

Estudo da Capacidade de Complexação de Íons Cu^{2+} em Solução Aquosa Usando Celulose Modificada com Anidrido Succínico e com Poliaminas

Gabriela S. Corti, Vagner R. Botaro, Laurent F. Gil
Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, UFOP, MG

Rossimiriam P. F. Gil
Instituto de Ciências Exatas, UFMG

Resumo: Nesse trabalho foi realizada a preparação de novos materiais, a partir da celulose, para complexar íons de metais pesados em solução aquosa e assim, descontaminar águas poluídas por tais metais. Na primeira parte foi realizada a modificação química da celulose usando o anidrido succínico. As funções carboxílicas introduzidas no material foram usadas para ancorar poliaminas produzindo-se três celuloses modificadas inéditas. Todos os materiais obtidos foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho (IV) e submetidos à análise elementar. A segunda parte do trabalho foi constituída da avaliação do poder de adsorção das celuloses modificadas obtidas em relação aos íons Cu^{2+} em solução aquosa. O estudo foi realizado usando a titulometria, um método analítico tradicional. Os vários materiais mostraram uma capacidade máxima de complexação variando entre 141 e 263 mg de Cu^{2+} por grama do material modificado. A eficiência na complexação dos íons Cu^{2+} mostrou-se proporcional ao número de funções aminas introduzidas na celulose.

Palavras-chave: Adsorção, celulose modificada, poliaminas, metais pesados.

Study of Copper Removal from Aqueous Solutions Using Modified Celluloses with Succinic Anhydride and Polyamines

Abstract: This work describes the preparation of new materials, derived from cellulose, to be used as complexing agents for heavy metal ions in aqueous solutions and, hence, to decontaminate waters polluted by such metals. The first part deals with the chemical modification of the cellulose using succinic anhydride. The carboxylic acid functions introduced in the material were used to anchor polyamines resulting in three novel modified celluloses. The materials obtained were characterized by elemental analysis and infrared spectroscopy (IR). The second part of the work features the evaluation of the adsorption capacity of the modified celluloses in relation to Cu^{2+} ions in aqueous solutions. The study was accomplished by titration, a traditional analytical method. The various materials showed a maximum complexing capacity ranging from 141 to 263 mg of Cu^{2+} per gram of the modified material. The efficiency for the complexation of Cu^{2+} ions was proportional to the number of amine functions introduced in cellulose.

Keywords: Adsorption, modified cellulose, polyamines, heavy metals.

Introdução

A poluição da água é um dos mais graves problemas ambientais enfrentados pela sociedade moderna^[1,2]. A contaminação de águas e solos por metais pesados é uma das formas de poluição do meio ambiente que mais tem despertado preocupação e interesse dos órgãos ambientais e governamentais em todo o mundo. Isso ocorre porque tal poluição pode provocar efeitos adversos graves sobre o ecossistema pois tais metais persistem no meio, por não serem degradáveis, além de apresentarem alta toxicidade para os organismos vivos, mesmo em concentrações muito pequenas^[3].

Alguns agentes quelantes do tipo poliaminas têm eficiência

reconhecida na complexação de metais pesados^[4], principalmente o Cu^{+2} , o Zn^{+2} e o Pb^{+2} . Alguns trabalhos têm sido relatados^[5], descrevendo a utilização desses tipos de compostos na purificação de água ou combustível contaminados por tais íons.

Preocupações ambientais têm levado ao aumento na procura de materiais renováveis para aplicações de interesse ambiental. Esta tendência tem contribuído para que biomateriais tradicionais como fibras naturais do tipo lignocelulósicas sejam reconsideradas, por exemplo, na substituição de polímeros sintéticos, uma vez que em muitos casos elas têm uma melhor performance. A celulose, o maior constituinte da matéria vegetal, é um polímero de glicose. A celulose pode sofrer modificações químicas

Autor para correspondência: Laurent F. Gil, Departamento de Química, ICEB, UFOP, Campus Universitário - Morro do Cruzeiro, CEP: 35400-000, Ouro Preto, MG. E-mail: laurent@iceb.ufop.br

através do uso principalmente das funções hidroxilas primárias presentes em suas moléculas. Modificações químicas de materiais como a celulose são normalmente realizadas para criar polímeros de celulose com diferentes propriedades físico-químicas como o acetato de celulose, o nitrato de celulose, e a carboximetilcelulose^[6]. Vários são os grupos de pesquisa em todo mundo que têm se interessado nas últimas décadas pela modificação deste material de baixo custo e muitos são os trabalhos encontrados na literatura que relatam versáteis transformações químicas da celulose^[7, 8].

Devido à importância que a contaminação de águas por metais pesados representa no mundo atual, torna-se necessária a busca de métodos eficientes que permitam combater este tipo de poluição. Neste trabalho, foram realizadas a preparação e a avaliação de novos materiais filtrantes para a adsorção de íons metálicos em soluções aquosas. Preliminarmente escolheu-se estudar a adsorção de íons Cu^{2+} como exemplo inicial. Em uma primeira etapa foi feita a modificação da celulose para a obtenção de funções carboxílicas usando o anidrido succínico. Em seguida, essas funções foram utilizadas para ancorar poliaminas comerciais lineares através de reações químicas clássicas *via* formação de uma função amida. A segunda parte do trabalho foi constituída da avaliação do poder de adsorção das celulosas modificadas obtidas em relação aos íons Cu^{2+} em solução aquosa. O estudo foi realizado usando a titulometria, um método analítico tradicional.

Experimental

Reagentes

A celulose usada neste trabalho foi o papel de filtro Whatman 3MM disponível comercialmente. As poliaminas utilizadas foram a etilenodiamina 2, a trietilenotetramina 3 e a polietilenimina 4 de alto peso molecular do tipo $(-\text{NHCH}_2\text{CH}_2-)_x[-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2-]_y$ (Ref. Aldrich 40,872-7). O anidrido succínico, a 1,3 diisopropilcarbodiimida, a polietilenimina e a trietilenotetramina foram adquiridos da Aldrich e usados sem purificação prévia. A etilenodiamina e a dimetilformamida foram destiladas previamente. A piridina foi secada por refluxo prévio com KOH e destilada em seguida.

Preparação da celulose modificada 1

Inicialmente a celulose 3 MM Whatman (10,4 g) foi tratada com anidrido succínico (30,0 g, 0,3 mol) sob refluxo de piridina anidra (210 mL) durante 2 h. O material foi filtrado, lavado com solução 1 M de ácido acético em diclorometano, etanol 95%, água destilada e finalmente com etanol 95%. O material foi secado durante 1 h a 80 °C na estufa e deixado uma noite no dessecador. Após pesagem, a celulose modificada 1 (16,67 g) foi obtida com um ganho de massa de 60%.

Preparação das celulosas modificadas nitrogenadas 5, 6 e 7

O processo para a introdução das funções aminas foi o mesmo para a preparação dos três materiais. A celulose modificada 1 foi tratada com 1,8 equivalentes de 1,3 diisopropilcarbodiimida

(DIC) e um excesso de poliamina (5 equivalentes) em dimetilformamida (DMF) anidra à temperatura ambiente durante 4 h. Após filtração, o material foi lavado com DMF, solução saturada de bicarbonato de sódio, água destilada e finalmente com metanol, sendo posteriormente secado durante 30 min a 50 °C na estufa e deixado uma noite no dessecador.

Estudo cinético da complexação das celulosas nitrogenadas 5, 6 e 7 com o íon Cu^{2+}

Vários experimentos foram realizados para a determinação do tempo que seria necessário para se atingir o equilíbrio de complexação. Nesses experimentos, as celulosas modificadas nitrogenadas 5, 6 e 7 foram colocadas em 100 mL de uma solução de Cu^{2+} de concentração de 200 mg/L em pH=5,0-6,0 (ajustado com solução de NaOH 0,01 mol/L) e variou-se os tempos de reação (5, 10, 20, 30, 60 min). Títulações com EDTA mostraram que após 10 min de reação não eram observadas mudanças na concentração dos íons Cu^{2+} em solução.

Estudos da complexação das celulosas modificadas nitrogenadas 5, 6 e 7 com o íon Cu^{2+}

Os experimentos para o estudo de complexação dos novos materiais em relação aos íons Cu^{2+} foram conduzidos utilizando-se 50 mL de soluções de Cu^{2+} em diferentes concentrações (entre 50mg/L e 500mg/L). A cada uma das soluções foram adicionados 50 mg da celulose modificada. Após 10 minutos de agitação mecânica (tempo suficiente para que o equilíbrio seja atingido), a celulose foi separada por filtração simples e a concentração em Cu^{2+} do filtrado foi determinada por titulação com EDTA.

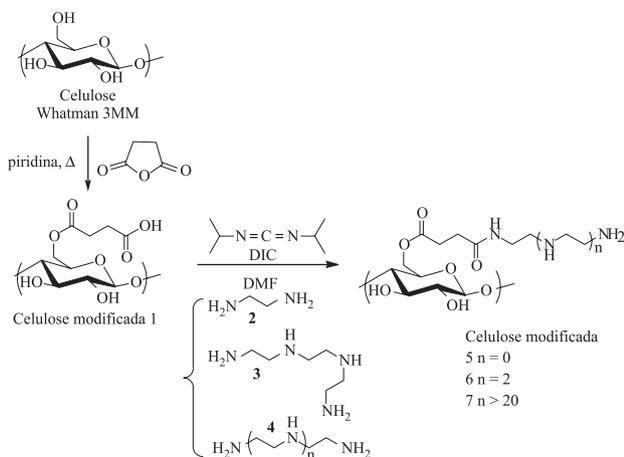
Caracterização nos novos materiais obtidos

Os novos materiais obtidos foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho (IV) usando um aparelho Nicolet Impact 410 e pastilhas de KBr como suporte. As análises elementares foram efetuadas em um aparelho Analyser 2400 CHNS/O Perkin Elmer Series II.

Resultados e Discussão

Síntese das celulosas modificadas 1, 5, 6 e 7

A rota sintética para a preparação das novas celulosas modificadas é descrita no Esquema 1. A celulose modificada 1 foi produzida com um ganho de massa de 60%. A concentração de funções carboxílicas por mg desta celulose foi determinada por retrotitulação. Assim, o material produzido 1 foi inicialmente tratado com um excesso de solução de NaOH. Em seguida o material foi filtrado e a solução obtida foi titulada com uma solução de HCl. Foi determinada assim uma concentração de $3,4 \times 10^{-6}$ mol de funções carboxílicas por mg de celulose modificada 1. Comparando esse resultado com os resultados obtidos por Gellersted e Gatenholm^[8] ($1,0 \times 10^{-6}$ mol de funções ácido carboxílico por mg de celulose modificada), observa-se uma melhor eficiência para a introdução de funções carboxílicas na celulose, comprovadamente introduzidas pela análise do material por espectroscopia no IV (Tabela 1).



Esquema 1. Rota de síntese usada para a obtenção das celulosas modificadas nitrogenadas 5, 6 e 7.

A partir da celulose modificada 1 foram introduzidas três poliaminas: a etilendiamina 2, a trietilenotetramina 3 e a polietilenimina 4 de alto peso molecular $(-\text{NHCH}_2\text{CH}_2-)_x$ $[-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2-]_y$. A metodologia para introduzir as poliaminas foi a mesma para todos os materiais preparados. Assim, as três celulosas modificadas 5 ($n=0$), 6 ($n=2$) e 7 ($n>20$), preparadas segundo a metodologia representada no Esquema 1, foram obtidas com um ganho de massa de 21%, 31% e 70% respectivamente. Os materiais foram analisados por espectroscopia no infravermelho e concentrações de $2,51 \times 10^{-6}$ mol (5, $n=0$), $1,82 \times 10^{-6}$ mol (6, $n=2$) e $3,41 \times 10^{-6}$ mol (7) de função amina por mg de material foram determinadas por retrotitulação de um excesso de uma solução de HCl. A introdução das funções aminas também foi comprovada por espectroscopia no IV (Tabela 1) e por análise elemental (Tabela 2).

Caracterização das celulosas modificadas 1, 5, 6 e 7

O espectro da celulose pura (Whatman 3MM) é apresentado na Figura 1. O espectro da celulose modificada 1 (Figura 2) mostrou, em relação à celulose pura, o aparecimento de duas bandas fortes em 1738 e 1722 cm^{-1} , comprovando a presença de dois tipos de carbonilas, uma relativa à ácido carboxílico e uma

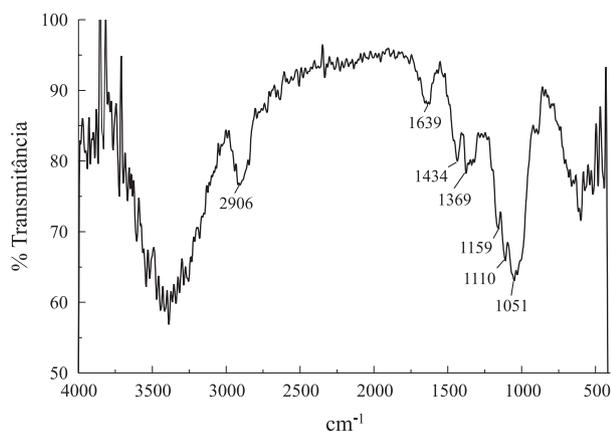


Figura 1. Espectro na região do infravermelho (KBr) da celulose pura (Whatman 3MM).

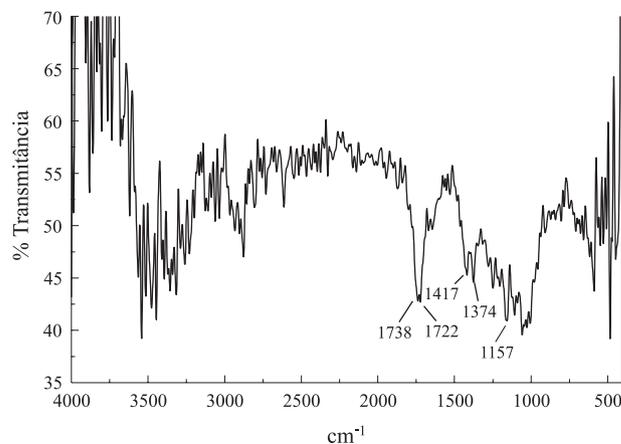


Figura 2. Espectro na região do infravermelho (KBr) da celulose modificada 1.

relativa à éster, evidenciando assim a introdução na celulose do anidrido succínico e a liberação da função ácido carboxílico.

O espectro da celulose modificada 5 (Figura 3) mostrou o aparecimento de duas bandas fortes em 1628 cm^{-1} e 1571 cm^{-1} . Tais bandas correspondem à presença de uma função amida. A banda em 1628 cm^{-1} corresponde à deformação axial da carbonila da função amida (banda de amida I) e a banda em 1571 cm^{-1} correspondem à deformação angular da ligação N-H da função amida (banda de amida II).

O espectro da celulose modificada 6 também mostrou o aparecimento de três bandas fortes em 1656 , 1631 e 1558 cm^{-1} . Tais bandas correspondem à presença de funções amida e amina. Como descrito anteriormente, as bandas em 1656 e 1631 cm^{-1} correspondem à deformação axial da carbonila da função amida e à deformação angular da ligação N-H das funções aminas. A banda em 1558 cm^{-1} corresponde à deformação angular da ligação N-H da função amida. Finalmente, o espectro da celulose modificada 7 mostrou também o aparecimento de duas bandas fortes em 1644 e 1555 cm^{-1} que foram atribuídas à presença de uma função amida e de funções aminas. As principais bandas observadas em todos os materiais obtidos estão apresentadas na Tabela 1.

Os dados referentes à análise elemental dos diversos materiais obtidos estão apresentados na Tabela 2 e mostram

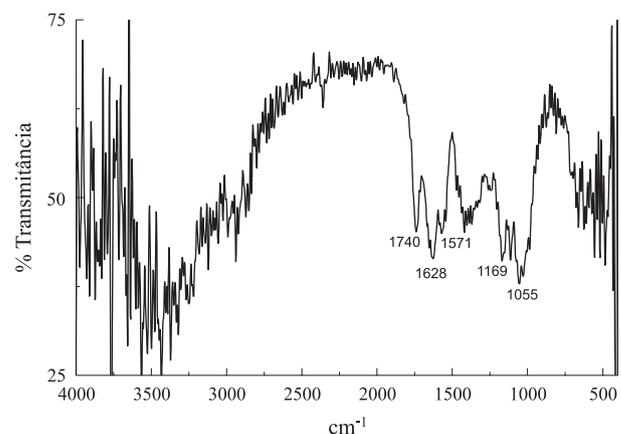


Figura 3. Espectro na região do infravermelho (KBr) da celulose modificada 5.

Tabela 1. Principais bandas observadas no espectro IV das celulosas modificadas 1, 5, 6 e 7.

	Principais bandas observadas (cm^{-1})
celulose modificada 1	1738, 1722, 1417, 1374, 1157
celulose modificada 5	1740, 1628, 1571, 1169, 1055
celulose modificada 6	1727, 1656, 1631, 1558
celulose modificada 7	1739, 1644, 1555, 1418, 1160, 1119

Tabela 2. Análises elementares das celulosas modificadas 1, 5, 6 e 7.

	C(%)	H(%)	N(%)
celulose (valores teóricos)	40,00	6,71	—
celulose modificada 1	43,65	5,31	0,12
celulose modificada 5	43,96	6,75	5,53
celulose modificada 6	46,20	6,75	7,54
celulose modificada 7	41,55	7,35	10,40

uma maior proporção de nitrogênio à medida que o número de funções aminas aumenta na poliamina utilizada.

Estudos da complexação das celulosas modificadas nitrogenadas 5, 6 e 7 com o íon Cu^{2+}

O estudo das propriedades quelantes das celulosas modificadas 5, 6 e 7 foi realizado para os íons Cu^{2+} em solução aquosa. Inicialmente foi realizado um estudo cinético para a determinação do tempo necessário para se atingir o equilíbrio com as várias celulosas modificadas. Os resultados obtidos após 5, 10 ou 30 minutos de reação foram similares para os três materiais. Assim, usou-se um tempo de 10 minutos de reação para se realizar os estudos com todas as três celulosas modificadas, já que este tempo garantiu o alcance do equilíbrio. Todos os experimentos foram feitos em pH entre 5,0 - 6,0 (pH natural da solução de cobre).

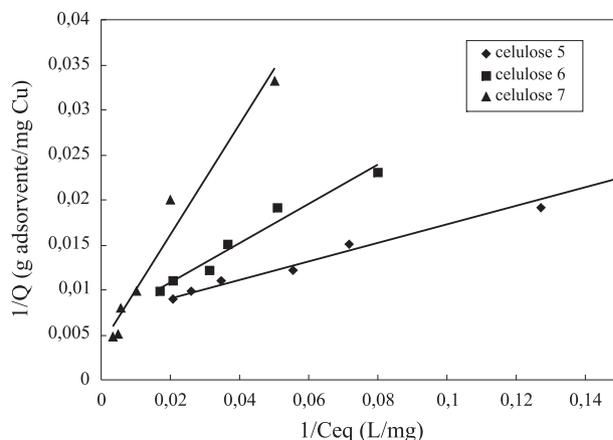
Durante o estudo, isotermas foram usadas para avaliar as propriedades de adsorção. Para os nossos sistemas, o modelo de Langmuir^[9] mostrou-se ser viável para a adsorção dos íons Cu^{2+} pelos três materiais. A isoterma é expressa pela equação:

$$Q = \frac{Q_{\max}(b)(C_{\text{eq}})}{1 + b(C_{\text{eq}})}$$

onde Q = concentração do metal complexado no adsorvente (mg/g), C_{eq} = concentração do metal em solução no equilíbrio (mg/L), b = constante de Langmuir (L/mg) e Q_{\max} = capacidade máxima de adsorção (mg/g). Essa equação pode ser linearizada da seguinte forma:

$$\frac{1}{Q} = \left[\frac{1}{Q_{\max}(b)} \right] \left[\frac{1}{(C_{\text{eq}})} \right] + \frac{1}{Q_{\max}}$$

A partir do gráfico de $1/Q$ vs $1/C_{\text{eq}}$ (Figura 4) as capaci-

**Figura 4.** Isotermas de Langmuir para a adsorção do Cu^{2+} pelas celulosas modificadas 5, 6 e 7.

dades máximas de adsorção para as três celulosas foram determinadas (Tabela 3).

Através do gráfico da Figura 4 conseguiu-se obter as seguintes expressões matemáticas:

Celulose modificada 5 $1/Q = 0,1026(1/C_{\text{eq}}) + 0,0071$ com um coeficiente de correlação $R^2 = 0,987$

Celulose modificada 6 $1/Q = 0,2119(1/C_{\text{eq}}) + 0,0049$ com um coeficiente de correlação $R^2 = 0,9706$

Celulose modificada 7 $1/Q = 0,6132(1/C_{\text{eq}}) + 0,0038$ com um coeficiente de correlação $R^2 = 0,9656$

As capacidades máximas de complexação foram calculadas para todos os materiais estudados e estão apresentadas na Tabela 3.

Através da análise da Tabela 3, pode-se concluir que a complexação dos íons Cu^{2+} aumenta com o aumento do número de funções aminas introduzidas na celulose. Assim, a celulose modificada 7 contendo uma amina polimérica mostrou a melhor eficiência na complexação dos íons Cu^{2+} em solução aquosa.

Pensou-se que, uma vez saturados com os íons metálicos, os novos materiais obtidos poderiam ser recuperados através da lavagem com uma solução ácida (HCl 0,1M), o que promoveria a desorção e a eliminação dos metais de sua superfície, podendo o material filtrante ser reutilizado em futuras descontaminações. Para avaliarmos esta possibilidade, inicialmente foram realizados testes com a celulose modificada 5. Neste caso, após eliminação dos íons Cu^{2+} , este material

Tabela 3. Capacidade máxima de adsorção (mg/g) das celulosas modificadas 5, 6 e 7.

Adsorbentes	Capacidade Q_{\max} (mg/g)
celulose modificada 5	141
celulose modificada 6	204
celulose modificada 7	263

mostrou a mesma eficiência para adsorver os íons Cu^{2+} em solução, comprovando assim a viabilidade do procedimento para recuperação dos materiais quelantes e utilização que pode ser continuamente reciclada.

Conclusões

Através de uma metodologia rápida, eficaz e de baixo custo conseguiu-se viabilizar uma estratégia para a introdução de poliaminas na celulose. Os materiais obtidos à partir da celulose apresentaram uma boa capacidade de complexar os íons Cu^{2+} com uma capacidade máxima de complexação = 263 mg de Cu^{2+} por grama de celulose modificada 7, mostrando que a eficiência na complexação dos íons Cu^{2+} é proporcional ao número de funções aminas introduzidas na celulose. Como perspectivas para trabalhos futuros temos o estudo da capacidade de complexação destes materiais para outros metais pesados.

Agradecimentos

UFOP, FAPEMIG, CNPq

Referências Bibliográficas

1. Dietrich, A. M. & Jensen, J. N. - Water-Environ. Res., 67, p.39 (1995).
2. Baird, C.- "Environmental Chemistry", W.H. Freeman and Compagny, New York (1995).
3. Kelter, P. B.; Grundman, J.; Hage, D. S.; Carr, J. D. & Castro-Acuña, C. M. - J. Chem. Educ., 74, p.1413 (1997).
4. Bianchi, A.; Micheloni, M. & Paoletti, P. - Coordination Chemistry Reviews, 110, p.17 (1991). Martell, A. E. & Hancock, R. D. - "Metal complexes in aqueous solutions", Plenum, New York (1996).
5. Puranik, D. B.; Singh, A. N. & Chang, E. L. - J. Coord. Chem., 39, p.321 (1996).
6. Brydson, J. A. - Cellulose Plastics in Plastics Materials, p.572 (1982).
7. Gurnani, V.; Singh, A. K.; Venkataramani, B. - Anal. Bioanal. Chem., 377, p.1079 (2003).
8. Gellersted, F. & Gatenholm, P. - Cellulose, 6, p.103 (1999).
9. Gündogan, R., Acemioglu, B. & Alma, M. H. - J. Colloid Interface Sci., 269, p.303 (2004).

Enviado: 08/12/03

Reenviado: 14/06/04

Aprovado: 23/06/04