

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA MEMBRANA QUITOSANA/PERLITA

Eliza Edneide Oliveira Souza de Almeida (1); Rennan Normando de Andrade Silva (2); Rénally Marraly Alves de Oliveira (3); Vandeci Dias dos Santos (4); Marcello Maia de Almeida (5)

(1) *Universidade Estadual da Paraíba, Departamento de Química – eliza.uepb@gmail.com*

(2) *Universidade Estadual da Paraíba, Departamento de Química – rennan.normando@hotmail.com*

(3) *Universidade Estadual da Paraíba, Departamento de Química – rennalymarraly@gmail.com*

(4) *Universidade Estadual da Paraíba, Departamento de Química – vandeci@yahoo.com.br*

(5) *Universidade Estadual da Paraíba, Departamento de Química – marcello_maia2000@yahoo.com.br*

RESUMO: A quitosana apresenta-se como adsorvente atrativo que apresenta propriedades como biocompatibilidade, biodegradabilidade e adsorção. A perlita apresenta composição molar SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , CaO , H_2O , MgO , Fe_2O_3 e TiO_2 e pode ser utilizada nos processos de adsorção de corantes em conjunto com bioadsorvente quitosana. O objetivo deste trabalho é produzir membranas de quitosana/perlita por meio de uma metodologia adequada para fins de adsorção de corantes. A quitosana foi dissolvida em solução de ácido acético 5% V/V sob agitação magnética durante aproximadamente 1 hora e 20 minutos à temperatura de 40 °C na proporção 2 gramas de QTS/50 mL da solução ácida resultando uma solução com aspecto homogêneo e viscoso. A perlita expandida com granulometria 20 mesh foi dissolvida em solução de ácido cítrico 0,5 M durante 30 minutos sob agitação magnética na proporção de 2 gramas de perlita/100 mL da solução ácida. Posteriormente, misturou-se a solução de quitosana e perlita (na proporção 1:2), realizando a agitação magnética, obtendo uma solução resultante que foi adicionada à solução de hidróxido de sódio (NaOH), 2,5 M na proporção de 15 mL da solução/200 mL da solução básica, permanecendo em repouso durante 2 horas a fim de promover a coagulação. Em seguida, lavou-se com água destilada até atingir o pH neutro, transferiu-se para um vidro de relógio e promoveu a secagem na estufa à 60°C, obtendo a membrana QTS/perlita. As membranas híbridas QTS/perlita, foram caracterizadas por difração de raio-X e infravermelho. As membranas posteriormente serão, utilizadas para adsorção de corantes de indústrias têxteis.

Palavras-chave: quitosana, perlita, membrana, corante.

1. INTRODUÇÃO

A quitosana é o nome dado ao produto obtido da desacetilação da quitina. É um biopolímero que possuem características únicas, usadas para uma vasta variedade de aplicações industriais e biomédicas. Durante o processo de desacetilação da quitina, os

grupos amida ($-\text{NHCOCH}_3$) são transformados em grupos amino ($-\text{NH}_2$) ao longo da cadeia polimérica. Ocorre de várias formas o processo de hidrólise: por via ácida e via básica, porém, por via básica é mais usada devido ao maior rendimento de desacetilação e a uma maior formação de

subproduto o que engrandece o processo, desde sua origem até sua disposição final (ROSA, 2009). Ao contrário da quitina, a quitosana apresenta solubilidade em soluções ácidas, permitindo o estudo de seus grupos reativos.

Embora sejam consideradas biopolímeros distintos, o parâmetro grau de desacetilação (quantidade de monômeros desacetilados em suas cadeias) é que caracteriza a forma do biopolímero predominante, isto é, quitina ou quitosana (BARROS, et al, 2006). O grau de desacetilação, determina a quantidade de grupos amínicos na cadeia polimérica, sendo que, uma extensão acima de 50% de desacetilação, define a entidade química quitosana (GUIBAL, 2004; ARIOLDI *et al*, 2006; BALABAN *et al*, 2008).

Os biopolímeros quitina e quitosana têm atraído muita atenção devida suas propriedades (BERGER *et al.*, 2004). As propriedades da quitosana, como viscosidade, grau de desacetilação, massa molar dependem das fontes de matéria-prima e métodos de fabricação. Outra propriedade importante é a habilidade de ambos formarem quelatos com íons de metais pesados (BACHMANN, 2008). A quitosana tem a capacidade de coletar seletivamente metais de transição através de ligações de troca iônica, sorção e quelação (GONÇALVES, et al, 2005). Os

monossacarídeos e os polissacarídeos são importantes para formação de complexos estáveis com metais de transição.

Com o recente interesse pela quitosana como um recurso natural, muitos estudos sobre corpos porosos e densos formados com esse material têm sido realizados. Sua capacidade de interagir com uma diversidade de substâncias, como: corantes, proteínas, íons metálicos etc, a destaca para aplicações voltadas tanto para detecção e análise dessas substâncias quanto para sua concentração ou recuperação. Por ser considerada biocompatível, biodegradável e atóxica, a quitosana exibe grande potencial para outros ramos comerciais: aplicações na agricultura (tratamento de sementes, enriquecimento do solo), na medicina (combate o colesterol, inibe o desenvolvimento de células cancerígenas), nos alimentos (antioxidante, na preservação de alimentos). (GOY, et al, 2004). Um argilomineral promissor para processos de adsorção é a perlita, a qual é consumida na forma expandida, apesar de uma pequena quantidade não expandida ter algumas aplicações, bastante utilizada como catalisador em reações químicas e como abrasivo. Atualmente as partículas da perlita são utilizadas no processamento de alimentos, e produtos farmacêuticos manufaturados.

O tratamento através da adsorção é uma das poucas alternativas promissoras que

existem para remoção de corantes têxteis de águas, especialmente quando se usa adsorventes naturais de baixo custo, como biomassa, rejeitos da indústria e da agricultura, materiais argilosos, etc (KUMAR, 2000). Embora o uso desses materiais não seja ainda comum, em geral, apresentam boa capacidade de adsorção. Um material adsorvente deve reunir algumas propriedades importantes, tais como: uma grande área interfacial, ser inerte e possuir centros básicos. Porém estes atributos tornam-se irrelevantes, se o produto final proposto para tal finalidade tornar o custo do processo elevado. A quitosana constitui material de rejeito da indústria pesqueira, além de ser biodegradável e com capacidade de adsorção, apenas, dez vezes inferior, quando pó da quitosana é comparado à adsorção da sílica gel modificada com agentes silicantes, sílica modificada com ácido 2,4-diclorofenoxiacético ou sílica funcionalizada com ditiocarbamato (PRADO & AIROLDI, 2005; KUMAR *et al.*, 2000), que obviamente encarece o processo.

2 METODOLOGIA

Inicialmente foi realizado o preparo de uma solução de ácido acético 5% (v/v).

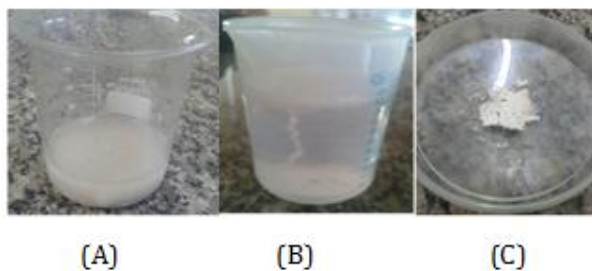
Posteriormente, num béquer de 100 mL, foi pesado 2g de quitosana e adicionou-se 50 mL da solução de ácido acético, obtendo uma proporção de 1g/25mL. Deixou-se a solução sob agitação constante e temperatura constante de 60°C por aproximadamente 30 minutos até a obtenção de uma solução extremamente viscosa. A solução obtida foi armazenada em frasco de reagente, para uso posterior.

Posteriormente, realizou-se o preparo de uma solução de ácido cítrico, 0,5M. Em um béquer de 100 mL, foi pesado 1g de perlita e adicionou-se 50 mL da solução do ácido citado, obtendo uma proporção de 1g/50mL. Deixou-se a solução sob agitação constante e temperatura constante de 60°C por aproximadamente 30 minutos até a obtenção de uma solução com um aspecto homogêneo. A solução obtida foi armazenada em frasco de reagente, para uso posterior.

Á priori, realizou-se uma mistura das soluções de quitosana e perlita, implicando uma solução resultante, a qual pipetou-se 15 mL e adicionou-se 200mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH), 2,5 mol.L⁻¹, o sistema que permaneceu em repouso durante cerca de duas horas; em seguida, lavou-se para ajuste de pH e o coagulante formado foi transferido para um vidro de relógio e levado para estufa à 60°C, procedimentos seguintes desenvolvidos de maneira análoga a

preparação de filmes de quitosana. O processo de síntese das membranas de quitosana foi desenvolvido conforme procedimento descrito na Figura 1.

Figura 1. Síntese de membrana QTS/perlita.

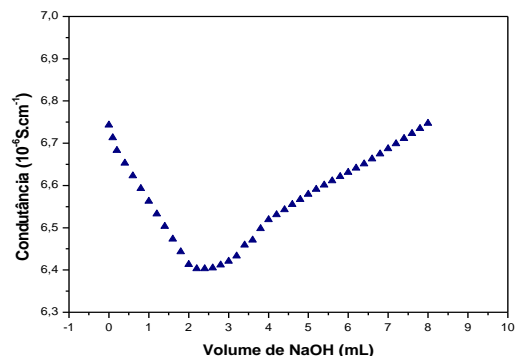


(A) solução quitosana/ perlita, (B) coagulação (C) membrana QTS/ perlita.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O grau médio de desacetilação (% \overline{GD}) é uma das mais importantes propriedades químicas da quitosana, sendo que esta propriedade determina a quantidade de grupos amínicos livres no biopolímero, podendo ser determinado por titulação condutimétrica (SANTOS et al., 2010). As curvas condutimétricas da quitosana estão dispostas na Figura 2.

Figura 2 Curva de titulação condutimétrica da quitosana para determinação do % .



O número de equivalentes de grupos ácidos foi calculado usando a Equação 1.

$$\% \overline{GD} = \frac{16,1.C_b.(V_2 - V_1)}{m}$$

Onde:

% \overline{GD} : corresponde ao grau médio de desacetilação,

V_1 (mL): é o volume de base utilizada para neutralizar o HCl em excesso,

V_2 (mL): é o volume de base utilizado para neutralizar os grupos ácidos de quitosana,

C_b : é a concentração do NaOH (mol.L⁻¹), m : é a massa da amostra de quitosana.

Para se determinar o grau médio de acetilação (% \overline{GA}) utilizou-se a Equação 2, dada por:

$$\% \overline{GA} = 100\% - \overline{GD}$$

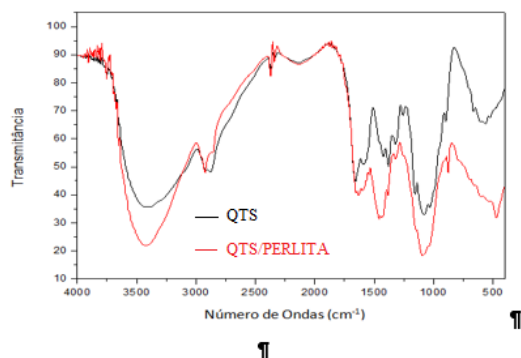
Tomando por base os volumes $V_1 = 2,1$ mL e $V_2 = 4,8$ mL, $[NaOH] = 0,17M$ e $m = 0,0911g$, o % \overline{GD} foi da ordem de 81,12%.

Pela Equação 2 obteve-se o % \overline{GA} igual a 18,88%.

3.1 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

A análise por espectroscopia no infravermelho permitiu observar e classificar algumas bandas relativas a vibrações características dos grupos funcionais presentes na estrutura da quitosana pura,. A figura apresenta o espectro na região do infravermelho obtido para realização da pesquisa.

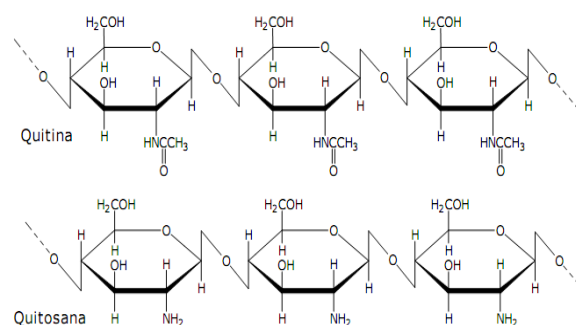
Figura 3. Espectros na região do infravermelho obtido para a amostra de QTS e QTS/perlita



Os principais grupos característicos da quitosana são o C-NH₂ de amina primária, C-OH do álcool primário e um pouco de C=O originário do grupo acetamido da quitina, constituída de unidades 2-acetamido-2-desoxi-D-glicopiranosas unidas por ligações

β -(1→4) que passa por processo de desacetilação por tratamento com bases fortes e métodos microbiológicos, resulta na estrutura β -(1→4)-2-amino-2-desoxi-D-glicopiranosose, conhecida como quitosana (ROBERTS, 1992).

Figura 4: Estrutura química da quitina e quitosana



(Fonte: CHAVES, 2009)

O grande número de grupos amino primário faz com que o biopolímero remova metais com eficiência, de modo, que neutralize a acidez dos efluentes, precipitando os metais na forma de hidróxidos. Além disso, a estrutura flexível da cadeia do polímero é capaz de adotar configurações adequadas para complexação de íons de metais (FÁVERE et al., 2004 apud COELHO, 2006).

Na Figura 4, a presença de estiramento vibracional C-O de álcool primário a 1050-1070 cm⁻¹; aminas alifáticas a 1400-1500 cm⁻¹; banda entre 1750 e 1680 cm⁻¹ atribuída à deformação axial de C=O da carbonila denominada estiramento C=O do grupo acetamida, a qual corresponde a parte

acetilada da quitosana; amida a $1600-1670\text{ cm}^{-1}$, vibração de deformação angular no plano de intensidade média N-H de amida primária; bandas entre $3400-2900\text{ cm}^{-1}$ com grande intensidade, devido às vibrações do estiramento O-H e estiramento C-H. As principais bandas características do biopolímero quitosana estão dispostos na Quadro 1.

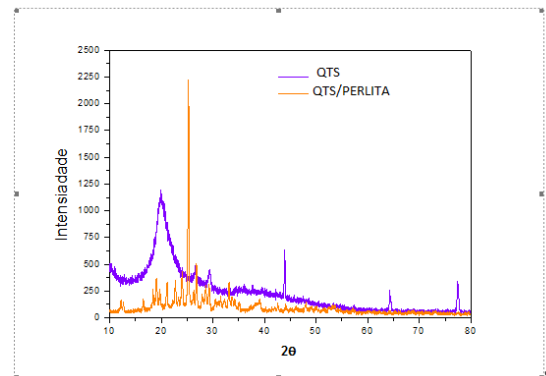
Quadro 1 - Principais grupos funcionais e atribuições vibracionais para amostra QTS.

QUITOSANA	
$\lambda\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Atribuições
3400	$\nu(\text{O-H})$
2955	$\nu(\text{C-H})$
1750-1680	$\nu(\text{O=C})$
1400-1500	$\nu(\text{H-N})$
1200 – 1020	$\nu(\text{C-N})$

A análise por espectroscopia no infravermelho obtido para a amostra de QTS observa-se as bandas características da quitosana. Na figura de QTS, percebe-se que as bandas características do adsorvente quitosana apresentam, apenas há um deslocamento das bandas presentes de cada substância.

Os resultados para a verificação da cristalinidade, pode ser observado pelos difratogramas de raio-X, Figura 5.

Figura 5 Difratogramas de raio-X da quitosana e quitosana perlita



No gráfico da Figura 5, observa-se uma maior cristalinidade para o filme híbrido QTS/perlita.

No DRX da QTS pode-se ser observado um halo de difração na região de 20° , indicando que a base polimérica da QTS seguida pelas ligações N-glicosídicas que ligam os monômeros faz com que essa estrutura não tenha um ordenamento cristalino. De acordo com Boschi (2006), as ligações amino terminais da estrutura da QTS também contribuem para o caráter amorfo da estrutura, pois as ligações de hidrogênio que atuam como ligações secundárias também contribuem para a mudança do ângulo de ligação entre as moléculas de QTS.

4. CONCLUSÕES

Na metodologia primitiva ocorreu a tentativa de produção de membranas de quitosana/perlita conforme a metodologia

descrita no *Artigo: Produção de Esferas de Quitosana* (*Revista Biotecnologia e Desenvolvimento – Edição nº33 – julho/dezembro 2004*), porém, o argilomineral não alcançou solubilidade no ácido que solubiliza a quitosana, este denominado ácido acético (CH_3COOH). Portanto, adaptou-se tal procedimento utilizando o ácido cítrico $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, de modo que inicialmente preparou-se a solução de QTS seguindo o método anteriormente descrito, a qual foi adicionada a solução de perlita, resultando em um sistema submetido à agitação magnética durante aproximadamente quinze minutos e, então, adicionado à uma solução de hidróxido de sódio (NaOH), $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$, permanecendo em repouso cerca de duas horas, formando um coágulo, este lavado até atingir pH neutro. Desse modo, a quantidade do sistema coagulada foi vertida para placas de Petri e levadas para estufa à uma temperatura de 60°C . As membranas obtidas serão posteriormente utilizadas nos ensaios de adsorção. No espectro da QTS/perlita, percebeu-se que se mantiveram as principais bandas características da quitosana, ocorrendo apenas modificações no posicionamento destas bandas de absorção. A análise de Difratoograma de Raios X permitiu verificar o grau de cristalinidade do QTS/perlita em relação à QTS. É perceptível no gráfico da QTS/perlita a presença de maiores picos e em

maior número quando comparado ao gráfico do QTS, o que implica na atribuição de que a síntese do híbrido QTS/perlita, aumenta o índice de cristalinidade da QTS.

5. REFERÊNCIAS

BACHMANN, A. W. L.; FAGUNDES, T.; TOMAZ, H. S. O.; RODRIGUES, A. **Adsorção de arsênio (v) pela quitosana Ferro (III) reticulada**. *Química Nova*, v. 31, nº 6, p. 1305-1309, **2008**.

BARROS, F. C. F.; CAVALCANTE, R. N.; CARVALHO, T. V.; DIAS, F. F.; QUEIROZ, D. C.; VASCONCELLOS, L. C. G.; NASCIMENTO, R. F. **Produção e caracterização de esfera de quitosana modificada quimicamente**. *Revista Iberoamericana de Polímero*. Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Centro de Ciências, 2006.

BERGER, J.; REIST, M.; FELT, O.; PEPPAS, N. A.; GURNY, R. **Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications**. *European Journal Pharm. Biopharmac.*, v. 57, p. 19-34, **2004**.

GONÇALVES, V. L.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V.; DRAGO, V. **Liberção de ferro (iii) de microesferas reticuladas de**

quitosana. Visão Acadêmica, Curitiba, v.6, n.1, Jan. - Jul./2005 - ISSN: 1518-5192.

GOY, R.C.; ASSIS, B.G.; CANPANNA-FILHO, S.; **Produção de esferas de quitosana.** Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento- Edição n^o 33- julho/dezembro, 2004.

GUIBAL, E. **Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review.** Sep. Purif. Technol. v. 38, p. 43-74, **2004.**

KUMAR, M.; RATHORE, D. P. S.; SINGH, A. K. **Analyst.** 125, 1221. **2000**

PRADO & AIROLDI, **Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia;** Quim. Nova, Vol. 28, No. 3, 544-547, 2005; Instituto de Química, Universidade de Brasília, CP 4478, 70919-970 Brasília – DF

ROSA, S.; **Adsorção de corantes reativos utilizando sal quaternário de quitosana como adsorvente.** Tese (doutorado) – UFSC, 2009.