

MODIFICAÇÃO QUÍMICA NA QUITOSANA COM ETILENOSSULFETO NA AUSÊNCIA DE SOLVENTE PARA REMOÇÃO DE METAIS DE MEIO AQUOSO

Pedro Dheiky Rodrigues Monteiro (bolsista do PIBIC/UFPI), Maria Rita de M. C. Santos (Colaboradora, UFPI), Edson Cavalcanti da Silva Filho (Orientador, CAFS – UFPI)

INTRODUÇÃO

A quitosana, polissacarídeo obtido a partir de reação da hidrólise da quitina em meio alcalino, que é o segundo biopolímero mais abundante na natureza. É um produto natural, de baixo custo, renovável e biodegradável, de grande importância econômica e ambiental. Assim, por se tratar de um polímero natural biodegradável extremamente abundante e atóxico a quitosana tem sido proposta como um material potencialmente atraente para usos diversos ¹⁻².

No entanto, tal como são obtidos possuem baixa capacidade reacional. Para uso desses materiais na remoção de cátions são feitos alguns processos químicos com o objetivo de introduzir em suas cadeias grupos básicos para aumentar o poder quelante de tais materiais frente a cátions ³⁻⁶.

Este trabalho teve como objetivo a modificação química da quitosana a partir da quimissorção da mesma com etilenossulfeto. Após diversas caracterizações, o novo material (quitosana quimicamente modificada com etilenossulfeto) foi aplicado na adsorção de cádmio e chumbo, apresentando isotermas de sorção bem ajustadas ao modelo físico-químico de Langmuir, evidenciando uma grande potencialidade para ser aplicado em ambientes aquáticos reais com o intuito de despoluir a água através da retirada de metais pesados, contribuindo para um ambiente limpo e puro.

METODOLOGIA

Inicialmente, modificou-se uma certa quantidade de quitosana (com 82% de desacetilação) a partir da adição com etilenossulfeto sob refluxo. Foi utilizada água deionizada para retirar o excesso de reagente. Após 3 horas, o sólido foi separado por filtração e extensivamente lavado com água deionizada, isolado e seco a 328 K e nomeado QuitEs.

O material obtido, QuitEs, foi caracterizado por Análise Elementar de nitrogênio e enxofre, por Espectroscopia na região do Infravermelho, por Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido no núcleo de ¹³C e por Termogravimetria. Estas caracterizações foram obtidas em colaboração com o IQ/Unicamp.

Para os testes de adsorção no novo material, foram utilizados nitratos de cádmio e chumbo, sem purificação prévia e com grau analítico.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o intuito de sintetizar um material promissor a partir da modificação química da quitosana, fez-se reagir esta com etilenossulfeto. A reação simplificada da síntese da QuitEs está ilustrada na figura 1 a seguir. O percentual de enxofre no novo composto foi de 20,39% resultando numa quantidade molar de enxofre de 6,73 mmol g⁻¹ e a quantidade de nitrogênio foi reduzida de

7,69% para 4,29%, correspondendo a $3,28 \text{ mmol g}^{-1}$. A quitosana quimicamente modificada com etilenossulfeto foi denominada de QuitEs.

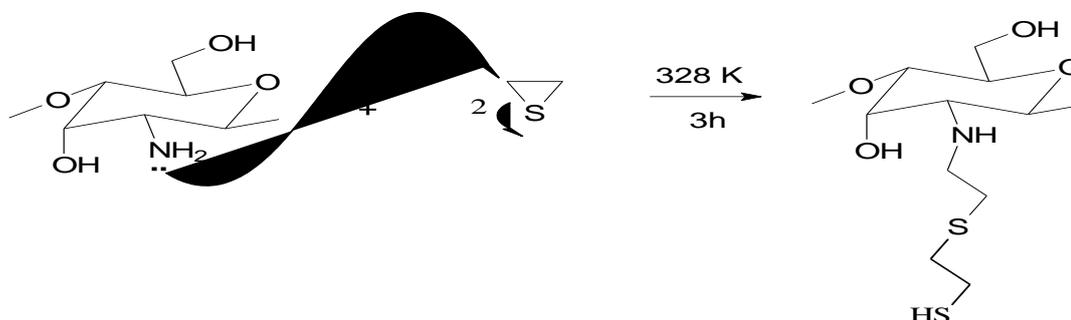


Figura 1. Representação esquemática do produto da reação da quitosana e etilenossulfeto, baseado na estequiometria.

A modificação da quitosana também pôde ser comprovada por espectro de infravermelho e por espectro de RMN no estado sólido de ^{13}C . No espectro de infravermelho, houve o surgimento de uma banda vibracional em torno de 2550 cm^{-1} na QuitEs que se refere às ligações SH formadas após a modificação

A partir do espectro de RMN no estado sólido de ^{13}C exposto na figura 2 abaixo, pode-se observar o aparecimento de sinais próximo a 25 ppm relativo aos carbonos C7, C8 e C9 do grupo CH_2 devido à contribuição das moléculas de etilenossulfeto na nova estrutura polimérica. Observa-se também uma separação dos sinais dos carbonos C6 e C2, devido à mudança no ambiente químico desses carbonos, como se observa entre 50-70 ppm, já o sinal do C10 aparece bem intenso em 35 ppm.

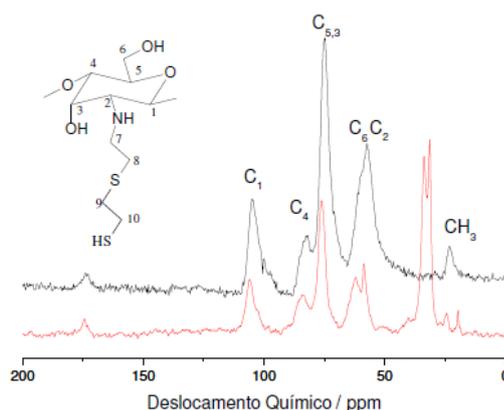


Figura 2. RMN de ^{13}C da quitosana (linha preta) e quitosana modificada com etilenossulfeto (linha vermelha).

As isotermas de adsorção na quitosana quimicamente modificada, QuitEs, com cátions divalentes, chumbo e cádmio, foram ajustadas ao modelo de Langmuir, apresentando valores máximos de $1,94 \text{ mmol g}^{-1} \pm 0,02$ e $1,81 \text{ mmol g}^{-1} \pm 0,03$ para o cádmio e chumbo nas respectivas isotermas. Estes valores são mais elevados quando comparados com os valores de sorção de outros

cátions mostrados em estudo anterior^[6], demonstrando maior eficácia e afinidade dos sítios –SH na remoção destes cátions. Assim, a adsorção de cátion cádmio é maior quando comparados com o chumbo, embora ambos os cátions possuam um excelente coeficiente linear para este modelo.

A partir dos parâmetros obtidos pela linearização do modelo de Langmuir para sorção de metais divalentes na QuitEs, observa-se que houve um excelente ajuste dos dados experimentais a este modelo.

CONCLUSÃO

A quitosana foi modificada com etilenossulfeto com sucesso, sendo comprovado principalmente a partir de análise elementar de nitrogênio e enxofre. Além disso, o material modificado, caracterizado também por espectroscopia no IV e RMN no estado sólido de ¹³C, mostrou um excelente comportamento na remoção de cádmio e chumbo de meio aquoso, possuindo assim, uma grande potencialidade para ser aplicado em ambientes aquáticos reais com o intuito de despoluir a água através na retirada destes e de outros metais, corroborando assim para um meio ambiente limpo e puro.

Instituição de fomento (Apoio): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, UFPI.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Azevedo, V. V. C.; et al. *Quitina e Quitosana: aplicações como biomateriais*. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.2.3, 27-34, 2007.
- [2] Laranjeira, M. C. M.; Fávere, V. T. *Quitosana: biopolímero funcional com potencial industrial biomédico*. Quím. Nova, vol. 32, n° 3, p. 672-678, 2009.
- [3] Janegitz, B. C.; et al. *Desenvolvimento de um método empregando quitosana para remoção de íons metálicos de águas residuárias*. Quím. Nova, vol. 30, n° 4, p. 879-884, 2007.
- [4] Klug, M.; et al. *Análise das isotermas de adsorção de Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Zn(II) pela n-(3,4-dihidroxibenzil) quitosana empregando o método da regressão não linear*. Quím. Nova, vol. 21, n° 4, 1998.
- [5] Silva Filho, E. C.; Melo, J. C. P.; Airoldi, C. *Preparation of ethylenediamine-anchored cellulose and determination of thermochemical data for the interaction between cations and basic centers at the solid/liquid interface*. Carbohydrate Research; 341, 2842, 2006.
- [6] Sousa, K. S. de; Filho, E.C. S.; Airoldi, C. *Ethylenesulfide as a useful agent for incorporation into the biopolymer chitosan in a solvent-free reaction for use in cation removal*. Carbohydrate Research; 344, 1716, 2009.

Palavras-chave: quitosana, adsorção, metais pesados.