

**COMPARAÇÃO DE MÉTODOS DE SULFATAÇÃO DA QUITOSANA PARA ADSORÇÃO DE  $\text{Cu}^{2+}$** *COMPARISON OF CHITOSAN SULFATATION METHODS FOR  $\text{Cu}^{2+}$  ADSORPTION***Micaele Ferreira Lima**Orcid: <https://orcid.org/0000-0003-2360-2728>Lattes: <http://lattes.cnpq.br/1886114563358207>

Universidade Estadual do Ceará, Centro de Ciências e Tecnologias

E-mail: [micaele.lima@aluno.uece.br](mailto:micaele.lima@aluno.uece.br)**Flávia Oliveira Monteiro da Silva Abreu**Orcid: <https://orcid.org/0000-0003-4759-2739>Lattes: <http://lattes.cnpq.br/7921122115673207>

Universidade Estadual do Ceará, Centro de Ciências e Tecnologias

E-mail: [flavia.monteiro@uece.br](mailto:flavia.monteiro@uece.br)**RESUMO<sup>1</sup>**

A quitosana é um polissacarídeo que possui grupamentos amina e hidroxila livre, sendo essa considerada um bom material adsorvente de metais pesados em águas contaminadas. Afim de melhorar essa propriedade algumas modificações estruturais têm sido propostas a fim de aumentar a capacidade adsorptiva deste polissacarídeo. O objetivo deste trabalho foi modificar por sulfatação a estrutura da quitosana e da carboximetilquitosana, caracterizar os materiais sintetizados através de rendimento, por FT-IR e análise elementar e avaliar a capacidade adsorvente dos materiais frente a íons cobre. Os resultados mostraram que o rendimento reacional dos materiais variou de 58% a 91%, e foi possível identificar através de FT-IR os grupos funcionais C-O-S e S=O referentes à inserção dos grupos sulfatos, identificando a presença dos grupos sulfato na estrutura. Nos ensaios de adsorção, as amostras sulfatadas apresentaram um percentual de adsorção acima de 90% de cobre, um desempenho superior à quitosana pura (%). A capacidade adsorptiva foi de 63 mg/g, comparado aos resultados presentes na literatura. Desta forma, observou-se que a sulfatação é uma rota viável de modificação para a adsorção de metais.

**PALAVRAS-CHAVE:** Adsorção. Sulfatação. Cobre.**ABSTRACT**

*Chitosan is a polysaccharide that has free amine and hydroxyl groups, which is considered a good adsorbent material for heavy metals in contaminated water. In order to improve this property, some necessary modifications have been proposed in order to increase the adsorptive capacity of this polysaccharide. The objective of this work was to modify the structure of chitosan and carboxymethyl chitosan by sulfation, to characterize the materials synthesized through yield, by FT-IR and to*

<sup>1</sup> Artigo advindo dos Anais do I Simpósio de Meio Ambiente e Energia (I SiMAE) – Fortaleza, CE

*analyze elementary and evaluate an adsorbent capacity of the materials against copper ions. The results attenuated that the reaction yield of the materials varied from 58% to 91%, and it was possible to identify through FT-IR the required groups C-O-S and S = O regarding the insertion of the sulfate groups, identifying the presence of the sulfate groups in the structure. In adsorption tests, as sulphates sulphated over a percentage of adsorption above 90% copper, a performance superior to pure chitosan (%). The adsorptive capacity of 63 mg / g, in relation to the results found in the literature. Thus, it was observed that sulfation is a viable modification route for adsorption of metals.*

**KEYWORDS:** Adsorption. Sulfation. Copper.

## 1. INTRODUÇÃO

A água é um dos recursos mais essenciais para a vida na terra, onde tem sido reportado estudos e pesquisas sobre métodos sustentáveis para aumentar a qualidade da água doce através da descontaminação dos leitos de água (DESBRIERES; GUIBAL, 2018). A adsorção é uma das propostas que apresenta várias vantagens, pois consegue remover tanto poluentes orgânicos como poluentes inorgânicos e além de produzir uma baixa quantidade de resíduo (SPINELLI *et al.*, 2005). Dentre os materiais adsorventes, os polissacarídeos têm se destacado, pois além de possuírem uma alta eficiência, são também materiais economicamente viáveis, biocompatíveis, biodegradáveis e atóxicos. (ARAMWIT; YAMDECH; AMPAWONG, 2016). A quitosana é um polissacarídeo derivado da quitina, encontrado em grande abundância na natureza em carapaças de crustáceos que apresentam bom potencial adsorativo (JIANG *et al.*, 2014). Nos últimos anos, tem-se proposto realizar modificações na estrutura da quitosana a fim de aumentar sua capacidade adsorativa, pois a mesma possui os grupamentos amina e hidroxila livres o que facilita a entrada de novos grupamentos (VAKILI *et al.*, 2014). A sulfatação é uma modificação utilizada que torna a estrutura dos polissacarídeos com carga superficial negativa, o que facilita sua ação adsorvente através de mecanismo de complexação com íons metálicos que possuem carga superficial positiva (SILVA, 2012). O cobre é um metal pesado muito utilizado na indústria de eletrodeposição por sua alta condutividade e um dos componentes de alguns fungicidas. Em decorrência de suas aplicabilidades, em virtude de manejo ou descarte inadequado pode ser encontrado como poluente em altas concentrações no solo e na água (ANDREAZZA *et al.*, 2010). Assim, o objetivo deste trabalho foi desenvolver derivados funcionais sulfatados a partir da quitosana e da carboximetilquitosana, a fim de testar sua capacidade adsorativa frente ao cobre.

## 2. Materiais e Métodos

### 2.1 - Materiais

Utilizou-se dos materiais quitosana (Polymar), ácido acético (dinâmica), ácido monocloroacético (dinâmica), hidróxido de sódio (cromoline), álcool isopropílico (neon), álcool metílico (neon), bissulfito de sódio (synth), nitrito de sódio (synth) e sulfato de sódio (vetec).

## 2.2 Síntese da quitosana sulfatada

Realizou-se dois tipos de reação de sulfatação na quitosana original e na quitosana carboximetilada; A carboximetilquitosana foi sintetizada em trabalho anterior conforme metodologia descrita em ABREU, 2008. No primeiro método de sulfatação, utilizou-se um agente sulfatante onde adicionou-se em uma solução de  $\text{NaHSO}_3$  5% m/v, 10 mL de uma solução de  $\text{NaNO}_2$  3,1% m/v. A mistura, que atua como agente surfactante, foi agitada por 90 min a  $60^\circ\text{C}$ . Corrigiu-se o pH da solução para 9,0 através de  $\text{NaOH}$  ou  $\text{HCl}$ . Em seguida, adicionou-se ao agente sulfatante, 0,5 g de QT pura ou carboximetilquitosana, deixando-a em agitação magnética por 4h a  $40^\circ\text{C}$ . Por fim, centrifugou-se e descartou-se o sobrenadante e o precipitado foi lavado com água destilada e seco a  $60^\circ\text{C}$  em estufa. No segundo método de sulfatação utilizou-se o sulfato de sódio. Adicionou-se 3 g de quitosana ou carboximetilquitosana a 100 mL de ácido acético 3% e deixou-se em agitação até homogeneizar. Adicionou-se a solução 100mL de sulfato de sódio 4% sob agitação por 90 min. Depois centrifugou-se a 4000 RPM, lavou-se e liofilizou-se o precipitado.

## 2.3 - Caracterizações

Foram sintetizados quatro tipos de materiais bioadsorventes e estes derivados funcionais foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho (espectrofotômetro modelo Nicolet IS5 da Thermo Scientific com pastilhas de  $\text{KBr}$ ) para avaliação de grupamentos funcionais, bem como para a indicação da reação de síntese, também foi feita a análise elementar para comprovação da presença do enxofre na estrutura do polissacarídeo modificado e para calcular o grau de substituição por meio da equação 1. (PAIVA JUNIOR, 2020)

$$GS = \frac{\left(\frac{S\%}{\text{massa atômica do S}}\right)}{\left(\frac{C\%}{\text{massa atômica do C}}\right)^6} \quad (1)$$

Para o cálculo do rendimento onde foi pesado a massa inicial da quitosana e a massa após as reações, assim foi possível observar o rendimento reacional

## 2.4 - Ensaio de adsorção

Para os estudos de adsorção, pesou-se cerca de 0,3 g de amostra cada uma e foi imersa em 40 mL de solução de sulfato de cobre 0,3 mol/L. Após 24 h foi retirada uma alíquota e o restante de cobre foi determinado utilizando EDTA - 0,01001 Mol/L. A concentração de íons  $\text{Cu}^{+2}$  restante foi calculado pela equação abaixo:

$$q = (n_i - n_f) / m \quad (2)$$

Onde q é a capacidade adsorviva,  $n_i$  é o número de mols inicial,  $n_f$  o número de mols final e m a massa de amostra utilizada.

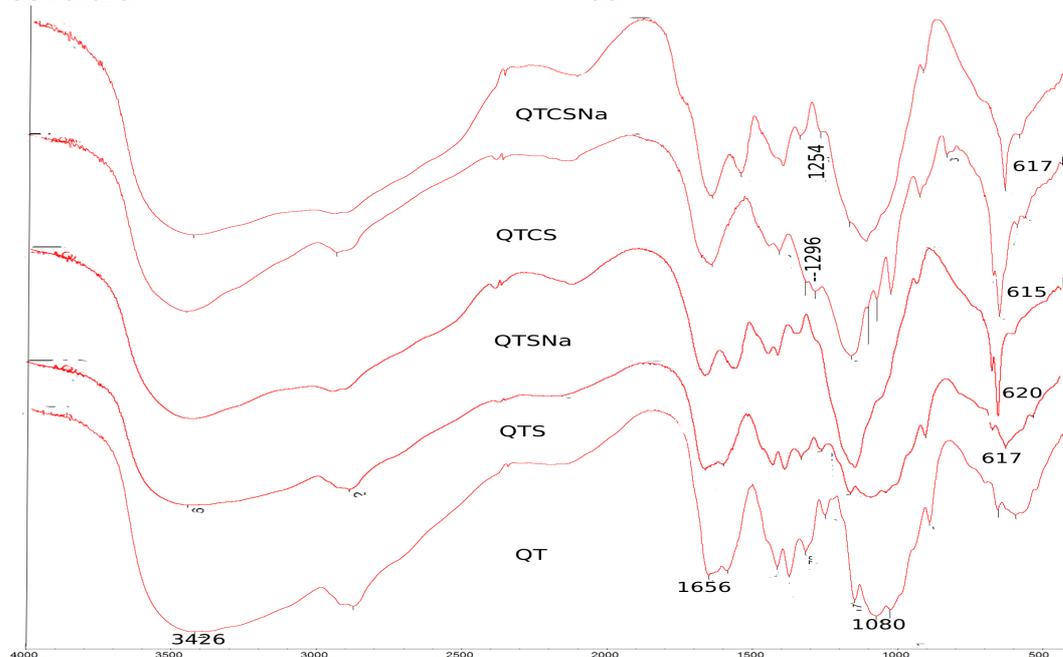
## 3. Resultados e Discussão

Foram produzidos dois derivados sulfatados de quitosana, a quitosana sulfatada com agente sulfatante (QTS) e a sulfatada com sulfato de sódio (QTSNa). Também foram produzidos derivados sulfatados de carboximetil-quitosana, a Carboximetilquitosana sulfatada com agente sulfatante (QTCS) e a sulfatada com sulfato de sódio (QTCSNa). O rendimento percentual em massa dos derivados

funcionais foi determinado a fim de analisar a viabilidade de cada processo e a sua relação custo benefício, cujos valores constam na tabela 2. Observa-se que os derivados diretos da quitosana obtiveram um maior rendimento em relação aos derivados da carboximetilquitosana, no qual a QTS e a QTSNa tiveram um rendimento superior a 89%, indicando que são processos viáveis e que possuem uma ótima relação custo-benefício, pois é um processo realizado em menos etapas, portanto com menor custo e com alto rendimento. Já os derivados sulfatados da carboximetilquitosana obtiveram rendimentos de 68% para a QTCS e 58% para a QTCSNa, onde as perdas ocorrem devido ao processo envolver várias etapas, suscetível à mais perdas em cada etapa de lavagem e purificação.

### 3.1 Espectroscopia de Infravermelho

No espectro da QT é possível observar os picos característicos da quitosana, onde observa-se um banda larga na região de 3426  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento OH e na mesma região está sobreposto o pico referente ao estiramento N-H, tem-se também os picos na região de 1656  $\text{cm}^{-1}$  referente à ligação C=O e em 1080 referente ao estiramento C-O. Já nos derivados sulfatados da quitosana e da carboximetilquitosana é possível além de observar os picos característicos da quitosana também é possível observar a existências de bandas referente a entrada dos grupamento sulfato, onde estão presente em todos os derivados na aproximadamente em 617  $\text{cm}^{-1}$ , referente ao estiramento C-O-S e no QTCS e QTCSNa tem-se o pico na região de aproximadamente 1254  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento S=O, já no QTS e QTSNa não foi possível observar devido a sobreposição de bandas. É possível observar os picos de todas as amostras na fig 1. Assim comprovou-se que os grupamentos sulfato foram inseridos com sucesso na estrutura da quitosana.



**Figura 1: Espectro de FTIR da quitosana (QT), quitosana sulfatada com agente sulfatante (QTS), quitosana sulfatada com sulfato de sódio (QTSNa), carboximetilquitosana sulfatada com agente sulfatante (QTCS) e carboximetilquitosana sulfatada com sulfato de sódio (QTCSNa).**

Fonte: Elaborado pelo autor.

### 3.2 Análise Elementar

Foi feita a análise elementar apenas da quitosana pura (QT) e da quitosana sulfatada com agente surfactante (QTS) uma vez que a mesma obteve um alto rendimento reacional e também foi um das que possuiu um maior percentual de adsorção. Assim é possível observar na tabela 1, que houve uma inserção de grupamentos sulfato por meio do percentual de enxofre presente na estrutura do mesmo que foi de 7,79%. Calculando o grau de substituição foi possível observar que a quitosana sulfatada com agente sulfatante possui um grau de substituição de 1,96% que em comparação com outros trabalhos possui um resultado bem superior de substituição. Moura Neto e colaboradores (2011) fizeram a sulfatação da goma do cajueiro, observou-se que o mesmo obteve uma substituição de no máximo 0,88%. Já em comparação com a modificação da quitosana por sulfatação feita por Moraes (2016), também a QTS também obteve um resultado superior, pois no trabalho feito por Moraes o grau de substituição foi de no máximo 1,37%. Assim foi possível observar que o método utilizado para modificação da quitosana utilizando o agente sulfatante obteve êxito, possuindo um alto grau de substituição.

**Tabela 1: Análise elementar da QT e da QTS.**

Amostra	%C	%H	%N	%S	Grau de substituição (%)
QT	39,58	6,63	9,47	2,37	0,37
QTS	24,83	4,19	6,69	7,79	1,96

Fonte: Elaborado pelo autor.

### 3.3 Estudo de adsorção

A inserção dos grupamentos sulfatos na estrutura química da QT fazem com que a superfície do material possua uma alta densidade de carga negativa, favorecendo assim a adsorção de metais visto que possuem carga positiva (MORAES, 2016). Nesse estudo, todas as amostras analisadas obtiveram um percentual de remoção superior a 90%, como se pode observar na tabela 2. A quitosana sulfatada obteve um resultado superior a quitosana pura devido a sua insolubilidade em todos os pHs e ela se manteve às 24h sem perder suas devidas propriedades, as mesmas se tornam um material mais promissor para remoção de metais em efluentes industriais.

Na tabela 2 também é possível observar a capacidade adsortiva dos materiais onde todos obtiveram uma capacidade semelhante e superior a 60 mg/g em relação ao cobre, mostrando assim uma alta eficiência frente a esse material. Entre as 5 amostras analisadas foi possível observar que a da quitosana pura teve uma capacidade adsortiva semelhante às modificadas, porém pelo motivo de sua solubilidade em pH ácido inviabiliza seu uso frente a efluentes industriais, que muitas vezes possuem uma certa acidez. Já as quitosanas sulfatadas obtiveram uma alta capacidade adsortiva e

Além disso, as mesmas só possuem um tipo de modificação, diferente da sulfatação frente a carboximetilquitosana. Em um artigo de Futalan *et al.* (2011), onde usou-se quitosana imobilizada com bentonita obteve uma capacidade de 26 mg/g de cobre bem inferior à quitosana sulfatada. Assim tem-se dois produtos mais promissores o QTS e o QTCS, por o QTS ser feito com apenas uma reação se torna assim um produto de menor custo, além de uma metodologia possuir um alto grau de substituição em comparação com metodologias já realizadas em outros artigos, assim pode ser considerado o produto mais viável para esse fim, apesar de os demais também terem obtidos resultados positivos em relação a adsorção de metais.

**Tabela 2: Rendimento e estudo de adsorção**

Amostra	Rendimento (%)	Capacidade adsortiva (mg/g)	percentual de adsorção (%)
(QT)	-----	64,98±0,009403	97,83±0,0014
(QTS)	91,4	64,08±0,2079	98,17±0,3185
(QTSNa)	89	64,42±0,02339	97,47±0,0352
(QTCS)	68,4	64,15±0,05068	98,53±0,0778
(QTCSNa)	57,4	63,76±0,067344	97,16±0,1026

Legenda: Quitosana pura (QT); Quitosana sulfatada com agente sulfatante (QTS); Quitosana sulfatada com sulfato de sódio (QTSNa); Carboximetilquitosana sulfatada com agente sulfatante (QTCS); Carboximetilquitosana sulfatada com Sulfato de sódio (QTSNa).

Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4. CONCLUSÕES

Buscou-se modificar a estrutura da quitosana por meio de dois métodos de sulfatação visando a ampliação de algumas de suas propriedades. Sintetizando assim 4 materiais diferentes, QTS, QTCS, QTSNa e QTCSNa. Onde todos obtiveram um potencial de adsorção de cobre de semelhante, superior a 90% e com uma capacidade adsortiva superior a 60 mg/g de cobre, o QTS obteve um alto grau de substituição e se destacou em relação ao rendimento e o percentual adsortivo, sendo o produto com um alto potencial para adsorção de metais. Assim é possível utilizar a modificação por sulfatação para uso em larga escala em um potencial uso na descontaminação de efluentes industriais contaminados com cobre e pode-se realizar novos testes em relação a capacidade de adsorção desse material frente a outros metais pesados.

#### 5. REFERÊNCIAS

- SILVA, L. C. R. P. da. **Desenvolvimento e caracterização de nanopartículas com atividade anticoagulante**. Tese (Doutorado em Ciências Farmacêuticas) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

- VAKILI, M.; RAFATULLAH, M.; SALAMATINIA, B.; ABDULLAH, A. Z.; IBRAHIM, M. H.; TAN, K. B.; GHOLAMI, Z.; AMOUZGAR, P. Application of chitosan and its

derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 113, p. 115 – 130, 2014.

- JIANG, Tao.; JAMES, Roshan.; KUMBAR, Sangamesh G.; LAURENCIN, Cato T. Chitosan as a biomaterial: structure, properties, and applications in tissue engineering and drug delivery. In: **Natural and synthetic biomedical polymers**. p. 91-113, 2014

ARAMWIT, Pornanong; YAMDECH, Rungnapha; AMPAWONG, Sumate. Controlled release of chitosan and sericin from the microspheres-embedded wound dressing for the prolonged anti-microbial and wound healing efficacy. **The AAPS journal**, v. 18, n. 3, p. 647-658, 2016.

SPINELLI, V. A.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVARE, V. T.; KIMURA, I. Y. Cinética e equilíbrio de adsorção dos oxianions Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo sal de amônio quaternário de quitosana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 3, p. 218-223, 2005.

DESBRIÈRES, Jacques; GUIBAL, Eric. Chitosan for wastewater treatment. **Polymer International**, v. 67, n. 1, p. 7-14, 2018.

ANDREAZZA, R.; OKEKE, B. C.; LAMBAIS M. R.; BORTOLON L.; MELO, G. W. B.; CAMARGO, F. A. O. Bacterial stimulation of copper phytoaccumulation by bioaugmentation with rhizosphere bacteria. **Chemosphere**, v. 81, n. 9, p.1149-1154, 2010.

ABREU, F. O. M. S. Síntese e caracterização de hidrogéis biodegradáveis a base de Quitosana com morfologia controlada com potencial aplicação como carreadores de fármacos. 2008. 128 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

FUTALAN, C. M., KAN, C. C., DALILA, M. L.; Comparative and competitive adsorption of copper, lead, and nickel using chitosan immobilized on bentonite. **Carbohydr Polym**, v. 83, p.528–536, 2011.

MORAES, A. F.. Quitosana sulfatada: caracterização e estudo da hemocompatibilidade. 2016. Tese (Mestrado em química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

MOURA NETO, E. D.; MACIEL, J. D. S.; CUNHA, P. L.; de PAULA, R. C. M.; FEITOSA, J. Preparation and characterization of a chemically sulfated cashew gum polysaccharide. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [S.I.], v. 22(10), p.1953-1960, 2011.

PAIVA JUNIOR, José Ribamar. Nanopartículas por complexação polieletrólítica à base de goma do cajueiro modificada/quitosana para encapsulamento do acetato de timila. 2020. Tese (Mestrado em química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2020.