

Estudos de Obtenção e Caracterização de Quitosana Guanilada: Uma Perspectiva de Adsorvente para Íons de Cobre(II)

Guilherme M. Duarte¹ (IC), Caio Cesar Andrade (PQ)¹, Máisa Borges Costa (PQ)¹, Roberta Signini^{1*} (PQ).

*email: roberta.signini@ueg.br

¹Universidade Estadual de Goiás - Campus de Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo, Brasil - BR 153 Quadra Área, Km 99, Anápolis-Goiás

Resumo

Neste trabalho o objetivo foi sintetizar um derivado de quitosana a partir de uma reação de guanilação de quitosana com tioureia e utilizar o produto (quitosana guanilada) para estudos de adsorção de íons de cobre(II). Foram realizadas duas sínteses de quitosana guanilada a qual foi modificada a relação molar dos reagentes e o processo de purificação. Para a síntese 1 foi utilizada a relação molar de 1:3 (tioureia:quitosana) e filtração como processo de purificação. Na síntese 2 a relação molar foi de 1:2 (tioureia:quitosana) e o processo de purificação utilizou-se diálise seguida de liofilização. As amostras foram caracterizadas por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) e por ressonância magnética nuclear de hidrogênio unidimensional (RMN ¹H). Das análises de IV e de RMN ¹H foi observado que não ocorreu a formação da quitosana guanilada, independentemente das condições reacionais utilizadas. Desta forma, não foi possível realizar os estudos de adsorção. Pretende-se futuramente realizar novas sínteses modificando as condições reacionais e após utilizar a quitosana guanilada para estudos de adsorção de íons de cobre(II).

Palavras-chave: Quitosana; Quitosana Guanilada, Caracterização

Introdução

O aumento da concentração de metais pesados na água se deve pelo fato de indústrias descarregarem seus efluentes inadequadamente. Os recursos naturais estão sendo poluídos em virtude dos valores admissíveis de íons metálicos serem ultrapassados no meio ambiente. Esses metais afetam desagradavelmente nosso ecossistema devido seus efeitos toxicológicos e fisiológicos (GHASEMI et al., 2013).

Existem vários métodos relacionados a remoção de metais, tais como: precipitação, coagulação-floculação química, eletrodiálise, filtração em membrana, osmose reversa e adsorção. A maioria desses métodos com a exceção do método de adsorção sofre limitações diante a ineficácia, capacidade de investimento alta e custos operacionais (KHAN, CHAUDHRY, ALI, 2015). Dentre esses métodos a adsorção tem recebido maior atenção devido seu mérito, como, por exemplo, a facilidade de se operar, baixo custo de investimento, e seu efeito de remoção e recuperação do adsorvente. Recentemente materiais de origem biológica foram

utilizados como adsorventes, para a remoção de íons metálicos dos efluentes industriais, entre esses materiais se destacam a quitosana e seus derivados (LIA, 2015).

A quitosana é um biopolímero formado de unidade β -(1 $\rightarrow$ 4)-2-amino-desoxi-D-glicopirranose, cujo produto provém da reação de desacetilação parcial da quitina, que também é um biopolímero constituído de unidades β -(1 $\rightarrow$ 4)-2-acetamido-2-desoxi-D-glicopirranose (LUCENA et al., 2015). A quitosana apresenta várias propriedades tais como biocompatibilidade, biodegradabilidade e não toxicidade, também é reconhecida como um excelente adsorvente para íons de metálicos (YU et al., 2013; XIE et al., 2015; KYZAS, DELIYANNT, 2013). Entretanto, este biopolímero pode ter a sua estrutura modificada tanto fisicamente ou quimicamente na tentativa de melhorar a expansão do polímero no processo de adsorção (TSAI, et al., 2015).

Guanidinas são substâncias nitrogenadas presentes em muitos produtos naturais, e podem ser isolados de algas, esponjas e microrganismos (WONG, 2010). Seu caráter básico direciona para que possam ser facilmente protonadas em pH fisiológico, e consequentemente existirem na forma iônica, como um excelente reconhecedor de substratos aniônicos, tais como carboxilatos, fosfatos e nitros (CAI, 2013)

Assim, neste trabalho visou-se o estudo da síntese da quitosana guanilada para posteriormente avaliar a adsorção de íons de cobre(II) em solução aquosa.

Material e Métodos

Síntese da tioureia *N*-[(4-metoxifenil)- carbamotiil]-benzamida

Em um balão de fundo redondo com capacidade para 50 mL, colocou-se 20 mmol de *p*-anisidina, que foi solubilizada em 40 mL de diclorometano. A solução foi colocada em banho de gelo com agitação por 5 minutos. Em seguida, adicionou-se, lentamente, 20 mmol de isotiocianato de benzoila. Após 5 minutos, retirou-se o banho de gelo e deixou-se em agitação a temperatura ambiente por 24 horas. Após o término da reação, o composto foi seco em evaporador rotativo e purificado por recristalização. Foi obtido um sólido cristalino a qual foi caracterizado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

Obtenção da quitosana guanilada

a) Síntese 1: Em um balão de fundo redondo, adicionou-se uma solução de ácido acético (1% v/v) e em seguida, colocou-se a quitosana e deixou-se sob agitação magnética até a solubilização completa do polímero. Em seguida, ajustou-se o pH

para levemente básico (pH 7-8), pela adição de uma solução aquosa de bicarbonato de sódio saturada. A tioureia foi solubilizada em etanol 98% e adicionada à solução polimérica. A estequiometria dos reagentes se deu a partir de 1,5g de tioureia para 4,5g de quitosana na proporção molar de 1:3 (tioureia:quitosana). Em seguida, adicionou-se de 5 mL de trietilamina, e colocou-se a reação em agitação á 80°C por 7 dias. Após o término da reação purificou-se o produto via extração descontínua com acetato de etila (2 x 50 mL), e posteriormente, por um processo de filtração em um funil de buchner, sem a adição de vácuo, sendo a amostra lavada com água destilada até que seu pH se mantivesse constante e houvesse a retirada de todo o sal formado durante a neutralização da quitosana. Logo em seguida, realizou-se uma nova lavagem da amostra com etanol P.A., e posteriormente, injetou-se vácuo no sistema até a total retirada do solvente.

b) Síntese 2: Na segunda reação modificou-se a estequiometria dos reagentes, a qual nesta síntese partiu-se de 2,8 g de tioureia para 4,5 g de quitosana tendo uma proporção molar de 1:2 (tioureia:quitosana). Nesta síntese, após o término da reação foi realizado a extração com acetato de etila (2 x 50mL), e posteriormente foi feito diálise. No processo de diálise a amostra foi colocada em uma membrana semipermeável e deixada em um recipiente contendo água destilada, com agitação magnética por 5 dias, trocando periodicamente a água. Após a diálise a amostra foi liofilizada.

As amostras obtidas na síntese 1 e 2 foram caracterizadas por técnicas espectrométricas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) e de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN¹H).

Resultados e Discussão

Obtenção e Caracterização das Amostras

A tioureia (Figura 1) foi obtida a partir da reação entre a amina p-anisidina e isotiocianato de benzoila em presença de diclorometano a uma temperatura ambiente de 25 °C. A tioureia apresentou-se uma coloração bege, sendo o rendimento reacional igual a 97,02%. A amostra de tioureia foi caracterizada com relação ao ponto de fusão (para verificar a pureza) e por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (para confirmar a formação). O ponto de fusão obtido experimentalmente foi de 156,6 °C, sendo que o valor teórico é de 156,5°C. O espectro de absorção na região do infravermelho da tioureia está mostrado na Figura 2.

Figura 1: Representação da Estrutura da Tioureia - *N*-[4-metoxifenil]-carbamotioil]-benzamida

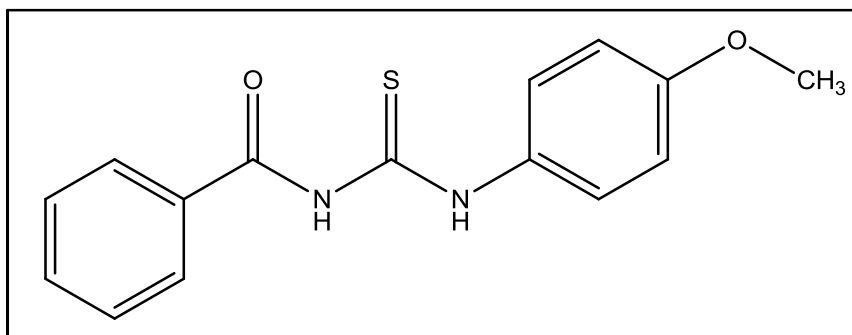
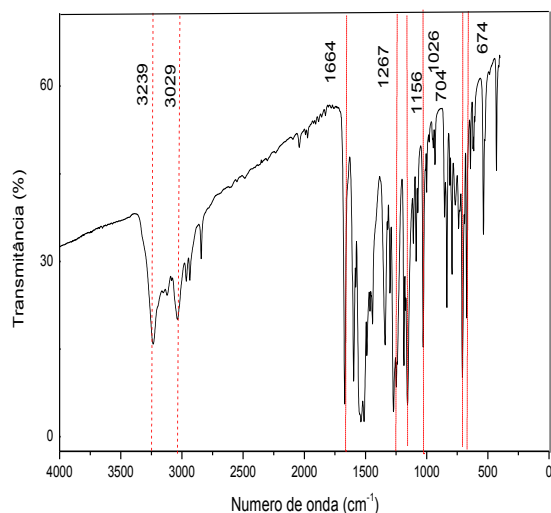
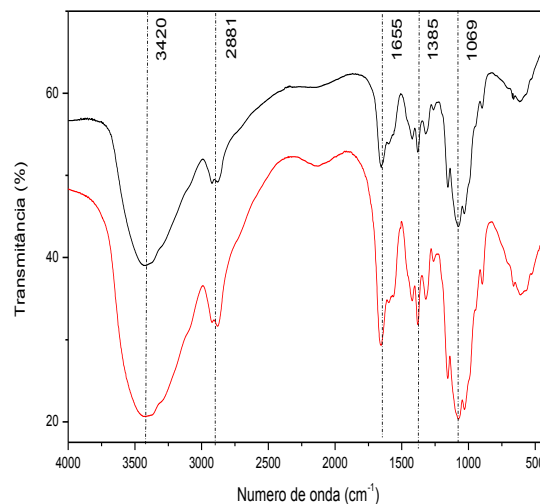


Figura 2: Espectro na região do infravermelho: tioureia (a) e quitosana(—), quitosana guanilada (síntese 1) (—) (b).



(a)



(b)

A análise espectroscópica por absorção na região do infravermelho, confirmou a estrutura da tioureia obtida, *N*-[4-metoxifenil]-carbamotioil]-benzamida, através do espectro referente a Figura 2a, por apresentar a banda de absorção característica do grupo funcional C=S (ν 1267 cm^{-1}), além de uma banda intensa característica de NH (ν 3239 cm^{-1}) sendo elucidados também estiramento C=O (grupo amida - isotiocianato de benzoíla) em 1664 cm^{-1} , C-O em 1026 cm^{-1} , C-N em 1156 cm^{-1} , CH sp^2 em 3029 cm^{-1} , C=C aromático *para*-substituído em 704 cm^{-1} e C=C aromático mono-substituído em 674 cm^{-1} elucidando assim a formação da tioureia.

A quitosana foi previamente solubilizada em ácido acético 1% para favorecer a interação com a tioureia, e em seguida fez a neutralização com Na_2CO_3 para que se evitasse a protonação dos grupos aminos em pH ácido durante a reação. O uso

de trietilamina é porque a mesma serve como base doadora de elétrons para o meio reacional.

O espectro de absorção na região do infravermelho das amostras de quitosana e quitosana guanilada (síntese 1) está mostrada na Figura 2(b). A análise espectroscópica das amostras de quitosana e quitosana guanilada evidenciaram bandas na região $3500\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ que é característica de vibrações de estiramentos das ligações O-H e NH_2 , banda em 2881 cm^{-1} associada a estiramentos simétricos das ligações de Csp^3 , banda em 1655 cm^{-1} refere-se ao estiramento da C=O do grupo acetil (COCH_3); em 1385 cm^{-1} que corresponde à deformação da ligação C-N de aminas; e 1069 cm^{-1} está ligado a uma deformação de C-OH. Pela comparação entre os espectros da quitosana e da quitosana guanilada, observou-se uma sobreposição de suas principais bandas indicando que por esta técnica não é possível verificar a efetivação da reação, sendo necessário analisar os espectros de RMN^1H (Figura 3).

Os espectros de RMN^1H da quitosana e quitosana guanilada (síntese 1) estão mostradas na Figura 3 (a) e (b), respectivamente. Estes espectros foram obtidos em $\text{D}_2\text{O}/\text{HCl}$.

Ao analisar o espectro de RMN^1H da quitosana (Figura 3(a)) e da quitosana guanilada (Figura 3(b)) observa-se que os espectros das amostras são semelhantes, no qual em ambos é nítido há presença de um simpleto em torno de 2,5 ppm característico dos hidrogênios metílicos do grupo acetamida. O sinal em torno de 3,65 ppm está relacionado com o átomo de hidrogênio ligado a C2 do anel de glicosamina. O conjunto de sinais na faixa de 4,0-4,5 ppm corresponde aos hidrogênios H3-H6 presentes no anel glicopiranosídico, ao passo que os sinais que ocorrem a em torno de 5,1 ppm é atribuído ao hidrogênio ligado ao carbono anomérico (C1) do anel de N-acetilglicosamina ($\text{H1}'$) e o pico em torno de 5,35 ppm é devido ao hidrogênio ligado ao carbono anomérico (C1) do anel de glicosamina (H1). Estes resultados sugerem que a reação de guanilação não ocorreu, porém foi constatado que para a análise de RMN^1H em $\text{D}_2\text{O}/\text{HCl}$ a amostra ficou parcialmente solúvel. Desta forma, foi mudado o solvente e refeito a análise, sendo que o solvente utilizado foi o DMSO/HCl . Os espectros de RMN^1H utilizando DMSO/HCl estão mostrados na Figura 4.

Figura 3: Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN¹H) em D₂O/HCl: (a) quitosana e (b) quitosana guanilada (síntese 1).

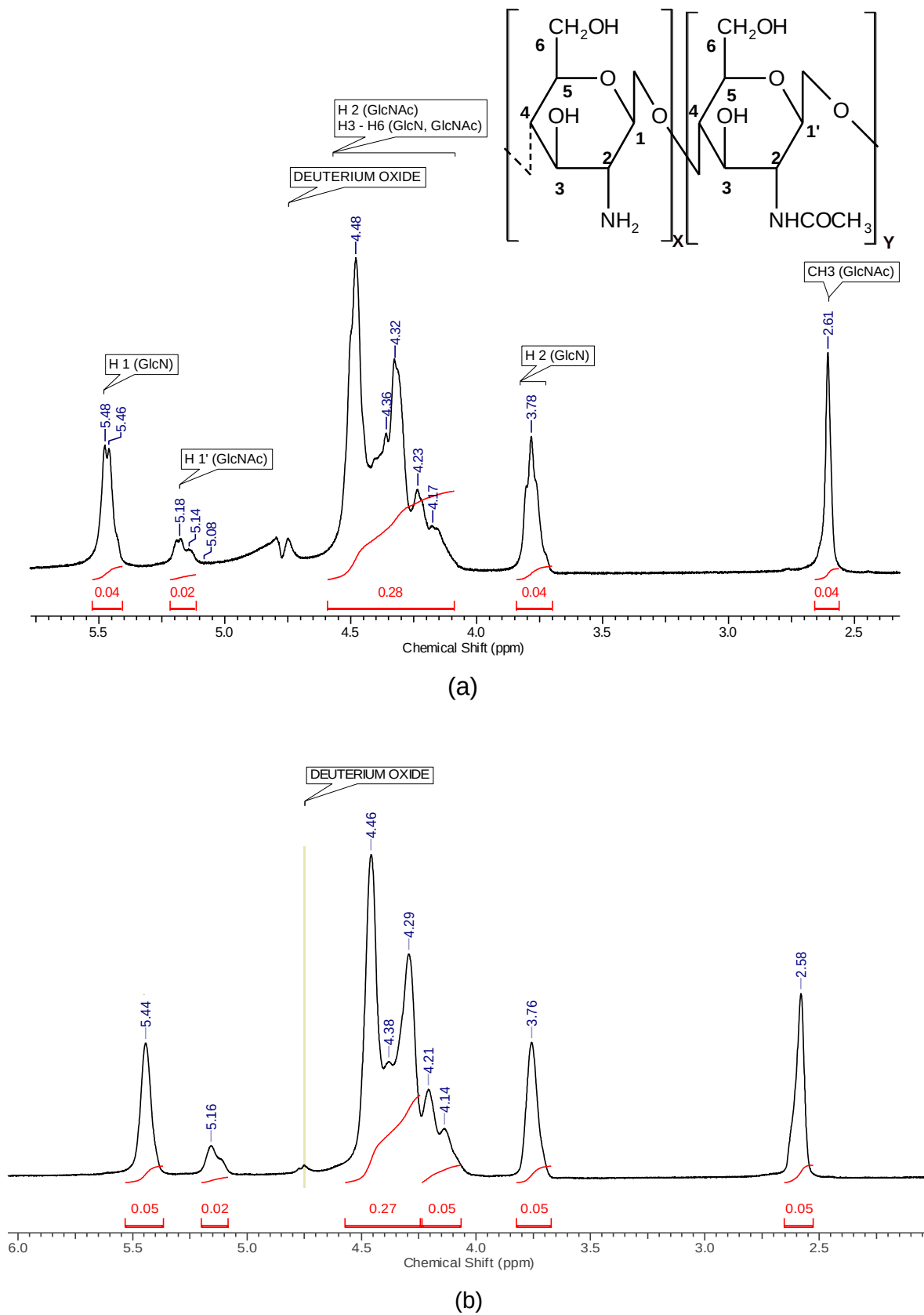
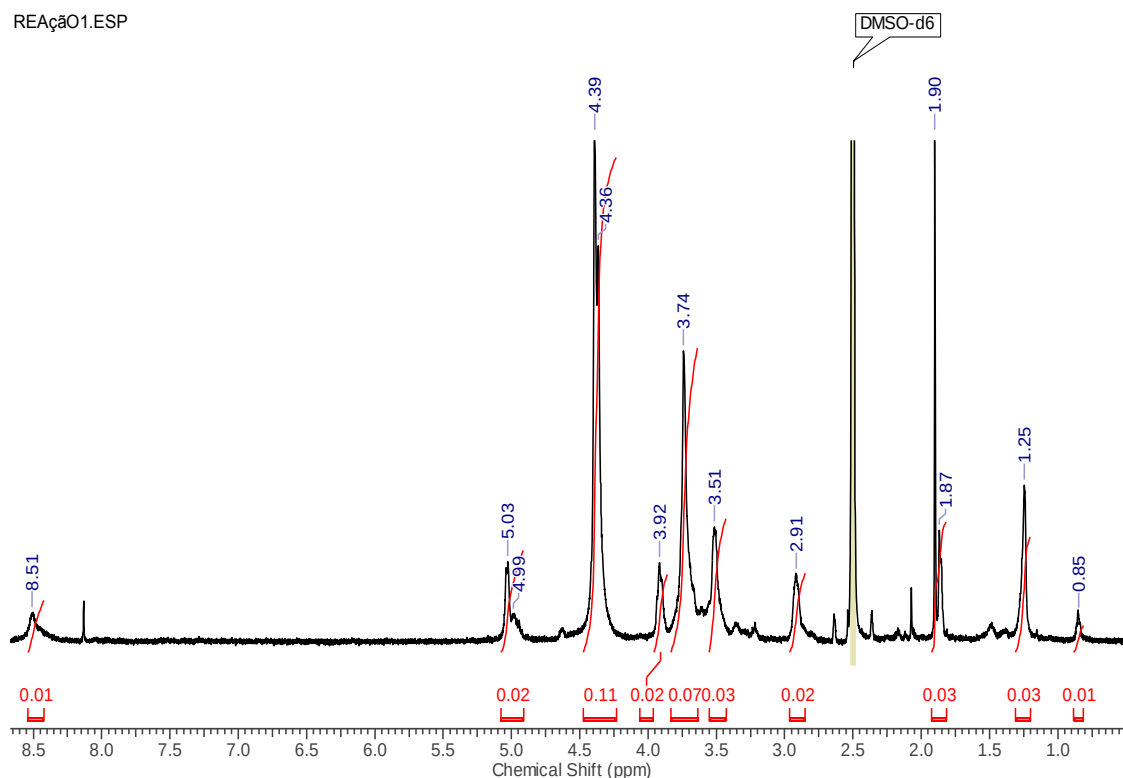


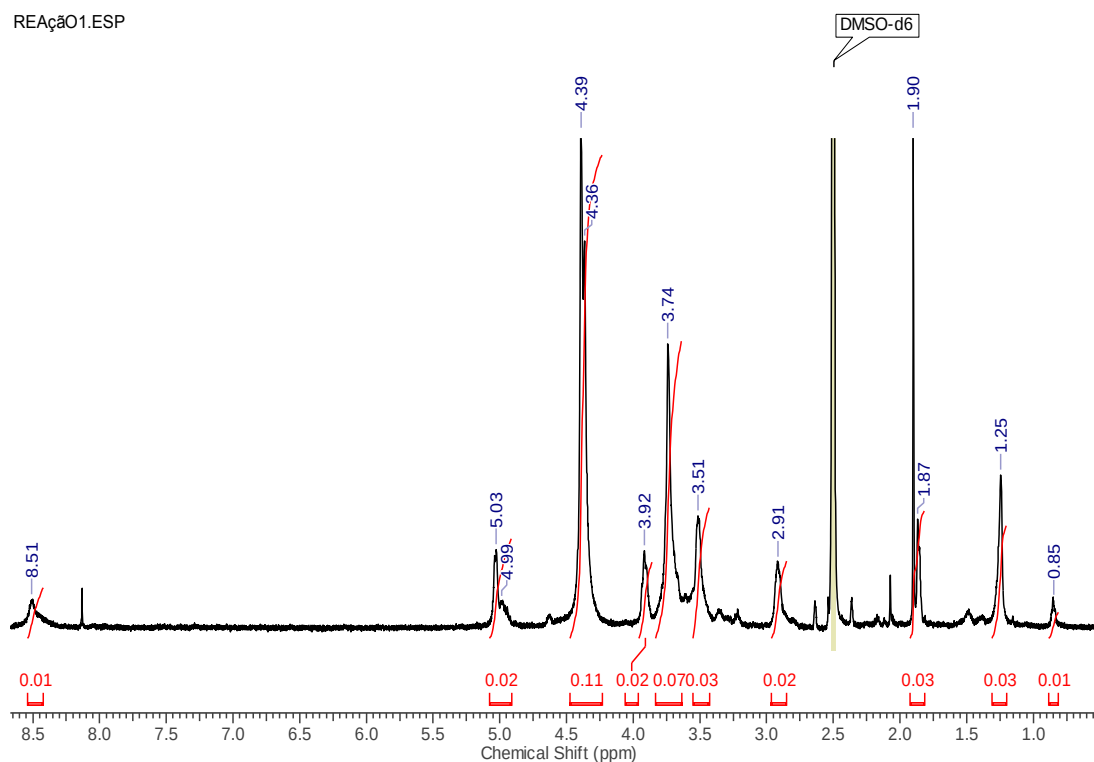
Figura 4: Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) em DMSO/HCl: (a) quitosana e (b) quitosana guanilada (síntese 1).

REAçãO1.ESP



(a)

REAçãO1.ESP

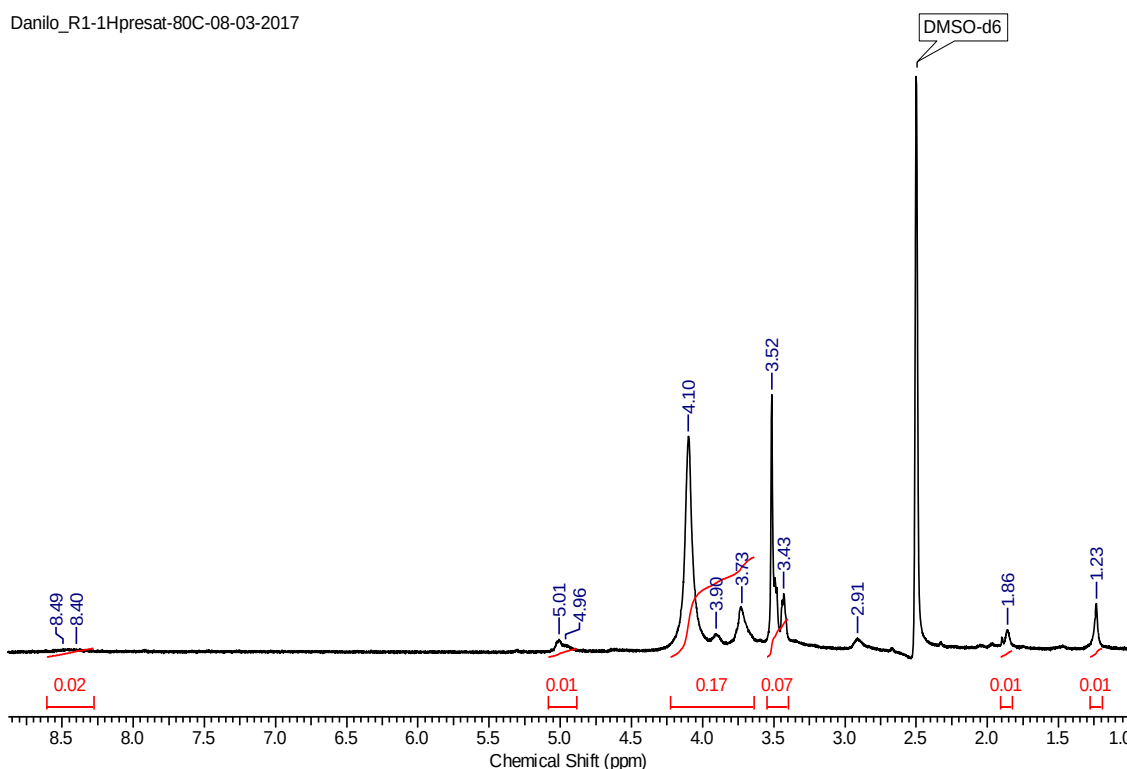


(b)

Ao observar os espectros de RMN ^1H em DMSO/HCl apresentados na Figura 4 evidenciou que os picos do espectro de quitosana são semelhantes ao da quitosana guanilada, o que confirma a não guanilação da quitosana.

A partir da comprovação da não efetivação da síntese 1, refez-se a síntese modificando a relação molar entre tioureia e quitosana e o processo de purificação. A relação molar da síntese 2 foi de 1:2 (tioureia:quitosana) e o processo de purificação foi diálise seguida por liofilização. O espectro de RMN ^1H da quitosana guanilada obtida na síntese 2 está mostrado na Figura 5.

Figura 5: Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) em DMSO/HCl de quitosana guanilada (síntese 2).



Ao analisar o espectro de RMN ^1H da Figura 5 é observado que a mesma é semelhante a da quitosana (Figura 4(a)), mostrando que a síntese 2 também não levou ao produto desejado.

Considerações Finais

- Neste trabalho tentou-se obter quitosana guanilada por duas sínteses diferentes, na qual foi modificado a relação molar dos reagentes e o processo de purificação da quitosana guanilada;

- Pela análise dos espectros de infravermelho e de ressonância nuclear magnética de hidrogênio foi observado que a quitosana guanilada não foi formada no processo de reação entre a quitosana e a tioureia nos dois processos de síntese proposto;
- Em vista da não formação da quitosana guanilada não foi possível realizar os estudos de adsorção;
- Serão realizadas novas sínteses mudando os parâmetros reacionais e os estudos de adsorção de íons cobre (II) em solução aquosa.

Agradecimentos

CNPq pela bolsa concedida de Iniciação Científica e a UEG pela bolsa PROBIP

Referências

CAI, Z. S.; SUN, Y. M.; ZHU, X. M.; ZHAO, L. L.; YUE, G. Y.; **Polymers Bulletin**, v. 70, p.1085-1096, 2013.

GHASEMI, M.; NAUSHAD, M.; GHASEMI, N.; KHOSRAVI-FARD, Y.; A novel agricultural waste based adsorbent for the removal of Pb(II) from aqueous solution: Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 2, p.454-461, mar. 2014.

KHAN, T. A.; CHAUDHRY, S.F A.; ALI, I.. Equilibrium uptake, isotherm and kinetic studies of Cd(II) adsorption onto iron oxide activated red mud from aqueous solution. **Journal Of Molecular Liquids**, [s.l.], v. 202, p.165-175, fev. 2015.

KYZAS, G.Z.; DELIYANNT, E.A.; Mercury (II) Removal with Modified Magnetic Chitosan adsorbents. **Molecules**. v. 18. p.6193-6214. 2013.

LIA, C.; CUI, J.; WANG, F.; PENG, W.; HE, Y.; Adsorption removal of Congo red by epichlorohydrin-modified cross-linked chitosan adsorbent. **Desalination And Water Treatment**. v. 57, n. 30, p.14060-14066, 9 jul. 2015.

LUCENA, G. L.; SILVA, A.G.; HONÓRIO, L.M.C.; SANTOS, V.D.; Evaluation of the Adsorption Capacity of Chitosan Quaternized in the Removal of Cu ²⁺ and Cr ³⁺ Ions. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 6, p.2166-2179, 2015.

TSAI, W-C; IBARRA-BUSCANO, S.; KAN, C-C.; FUTALAND, M.C.; DALIDA, P.L.M.; WAN, M-W.; Removal of copper, nickel, lead, and zinc using chitosan-coated

montmorillonite beads in single- and multi-metal system. **Desalination And Water Treatment**, v. 57, n. 21, p.9799-9812, 2015.

WONG, F. F.; CHEN, C. Y.; LIN, H. C.; HUANG, Y. Y.; CHEN, K. L.; HUANG, J. J.; YE, H. M. Y., **Tetrahedron**, V. 66, p. 1892-1897, 2010.

XIE, M.; ZENG, L.; ZHANG, Q.; KANG, Y.; XIAO, H.; PENG, Y.; CHEN, X.; LUO, J.; Synthesis and adsorption behavior of magnetic microspheres based on chitosan/organic rectorite for low-concentration heavy metal removal. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 647, p.892-905, 2015.

YU, K.; HO, J.; McCANDLISH, E.; BUCKLEY, B.; PATEL, R.; LI, Z.; SHAPLEY, C.N.; Copper ion adsorption by chitosan nanoparticles and alginate microparticles for water purification applications. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 425, p.31-41, 2013.