos eventos térmicos do sistema.

Quadro 10 – Termogramas derivados de DSC dos produtos ASC-QUI obtidos em diferentes concentrações de aditivo e tempos de reação: a) ASC0,05-72h-100 °C; b) ASC0,05-24h-100 °C; c) ASC1-72h-100 °C; d) ASC1-48h-100 °C; e) ASC1-24h-100 °C; f) ASC5-48h-100 °C; g) ASC5-24h-100 °C.



De modo geral, observa-se que os produtos ASC-QUI apresentam maior dispersão térmica do que os produtos CF-QUI, tanto na posição dos eventos principais quanto na presença de sinais adicionais em temperaturas mais baixas. Esse comportamento reforça a ideia de que o ASC promove uma modificação térmica mais heterogênea da matriz, com coexistência de domínios de mobilidade distinta e maior sensibilidade à história térmica e ao teor de água residual fortemente associada.

No conjunto correspondente à concentração de 0,05% de ASC (Quadro 10, painéis a–b), observa-se que a amostra obtida em 24 h apresentou um evento principal em 122,74 °C, além de um evento de baixa temperatura em 13,89 °C, enquanto a amostra obtida em 72 h apresentou um evento principal deslocado para 140,90 °C. Esse deslocamento para temperatura mais alta com o aumento do tempo reacional sugere que, nessa concentração, o prolongamento da reação favoreceu a formação de uma matriz com menor mobilidade segmentar e maior reorganização intermolecular. Em sistemas de quitosana, deslocamentos de eventos térmicos para temperaturas mais elevadas podem estar relacionados ao aumento das interações intermoleculares e à reorganização de domínios amorfos e semicristalinos (Qiao et al., 2019; Kittur et al., 2002). O evento em 13,89 °C, por sua vez, não deve ser interpretado diretamente como Tg da matriz, podendo estar relacionado a uma fração mais móvel do sistema, possivelmente associada à água residual ou a uma parcela mais plastificada do material.

No sistema contendo 1% de ASC (Quadro 10, painéis c–e), o comportamento térmico foi mais complexo. A amostra de 24 h apresentou dois eventos em 57,26 °C e 137,01 °C; a de 48 h, um evento principal em 129,24 °C; e a de 72 h, um evento em 114,90 °C. Esse perfil indica que o aumento do tempo de reação não resultou em uma progressão linear simples da estabilidade térmica, mas sim em diferentes estados de organização estrutural. O evento em 57,26 °C pode estar relacionado a uma fração mais móvel e plastificada do sistema, possivelmente associada a água residual fortemente interagente ou a uma fase mais flexível induzida pela incorporação do aditivo, enquanto os eventos entre aproximadamente 115 °C e 137 °C são mais compatíveis com relaxações estruturais da fase modificada ou transições do tipo *Tg-like*. A literatura destaca que a água exerce forte efeito plastificante sobre quitosana, podendo reduzir significativamente a temperatura aparente de transição vítrea e gerar

sobreposição entre eventos térmicos em DSC (Qiao et al., 2019; Dhawade; Jagtap, 2012). Nesse conjunto, a distribuição dos eventos sugere que o sistema com 1% de ASC é particularmente sensível às mudanças de organização promovidas pelo tempo reacional.

Nos produtos contendo 5% de ASC (Quadro 10, painéis f–g), a amostra de 24 h apresentou dois eventos em 88,47 °C e 153,99 °C, enquanto a de 48 h mostrou um evento principal em 126,11 °C. A presença de dois eventos na amostra de 24 h sugere a coexistência de pelo menos duas populações térmicas distintas: uma fração mais móvel, detectada em menor temperatura, e outra fração mais restrita, observada em temperatura mais elevada. Já a amostra de 48 h apresentou um perfil mais concentrado em temperatura intermediária, indicando possível reorganização da matriz ao longo do tempo reacional. Esse tipo de comportamento é coerente com a literatura para polissacarídeos modificados, nos quais o DSC pode registrar múltiplas contribuições térmicas relacionadas à evaporação de água ligada, reorganização de domínios internos e processos associados à decomposição inicial ou relaxação da estrutura polimérica (Kittur et al., 2002). Nesse caso, o aumento do tempo parece ter reduzido a heterogeneidade térmica do sistema, concentrando o evento principal em uma faixa intermediária.

A comparação entre as diferentes concentrações indica que o ASC não promove uma resposta térmica única e progressiva com o aumento de sua quantidade na matriz. Em vez disso, o sistema apresenta mudanças na distribuição dos eventos térmicos e na coexistência de sinais em diferentes faixas de temperatura, sugerindo que a incorporação do aditivo modifica de maneira complexa o equilíbrio entre regiões mais rígidas e mais móveis da matriz. Essa diferença em relação ao sistema CF-QUI pode estar associada à maior polaridade do ASC e à sua maior capacidade de estabelecer diferentes tipos de interação com a quitina modificada, incluindo ligações de hidrogênio e rearranjos intermoleculares capazes de gerar domínios com mobilidades distintas. Em materiais de quitosana, alterações no conteúdo funcional e no ambiente intermolecular modificam de forma marcante os perfis observados por DSC (Kittur et al., 2002; Qiao et al., 2019).

Assim, a interpretação mais cautelosa para os produtos ASC-QUI é que os eventos observados entre aproximadamente 115 °C e 154 °C são compatíveis com

transições associadas à mobilidade segmentar da fase amorfa modificada e/ou com relaxações estruturais do tipo *Tg-like*, enquanto os eventos em temperaturas mais baixas podem refletir contribuições de frações mais plastificadas, água residual fortemente associada ou heterogeneidade de fases gerada pela funcionalização. Portanto, os dados obtidos por DSC sustentam que a incorporação de ASC alterou a organização supramolecular e o comportamento térmico da quitina modificada (Dhawade; Jagtap, 2012; Qiao et al., 2019).

5.1.3.4 Comparação geral entre os sistemas CF-QUI e ASC-QUI

A comparação entre os sistemas funcionalizados mostra que ambos os aditivos alteraram de forma significativa o comportamento térmico da quitina modificada, evidenciando que a incorporação de novas estruturas à matriz polimérica afeta sua organização supramolecular e sua mobilidade segmentar. No entanto, os efeitos observados para CF e ASC não foram equivalentes, indicando que cada aditivo atua de maneira distinta sobre a matriz.

No sistema CF-QUI, os eventos térmicos mostraram tendência maior de concentração em uma faixa relativamente estreita, especialmente nas amostras obtidas sob condições de 24 h e 100 °C, nas quais os eventos principais apareceram próximos de 160–163 °C. Esse comportamento sugere que, nessas condições, a incorporação do CF favoreceu a formação de uma fase modificada mais uniforme do ponto de vista térmico, com resposta mais consistente entre diferentes concentrações. Ainda que algumas amostras tenham apresentado maior dispersão ou mais de um evento térmico, o conjunto dos resultados indica que o CF tende a promover uma reorganização estrutural mais regular da matriz, com menor heterogeneidade relativa. Esse tipo de comportamento é compatível com sistemas poliméricos em que a modificação altera as interações intermoleculares e desloca eventos associados à mobilidade segmentar da fase amorfa (Al-Masry et al., 2021; Lewicka et al., 2024).

Em contraste, o sistema ASC-QUI apresentou comportamento térmico mais disperso e heterogêneo, com eventos distribuídos em uma faixa mais ampla de temperatura e, em várias amostras, com sinais adicionais em temperaturas mais baixas. Esse perfil sugere que a incorporação de ASC não conduz à formação de uma

única fase térmica dominante, mas sim de sistemas com diferentes populações de mobilidade segmentar e graus distintos de reorganização estrutural. A presença recorrente de eventos em temperaturas mais baixas, associada a eventos principais entre aproximadamente 115 °C e 154 °C, indica que o sistema pode conter simultaneamente frações mais móveis e frações mais restritas, possivelmente influenciadas pela presença de água residual fortemente associada, por efeitos plastificantes locais e pela própria heterogeneidade gerada pela funcionalização. Em materiais à base de quitosana e quitina, esse tipo de resposta é compatível com a sobreposição entre relaxações estruturais, efeitos de hidratação e transições da fase amorfa modificada (Kittur et al., 2002; Qiao et al., 2019; Dhawade; Jagtap, 2012).

As diferenças entre os dois sistemas podem ser relacionadas à natureza química dos aditivos. O CF, por apresentar um perfil térmico inicial mais simples e concentrado, parece induzir uma reorganização mais uniforme da matriz, refletida na aproximação dos eventos principais em diferentes amostras. Já o ASC, que isoladamente apresenta comportamento térmico mais amplo e maior riqueza de grupos polares, tende a estabelecer interações mais diversas com a quitina modificada, favorecendo respostas térmicas menos homogêneas. Dessa forma, embora ambos os aditivos modifiquem a matriz, o CF parece conduzir a um sistema termicamente mais regular, enquanto o ASC gera uma matriz de comportamento térmico mais complexo e distribuído.

Assim, os resultados de DSC reforçam que os dois aditivos promovem mudanças estruturais relevantes na quitina modificada, mas o fazem de maneiras distintas. O sistema CF-QUI apresentou comportamento mais consistente e concentrado, sugerindo reorganização mais uniforme da matriz, enquanto o sistema ASC-QUI mostrou maior heterogeneidade térmica, com coexistência de diferentes populações estruturais e maior sensibilidade às condições reacionais. Em conjunto, esses dados complementam as análises de FTIR e fluorescência, indicando que a escolha do aditivo não apenas modifica a estrutura química da matriz, mas também determina diferenças importantes em sua resposta térmica final.

5.2 Reações previstas envolvidas

Os resultados obtidos nas diferentes técnicas de caracterização indicam que ocorreram modificações estruturais relevantes na quitina funcionalizada com os aditivos CF e ASC. A partir das análises de FTIR, observou-se que a incorporação dos aditivos promoveu alterações nas regiões associadas aos grupos OH, NH, Amida I, Amida II e C–O, evidenciando mudanças no ambiente químico da matriz polimérica. No sistema CF-QUI, essas alterações se manifestaram principalmente por mudanças de perfil e intensidade nas bandas associadas a grupos nitrogenados e amídicos, sugerindo reorganização estrutural da matriz e interação do aditivo com a quitina modificada. Já no sistema ASC-QUI, além da intensificação das bandas amídicas, destacou-se o desaparecimento da banda característica da carbonila de ácido carboxílico, indicando participação relevante desse grupo funcional nas interações ocorridas com a matriz (Aggarwal; Mishra, 2005; Leite, 2021).

Os resultados de fluorescência também indicaram alterações estruturais significativas nas amostras modificadas. Em ambos os sistemas, observou-se supressão da fluorescência em relação à quitina modificada pura, comportamento compatível com a formação de novas interações químicas e intermoleculares capazes de alterar o ambiente eletrônico da matriz. Essa redução da emissão pode ser associada ao fenômeno de *quenching*, que ocorre quando a organização molecular do sistema é modificada de forma a favorecer processos de desativação não radiativa dos estados excitados. No sistema CF-QUI, a intensidade de fluorescência mostrou-se particularmente sensível ao aumento da concentração do aditivo e ao aumento do tempo de reação, enquanto no sistema ASC-QUI a emissão foi mais preservada em condições mais brandas, especialmente em menores concentrações e tempos mais curtos. Esses resultados reforçam que a incorporação dos aditivos impactou diretamente a organização supramolecular da matriz, promovendo mudanças na distribuição eletrônica e na dinâmica das interações químicas (Lakowicz, 1983).

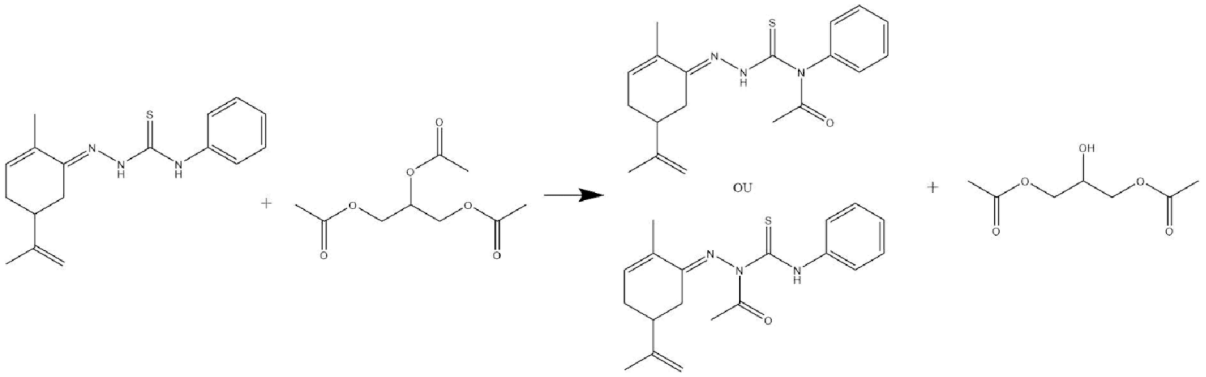
A análise por DSC complementa essa interpretação ao evidenciar que a funcionalização alterou o comportamento térmico da quitina modificada de maneiras distintas para os sistemas CF-QUI e ASC-QUI. No sistema CF-QUI, observou-se, em várias amostras, uma concentração dos eventos principais em uma faixa

relativamente estreita, especialmente nas condições de 24 h e 100 °C, sugerindo a formação de uma fase modificada mais consistente do ponto de vista térmico. Já no sistema ASC-QUI, os eventos térmicos mostraram-se mais dispersos e, em várias amostras, acompanhados por sinais adicionais em temperaturas mais baixas, indicando maior heterogeneidade estrutural e coexistência de populações com diferentes mobilidades segmentares. Em conjunto, esses resultados reforçam que a incorporação dos aditivos alterou a organização supramolecular da matriz e é compatível com a formação de novas interações químicas entre os aditivos e a quitina modificada (Al-Masry et al., 2021; Kittur et al., 2002; Qiao et al., 2019; Lewicka et al., 2024; Dhawade; Jagtap, 2012).

Com base nessas evidências experimentais, propõem-se as reações compatíveis com a funcionalização da quitina modificada pelos aditivos CF e ASC. Essas propostas devem ser interpretadas como hipóteses de química estrutural coerentes com os dados obtidos por FTIR, fluorescência e DSC, e não como reações definitivamente confirmadas.

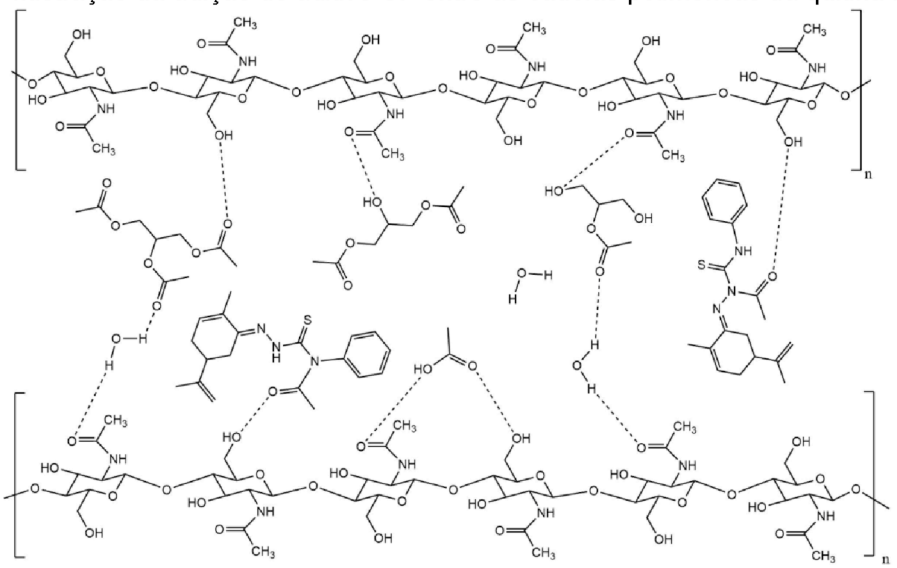
No caso do sistema CF-QUI, a Carvona Feniltiossemicarbazona foi considerada como um aditivo capaz de interagir com a matriz por meio de grupos nitrogenados e de promover reorganização da rede de ligações de hidrogênio da quitina modificada. As alterações observadas nas bandas associadas aos grupos NH, Amida I, Amida II e C–O são compatíveis com a ocorrência de modificação química e estrutural da matriz, podendo envolver formação de novas interações e, possivelmente, processos de amidação em sítios reativos do sistema. Nesse sentido, a reação proposta representa uma hipótese quimicamente plausível para descrever a incorporação do aditivo à matriz (Hoogeboom et al., 2019; Leite, 2021). A Figura 30 apresenta a reação proposta para o sistema CF-QUI, enquanto a Figura 31 ilustra a incorporação do aditivo entre as cadeias poliméricas da quitina modificada.

Figura 30 – Reação proposta para a incorporação do CF à QUI.



Fonte: Elaborado pela autora.

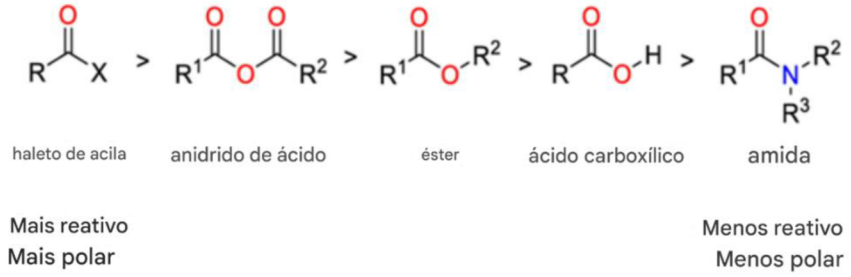
Figura 31 – Ilustração da adição de aditivo CF entre as cadeias poliméricas da quitina modificada.



Fonte: Elaborado pela autora.

No sistema ASC-QUI, a proposta mecanística mostra-se mais diretamente sustentada pelo conjunto de resultados obtidos, especialmente pelo desaparecimento da banda da carbonila de ácido carboxílico no FTIR e pelo fortalecimento das bandas de caráter amídico. O Ácido Levulínico Semicarbazona apresenta um grupo ácido carboxílico, cuja reatividade pode ser relacionada à polaridade e à reatividade relativa dos derivados de ácidos carboxílicos, mostradas na Figura 32 (Artús Suàrez; Balcells; Nova, 2021). A partir disso, propõe-se que o ASC participe de uma etapa inicial de interação ácido–base com grupos disponíveis na matriz de quitina modificada, formando um intermediário que, sob aquecimento, pode evoluir para uma nova ligação amídica (Jursic; Zdravkovski, 1993).

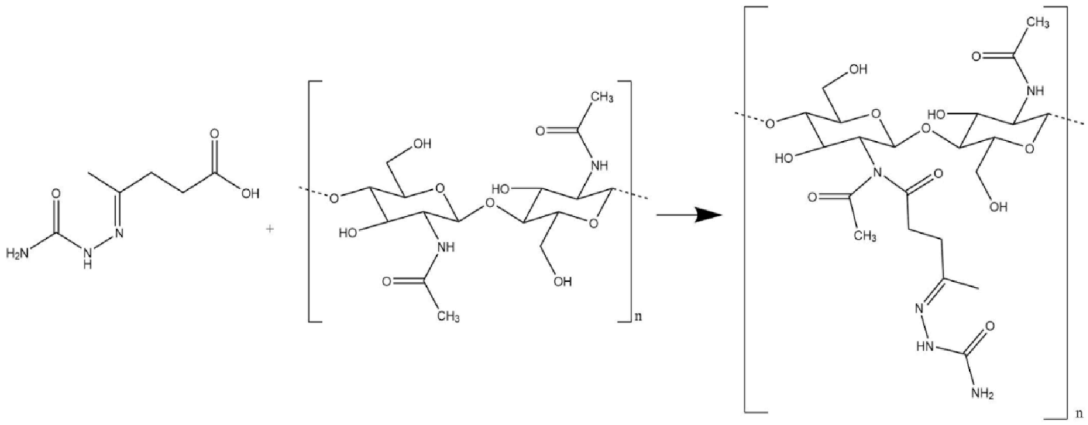
Figura 32 – Reatividade relativa e polaridade de derivados de ácidos carboxílicos. *X = Haleto.



Fonte: Traduzido de Artús Suàrez; Balcells; Nova (2021).

A Figura 32 funciona como suporte conceitual para a proposta reacional do sistema ASC-QUI. A partir dessa maior reatividade, propõe-se a reação química ilustrada na Figura 33, no qual o aditivo reage com a matriz sob aquecimento, resultando em modificação química da quitina funcionalizada.

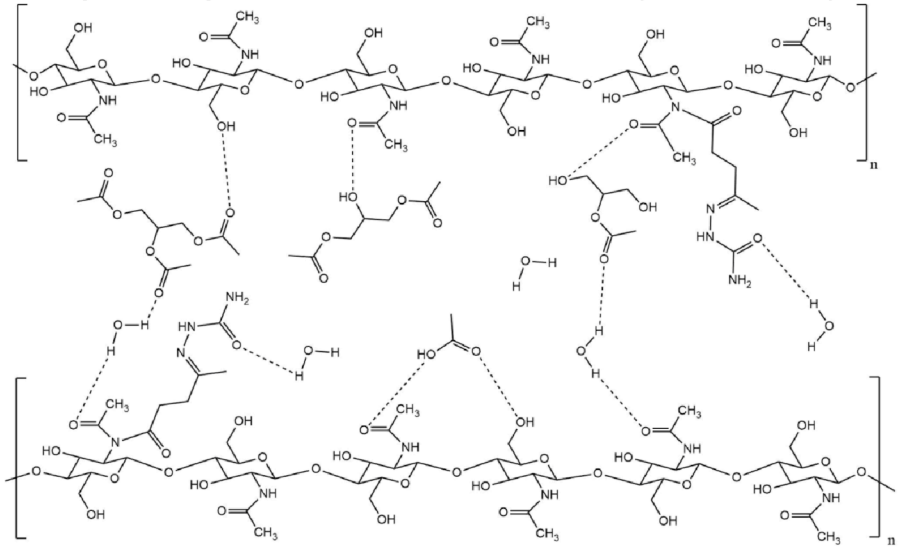
Figura 33 – Reação química proposta para a incorporação do aditivo ASC à matriz de quitina modificada.



Fonte: Elaborado pela autora.

Além da reação proposta, a Figura 34 ilustra a incorporação do aditivo ASC entre as cadeias poliméricas da quitina modificada, representando esquematicamente a reorganização estrutural resultante da funcionalização.

Figura 34 – Ilustração da adição de aditivo ASC entre as cadeias poliméricas da quitina modificada.



Fonte: Elaborado pela autora.

Dessa forma, as reações químicas propostas reforçam a interpretação de que os dados experimentais obtidos são compatíveis com a funcionalização da quitina modificada por ambos os aditivos, ainda que em graus distintos de evidência para cada sistema. No caso do ASC-QUI, os resultados sustentam de forma mais direta a participação do grupo carboxílico na modificação da matriz. Já no sistema CF-QUI, o conjunto de evidências é compatível com a proposta de incorporação do aditivo e com modificação química da matriz, mas também aponta para reorganização supramolecular importante, de modo que a reação deve ser interpretada com maior cautela.

Além disso, os resultados da fluorescência síncrona e do DSC mostram que essas modificações não se restringem à formação de novas interações químicas, mas afetam também a organização eletrônica e térmica da matriz. A supressão de fluorescência observada nos produtos funcionalizados indica alteração dos centros emissores e reorganização supramolecular, enquanto as mudanças observadas no DSC apontam para alterações na mobilidade segmentar e no arranjo estrutural dos sistemas. No caso do CF-QUI, essas alterações tenderam a produzir eventos térmicos mais concentrados em determinadas condições, enquanto no ASC-QUI o comportamento térmico foi mais heterogêneo, com maior dispersão dos eventos e sinais adicionais em temperaturas mais baixas. Assim, os resultados indicam que os processos sintéticos empregados foram eficazes na modificação da quitina,

promovendo alterações estruturais capazes de influenciar suas propriedades e ampliar suas aplicações potenciais.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Os resultados obtidos até o presente momento indicam que a funcionalização da quitina modificada com os aditivos Carvona Feniltiossemicarbazona (CF) e Ácido Levulínico Semicarbazona (ASC) promoveu alterações estruturais, ópticas e térmicas relevantes na matriz polimérica.

As análises de FTIR evidenciaram modificações nas regiões associadas aos grupos OH, NH, Amida I, Amida II e C–O, indicando alteração do ambiente químico da matriz após a funcionalização. No sistema ASC-QUI, destacou-se o desaparecimento da banda característica da carbonila de ácido carboxílico, resultado compatível com a participação desse grupo nas interações ocorridas com a matriz. Já no sistema CF-QUI, as alterações observadas sugeriram reorganização estrutural e incorporação do aditivo à quitina modificada.

A fluorescência síncrona mostrou que a funcionalização também afetou as propriedades ópticas dos materiais. Em ambos os sistemas, observou-se supressão da fluorescência em relação à quitina modificada pura, indicando alterações no ambiente eletrônico da matriz. No sistema CF-QUI, a emissão mostrou-se mais sensível ao aumento da concentração do aditivo e ao aumento do tempo de reação, enquanto no sistema ASC-QUI a fluorescência foi mais preservada em condições mais brandas.

Os resultados de DSC reforçaram que os aditivos modificam a quitina de maneiras distintas. No sistema CF-QUI, observou-se, em várias condições, maior concentração dos eventos térmicos principais, sugerindo uma fase modificada mais consistente do ponto de vista térmico. Já no sistema ASC-QUI, o comportamento térmico foi mais heterogêneo, com maior dispersão dos eventos observados.

Em conjunto, os resultados indicam que os sistemas CF-QUI e ASC-QUI correspondem a materiais funcionalizados com propriedades distintas entre si. No caso do ASC, o conjunto de evidências mostrou-se mais diretamente compatível com a participação do grupo carboxílico na modificação da matriz. Já no caso do CF, os resultados também são compatíveis com a incorporação do aditivo e com modificação

estrutural da quitina, embora a interpretação das reações químicas deva ser feita com maior cautela.

Dessa forma, os dados obtidos até esta etapa demonstram o potencial da estratégia de funcionalização adotada e mostram que a escolha do aditivo e das condições reacionais influencia diretamente as propriedades finais dos materiais.

Como perspectivas para a continuidade do trabalho, pretende-se concluir a interpretação dos resultados de espectroscopia Raman, de modo a complementar a caracterização estrutural dos materiais obtidos. Além disso, busca-se dar continuidade à produção acadêmica e tecnológica a partir deste estudo, com a elaboração de um artigo científico e a possibilidade de desenvolvimento de uma patente, caso os resultados obtidos sustentem essa aplicação.

Também se destaca, como perspectiva futura, a realização de testes voltados às aplicações práticas dos materiais desenvolvidos, a fim de avaliar de forma mais aprofundada seu potencial de uso. Nesse sentido, espera-se que trabalhos futuros, desenvolvidos por este ou por outros grupos de pesquisa, possam explorar propriedades e funcionalidades aplicadas desses sistemas, ampliando a compreensão sobre suas possíveis utilidades.

Por fim, esta dissertação contribui para a compreensão das modificações promovidas pela funcionalização da quitina com os aditivos estudados, evidenciando o potencial desses materiais para investigações futuras e possíveis aplicações.

REFERÊNCIAS

AGGARWAL, N.; MISHRA, P. Synthesis and evaluation of 4-substituted semicarbazones of levulinic acid for anticonvulsant activity. **Journal of Zhejiang University: Science**, v. 6 B, n. 7, p. 617–621, jul. 2005. DOI: 10.1631/jzus.2005.B0617.

AHUMADA, Guillermo; BORKOWSKA, Magdalena. **Fluorescent polymers conspectus**. Polymers, v. 14, n. 6, art. 1118, 2022. DOI: 10.3390/polym14061118.

AL-MASRY, W. A. et al. Evaluation of the Thermal and Morphological Properties of γ-Irradiated Chitosan-Glycerol-Based Polymeric Films. **Processes**, v. 9, n. 10, p. 1783–1783, 7 out. 2021. DOI: 10.3390/pr9101783.

ARTÚS SUÀREZ, L.; BALCELLS, D.; NOVA, A. Computational Studies on the Mechanisms for Deaminative Amide Hydrogenation by Homogeneous Bifunctional Catalysts. **Topics in Catalysis**, v. 65, n. 1-4, p. 82–95, 14 dez. 2021. DOI: 10.1007/s11244-021-01542-w.

BARRETO, R. A. Fossil fuels, alternative energy and economic growth. **Economic Modelling**, v. 75, p. 196–220, 1 nov. 2018. DOI: 10.1016/j.econmod.2018.06.019.

BOUYAHYA, A. et al. Health benefits and pharmacological properties of carvone. **Biomolecules**, v. 11, n. 12, 1 dez. 2021. DOI: 10.3390/biom11121803.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. 8. ed. **Rio de Janeiro: LTC, 2012.**

CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 3. ed. São Paulo: Artliber, 2010.

CHEN, X. et al. Base-catalysed, one-step mechanochemical conversion of chitin and shrimp shells into low molecular weight chitosan. **Green Chemistry**, v. 19, n. 12, p. 2783–2792, 2017. DOI: 10.1039/c7gc00089h.

CONTER, T. S. Síntese e caracterização de uma tiossemicarbazona derivada do monoterpeno carvona e seus complexos com os metais cobre(II) e níquel(II). 2023. **Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química)** – Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2023.

DHAWADE, P. P.; JAGTAP, R. N. Characterization of the glass transition temperature of chitosan and its oligomers by temperature modulated differential scanning calorimetry. **Advances in Applied Science Research**, v. 3, n. 3, 2012.

DUAN, B. et al. **Recent advances in chitin based materials constructed via physical methods**. **Progress in Polymer Science**Elsevier Ltd, , 1 jul. 2018. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2018.04.001.

ELNASSER, M. G. A. A; SALAH, B. A.; KANDIL, A. T. Therapeutic Journey of Semicarbazide and Thio Semicarbazide Derivatives and their Transition Metals Complexes: Mini Review. **Research & Reviews: Journal of Chemistry**, v. 7, n. 1, 2018. Disponível em: https://www.rroij.com/open-access/a-therapeutic-journey-of-semicarbazide-and-thio-semicarbazide-derivatives-and-their-transition-metals-complexes-mini-review.php?aid=86895. Acesso em: 10 jul. 2026.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). The state of world fisheries and aquaculture 2024: blue transformation in action. **Rome: FAO, 2024.** DOI: 10.4060/cd0683en.

GOMES MÜLLER, D. **Superfícies poliméricas inteligentes para detecção de aminas biogênicas**. 2024. Tese (Doutorado em Química Tecnológica e Ambiental) – Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2024.

HE, Ruyi et al. **Efficient fabrication of chitin-based films with high UV-blocking and fluorescence via Hantzsch reaction.** International Journal of Biological Macromolecules, v. 285, art. 138170, 2025. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2024.138170.

HOOGEBOOM, Richard et al. **Amidation of polymers containing ester side chains using functionalized amines.** Depositante: University of Groningen. WO 2019/224356 A1. Depósito: 24 maio 2019. Publicação internacional: 28 nov. 2019.

JURSIC, B. S.; ZDRAVKOVSKI, Z. A Simple Preparation of Amides from Acids and Amines by Heating of Their Mixture. **Synthetic Communications**, v. 23, n. 19, p. 2761–2770, nov. 1993. DOI: 10.1080/00397919308013807.

KITTUR, F. S. et al. Characterization of chitin, chitosan and their carboxymethyl derivatives by differential scanning calorimetry. **Carbohydrate Polymers**, v. 49, n. 2, p. 185–193, ago. 2002. DOI: 10.1016/S0144-8617(01)00320-4.

KRESTA, J. E. Polymer additives. **Boston, MA: Springer, 1984.** DOI: 10.1007/978-1-4613-2797-4.

LAKOWICZ, J. R. Principles of fluorescence spectroscopy. 1. ed. **New York: Plenum Press, 1983.** DOI: 10.1007/978-1-4615-7658-7.

LEITE, V. R. M. Modificação da quitina a partir de resíduos de camarão para geração de novos materiais. 2021. 123 f. **Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica e Ambiental)** – Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2021.

LEWICKA, K. et al. Bactericidal Chitosan Derivatives and Their Superabsorbent Blends with κ-Carrageenan. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 25, n. 8, p. 4534, 20 abr. 2024. DOI: 10.3390/ijms25084534.

LIU, Y. et al. Efficient preparation of fluorescent nanomaterials derived from chitin via a modification-first strategy assisted by click chemistry. **Green Chemistry**, v. 26, n. 12, p. 7176–7187, 2024. DOI: 10.1039/d4gc01793e.

LOPES DE MELO, A. P. Contribuição ao estudo da química de coordenação do ligante tiossemicarbazona derivado do trans-cinamaldeído com íon níquel(II). 2018. **Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica e Ambiental)** – Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2018.

MACHADO, R. C. Síntese, caracterização e avaliações biológicas de 4-piridinil, 7-cloro-4-quinolinil e 9-acridinil semicarbazidas e tiossemicarbazidas. 2016. **Tese (Doutorado em Química)** – Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2016.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2. ed. São Paulo: Blucher, 1999.

MARTINS DA SILVA, F.; LACERDA, P. S. B.; JONES JUNIOR, J. Desenvolvimento sustentável e química verde. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 103–110, 2005. DOI: 10.1590/S0100-40422005000100019.

MOTTA DE MOURA, J. Desenvolvimento de filmes e blendas produzidas a partir de biomateriais para aplicação em embalagens ativas. 2018. 166 f. **Tese (Doutorado em Química Tecnológica e Ambiental)** – Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2018.

MOURA, Catarina Motta de; MUSZINSKI, Patrícia; SCHMIDT, Cristiano; ALMEIDA, Janaína; PINTO, Luiz Antonio Almeida. Quitina e quitosana produzidas a partir de resíduos de camarão e siri: avaliação do processo em escala piloto. **VETOR - Revista de Ciências Exatas e Engenharias**, Rio Grande, v. 16, n. 1, p. 37–45, 2007. Disponível em: https://periodicos.furg.br/vetor/article/view/294. Acesso em: 10 jul. 2026.

NETZSCH. Differential scanning calorimetry – DSC 300 Caliris® Classic. Selb: NETZSCH Analyzing & Testing, 2022b. Disponível em: site institucional da NETZSCH.

NETZSCH. DSC and rotational rheometry: two complementary techniques. Selb: NETZSCH Analyzing & Testing, 2022a. Disponível em: site institucional da NETZSCH.

NURAZZI, N. M. et al. Thermogravimetric Analysis Properties of Cellulosic Natural Fiber Polymer Composites: A Review on Influence of Chemical Treatments. **Polymers**, v. 13, n. 16, p. 2710, 13 ago. 2021. DOI: 10.3390/polym13162710.

OGEDJO, M. et al. Modeling of sugarcane bagasse conversion to levulinic acid using response surface methodology (RSM), artificial neural networks (ANN), and fuzzy inference system (FIS): A comparative evaluation. **Fuel**, v. 329, 1 dez. 2022. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.125409.

PAVINATTO, A. **Efeito de características estruturais da quitosana sobre sua interação com filmes de Langmuir como modelo de biomembrana**. 2009. 105 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

PHUNG, A.; SUGIMOTO, R. Fluorescence control of chitin and chitosan fabricated via surface functionalization using direct oxidative polymerization. **RSC Advances**, v. 8, n. 13, p. 7005–7013, 1 jan. 2018. DOI: 10.1039/c8ra00287h.

QIAO, C. et al. Effect of hydration on water state, glass transition dynamics and crystalline structure in chitosan films. **Carbohydrate Polymers**, v. 206, p. 602–608, fev. 2019. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.11.045.

RAABE, D.; SACHS, C.; ROMANO, P. The crustacean exoskeleton as an example of a structurally and mechanically graded biological nanocomposite material. **Acta Materialia**, v. 53, n. 15, p. 4281–4292, set. 2005. DOI: 10.1016/j.actamat.2005.05.027.

RINAUDO, M. Chitin and chitosan: properties and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 31, n. 7, p. 603-632, 2006. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001.

ROBERTS, G. A. F. **Chitin chemistry**. London: Macmillan, 1992. DOI: 10.1007/978-1-349-11545-7.

SILVESTRI, C. et al. Green chemistry contribution towards more equitable global sustainability and greater circular economy: A systematic literature review. **Journal of Cleaner Production**, v. 294, 20 abr. 2021. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.126137.

SINGH, S. N.; TRIPATHI, R. D. (ed.). Environmental bioremediation technologies. **Berlin; Heidelberg: Springer, 2007.** DOI: 10.1007/978-3-540-34793-4.

SURYAWANSHI, N.; JUJJAVARAPU, S. E.; AYOTHIRAMAN, S. Marine shell industrial wastes–an abundant source of chitin and its derivatives: constituents, pretreatment, fermentation, and pleiotropic applications-a revisit. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 16, n. 7, p. 3877–3898, 1 jul. 2019. DOI: 10.1007/s13762-018-02204-3.

TENÓRIO, R. P.; GÓES, A. J. S. Tiossemicarbazonas: métodos de obtenção, aplicações sintéticas e importância biológica. **Quim. Nova**, v. 28, n. 6, p. 1030–1037, 2005. DOI: 10.1590/S0100-40422005000600018.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). Basics of green chemistry. Washington, DC: EPA, 2026. Disponível em: https://www.epa.gov/greenchemistry/basics-green-chemistry?utm. Acesso em: 10 jul. 2026.

VICTOR, P. A. Desenvolvimento de método analítico para determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em amostras de águas utilizando a

microextração líquido-líquido dispersiva e análise por cromatografia líquida de alta eficiência. 2014. 80 f. **Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade de Brasília,** Brasília, DF, 2014. DOI: 10.26512/2014.12.D.17946.

WORLD ECONOMIC FORUM; ELLEN MACARTHUR FOUNDATION; MCKINSEY & COMPANY. The new plastics economy: rethinking the future of plastics. [S. l.]: **Ellen MacArthur Foundation**, 2016. Disponível em: https://www.ellenmacarthurfoundation.org/the-new-plastics-economy-rethinking-the-future-of-plastics. Acesso em: 10 jul. 2026.

XAVIER, A.; SRIVIDHYA, N. “Synthesis and Study of Schiff base Ligands”. **IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC**, v. 7, n. 11, p. 6–15, 2014. DOI: 10.9790/5736-071110615.

XIMENES, Luciano Feijão; VIDAL, Maria de Fátima. CARCINICULTURA: v. 10, n. 418, dezembro, 2025. **Caderno Setorial ETENE**, Fortaleza, v. 10, 2026. Disponível em: https://www.bnb.gov.br/revista/cse/article/view/3330. Acesso em: 15 jul. 2026.

XU, H. et al. Fluorescent Amphiphilic Quaternized β-Chitin: Antibacterial Mechanism and Cell Imaging. **ACS Applied Bio Materials**, v. 4, n. 7, p. 5461–5470, 15 jun. 2021. DOI: 10.1021/acsabm.1c00179.

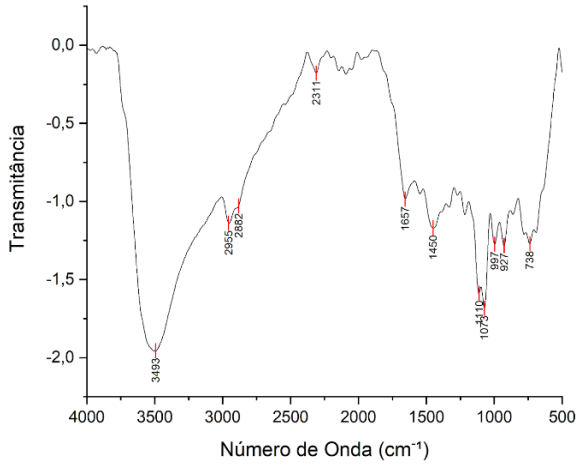
YAN, N.; CHEN, X. Don’t waste seafood waste. **Nature**, p. 155–157, 2015. DOI: 10.1038/524155a.

ZAINAL, N. F. A. et al. Thermal analysis: basic concept of differential scanning calorimetry and thermogravimetry for beginners. **Chemistry Teacher International**, v. 3, n. 2, p. 59–75, 26 nov. 2020. DOI: 10.1515/cti-2020-0010.

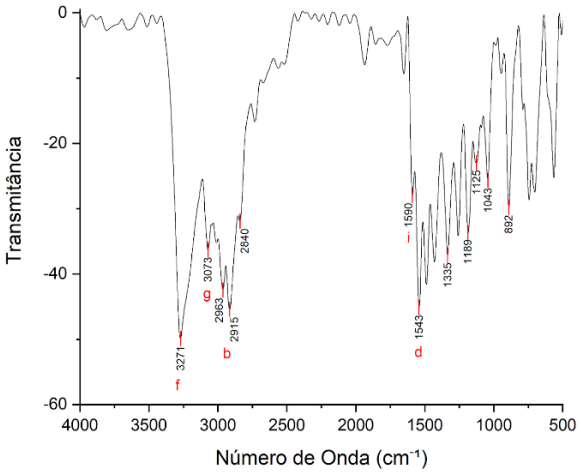
ZENG, J. B. et al. Chitin whiskers: An overview. **Biomacromolecules**, v. 13, n. 1, p. 1–11, 9 jan. 2012. DOI: 10.1021/bm201564a.

APÊNDICES

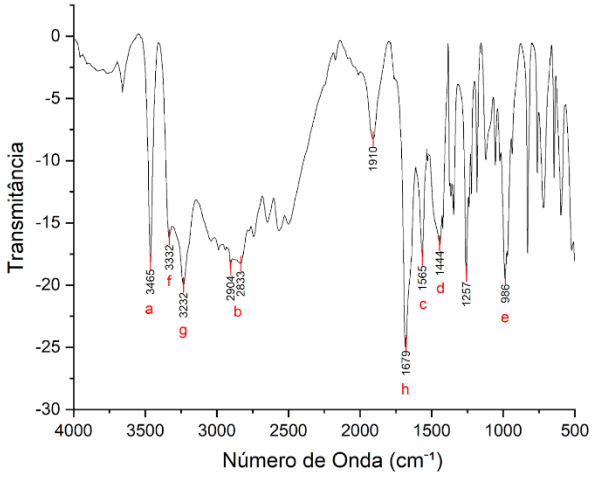
APÊNDICE A – FTIR QUI.



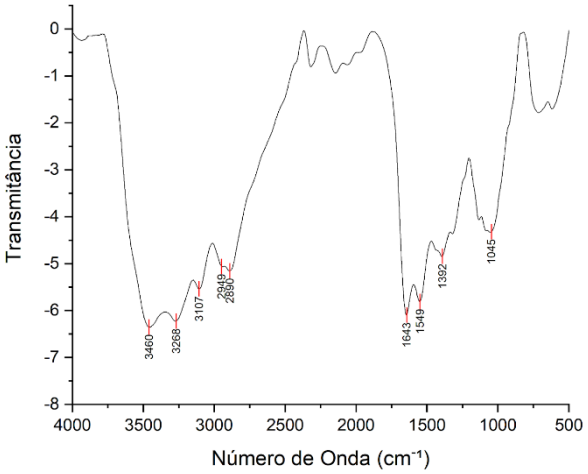
APÊNDICE B – FTIR aditivo CF.



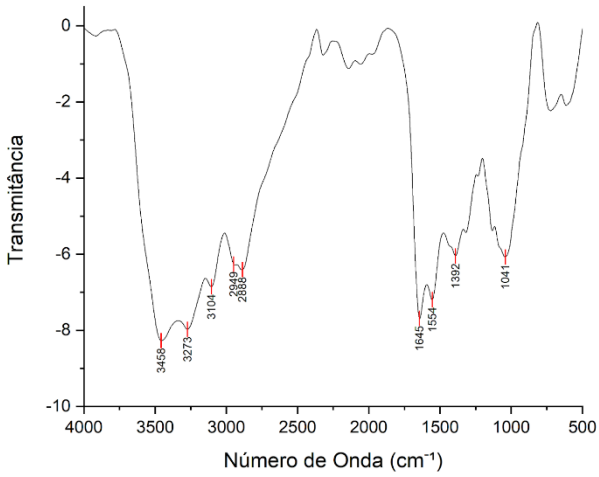
APÊNDICE C – FTIR aditivo ASC.



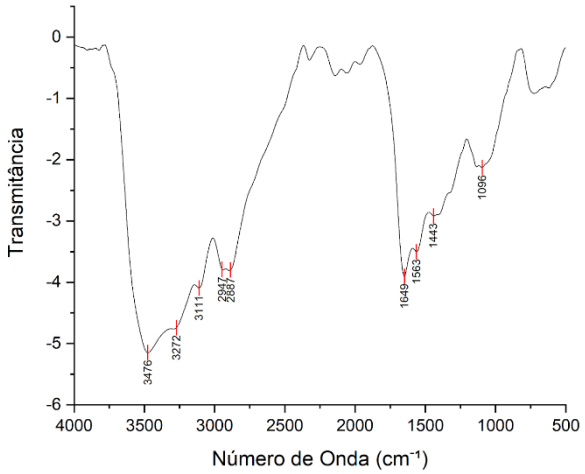
APÊNDICE D – FTIR do produto CF0,05-12h-75.



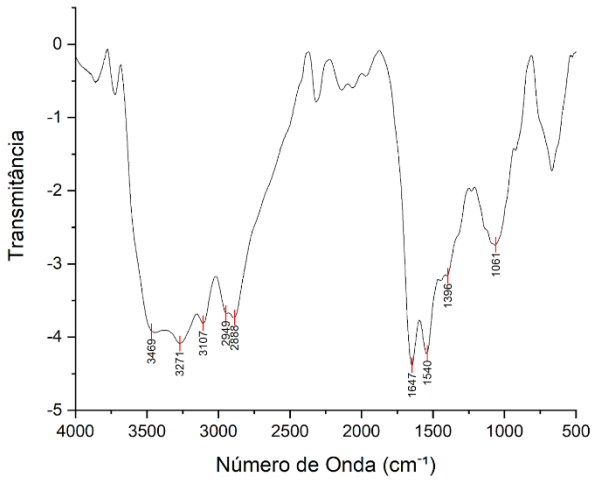
APÊNDICE E – FTIR do produto CF0,05-12h-100.



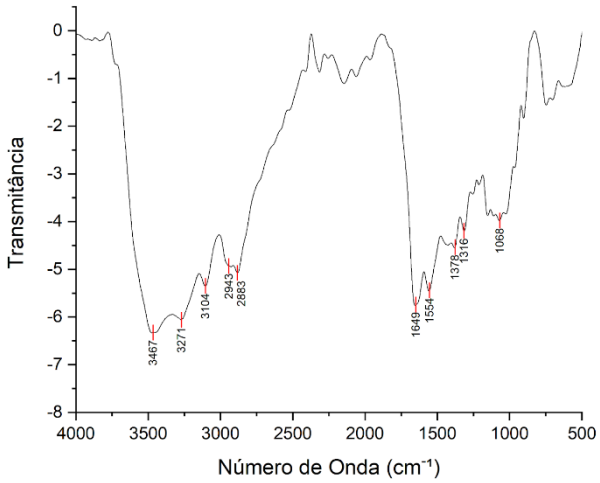
APÊNDICE F – FTIR do produto CF0,05-24h-75.



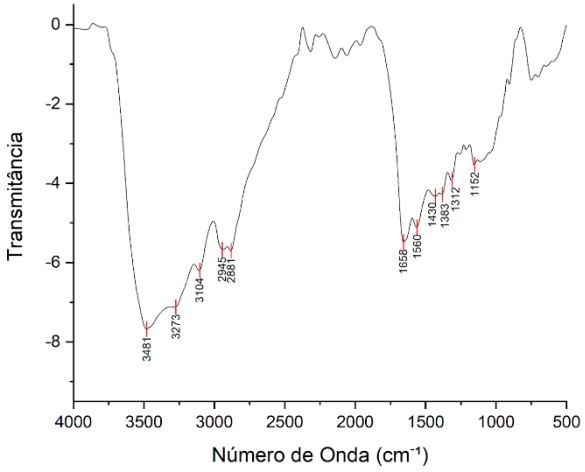
APÊNDICE G – FTIR do produto CF0,05-24h-100.



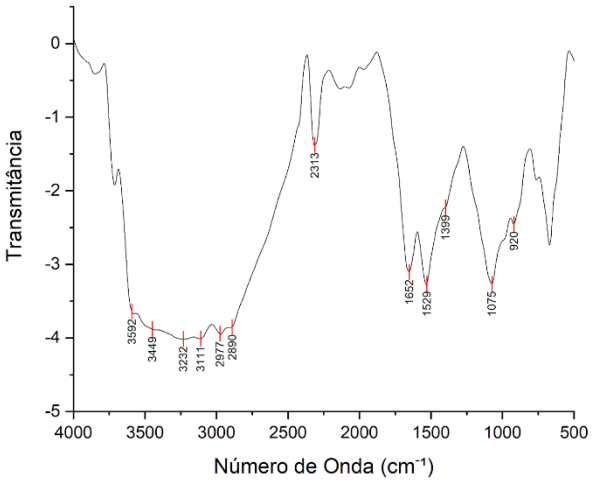
APÊNDICE H – FTIR do produto CF1-12h-75.



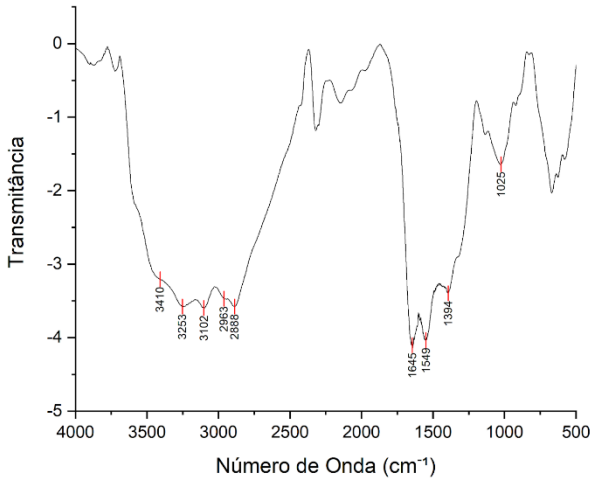
APÊNDICE I – FTIR do produto CF1-12-100.



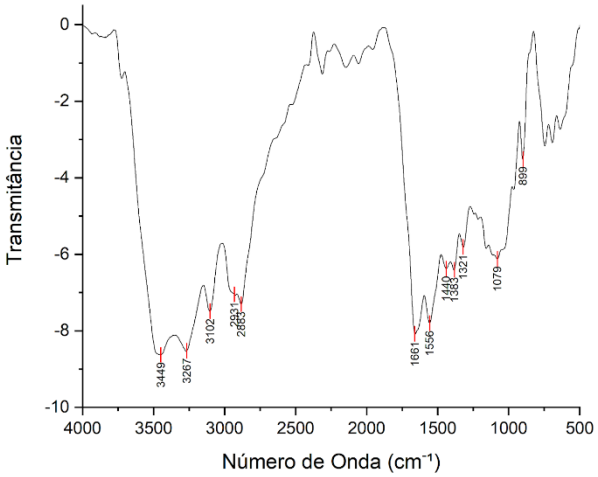
APÊNDICE J – FTIR do produto CF1-24h-75.



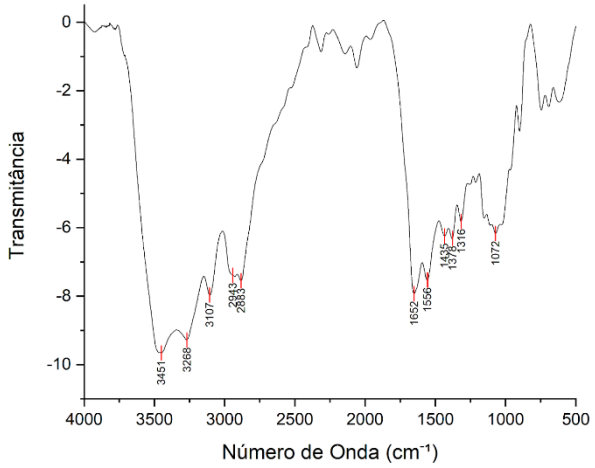
APÊNDICE K – FTIR do produto CF1-24h-100.



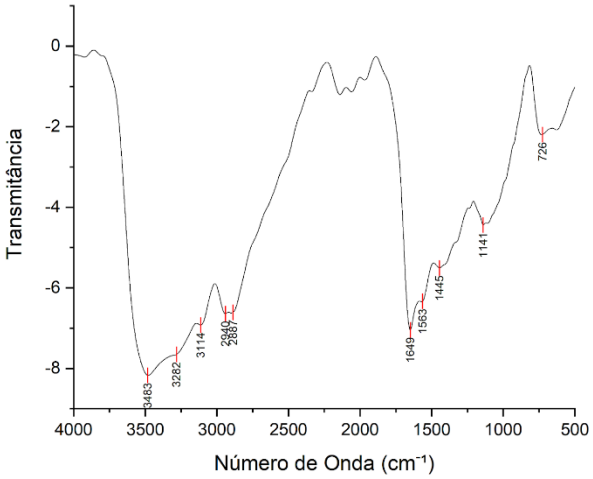
APÊNDICE L – FTIR do produto CF5-24h-75.



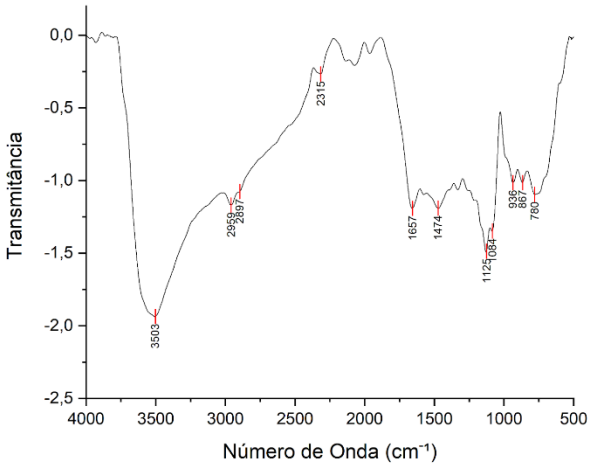
APÊNDICE M – FTIR do produto CF5-24h-100.



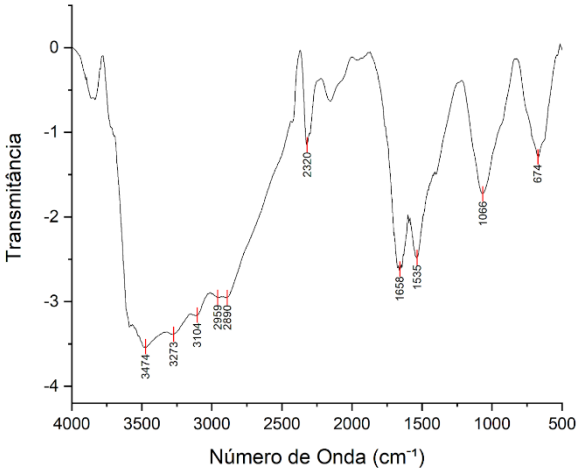
APÊNDICE N – FTIR do produto ASC0,05-24h-100.



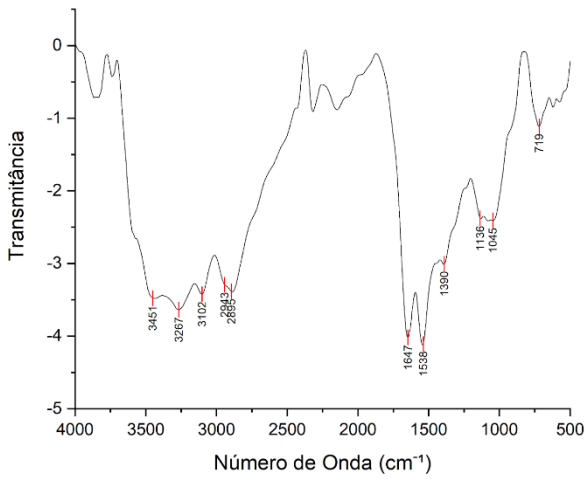
APÊNDICE O – FTIR do produto ASC0,05-72h-100.



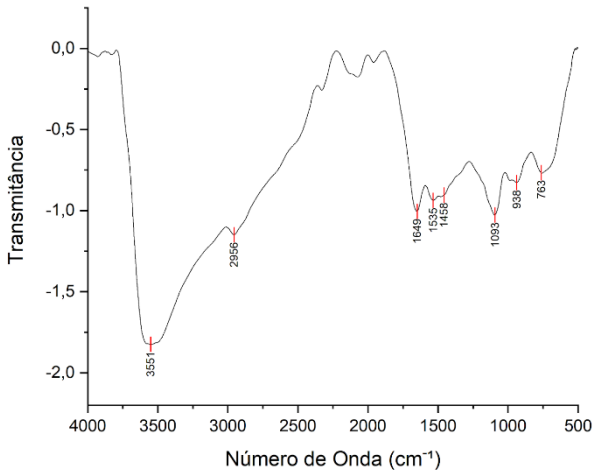
APÊNDICE P – FTIR do produto ASC1-24h-100.



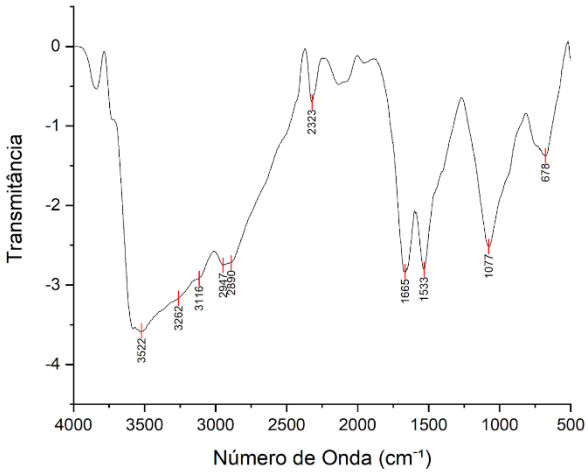
APÊNDICE Q – FTIR do produto ASC1-48h-100



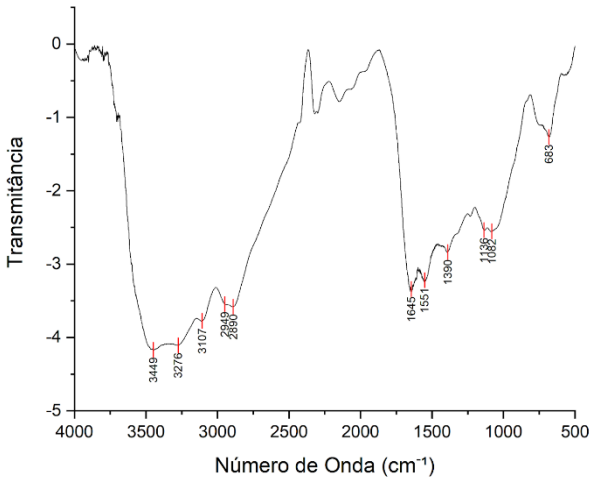
APÊNDICE R – FTIR do produto ASC1-72h-100.



APÊNDICE S – FTIR do produto ASC5-24h-100.

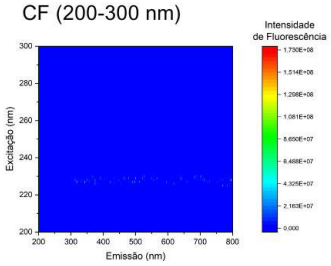


APÊNDICE T – FTIR do produto ASC5-48h-100.

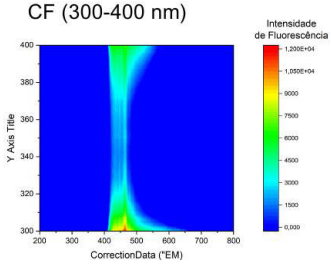


APÊNDICE U – Gráficos de Fluorescência da QUI, aditivos CF e ASC, e produtos derivados.

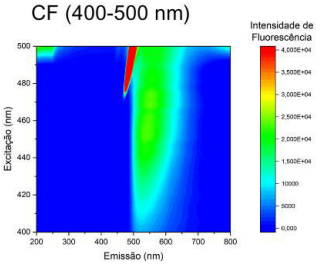
CF (200-300 nm)



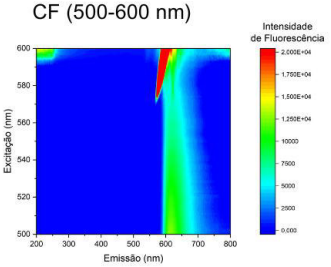
CF (300-400 nm)



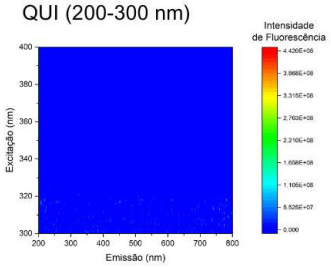
CF (400-500 nm)



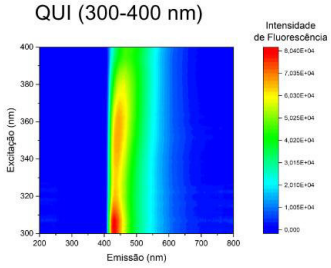
CF (500-600 nm)



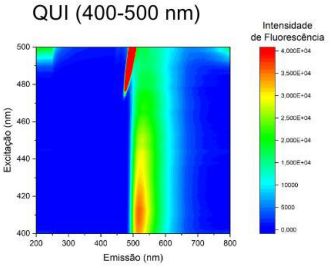
QUI (200-300 nm)



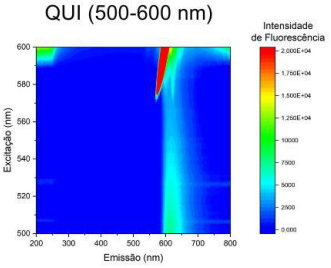
QUI (300-400 nm)



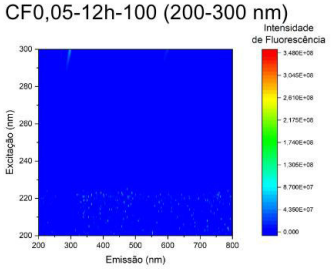
QUI (400-500 nm)



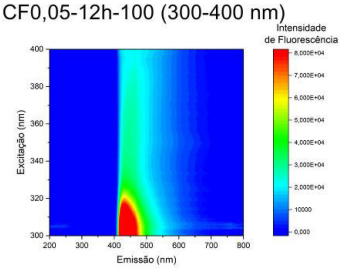
QUI (500-600 nm)



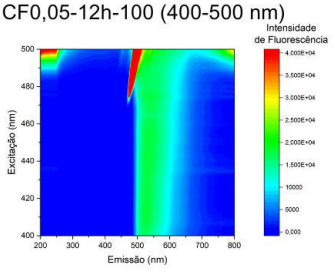
CF0,05-12h-100 (200-300 nm)



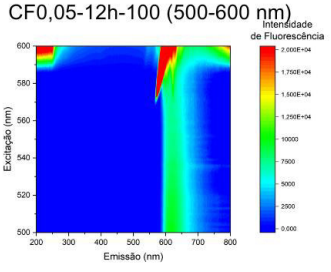
CF0,05-12h-100 (300-400 nm)



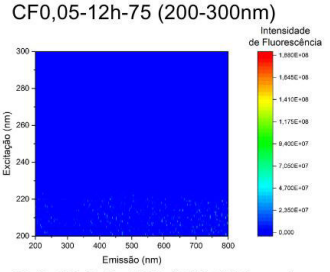
CF0,05-12h-100 (400-500 nm)



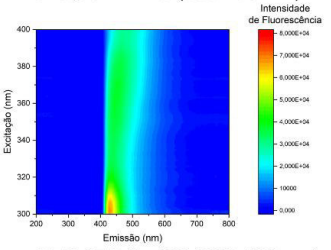
CF0,05-12h-100 (500-600 nm)



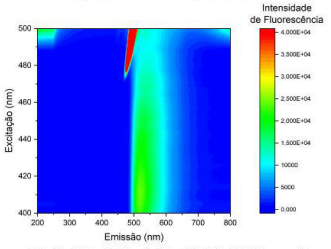
CF0,05-12h-75 (200-300nm)



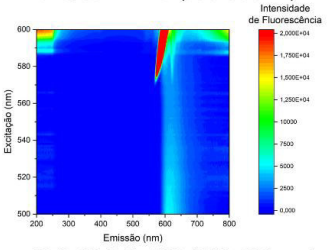
CF0,05-12h-75 (300-400 nm)



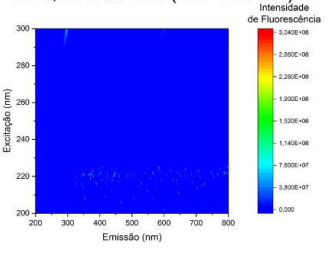
CF0,05-12h-75 (400-500 nm)



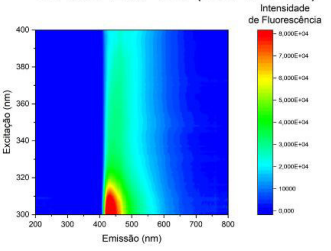
CF0,05-12h-75 (500-600nm)



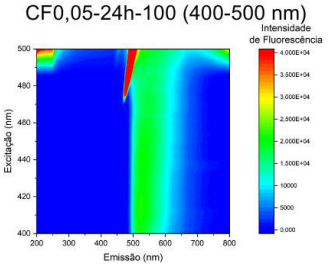
CF0,05-24h-100 (200-300 nm)



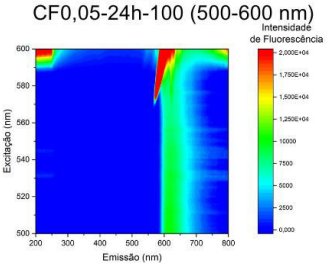
CF0,05-24h-100 (300-400 cm)



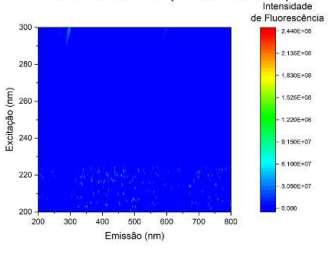
CF0,05-24h-100 (400-500 nm)



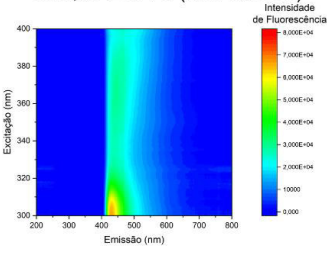
CF0,05-24h-100 (500-600 nm)



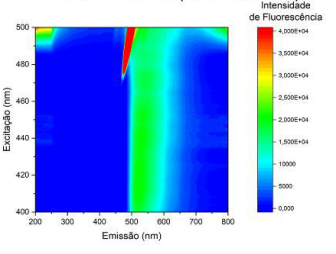
CF0,05-24h-75 (200-300 nm)



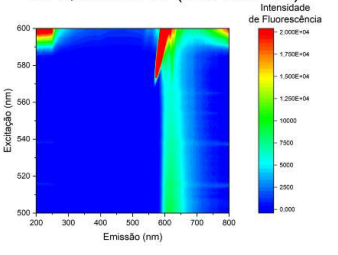
CF0,05-24h-75 (300-400 nm)



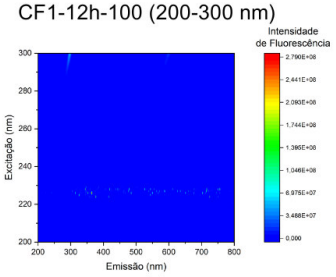
CF0,05-24h-75 (400-500 nm)



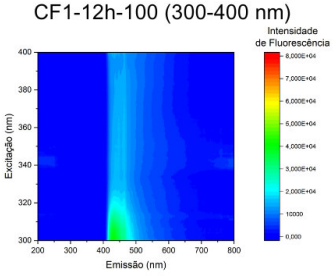
CF0,05-24h-75 (500-600 nm)



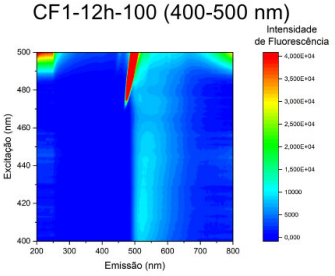
CF1-12h-100 (200-300 nm)



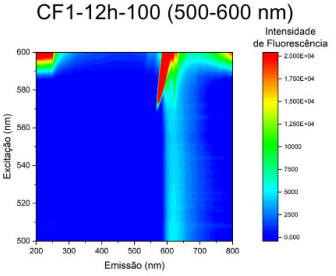
CF1-12h-100 (300-400 nm)



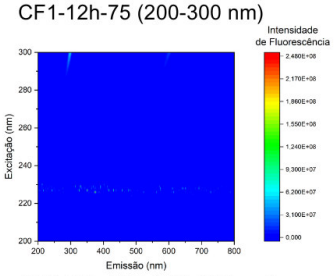
CF1-12h-100 (400-500 nm)



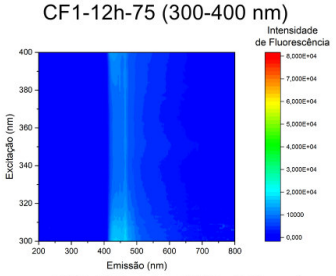
CF1-12h-100 (500-600 nm)



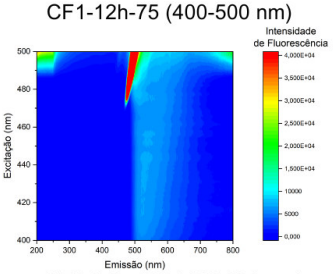
CF1-12h-75 (200-300 nm)



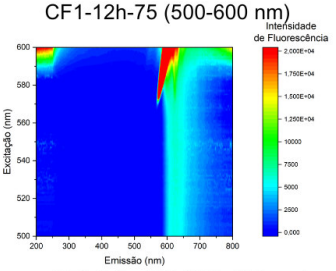
CF1-12h-75 (300-400 nm)



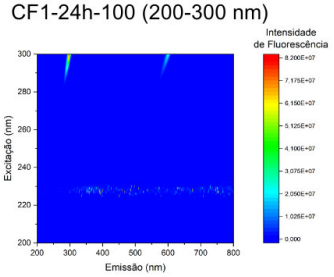
CF1-12h-75 (400-500 nm)



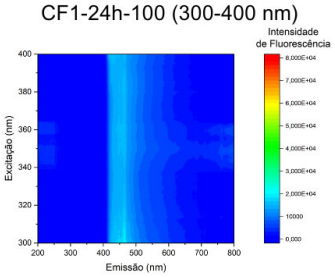
CF1-12h-75 (500-600 nm)



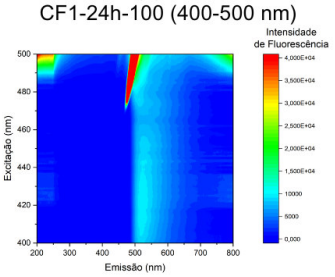
CF1-24h-100 (200-300 nm)



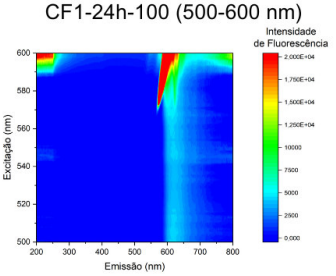
CF1-24h-100 (300-400 nm)



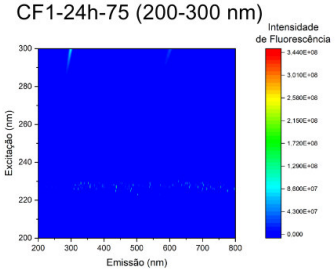
CF1-24h-100 (400-500 nm)



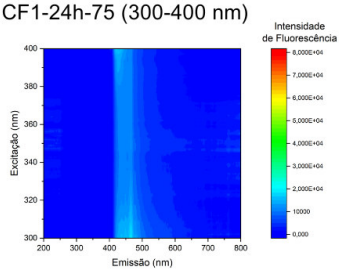
CF1-24h-100 (500-600 nm)



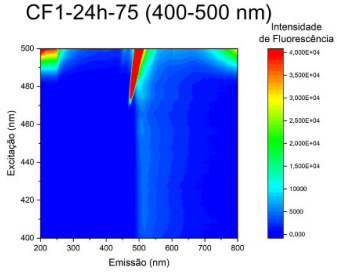
CF1-24h-75 (200-300 nm)



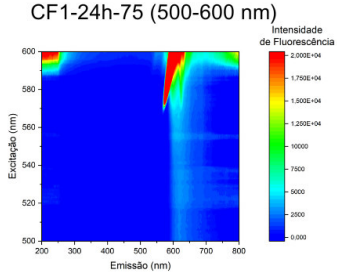
CF1-24h-75 (300-400 nm)



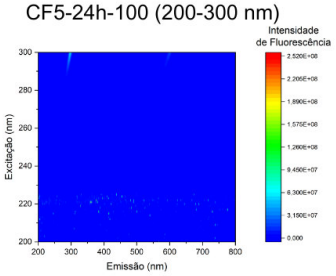
CF1-24h-75 (400-500 nm)



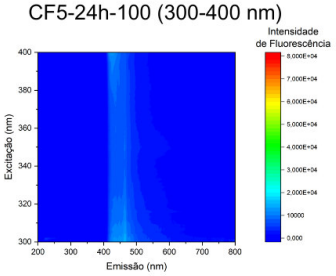
CF1-24h-75 (500-600 nm)



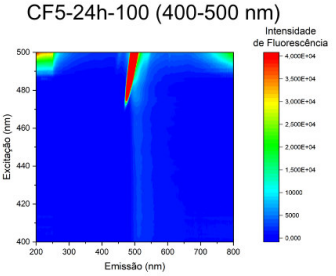
CF5-24h-100 (200-300 nm)



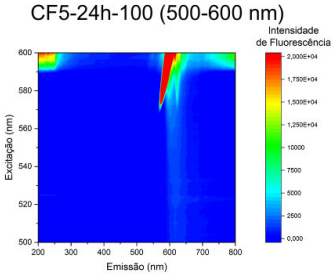
CF5-24h-100 (300-400 nm)



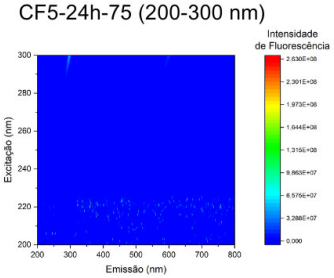
CF5-24h-100 (400-500 nm)



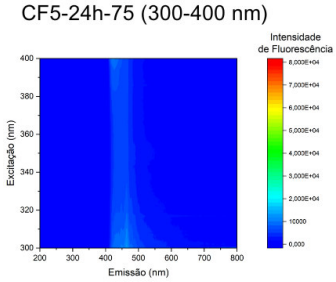
CF5-24h-100 (500-600 nm)



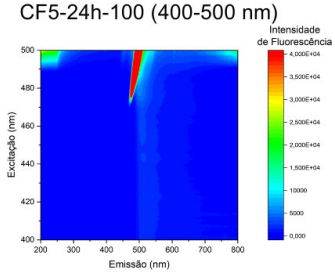
CF5-24h-75 (200-300 nm)



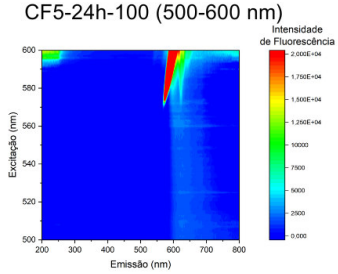
CF5-24h-75 (300-400 nm)



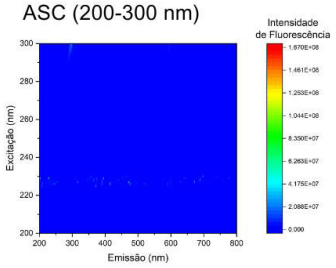
CF5-24h-100 (400-500 nm)



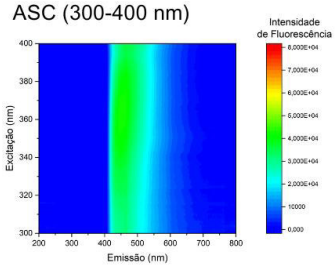
CF5-24h-100 (500-600 nm)



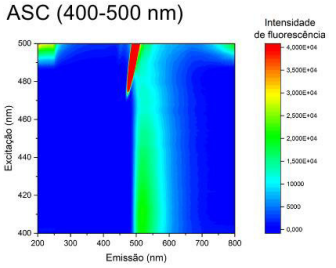
ASC (200-300 nm)



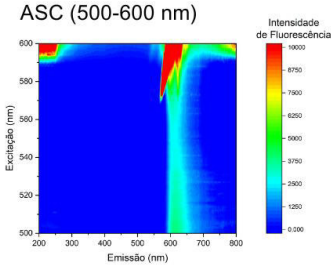
ASC (300-400 nm)



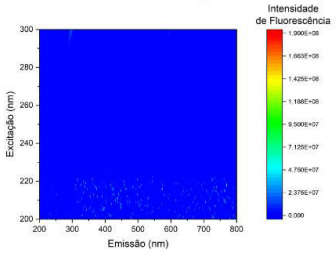
ASC (400-500 nm)



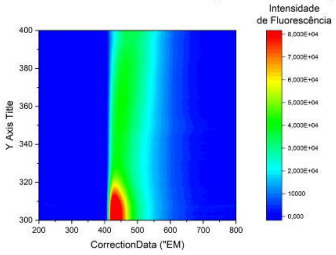
ASC (500-600 nm)



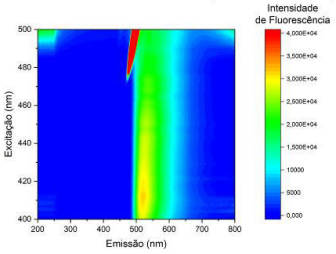
ASC0,05-24h-100 (200-300 nm)



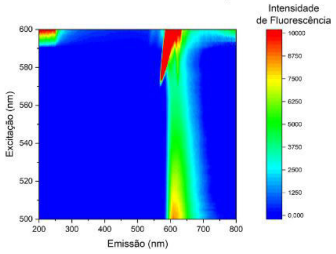
ASC0,05-24h-100 (300-400 nm)



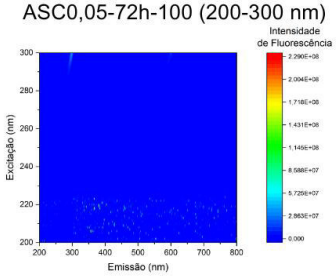
ASC0,05-24h-100 (400-500 nm)



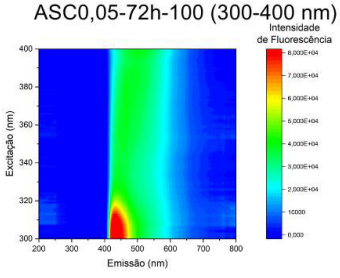
ASC0,05-24h-100 (500-600 nm)



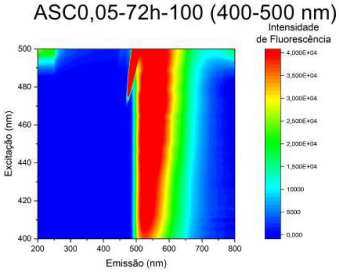
ASC0,05-72h-100 (200-300 nm)



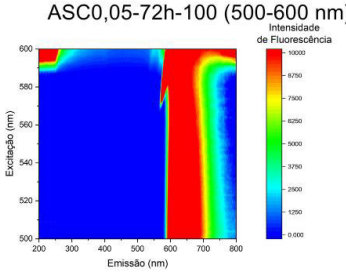
ASC0,05-72h-100 (300-400 nm)



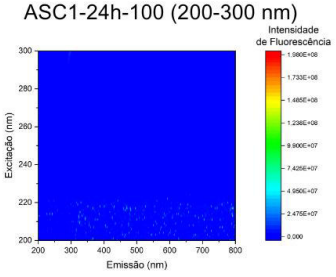
ASC0,05-72h-100 (400-500 nm)



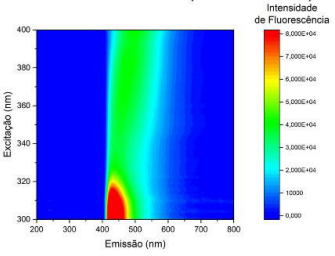
ASC0,05-72h-100 (500-600 nm)



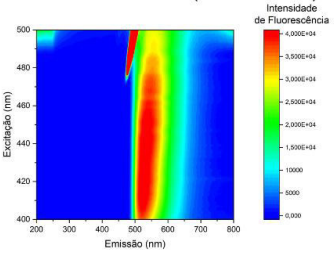
ASC1-24h-100 (200-300 nm)



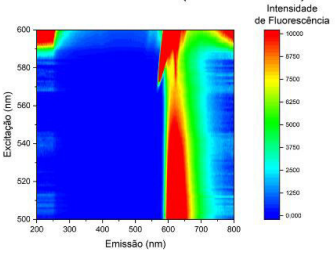
ASC1-24h-100 (300-400 nm)



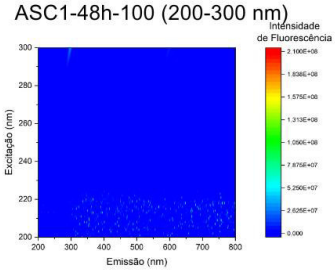
ASC1-24h-100 (400-500 nm)



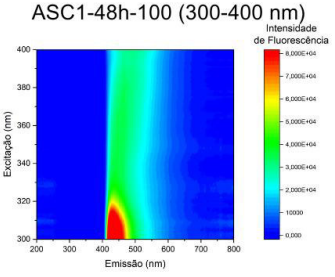
ASC1-24h-100 (500-600 nm)



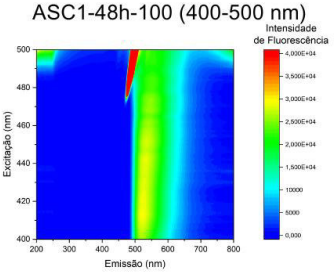
ASC1-48h-100 (200-300 nm)



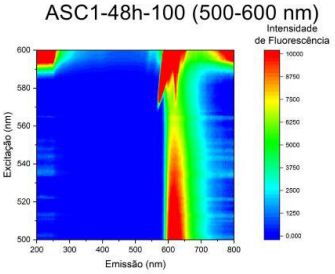
ASC1-48h-100 (300-400 nm)



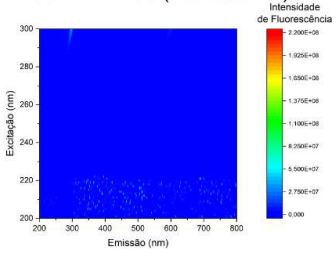
ASC1-48h-100 (400-500 nm)



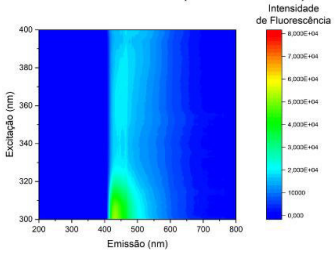
ASC1-48h-100 (500-600 nm)



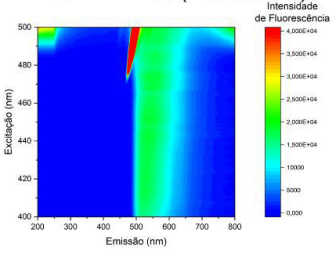
ASC1-72h-100 (200-300 nm)



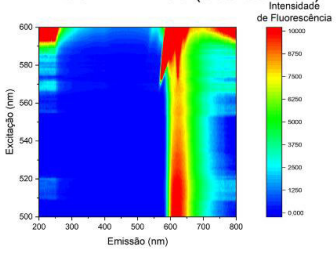
ASC1-72h-100 (300-400 nm)

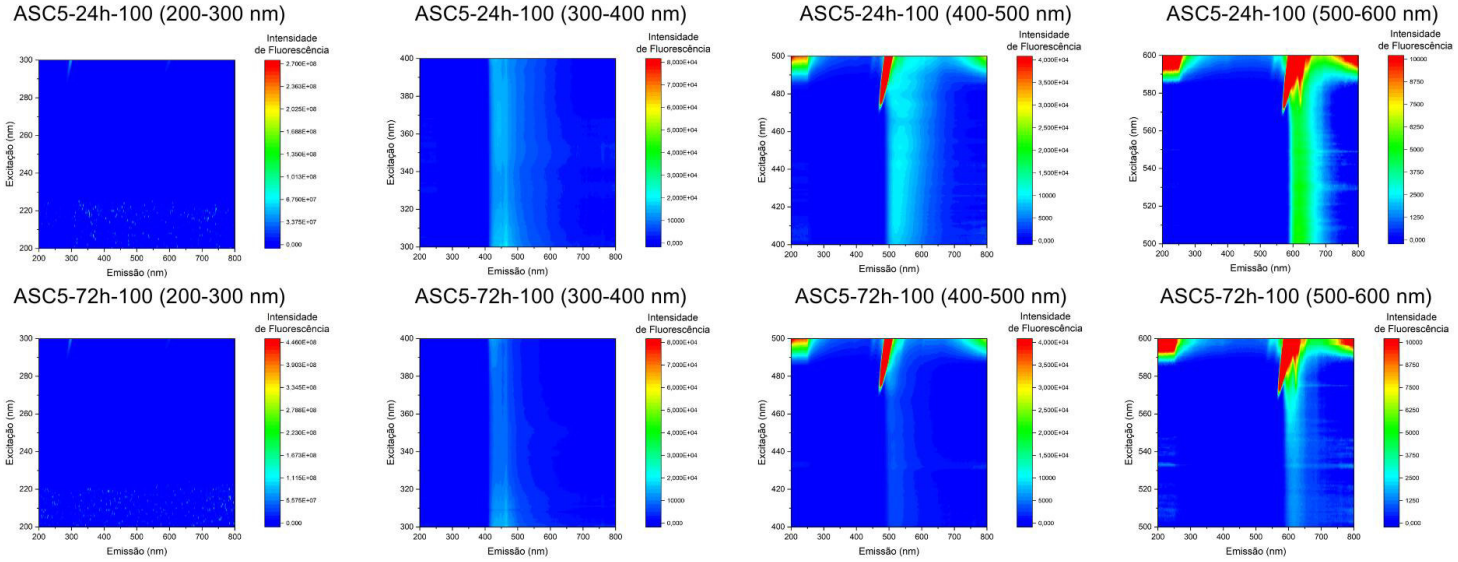


ASC1-72h-100 (400-500 nm)

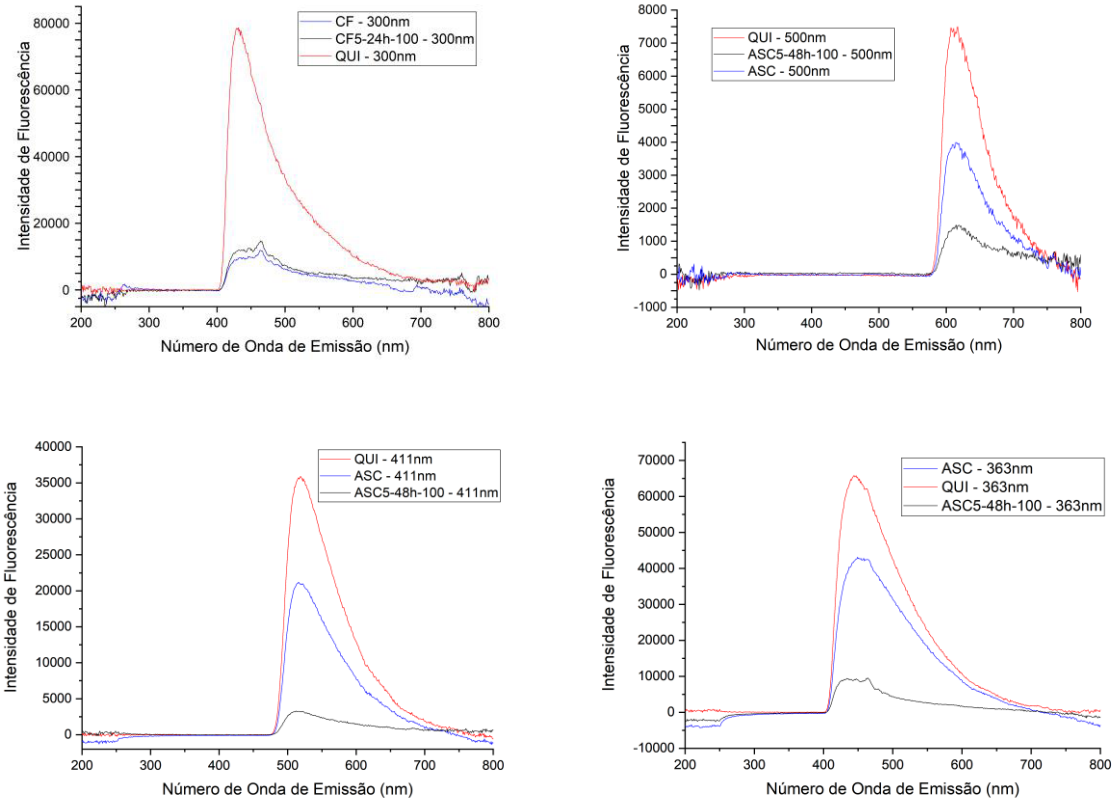


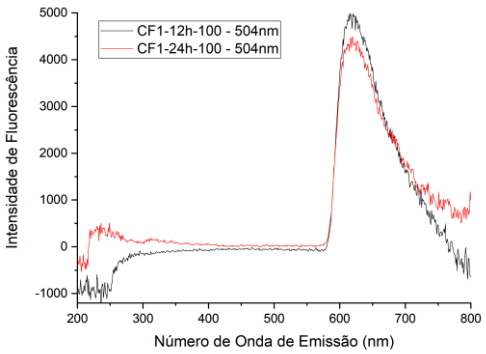
ASC1-72h-100 (500-600 nm)

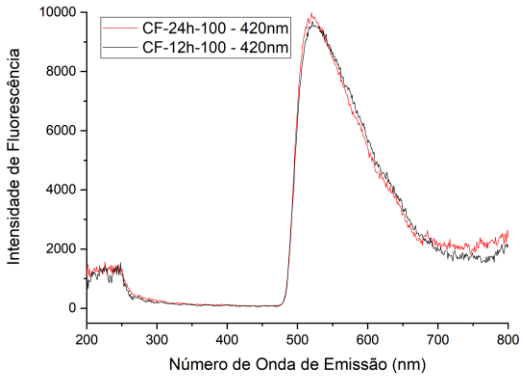


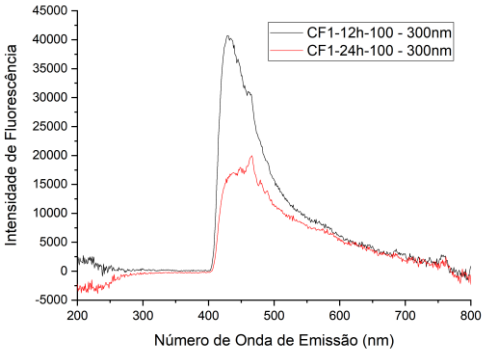


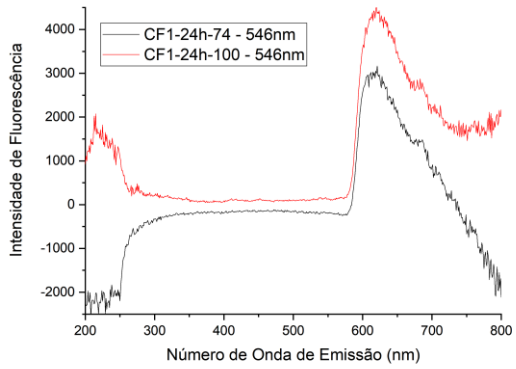
APÊNDICE V – Gráficos 2D de fluorescência com comparativos das diferentes condições de reação da QUI, aditivos CF e ASC, e produtos derivados.

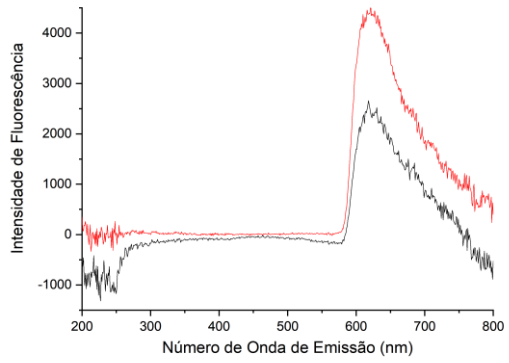


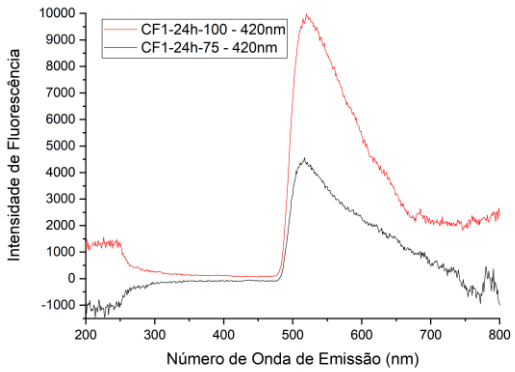

CF1-12h-100 - 504nm
CF1-24h-100 - 504nm
Intensidade de Fluorescência
Número de Onda de Emissão (nm)

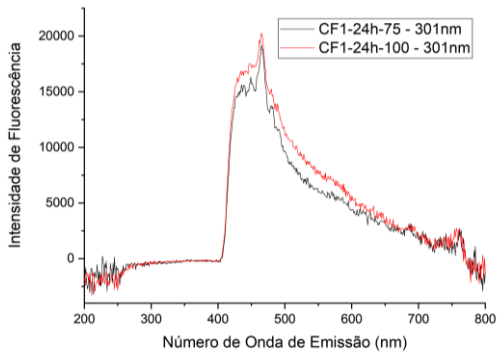

CF-24h-100 - 420nm
CF-12h-100 - 420nm
Intensidade de Fluorescência
Número de Onda de Emissão (nm)

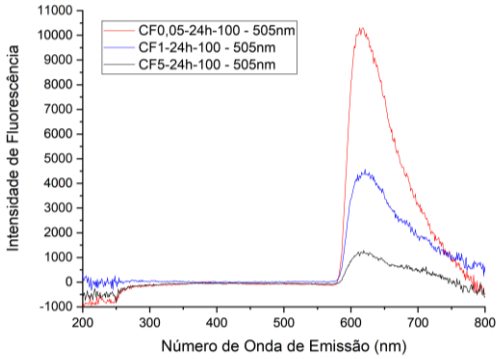

CF1-12h-100 - 300nm
CF1-24h-100 - 300nm
Intensidade de Fluorescência
Número de Onda de Emissão (nm)

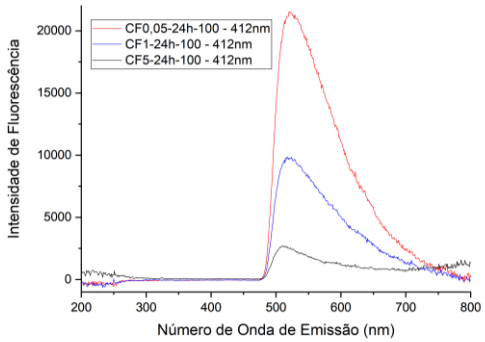

CF1-24h-74 - 546nm
CF1-24h-100 - 546nm
Intensidade de Fluorescência
Número de Onda de Emissão (nm)

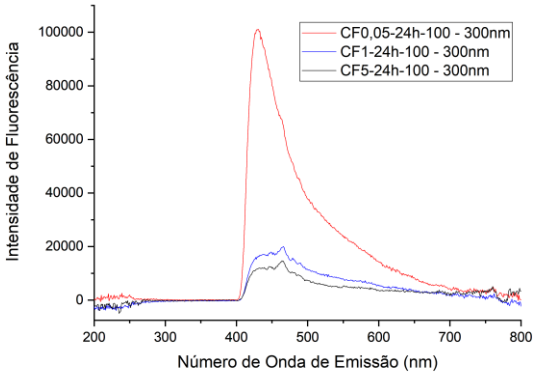

Intensidade de Fluorescência
Número de Onda de Emissão (nm)

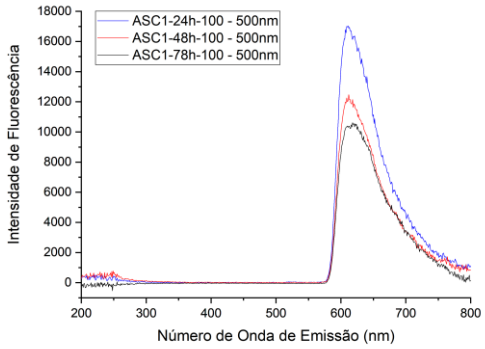

CF1-24h-100 - 420nm
CF1-24h-75 - 420nm
Intensidade de Fluorescência
Número de Onda de Emissão (nm)

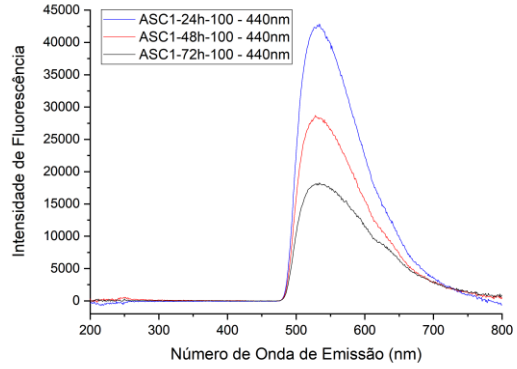

CF1-24h-75 - 301nm
CF1-24h-100 - 301nm
Intensidade de Fluorescência
Número de Onda de Emissão (nm)

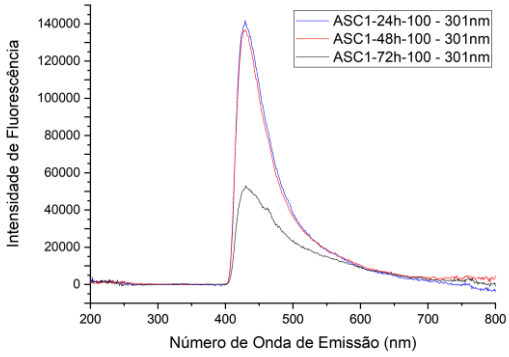

CF0,05-24h-100 - 505nm
CF1-24h-100 - 505nm
CF5-24h-100 - 505nm
Intensidade de Fluorescência
Número de Onda de Emissão (nm)

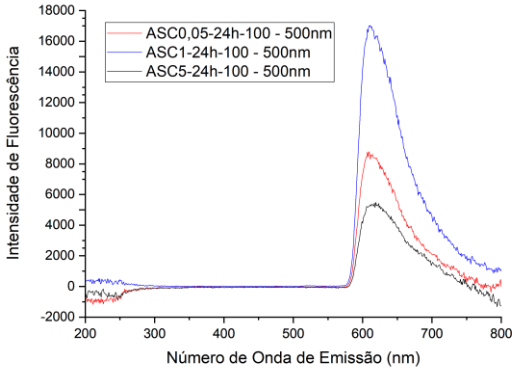

CF0,05-24h-100 - 412nm
CF1-24h-100 - 412nm
CF5-24h-100 - 412nm
Intensidade de Fluorescência
Número de Onda de Emissão (nm)

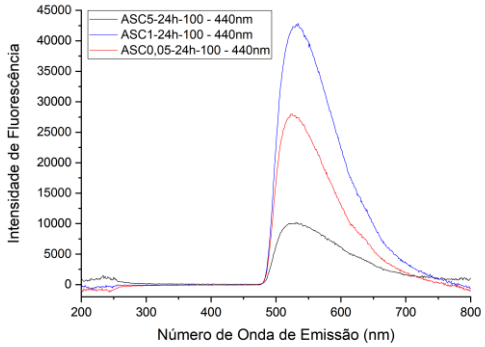

CF0,05-24h-100 - 300nm
CF1-24h-100 - 300nm
CF5-24h-100 - 300nm
Intensidade de Fluorescência
Número de Onda de Emissão (nm)

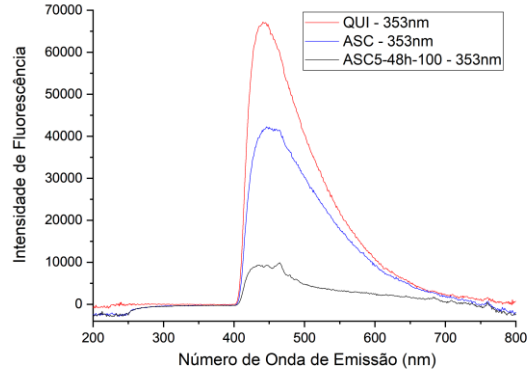

ASC1-24h-100 - 500nm
ASC1-48h-100 - 500nm
ASC1-78h-100 - 500nm
Intensidade de Fluorescência
Número de Onda de Emissão (nm)

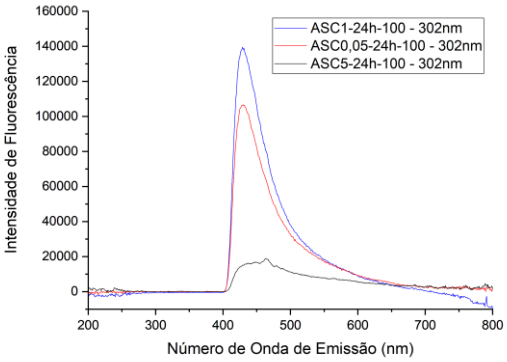

ASC1-24h-100 - 440nm
ASC1-48h-100 - 440nm
ASC1-72h-100 - 440nm
Intensidade de Fluorescência
Número de Onda de Emissão (nm)

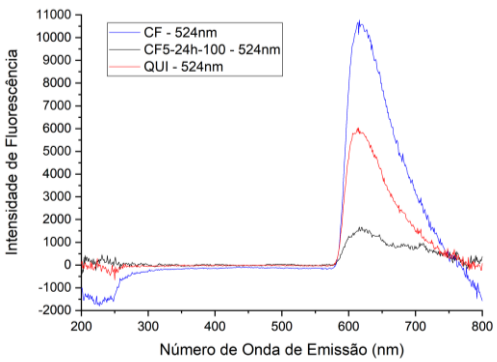

ASC1-24h-100 - 301nm
ASC1-48h-100 - 301nm
ASC1-72h-100 - 301nm
Intensidade de Fluorescência
Número de Onda de Emissão (nm)

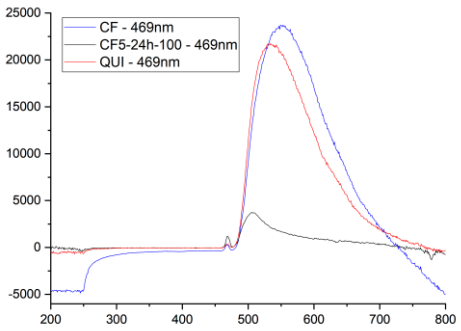

ASC0,05-24h-100 - 500nm
ASC1-24h-100 - 500nm
ASC5-24h-100 - 500nm
Intensidade de Fluorescência
Número de Onda de Emissão (nm)

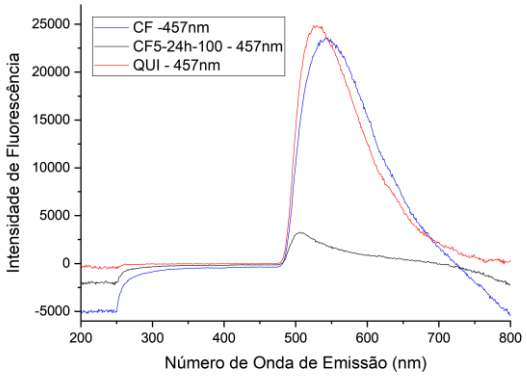

ASC5-24h-100 - 440nm
ASC1-24h-100 - 440nm
ASC0,05-24h-100 - 440nm
Intensidade de Fluorescência
Número de Onda de Emissão (nm)

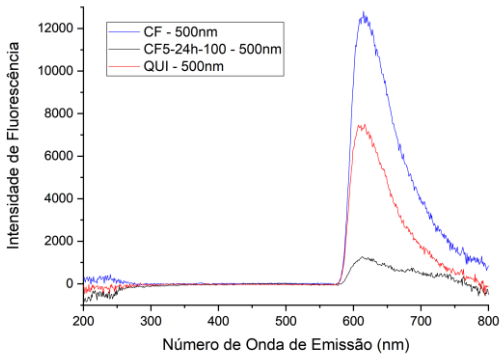

QUI - 353nm
ASC - 353nm
ASC5-48h-100 - 353nm
Intensidade de Fluorescência
Número de Onda de Emissão (nm)

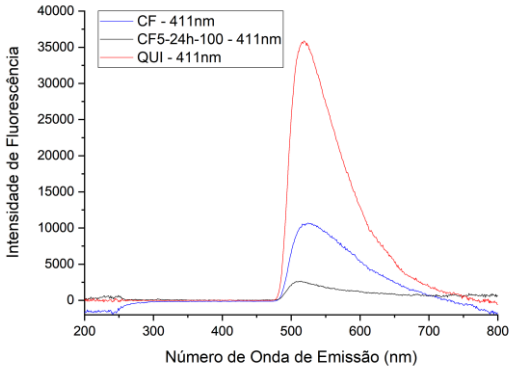

ASC1-24h-100 - 302nm
ASC0,05-24h-100 - 302nm
ASC5-24h-100 - 302nm
Intensidade de Fluorescência
Número de Onda de Emissão (nm)

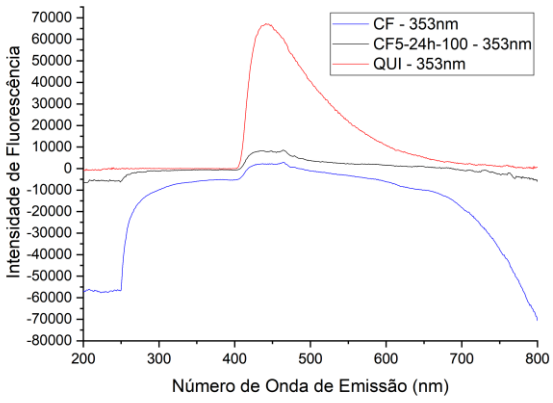

CF - 524nm
CF5-24h-100 - 524nm
QUI - 524nm
Intensidade de Fluorescência
Número de Onda de Emissão (nm)


CF - 469nm
CF5-24h-100 - 469nm
QUI - 469nm

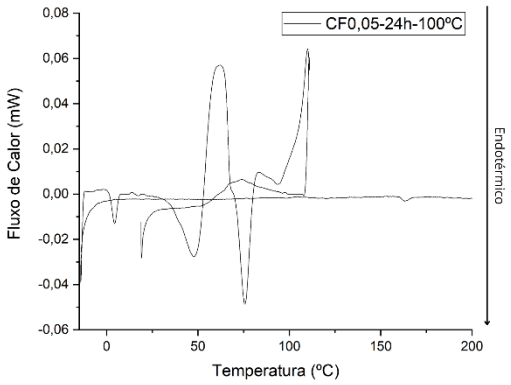

CF -457nm
CF5-24h-100 - 457nm
QUI - 457nm
Intensidade de Fluorescência
Número de Onda de Emissão (nm)

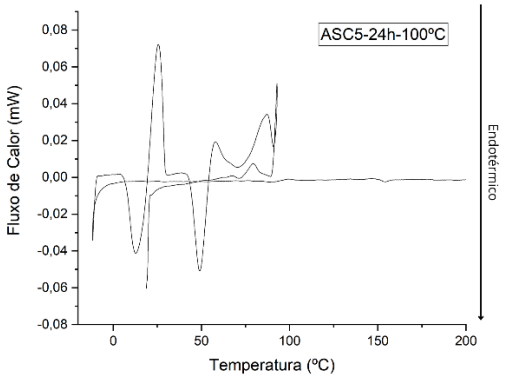

CF - 500nm
CF5-24h-100 - 500nm
QUI - 500nm
Intensidade de Fluorescência
Número de Onda de Emissão (nm)

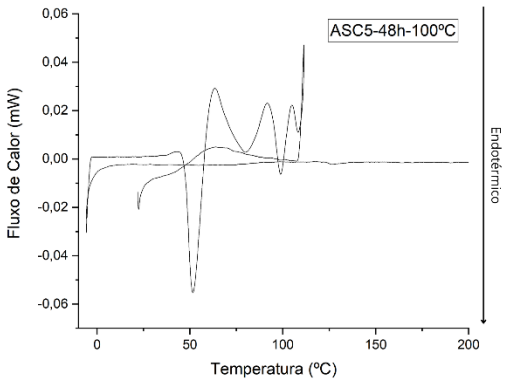

CF - 411nm
CF5-24h-100 - 411nm
QUI - 411nm
Intensidade de Fluorescência
Número de Onda de Emissão (nm)

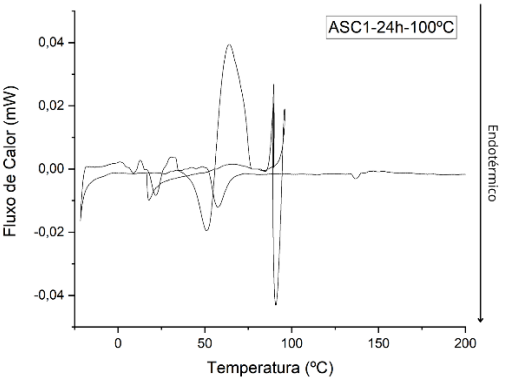

CF - 353nm
CF5-24h-100 - 353nm
QUI - 353nm
Intensidade de Fluorescência
Número de Onda de Emissão (nm)

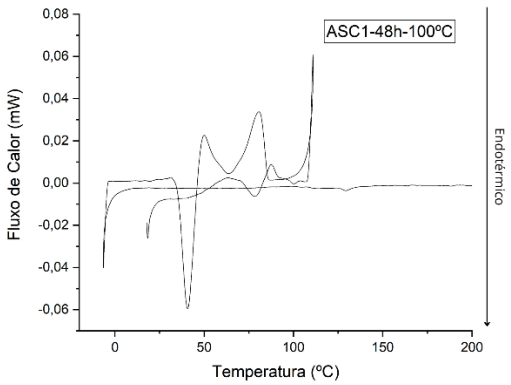
APÊNDICE W – Termogramas completos de DSC das amostras analisadas, incluindo as etapas de primeiro aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento.

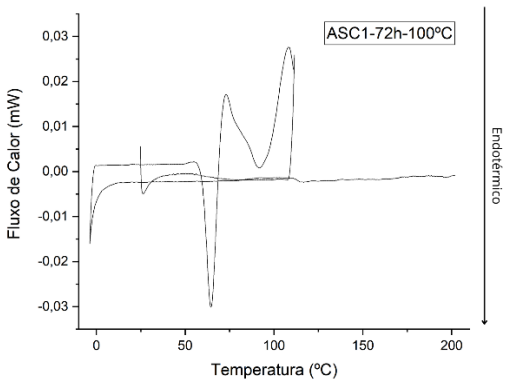


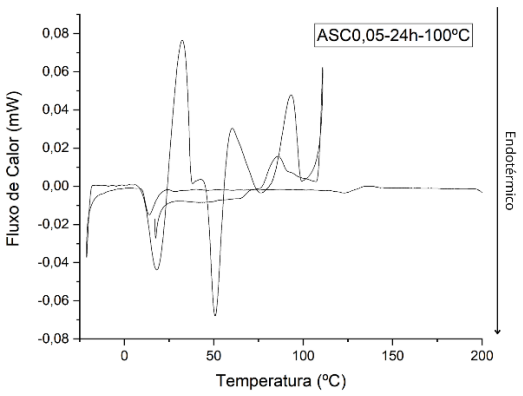


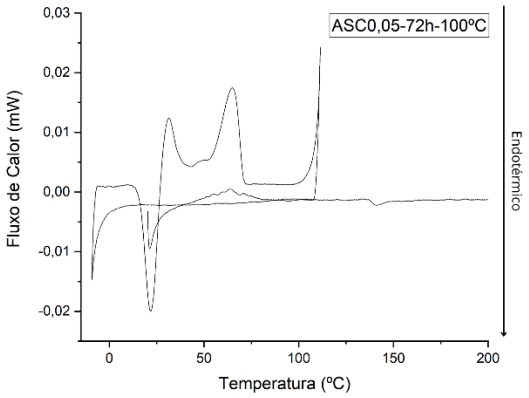


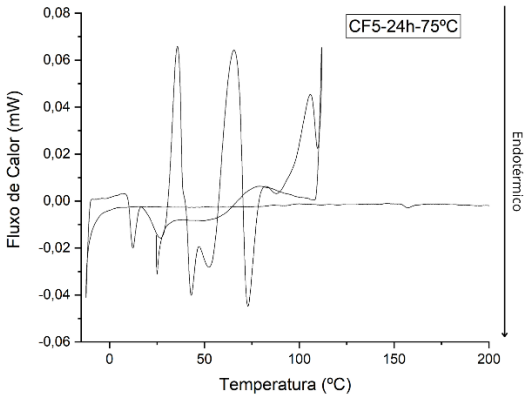


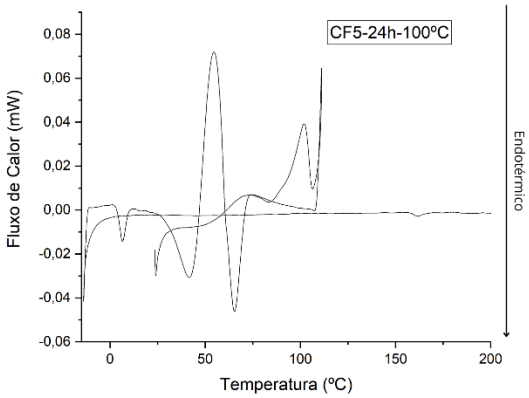


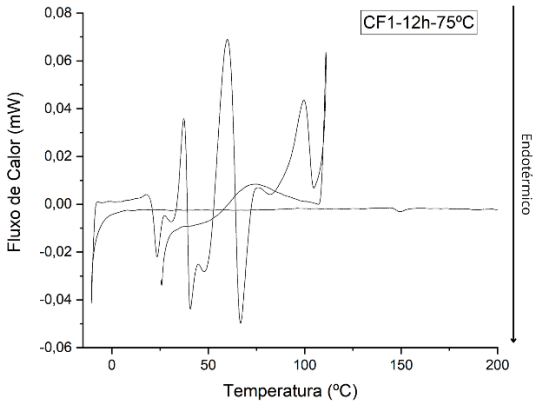


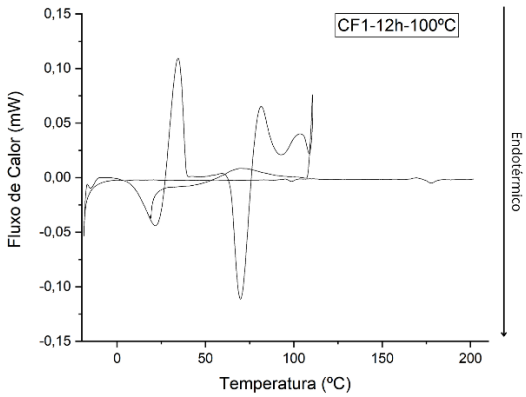

ASC0,05-24h-100ºC
Fluxo de Calor (mW)
Temperatura (ºC)
Endotérmico

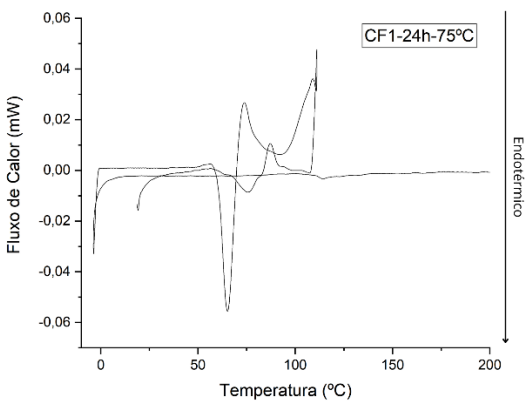

ASC0,05-72h-100ºC
Fluxo de Calor (mW)
Temperatura (ºC)
Endotérmico

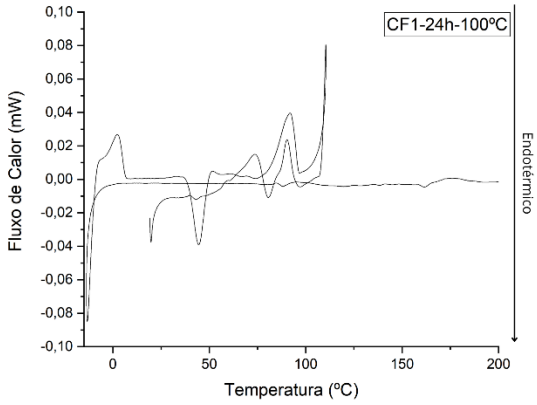

CF5-24h-75ºC
Fluxo de Calor (mW)
Temperatura (ºC)
Endotérmico

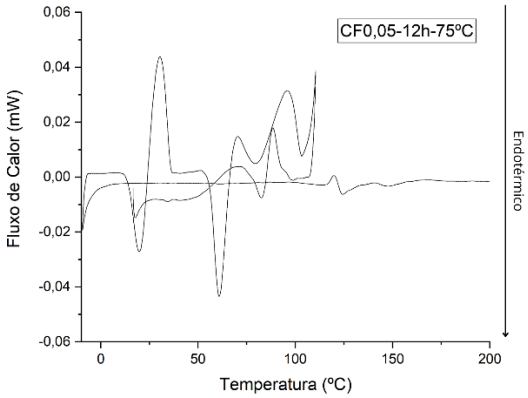

CF5-24h-100ºC
Fluxo de Calor (mW)
Temperatura (ºC)
Endotérmico

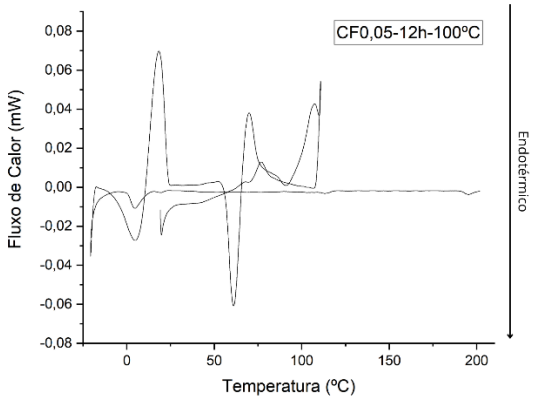

CF1-12h-75ºC
Fluxo de Calor (mW)
Temperatura (ºC)
Endotérmico

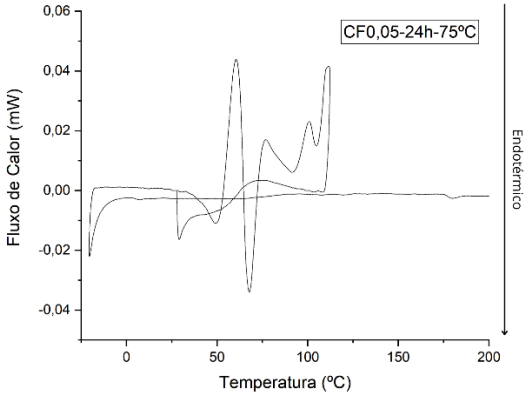

CF1-12h-100ºC
Fluxo de Calor (mW)
Temperatura (ºC)
Endotérmico

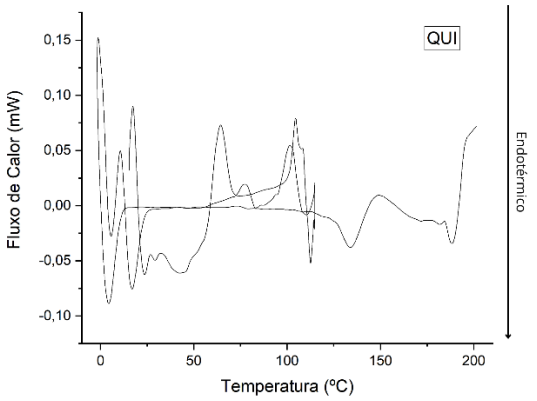

CF1-24h-75ºC
Fluxo de Calor (mW)
Temperatura (ºC)
Endotérmico


CF1-24h-100ºC
Fluxo de Calor (mW)
Temperatura (ºC)
Endotérmico


CF0,05-12h-75ºC
Fluxo de Calor (mW)
Temperatura (ºC)
Endotérmico


CF0,05-12h-100ºC
Fluxo de Calor (mW)
Temperatura (ºC)
Endotérmico


CF0,05-24h-75ºC
Fluxo de Calor (mW)
Temperatura (ºC)
Endotérmico


QUI
Fluxo de Calor (mW)
Temperatura (ºC)
Endotérmico