

Estudo da formação de base de Schiff a partir da Quitosana com diferentes graus de desacetilação

Nayara Gabrielle S. Cavalcante* (Graduanda em Química na Universidade Federal do RN – UFRN);

Giullia Perobelli; (Graduanda em Química na Universidade Federal do RN – UFRN);

Ana Cristina F. de Brito Pontes; (Prof. Ad. do IQ na Universidade Federal do RN – UFRN);

Daniel de Lima Pontes; (Prof. Ad. do IQ na Universidade Federal do RN – UFRN);

*E-mail: nayaragsca@gmail.com

resumo:

O trabalho caracterizou duas amostras de quitosana com diferentes graus de desacetilação. A QP possui massa molar de $4,1 \times 10^4$ g/mol e grau de desacetilação de 52,06 % enquanto a QD, mais desacetilada, possui massa molar $2,4 \times 10^4$ g/mol e 89,93 % de desacetilação. As bases de Schiff formadas a partir da quitosana e dos aldeídos vanilina, o-vanilina e 3,4-dihidroxibenzaldeído apresentaram no infravermelho o estiramento C=N característico de iminas em: 1634 cm^{-1} (QP/OV), 1627 cm^{-1} (QD/OV), 1673 cm^{-1} (QP/vani), 1642 cm^{-1} (QD/vani), 1658 cm^{-1} (QP/DB) e 1646 cm^{-1} (QD/DB).

No Uv-Vis, a QP/OV apresentou bandas referentes à ligação C=N em 308 e 339 nm. Enquanto para a QD/OV há a presença de uma banda em 213 nm que não se faz presente nessa região para a o-vanilina. Nos espectros das iminas QP/vani e QP/DB, há a inversão da intensidade de absorbância das bandas em 206 nm e 230 nm em relação às bandas dos aldeídos precursores. As bases de Schiff QD/vani e QD/DB não apresentaram no Uv-Vis diferenças significativas quando comparadas com a vanilina e o 3,4-dihidroxibenzaldeído, respectivamente.

A análise termogravimétrica revelou menor estabilidade térmica quando forma base de Schiff com a vanilina e com o 3,4-dihidroxibenzaldeído. Por outro lado, maior estabilidade térmica da quitosana quando modificada pela o-vanilina, sendo a QD/OV termicamente mais estável.

palavras-chave: Quitosana; Base de Schiff.

1. Introdução

A quitina é um dos constituintes presentes em exoesqueletos de animais marinhos, juntamente com CaCO_3 , proteínas, lídeos e pigmentos¹⁻³. É um polissacarídeo de cadeia linear, constituída quase que exclusivamente por unidades de 2-acetamino-2-desoxi-D-glicopirranose unidas por ligações β -(1 \rightarrow 4)³⁻⁴ (Figura 1). Já a quitosana é um dos principais derivados de quitina, correspondendo a um copolímero constituído de unidades 2-acetamido-2-desoxi-D-glicopirranose (GlcNAc) e 2-amino-2-desoxi-D-glicopirranose (GlcN) unidas pelo mesmo tipo de ligação glicosídica presente na quitina (Figura 1).

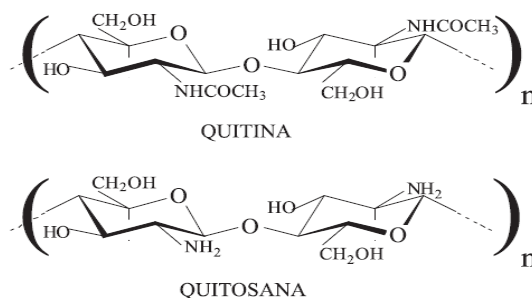


Figura 1 – Representação das unidades repetidoras de Quitina e Quitosana (Battisti, M. V.; Campana-Filho, S. P., 2008, 2014).

A quitosana (QT) apresenta grupos funcionais potencialmente reativos: grupos amino ($-NH_2$), além de vários grupos hidroxilas primários e secundários nas posições C-2, C-3 e C-6, respectivamente, que apresentam forte afinidade com a água (PETER, 1995). As modificações nestes grupos produzem diferentes materiais que podem ter diversas aplicações. Dentre as modificações que a QT pode sofrer, temos, por exemplo, a formação da base de Schiff (BS). Este tipo de modificação tem chamado bastante atenção por parte dos pesquisadores, tendo em vista sua diversidade de aplicações como atividade biológica, dentre elas antibacteriana (SARI et al, 2003), antifúngica (ECHEVARRIA et al, 1999), antimicrobiana (SAKYAN et al, 2004), anti HIV (PANDEYA et al, 1999) e atividade antitumoral (DIMMOCK, 1997). As BS apresentam um papel importante na química de coordenação, pois formam complexos estáveis com vários metais de transição.

Assim, o objetivo do trabalho é realizar a modificação da quitosana purificada e desacetilada com três aldeídos: a orto-vanilina, a vanilina e o 3,4-dihidroxibenzaldeído, a fim de formar BS biopoliméricas e caracterizá-las pelas técnicas de espectroscopia na região do Infravermelho e Uv-visível, além do estudo sobre a estabilidade térmica.

2. Metodologia

2.1 Método de purificação da quitosana

O procedimento de purificação da quitosana comercial tem como base a dissolução de quitosana em ácido acético. À essa mistura, foi adicionado acetato de sódio 0,2 M. Essa suspensão foi mantida sob agitação constante por 24 horas. Após a agitação, a amostra foi filtrada em funil de placa porosa para a retirada da parte insolúvel. Etanol foi adicionado à solução filtrada, o precipitado formado foi então filtrado em funil de placa porosa, lavada com álcool etílico e acetona.

2.2 Procedimento de desacetilação da quitosana

O procedimento a fim de obter uma quitosana com maior grau de desacetilação seguiu, também, a metodologia de Filho e Signini (2001). Preparou-se um banho de areia com a temperatura de 110 °C para deixar a quitosana comercial em solução de hidróxido de sódio (40 %). Depois de 2 horas a solução foi filtrada e lavou-se o pó obtido até a água de lavagem atingir um pH neutro. A quitosana com maior grau de desacetilação também foi purificada, e para essa purificação seguiu-se o mesmo método citado anteriormente.

2.3 Determinação da Massa Molar Viscosimétrica

Para determinações de viscosidade intrínseca, $[\eta]$, foi adotado o procedimento descrito por Signini e Campana Filho (2001). Utilizando a equação (Mark-Houwink) abaixo é possível a determinação da massa molar viscosimétrica.

$$[\eta] = K.M_v^\alpha$$

Em que, $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca da solução, K é uma constante característica do polímero e depende da temperatura e do solvente, α é a constante característica da geometria da molécula do polímero e M_v é a massa molecular viscosimétrica.

2.4 Formação da Base de Schiff

Bases de Schiff foram formadas pelo contato da quitosana purificada com a solução do aldeído (vanilina, orto-vanilina e 3,4-dihidroxibenzaldeído) em metanol a 50 °C por 5 horas. Em seguida, o precipitado formado foi lavado com etanol para retirar o excesso do aldeído e armazenadas em dessecador. O mesmo procedimento foi adotado para a síntese de bases de Schiff a partir da quitosana purificada com maior grau de desacetilação e os aldeídos já citados.

2.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho

Para a obtenção de espectros na região do infravermelho foi preparada uma pastilha de KBr contendo cada uma das amostras do polímero, sendo elas: a quitosana purificada, quitosana purificada com maior percentual de desacetilação e as bases de Schiff provenientes das duas diferentes amostras de quitosana com os aldeídos o-vanilina, vanilina, 3,4-dihidroxibenzaldeído). O equipamento utilizado para obter os espectros foi o Espectrofotômetro Shimadzu, modelo FTIR-8400S.

2.6 Espectroscopias na Região do Ultravioleta Visível

Os espectros na região do ultravioleta visível foram obtidos em meio aquoso utilizando o espectrofotômetro Uv-visível Agilent, modelo 8453.

2.7 Análise Termogravimétrica e Análise Termogravimétrica Diferencial

As análises Termogravimétrica e Termogravimétrica Diferencial foram obtidas utilizando o equipamento Analisador termogravimétrico TGA/DSC simultâneo, modelo SDT Q600.

3. Resultados e discussão

Filho e Signini (2001) relatam três formas distintas de purificação da quitosana: neutra, acetato e cloridrato. Em seu estudo eles caracterizaram e compararam quanto à solubilidade, hidrofobicidade, morfologia de suas superfícies e cristalinidade. A metodologia utilizada neste trabalho foi a purificação na forma de acetato por conferir a quitosana maior solubilidade. Os resultados de caracterização como grau de desacetilação (GD) e massa molar viscosimétrica (M_v) da quitosana purificada (QP) e quitosana com maior grau de desacetilação (QD) são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Valores médio do grau de desacetilação (GD) e da massa molar viscosimétrica (M_v) da quitosana purificada e quitosana mais desacetilada.

	GD (%)	$M_v \times 10^4$ (g/mol)
QP	52,1	4,1
QD	89,9	2,4

(Fonte: próprio autor)

Figura 1 mostra a proposta da reação da QT com a vanilina, onde o grupo R é uma metoxila, o mesmo mecanismo vale para a orto-vanilina e para o 3,4-dihidroxibenzaldeído.

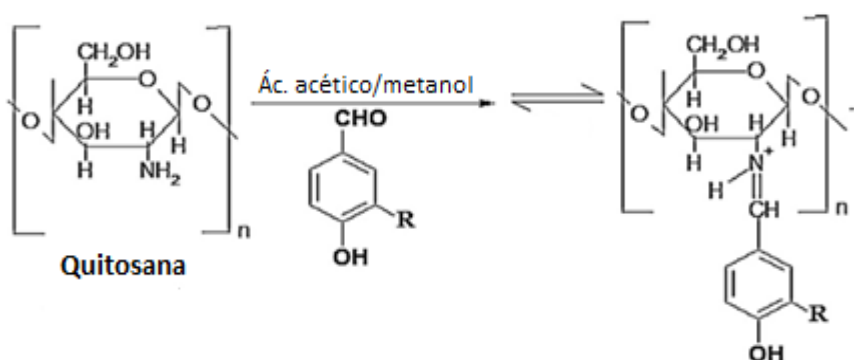


Figura 1 – Modificação química da quitosana com a vanilina (Adaptado de GUINESI, L. S., CAVALHEIRO, É. T. G., 2006, 557).

Tabela 2 – Solubilidade dos compostos sintetizados, no qual parcialmente solúvel (PS), solúvel (S) e insolúvel (-).

	Água	DMSO	DMF	Éter etílico	Etanol	Metanol	Ác. Acético
QP	-	-	-	-	-	-	S
QD	-	-	-	-	-	-	S
QP/OV	PS	PS	-	-	-	-	S
QD/OV	PS	PS	-	-	-	-	S
QP/vani	PS	PS	-	-	-	-	S
QD/vani	PS	PS	-	-	-	-	S
QP/DB	PS	PS	-	-	-	-	S
QD/DB	PS	PS	-	-	-	-	S

(Fonte: próprio autor)

A quitosana possui um caráter insolúvel em água devido a sua grande cadeia hidrocarbônica, porém também possui insolubilidade em soluções básicas e em soluções orgânicas. Por outro lado, é solúvel em soluções ácidas com pH menor que 6 devido a protonação do grupo amino (NH_2), gerando uma espécie catiônica e mais solúvel em solventes polares, sendo comumente utilizado o ácido acético para solubilização desse polímero. Após as modificações feitas no grupo amino da QT a fim de formar o grupo imina ($\text{C}=\text{N}$), observou-se que as bases de Schiff seguem o mesmo padrão de solubilidade apresentado pela quitosana, com a exceção para a parcial solubilidade em dimetilsulfóxido (DMSO) e em água.

O estudo da caracterização da modificação química da QT foi realizado por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) e espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível (Uv-Vis). A Figura 2 mostra o espectro de infravermelho para as amostras de quitosana (2a) purificada e desacetilada, já a figura 2b mostra os espectros para as amostras de quitosana modificadas.

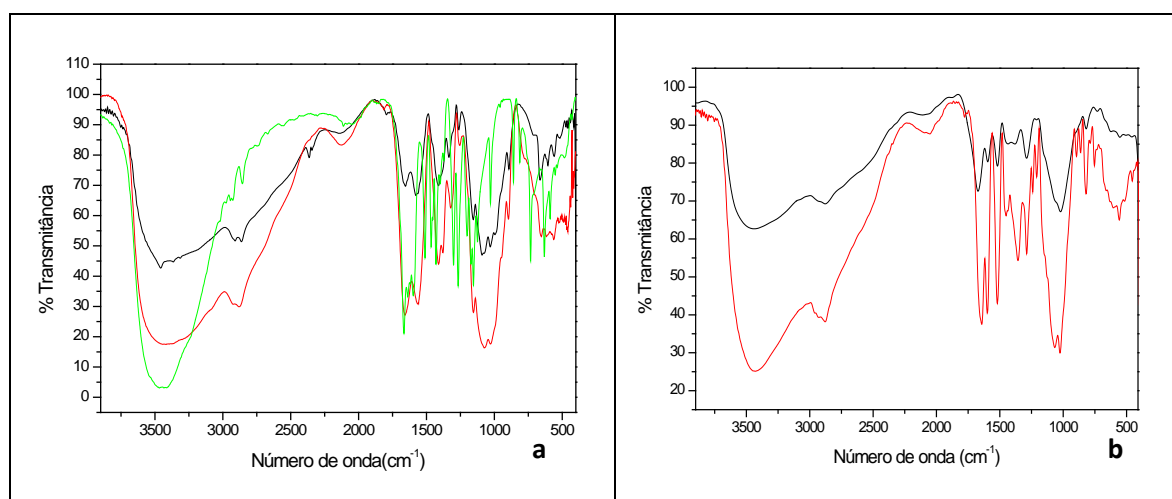


Figura 2 – Espectro de Infravermelho em pastilha de KBr: (a) quitosana purificada (-), quitosana desacetilada purificada (-) e vanilina (-); (b) Bases de Schiff da QP(-), QD (b) (-).

Tabela 3 - Atribuições das bandas de infravermelho para as amostras de quitosana purificadas e dos aldeídos: vanilina, o-vanilina e 3,4-dihidroxibenzaldeído (δ = deformação; ν = estiramento).

ATRIBUIÇÕES DAS BANDAS IV (cm⁻¹)

Quitosana	$\nu_{C=O}$ (amida I)	δ_{N-H} (amida II)	δ_{C-N} (amida III)	$\nu_{COC \beta-(1-4)}$	δ_{CO}	ν_{OH}	ν_{C-H}
QP	1654	1553	1407	1155	1064	3420	2871
QD	1653	1573	1412	1150	1090	3456	2857

Bases de Schiff	$\nu_{C=O}$ (aldeído)	δ_{N-H} (amina)	δ_{C-N} (imina)	$\nu_{COC \beta-(1-4)}$	δ_{CO}	ν_{OH}	ν_{C-H}
Vanilina	1661	-	-	-	1161	3440	2856
O-vanilina	1639	-	-	-	1069	3014	2971
DB	1654	-	-	-	1156	3285	2868

(Fonte: próprio autor)

A tabela 3 apresenta as principais bandas características da QP, QD e dos aldeídos. Pode-se observar a sobreposição de muitas bandas entre os aldeídos e a quitosana. Os deslocamentos observados são condizentes com os valores relatados na literatura.

Os outros dois aldeídos utilizados para a modificação química foram a orto-vanilina e o 3,4 - dihidroxibenzaldeído, a Figura 3 mostra os IV obtidos para as bases de Schiff obtidas para a QP e QD.

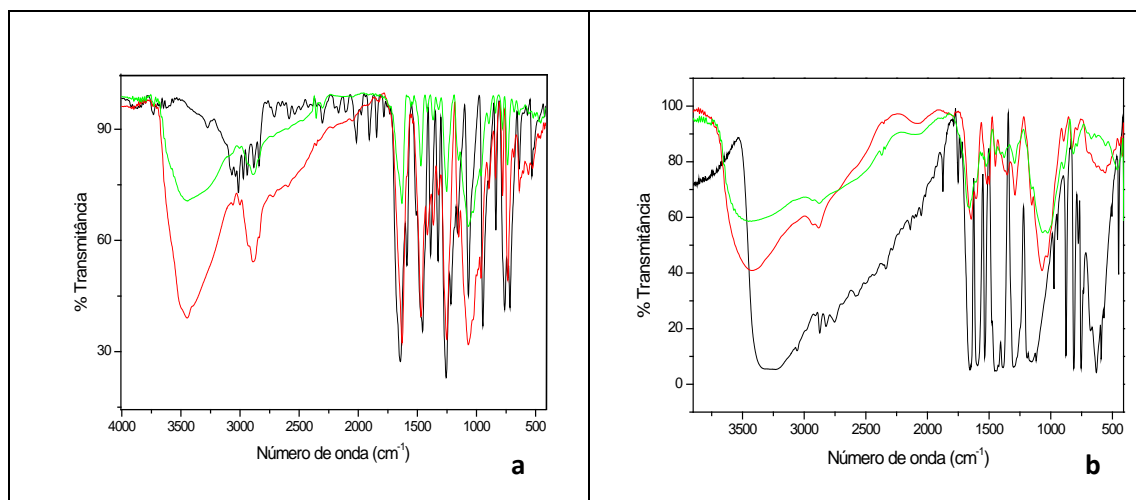


Figura 3 – Espectro de Infravermelho em pastilha de KBr: (a) para orto-vanilina (-), BS QP/OV (-) e BS QD/OV (-); (b) para 3,4-dihidroxibenzaldeído (-), BS QP/DB (-) e BS QD/DB (-).

As principais bandas que são observadas no espectro de IV da BS QP/vani: estiramento O-H resultante de associação polimérica (3444 cm⁻¹), estiramento C=N (1673 cm⁻¹), o estiramento C-O de álcool secundário da quitosana (1021 cm⁻¹), o estiramento C-O de éter aromático da vanilina (1290 cm⁻¹).

Por outro lado, a QD/vani possui deslocamentos em suas bandas em relação à QP/vani, apresentando o estiramento O-H resultante de associação polimérica em 3436 cm⁻¹, estiramento

C=N em 1642 cm^{-1} , estiramento C-O de álcool secundário da quitosana em 1024 cm^{-1} e o estiramento C-O de éter aromático da vanilina em 1288 cm^{-1} .

As principais bandas identificadas na BS QP/OV (Figura 3a) são: estiramento O-H resultante de associação polimérica (3444 cm^{-1}), estiramento C=N (1634 cm^{-1}), além do estiramento C-O de álcool secundário da QT (1069 cm^{-1}), o estiramento C-O de éter aromático da OV (1249 cm^{-1}) e banda referente à substituição orto no anel aromático (737 cm^{-1}).

Enquanto na QD/OV as principais bandas identificadas são: estiramento O-H resultante de associação polimérica (3449 cm^{-1}), estiramento C=N (1627 cm^{-1}), o estiramento C-O de álcool secundário da quitosana (1070 cm^{-1}), o estiramento C-O de éter aromático da orto-vanilina (1249 cm^{-1}) e banda referente à substituição orto no anel aromático (735 cm^{-1}).

Já a BS QP/DB possui como principais bandas no IV estiramento O-H resultante de associação polimérica (3444 cm^{-1}), estiramento C=N (1658 cm^{-1}), o estiramento C-O de álcool secundário da quitosana (1062 cm^{-1}), o estiramento C-O de éter aromático do 3,4-dihidroxibenzaldeído (1293 cm^{-1}).

Para a base de Schiff obtida da quitosana desacetilada, QD/DB, as principais bandas no IV são: estiramento O-H resultante de associação polimérica (3419 cm^{-1}), estiramento C=N (1646 cm^{-1}), o estiramento C-O de álcool secundário da quitosana (1070 cm^{-1}), o estiramento C-O de éter aromático do 3,4-dihidroxibenzaldeído (1288 cm^{-1}).

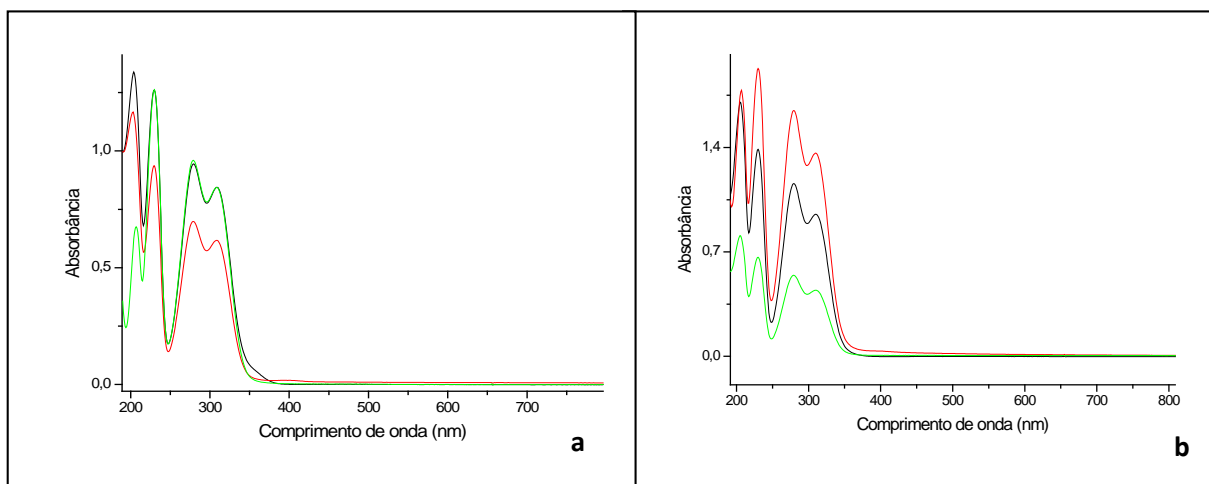


Figura 4 - Espectro de Uv-Vis na região de 200 à 800 nm em meio aquoso: (a) para vanilina (-), BS QP/vani (-) e BS QD/vani (-); (b) para 3,4-dihidroxibenzaldeído (-), BS QD/DB (-) e BS QP/DB (-).

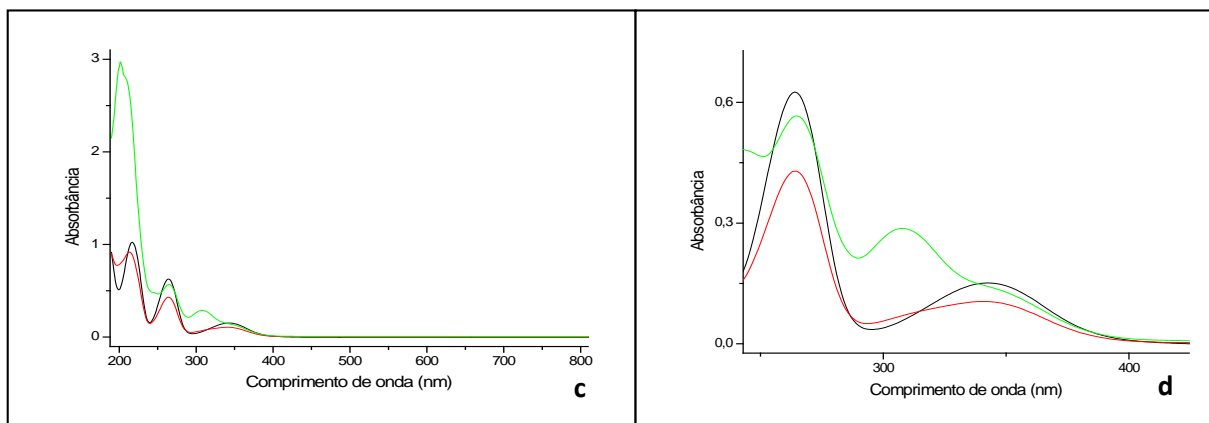


Figura 5 - Espectro de Uv-Vis na região de 200 à 800 nm em meio aquoso: (c) para o-vanilina (-), BS QP/OV (-) e BS QD/OV (-); (d) ampliação do espectro (c) na região de 250 à 400 nm.

No Uv-Vis, as bases de Schiff QP/vani e QD/vani apresentaram um espectro semelhante ao do aldeído vanilina com bandas em 206 nm, 230 nm, 279 nm e 310 nm. Porém as bandas em 206 nm e 230 nm da QP/vani possuem inversão na intensidade de absorbância em relação às bandas presentes nessa região para a vanilina.

Enquanto para a QP/OV, houve o aparecimento de quatro bandas (205, 265, 308 e 339 nm), sendo duas bandas referentes ao grupo funcional C=N em 308 e 339 nm, enquanto a banda referente ao grupo C=O da OV (342 nm) não se faz presente. Já o espectro da QD/OV, apresenta bandas muito semelhantes as da orto-vanilina (217, 264 e 342 nm). Porém, em seu espectro há a presença de uma banda em 213 nm e ausência em 217 nm.

Por outro lado, a modificação da quitosana com o 3,4-dihidroxibenzaldeído, assim como a modificação com a vanilina, apresentou compostos com espectros semelhantes ao do aldeído precursor, porém, para a BS QP/DB há inversão de intensidade de absorbância das bandas em 205 e 230 nm em relação às bandas presentes nessa região para o aldeído.

As amostras de quitosana e as modificações com os aldeídos foram submetidos à análises termogravimétricas.

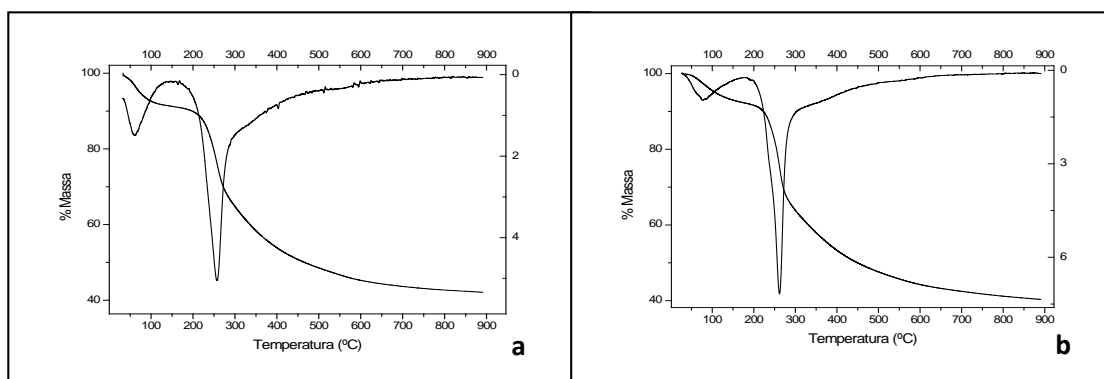


Figura 6 – Análise termogravimétrica e análise termogravimétrica diferencial: (a) BS QP/vani; (b) BS QD/vani.

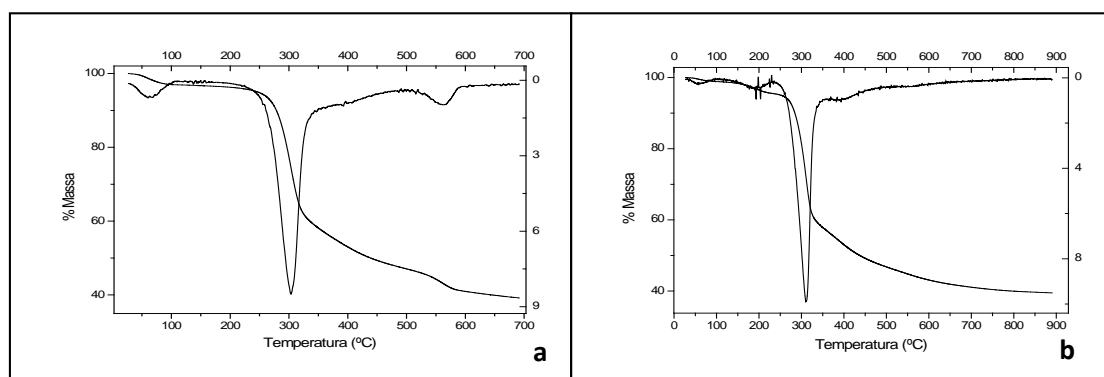


Figura 7 – Análise termogravimétrica e análise termogravimétrica diferencial: (a) BS QP/OV; (b) BS QD/OV.

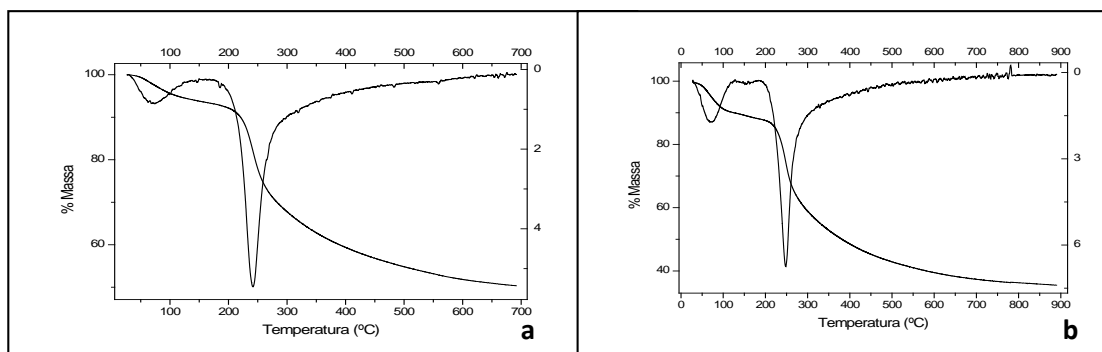


Figura 8 – Análise termogravimétrica e análise termogravimétrica diferencial: (a) BS QP/DB; (b) BS QD/DB.

Tabela 4 - Valores atribuídos às temperaturas de decomposição das amostras de quitosana e das modificações com os aldeídos.

	QP	QP/vani	QP/OV	QP/DB	QD	QD/vani	QD/OV	QD/DB
Temperatura (°C)	255	257	304	242	288	262	311	248

(Fonte: próprio autor)

A análise termogravimétrica (TG) indica a saída de água adsorvida sobre as amostras próximo a 100 °C. Além dessa perda de massa, observa-se também as perdas significativas de massa devido às degradações dos compostos com o aumento da temperatura. Assim, com base nos dados de temperatura para os eventos de degradação de cada composto, pode-se afirmar que as bases de Schiff formadas com os aldeídos vanilina e 3,4-dihidroxibenzaldeído possuem menor estabilidade frente à temperatura em relação às duas formas de quitosana antes da reação. Diferentemente do que acontece com as iminas formadas a partir da orto-vanilina, pois ambas apresentam maior estabilidade térmica, sendo a imina QD/OV a que possui maior estabilidade.

4. Conclusão

Por meio do método de viscosidade intrínseca e titulação condutométrica obteve-se, respectivamente, a massa molar, $4,1 \times 10^4$ g/mol, e o grau de desacetilação, 52,06 %, da quitosana comercial purificada. Após a realização do processo de desacetilação da QT purificada, objetivando um maior número de grupamentos amino livres, obteve-se uma quitosana com massa molar igual a $2,4 \times 10^4$ g/mol e grau de desacetilação de 89,93 %.

A fim de formar bases de Schiff, as duas amostras de quitosana (QP e QD) reagiram com os aldeídos: vanilina, o-vanilina e o 3,4-dihidroxibenzaldeído. As modificações são indicadas pela presença do estiramento C=N em 1634 cm^{-1} (QP/OV), 1627 cm^{-1} (QD/OV), 1673 cm^{-1} (QP/vani), 1642 cm^{-1} (QD/vani), 1658 cm^{-1} (QP/DB) e 1646 cm^{-1} (QD/DB), que não é observado na quitosana.

Por outro lado, o Uv-Vis indica a formação das iminas QP/OV, QD/OV, QP/vani e QP/DB por meio de modificações visualizadas a partir da comparação entre os espectros dos aldeídos precursores e as bases de Schiff, indicando mudança no ambiente químico. Enquanto a iminas QD/vani e QD/DB apresentam espectros semelhantes ao do aldeído precursor. A análise termogravimétrica dos compostos revelou que a modificação da quitosana com a orto-vanilina aumentou sua estabilidade térmica, mas por outro lado, diminui quando modificada com os outros aldeídos.

5. Referências bibliográficas

- SANTOS, J. E.; SOARES, J. P.; DOCKAL, E. R.; CAVALHEIRO, E. T. G.; FILHO, S. P. C. Caracterização de Quitosanas Comerciais de Diferentes Origens, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 13, 4, 2003.
- PETER, M. G. Applications and environmental aspects of chitin and chitosan, **J. Macromol Sci-Pure e Appl. Chem.**, 32, 4, 1995.
- ECHEVARRIA, A.; NASCIMENTO, M. G.; GERÔNIMO, V.; Miller, J. e GIESBRECHT, A. NMR Spectroscopy, Hammett Correlations and Biological Activity of Some Schiff Bases Derived from Piperonal, **J. Braz. Chem. Soc.**, 10, 1, 1999.
- SAKYAN, I.; LOGOGLU, E.; ARSLAN, S.; SARI, N. e SAKIYAN, N. Antimicrobial activities of N-(2-hydroxy-1-naphthalidene)-amino acid(glycine, alanine, phenylalanine, histidine, tryptophane) Schiff bases and their manganese(III) complexes, **Biometals**, 17, 2, 2004.
- PANDEYA, S. N.; SRIRAM, D.; NATH, G.; CLERCO, E. Synthesis, antibacterial, antifungal and anti-HIV evaluation of Schiff and Mannich bases of isatin derivatives with 3-amino-2-methylmercapto quinazolin-4(3*H*)-one, **Pharmaceutica Acta Helvetiae**, 74, 1, 1999.
- DIMMOCK, J. R.; KUMAR, P. Anticancer and Cytotoxic Properties of Mannich Bases, **Curr. Med. Chem**, 4, 1, 1997.
- SIGNINI, R.; CAMPANA-FILHO, S. P. Características e Propriedades de Quitosanas Purificadas nas Formas Neutra, Acetato e Cloridrato, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 11, 2, 2001.
- BATTISTI, M. V.; CAMPANA-FILHO, S. P. Obtenção e caracterização de α -quitina e quitosanas de cascas de *Macrobrachium rosenbergii*. **Química Nova**, 31, 8, 2008.
- GUINESI, L. S.; CAVALHEIRO, É. T. G. Influence of some reactional parameters on the substitution degree of biopolymeric Schiff bases prepared from chitosan and salicylaldehyde, **Carbohydrate Polymers**, 65, 4, 2006.
- MATHUR, N. K.; NARANG, C. K. Chitin and chitosan, versatile polysaccharides from marine animals, **J. Chem. Educ.**, 67, 11, 1990.
- PERCOT, A.; VITON, C.; DOMARD, A. Optimization of Chitin Extraction from Shrimp Shells, **Biomacromolecules**, 4, 1, 2003.
- EINBU, A.; NAESS, S. N.; ELGSAETER, A.; VARUM, K. M. Solution Properties of Chitin in Alkali, **Biomacromolecules**, 5, 5, 2004.
- ZHANG, M.; HAGA, A.; SEKIGUCHI, H.; HIRANO, S. Structure of insect chitin isolated from beetle larva cuticle and silkworm (*Bombyx mori*) pupa exuvia, **Int. J. Biol. Macromol**, 27, 1, 2000.
- DAMIAN, C.; BEIRÃO, L. H.; FRANCISCO, A. SANTO, M. L. P. E.; TEIXEIRA, E. Quitosana: um amino polissacarídeo com características funcionais, **Alim. Nutr.**, 16, 2, 2005.

Study of Schiff base formation from Chitosan of different degrees of deacetylation

Abstract:

The work featured two samples of chitosan with different degrees of deacetylation. QP has molar mass of 4.1×10^4 g / mol and deacetylation degree of 52.06 % while the QD plus deacetylated, has a molar mass of 2.4×10^4 g / mol and deacetylation of 89.93 % . The Schiff bases formed

from aldehydes of chitosan and vanillin, o-vanillin, and 3,4- dihidroxibenzaldeído infrared showed the characteristic C = N stretch in imines: 1634 cm^{-1} (QP/OV), 1627 cm^{-1} (QD/OV), 1673 cm^{-1} (QP/vani), 1642 cm^{-1} (QD/vani), 1658 cm^{-1} (QP/DB) e 1646 cm^{-1} (QD/DB).

UV -Vis QP/OV showed bands related to the C = N bond at 308 and 339 nm. As for the QD/OV there is the presence of a band at 213 nm which is not present in this region for o- vanillin. In the spectra of imines QP/vani and QP/DB, there is the inversion of the intensity of absorbance bands at 206 nm and 230 nm over the bands of the precursor aldehydes. Schiff bases QD/vani and QD/DB does not show the UV- Vis significant differences compared to vanillin and 3,4- dihidroxibenzaldeído respectively.

Thermogravimetric analysis revealed a lower thermal stability when forming Schiff base and vanillin with 3,4- dihidroxibenzaldeído . On the other hand, greater thermal stability when modified chitosan o-vanillin, and QD/OV more thermally stable.

Keywords: Chitosan; Schiff base.