

## QQQ-1

### COMPLEXO N,N,N-TRIMETILQUITOSANA/CARBOXIMETILCELULOSE: PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E INTERAÇÃO COM ÍONS $\text{Cu}^{2+}$ E COM ÁCIDO HÚMICO EM SOLUÇÃO AQUOSA

Douglas de Britto; Sérgio Paulo Campana Filho\*

Universidade de São Paulo - Instituto de Química de São Carlos

Avenida Trabalhador São-carlense, 400

13560-970 – São Carlos/SP – BRASIL – Caixa Postal: 480

Fax: 55 16 273-9952; E-mail: [scampana@iqsc.sc.usp.br](mailto:scampana@iqsc.sc.usp.br)

#### ABSTRACT

The polyelectrolyte complex N,N,N-trimethylchitosan/carboxymethylcellulose was prepared and its interactions with  $\text{Cu}^{2+}$  and humic acid in aqueous solutions was investigated and compared to those of the chitosan sample. The chitosan sample presented a higher affinity for  $\text{Cu}^{2+}$  ions, resulting in 15.7mg of adsorbed  $\text{Cu}^{2+}$  ions/g of polysaccharide while the polyelectrolyte complex adsorbed 7.8mg of  $\text{Cu}^{2+}$  ions/g of complex, which was attributed to the higher availability of amine sites in the former. Both systems exhibited lower affinities for humic acid, probably due to the presence of hydrophobic moieties in the molecular structure of the humic acid.

**KEYWORDS:** polyelectrolyte complex; N,N,N-trimethylchitosan; carboxymethylcellulose.

#### EXPERIMENTAL

Quitosana Fluka<sup>®</sup>, de carapaças de caranguejos, foi previamente purificada e caracterizada em tampão aquoso ácido acético 0,3M / acetato de sódio 0,2M quanto a viscosidade intrínseca ( $[\eta]=823$  ml/g) e massa molar média viscosimétrica ( $M_v=2,3 \cdot 10^5$  g/mol), e apresentou grau médio de acetilação de 22%, determinado por espectroscopia de  $^1\text{H}$ -r.m.n. em  $\text{D}_2\text{O}/\text{HCl}$ . A amostra de cloreto de N,N,N-trimetilquitosa (TMQCl) foi obtida a partir da reação de quitosana purificada com iodeto de metila em N-metil-2-pirrolidona (NMP) na presença de NaOH e NaI, conforme a metodologia descrita na literatura<sup>(1)</sup>, seguida de diálise contra solução aquosa de NaCl 0,1M e contra água desionizada e, finalmente, liofilizada. O derivado TMQCl foi caracterizado, apresentando  $[\eta]=630$  ml/g e grau médio de quaternização de 25%, conforme determinado por viscosimetria e espectroscopia de  $^1\text{H}$ -r.m.n., respectivamente. A amostra de carboximetilcelulose na forma sódica (CMCNa) foi obtida, conforme descrito anteriormente<sup>(2)</sup>, a partir da reação de polpa branqueada de bagaço de cana-de-açúcar com ácido monocloroacético em presença de NaOH em suspensão de água/isopropanol. Após purificação a amostra de CMCNa foi caracterizada, apresentando grau médio de substituição (GS) de 1,05,  $[\eta]=725$  ml/g e  $M_v=1,75 \cdot 10^5$  g/mol. O complexo polieletrólítico TMQ/CMC foi obtido por adição lenta de solução de CMCNa à solução de TMQCl sob agitação magnética vigorosa, isolado por filtração, lavado extensivamente com água e seco à temperatura ambiente.

No estudo da interação com íons  $\text{Cu}^{2+}$  e ácido húmico, foi adotada a metodologia descrita na literatura<sup>(3,4)</sup>, a qual consiste, resumidamente, em avaliar a quantidade de analito presente no sobrenadante após 24 horas de interação, à temperatura ambiente, com

quitosana ou com o complexo TMQ/CMC. Nesses estudos foram empregadas soluções aquosas de  $\text{CuCl}_2$  ( $C_0=5,0 \cdot 10^{-4}$  M; pH=5,3) e de ácido húmico (Aldrich®;  $C_0=50\text{ppm}$ ). A quantidade de  $\text{Cu}^{2+}$  no sobrenadante foi avaliada por espectroscopia de absorção atômica em um equipamento Polarized Zeeman Atomic Absorption Spectrometer modelo Z-8100. Para a análise quantitativa de ácido húmico foi empregada a técnica de espectroscopia no ultravioleta/visível em um equipamento da Hitachi modelo U-3501, acompanhando a variação de absorbância em 420nm.

## RESULTADOS

Conforme os dados expressos na Figura 1, a amostra de quitosana apresenta maior capacidade de adsorção de  $\text{Cu}^{+2}$ , e que corresponde a 15,7mg  $\text{Cu}^{+2}/\text{g}$  de polissacarídeo enquanto o complexo TMQ/CMC adsorve 7,8mg  $\text{Cu}^{+2}/\text{g}$  de complexo. Tais resultados podem ser decorrentes, a princípio, da maior disponibilidade de sítios amino em quitosana do que no complexo TMQ/CMC, bem como da maior acessibilidade dos íons  $\text{Cu}^{+2}$  a esses sítios no primeiro caso. Deve ser destacado, entretanto, que o complexo TMQ/CMC, apesar de ter os sítios amino de quitosana fortemente combinados com os sítios carboximetilados de carboximetilcelulose, ainda conserva 50% da capacidade de interação com íons  $\text{Cu}^{+2}$  apresentada pela quitosana isoladamente, sugerindo que os íons têm acesso, mesmo que limitado, ao interior do complexo e que, provavelmente, interagem com os mesmos sítios ativos às custas da expansão do complexo.

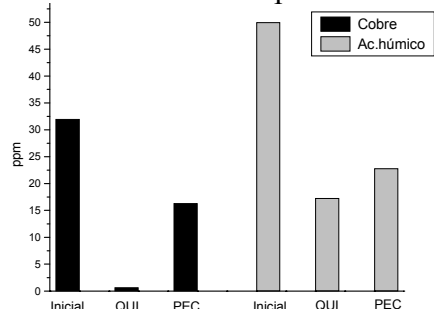


Figura 1: Quantidades iniciais de analitos nas soluções e as presentes nos sobrenadantes após 24 horas de interação com quitosana (QUI) e TMQ/CMC (PEC).

Quanto à interação com ácido húmico, os resultados obtidos indicam que a quitosana e o complexo TMQ/CMC têm capacidades semelhantes, embora o primeiro apresente capacidade ligeiramente superior (Figura 1). De fato, ambos apresentam menor capacidade de adsorção de ácido húmico do que de íons  $\text{Cu}^{+2}$ , sendo que quitosana adsorve 8,2mg de ácido húmico/g de polissacarídeo e o complexo TMQ/CMC adsorve 6,8mg de ácido húmico/g de complexo, o que pode ser decorrente da presença de regiões hidrofóbicas nas moléculas de ácido húmico. Esses resultados sugerem que o complexo TMQ/CMC apresenta bom potencial para utilização na descontaminação de meios aquosos, apresentando a vantagem de ser utilizado em colunas regeneráveis ou como membranas pois permanece insolúvel nas situações estudadas.

**AGRADECIMENTOS:** Os autores agradecem à FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro ao projeto e pelas bolsas.

## REFERÊNCIAS

1. Sieval, A.B.; Tahanou, M.; Kotzé, A.F.; Verhoef, J.C.; Brusse, J.; Junginger, H.E. **Carbohydr. Polym.** **36** (1998), 157-65.
2. Caraschi, José C.; **Tese de Doutorado 1997**, Instituto de Química de São Carlos/ USP.
3. Kurita, K.; Koyama, Y.; Taniguchi, A.; **J. Appl. Polym. Sci.** **31** (1986), pp.1169-76.