

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**



BIBLIOTECA
BSICFM

RELATÓRIO

**SÍNTESE DE QUITOSANA DITIOCARBAMATO E QUELAÇÃO DE ÍONS
METÁLICOS.**

**ORIENTADOR: PROF. EDUARDO HUMERES
ESTAGIÁRIA: ALEXANDRA GELSLEICHTER
PERÍODO: MARÇO/2000 A DEZEMBRO/2000**

**FLORIANÓPOLIS
DEZEMBRO/2000**



03739361

BIBLIOTEC
BSICFM

201101

Dedicatória

Dedico este trabalho a minha princesinha Maria Eduarda e a um homem maravilhoso, Eduardo Inácio Duzzioni, com todo amor.

Agradecimentos

A Deus.

Aos meus pais e a minha família em especial aqueles que confiaram em mim ao longo desses anos.

Ao professor Eduardo Humeres pela paciência e por sempre estar disposto a orientar como um verdadeiro químico.

Aos colegas dos laboratórios 214 e 216, em especial ao Eduardo pela ajuda neste trabalho.

A todos que por mim passaram deixando mensagens e realizações.

Ao CNPq pelo suporte financeiro e a UFSC pelo uso de suas instalações.

RESUMO

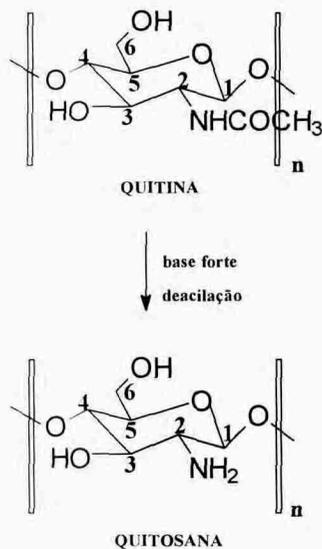
Quitosana ditiocarbamato de potássio, ChitDTCK, foi sintetizada e caracterizada pelo grau de substituição calculado por análise elementar de enxofre ($GS_S = 24,5$) e ressonância magnética nuclear de ^{13}C em estado sólido ($GS_{NMR} = 20,5$).

Comparou-se a capacidade de retenção e regeneração de íons Cu (II) e íons Cd (II) pelos grupos acetilamino (NHAc), amino (NH₂) e ditiocarbamato (DTC) da quitina, quitosana ($GS_{NH_2} = 71.73 \pm 0.86$) e ChitDTCK ($GS_{DTC} = 21.58 \pm 0.26$, $GS_{NH_2} = 50.15 \pm 0.60$, $GS_{NHAc} = 28.27 \pm 3.02$). A ordem de retenção de Cu (II), em μ moles por grama de sólido, foi de 146, 465, e 225 para quitina, quitosana e ChitDTCK, respectivamente. A efetividade de retenção dos grupos segue a ordem NH₂ > DTC > NHAc enquanto que a ordem de retenção do Cd (II) foi DTC > NH₂ > NHAc sendo que a regeneração segue a ordem inversa para o Cu (II) NHAc > DTC > NH₂, e para o Cd (II) NHAc > NH₂ > DTC.

1. INTRODUÇÃO

1.1 *Quitina*

A quitina é um biopolímero (1→4)-β-D do 2-acetamido-2-deoxi-D-glicose e constitui um dos principais componentes do exoesqueleto de insetos e crustáceos. Em meio básico produz quitosana por desacetilação (Esquema 1).



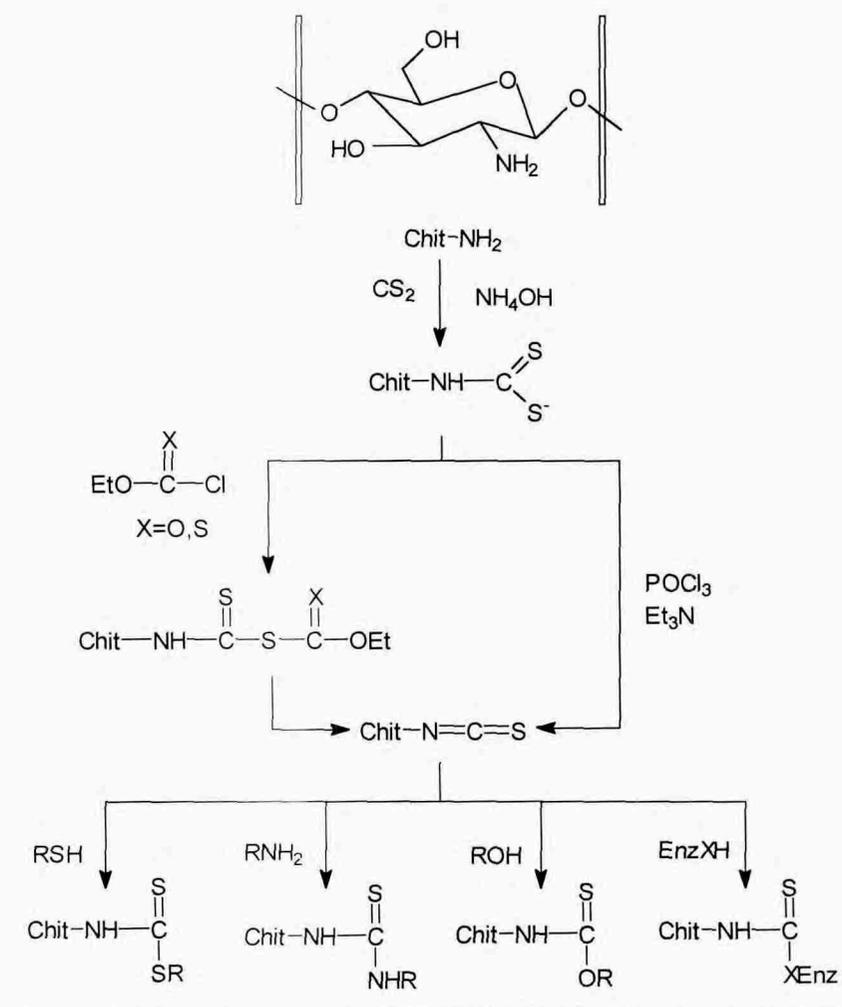
Esquema 1

1.2 *Quitosana*

A quitosana é um polímero (1→4)-β-D do 2-amino-2-deoxi-D-glicose. A parte mais interessante de sua estrutura é o grupo funcional amino (-NH₂), fornecendo-lhe propriedades de um polieletrólito e quelante. Este polissacarídeo pode adsorver não apenas compostos orgânicos como bifenóis policlorados, proteínas e ácidos nucleicos mas também metais pesados.¹ Pela sua excelente ação de adsorção, a quitosana tem sido empregada na recuperação de proteínas na indústria de processamento de alimentos. Apesar do excelente comportamento relacionado com a adsorção, aplicações para separação, concentração e purificação de metais na hidrometalurgia, poucos dados tem sido avaliados sobre suas aplicações hidrometalúrgicas.²

1.3 Quitosana ditiocarbamato

A partir da quitosana, podem ser sintetizados uma série de produtos, como ditiocarbamatos, isotiocianatos e tionocarbamatos, como mostra o esquema 2.

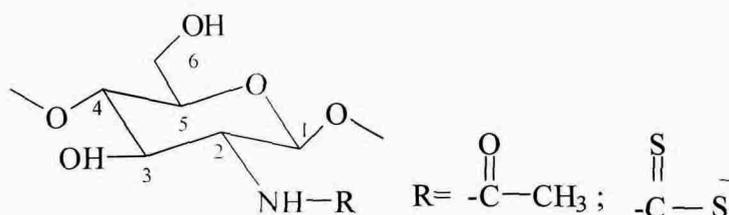


Esquema 2

Os sais metálicos dos ditiocarbamatos são utilizados intensamente na agricultura como fungicidas, inseticidas e acaricidas.³ Na química da borracha, os ditiocarbamatos aceleram o processo de vulcanização. Ainda existe muito interesse no estudo de suas propriedades químicas e físicas.⁴

Os sais de metais pesados de ditiocarbamatos simples são utilizados em química analítica por sua insolubilidade em água³⁻⁵ e conseqüentemente quando este grupo encontra-se unido a um polímero como a quitosana, poderia atuar como um eficiente material para eliminar íons de metais pesados de efluentes poluídos, possivelmente através de troca iônica. Este fato é baseado na habilidade que estes compostos apresentam em formar quelatos com certos íons, especialmente Cu^{2+} .⁶

A caracterização de polissacarídeos modificados pode ser realizada por RMN ^{13}C em estado sólido. Por exemplo, a modificação estrutural da quitina em ditiocarbamato de quitosana, pode ser diferenciada pelo grupo ligado ao grupo amino da unidade de 2-amino-2-deoxi-anidro glucopiranosose, porque o grupo acetila apresenta sinais a 174,7 (CO) e 24,3 (CH_3) ppm e o grupo ditiocarbamato a 214,8 ppm.



A interação dos carboidratos com água através de ligações do hidrogênio com as hidroxilas depende fortemente da orientação específica desses grupos. Essas interações são também importantes para o mecanismo de reconhecimento do carboidrato por proteínas e estão envolvidas na relação antígeno-anticorpo do sistema imunológico. Vários estudos sobre derivados de xantatos mostraram o efeito do polissacarídeos na estrutura da água.⁷

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é sintetizar e caracterizar quitosana ditiocarbamato e medir sua capacidade de adsorção de alguns íons metálicos como cobre e cádmio com regeneração posterior por intercâmbio iônico.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiais

Reagentes. Para a síntese de quitosana ditiocarbamato foram utilizadas quitosana (grau de acetilação 28 %) e quitina da Aldrich, CS₂ (Vetec), acetona (Nuclear). Para a preparação dos tampões utilizou-se NH₄OH (Grupo Química), NaOH (Nuclear), K₂CO₃ e KHCO₃ (Grupo Química), CH₃COOH (Grupo Química) e CH₃COONa (Reagen). Para as lavagens utilizou-se etanol (Nuclear), éter etílico (Vetec) e HCl (Nuclear).

Equipamentos. As leituras de absorvância nos testes de retenção de íons metálicos foram realizadas num espectrofotômetro UV-vis HP modelo 84552. Também para os testes de capacidade de retenção de íons metálicos utilizou-se um espectrômetro de absorção atômica Hitachi, modelo Z8230. Um analisador de enxofre LECO, modelo SC132 foi usado para determinar a percentagem de enxofre nas amostras sintetizadas. A caracterização por RMN de ¹³C em estado sólido dos compostos sintetizados foi realizada num espectrômetro Bruker MSL-300 do University College London, da Universidade de Londres, Inglaterra.

3.2 Método

Quitosanaditiocarbamato de potássio (ChitDTCK). Foram suspensas 2 g de quitosana em 35 mL de 0.2 M [KHCO₃/K₂CO₃, pH 10), sob agitação magnética durante 1 hora. A seguir adicionou-se uma solução de 1.5 mL de CS₂ em 10 mL de acetona, deixando reagir por 15 horas, sendo o produto lavado com água. O sólido foi tratado com tampão acetado (0.01M) pH 4, durante 30 minutos, seguido de

lavagem com água, etanol e éter etílico, e seco sobre P_2O_5 a vácuo, em pistola de secagem Abderhalden.

Grau de Substituição(GS). O GS indica o número de grupos ditiocarbâmicos por cada 100 unidades de anidroglucopiranosas. O GS foi calculado através do espectro de RMN de ^{13}C e por análise elementar do conteúdo de enxofre nas amostras de ChitDTC.

Testes de retenção e regeneração de íons, por ChitDTC, quitosana e quitina acompanhadas por UV. A cada um dos três erlenmeyers foram adicionados, respectivamente, 100 mg de quitosana, quitina e quitosanaditiocarbamato (ChitDTC), seguido da adição de 10 mL de uma solução $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (1mM), tamponada com succinato (10mM) em pH 6.0, e deixadas à temperatura ambiente (± 20 °C) sob agitação magnética durante 1h.

As suspensões foram centrifugadas e os sobrenadantes coletados com seringas de vidro foram analisadas por espectroscopia UV-Vis a 768 nm. A absorvidade molar do Cu(II) a 768 nm foi calculada em 132,8 de uma curva de calibração de soluções de $CuSO_4$ tamponada com succinato (10mM, pH 6.0) (figura 1). Por diferença dos valores de absorvância da solução estoque de $CuSO_4$ (1mM), tamponada com succinato (10mM) em pH 6.0, e das soluções sobrenadantes, pode-se determinar a percentagem de íon metálico retido no sólido.

Para os testes de regeneração dos sólidos, onde o objetivo era trocar Cu(II) retidos nos sólidos por K(I) em solução, procedeu-se da seguinte forma: primeiro preparou-se uma solução de KCl 3 M tamponada com succinato (10mM, pH 6.0), e em seguida foram adicionados 10mL desta solução em três erlenmeyer, onde estavam contidos sólidos resultantes dos testes de retenção, sendo que estes foram lavados com água destilada, afim de eliminar o excesso de Cu(II) que possivelmente poderia estar em solução junto aos sólidos.

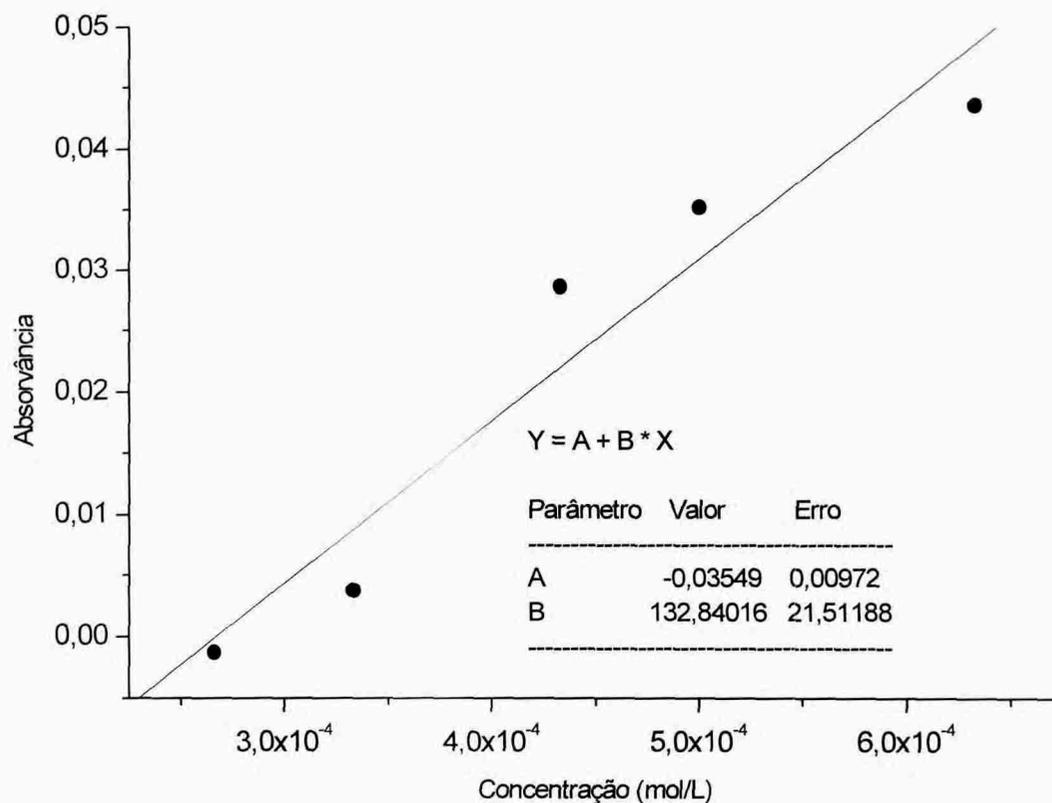


Figura 1. Curva de calibração a 768 nm da absorvância vs. concentração de soluções aquosas de CuSO_4 a pH 6.0 (succinato 10 mM) a temperatura ambiente.

As suspensões foram deixadas sob agitação magnética a temperatura ambiente ($\pm 20^\circ\text{C}$) por 1h, os sobrenadantes foram centrifugados à (6×10^3 RPM) durante 30 min, coletados com seringas de vidro de 10 mL e analisados por espectroscopia de UV-vis em comprimento de onda fixo (768nm) na região do visível.

Testes de retenção e regeneração de íons Cu(II) e Cd(II) por quitosana, quitina e quitosanaditiocarbamato (ChitDTC), acompanhados por espectroscopia de absorção atômica(AA). Para os testes de retenção, o método utilizado foi o mesmo

descrito para análise no UV, no entanto houve a necessidade de mudar o volume das soluções, que passou a ser de 50 mL e não de 10 mL como descrito no caso do Cu(II). As soluções coletadas foram analisadas por espectrometria de AA. Com os valores das concentrações da solução estoque de CuSO₄ (1mM), tamponada a pH 6.0 com succinato (10mM), e também das soluções sobrenadantes, determinou-se por diferença os percentuais do íon metálico retidos nos sólidos em questão.

Para o Cd(II) utilizou-se uma solução de CdCl₂.H₂O (0.1 M), tamponada com succinato (0.1 M) a pH 6.0. As soluções coletadas foram analisadas por espectrometria de AA. Com os valores das concentrações da solução estoque de CdCl₂ (0.1 M), tamponada com succinato (0.1 M) a pH 6.0, e também das soluções sobrenadantes, por diferença, pode-se determinar os percentuais de retenção dos sólidos

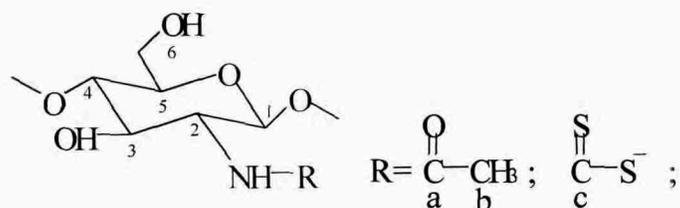
Para os testes de *regeneração* dos sólidos, seguiu-se o mesmo procedimento da análise no UV, exceto no volume adicionado de KCl (3mM), referente à solução de CuSO₄, ser de 25mL e não de 10mL como descrito para aquele caso. No que diz respeito à solução de CdCl₂.H₂O, não houve mudança no método.

As amostras de ChitDTC após o tratamento com as soluções metálicas foram filtradas e analisadas por RMN ¹³C no estado sólido.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Quitosanaditiocarbamato de potássio. O espectro de RMN ¹³C em estado sólido da quitosana mostrou que contém alguns grupos acetila ⁸⁻⁹ (Tabela 1).

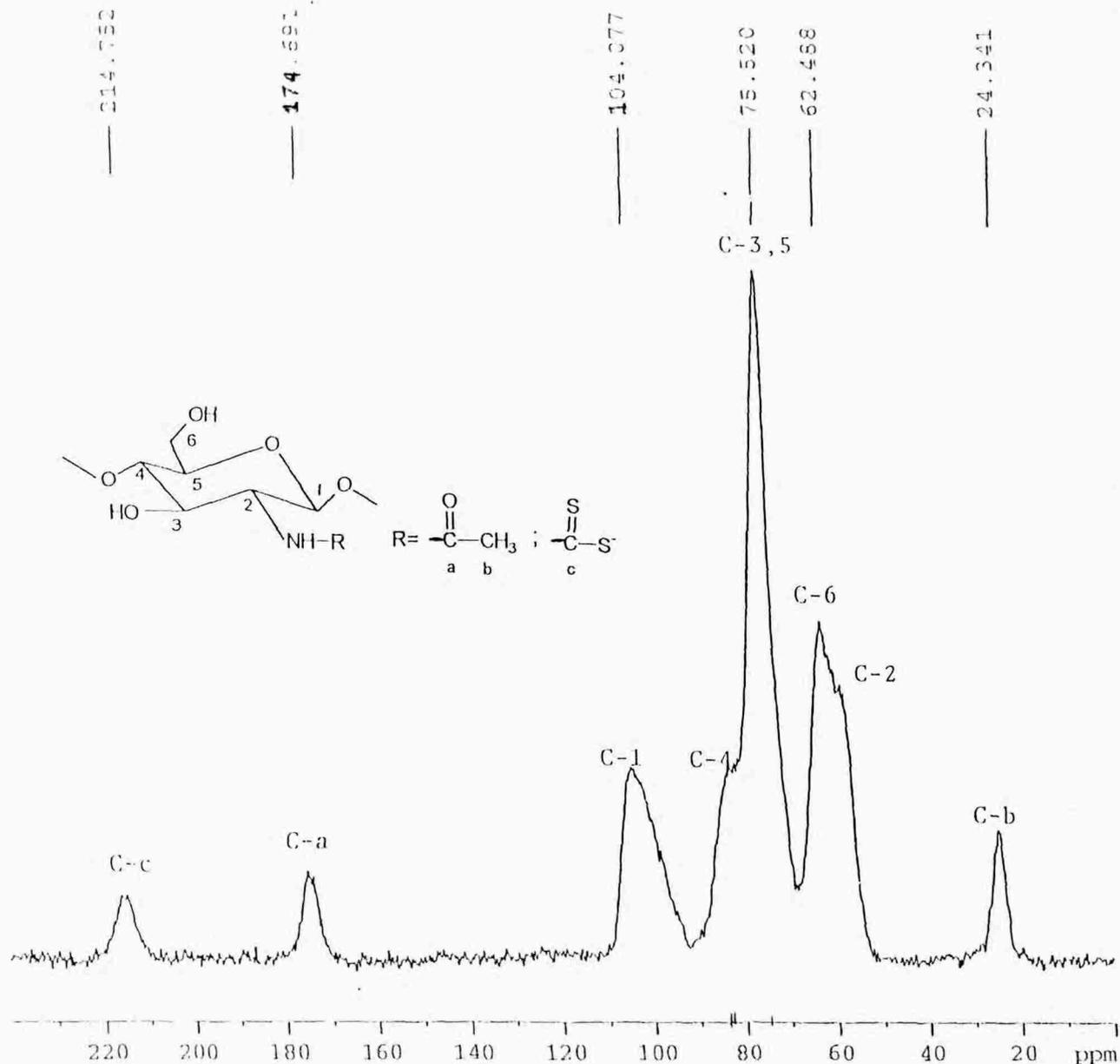
Tabela 1. Espectros RMN de ^{13}C CP/MAS , 75.5 MHz, no estado sólido de quitina, quitosana e quitosanaditiocarbamato de potássio.



	Quitina	Quitosana	ChitDTCK
	ppm		
C - 1	104.3	105.2	104.1
C - 2	55.7	57.8	57.0
C - 3	75.5	76.1	75.5
C - 4	83.7	86.0	~81.0
C - 5	74.0	75.8	75.5
C - 6	61.4	60.4	62.5
C - a	174.3	173.9	174.7
C - b	23.4	24.1	24.3
C - c			214.7 ^a
C - d			

a) 214.7, referência 8;

13C CP/MAS TOSS - CHIT-DTC-8 8/3/99



Current Data Parameters
 NAME humeres
 EXPNO 51
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 990120
 Time 3.45
 INSTRUM msl
 PROBHD
 PULPROG TOSS5.PC
 TD 2048
 SOLVENT CDC13
 NS 36000
 DS 0
 SWH 38461.539 Hz
 FIDRES 18.780048 Hz
 AQ 0.0266740 sec
 RG 1447
 DW 13.000 usec
 DE 625.00 usec
 TE 297.0 K
 D11 0.00000480 sec
 HL1 0 dB
 D5 0.00200000 sec
 D25 0.00003535 sec
 D2 0.00000780 sec
 D26 0.00001597 sec
 D27 0.00002589 sec
 D0 1.00000000 sec
 P1 0.00 usec
 D1 0.00000450 sec
 SF01 75.4755000 MHz
 NUCLEUS

F2 - Processing parameters
 SI 4096
 SF 75.4674790 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 10.00 Hz
 GB 0
 PC 1.00

Figura 2-Espectro RMN de ¹³C, em estado sólido, 75 MHz, CP/MAS, de ChitDTCK
 (GS_S = 21.9, GS_{RMN} = 21.6).

Na Fig. 2 pode-se observar o sinal do grupo ditiocarbâmico a 214.7 ppm, o grupo carbonila a 174.7 ppm, o grupo metila a 24.3 ppm e por fim os carbonos pertencentes ao anel, comprovando a estrutura da ChitDTC.

A partir da integração dos sinais registrados no espectro de RMN de ^{13}C , pode-se conhecer o grau de substituição (GS_{RMN}) referente aos grupos acetilamino e ditiocarbamato, e por diferença do grupo amino. Para tal calculou-se a razão da área do sinal destes grupo carbonila e ditiocarbamato com respeito ao C-1 (que não pode ser substituído), multiplicando o resultado por 100. Os valores de $\text{GS}(\text{NHCOCH}_3) = 28.27 \pm 3.02$ e $\text{GS}(\text{NHCS}_2) = 21.58 \pm 0.26$, permitiram calcular o $\text{GS}(\text{NH}_2) = 50.15 \pm 0.60$. O peso molecular médio de 100 unidades de glucosamina substituída na amostra de ChitDTCK, determinado por RMN de ^{13}C foi calculado em 1.79×10^4 g/mol.

O resultado da análise de S em três amostras foi de $7.09 \pm 0,7$ % que corresponde a um $\text{GS}_s = 21.9$ e o valor correspondente ao GS do espectro de RMN foi de 21.6, indicando uma boa aproximação entre os dois métodos.

Retenção de íons cobre. A hidrólise de sais de metais pesados aumenta a concentração de prótons deixando a solução ácida. Portanto, fez-se necessário realizar o estudo controlando o pH das soluções de íons metálicos e mantê-lo constante com tampão succinato (pH 6.0). Os ditiocarbamatos decompõem-se em meio ácido⁴ e resultados da literatura¹⁰ onde esta providência não foi tomada não refletem as propriedades do grupo ditiocarbâmico, que foi decomposto em meio ácido, mas as do grupo amino da quitosana. Esta hipótese foi demonstrada experimentalmente por NMR ^{13}C em estado sólido no nosso grupo de pesquisa.

A comparação dos dados coletados por UV e AA não foram coerentes com respeito à ChitDTC. Na análise feita por UV a ChitDTC apresentou uma retenção de Cu(II) maior que a quitosana semelhante ao observado para os íons Cd (II) (Tabelas 2 e 5). Porém por AA os resultados do Cu(II) são inversos: a quitosana retém maior quantidade de Cu(II). Neste caso consideramos somente os resultados obtidos por

AA por considerar-se um método mais preciso, apresentando uma curva de calibração com uma margem de erro menor.

(Pelas razões dadas mais adiante não foi possível repetir estas análises).

Tabela 2-Retenção de íons Cu(II) medida pela absorvância de soluções aquosas de CuSO₄.^a

Solução	10 ³ Absorvância ^b	Cu(II), μ mol / g de sólido	Retenção, %
ChitDTC	4.3	64,6	50,8
Quitosana	13	50,9	40,0
Quitina	23	35,1	27,7
CuSO ₄ (inicial)	45.3		

a. Succinato, 10 mM, pH 6.0; b) λ = 768 nm

O resultado do teste realizado com soluções de íons Cu²⁺, comparando a capacidade de retenção entre quitina, quitosana e quitosana ditiocarbamato refletem a estabilidade dos complexos formados com os grupos presentes em cada espécie.

Tabela 3- Retenção de íons Cu(II) medida por espectrometria AA de soluções de CuSO₄

Soluções	Cu(II), ppm ^a	Cu(II), μ mol / g de sólido	Retenção, %
ChitDTCK	33.4	229.0	46.6
Quitosana	3.6	463.8	94.2
Quitina	43.7	148.0	30.0
Cu(II)	62.5^b		

a) Concentração final da solução (50 ml) em equilíbrio com 100 mg de sólido; b) concentração inicial

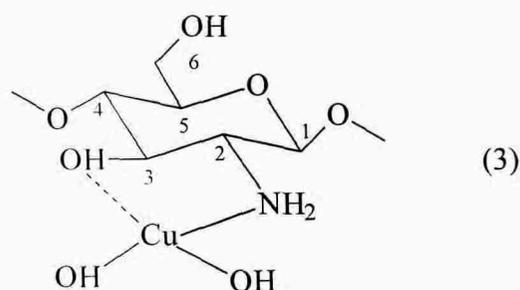
A percentagem de retenção depende da estabilidade dos complexos formados. O grupo amino da quitosana parece formar complexos mais estáveis que o grupo ditiocarbamato, segundo os resultados por AA (o que não foi observado na análise por UV), e estes mais estáveis que o grupo N-acetila presente na quitina. Os resultados da retenção de Cu(II) pela quitina mostraram uma baixa capacidade de retenção do grupo acetilamino. Os valores referentes à troca de Cu(II) por K⁺ são consistentes com a instabilidade do complexo formado com o íon metálico, ou seja, quanto maior a retenção, menor a regeneração (Tabela 4).

Tabela 4. Regeneração de Cu(II) por intercâmbio iônico^a

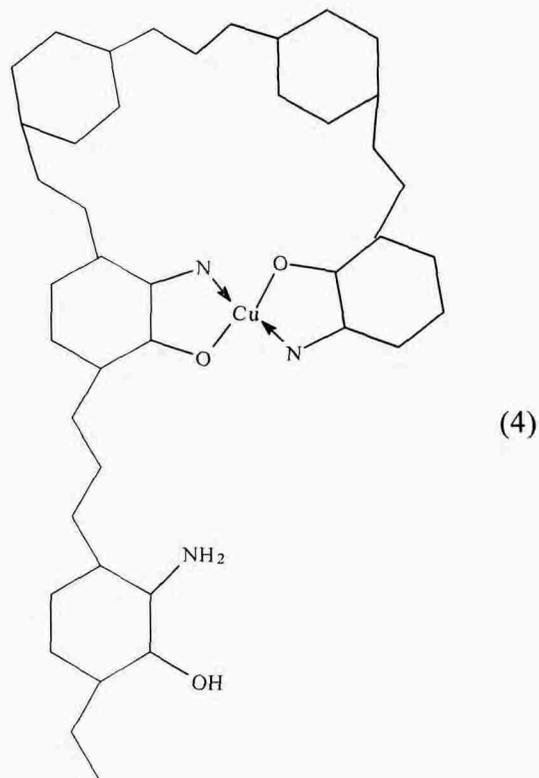
Soluções	Cu(II), ppm ^b	Cu(II) regenerado, μ mol / g de sólido	Regeneração, %
ChitDTCK	1.50	5,90	2.58
Quitosana	0.80	3,15	0.68
Quitina	9.70	38,0	25.70

a) Usando uma solução de KCl 3 M; medida por espectrometria AA; b) concentração na solução de KCl 3 M (25 ml) em equilíbrio com 100 mg de sólido;

Várias estruturas do complexo Cu(II)-quitosana tem sido propostas, com participação de 1 à 3 grupos NH₂ por ion Cu(II). Outra alternativa seria um complexo sem carga, com dois OH⁻, um NH₂ e uma molécula de água ou grupo OH⁻ como mostra a Figura 3.¹¹ Esta estrutura foi caracterizada por potenciometria e dicroísmo circular.



Outra possibilidade é um complexo formado por dois anéis da quitosana e um íon Cu(II), onde cada unidade de glucosamina participa como um ligante bidentado, ligando-se ao íon metálico através do grupo amino e o O⁻ do C-3 do anel, como mostra a Figura 4.¹²



Retenção de íons Cádmio. Não foi possível para esse íon a análise por UV, pois este não apresentava bandas na região do visível. Analisou-se somente por AA, (Tabela 5) sendo a ordem de estabilidade de retenção de íons Cd (II) em meio tamponado com succinato a pH 6.0

ChitDTC > quitosana > quitina

Tabela 5-Retenção de íons Cádmio medida por espectroscopia de AA de soluções de CdCl.

Soluções	ppm de Cd(II) ^a	Cd(II), μ mol/g de sólido	Retenção
ChitDTC	0.021	7.4	99.7
Quitosana	0.410	7.1	95.1
Quitina	3.200	4.6	61.7
CdCl ₂ (inicial)	8.35		

a) Concentração final da solução (10 mL) em equilíbrio com 100 mg de sólido.

Este resultado reflete a estabilidade dos complexos formados pelos grupos presentes em cada espécie. A quitina mostrou pouca capacidade de retenção como era de esperar do grupo acetilamino. O grupo ditiocarbamato forma grupos mais estáveis do que o grupo amino da quitosana.

Os valores referentes à troca de Cd(II) por K⁺ são consistentes com a instabilidade do complexo formado com o íon metálico (Tabela 6)

Tabela 6-Regeneração de Cádmio por intercâmbio iônico^a

Amostra	Cd(II) Ppm ^b	Cd(II)regenerado, μ mol/g de sólido	Regeneração, %
ChitDTC	0.10	0.089	1.20
Quitosana	2.81	2.5	35.3
Quitina	5.25	4.7	102

a) Usando uma solução de KCl 3M; medida por espectrometria de AA;

b) concentração na solução de KCl 3 M (25 mL) em equilíbrio com 100 mg de sólido.

A recuperação da quitina é completa. Como existe uma possível saturação do sólido, seria conveniente repetir o método, diminuindo a concentração da solução de $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou aumentar a quantidade de quitina.

Nota: Não foi possível a repetição do método devido ao aparelho do AA estar quebrado desde o mês de outubro, impedindo a continuação de um trabalho com dados mais coerentes, menos críticos, e mais esclarecedor para todos. Assim como também, desejava-se fazer o mesmo trabalho para com o íon ferro, sendo que todas as soluções estavam preparadas para a análise, no entanto não realizou-se o desejo devido ao mesmo problema.

5. CONCLUSÃO

A efetividade de retenção de $\text{Cu}^{(II)}$ por quitina, quitosana e ChitDTCK segue a ordem quitosana > ChitDTCK > quitina que mostra que os grupos envolvidos apresentam a ordem NH_2 > DTC > NHAc para a capacidade de retenção e a ordem inversa NHAc > DTC > NH_2 para a regeneração.

A ordem de retenção do íon Cd(II) foi ChitDTC > quitosana > quitina, assim como para a regeneração, obedeceu-se a ordem inversa.

6. BIBLIOGRAFIA

1. K.Takemoto, *Gendai Kagaku*, **1981**, 6, 57. b) S. Hirano, *Kagaku*, **1988**, 43,155.
2. I. Bazques, F. Vicente, and B. Gallo, *J. Appl.Polym. Sci.*, **1987**, 33,2107.
- 3.Thorn,G.D.; Ludwig,R.A. *The Dithiocarbamates and Related Compounds*, Elsevier: Amsterdam, **1962**, 100.
4. Humeres, E.; Debacher, N.A.; Sierra, M.M. de S.; Franco, J. D.; Schutz, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 1598. 6. Ares, J. J.; Fowble, J. W.; Urchek, T. G.; Miller, D. D. *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, **1987**, 142, 1064.
5. Ares, J. J.; Fowble, J. W.; Urchek, T. G.; Miller, D. D. *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, **1987**, 142, 1064.
6. Vain, R. L. & Carter, G. A. Nomenclatura and definitions. In: March, R. W. , *Sistematic Fungicides*. London, Longman Group LTD, **1972**, 1.
7. Humeres, E.; Sequinel, L.F.; Nunes, M.; Oliveira, C.M.S.; Barrie. J. P. Water-catalised hidrolisis of p-nitrobenzil cellulose xanthate. *J. Of Phisical Organic Chemistry*, **1994**, 7 ,287.
8. Zhang, M.; Hisamori, H.; Yamada, T.; Hirano, S. *Biosci. Biotech. Biochem.*, **1994**, 58, 1906.

9. Varum, K. M.; Holme, H. K.; Izume, M.; Stokke, B. T.; Smidsrød, O. *Biochim. Biophys. Acta*, **1996**, *1291*, 5.
10. Muzzareli, R.A.A.; Tanfani, F.; Mariotti, S.; Emanuelli, M. *Carbohydr. Res.* **1982**, *104*, 235
11. A. Domard, *Int. J. Biol. Macromol.*; **1987**, *9*, 98
12. K. Takemoto, *Gendai Kagaku*, **1981**, *6*, 57