

## ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE TROCA IÔNICA E/OU ADSORÇÃO DA CELULOSE E CELULOSES MODIFICADAS

Pedro M. Padilha

Instituto de Biociências - Departamento de Química - UNESP - CP 510 - 18618-000 - Botucatu - SP

Joaquim T. S. Campos, José C. Moreira e Cilene C. Federici

Instituto de Química - UNESP - CP 355 - 14800-900 - Araraquara - SP

Recebido em 26/12/94; aceito em 7/8/95

In this work it was studied the capacity of cellulose and chemically modified celluloses (carboxymethylcellulose, cellulose phosphate and oxycellulose) to adsorb copper(II) cations of aqueous and non aqueous solutions. The influence of the principal physical chemical parameters on the adsorption process was examined using the batch adsorption method and copper(II) perchlorate solutions. The maximum adsorption capacity determined for adsorbents were as follows ( $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ): cellulose,  $0.54\cdot 10^{-5}$ ; carboxymethylcellulose,  $1.28\cdot 10^{-4}$ ; cellulose phosphate,  $1.12\cdot 10^{-4}$ ; oxycellulose,  $0.38\cdot 10^{-4}$ .

**Keywords:** adsorption; ionic exchange; cellulose.

## INTRODUÇÃO

A adsorção de cátions metálicos sobre suportes sólidos modificados ou não, tem sido bastante estudada nos últimos anos visando principalmente a remoção de metais pesados presentes em meio aquoso e não aquoso, como por exemplo águas fluviais e álcool combustível<sup>1-3</sup>.

Dentre os diversos materiais suportes que possuem capacidade de adsorver cátions metálicos, a celulose apresenta propriedades interessantes, principalmente por ser o biopolímero mais abundante na natureza e permitir que sua superfície seja modificada através de processos químicos relativamente simples e de baixo custo, como por exemplo a introdução de grupos carboxílicos, fosfatos ou sulfatos, com o que consegue-se aumentar a sua capacidade de troca iônica<sup>4,5</sup>.

Neste trabalho, estudou-se a capacidade de adsorção e/ou troca iônica da celulose e alguns de seus derivados (carboximetilcelulose, fosfato de celulose e oxycelulose), utilizando-se soluções diluídas de perclorato de cobre(II), procurando-se estabelecer as melhores condições físico-químicas para a aplicação desses adsorventes na remoção de cátions metálicos.

## PARTE EXPERIMENTAL

## Reagentes

- Celulose Microcristalina Avicel Merck (CEL), com área superficial específica de  $2,39 \pm 0,05 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e com  $3,1 \pm 0,06\cdot 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$  de grupos carboxílicos presentes em sua estrutura;
- Carboximetilcelulose sódica técnica da Bonônia S/A, tratada previamente com uma mistura etanol/água 80:20 (v/v) e posteriormente com uma solução 20% (v/v) de ácido clorídrico, para se obter a carboximetilcelulose livre (CMCH) com área superficial específica de  $0,85 \pm 0,05 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e com  $1,4 \pm 0,08\cdot 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$  de grupos carboxílicos presentes em sua estrutura;
- Fosfato de celulose (FOSCEL), preparado segundo o método de Ford e Hall<sup>6</sup> com área superficial específica de  $1,94 \pm 0,06 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e com  $1,3 \pm 0,09\cdot 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$  de grupos fosfato presente em sua estrutura;
- Oxycelulose (OXICEL), preparada tratando-se 5g de CEL com 100mL de uma solução aquosa a 5% (m/v) de permanganato

de potássio em meio neutro e na ausência de luz, com área superficial específica de  $1,74 \pm 0,05 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e com  $4,2 \pm 0,09\cdot 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$  de grupos carboxílicos presentes em sua estrutura;

- Perclorato de cobre(II) hexaidratado Aldrich;
- Indicador Murexida Merck p.a.

## Experimentos de Adsorção

Os experimentos de adsorção dos cátions cobre(II) com os adsorventes celulósicos foram feitos utilizando-se o método em batelada<sup>7</sup>. Alíquotas de 20,0mL de uma solução de perclorato de cobre(II) de concentração  $5\cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , padronizada por titulação complexométrica com  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  utilizando-se murexida como indicador metalocrômico<sup>8</sup>, foram diluídas a 50,0mL em balões volumétricos e transferidas para frascos termostatizados. Adicionou-se a seguir em cada solução 100mg de adsorvente (CEL, CMCH, FOSCEL ou OXICEL) e os sistemas foram mantidos em suspensão durante diferentes intervalos de tempo com agitação mecânica. Após decorrido o tempo determinado, os adsorventes foram separados das soluções por filtração simples, e as concentrações das soluções sobrenadantes foram determinadas por titulação complexométrica com  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  como descrito acima.

A quantidade de cobre(II) retido nos adsorventes foi calculada através da seguinte equação:

$$M_f = \frac{Na - N_s}{m} \quad (1)$$

onde Na é a quantidade inicial de cobre(II) presente na solução, Ns é a quantidade final de cobre(II) na solução em equilíbrio com a fase sólida, m é a massa do adsorvente utilizada e Nf a quantidade de cobre(II) retido no adsorvente.

Utilizando-se o mesmo procedimento descrito acima, verificou-se ainda a influência das seguintes variáveis no processo de adsorção do cátion cobre(II) nos adsorventes celulósicos: pH da solução, polaridade do solvente, e a concentração da solução de cobre(II).

A quantidade de cobre(II) retido nos adsorventes, foi também determinada procedendo-se a mineralização dos adsorventes<sup>9</sup> que foram separados por filtração da solução de cobre(II), após o estudo da influência da concentração da solução no processo de

adsorção, e lavados exaustivamente com água sob sucção. Após este tratamento quantificou-se o íon metálico por espectrofotometria de absorção atômica, utilizando-se um equipamento da Varian-Intralab AA-1475, no comprimento de onda 324,7 nm que corresponde à faixa de concentração de 2 a 8 mg L<sup>-1</sup>.

#### Determinação da área superficial específica dos adsorventes

Foi feita utilizando-se o método BET<sup>10</sup> e o equipamento da MICROMERITICS ASAP-200.

#### Determinação dos grupos carboxílicos presentes nos adsorventes

Foi feita por titulação condutométrica com NaOH aquoso<sup>11</sup>.

#### Determinação dos grupos fosfato no fosfato de celulose (FOSCEL)

Foi feita pelo método espectrofotométrico do azul de molibdênio no comprimento de onda de 660 nm, efetuando-se previamente a mineralização do adsorvente<sup>12</sup>.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 mostra a influência do tempo de contato dinâmico para se atingir o equilíbrio de adsorção entre o adsorvente sólido e os cátions cobre(II) em solução. Verifica-se que são necessários 50 minutos de agitação mecânica para que se atinja o equilíbrio de adsorção entre a CEL e os cátions cobre(II), sendo que para a CMCH, FOSCEL e OXICEL este tempo reduz-se para 40 minutos.

Os resultados referentes à adsorção em diferentes faixas de pH são mostrados na figura 2. Verifica-se que a quantidade de cobre(II) adsorvida depende da acidez do meio, sendo que o pH onde ocorre a máxima adsorção em todos os adsorventes é o pH natural da solução de perclorato de cobre(II) (pH = 5,01). Este comportamento pode ser explicado em função da diminuição do grau de protonação dos grupos carboxílicos ou fosfato dos adsorventes, e pela maior dissociação do hidrogênio ácido desses grupos em pH menos ácido. Não foram realizados experimentos em pH acima do pH natural da solução, porque poderia ocorrer a hidrólise do cátion cobre(II)<sup>13</sup>.

Os resultados obtidos no estudo da influência da polaridade do solvente da solução de cobre(II) são mostrados na figura 3.

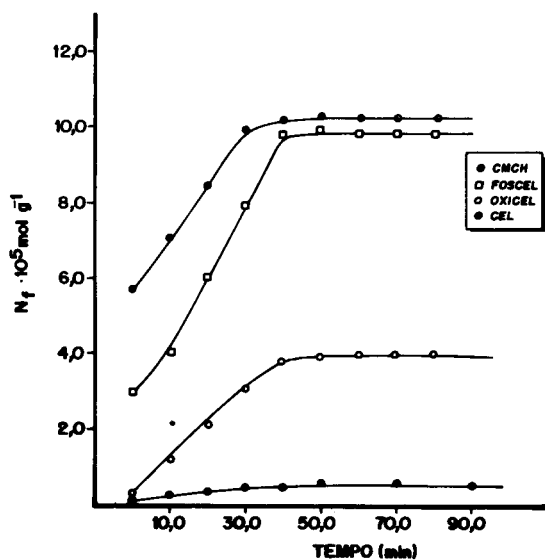


Figura 1. Curva de adsorção do cátion cobre(II) por 100 mg de CEL, CMCH, FOSCEL ou OXICEL determinadas a 298 K em função do tempo de contato dinâmico.

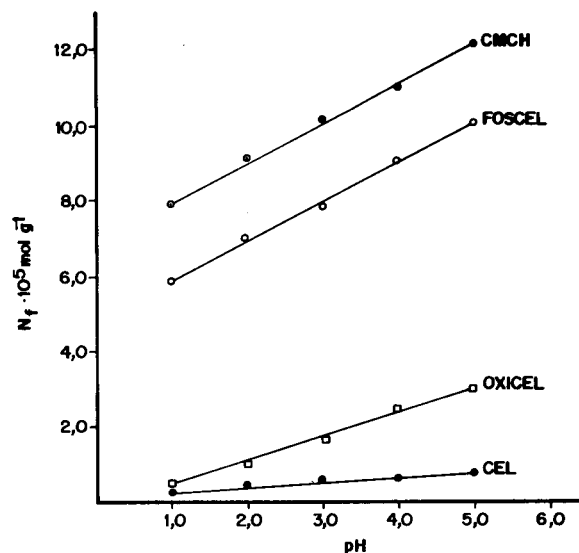


Figura 2. Influência do pH da solução na adsorção do cátion cobre(II) por 100 mg de CEL, CMCH, FOSCEL ou OXICEL determinada a 298 K.

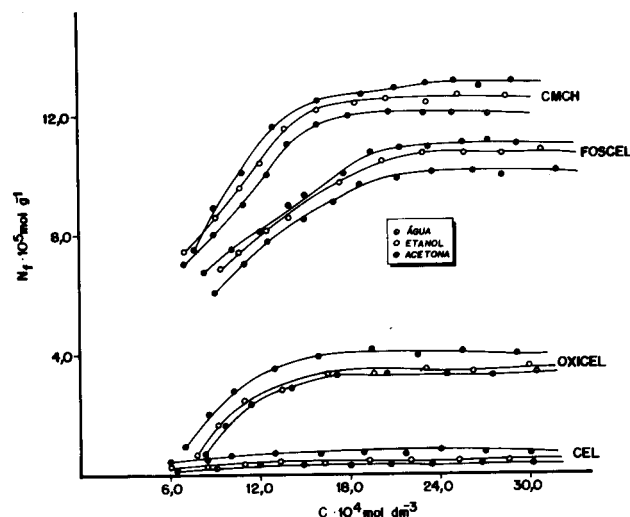


Figura 3. Influência da polaridade do solvente da solução na adsorção do cátion cobre(II) determinada a 298 K por 100 mg de CEL, CMCH, FOSCEL, ou OXICEL.

Verifica-se que a adsorção do cobre(II) é maior em solução acetônica do que em solução aquosa ou etanólica. Pode-se atribuir esse comportamento ao menor efeito solvatante que os solventes menos polares exercem sobre o cátion metálico<sup>14</sup> permitindo assim que este interaja mais fortemente com os sítios ativos dos adsorventes. Este efeito não é tão significativo no processo de adsorção, porque os sítios ativos dos adsorventes devem estar totalmente saturados pela adsorção dos cátions cobre(II), tanto em solução aquosa como em solução etanólica ou acetônica. Deve-se considerar também, que a ocorrência de fisissorção do íon metálico pelos adsorventes, não é significativa perante o processo de quimissorção.

Nas tabelas 1-4 estão reunidos os resultados obtidos no estudo da influência da concentração da solução de cobre(II) no processo de adsorção deste cátion pelos adsorventes examinados. Nas respectivas tabelas é mostrada a quantidade molar de cobre(II) adsorvido por grama de adsorvente (Nf); os valores dos coeficientes de distribuição (Kd) para o equilíbrio em cada ponto, que foram calculados utilizando-se a equação 2; a fração de sítios ativos ocupados pelo cátion cobre(II) na superfície do

adsorvente ( $\theta$ ), que foi calculada utilizando-se a equação 3; a concentração final das soluções de cobre(II) após atingido o equilíbrio de adsorção(C)<sup>15</sup>.

$$K_d = \frac{Nf}{C} \quad (2)$$

$$\theta = \frac{Nf}{N_0} \quad (3)$$

Na equação 3,  $N_0$  representa a quantidade molar de sítios ativos (grupos carboxílicos ou fosfato) existentes por grama de adsorvente.

O termo  $Nf$  representa a quantidade total de cátions cobre(II) retidos por grama de adsorvente, ou seja, a soma das espécies adsorvidas fisicamente, que por estarem retidas fracamente na superfície do adsorvente podem ser removidas apenas pela lavagem exaustiva com água (solvente utilizado no preparo das soluções de cobre(II)) e, das espécies ligadas quimicamente ao suporte.  $Nf$  pode ser representado pela equação 4:

**Tabela 1.** Quantidade molar e fração de cátions cobre(II) adsorvidos fisicamente e quimicamente por CEL.

Nf.10 <sup>5</sup> (mol g <sup>-1</sup> )	Kd (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	If.10 <sup>5</sup> (mol g <sup>-1</sup> )	Nf'.10 <sup>5</sup> (mol g <sup>-1</sup> )	$\theta$	I <sub>0</sub>	$\theta'$	C.10 <sup>3</sup> (mol dm <sup>-3</sup> )
0,37	16,81	0,14	0,23	1,19	0,45	0,74	0,22
0,42	10,24	0,17	0,25	1,35	0,55	0,80	0,41
0,45	7,37	0,22	0,27	1,45	0,58	0,87	0,61
0,49	6,12	0,22	0,27	1,58	0,81	0,93	0,98
0,55	4,66	0,24	0,29	1,77	0,84	0,93	1,18
0,56	4,05	0,26	0,28	1,80	0,90	0,90	1,38
0,53	3,35	0,26	0,28	1,71	0,81	0,90	1,58
0,53	2,97	0,22	0,27	1,71	0,84	0,87	1,78
0,53	2,47	0,22	0,27	1,74	0,87	0,87	2,18
0,53	2,22	0,24	0,29	1,71	0,78	0,93	2,38
0,53	2,05	0,26	0,28	1,71	0,81	0,90	2,58
0,54	1,94	0,24	0,29	1,74	0,81	0,93	2,78

**Tabela 2.** Quantidade molar e fração de cátions Cu(II) adsorvidos fisicamente e quimicamente por CMCH.

Nf.10 <sup>4</sup> (mol g <sup>-1</sup> )	Kd (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	If.10 <sup>4</sup> (mol g <sup>-1</sup> )	Nf'.10 <sup>4</sup> (mol g <sup>-1</sup> )	$\theta$	I <sub>0</sub>	$\theta'$	C.10 <sup>3</sup> (mol dm <sup>-3</sup> )
0,13	>10 <sup>3</sup>	.*	0,18	0,09	.*	0,13	0,00*
0,28	311,10	.*	0,31	0,18	.*	0,22	0,09
0,36	200,00	.*	0,39	0,26	.*	0,28	0,18
0,47	180,00	.*	0,42	0,34	.*	0,30	0,26
0,55	137,00	.*	0,72	0,49	.*	0,52	0,44
0,73	154,00	.*	0,80	0,53	.*	0,58	0,64
0,85	114,00	.*	0,81	0,62	.*	0,59	0,70
0,98	121,00	.*	0,96	0,71	.*	0,70	0,74
1,10	132,00	.*	1,14	0,80	.*	0,83	0,80
1,20	133,00	.*	1,23	0,87	.*	0,89	0,90
1,28	123,00	.*	1,31	0,93	.*	0,98	1,40
1,28	78,05	.*	1,35	0,91	.*	0,98	1,64

\*Abaixo da sensibilidade da técnica EEA.

**Tabela 3.** Quantidade molar e fração de cátions Cu(II) adsorvidos fisicamente e quimicamente por FOSCEL.

Nf.10 <sup>4</sup> (mol g <sup>-1</sup> )	Kd (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	If.10 <sup>4</sup> (mol g <sup>-1</sup> )	Nf'.10 <sup>4</sup> (mol g <sup>-1</sup> )	$\theta$	I <sub>0</sub>	$\theta'$	C.10 <sup>3</sup> (mol dm <sup>-3</sup> )
0,10	>10 <sup>3</sup>	.*	0,12	0,08	.*	0,09	0,00*
0,22	220,00	.*	0,20	0,14	.*	0,16	0,10
0,31	140,00	.*	0,29	0,24	.*	0,22	0,22
0,36	90,00	.*	0,32	0,28	.*	0,25	0,40
0,45	90,00	.*	0,40	0,35	.*	0,31	0,50
0,56	100,00	.*	0,52	0,43	.*	0,40	0,56
0,68	113,00	.*	0,64	0,53	.*	0,50	0,60
0,79	119,00	.*	0,73	0,62	.*	0,57	0,66
0,86	107,00	.*	0,81	0,67	.*	0,63	0,80
0,98	116,68	.*	0,93	0,76	.*	0,72	0,84
1,10	125,00	.*	1,12	0,85	.*	0,87	0,88
1,12	100,00	.*	1,19	0,87	.*	0,93	1,12
1,11	78,00	.*	1,20	0,86	.*	0,94	1,42
1,12	66,66	.*	1,20	0,87	.*	0,94	1,68

\*Abaixo da sensibilidade da técnica EEA.

**Tabela 4.** Quantidade molar e fração de cátions Cu(II) adsorvidos fisicamente e quimicamente por OXICEL.

Nf.10 <sup>4</sup> (mol g <sup>-1</sup> )	Kd (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	If.10 <sup>4</sup> (mol g <sup>-1</sup> )	Nf'.10 <sup>4</sup> (mol g <sup>-1</sup> )	θ	I <sub>0</sub>	θ'	C.10 <sup>3</sup> (mol dm <sup>3</sup> )
0,05	31,25	-*	0,07	0,11	-*	0,12	0,16
0,09	26,47	-*	0,10	0,21	-*	0,21	0,34
0,13	25,00	-*	0,10	0,31	-*	0,23	0,52
0,18	26,47	-*	0,16	0,45	-*	0,38	0,68
0,26	33,33	-*	0,20	0,62	-*	0,48	0,78
0,30	31,25	-*	0,24	0,71	-*	0,57	0,96
0,34	29,82	-*	0,31	0,81	-*	0,74	1,14
0,38	28,78	-*	0,36	0,90	-*	0,86	1,32
0,35	21,34	-*	0,31	0,83	-*	0,74	1,64
0,38	20,65	-*	0,36	0,90	-*	0,86	1,84
0,36	16,82	-*	0,34	0,86	-*	0,80	2,14
0,38	16,10	-*	0,35	0,90	-*	0,83	2,36
0,35	13,06	-*	0,36	0,83	-*	0,86	2,68
0,38	13,20	-*	0,36	0,90	-*	0,86	2,88

\*Abaixo da sensibilidade da técnica EEA.

$$N_f = N_f' + I_f \quad (4)$$

Onde Nf' corresponde a quantidade molar das espécies ligadas quimicamente e If a quantidade molar das espécies adsorvidas fisicamente na superfície da celulose ou celuloses modificadas<sup>16</sup>.

Pode-se da mesma forma, definir a fração de sítios ativos ocupados pelos cátions cobre(II) na superfície dos adsorventes (θ), pela expressão:

$$\theta = \theta' + I_0 \quad (5)$$

Assim, I<sub>0</sub> representa a fração das espécies adsorvidas fisicamente e θ' a fração das espécies que estão retidas quimicamente no adsorvente, podendo-se ainda definir θ' pela equação<sup>16</sup>:

$$\theta' = \frac{N_f}{N_0} \quad (6)$$

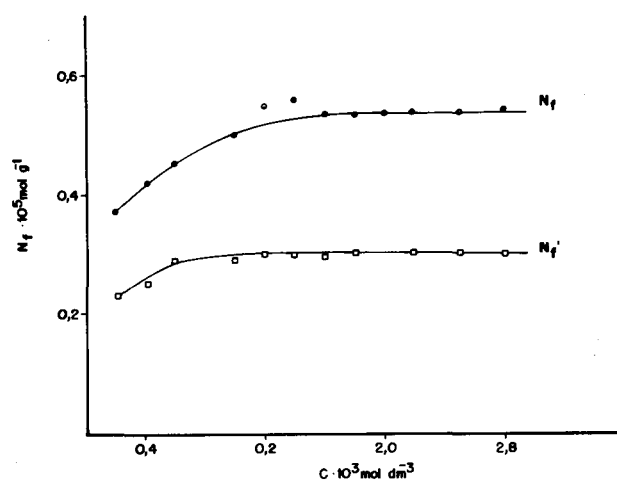
Os respectivos valores de Nf'; If; θ' e I<sub>0</sub>, estão reunidos nas tabelas 1-4.

Através dos resultados apresentados nas tabelas 1-4, verifica-se também pelos valores dos coeficientes de distribuição (Kd), calculados a partir dos valores de Nf obtidos em soluções bastante diluídas (em torno de 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>, utilizando-se a equação 2), que dos adsorventes examinados, somente a CMCH e o FOSCEL podem ser utilizados na pré-concentração de cátions metálicos (Kd > 10<sup>3</sup>).

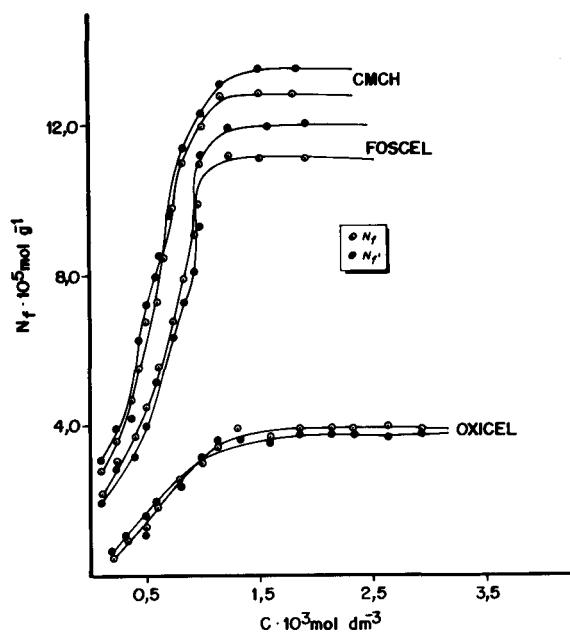
Analisando-se os valores de Nf' e θ' determinados para a CEL, observa-se que estes são inferiores aos valores de Nf e θ. Portanto, a diferença de 0,24.10<sup>-5</sup> mol g<sup>-1</sup> (If), retirado no processo de lavagem com água da CEL contendo os cátions cobre(II) adsorvidos, refere-se a espécies não ligadas quimicamente aos grupos carboxílicos do adsorvente, confirmando assim a existência de fisissorção no processo de adsorção dos cátions cobre(II) pela CEL.

Quanto aos valores de Nf' e θ' obtidos para a CMCH, para o FOSCEL e para a OXICEL, estão bem próximos aos valores de Nf e θ obtidos para estes adsorventes, sendo que os maiores valores de Nf e Nf' em mol.g<sup>-1</sup> determinados, foram respectivamente: 1,28.10<sup>-4</sup> e 1,35.10<sup>-4</sup> para a CMCH; 1,12.10<sup>-4</sup> e 1,15.10<sup>-4</sup> para o FOSCEL, 0,38.10<sup>-4</sup> e 0,34.10<sup>-4</sup> para a OXICEL; confirmando-se desta forma que o processo de retenção dos cátions cobre(II) nesses adsorventes, é exclusivamente de quimissorção.

As figuras 4-5, mostram as curvas de adsorção normais, com os valores de Nf correspondentes a fisissorção e quimissorção dos cátions Cu(II), e as curvas de adsorção corrigidas, onde os valores de Nf' correspondem somente ao processo de quimissorção. Observa-se nessas figuras que somente as curvas referentes a CEL, Nf e Nf' apresentam diferenças significativas.



**Figura 4.** Curvas de adsorção total e quimissorção dos cátions cobre(II) por CEL determinada a 298 K em solução aquosa de perclorato de cobre(II).



**Figura 5.** Curvas de adsorção total e quimissorção dos cátions cobre(II) por CMCH, FOSCEL ou OXICEL, determinada a 298 K em solução aquosa de perclorato de cobre (II).

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES, CNPq e à FAPESP pelo suporte financeiro

## REFERÊNCIAS

1. Moreira, J. C.; Gushikem, Y.; *Anal. Chim. Acta* (1985) **175**, 265.
2. Jorge, R. A.; Chagas, A. P.; *Quím. Nova* (1988) **11**, 489.
3. Kubota, L. T.; Moreira, J. C.; Guishikem Y.; *Analyst* (1989) **114**, 489.
4. Reid, J. D.; Mazzeno, J. L. W.; Buras, J. E. M.; *Ind. Eng. Chem.* (1949) **41**, 2831.
5. Kennedy, B. S.; Phillips, B. S.; Wedlock, B. S.; Willians, P.A.; *Cellulose and its derivatives: chemistry, biochemistry and applications*, Ellis Horwood Ltd., John Wiley & Sons, NY, (1985).
6. Ford, R. M.; Hall, W. P.; *V. S. Patent* (1949) **482**, 755.
7. Costa, C. M.; Pesco, C.; *Quím. Nova* (1993), **16**, 18.
8. Flaschka, H. A.; *EDTA Titrations 2ªEd.*, Pergamom, Oxford, (1964).
9. Belchier, R.; Forsters, H.; *The destruction of organic matter*, Pergamon, NY (1970).
10. Bunauer, S.; Emmet, P.; Teller, E.; *J. Am. Chem.Soc.* (1938), **60**, 309.
11. Jorge, R. A.; Simoni, J. A., Chagas, A. P., Determinação de grupos carboxílicos em celulose; IV Encontro Nacional de Química Analítica, São Paulo (1987), Livro de Resumos, B-20.
12. Marczenko, Z.; *Spectrofotometric determination of elements*, Chichester, Ellis Horwood, (1976).
13. Baester, C. F.; Mesmer, R. E., *The hidrolisis of cations*, John Wiley, NY, (1976).
14. Tanamushi, B.; *Adsorption from solution*, Academic Press, London, (1983).
15. Kubota, L. T.; Propriedades da sílica gel modificada com os grupos iminosalicilaldeído e sua utilização na extração de íons metálicos em meio etanólico. Dissertação de mestrado, IQ-UNESP, Araraquara SP, (1988).
16. Filho, N. L. D.; Adsorção de Cu(II) e Co(II) sobre sílica gel funcionalizada com 3-benzimidazolpropil: Formação de complexos e propriedades estruturais. Tese de doutoramento, IQ-USP, São Carlos, (1993).

Publicação financiada pela FAPESP