

REAÇÃO DA ETILENODIAMINA NA QUITOSANA MODIFICADA QUIMICAMENTE COM ACETILACETONA

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. Assim, torna-se necessário modificações químicas com o intuito de introduzir em suas cadeias grupos básicos para intensificar suas potencialidades e aplicabilidades ³⁻⁵.

Este trabalho teve como objetivo a modificação química da Qacac (quitosana modificada com acetilacetona) a partir da reação da mesma com etilenodiamina. Tais modificações foram devidamente comprovadas a partir da análise da Análise Elementar de carbono e nitrogênio e da Espectroscopia na região do Infravermelho e principalmente por Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido de carbono 13, além da análise de seus respectivos difratogramas de raios X e curvas TG e DTG.

METODOLOGIA

Inicialmente, modificou-se uma certa quantidade de quitosana (com 78% de desacetilação) a partir da adição com acetilacetona sob refluxo. Foi utilizada água deionizada para retirar o excesso de reagente. Após 4 horas, o sólido foi separado por filtração e extensivamente lavado com água deionizada, isolado e seco a 353 K e nomeado Qacac.

Posteriormente, reagiu-se, de maneira semelhante à reação anterior, a Qacac com etilenodiamina para obtenção de um novo material. Este novo material foi denominado Qacen.

Os materiais obtidos, Qacac e Qacen, foram caracterizados por Análise Elementar de carbono e nitrogênio, por Espectroscopia na região do Infravermelho, por Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido no núcleo de ¹³C e por Termogravimetria, além da análise dos difratogramas de Raios X. Estas caracterizações foram obtidas em colaboração com o IQ/Unicamp.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise elementar de carbono e hidrogênio mostrou que a quitosana pura possuía 5,49 mmol g⁻¹ de nitrogênio e, após reação com acetilacetona, o valor foi reduzido para 3,75 mmol g⁻¹, proporcionando assim um aumento na razão C/N de 6,13 para 10,44, comprovando a eficácia da reação. Após a reação com etilenodiamina, verificou-se que esta quantidade de nitrogênio subiu para 5,66 mmol g⁻¹, e a razão C/N diminuiu para 6,18 devido a incorporação da etilenodiamina, com a disponibilização de dois novos nitrogênio no material.

As modificações químicas da quitosana pura também puderam ser comprovadas por espectro de infravermelho e por espectro de RMN no estado sólido de ^{13}C . No espectro de infravermelho, verificou-se um aumento da intensidade da banda em 1630 cm^{-1} , que é atribuído à carbonila dos grupos cetona e a formação da ligação imina, além de ocorrer um deslocamento nesta banda. Verifica-se ainda, o aparecimento de uma banda vibracional em torno de 1250 cm^{-1} , referente aos grupos ésteres alifáticos presentes na acetilacetona.

A partir do espectro de RMN no estado sólido de ^{13}C exposto na figura 1 abaixo, pode-se ver o aparecimento de sinais em 174 ppm, 197 ppm e 20 ppm correspondente à incorporação de acetilacetona, correspondendo a grupos cetônicos livres e a formação das ligações imina (C=N), respectivamente. Há também o surgimento de dois picos na região entre 15 e 35 ppm, referentes aos grupos metilênicos da molécula incorporada e a sobreposição da banda já existente na quitosana, referente a um grupo metilênico presente do grupamento acético.

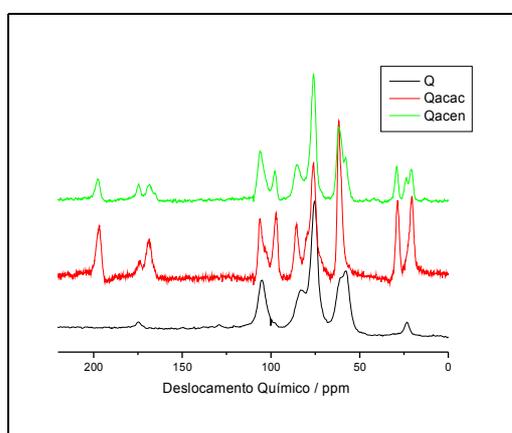


Figura 1. RMN de ^{13}C da quitosana (linha preta), quitosana modificada com acetilacetona (linha vermelha) e esta última, após modificação com etilenodiamina (linha verde).

No espectro da Qacen, observa-se uma diminuição na intensidade dos picos em 174 ppm e 197 ppm, devido à quebra dos grupos cetônicos livres e redução das ligações imina (C=N), comprovando uma eficácia da reação.

No difratograma de Raios-X ocorreu o aparecimento do pico em 2θ igual a 7° , refletindo um aumento da cristalinidade da quitosana com a introdução da molécula de acetilacetona na sua superfície, mas sem comprometer seu fator quelante frente a íons metálicos. Já na Qacen, tem-se um deslocamento do pico em 7° para 8° , além de uma redução do mesmo, refletindo numa perda de cristalinidade quando comparado à Qacac (e maior cristalinidade que a quitosana pura).

Na curva TG da Qacac e da Qacen, observou-se uma perda de massa na Qacac em torno de 580 K mas apesar disso, a massa final após a queima é praticamente a mesma quando comparado à quitosana pura, sendo este comportamento verificado em outros biopolímeros. Na Qacen, verifica-se uma perda de massa em menor quantidade, ilustrando um material mais estável, apesar de iniciar sua decomposição numa temperatura inferior (em torno de 560 K).

CONCLUSÃO

A reação entre a etilenodiamina e a quitosana previamente modificada com acetilacetona foi realizada com sucesso, sendo comprovada principalmente a partir de análise elementar de carbono e nitrogênio. Além disso, os materiais obtidos (Qacac e Qacen) foram caracterizados também por espectroscopia no IV e RMN no estado sólido de ^{13}C , comprovando tais modificações. Observou-se ainda, pela análise do difratograma de raios X, que ambos os materiais obtidos apresentam-se mais cristalinos que a quitosana pura, mas sem comprometer suas aplicações e potencialidades (como exemplo, remoção de espécies). A partir da análise das curvas TG e DTG, verificou-se que, quando submetidos a aquecimento, a Qacen, apesar de possuir uma perda de massa menos significativa que a Qacac, inicia sua decomposição numa temperatura inferior a esta. Portanto, tem-se a síntese de dois materiais precursores a partir da quitosana pura, podendo ser posteriormente estudados em vários leques de aplicações.

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] 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.
- [4] 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.
- [5] Sousa, K. S. de; Filho, E.C. S.; Airoldi, C. *Ethylensulfide 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, etilenodiamina, modificação.