

Resinas Quelantes Amidoxímicas

Fernanda M. B. Coutinho, Simone M. Rezende e Celina C. R. Barbosa

Resumo: Resinas quelantes com grupos amidoxima foram sintetizadas por copolimerização em suspensão de acrilonitrila (AN) e divinilbenzeno (DVB) e subsequente modificação química dos grupos ciano por reação com hidroxilamina. Na copolimerização, a proporção de divinilbenzeno e o grau de diluição foram variados. Gelatina e carbonato de cálcio foram usados como estabilizadores de suspensão e sulfato de sódio foi adicionado para reduzir a solubilidade da acrilonitrila em água, por meio do efeito salting out. Os copolímeros de AN/DVB e as resinas amidoxímicas obtidos foram caracterizados por meio de densidade aparente, área específica, volume de poros e teor de nitrogênio. As resinas amidoxímicas foram também avaliadas em relação a capacidade de complexação de íons cobre.

Palavras-chave: Copolímeros acrilonitrila-divinilbenzeno, resinas amidoxímicas, estrutura morfológica, complexação, caracterização

Introdução

Os trocadores iônicos orgânicos são usados há muitos anos em laboratórios e indústrias. Eles consistem de uma rede ou matriz contendo grupos funcionais que são responsáveis pelas propriedades de troca-iônica. Esses grupos funcionais são introduzidos na matriz polimérica por meio de reações químicas^[1,2].

O interesse em polímeros contendo agentes complexantes cresceu muito nas últimas duas décadas, devido aos usos específicos de tais polímeros em separações seletivas de íons metálicos de soluções^[3].

Resinas quelantes são sólidos orgânicos contendo em sua estrutura grupos ativos capazes de interagir com íons metálicos formando ligações coordenadas. A sorção de íons metálicos em uma resina quelante leva à formação de complexos.

Esta é a principal diferença entre a atuação de uma resina de troca-iônica simples e de uma resina quelante. Essas resinas têm recebido considerável atenção em alguns campos de aplicação, devido a sua seletividade e capacidade de adsorção de íons de metais pesados^[4].

Partículas esféricas de resinas quelantes podem ser preparadas por copolimerização em suspensão desses monômeros. Essa é a técnica de polimerização mais eficiente empregada na indústria para a produção de resinas de troca-iônica. Nessa técnica a fase orgânica constituída de monômeros vinílicos, agente de reticulação (monômeros divinílicos) e iniciador é dispersa sob a forma de gotas em uma fase aquosa contendo estabilizadores de suspensão, que evitam a coalescência das gotas monoméricas^[5].

A formação da estrutura morfológica é acen-tuadamente influenciada pelas condições de sín-

Simone M. Rezende, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, UFRJ, C.P. 68.525, 21945-970, Rio de Janeiro, RJ; *Fernanda M. B. Coutinho* Departamento de Processos Industriais, IQ, UERJ, Rio de Janeiro, RJ; *Celina C. R. Barbosa*, Instituto de Engenharia Nuclear, CNEN, Rio de Janeiro, RJ.

tese: características do agente formador de poro, seja ele um diluente ou um diluente combinado com um polímero, grau de diluição dos monômeros, teor do agente de reticulação, temperatura etc. As propriedades de inchamento das resinas produzidas dependem do tipo de estrutura porosa formada^[6].

As estruturas morfológicas, dependendo da interação do agente formador de poros com o polímero, podem variar do tipo gel, onde a porosidade existe somente no estado inchado a macroporosas ou macrorreticuladas, que possuem uma porosidade não-gel (porosidade permanente) em adição a gel.

A propriedade mais importante de uma resina quelante é a sua capacidade de formar complexos, que é função da natureza e número de grupos funcionais, do grau de reticulação da matriz polimérica e da configuração desses grupos.

A modificação química de suportes poliméricos reticulados pode ser realizada por três rotas gerais: formação de suportes por métodos de copolimerização adequados, reações de pós-polimerização em suportes pré-formados ou a combinação dessas duas rotas^[7].

Resinas contendo grupos amidoxima podem ser preparadas por uma rota simples e econômica. A sua preparação é baseada na reação de polímeros contendo grupos ciano com hidroxilamina em temperaturas que variam entre 0 e 100°C, em tempos variados^[8].

As resinas quelantes amidoxímicas têm sido usadas em aplicações analíticas, especialmente para concentração de traços de elementos de soluções diluídas, para as quais a determinação analítica convencional não é sensível.

Neste trabalho foram sintetizadas resinas quelantes contendo grupos amidoxima por meio de copolimerização de acrilonitrila (AN) e divinilbenzeno (DVB) em suspensão aquosa e posterior modificação química dos grupos ciano por meio de reação com hidroxilamina. Os copolímeros (AN/DVB) e as resinas amidoxímicas obtidas foram também caracterizadas por meio de densidade aparente, área específica, volume de poros (porosimetria de mercúrio e retenção de água) e teor de nitrogênio. As resinas amidoxímicas foram avaliadas quanto à capacidade de complexação de íons de cobre (II).

Experimental

Síntese dos copolímeros (AN/DVB)

Os copolímeros AN/DVB foram sintetizados por meio de polimerização em suspensão aquosa em balão de três bocas de fundo redondo de 500 ml de capacidade equipado com agitador mecânico e condensador de refluxo. Na fase aquosa foram utilizados gelatina (0,06% p/v em relação à água) e carbonato de cálcio (CaCO₃ 1% p/v em relação à água) como estabilizadores da suspensão, sulfato de sódio (Na₂SO₄ 6% p/v em relação à água) foi utilizado para diminuir a solubilidade dos monômeros na água, por meio do efeito *salting out*. A fase orgânica foi constituída do iniciador peróxido de benzoíla (BPO) em concentração igual a 1% em relação a soma do número de moles dos monômeros, que foi dissolvido na mistura de monômeros, acrilonitrila (AN) e divinilbenzeno (DVB), à temperatura ambiente. Em seguida, foi adicionado o diluente (tolueno) e homogeneizada a solução. A fase orgânica foi dispersa na fase aquosa durante 10 minutos e em seguida, a mistura reacional foi aquecida a 70°C em banho termostatizado. Após 24 horas de reação, as pérolas de copolímero AN/DVB resultantes foram separadas por filtração a pressão reduzida. A razão fase aquosa/fase orgânica foi mantida em 3/1 (v/v) em todas as reações.

As pérolas foram purificadas com água e etanol. O objetivo da purificação com água foi a eliminação dos estabilizadores da suspensão e com etanol teve a eliminação de monômeros residuais e diluente dos poros do copolímero. As pérolas de copolímero foram então peneiradas em peneirador hidráulico utilizando peneiras de 25, 45, 80 e 200 mesh. As pérolas na faixa granulométrica 25-45 mesh foram lavadas com metanol, visando a obtenção de estruturas com poros livres de impurezas e secas em estufa, a aproximadamente 60°C, por 48 horas. Esta foi a faixa granulométrica utilizada para os testes de caracterização, modificação química e avaliação da capacidade de complexação.

Modificação química

Devido à instabilidade da hidroxilamina foi necessário que solução fosse preparada no mo-

mento do uso. A hidroxilamina foi liberada de seu cloridrato por meio de adição de solução de hidróxido de sódio. As resinas quelantes amidoxímicas (denominadas RNH-DVB) foram preparadas por meio da reação dos grupos ciano do copolímero AN-DVB com hidroxilamina. Para que a modificação fosse eficiente, foi necessário que o pH da solução fosse mantido em torno de 9. Essa solução permaneceu em contato com as pérolas de copolímero por cerca de 7 horas sob baixa agitação mecânica a 90°C em balão de três bocas equipado com condensador de refluxo.

Caracterização

- Densidade aparente – método da proveta
- Área específica – adsorção de nitrogênio, utilizando ASAP
- Volume de poros – determinado por porosimetria de mercúrio e retenção de água
- Diâmetro médio de poros – determinado matematicamente a partir dos valores de área específica e volume de poros por porosimetria de mercúrio
- Teor de nitrogênio – determinado pelo método Kjeldahl
- Aspecto ótico – observado por microscopia ótica

Capacidade de complexação de íons de cobre (II)

O princípio do método baseia-se na retenção do complexo de cobre (II) em meio amoniacal seguida de titulação complexométrica do Cu (II) com

EDTNa. Inicialmente cerca de 1 ml de resina RNH-DVB, previamente pesada, foi condicionada em água durante pelo menos 2 horas antes da determinação. As resinas foram filtradas em funil de vidro sinterizado à pressão reduzida para retirada do excesso de água. A um erlenmeyer foram adicionados a resina e um certo volume de solução de aincobre, o volume da solução foi determinado de acordo com o teor de nitrogênio calculado experimentalmente para cada resina RNH-DVB (1 mol de grupo amidoxima equivale a 1 mol de Cu⁺²). A resina permaneceu em contato com a solução durante 1 hora sob agitação. Após esse tempo a resina foi filtrada à pressão reduzida no mesmo funil sinterizado e o filtrado titulado. A determinação da concentração de cobre no filtrado foi realizada por meio de titulação com EDTNa. A capacidade de complexação das resinas RNH-DVB foi calculada pela diferença entre o número de moles de íons de cobre (II) adicionados e o número de moles que restaram no filtrado. Os resultados foram expressos por mmol Cu⁺²/ml de resina^[9].

Resultados e Discussão

Na síntese dos copolímeros AN/DVB produzidos na forma de partículas esféricas, foi observado que o aumento no teor de DVB combinado com o aumento do grau de diluição provocou um deslocamento na distribuição granulométrica para faixas de tamanhos maiores (Tabela 1). A medida que o teor de DVB aumenta a tensão superficial da fase orgânica se altera, influenciando o tamanho das

Tabela 1: Influência das variáveis reacionais na distribuição granulométrica dos copolímeros AN/DVB

Código	Grau de diluição v/v (%)	Teor de DVB molar (%)	Faixas granulométrica v/v (%)			
			>25#	25-45#	45-80#	80-200#
TS-01		20	—	15,7	41,0	13,0
TS-02	80	30	—	70,4	24,8	4,8
TS-03		40	5,3	65,8	25,0	4,0
TS-04		20	1,6	47,4	43,7	7,3
TS-05	100	30	6,8	57,8	31,9	3,5
TS-06		40	35,4	41,7	18,9	4,0
TS-07		20	14,0	55,7	28,0	2,3
TS-08	120	30	15,6	51,6	30,0	2,8
TS-09		40	15,7	44,4	36,0	3,9

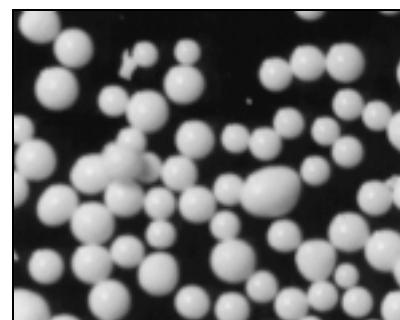
DVB = divinilbenzeno; diluente = tolueno, # = mesh

gotas monoméricas durante a reação, acarretando dessa forma uma variação no tamanho final das pérolas produzidas^[9].

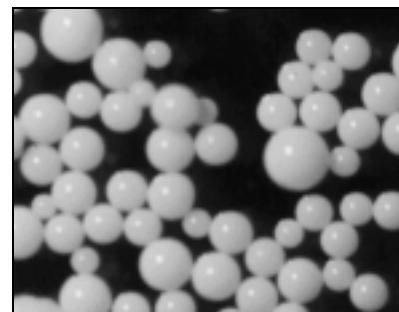
De um modo geral, o aumento do teor de DVB acarretou em estruturas com menores valores de volume de poros ($V_{p_{Hg}}$) e diâmetro médio de poros (\bar{D}), devido ao aumento da afinidade do diluente pela mistura monomérica. Isso fez com que a separação de fases ocorresse mais tardiamente, gerando dessa maneira um volume de poros menor. O aumento do teor de DVB também levou à formação de estruturas mais reticuladas com poros menores, resultando na diminuição do diâmetro médio de poros, como mostrada na Tabela 2. A área específica (S) é uma relação entre o volume de poros e o diâmetro médio, os valores de área aumentaram como o aumento do teor de DVB, devido a formação de microporos.

Para todas as diluições utilizadas, a densidade aparente dos copolímeros AN/DVB aumentou com o aumento do teor de DVB, indicando um decréscimo na porosidade devido a um aumento no poder de solvatação do diluente. Esse efeito pode ser melhor observado nas micrografias de microscopia ótica. A Figura 1 mostra que as pérolas de copolímero obtidas com 20 % de DVB são totalmente opacas e as com 40 % DVB têm um certo brilho, característico de estruturas menos porosas.

Os resultados de volume de poros por meio de retenção de água ($V_{p_{H_2O}}$) e por porosimetria de mercúrio ($V_{p_{Hg}}$) apresentaram uma certa diferença, por vezes considerável. Isso pode ser atribuído ao ca-



(a)



(a)

Figura 1. Micrografias de microscopia ótica de copolímeros AN/DVB sintetizados com 80 % de diluição: (a) 20 % DVB e (b) 40 % DVB

ráter hidrofílico da acrilonitrila. Parte da água retida é devido ao inchamento da cadeia e não somente à penetração nos poros permanentes.

O teor de nitrogênio, como esperado, diminuiu com o aumento do teor de DVB na composição da mistura reacional. Como pode ser visto na Figura 2.

A modificação química, em geral, causou uma diminuição nos valores de volume de poros e área específica e um aumento no diâmetro médio de po-

Tabela 2. Influência das variáveis reacionais sobre as características físicas dos copolímeros AN/DVB

Código	Grau de diluição v/v (%)	Teor de DVB molar (%)	Teor de AN molar (%)	d_{ap} (g/cm ³)	$V_{p_{Hg}}$ (cm ³ /g)	$V_{p_{H_2O}}$ (cm ³ /g)	\bar{D} (Å)	S (m ² /g)
TS-01		20	80	0,41	0,65	0,67	278	93
TS-02	80	30	70	0,44	0,53	0,66	170	126
TS-03		40	60	0,49	0,41	0,58	114	143
TS-04		20	80	0,41	*	0,76	*	131
TS-05	100	30	70	0,41	0,66	0,82	213	124
TS-06		40	60	0,49	0,39	0,65	106	147
TS-07		20	80	0,39	0,74	0,74	390	75
TS-08	120	30	70	0,37	0,76	0,92	255	118
TS-09		40	60	0,42	0,64	0,93	146	174

AN = acrilonitrila; DVB = divinilbenzeno; diluente = tolueno; d_{ap} = densidade aparente; $V_{p_{Hg}}$ = volume de poros determinado por porosimetria de mercúrio; ($V_{p_{H_2O}}$) = volume de poros determinados por retenção de água; \bar{D} = diâmetro médio de poros determinado matematicamente; S = área específica; * = não determinado

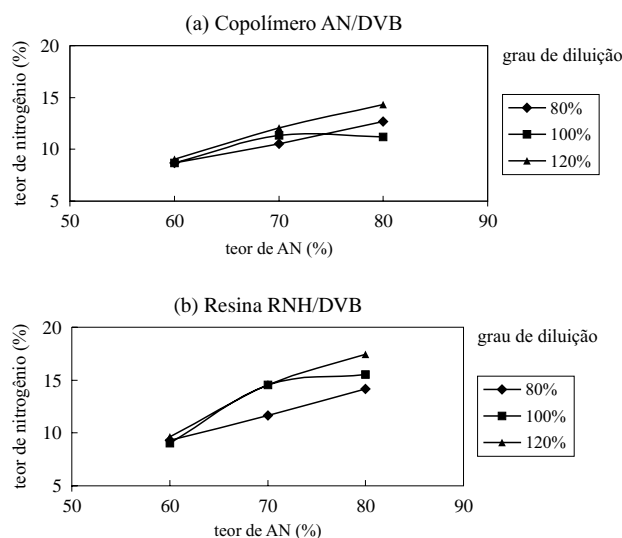


Figura 2. Influência das variáveis reacionais sobre o teor de nitrogênio: (a) copolímeros AN/DVB (b) resinas RNH/DVB

ros. Esse efeito pode ter sido devido ao fato do grupo amidoxima ser mais volumoso que o grupo ciano.

Como o teor de nitrogênio das resinas RNH/DVB está diretamente relacionado com o teor de nitrogênio dos copolímeros e com a eficiência na modificação química, o teor de nitrogênio diminuiu com o aumento do teor de DVB (Figura 2).

Os valores de volume de poros por retenção de água não foram calculados, pois o grupo funcional introduzido, amidoxima é muito hidrofílico o que causa o inchamento das pérolas de RNH/DVB e produz assim um erro muito grande no resultado final.

A capacidade de complexação de resinas reticuladas é influenciada por uma estrutura poro-

sa favorável (alto teor de macroporos) e por um alto teor de grupos ativos (complexantes).

As resinas RNH/DVB sintetizadas com os maiores teores de acrilonitrila, apresentaram, de maneira geral, os valores de capacidade de complexação mais altos, independente do grau de diluição utilizado.

Na Tabela 4, pode-se observar que isoladamente, a área específica (S) não tem influência sobre a capacidade de complexação das resinas RNH/DVB. Fazendo-se uma comparação entre as resinas TS-05 e TS-07 que apesar de possuírem valores de área específica próximos, a sua capacidade de complexação difere significativamente.

Considerando que as resinas TS-05 e TS-08 possuem o mesmo teor de nitrogênio, o fato de possuírem valores de capacidade diferentes pode ser atribuído ao alto valor de diâmetro médio de poros da resina TS-05. Isso favorece o acesso dos íons aos grupos ativos, conferindo a essa resina uma capacidade mais alta. A resina TS-07 apresentou o valor de capacidade mais alto, quando comparado a todas as outras resinas. Esse valor elevado pode ser atribuído ao alto teor de nitrogênio e aos altos valores de volume de poros e diâmetro médio de poros dessa resina. O efeito inverso pode ser observado para a resina TS-06 que apresentou a mais baixa capacidade de complexação. Esse resultado é explicado pelos baixos valores de volume de poros, diâmetro médio de poros e teor de nitrogênio. Todos esses fatores se combinaram para produzir uma resina com a mais baixa capacidade.

Tabela 3: Comparação entre as características físicas dos copolímeros AN/DVB e das resinas RNH

Código	Copolímero AN/DVB				Resina RNH/DVB			
	dap (g/cm ³)	V _{pHg} (cm ³ /g)	\bar{D} (Å)	S (m ² /g)	dap (g/cm ₃)	V _{pHg} (cm ³ /g)	D (Å)	S (m ² /g)
TS-01	0,41	0,65	278	93	0,48	0,49	309	63
TS-02	0,44	0,53	170	126	0,47	0,45	180	100
TS-03	0,49	0,41	114	143	0,47	0,36	120	120
TS-04	0,41	*	*	131	0,43	*	*	95
TS-05	0,41	0,66	213	124	0,46	0,54	425	50
TS-06	0,49	0,39	106	147	0,47	0,39	118	133
TS-07	0,39	0,74	390	75	0,41	0,64	447	57
TS-08	0,37	0,76	255	118	0,41	0,65	282	92
TS-09	0,42	0,64	146	174	0,41	0,57	132	145

DVB = divinilbenzeno; diluente = tolueno d_{ap} = densidade aparente, V_{pHg} = volume de poros determinado por porosimetria de mercúrio; 'D = diâmetro médio de poros determinado matematicamente; S = área específica; * = não determinado

Tabela 4. Influência da estrutura morfológica das resinas RNH/DVB sobre a capacidade de complexação de íons de cobre (II)

Código	Grau de diluição v/v (%)	Teor de AN molar (%)	Teor de N exp (%)	S (m ² /g)	\bar{D} (Å)	VpHg (cm ³ /g)	Capacidade de complexação exp. mmolCu ²⁺ /ml resina
TS-01		80	14,16	63	309	0,49	0,44
TS-02	80	70	11,63	100	180	0,45	0,31
TS-03		60	9,3	120	120	0,36	0,22
TS-04		80	15,52	96	*	*	0,48
TS-05	100	70	14,55	50	425	0,54	0,56
TS-06		60	9,03	133	118	0,39	0,13
TS-07		80	17,45	57	447	0,64	0,65
TS-08	120	70	14,55	92	282	0,65	0,43
TS-09		60	9,64	145	132	0,57	0,29

AN = acrilonitrila; diluente = tolueno; N = nitrogênio, Vp_{Hg} = volume de poros determinado por porosimetria de mercúrio; * = não determinado; exp = experimental

Conclusões

O aumento do teor de DVB combinado com o aumento do grau de diluição deslocou a distribuição de tamanhos de partículas para faixas de valores maiores, nos copolímeros AN/DVB.

O caráter macroporoso dos copolímeros AN/DVB diminuiu à medida que o teor de DVB aumentou.

O aumento do teor de DVB nos copolímeros AN/DVB, produziu estruturas com maiores valores de área específica, devido à formação de estruturas mais reticuladas com poros de diâmetros menores.

O volume de poros dos copolímeros AN/DVB, determinado por meio de retenção de água, apresentou um comportamento semelhante ao volume de poros determinado por porosimetria de mercúrio.

A introdução dos grupos amidoxímicos obtidos por meio da modificação química dos copolímeros AN/DVB causou, de um modo geral, um decréscimo nas características físicas das resinas RNH/DVB, provavelmente devido ao fato desse grupo ser mais volumoso do que o grupo ciano.

Independente do sistema utilizado (teor de DVB e grau de diluição) a capacidade de complexação com o íon Cu (II) diminuiu com a diminuição do teor de grupos amidoxímicos.

A área específica não influenciou a capacidade de complexação das resinas RNH/DVB.

A capacidade de complexação das resinas não está relacionada somente ao teor de nitrogênio. As

resinas TS-05 e TS-08 possuem o mesmo teor de nitrogênio, entretanto a maior capacidade de complexação foi apresentada pela TS-05 que tem o maior diâmetro de poros.

Para se obter resinas com alta capacidade de complexação é necessário aliar uma estrutura porosa adequada com um teor alto de grupos ativos acessíveis. A resina TS-07 foi a que apresentou o melhor resultado de capacidade de complexação. Essa resina apresenta teor de nitrogênio elevado e alto valor de diâmetro médio de poros.

Agradecimentos:

PRONEX, CNPq, PADCT/CNPq, FAPERJ, CNEN, Nitriflex

Referências Bibliográficas

- Lieser, K.H. - "New ion exchangers, preparation, properties and application"; *Pure & Appl. Chem.*, 51, 1503 (1979).
- Cortina, J.L.; Meinhardt, E.; Roijals, O. & Martí, V. - "Modification and preparation of polymeric adsorbents for precious-metal extraction in hydrometallurgical processes"; *Reactive & Functional Polymers*, 36, 149 (1998).
- Egawa, H. & Nonaka, T. - "Studies of selective adsorption resins. XXIV. Preparation and

- properties of macroreticular chelating resins containing both polyethylenepolyamine side chains and mercapto groups”; *J. Appl. Polym. Sci.*, 31, 1677 (1986).
4. Hirotsu, T.; Katoh, S.; Sugasaka, K.; Takai, N.; Seno, M. & Itagaki, T. - “Effect of water content of hydrophilic amidoxime polymer on adsorption rate of uranium from seawater”; *J. Appl. Polym. Sci.*, 36, 1741 (1988).
 5. Arshady, R. & Ledwith, A. - “Suspension polymerisation and its application to the preparation of polymer supports”; *Reactive Polymers*, 1, 159 (1983).
 6. Rabelo, D. & Coutinho, F. M. B. - “Porous structure formation and swelling properties of estyrene-divinylbenzene copolymers”; *Eur. Polym.*, 30 (6), 675 (1994).
 7. Sherrington, D. C. - “The effect of polymer structure on the reactivity of bound functional groups”; *Nouveau Journal de Chimie*, 6 (12), 661 (1982).
 8. Fetscher, C. A.; Hills, S.; Lipowski, S. A.; & Livingston, N. J. - “Process for conversion of amidoxime polymers to polyhydroxamic acids using aqueous hydrochloric acid solutions”, Patente Americana, nº 3.345.344, (1967).
 9. Rezende, S. M. - “Síntese e caracterização de resinas amidoxímicas para aplicação na recuperação de gálio”, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, (1999).