

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO



A evolução que se tem vindo a verificar no sector de gestão de resíduos e sobretudo no que respeita à implementação de políticas no sentido de estimular a prossecução de energias alternativas, nomeadamente de biodiesel, permitiu a elaboração de legislação específica com vista à regulação do fluxo de óleos alimentares usados e responsabilização dos intervenientes no respectivo ciclo de vida.

O Decreto-Lei n.º 267/2009, de 29 de Setembro, que entrou em vigor a 1 de Novembro de 2009, estabelece o regime jurídico da gestão de óleos alimentares usados (OAU), produzidos pelos sectores industrial, da hotelaria e restauração (HORECA) e doméstico, excluindo-se do âmbito da sua aplicação os resíduos da utilização das gorduras alimentares animais e vegetais, das margarinas e dos cremes para barrar e do azeite definidos nos termos do Decreto-Lei n.º 32/94, de 5 de Fevereiro, e do Decreto-Lei n.º 106/2005, de 29 de Junho.

O Decreto-lei cria um conjunto de normas que visam quer a implementação de circuitos de recolha selectiva, o seu correcto transporte, tratamento e valorização, por operadores devidamente licenciados para o efeito, quer a rastreabilidade e quantificação de OAU. É conferido especial enfoque à recolha de OAU no sector doméstico, atribuindo um papel de relevo aos municípios e estabelecendo objectivos concretos para a constituição de redes municipais de recolha selectiva [1].

A produção estimada de óleos alimentares usados em Portugal é da ordem de 43.000 a 65.000 t por ano, das quais cerca de 62 % são geradas no sector doméstico, 37 % no sector da hotelaria e restauração (HORECA) e uma fracção residual na indústria alimentar [1].

A diminuta oferta de locais próprios para depósito de óleos alimentares usados alicia a grande maioria dos cidadãos a optar pelo despejo dos mesmos nos esgotos ou à sua deposição em aterro juntamente com os resíduos urbanos indiferenciados. Esta prática produz graves danos ambientais, sendo a contaminação do solo e das águas superficiais e

subterrâneas os mais frequentes, pelo que, é necessária uma correcta gestão dos óleos alimentares usados, que preferencialmente permitam a sua valorização [2].

## 1.1 BIODIESEL

O biodiesel é um combustível alternativo para motores a diesel (gasóleo) que se produz através de uma reacção química entre um óleo vegetal ou gordura animal e um álcool, como por exemplo o metanol. O biodiesel, além de ser menos poluente que o gasóleo obtido a partir do petróleo (petrodiesel), é considerado uma energia renovável, pois o carbono presente no óleo vegetal ou na gordura animal é maioritariamente proveniente do dióxido de carbono atmosférico, permitindo assim fechar o ciclo do carbono, em oposição aos combustíveis fósseis que incrementam a produção de gases com efeito de estufa que contribuem para o aquecimento global do planeta [3]. Este combustível alternativo pode ser misturado com o gasóleo em qualquer proporção, inclusivamente pode substituir o gasóleo na totalidade e sem necessidade de se efectuar qualquer alteração nos motores diesel [4]. O desenvolvimento deste novo combustível surge como resposta à escassez de recursos e, consequentemente, ao aumento do preço dos destilados do petróleo. O facto de ser um combustível “amigo do ambiente” é também outro dos motivos que faz com o que o biodiesel se torne numa alternativa deveras interessante aos derivados do petróleo.

Para generalizar o uso deste tipo de combustível é necessário desenvolver tecnologias inovadoras para produção mais eficiente, com custos mais reduzidos e a partir de uma gama mais ampla de recursos de biomassa.

### 1.1.1 Vantagens e Desvantagens do Biodiesel

A utilização do biodiesel como alternativa aos combustíveis tradicionais apresenta diversas vantagens, mas igualmente algumas desvantagens [3-6].

#### **Vantagens do biodiesel:**

- É uma energia renovável. As terras cultiváveis podem produzir uma enorme variedade de óleos vegetais como fonte de matéria-prima para o biodiesel;
- É constituído por carbono neutro, ou seja, o combustível tem origem renovável ao contrário das energias fósseis. A queima e obtenção do biodiesel não contribuem para o aumento das emissões de CO<sub>2</sub> na atmosfera;
- As reservas de petróleo em poços cada vez mais profundos, encarecem muito a sua extracção, promovendo a necessidade de exploração de recursos à superfície, originando uma aposta estratégica no sector primário;
- Promoção de mercado para os excedentes de óleos vegetais e gorduras animais;
- A análise ao ciclo de vida do biodiesel revela que a maioria das emissões de CO<sub>2</sub> são reduzidas até 78%, quando comparadas com o gasóleo;
- Menor dependência do petróleo;
- O biodiesel quando adicionado ao gasóleo numa quantidade de 1 a 2%, pode converter um combustível com poucas propriedades

lubrificantes, como um gasóleo com níveis extremamente baixos em enxofre (“ultra-low-sulfur diesel”), num combustível aceitável;

- As características físico-químicas do biodiesel são em tudo semelhantes às do diesel convencional, nomeadamente, densidade, acidez, viscosidade, entre outras.

### **Desvantagens do biodiesel:**

- Incerteza das reacções do mercado em relação às quantidades de glicerol produzido como subproduto (entre 5 a 10% do produto bruto);

- A produção intensiva da matéria-prima de origem vegetal leva a um esgotamento das capacidades agrícolas dos solos, o que pode causar a destruição da fauna e flora, aumentando assim o risco de erradicação de espécies e o aparecimento de novos parasitas, como o parasita causador da Malária;

- O balanço de CO<sub>2</sub> do biodiesel não é totalmente neutro se for quantificada a produção, pois mesmo que as plantas utilizem o dióxido de carbono atmosférico é necessário ter em conta a energia necessária para a produção de adubos, locomoção de máquinas agrícolas, irrigação, armazenamento e respectivo transporte;

- A maioria dos testes efectuados às emissões mostra um ligeiro aumento de óxidos de azoto (NO<sub>x</sub>).

## 1.1.2 Produção do Biodiesel

Actualmente existem diversas tecnologias para a produção de biocombustíveis a partir de biomassa, alguns dos quais usados comercialmente (biocombustíveis de primeira geração) e outros apenas testados e produzidos em pequena escala (laboratorial) e que necessitam de avanços tecnológicos de conversão (biocombustíveis de segunda geração).

Dos dois grandes tipos de biocombustíveis de primeira geração, o bioetanol e o biodiesel, o primeiro é maioritariamente produzido no Brasil e nos Estados Unidos da América a partir da fermentação de açúcar e de amido, e o segundo é comumente obtido através da transesterificação de óleos vegetais (plantas oleaginosas) com metanol, embora também possa ser obtido da gordura animal ou de óleo alimentar usado [5, 7-10].

A reacção de transesterificação para produção de biodiesel foi desenvolvida em 1853 pelos químicos E. Duffy e J. Patrik, mas só 40 anos mais tarde, Rudolph Diesel inventou o motor a diesel, tornando útil a referida descoberta, pois até essa data não tinha qualquer utilidade [4].

Tradicionalmente, o biodiesel pode ser obtido, quer por transesterificação de triglicerídeos existentes em óleos vegetais com metanol ou etanol na presença de um catalisador ácido ou básico, quer por esterificação de ácidos gordos, existentes na gordura animal e/ou vegetal, com metanol ou etanol, na presença de catalisadores ácidos.

A tabela 1.1 revela a composição em ácidos gordos existentes nos óleos vegetais e na gordura animal [11].

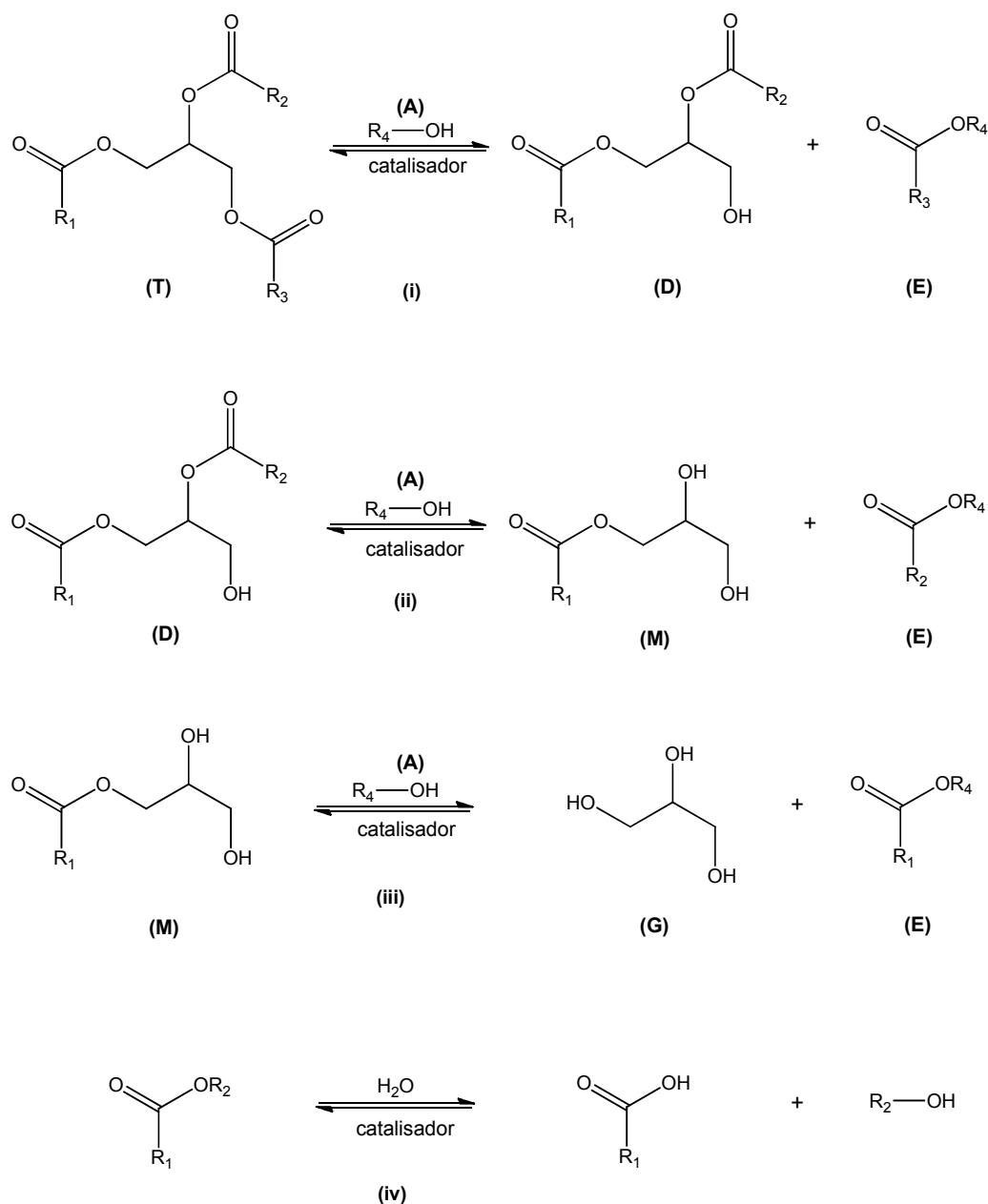
**Tabela 1.1** – Composição em ácidos gordos (%) existentes nos óleos vegetais e gordura animal.

<b>Ácido gordo</b>	<b>Soja</b>	<b>Semente de algodão</b>	<b>Palma</b>	<b>Banha</b>	<b>Sebo</b>	<b>Noz de coco</b>
<b>Laurico</b>	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	46,5
<b>Mirístico</b>	0,1	0,7	1,0	1,4	2,8	19,2
<b>Palmítico</b>	10,2	20,1	42,8	23,6	23,3	9,8
<b>Estearico</b>	3,7	2,6	4,5	14,2	19,4	3,0
<b>Oleico</b>	22,8	19,2	40,5	44,2	42,4	6,9
<b>Linoleico</b>	53,7	55,2	10,1	10,7	2,9	2,2
<b>Linolénico</b>	8,6	0,6	0,2	0,4	0,9	0,0

O processo de transesterificação é composto por três reacções consecutivas e reversíveis, as quais originam diglicerídeos (D) e monoglicerídeos (M) como intermediários (reacções i a iii, figura 1.1). Apesar da estequiometria geral da equação requerer três moles do mono-álcool para um mole de triglicerídeo (T), a reversibilidade das reacções i, ii e iii, exige um excesso de álcool no meio reaccional para promover um aumento no rendimento em ésteres.



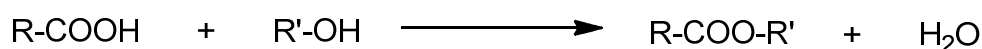
Sabe-se ainda que, na presença de água também se verifica o equilíbrio entre os diferentes ésteres e respectivos ácidos gordos e álcoois (glicerol e/ou mono-álcoois), conforme ilustrado na reacção iv da figura 1.1 [11-13].



**Figura 1.1** – Reacções envolvidas na transesterificação de triglicerídeos ((T) – Triglicéridos; (D) – Diglicéridos; (M) – Monoglicéridos; (A) – Álcool; (G) – Glicerol; (E) – Ésteres de Ácidos Gordos).

Os catalisadores que tradicionalmente são usados na reacção de transesterificação de óleos vegetais são bases, como, os hidróxidos e alcóxidos de metais alcalinos, e ácidos de Brönsted, como, o ácido sulfúrico, fosfórico, clorídrico e organossulfónicos [11, 13].

Outro processo de produção de biodiesel consiste na reacção de esterificação de um ácido gordo com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), utilizando um catalisador homogéneo ácido, como por exemplo o ácido sulfúrico, de acordo com a reacção apresentada na figura 1.2 [6].



**Figura 1.2** – Reacção de esterificação de ácidos gordos.

A obtenção de biodiesel utilizando as duas técnicas em simultâneo, é possível de acordo com Lotero *et. al.* [14], que propuseram a utilização de catalisadores homogéneos ácidos ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) para que ocorresse esterificação de ácidos gordos livres, presentes em grandes quantidades nas gorduras vegetais e animais, seguida da transesterificação de triglicéridos num único passo catalítico, evitando assim um passo primário (esterificação dos ácidos gordos livres), independente da transesterificação, mas este processo só pode ser utilizado quando a matéria-prima utilizada possui um baixo teor dos referidos ácidos gordos livres.

Os catalisadores homogéneos fortemente ácidos colocam sérios problemas ambientais, obrigando à sua separação dos produtos da reacção e ao subsequente tratamento dos efluentes do processo [6]. Tornou-se assim necessário o desenvolvimento de novos catalisadores que permitam obter maiores rendimentos e superior selectividade, que conduzam a uma redução dos resíduos produzidos, e como tal, a uma redução do impacto ambiental da indústria química [11, 15, 16].

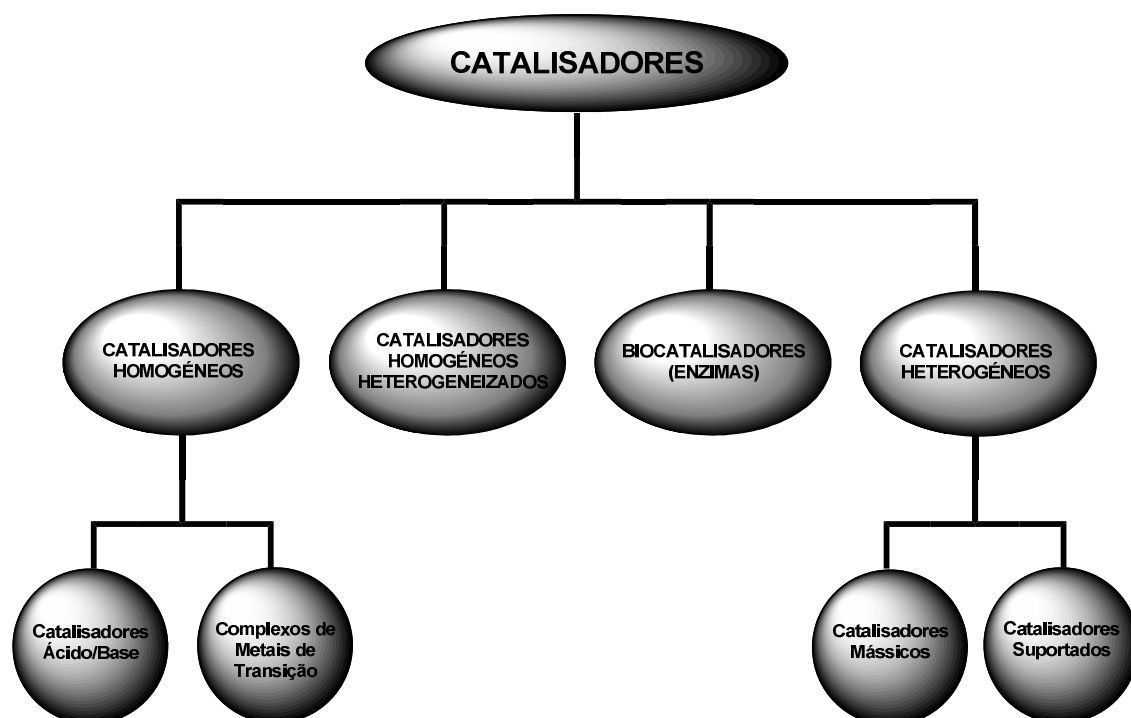
Os catalisadores heterogéneos permitem uma fácil separação da mistura reaccional, apresentando também, vantagens ambientais significativas, pois não têm de ser utilizados em quantidades estequiométricas, são regeneráveis e reutilizáveis, e permitem uma manipulação mais segura que os ácidos minerais líquidos, não são corrosivos e não são prejudiciais para o meio ambiente [15-19].

Segundo Cantrell *et al.* [20], o desenvolvimento de catalisadores heterogéneos para a reacção de transesterificação deverá proporcionar vantagens na produção comercial de biodiesel, apresentando aspectos positivos quer do ponto de vista económico (redução de custos de produção, reutilização do catalisador através da regeneração periódica) quer ambiental (redução de efluentes). Em contraste, os principais inconvenientes são as elevadas temperaturas e a pressão necessárias, bem como uma percentagem molar de metanol superior para a reacção de transesterificação quando comparada com sistemas que utilizam catalisadores homogéneos. No entanto, estes catalisadores ainda estão longe de serem utilizados em escala industrial, pois só podem ser utilizados em reactores descontínuos (Batch), existindo alguns estudos de processos contínuos utilizando reactores de fluxo contínuo. Actualmente, o único processo heterogéneo comercial é baseado na tecnologia Esterfip-H, desenvolvido pelo *Institute Français du Petrole* (IFP), indústria que começou a produzir em 2006 cerca de 160 000 t/ano (França) sendo uma das maiores produtoras de biodiesel para a Europa [5].

### **1.1.2.1 Processo de Produção de Biodiesel com Catalisadores Heterogéneos**

Os catalisadores podem ser classificados de acordo com vários critérios, tais como a estrutura, composição, área de aplicação ou estado de agregação. A figura 1.3 representa a classificação dos catalisadores de

acordo com o estado de agregação. Existem dois grandes grupos, os catalisadores homogéneos e os catalisadores heterogéneos. Os catalisadores homogéneos podem ser immobilizados em suportes sólidos, designando-se por catalisador homogéneo heterogeneizado. Neste grupo incluem-se os complexos de metais de transição e os enzimas immobilizados em suportes sólidos [21].



**Figura 1.3** - Representação da classificação dos catalisadores de acordo com o estado de agregação.

Em catálise homogénea, o catalisador, os reagentes e os produtos da reacção encontram-se na mesma fase, enquanto que de um modo geral, em catálise heterogénea, o catalisador está numa fase diferente dos reagentes e dos produtos da reacção.

Os catalisadores homogéneos têm um grau de dispersão na mistura reaccional superior aos catalisadores heterogéneos, exibindo por isso uma actividade catalítica mais elevada, por massa de metal, do que os catalisadores heterogéneos. Nos catalisadores heterogéneos, apenas os

átomos que se encontram à superfície dos catalisadores são “activos cataliticamente” [21].

Em catálise homogénea, a elevada mobilidade das moléculas na mistura reaccional permite um maior número de colisões entre as moléculas de substrato e o catalisador. Os reagentes podem aproximar-se dos centros activos em várias direcções e a reacção que ocorre num centro activo não afecta os centros activos “vizinhos”. Os catalisadores homogéneos, como por exemplo os complexos de metais de transição, são muito selectivos. Contudo, a estabilidade térmica dos complexos de metais de transição, em fase líquida, é limitada a um valor de temperatura não superior a 200°C. As reacções em fase homogénea são controladas principalmente pela cinética, uma vez que a difusão dos reagentes para o catalisador ocorre muito rapidamente.

A maior desvantagem dos catalisadores homogéneos é a dificuldade de separação do catalisador da mistura reaccional, que envolvem processos complexos, de destilação, extracção líquido-líquido ou permuta iónica. Os catalisadores heterogéneos podem facilmente ser separados por centrifugação ou filtração, podendo ser reutilizados em posteriores reacções, sem perda significativa de actividade, até um determinado número de horas ou ciclos de utilização. Após utilizações sucessivas, muitas vezes procede-se apenas à sua regeneração, para posteriores utilizações [21].

É ainda importante referir as enzimas, moléculas biológicas, como outra classe de catalisadores. O mecanismo reaccional mais simples denomina-se por mecanismo de Michaelis-Menten, no qual a enzima (E) se associa ao substrato (S), formando o complexo enzima-substrato (ES), que origina o produto P (figura 1.4).



**Figura 1.4** – Mecanismo enzimático de Michaelis-Menten.

Actualmente, os catalisadores enzimáticos são os menos utilizados na produção de biodiesel. Este facto deve-se ao tempo de reacção bastante extenso que é necessário para se atingir a mesma conversão com os catalisadores homogéneos e heterogéneos, tendo em conta também que não é possível a utilização de agitação magnética neste tipo de reacções, uma vez que as enzimas poderão sofrer inactivação [22].

Catalisadores heterogéneos sólidos ácidos, tais como, sílica mesoporosa (MCM-41) com grupos ácido sulfónico [23-28], heteropoliácidos [29-31] e catalisadores sólidos básicos, tais como, guanidinas em poliestireno [32-34], zeolito Y [35], zeólito X permutado com Cs [36], hidrotalcites [37], carbonato de cálcio [38], EST-10 [39], Na/NaOH/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [40, 41], SrO [42], MgO [43], Li-CaO [44], têm sido utilizados na reacção de transesterificação de óleos vegetais com metanol.

A esterificação de ácidos gordos com álcoois de cadeias curtas tem sido realizada com recurso a carvões activados [45,46] sílica mesoporosa com grupos ácido sulfónico [23, 47, 48] e heteropoliácidos [6, 30, 49, 50].

## 1.2 POLÍMEROS COMO CATALISADORES

A utilização de polímeros, sob a forma de membranas, apresenta vantagens para os processos catalíticos, permitindo combinar num único espaço físico, a etapa de reacção e separação, que tradicionalmente estão separadas no tempo e no espaço, conduzindo a uma melhoria dos resultados processuais e económicos [51].

As membranas/matrices poliméricas são classificadas como “cataliticamente activas”, nas quais se englobam as membranas em que o catalisador está “embebido” ou depositado sobre as mesmas e “cataliticamente passivas”, as quais funcionam apenas como uma barreira entre os reagentes e os produtos [52].

As membranas poliméricas não têm sido muito utilizadas em reacções químicas, uma vez que a sua aplicação depende da estabilidade térmica, mecânica e química do polímero no meio reaccional. As matrices poliméricas são menos resistentes às temperaturas elevadas, aos solventes e aos agentes oxidantes do que as membranas inorgânicas. No entanto, em reacções realizadas a temperatura moderada, esta desvantagem das membranas poliméricas não é impeditiva do seu uso [53].

O bom desempenho catalítico da matriz polimérica depende de uma selecção adequada do polímero. O material polimérico deve permitir a incorporação de uma carga de catalisador e deve apresentar boas propriedades de transporte para os reagentes e para os produtos da reacção. Nas membranas “cataliticamente activas”, a transferência de massa dos reagentes para o catalisador e dos produtos para o exterior da membrana deve ocorrer o mais rapidamente possível, de forma a não limitar a velocidade da reacção [51].

As matrices poliméricas têm sido utilizadas na imobilização de catalisadores heterogéneos. As cadeias do polímero criam em torno do catalisador um ambiente, que conduz a uma melhoria das condições da reacção. Desta forma, a matriz polimérica absorve selectivamente uns reagentes enquanto exclui outros compostos da mistura reaccional, evitando a interferência destes compostos com os centros activos do catalisador. O resultado é uma membrana catalítica que apresenta vantagens específicas de separação contínua e de fácil regeneração [53, 54]. Na literatura existem diversos exemplos em que catalisadores heterogéneos como, zeólito beta, zeólito Y, ftalocianina de ferro capsulada no zeólito Y (FePcY) [55-57], TiO<sub>2</sub>, Ti-MCM-41 [58], TS-1 [59, 60], têm sido imobilizados em polímeros (polidimetilsiloxano, polietilacrilato), permitindo em muitos casos a separação dos reagentes e a eliminação de

solventes. A matriz polimérica funciona aqui como um solvente sólido, a qual permite um ajuste da concentração dos reagentes juntos do catalisador.

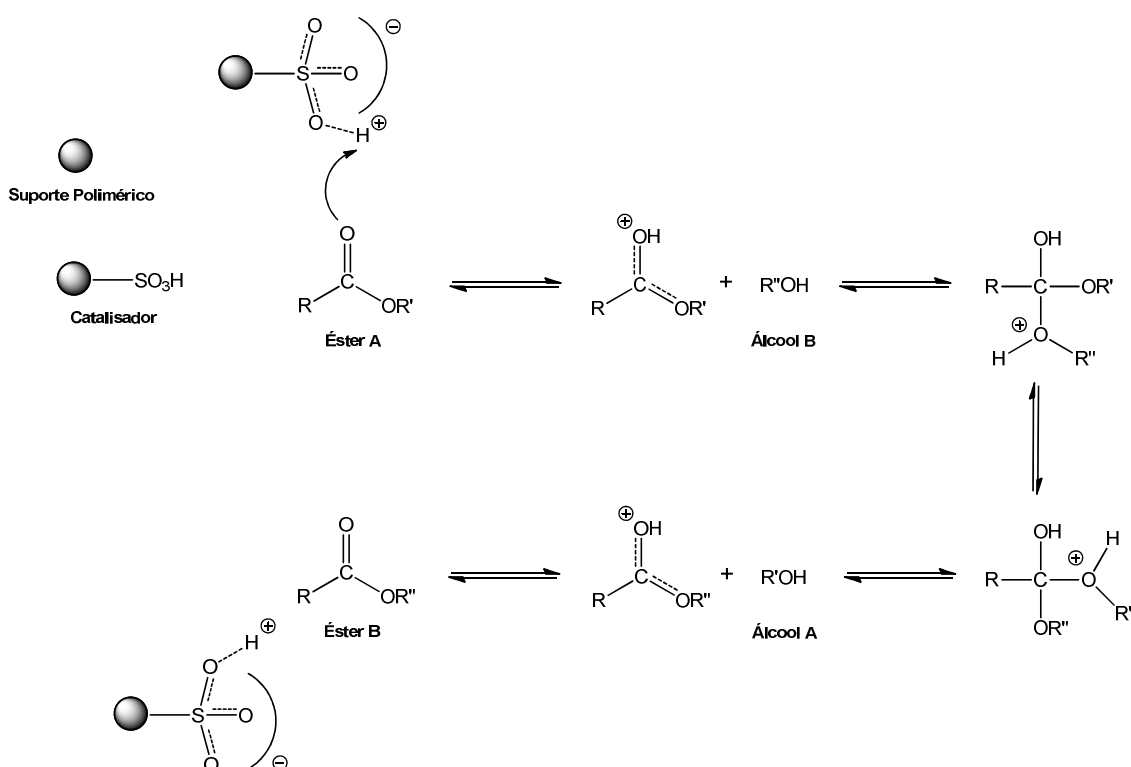
Catalisadores homogéneos, como complexo de metais de transição têm sido imobilizados em matrizes poliméricas, permitindo uma fácil e boa dispersão dos mesmos e, em alguns casos, uma melhoria na selectividade e/ou actividade [53, 61]. No entanto, existem problemas específicos destas membranas, na sua utilização em reacções em fase líquida, nomeadamente a lixiviação do complexo para o meio reaccional [54, 62-64]. A lixiviação do catalisador pode ser também fortemente reduzida pela introdução de grupos volumosos no catalisador e pela preparação de catalisadores na forma de dímeros. A heterogeneização de complexos de metais de transição permite combinar a elevada estabilidade, a fácil reciclagem, a possibilidade de operação em contínuo, características dos catalisadores heterogéneos, com a elevada actividade e enantioselectividade dos catalisadores homogéneos, possibilitando também, a separação dos reagentes, dos produtos das reacções.

A esterificação de ácidos gordos com álcoois de cadeias curtas tem sido avaliada com recurso a polímeros funcionalizados com grupos ácido sulfónico [65].

As resinas sulfónicas à base de estireno-divinilbenzeno são os catalisadores poliméricos mais utilizados em laboratório e na indústria química. A actividade de um catalisador com matriz polimérica é influenciada pelas características da resina e pela quantidade de grupos sulfónicos presentes na sua estrutura. Coutinho *et al.* [66, 67], estudaram a esterificação de ácidos carboxílicos e a alquilação de compostos aromáticos com resinas ácidas.



As resinas com grupos sulfónicos (resinas de troca iónica), principalmente as macroporosas, são catalisadores versáteis e que podem ser utilizadas em substituição do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em diversas reacções [68]. As resinas com grupos ácido sulfónico têm sido avaliadas em reacções de transesterificação (figura 1.5) [69-75].



**Figura 1.5** - Representação esquemática da transesterificação de óleos com álcool, utilizando uma resina sulfónica como catalisador.

A capacidade de troca iónica das resinas determina o teor de grupos sulfónicos acessíveis em meio aquoso. A quantidade de iões retidos pelo catalisador polimérico depende da afinidade dos iões pelo grupo sulfónico e do volume de poros da matriz polimérica. A actividade dos catalisadores sulfónicos está associada ao teor de grupos  $\text{SO}_3\text{H}$  activos, bem como à sua acessibilidade. Assim, a actividade catalítica das resinas sulfonadas, é função da sua textura, ou seja, quanto menor a rigidez das cadeias, mais

fácil é o acesso aos grupos activos, e consequentemente, mais elevada é a actividade catalítica [69].

### 1.3 QUITOSANO

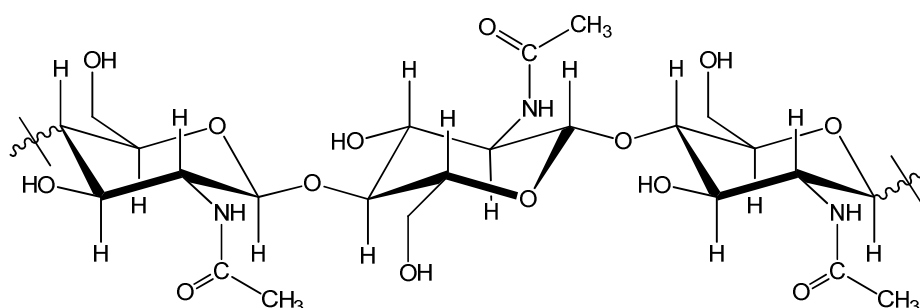
O quitosano, um biopolímero obtido por desacetilação alcalina da quitina, tem sido alvo de diversos estudos devido à sua elevada bioactividade, biocompatibilidade e biodegradabilidade, aliadas às excelentes propriedades de adsorção e complexação. Estas características e a capacidade de poder ser acondicionado em diferentes formas (flocos, esferas, membranas, fibras, ...), ou suportado em materiais inertes (sílica gel, alumina, ...) fazem do quitosano um material passível de ser utilizado em ínfimas áreas (medicina, ambiente, nutrição, cosmética, agricultura, fotografia,...) [76, 77].

A quitina foi isolada pela primeira vez por Henri Braconnot, em 1811, quando estudava substâncias derivadas do *Agaricus volvaceus* e outros fungos, atribuindo-lhe a denominação inicial de fungina. Em 1823, Odier, na realização de um trabalho com insectos, afirmou ter encontrado um tipo de substância semelhante a um componente estrutural das plantas (que se sabe agora, tratar-se de celulose). A essa nova substância identificada nos insectos, Odier decidiu dar o nome de "quitina" (do grego, túnica ou cobertura). Mais tarde, em 1834, Payen isolou pela primeira vez a celulose, dando origem a uma grande controvérsia que se arrastou por mais de um século, sobre as diferenças entre a quitina e a celulose, em parte porque se pensava que a presença de azoto, verificada em alguns dos trabalhos com a quitina, se devia a resíduos proteicos que não podiam ser completamente removidos das amostras [78].

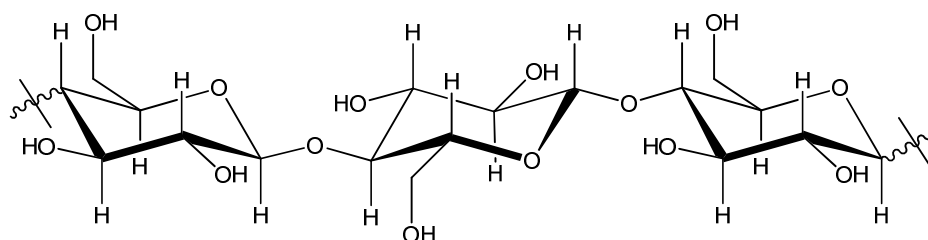
A quitina é o segundo recurso orgânico mais abundante no planeta, muito próximo da celulose, e está presente na estrutura esquelética de muitas classes de invertebrados, como os artrópodes, anelídeos, moluscos e

celenterados, e nas paredes celulares de alguns fungos. Estima-se que sejam produzidas na natureza cerca de  $2,0 \times 10^9$  toneladas de quitina por ano [79].

A quitina é constituída por unidades de 2-acetamido-2-desoxi-D-glucose, também designada *N*-acetil-D-glucosamina (GlcNHAc), unidas por ligações glicosídicas  $\beta(1\rightarrow4)$  (figura 1.6). A sua estrutura é bastante semelhante à da celulose (figura 1.7), na qual o grupo hidroxilo do carbono 2 do anel de glucopirranose se encontra substituído por um grupo acetamida.

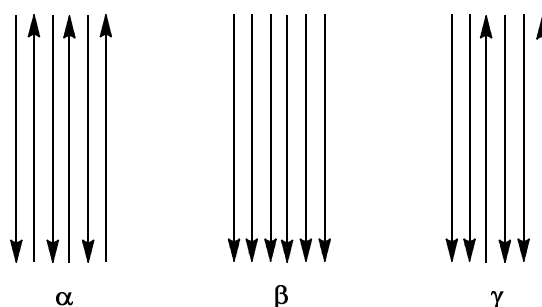


**Figura 1.6** - Estrutura da quitina.



**Figura 1.7** - Estrutura da celulose.

Por ser um produto natural, a quitina não possui uma composição uniforme. As diferentes cadeias polissacarídicas que compõem o polímero apresentam diferenças importantes ao nível do tamanho, percentagem de grupos acetamida e posição destes grupos ao longo das cadeias poliméricas. Dependendo da sua origem, a quitina pode existir sob três formas diferentes, definidas de acordo com a disposição das cadeias que constituem o polímero. Na  $\alpha$ -quitina, as cadeias poliméricas apresentam-se em disposição antiparalela, na  $\beta$ -quitina apresentam-se em disposição paralela e na  $\gamma$ -quitina verifica-se um misto das duas disposições (figura 1.8).

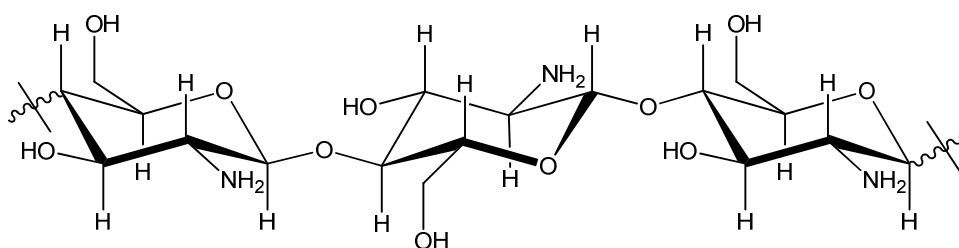


**Figura 1.8** - Orientação das cadeias poliméricas nas diferentes formas de quitina.

A forma mais estável e mais abundante é a  $\alpha$ -quitina, encontrada onde é necessária maior rigidez, como no exoesqueleto dos artrópodes. As outras formas ( $\beta$ -quitina e  $\gamma$ -quitina) são encontradas, por exemplo, nas lulas e são caracterizadas por apresentarem simultaneamente flexibilidade e resistência. Mediante tratamento químico adequado é possível converter as formas  $\beta$  ou  $\gamma$  na forma  $\alpha$ , no entanto, estas conversões são irreversíveis [80].

A quitina, embora sendo uma fonte de matéria-prima com muitas potencialidades, tem uma aplicação ainda muito reduzida, principalmente devido ao seu difícil tratamento e reduzida solubilidade, resultantes da

existência de fortes ligações de hidrogénio entre as cadeias poliméricas [81]. Uma forma de contornar este problema consiste na desacetilação da quitina, em meio fortemente alcalino e a temperaturas superiores a 60 °C. Deste tratamento, resulta o derivado mais importante da quitina, o poli[ $\beta$ -(1-4)-2-amino-2-desoxi-D-glucopiranosose], mais conhecido por quitosano (figura 1.9).



**Figura 1.9** - Estrutura do quitosano.

O quitosano foi obtido pela primeira vez em 1859 por Rouget, quando tratava quitina com uma solução quente de hidróxido de potássio. O produto obtido deste tratamento, ao contrário da quitina inicial, era solúvel em ácidos orgânicos. Este novo produto foi denominado por Rouget como “quitina modificada” e, mais tarde, em 1894, Hoppe-Seyler designou-o pela primeira vez com o nome de quitosano [78].

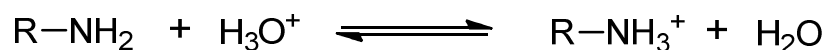
Em princípio, o quitosano pode ser obtido por tratamento ácido ou alcalino da quitina. No entanto, o tratamento ácido não é muito utilizado devido à susceptibilidade das ligações glicosídicas à hidrólise ácida [82]. Para promover a desacetilação da quitina em meio alcalino é necessário recorrer a condições de reacção muito vigorosas, utilizando soluções alcalinas muito concentradas (NaOH 40 a 50%), temperatura elevadas (normalmente superiores a 60 °C) e longos tempos de reacção. Ainda assim, a desacetilação da quitina raramente é completa, embora tal não constitua um problema na maioria dos casos, uma vez que um grau de desacetilação de aproximadamente 60% já permite a solubilização do

polímero em soluções ácidas diluídas. Aliás, tem sido este critério de solubilidade o parâmetro adoptado por muitos autores para distinguir quitina de quitosano.

De uma forma geral, o quitosano não é mais do que um heteropolímero constituído por unidades de *N*-acetil-D-glucosamina (GlcNHAc) e de D-glucosamina (GlcNH<sub>2</sub>) [76].

Mesmo utilizando tratamentos alcalinos para promover a desacetilação da quitina, é preciso ter em conta que as condições normalmente utilizadas nestes tratamentos podem, também, conduzir à quebra das ligações glicosídicas, afectando o tamanho das cadeias poliméricas [82].

Embora insolúvel em água, é possível solubilizar o quitosano em soluções aquosas de ácidos orgânicos, tais como ácido acético, fórmico e cítrico, e em ácidos inorgânicos diluídos como o ácido clorídrico, nítrico e perclórico, devido a protonação dos grupos amino [83]. Com efeito, em meio ácido tem lugar o seguinte equilíbrio apresentado na figura 1.10:



**Figura 1.10** – Equilíbrio ácido-base dos grupos amino do quitosano.

O valor de pKa, para este equilíbrio, situa-se entre 6,3 e 6,7, dependendo do grau de acetilação [76].

Pode dizer-se então, que a solubilidade do quitosano está relacionada com a quantidade de grupos amino protonados (R-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) na cadeia polimérica. Quanto maior a quantidade destes grupos, maior o número de interacções electrostáticas repulsivas entre as cadeias e também maior a solvatação em água [84, 85]. Deste modo, o conhecimento preciso do teor de grupos amino (R-NH<sub>2</sub>) é um factor muito importante que poderá

condicionar a utilização do quitosano nas suas diferentes aplicações. Esta informação é dada em termos de grau de desacetilação ou grau de acetilação. Existem, para a determinação do grau de desacetilação ou grau de acetilação, muitos métodos analíticos, como por exemplo o método da ninidrina [86, 87], a titulação potenciométrica [88], e os métodos de espectroscopia de infravermelho, ultravioleta e ressonância magnética nuclear [89].

### **1.3.1 Aplicações do Quitosano**

Devido à sua abundância como matéria-prima e características únicas, a quitina, o quitosano e seus derivados têm sido utilizados no desenvolvimento de muitos produtos e para as mais diversas áreas de aplicação como medicina, ambiente, nutrição, cosmética, agricultura, fotografia, etc. O quitosano, devido à sua maior versatilidade, tem sido preferido em detrimento da quitina, na maior parte dessas aplicações.

#### **1.3.1.1 Biomedicina**

No que se refere a aplicações biomédicas, o quitosano é mais utilizado do que a quitina. De facto, além de ser mais fácil proceder à modificação química da sua estrutura, o quitosano conjuga as propriedades de biodegradabilidade, biocompatibilidade e bioactividade, com propriedades de adsorção, além da possibilidade de ser moldado para a preparação de membranas para aplicação externa, ou de cápsulas para a aplicação oral [90].

No que concerne à administração por via oral, o quitosano apresenta a vantagem de não ser absorvido pelo organismo. Por outro lado, apresentando propriedades mucoadesivas, pode ser utilizado para promover o transporte de proteínas, fármacos e outras moléculas através da mucosa, tanto a nível do estômago, do intestino, ou mesmo por via nasal [91-93].

São também reconhecidas as capacidades do quitosano na reconstrução de tecidos, pois os estudos já realizados permitiram constatar que o quitosano fomenta o crescimento celular, já que as células aderem fortemente ao polímero e proliferam mais rapidamente. Este comportamento tem sido aproveitado para os estudos em engenharia de tecidos, sendo o quitosano utilizado em trabalhos de regeneração da pele, do tecido ósseo e cartilágneo e na preparação de pele artificial [77, 93-97].

Verificou-se que o quitosano e o seu derivado *N,N,N*-trimetil-quitosano, substâncias com carácter catiónico, são capazes de aumentar a permeabilidade de moléculas hidrofílicas através da mucosa intestinal. Esta propriedade conduziu a um grande número de estudos visando a investigação do uso do quitosano e dos seus derivados para aumentar a permeabilidade intestinal para drogas hidrofílicas com fraca biodisponibilidade por via oral, como são os péptidos [98].

Actualmente, o quitosano é parte constituinte de suturas cirúrgicas, agentes hemostáticos, implantes biodegradáveis e próteses vasculares. É já utilizado como excipiente em soluções orais de medicamentos, sendo actualmente um dos muitos materiais propostos para preparação de microesferas e microcápsulas para transporte de fármacos no organismo [93,99].

A aplicação mais conhecida do quitosano, e de certa forma a responsável pela divulgação comercial deste interessante polissacárido, tem sido a sua utilização em produtos dietéticos como inibidor da digestão de gorduras (“fat trapper”). O quitosano é dissolvido sob as condições ácidas do estômago, onde emulsiona as gorduras, e no intestino o complexo quitosano-gordura gelifica e é expulso do organismo, impedindo que as gorduras sejam absorvidas pelas paredes intestinais [100].



### **1.3.1.2 Agricultura**

Foram realizados estudos utilizando vários tipos de bactérias, onde se verificou a capacidade antibacteriana do quitosano. Pensa-se que os grupos amónio ( $R-NH_3^+$ ) do quitosano, interactivam com os grupos aniónicos presentes nas membranas bacterianas, conduzindo à sua desagregação e originando a morte da bactéria [94]. Por este motivo, o quitosano é actualmente utilizado como revestimento protector e biofungicida para pulverização em frutas, vegetais e sementes. Nos Estados Unidos, já se encontram registados vários pesticidas à base de quitosano [101].

### **1.3.1.3 Cosmética**

O início da aplicação do quitosano na indústria dos cosméticos deveu-se à sua capacidade para formar filmes, tornando-o adequado como constituinte em fixadores para cabelo. Entretanto, com o desenvolvimento de novos derivados do quitosano, tornou-se possível a sua utilização em diversas aplicações, nomeadamente em cosméticos para tratamento capilar e da pele, como constituinte de champôs, fixadores de cabelo, cremes hidratantes e tónicos para a pele entre outros produtos [88].

### **1.3.1.4 Fotografia**

O quitosano tem sido utilizado no desenvolvimento de produtos para fotografia e impressão, principalmente devido à sua resistência ao desgaste,

características ópticas e capacidade para formar filmes que actuam como película protectora no papel fotográfico [102].

### **1.3.1.5 Tratamento de Águas**

O perigo associado à contaminação das águas naturais com metais pesados tem conduzido ao desenvolvimento de várias técnicas para o tratamento de águas residuais ricas neste tipo de poluentes. Os processos mais vulgarmente utilizados incluem a precipitação com carbonatos ou hidróxidos, a adsorção com carvão activado, ou a utilização de resinas de permuta iónica como a Chelex 100 ou Amberlite [103]. Todavia, sob o ponto de vista da protecção ambiental, tem sido dada mais atenção ao desenvolvimento de resinas quelantes que sejam produzidas à base de materiais que provoquem o menor impacto ambiental possível, e por este motivo, os polímeros naturais, tais como ácido algínico, a celulose, a quitina e o quitosano, têm sido muito estudados [104]. Por ser não tóxico e se apresentar na forma catiónica a pH inferior a 6, o quitosano é utilizado como agente floculante no tratamento de águas residuais e como agente complexante no tratamento de águas ricas em metais pesados. O quitosano apresenta uma grande capacidade para fixar moléculas como pesticidas, proteínas e corantes. O grupo amino confere ao quitosano uma maior afinidade para formar complexos com metais de transição do que outros polissacáridos naturais, como a celulose [102]. Com o objectivo de conferir uma maior selectividade na fixação de metais pesados, tem sido sintetizada uma grande variedade de derivados do quitosano.

### 1.3.1.6 Cromatografia

A presença de grupos amino e hidroxilo livres no quitosano, torna-o um suporte cromatográfico bastante funcional, permitindo o desenvolvimento de vários tipos de derivados, e consequentemente, a sua utilização em diferentes aplicações cromatográficas. A maior parte dos trabalhos desenvolvidos, refere-se à separação de substâncias quirais, mas existem diversos estudos acerca da adsorção de metais pesados por parte de derivados do quitosano com algumas referências à separação de metais em HPLC e estudos referentes à separação de proteínas e aminoácidos [105].

Para as aplicações em separações de substâncias quirais, tem sido desenvolvido um grande número de derivados do quitosano que podem ou não encontrar-se imobilizados em sílica, embora esta imobilização seja a opção escolhida na maior parte dos trabalhos científicos. Independentemente do método escolhido, estes estudos concentram-se no desenvolvimento de derivados do quitosano que conduzam a maior selectividade na separação, mas que não sejam solúveis nos solventes utilizados no processo de eluição cromatográfica [106-109].

Quando o objectivo é a separação de metais, os polissacáridos naturais competem com as resinas sintéticas, já muito difundidas no mercado, devido à crescente atenção que tem sido dada ao desenvolvimento de produtos que causem menor impacto ambiental. Deste modo, além do grande número de trabalhos sobre a síntese de derivados do quitosano, muitos outros estudos concentram-se na selectividade destes para a adsorção de metais de transição, que é um passo necessário para a sua aplicação em fases estacionárias cromatográficas [89, 104, 110-112]. Foram realizados, também, alguns trabalhos envolvendo a utilização de alguns derivados do quitosano em fases estacionárias cromatográficas, para separação de proteínas e fenóis [113, 114].

## 1.3.2 Derivatizações do Quitosano

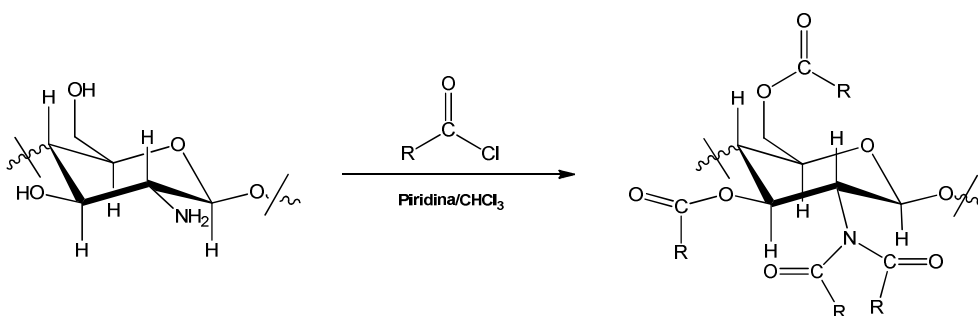
Nos últimos anos, têm sido realizados muitos estudos baseados em novas modificações químicas da estrutura da quitina e do quitosano, com o objectivo de aumentar ainda mais as potencialidades destes materiais. No caso da quitina, estas modificações são de difícil introdução devido à reduzida solubilidade do polímero. De forma a contornar este problema, alguns trabalhos recentes descrevem modificações da quitina em meio heterogéneo, que no entanto apresentam baixos rendimentos e dão por vezes origem à degradação parcial do polímero [82]. É, por isso, importante que se consigam realizar modificações do polímero em meio homogéneo, recorrendo a condições reaccionais suaves. Deste modo, ou se procede a uma pré-modificação específica da quitina por introdução de grupos que desfavoreçam a formação de ligações de hidrogénio entre as cadeias poliméricas, ou então, desacetila-se a quitina, dando origem ao quitosano. Este, por ser o derivado solúvel mais importante da quitina, passou a ser o ponto de partida para a maior parte das sínteses que visam a obtenção de novos materiais baseados na quitina.

Seguidamente descrevem-se algumas das reacções mais conhecidas e utilizadas para a derivatização do quitosano, com o objectivo de mostrar um pouco da dinâmica que tem sido dada à modificação destes polímeros, contribuindo muito para ampliar as suas aplicações.

### 1.3.2.1 Acilação

A acilação do quitosano realizada com um anidrido ou um haleto de acilo, ocorre preferencialmente nos grupos amino, pois a acilação dos grupos hidroxilo é um processo reaccional mais lento. Se a acilação for realizada de forma controlada, pode conduzir a um derivado de quitosano

parcialmente acetilado, algo a que determinados autores classificam de “quitina alcalina” [115, 88]. Este produto é semelhante ao que se obtém por desacetilação parcial da quitina, mas com a vantagem de superior facilidade de preparação. Se este tipo de reacção for realizada de uma forma intensiva, verifica-se a acetilação conjunta dos grupos amino e hidroxilo, produzindo um derivado poliacetilado do quitosano, solúvel em solventes orgânicos comuns como o clorofórmio [115] (figura 1.11).

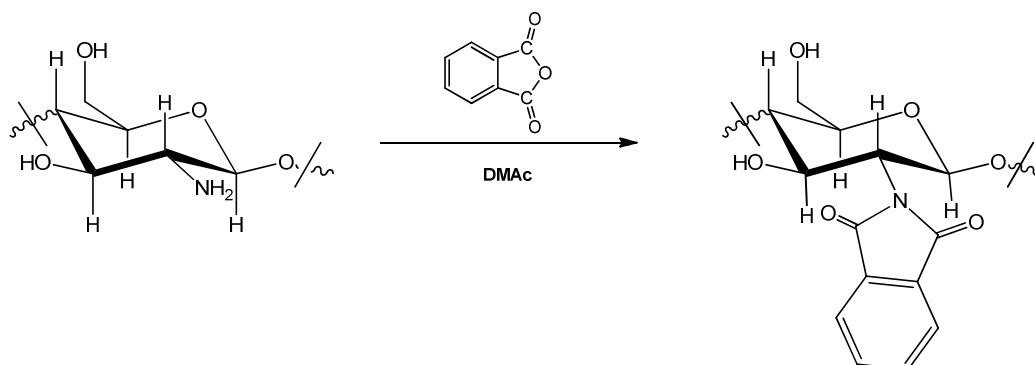


**Figura 1.11** - Acilação intensiva do quitosano com cloreto de acilo.

### 1.3.2.2 *N*-ftaloilação

Uma outra modificação corrente do quitosano, desenvolvida por Kurita *et al.* [116], baseia-se na reacção com ácido ftálico, que resulta na introdução do grupo ftaloílo no átomo de azoto dos grupos amino. Desta forma, além de actuar como um grupo protector dos grupos amino, o grupo ftaloílo favorece a solubilidade do polímero em solventes orgânicos, por ser volumoso e impedir a formação de ligações de hidrogénio intermoleculares (figura 1.12). A posterior remoção do grupo ftaloílo, se desejada, é

facilmente realizada com hidrazina, e o polímero readquire os grupos amino livres originais.



**Figura 1.12** – *N*-ftaloilação do quitosano.

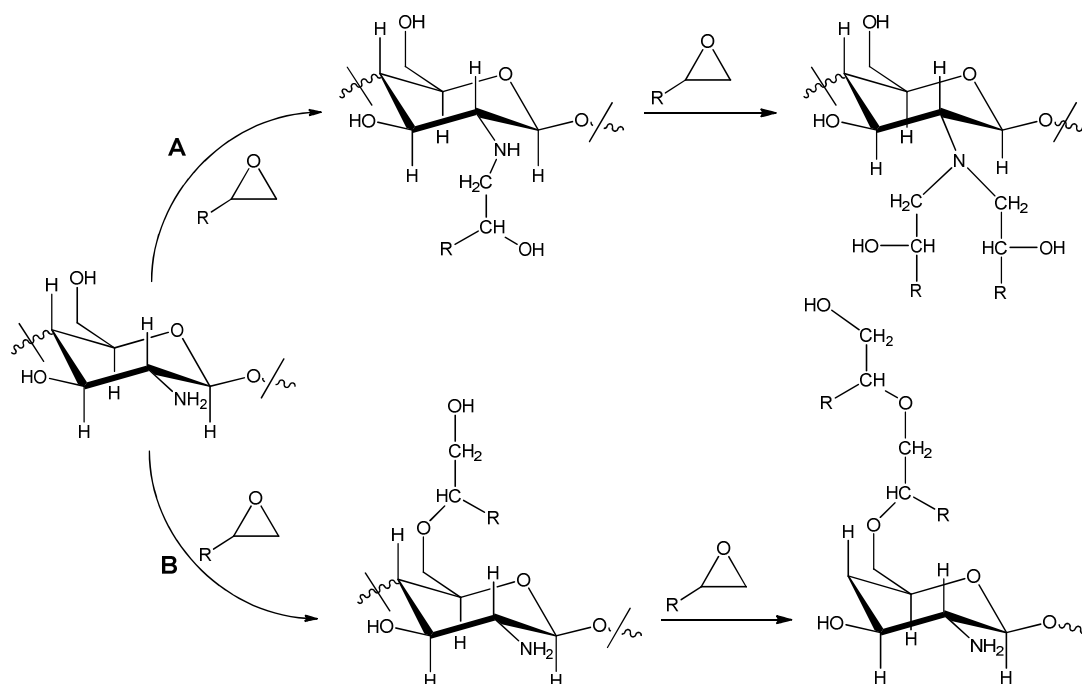
### 1.3.2.3 Sulfonação

Naggi *et al.* [117] desenvolveram a sulfonação selectiva do grupo hidroxilo primário (C<sub>6</sub>) do quitosano, utilizando uma mistura de ácido sulfúrico/ácido clorossulfónico (2:1), à temperatura ambiente, obtendo graus de sulfonação superiores a 95%. A sulfonação selectiva no átomo de azoto (*N*-sulfonação) pode ser realizada a partir da uma suspensão de quitosano numa solução aquosa de carbonato de sódio, por reacção com o aducto de trimetilamina e trióxido de enxofre (Me<sub>3</sub>NSO<sub>3</sub>) [118].

### 1.3.2.4 Alquilação

Lang *et al.* [89] sintetizaram derivados *N*-hidroxialquilados e *O*-hidroxialquilados, através de reacções do quitosano com os epóxidos apropriados. Dependendo das condições de reacção, a substituição pode

ocorrer nos grupos amino ou nos grupos hidroxilo dando origem aos derivados *N*-hidroxialquilados ou *O*-hidroxialquilados do quitosano, ou mesmo a uma mistura de ambos os tipos. Se a reacção for realizada em meio neutro ou ácido, a *N*-alquilação é favorecida, ao passo que, se forem utilizadas condições alcalinas, é favorecida a *O*-alquilação (figura 1.13).



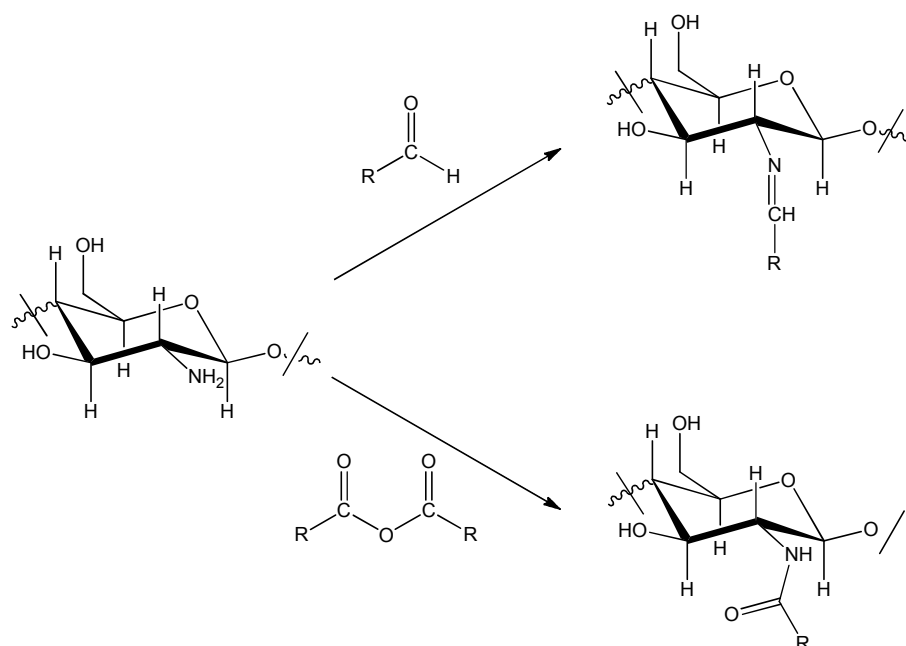
**Figura 1.13** - Reacção do quitosano com epóxidos (A -  $\text{pH} \leq 7$ , B -  $\text{pH} > 10$ ,  $\text{R} = -\text{H}$ ,  $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$  ( $n = 0$  ou  $1$ )).

### 1.3.2.5 Fosforilação

A fosforilação do quitosano, com pentóxido de fósforo em ácido metanossulfónico, produz um derivado hidrossolúvel. O grau de substituição depende da quantidade de pentóxido de fósforo utilizada, podendo aproximar-se de 1 (equivalente a 100%) quando se utilizam 4 equivalentes de  $\text{P}_2\text{O}_5$  por monómero [119].

### 1.3.2.6 Formação de amidas e bases de Schiff

O grupo amina do quitosano é mais reactivo perante electrófilos do que os grupos hidroxilo, sendo susceptível de reagir com aldeídos e cetonas para formar iminas, ou com anidridos originando amidas (figura 1.14).

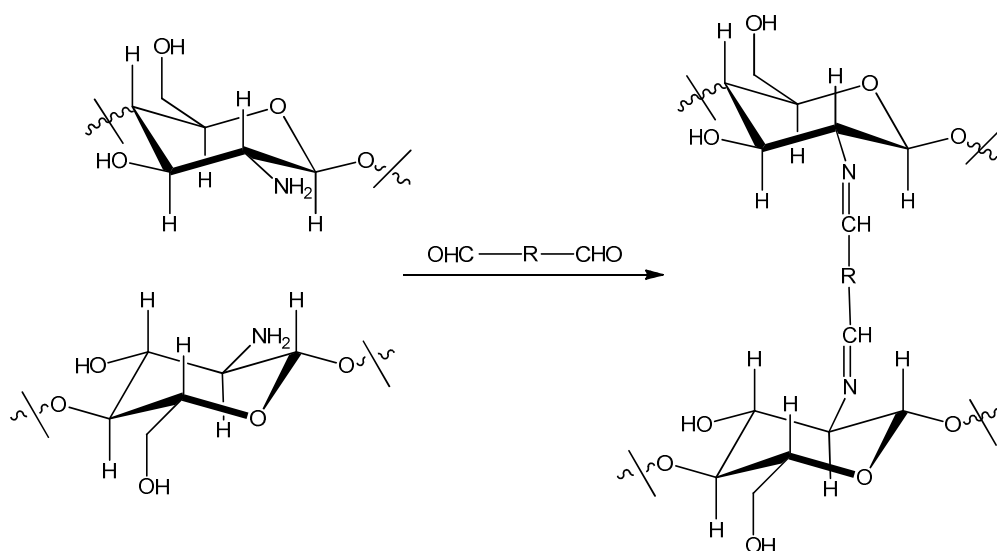


**Figura 1.14** - Reacção do quitosano com aldeídos e com anidridos, para formação de bases de Schiff e amidas, respectivamente (R = grupo arilo ou alquilo).

Geralmente, a reacção é realizada solubilizando previamente o quitosano numa solução de ácido acético/metanol, seguida da adição do anidrido, para formar o derivado *N*-acilquitosano, ou do aldeído/cetona, para formar os derivados de *N*-arilideno- ou *N*-alquilidenoquitosano (figura 1.14) [89].



A reacção do quitosano com dialdeídos, como o glutaraldeído, produz ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, sendo o produto resultante muito utilizado na imobilização de enzimas (figura 1.15) [120, 121].

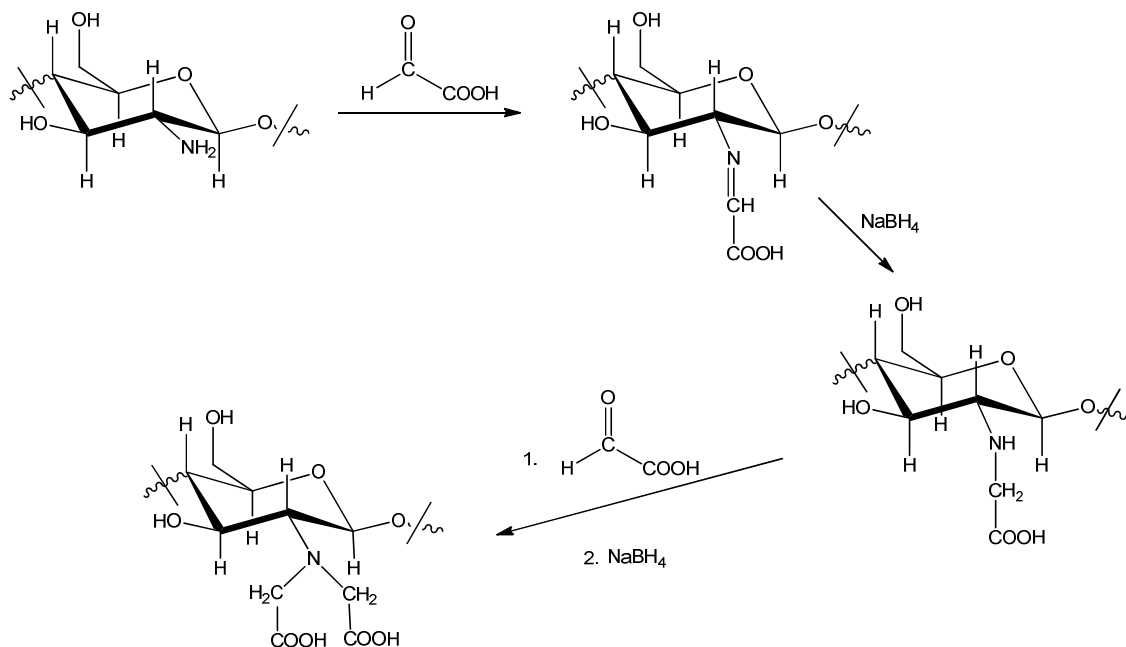


**Figura 1.15** - Formação de ligações cruzadas entre cadeias de quitosano.

### 1.3.2.7 Carboxialquilação

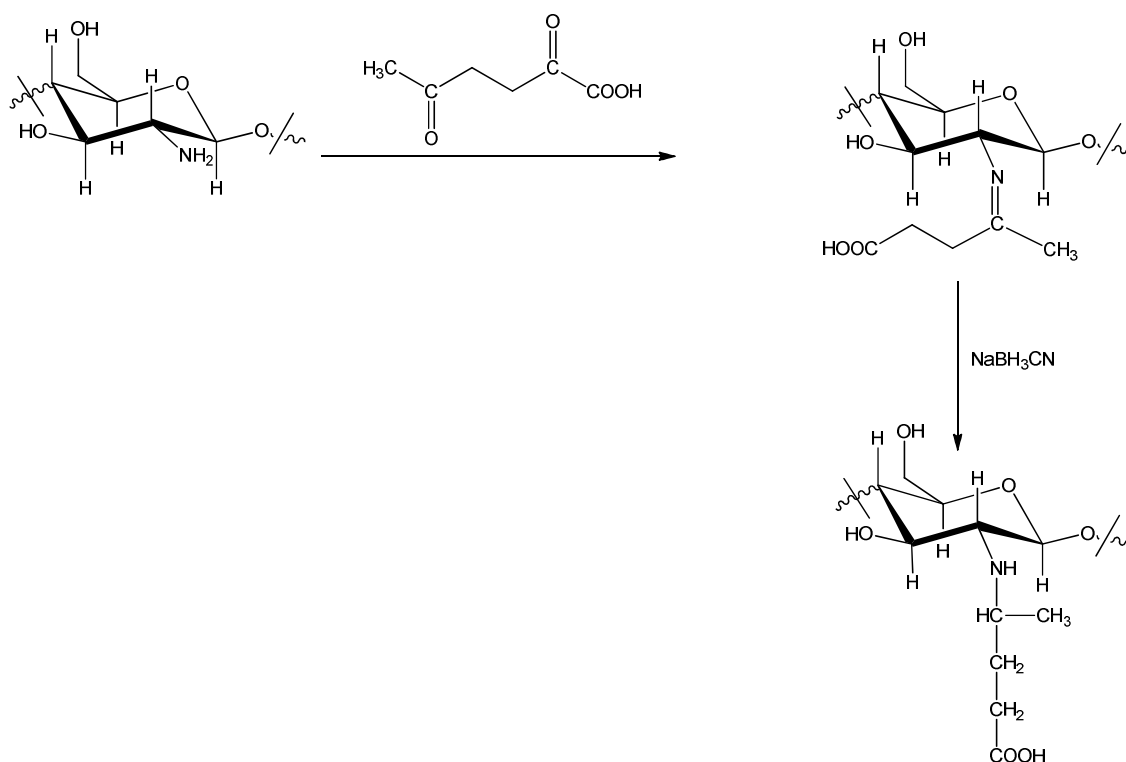
Os derivados carboxialquilados do quitosano são dos exemplos mais interessantes de quitosano modificado. A carboxialquilação confere grande versatilidade ao quitosano, possibilitando a sua solubilização tanto em meio ácido como em meio alcalino. Os derivados *N*-carboximetilados do quitosano podem ser obtidos por alquilação redutiva. Por exemplo, a reacção entre o quitosano e o ácido glioxílico dá origem a uma base de Schiff que, por redução com cianoboro-hidreto de sódio, conduz a um derivado solúvel em água, o *N*-carboximetilquitosano. Quando se dispõe de um grande excesso de ácido glioxílico, por exemplo, numa relação entre

grupos amino e ácido glicólico na ordem de 1:9, pode-se obter o *N,N'*-dicarboximetilquitosano, a partir da redução com boro-hidreto de sódio [122] (figura 1.16).



**Figura 1.16** - Esquema da síntese do *N*-carboximetilquitosano e do *N,N'*-dicarboximetilquitosano.

Um outro derivado do quitosano, o *N*-carboxibutilquitosano, pode ser obtido através da reacção entre o quitosano e o ácido levulínico, dando origem a uma base de Schiff. A posterior redução desta imina com borohidreto ou cianoboro-hidreto de sódio dá origem ao *N*-carboxibutilquitosano [123] (figura 1.17).



**Figura 1.17** - Esquema da síntese do *N*-carboxibutilquitosano.

Lee *et al.* [124] iniciaram o desenvolvimento de derivados carboxietilados do quitosano com a síntese do *O*-carboxietilquitosano por hidrólise alcalina do *O*-(2-cianoetil)quitosano, quando preparavam membranas para estudos de pervaporação. Mais tarde foram sintetizados alguns derivados *N*-carboxietilquitosano via adição de Michael com acrilato de etilo [81] ou acrilato de metilo [125]. Desta adição nucleófila, resultaram intermediários que, por hidrólise com hidróxido de sódio, conduzem a derivados *N*-carboxietilquitosano.

Num outro trabalho, Orienti *et al.* [126] sintetizaram o *N*-carboxietilquitosano por alquilação com ácido 3-bromopropanóico em meio água/piridina, para utilização como material de suporte para um gel de aplicação tópica contendo vitamina B6.

Recentemente, Skorik *et al.* [127] realizaram a síntese do *N*-(2-carboxietil)quitosano, por reacção do quitosano com ácido 3-X-propanóico (com X = Cl, Br ou I), sob condições alcalinas moderadas (pH 8-9). Os autores verificaram que, nas condições reaccionais utilizadas, a introdução dos grupos carboxietilo é regiosselectiva, ocorrendo exclusivamente nos grupos amina. Uma das vantagens deste método consiste na reduzida toxicidade dos reagentes utilizados.