



ESTUDO DA INTERAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS COM MATRIZES DE QUITOSANA MODIFICADAS COM AGENTES QUELANTES

Rodrigo B. Rabelo, Marisa M. Beppu*

* beppu@feq.unicamp.br

Palavras-Chave: QUITOSANA- COBRE -AGENTE QUELANTE



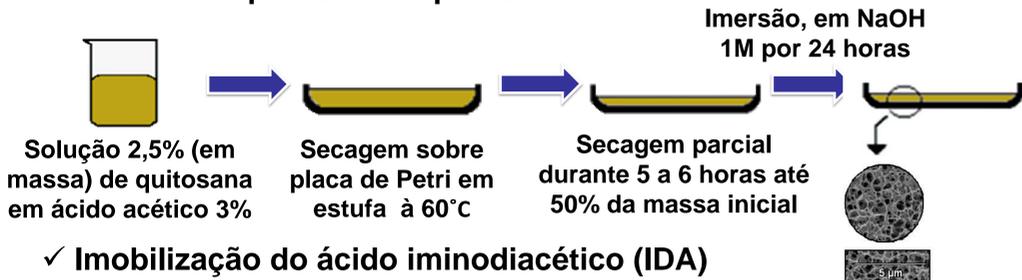
INTRODUÇÃO

A quitosana tem despontado, nos últimos anos, como um biopolímero com potencial aplicação em vários campos - medicina, biotecnologia e alimentos - e devido à presença de grupos aminos e hidroxilas em sua estrutura esta favorece a formação de complexos metálicos. A modificação química de sua estrutura, com a subsequente aplicação na remoção de íons metálicos, é uma rota bem explorada, mas pouco se sabe sobre os mecanismos e fenômenos associados.

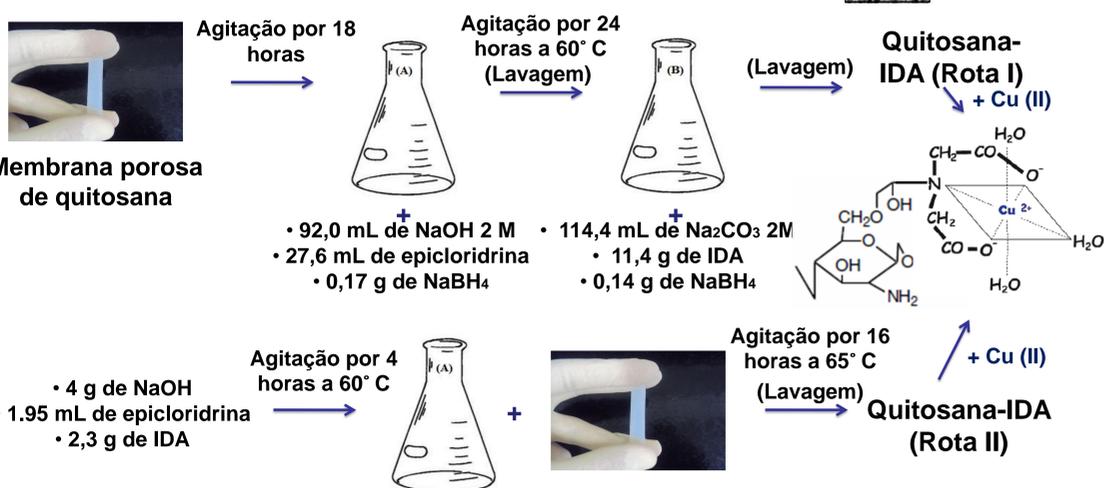
Desta forma, este trabalho visa o estudo da interação metal-matriz de quitosana modificada com os agentes quelantes ácido iminodiacético (IDA), ácido aspártico carboximetilado (CM-Asp) e tris-(2-amino-etil)amina (TREN).

METODOLOGIA

✓ Membranas porosas de quitosana



✓ Imobilização do ácido iminodiacético (IDA)



RESULTADOS E DISCUSSÃO

➤ Caracterização das Membranas

DRX

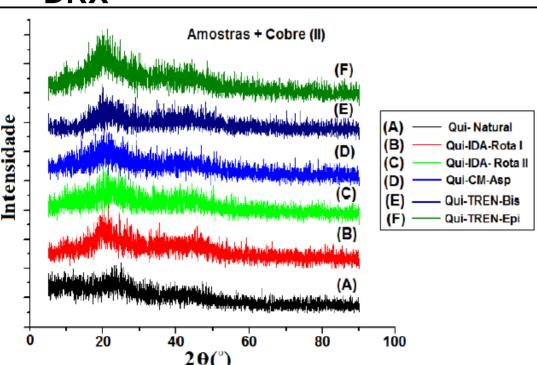


Figura 1: Difractograma de raios X de amostras de membranas porosas de quitosana natural (A); modificadas com IDA rota I (B) e rota II (C), com CM-Asp (D) e com TREN com Bisoxirano (E) e Epichloridrina (F) na presença de Cu(II).

✓ A Figura 1 apresenta os difratogramas para amostras de quitosana modificadas com cobre (II). Observa-se a presença de um halo largo em torno de $2\theta = 20^\circ$ referente a combinação de picos característicos da estrutura polimérica ($2\theta = 19.6, 21.4^\circ$) com os picos de cobre (II) ($2\theta = 21.2, 25.0^\circ$). Os agentes quelantes induzem a uma estrutura moderadamente mais cristalina que a molécula de quitosana natural com cobre.

FTIR - ATR

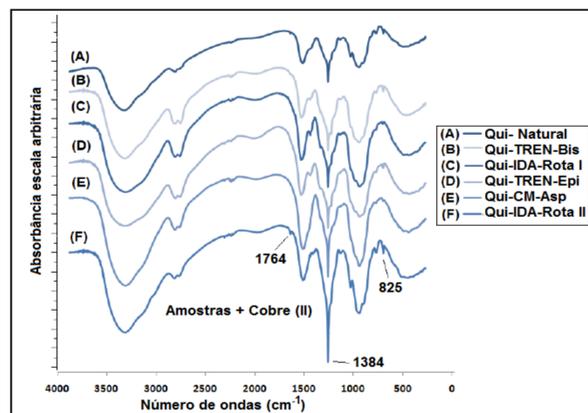


Figura 2 - Espectros de infravermelho (FTIR) das membranas de quitosana e quitosana modificadas na presença de íons cobre (II).

✓ A análise do espectro de infravermelho indicou que a banda em 825 cm^{-1} , mais intensa para a amostra Qui-IDA-rota II pode ser atribuída a interação dos grupos amino ($-N-H_2$) com os íons metálicos. A presença marcante do pico em 1384 cm^{-1} está associada aos íons nitrato (NO_3^-) que atuam no equilíbrio de cargas elétricas do sistema.

➤ Ensaios de adsorção

Tabela 1 - Parâmetros das isotermas de adsorção de íons de Cu(II) obtidos pelo ajuste das isotermas do modelo de Langmuir e Freundlich (20°C)

	COBRE					
	Modelo Langmuir			Modelo Freundlich		
	Q_{max} (mmol g^{-1})	K_L (L mmol^{-1})	R^2	k_F ($\text{mmol}^{1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$)	n	R^2
Quitosana Natural	$1,8 \pm 0,2$	$2,7 \pm 0,9$	0,9150	$1,24 \pm 0,02$	$3,1 \pm 0,2$	0,9829
Qui-IDA-rota I	$1,25 \pm 0,09$	$8,7 \pm 2,4$	0,9389	$1,2 \pm 0,1$	$3,5 \pm 0,9$	0,8092
Qui-IDA-rota II	$1,33 \pm 0,08$	$5,1 \pm 1,1$	0,9439	$1,12 \pm 0,05$	$2,7 \pm 0,4$	0,9120
Qui-CM-Asp	$0,89 \pm 0,04$	$4,9 \pm 0,9$	0,9558	$0,71 \pm 0,01$	$3,5 \pm 0,3$	0,9805
Qui-TREN-Epi	$0,71 \pm 0,07$	$2,5 \pm 0,8$	0,9228	$0,48 \pm 0,01$	$2,6 \pm 0,2$	0,9724
Qui-TREN-Bis	$1,3 \pm 0,2$	$0,5 \pm 0,2$	0,9862	$0,43 \pm 0,01$	$1,4 \pm 0,2$	0,9770

✓ O modelo de Freundlich obteve melhores ajustes para três casos: quitosana natural, Qui-CM-Asp e Qui-TREN-Epi. Houve uma redução na capacidade máxima de adsorção após as modificações com destaque para melhor condição Qui-IDA rota II.

EXAFS

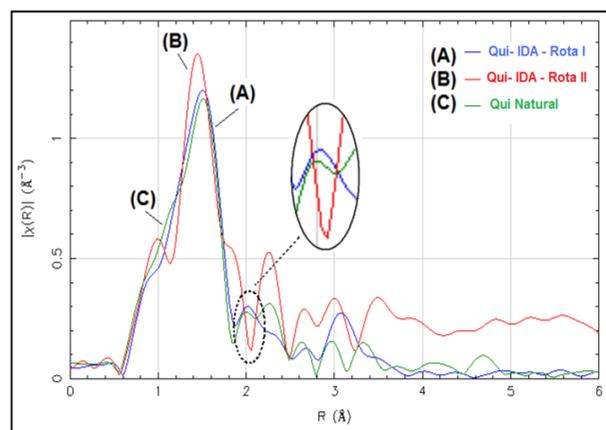


Figura 3 - Magnitude da transformada de Fourier da contribuição das esferas de coordenação do sinal EXAFS referentes às amostras de quitosana natural (C), quitosana modificada IDA-Rota I (A) e modificada IDA-Rota II (B).

✓ Observa-se a primeira esfera de coordenação associada a possíveis interações Cu-O e C-N, a qual normalmente no caso do oxigênio é vinculada a interação com quatro átomos de oxigênio no plano equatorial ($R = 1,95\text{ \AA}$). Porém o pico em torno de $2,25\text{ \AA}$ encontra-se mascarado na amostra Qui-IDA-Rota I, o que sugeri um bloqueio dos grupos hidroxila primários.

CONCLUSÃO

O estudo da interação do metal com o biopolímero mostrou que a complexação aumentou a desordem da estrutura do polímero o que levou a uma redução na cristalinidade dos materiais. Os espectros de infravermelho para as amostras com cobre sugeriram um mecanismo de adsorção através de interações covalentes mais fortemente aos grupamentos aminos, sendo que os grupos hidroxila também atuaram no processo. A espectroscopia de absorção de Raios X demonstrou-se como uma ferramenta interessante na investigação de interações entre a vizinhança e o átomo central de cobre.

AGRADECIMENTOS

