

ESTUDO DAS INTERAÇÕES ENTRE O COMPLEXO POLIELETROLÍTICO TRIMETILQUITOSANA/CARBOXIMETILCELULOSE E Cu^{+2} , ÁCIDO HÚMICO E ATRAZINA EM SOLUÇÃO AQUOSA

Sergio P. Campana-Filho*

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 780, 13560-970 São Carlos – SP, Brasil

Douglas de Britto

Embrapa Instrumentação Agropecuária, CP 741, 13560-970 São Carlos – SP, Brasil

Recebido em 3/7/08; aceito em 4/2/09; publicado na web em 3/7/09

STUDY OF THE INTERACTIONS BETWEEN THE POLYELECTROLYTE COMPLEX TRIMETHYLCHITOSAN/CARBOXYMETHYLCELLULOSE AND Cu^{+2} , HUMIC ACID AND ATRAZINE IN AQUEOUS SOLUTION. The polyelectrolyte complex (PEC) resulting from the reaction of sodium carboxymethylcellulose (CMC) and *N,N,N*-trimethylchitosan hydrochloride (TMQ) was prepared and then characterized by infrared spectroscopy and energy dispersive X rays analysis. The interactions involving the PEC and Cu^{2+} ions, humic acid and atrazine in aqueous medium were studied. From the adsorption isotherms the maximum amount adsorbed (X_{max}) was determined as 61 mg Cu^{2+} /g PEC, 171 mg humic acid/g PEC and 5 mg atrazine/g PEC. The results show that the CMC/TMQ complex has a high affinity for the studied species, indicating its potential application to remove them from aqueous media.

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

INTRODUÇÃO

As reservas de água doce correspondem a apenas 0,8% do total existente no planeta (aproximadamente $1,36 \times 10^{18} \text{ m}^3$), e somente 3% destas reservas são águas superficiais, mais facilmente disponíveis para a exploração visando o abastecimento público.¹ A distribuição destas reservas está muito distante de ser minimamente uniforme e sua concentração em umas poucas regiões do globo estabelece, e também acentua, grandes desigualdades e desequilíbrios em nível mundial. De fato, a água é considerada por muitos analistas como o mais importante bem material da humanidade no século XXI. Apesar de dispor de reservas limitadas de água, a civilização contemporânea não aplica critérios suficientemente restritivos e reguladores para o seu uso. Isto resulta, por um lado, em desperdício e facilita, por outro lado, a contaminação e a poluição de enormes volumes de água. A interferência do homem, gerando despejos domésticos e industriais, ocupando e usando o solo para atividades extrativistas, agrícolas e de mineração, é particularmente importante, pois contribui para a introdução de substâncias estranhas, e por vezes de elevada toxicidade, nos mananciais de água, comprometendo significativamente a sua qualidade, limitando e até impedindo a sua utilização. Os principais poluentes presentes na água, gerados pela interferência das atividades humanas, são os sólidos em suspensão, a matéria orgânica biodegradável, os nutrientes e organismos patogênicos provenientes, principalmente, do esgoto doméstico, a matéria orgânica lentamente biodegradável ou relativamente refratária à biodegradação, na forma de agrotóxicos, como herbicidas, inseticidas e pesticidas, e detergentes, os compostos inorgânicos hidrossolúveis e íons de metais pesados.

O descarte de efluentes industriais contendo íons metálicos, especialmente aqueles dos denominados metais pesados, constitui grave ameaça a uma grande variedade de seres vivos, incluindo o homem, pois estes poluentes não são biodegradáveis, se acumulam nos tecidos vivos e têm, assim, a sua concentração aumentada ao longo da cadeia alimentar. De fato, a exposição do homem a estes poluentes constitui sério risco à saúde pública, pois pode resultar em

danos irreversíveis ao sistema nervoso central e no desenvolvimento de moléstias tais como hipertensão, anemia, câncer, leucemia, e em outras doenças degenerativas.^{2,3} A agricultura intensiva também contribui para a disseminação de substâncias poluentes no ambiente aquático, pois se utiliza de substâncias tóxicas à saúde humana, os agrotóxicos, muitos dos quais são substâncias muito estáveis e que são apenas lentamente degradadas no ambiente. As águas destinadas ao consumo humano devem ser livres de substâncias tóxicas e também devem ter composição e características físico-químicas adequadas, as quais são definidas em normas específicas.⁴ Assim, é também importante que a água não apresente cor ou deverá ser submetida a processo de clarificação antes da distribuição e consumo. A coloração amarelo-marrom das águas de cursos naturais é devida, geralmente, à presença de substâncias húmicas, as quais são lixiviadas de substâncias orgânicas do solo e das plantas.

Dentre os tratamentos que são considerados adequados para meios aquosos que contenham íons metálicos em concentrações média e alta, a precipitação química é a mais frequentemente empregada, mas outras tecnologias, tais como aquelas baseadas em adsorção, troca iônica, eletrodeposição e membranas, também são aplicadas.⁵⁻⁷ Entretanto, a remoção de íons metálicos presentes em baixas concentrações, bem como de outras substâncias poluentes, como corantes industriais e agrotóxicos, demanda o desenvolvimento de novos materiais e processos, com destaque para o emprego de materiais absorventes de baixo custo, principalmente aqueles presentes na biomassa.⁶⁻⁹

A desacetilação de quitina, um polissacarídeo que ocorre abundantemente na natureza e que é extraído comercialmente de rejeitos da indústria pesqueira, tais como carapaças de caranguejos e cascas de camarões, resulta em quitosana, um polímero que possui boas propriedades de adsorção de íons metálicos devido às interações que estes estabelecem com grupos amino, presentes em grande número nas cadeias de quitosana.¹⁰ O uso de quitosana também tem sido sugerido para a adsorção de corantes¹¹ e de ácidos húmicos,¹² na separação de metais pesados,¹³⁻¹⁶ na descontaminação de efluentes contendo *Escherichia coli* e pesticidas,^{17,18} entre outras aplicações. No caso da interação com cátions, a elevada capacidade de adsorção da quitosana é devida à formação de complexos entre os cátions e o

*e-mail: scampana@iqsc.usp.br

polímero, o qual possui grupos OH e NH₂ que favorecem a complexação. Por outro lado, a adsorção de corantes aniônicos e de ácidos húmicos pode ser atribuída às interações eletrostáticas, ligações hidrogênio e outras interações mais fracas. Da mesma forma, a adsorção de outras substâncias dependerá deste conjunto de fatores que favoreçam a interação com a quitosana. No estudo da interação de quitosana com corantes¹¹ e ácidos húmicos,¹² os melhores resultados foram obtidos em pH=4, no qual ocorre a protonação dos grupos amino da quitosana.

A protonação dos grupos amino confere caráter de polieletrólito catiônico à quitosana e promove a sua solubilização, o que compromete a reutilização do polímero e limita a sua aplicação para remover substâncias poluentes de efluentes aquosos. O emprego de quitinas insuficientemente desacetiladas,¹¹ que não sejam solubilizadas em meios ácidos como ocorre com quitosanas, e a reticulação covalente da quitosana por reação com agentes de entrecruzamento são alternativas para propiciar a reutilização da quitosana, que assim poderia participar de ciclos consecutivos de carga/descarga de substâncias poluentes. Outra possibilidade é a utilização de complexos polieletrólíticos (PEC, *polyelectrolyte complexes*) os quais são geralmente insolúveis, mas que possuem muitos sítios para interação com as substâncias que se deseja remover dos efluentes. Os complexos polieletrólíticos são formados devido, principalmente, à atração eletrostática entre polieletrólitos de cargas opostas, sendo a sua formação governada pelas propriedades individuais de cada componente polieletrólítico.¹⁹ Assim, o interesse em se estudar complexos polieletrólíticos tem aumentado devido a várias possibilidades de aplicações destes materiais na remoção de substâncias de meios aquosos,¹⁹ preparação de membranas para diálises, ultrafiltração e pervaporação,²⁰ implantes biológicos,²¹ entre outras.

A preparação e a caracterização de complexos polieletrólíticos de *N,N,N*-trimetilquitosana e carboximetilcelulose e o estudo de suas interações com íons cobre, atrazina e ácido húmico em soluções aquosas são abordados neste trabalho.

PARTE EXPERIMENTAL

Os reagentes e solventes empregados neste trabalho foram de grau técnico ou para análise e não foram purificados a não ser quando especificado.

O ácido húmico foi utilizado sem prévia purificação, apresentando a seguinte composição elementar: C = 47,52%; H = 3,50%; N = 0,98% e O = 48,00%.

Purificação de quitosana

Quitosana comercial (Fluka®, média massa molar) foi dispersa em ácido acético 1%, a solução resultante foi filtrada e hidróxido de amônio concentrado foi adicionado para promover a precipitação do polímero. Após ser extensivamente lavada com água destilada e metanol, a quitosana foi seca e pulverizada, sendo que a fração correspondente a partículas com diâmetro médio inferior a 125 µm foi empregada para a preparação de *N,N,N*-trimetilquitosana.

Preparação de *N,N,N*-trimetilquitosana

O derivado extensivamente N-metilado de quitosana, *N,N,N*-trimetilquitosana (TMQ), foi preparado conforme descrito na literatura.^{22,23} Assim, quitosana (0,0175 mol) foi suspensa em 120 mL de N-metil-2-pirrolidona e a suspensão foi mantida sob agitação durante 12 h à temperatura ambiente. Em seguida foram adicionados 8,25 mL de NaOH 4,4 mol/L, iodometano (0,138 mol) e iodeto de sódio (0,0241 mol), e a reação prosseguiu por 3 h a 60 °C. Após adição

de água, o meio reacional foi extensivamente dialisado contra NaCl 0,1 mol/L para assegurar a troca de contra-íons iodeto por cloreto. O produto, cloridrato de *N,N,N*-trimetilquitosana (TMQ), foi isolado por liofilização.

Preparação de carboximetilcelulose

A carboximetilcelulose na forma sódica (CMC) foi obtida a partir da reação de polpa branqueada de bagaço de cana-de-açúcar, como descrito na literatura.²⁴ Assim, 10 g de polpa branqueada foram suspensos em 261 mL de isopropanol, 68 g de solução aquosa de NaOH (16,7 mol/L) e 48 g de solução de ácido monocloroacético em isopropanol (1:1 m/v) foram adicionados e a reação prosseguiu por 3:30 h a 55 °C. O sólido foi filtrado, suspenso em metanol 80%, neutralizado com ácido acético, lavado abundantemente com etanol 80% e etanol absoluto, e então seco à temperatura ambiente. O produto seco foi dissolvido em água e a solução resultante foi filtrada para eliminar partículas insolúveis. A força iônica da solução de carboximetilcelulose foi ajustada com solução aquosa de NaCl 0,2 mol/L e etanol foi adicionado até a ocorrência da precipitação de carboximetilcelulose na forma sódica (CMC), a qual foi abundantemente lavada com etanol e então seca à temperatura ambiente.

Preparação do complexo polieletrólítico

O complexo polieletrólítico foi preparado pela adição lenta de solução aquosa de carboximetilcelulose sódica (10 g/L) à solução de cloridrato de *N,N,N*-trimetilquitosana (6 g/L). Assim, a solução de carboximetilcelulose foi transferida para bureta graduada e lentamente adicionada à solução de *N,N,N*-trimetilquitosana (80 mL) contida em béquer e mantida sob agitação magnética vigorosa. O pH inicial da solução não foi ajustado, partindo-se do valor obtido após a dissolução completa do cloridrato de *N,N,N*-trimetilquitosana em água (pH = 5,9). A solução de carboximetilcelulose foi adicionada até o ponto de equivalência, o qual foi determinado por potenciometria e condutimetria. O complexo polieletrólítico assim obtido foi centrifugado a 10500 rpm por 20 min, lavado abundantemente com água destilada e liofilizado. Após a secagem, o complexo polieletrólítico TMQ/CMC foi triturado e fracionado em peneira com malhas de diâmetro médio de 50 µm.

Caracterizações

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹H) foi empregada para a caracterização estrutural e para a determinação dos graus médios de substituição (\overline{GS}), de acetilação (\overline{GA}) e de quaternização (\overline{GQ}) de carboximetilcelulose sódica, quitosana e cloridrato de *N,N,N*-trimetilquitosana, respectivamente. A amostra de carboximetilcelulose sódica (0,15 g) foi tratada com 2 mL de D₂O/D₂SO₄ (2:1 v/v) a 90 °C por 2 h. Após a hidrólise do polímero foi adicionado ácido acético glacial como padrão interno, o espectro foi adquirido e o valor de \overline{GS} foi determinado a partir da razão de intensidades dos sinais dos hidrogênios do metileno do grupo carboximetila (4,1 <δ< 4,4) e dos hidrogênios ligados aos carbonos 2, 3, 4, 5 e 6 do anel de glicopiranosose (3,0 <δ< 3,9), como descrito na literatura.²⁵ De acordo com literatura,²⁶ a quitosana (0,01 g) foi dissolvida em 1 mL de D₂O/HCl (100/1 v/v) e o valor de \overline{GA} foi determinado a partir da razão de intensidades dos sinais dos hidrogênios metílicos do grupo acetamido (δ≈2,0) e do hidrogênio ligado ao carbono 2 do anel de glicopiranosose (3,0 <δ< 3,3). No caso do cloridrato de *N,N,N*-trimetilquitosana, o polímero foi dissolvido em D₂O para resultar em solução 10g/L e o valor de \overline{GQ} foi determinado a partir da razão de intensidades dos sinais dos hidrogênios

metílicos dos sítios quaternizados ($\delta=3,3$) e do hidrogênio ligado ao carbono 1 do anel de glicopiranosose (4,2 < δ < 5,5), como descrito na literatura.²⁷ Todos os espectros foram adquiridos em espectrômetro Bruker AC200 à temperatura de 90 °C.

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IVTF) e a espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) também foram empregadas para a caracterização de carboximetilcelulose sódica, cloridrato de *N,N,N*-trimetilquitosana e complexo polieletrólítico TMQ/CMC.

Para a aquisição dos espectros das amostras de carboximetilcelulose sódica e cloridrato de *N,N,N*-trimetilquitosana no infravermelho foram preparados filmes com espessura de 0,05 mm. Assim, *N,N,N*-trimetilquitosana foi dissolvido em água destilada, a solução resultante ($C_p=0,03$ g/10 mL) foi vertida em placa de Petri e o solvente foi evaporado à temperatura ambiente. No caso da amostra de quitosana, o polímero foi dissolvido em solução aquosa de ácido acético 1% e depois do filme formado e destacado, este foi imerso em solução aquosa de NaOH 0,1 mol/L, lavado com água e seco à temperatura ambiente. No caso do complexo polieletrólítico a amostra (0,01 g) foi triturada com KBr (0,1 g) e a mistura foi prensada para resultar nas pastilhas usadas para a aquisição do espectro no infravermelho. Os espectros foram adquiridos em espectrofotômetro Bomem MB-102 no intervalo 4000-400 cm^{-1} .

As análises por espectroscopia de energia dispersiva de raios X foram feitas em microscópio eletrônico de varredura (Zeiss-Leika modelo 440) acoplado a detector de energia dispersiva de raios X (Oxford, modelo 7060) com janela de silício e lítio e resolução de 133 eV. As amostras, preparadas na forma de filmes, foram fixadas sobre os suportes e recobertas com fina camada de carbono ($d \approx 15$ nm). A intensidade do feixe de elétrons foi de 20 keV.

Estudos de interação do complexo polieletrólítico

Para a aquisição dos dados necessários às isotermas de adsorção PEC/íons Cu^{2+} foram preparadas soluções de concentração 27, 22, 12 e 6 ppm de Cu^{2+} , a partir de solução inicial 32 ppm ($\approx 5,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). O volume de solução foi de 25 mL e a massa de complexo polieletrólítico foi de 0,025 g. A suspensão foi mantida sob agitação magnética e após 24 h foi centrifugada a 10500 rpm. A concentração de íons Cu^{2+} no sobrenadante foi determinada por espectrometria de absorção atômica.

Para o estudo das interações quitosana/íons Cu^{2+} foram preparadas soluções de concentração 54, 44, 34 e 24 ppm a partir de solução inicial 64 ppm ($\approx 1,1 \cdot 10^{-3}$ mol/L de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). O volume de solução foi de 50 mL e a massa de quitosana foi de 0,025 g. Após 3 dias sob agitação magnética o sobrenadante foi separado por filtração e analisado por espectrometria de absorção atômica. As análises foram realizadas em equipamento Polarized Zeeman Atomic Absorption Spectrometer, modelo Z-8100, com detecção em comprimento de onda de 324,8 nm e a concentração de íons Cu^{2+} foi determinada com o emprego de curva de calibração.

Para o estudo das interações PEC/ácido húmico foi preparada uma solução inicial de 140 ppm a partir da qual foram feitas diluições para 120, 100, 80 e 60 ppm de ácido húmico. O volume de solução foi de 50 mL e a massa de complexo foi de 0,020 g. O tempo de interação foi de 5 h, após o qual a suspensão foi decantada por aproximadamente 1 h e a concentração de ácido húmico ($\lambda_{\text{max}} = 420$ nm) no sobrenadante foi determinada por espectroscopia UV-visível em espectrofotômetro Hitachi modelo U-3501.

Para o estudo das interações PEC/atrazina foi preparada uma solução aquosa de 21 ppm de atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-S-triazina; CIBA) e executadas diluições para 18,

15, 10 e 5 ppm. O volume de solução foi de 25 mL e a massa de complexo foi de 0,05 g. O pH da solução inicial foi corrigido para 3,96 com solução aquosa de HCl 0,1 mol/L. Após três dias sob agitação magnética o sobrenadante foi separado por centrifugação a 10000 rpm por 20 min. Em seguida, o sobrenadante foi transferido para um equipamento SpeedVac e a água presente na amostra foi evaporada. A atrazina foi dissolvida em 5 mL de acetato de etila e analisada em cromatógrafo a gás (Shimadzu, modelo GC17A) com detector FTD, empregando coluna HP5 (25 m x 0,2 mm x 0,33 μm) a 300 °C e gás de arraste N_2 a 1 mL/min.

Os dados dos estudos de interação foram tratados conforme a Equação de Langmuir:^{11,12,28,29}

$$\frac{C_e}{X} = \frac{C_e}{X_{\text{max}}} + \frac{1}{X_{\text{max}} b} \quad (1)$$

onde: X é a quantidade de substância adsorvida por unidade de massa de adsorvente (mg/g), C_e é a concentração final de equilíbrio (ppm), X_{max} é a máxima quantidade de substância que pode ser adsorvida em uma monocamada (mg/g) e b é a constante de adsorção que está relacionada com a energia de adsorção (L/mg). Os valores de X_{max} e de b da Equação 1 são determinados a partir da curva C_e/X versus C_e .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização espectroscópica

As amostras de quitosana, *N,N,N*-trimetilquitosana e carboximetilcelulose sódica foram caracterizadas por espectroscopias de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e no infravermelho, sendo que esta última também foi empregada para a caracterização do complexo polieletrólítico TMQ/CMC.

Os principais sinais nos espectros (não mostrados) RMN ¹H de carboximetilquitosana sódica, quitosana e *N,N,N*-trimetilquitosana e os respectivos *GS*, *GA* e *GQ* são os listados a seguir.

Carboximetilcelulose sódica (*GS*=1,2): a) 3,0 < δ < 3,9 – hidrogênios ligados aos carbonos 2, 3, 4, 5 e 6 do anel de glicopiranosose; b) 4,1 < δ < 4,4 – hidrogênios do metileno do grupo carboximetila; c) 4,5 < δ < 5,4 – hidrogênio ligado ao carbono 1 do anel de glicopiranosose.

Quitosana (*GA*=22,4%): a) $\delta \approx 2,0$ – hidrogênios metílicos do grupo acetamida; b) 3,0 < δ < 3,3 – hidrogênio ligado ao carbono 2 de anel de glicopiranosose; c) 3,4 < δ < 4,0 – hidrogênios ligados aos carbonos 3, 4, 5 e 6 do anel de glicopiranosose; d) 4,4 < δ < 5,1 – hidrogênio ligado ao carbono 1 do anel de glicopiranosose.

Cloridrato de *N,N,N*-trimetilquitosana (*GQ* =37%): a) $\delta \approx 2,0$ – hidrogênios metílicos do grupo acetamida; b) 2,5 < δ < 3,1 – hidrogênios metílicos de sítios *N,N*-dimetilados; c) $\delta = 3,3$ – hidrogênios metílicos de sítios *N,N,N*-trimetilados; d) $\delta = 3,4$ – hidrogênios metílicos de grupos 6-*O*-metilados; e) $\delta = 3,5$ – hidrogênios metílicos de grupos 3-*O*-metilados; f) 4,2 < δ < 5,3 – hidrogênio ligado ao carbono 1 do anel de glicopiranosose.

O complexo polieletrólítico CMC/TMQ não foi suficientemente solúvel nos solventes usualmente empregados para a aquisição de espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio, tais como tetracloreto de carbono, acetona e dimetilsulfóxido, mas foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho usando-se a técnica de pastilhas de KBr. A região mais importante para se comparar as características estruturais de CMC, TMQ e complexo polieletrólítico TMQ/CMC corresponde ao intervalo 2000-800 cm^{-1} (Figura 1). No espectro de carboximetilcelulose sódica são observadas as bandas referentes ao ânion carboxilato (COO^-) em 1600 cm^{-1} (deformação axial assimétrica) e em 1420 cm^{-1} (deformação axial simétrica), e a

deformação angular de O-H em 1325 cm^{-1} . As bandas características no espectro de cloridrato de *N,N,N*-trimetilquitosana são a deformação axial de C=O (banda de amida I) em 1650 cm^{-1} , a deformação angular de N-H em 1560 cm^{-1} , a deformação angular assimétrica dos grupos metila dos nitrogênio quaternários em 1480 cm^{-1} e a deformação axial de C-N em 1370 cm^{-1} . No espectro do complexo polieletrólítico TMQ/CMC é possível identificar as bandas que também ocorrem nos espectros de CMC e TMQ. Assim, as bandas em 1325 , 1420 e 1620 cm^{-1} , identificadas como "A" na Figura 1, podem ser atribuídas à presença da CMC no complexo TMQ/CMC, enquanto que as bandas em 1380 , 1460 , 1640 e 1650 cm^{-1} , identificadas como "B", são atribuídas à presença da TMQ. Pode ser observado também que as bandas referentes à presença de TMQ no complexo TMQ/CMC, exceto a banda em 1650 cm^{-1} , são as que estão mais deslocadas.

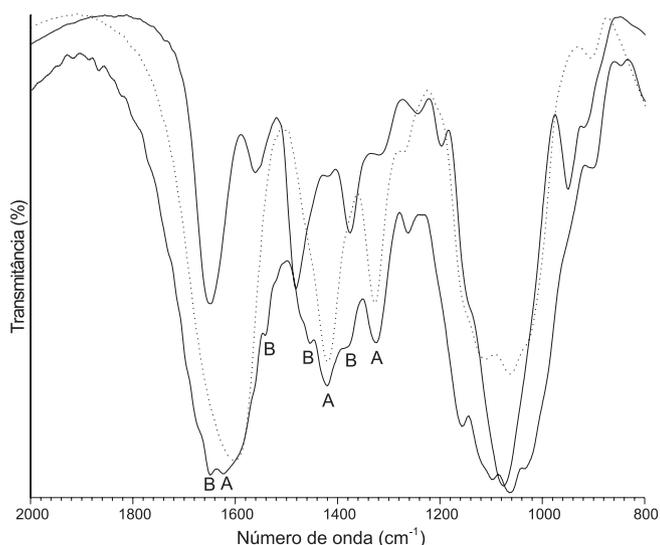


Figura 1. Espectros no infravermelho de cloridrato de *N,N,N*-trimetilquitosana (—), carboximetilcelulose sódica (.....) e complexo polieletrólítico TMQ/CMC (—) na região $2000\text{--}800\text{ cm}^{-1}$

A espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) também foi empregada para a caracterização de CMC, TMQ e complexo TMQ/CMC. No espectro de CMC foi observado um sinal intenso em $1,0\text{ keV}$, referente à linha de emissão $K\alpha$ do sódio, confirmando a presença de íons Na^+ como contra-íons dos grupos carboxilato de CMC. Um sinal muito pouco intenso em $2,6\text{ keV}$ também foi observado, o qual foi atribuído ao cloro, provavelmente devido à presença de NaCl . Por outro lado, no espectro de TMQ o sinal devido a cloro ($2,6\text{ keV}$) foi intenso, pois os contra-íons dos sítios quaternizados são ânions cloreto. No espectro do complexo TMQ/CMC os sinais referentes a sódio e cloro não foram observados, pois os grupos carboxilato e nitrogênios quaternários de CMC e TMQ, respectivamente, reagem e seus contra-íons são eliminados como $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ durante a etapa de purificação do complexo.

Isotermas de adsorção

A interação da quitosana com íons Cu^{2+} ocorre devido à formação de um complexo que envolve moléculas de água e os grupos amino e hidroxila do polímero, sendo que os grupos envolvidos podem pertencer a cadeias poliméricas distintas.³⁰ A quitosana exibe excelente capacidade de interação com cátions, especialmente Cu^{2+} e Hg^{2+} , quando comparada com quitina.³¹ Assim, a literatura registra que quitosana ($GA = 13\%$) exibiu

$X_{\text{max}} = 175\text{ mg Cu}^{2+}/\text{g}$ de quitosana,³² enquanto valores no intervalo $3\text{ mg Cu}^{2+}/\text{g}$ de polímero $< X_{\text{max}} < 16\text{ mg Cu}^{2+}/\text{g}$ de polímero resultaram quando amostras de quitina foram estudadas.³¹ Quando os derivados *N*-(4-piridilmetil)-quitosana e *N*-(2-piridilmetil)-quitosana foram estudados, os valores de X_{max} foram de $45\text{ mg Cu}^{2+}/\text{g}$ de polímero e $104\text{ mg Cu}^{2+}/\text{g}$ de polímero, respectivamente.³³

Do estudo da interação de íons Cu^{2+} com quitosana e com o complexo TMQ/CMC foram gerados os dados expressos na Figura 2, sendo que os valores dos parâmetros X_{max} e b foram obtidos a partir dos coeficientes linear e angular da reta resultante. A comparação dos valores de X_{max} de quitosana ($85,0\text{ mg de Cu}^{2+}/\text{g}$ de polímero) e do complexo TMQ/CMC ($61,0\text{ mg de Cu}^{2+}/\text{g}$ de complexo) revela que a quitosana tem maior capacidade de adsorção de íons Cu^{2+} do que o complexo polieletrólítico, o que deve ser atribuído à maior acessibilidade aos grupos amino no caso de quitosana. Assim, no caso do complexo TMQ/CMC, embora haja forte interação eletrostática entre os grupos amino quaternizados de TMQ e os grupos carboxilato de CMC, os íons Cu^{2+} também interagem com esses grupos. Essa interação é favorecida em meio aquoso pela intumescência do complexo TMQ/CMC. De fato, foi observado que quando seco o complexo TMQ/CMC tem cor âmbar, mas em meio aquoso as partículas intumescem devido à hidratação e a cor muda para branca. Além disso, a cor passa a azul após a interação com íons Cu^{2+} , mas a suspensão do complexo TMQ/CMC em solventes não-aquosos (acetona, etanol) não resulta em intumescência e mudanças de cor. No mesmo sentido, estudo da interação de íons Cu^{2+} com quitosana e com alginato de cálcio constatou que o valor de X_{max} do complexo formado pelos dois polímeros foi inferior à média dos valores de X_{max} de quitosana e de alginato de cálcio isoladamente.³¹ Nesse caso, a interação de grupos amino de quitosana com grupos carboxila do alginato resultou em menor acesso dos íons Cu^{2+} aos sítios ligantes. Entretanto, deve ser ressaltado que a acessibilidade parcial aos grupos amino do complexo TMQ/CMC, como resultado do intumescimento do complexo e da difusão dos íons, permite que ocorra a interação desejada, indicando o potencial do emprego do complexo para a remoção de cátions Cu^{2+} de efluentes aquosos.

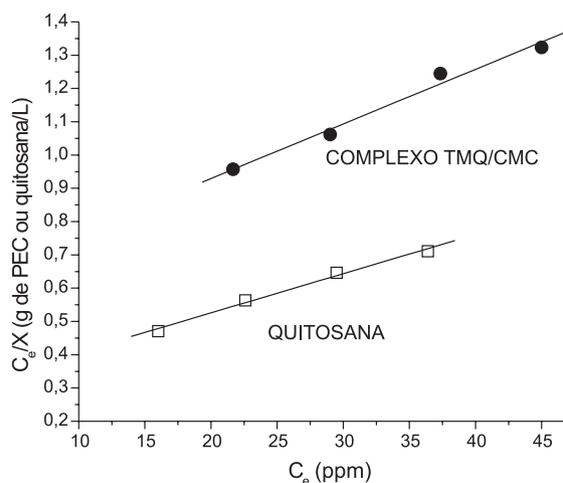


Figura 2. Isoterma de adsorção resultante do estudo de interação de íons Cu^{2+} com quitosana e com complexo TMQ/CMC

Segundo a literatura,^{11,12} o parâmetro b pode ser usado para estimar o fator de separação ou parâmetro de equilíbrio, que é definido como:

$$r = \frac{1}{(1 + bC_0)} \quad (2)$$

A análise deste parâmetro permite avaliar se um determinado processo de adsorção é favorável ou não, sendo que os valores estão no intervalo $0 < r < 1$ e quando r se aproxima de 0 a isoterma é considerada favorável. Nos casos de quitosana e do complexo TMQ/CMC os valores de r foram de $0,35 \pm 0,06$ e $0,45 \pm 0,07$, respectivamente, confirmando a conclusão anterior que a adsorção de íons Cu^{2+} em quitosana é um processo mais favorável quando comparado à adsorção no complexo TMQ/CMC.

A interação de ácidos húmicos com quitosana envolve os grupos alcóxi e carboxilato dos primeiros e os grupos amino e acetamido do polímero, sendo que a literatura registra $X_{\text{max}} = 30$ mg de ácido húmico/g de quitosana.¹² Da isoterma resultante do estudo de interação ácido húmico/complexo TMQ/CMC (Figura 3) foram determinados $X_{\text{max}} = 171$ mg de ácido húmico/g de complexo TMQ/CMC e $b = 0,7$ L/mg, o que resultou em $r = 0,014 \pm 0,004$. A comparação desses dados com aqueles relatados na literatura em estudos com quitosana¹² mostra que o complexo TMQ/CMC exibe capacidade de interação com ácido húmico superior à quitosana, sendo que o processo de adsorção deve ser considerado como muito favorável a partir do valor de r . Nesse caso foi também observada a mudança de cor do adsorvente após a interação, que passou a marrom escuro.

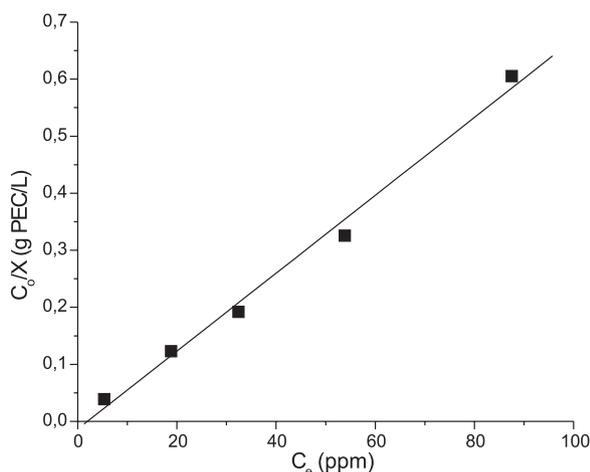


Figura 3. Isoterma de adsorção resultante do estudo de interação de ácido húmico e complexo TMQ/CMC

O estudo da interação de atrazina com substâncias húmicas revela que interações eletrostáticas, ligações hidrogênio e interações hidrofóbicas são responsáveis pela complexação.^{34,35} As primeiras dependem fortemente do pH do meio, visto que envolvem os grupos ionizáveis da atrazina (aminas secundárias nos carbonos 4 e 6 e nitrogênios 1, 3 e 5 do anel de triazina) e dos ácidos húmicos (grupos alcóxi e carboxilato) e afetam a complexação. Nos experimentos iniciais foi investigada a influência do pH sobre a interação de atrazina com quitosana e com o complexo TMQ/CMC, sendo constatado que a interação é muito favorecida em meio ácido (pH=2) no caso do complexo, mas quitosana e atrazina não interagem nessa condição. A menor capacidade de interação da quitosana é atribuída à ocorrência de cargas positivas nas cadeias poliméricas devido à protonação dos grupos amino, sendo que os grupos amino da atrazina também estão positivamente carregados em meio ácido, o que resulta em interações eletrostáticas repulsivas. No caso do complexo TMQ/CMC ocorrem interações eletrostáticas atrativas envolvendo os grupos carboxilato da CMC e os grupos amino da atrazina, e ligações hidrogênio nas quais são envolvidas as carbonilas dos grupos acetamida e as hidroxilas presentes em CMC e TMQ e os grupos amino da atrazina. As interações hidrofóbicas não são afetadas pelo pH, e não são importantes neste estudo devido ao caráter iônico das espécies.

Os dados relativos ao estudo de interação do complexo TMQ/CMC e atrazina são expressos na Figura 4, e a partir das inclinações angular e linear da reta foram determinados $X_{\text{max}} = 5,0$ mg de atrazina/g de complexo TMQ/CMC e $b = 0,584$ L/mg, o que permitiu determinar $r = 0,13 \pm 0,07$.

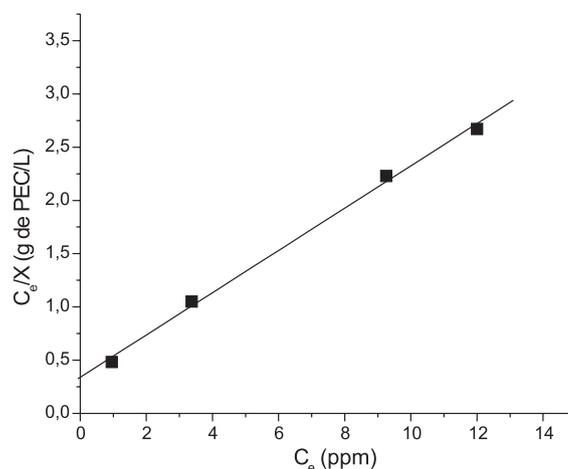


Figura 4. Isoterma de adsorção resultante do estudo de interação de atrazina e complexo TMQ/CMC

A comparação dos valores de X_{max} , b e r , resultantes dos estudos de interação do complexo TMQ/CMC com íons Cu^{2+} , ácido húmico e atrazina (Tabela 1), revela que os processos de adsorção são favoráveis em todos os casos e que o complexo TMQ/CMC apresenta a seguinte ordem de afinidade: atrazina < íons Cu^{2+} < ácido húmico.

Entretanto, apesar de apresentar baixa afinidade por atrazina, o complexo TMQ/CMC também pode ser empregado como adsorvente dessa espécie visto que estudos com bentonita, um dos adsorventes mais utilizados, resultaram em 0,07 mg de atrazina/g de bentonita < $X_{\text{max}} < 13,4$ mg de atrazina/g de bentonita.²⁸

Tabela 1. Parâmetros da Equação de Langmuir relativos às interações do complexo TMQ/CMC e íons Cu^{2+} , atrazina e ácido húmico

Parâmetros	Espécie adsorvida		
	Cu^{2+}	Atrazina	Ácido húmico
X_{max} (mg de /g adsorvente)	61,0	5,0	171,0
b (l/mg de espécie adsorvida)	0,027	0,584	0,700
r^a	$0,45 \pm 0,07$	$0,13 \pm 0,07$	$0,014 \pm 0,004$

a) r , definido na Equação 2, é o fator de separação ou parâmetro de equilíbrio.

CONCLUSÕES

O estudo das interações do complexo TMQ/CMC com íons Cu^{2+} , ácido húmico e atrazina permitiu determinar os parâmetros da equação de Langmuir (X_{max} e b) aplicada às isotermas de adsorção correspondentes, mostrando que o complexo apresenta a seguinte ordem de afinidade nas condições estudadas: atrazina < íons Cu^{2+} < ácido húmico. Todos os processos de adsorção estudados são favoráveis e os dados indicam que o complexo TMQ/CMC pode ser empregado para a remoção de íons Cu^{2+} , ácido húmico e atrazina de efluentes aquosos.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Está disponibilizado em <http://quimicanova.s bq.org.br>, na forma de arquivo em PDF, com acesso livre. As Figuras 1S e 2S mostram as curvas das titulações de cloridrato de *N,N,N*-trimetilquitosana com carboximetilcelulose na forma sódica acompanhadas por medidas potenciométricas e condutimétricas, respectivamente. Nessas figuras também são destacados os pontos de equivalência das referidas titulações. As Figuras 3S, 4S e 5S apresentam os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio de carboximetilcelulose sódica, quitosana e cloridrato de *N,N,N*-trimetilquitosana, respectivamente. Nessas figuras são destacadas as atribuições de picos mais importantes para a caracterização dos polímeros, conforme discutido no texto do artigo. As Figuras 6S, 7S e 8S apresentam os espectros de EDX de filmes de carboximetilcelulose (CMC), *N,N,N*-trimetilquitosana (TMQ) e do complexo polieletrólítico CMC/TMQ, respectivamente.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP, CNPq e CAPES, que apoiaram os trabalhos dos autores concedendo bolsas e auxílios à pesquisa. À Profa. Dra. M. O. O. Rezende (IQSC/USP) pelo fornecimento de amostra de ácido húmico e ao Dr. O. B. G. Assis (CNPq/EMBRAPA) pelo fornecimento de atrazina.

REFERÊNCIAS

1. Von Sperling, M.; *Princípios do tratamento biológico de águas residuárias*, 2ª ed.; DESA/UFMG: Belo Horizonte, 1998, vol. 1.
2. Moore, J. W.; Ramamoorthy, S.; Ballantyne, E. E.; *Heavy metals in natural waters: Applied monitoring and impact assessment*, Springer-Verlag: New York, 1984.
3. András, E.; *Spectrochem. Acta Part B* **1999**, *54*, 819.
4. Battalha, B.-H. L.; *Controle da qualidade da água para consumo humano: bases conceituais e operacionais*, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental: São Paulo, 1977.
5. Brooks, C. S.; *Metal recovery from industrial wastes*, Lewis Publishers: Chelsea, 1991.
6. Babel, S.; Kurniawan, T. A.; *J. Hazard. Mater.* **2003**, *B97*, 219.
7. Erosa, M. S. D.; Medina, T. I. S.; Mendoza, R. N.; Rodriguez, M. A.; Guibal, E.; *Hydrometallurgy* **2001**, *61*, 157.
8. Puranik, P. R.; Modak, J. M.; Paknikar, K. M.; *Hydrometallurgy* **1999**, *52*, 189.
9. Bhattacharya, A. K.; Venkobachar, C.; *J. Environ. Eng.* **1984**, *110*, 110.
10. Roberts, G. A. F.; *Chitin Chemistry*, Macmillan: Hampshire, 1992.
11. Kim, C. Y.; Choi, H.-M.; Cho, H. T.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *63*, 725.
12. Ngah, W. S. W.; Musa, A.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *69*, 2305.
13. Kamiński, W.; Modrzejewska, Z.; *Sep. Sci. Technol.* **1997**, *32*, 2659.
14. Muzzareli, R. A. A. Em *Natural Chelating Polymer*; Muzzareli, R. A. A., ed.; Pergamon Press: Oxford, 1973, chap. 3.
15. Kurita, K.; Koyama, Y.; Taniguchi, A.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *31*, 1169.
16. Kurita, K.; Iwakura, Y.; Sannan, T.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1979**, *23*, 511.
17. Assis, O. B. G.; Campana Filho, S. P.; Vieira, D. C.; Colnago, L. A.; *Resumos do 12º Simpósio Nacional de Fermentação*, Uberlândia, Brasil, 1998.
18. Vieira, D. C.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2002.
19. Tsuchida, E.; Abe, K.; *Adv. Polym. Sci.*, **1982**, *45*, 1.
20. Shieh, J.-J.; Huang, R. Y. M.; *J. Membr. Sci.* **1997**, *127*, 185; Nam, S. Y.; Lee, Y. M.; *J. Memb. Sci.* **1997**, *135*, 161; Karakane, H.; Tsuyumoto, M.; Maeda, Y.; Honda, Z.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, *42*, 3229.
21. Kikuchi, Y.; Uemori, H.; *Makromol. Chem.* **1975**, *176*, 821.
22. Britto, D.; Campana-Filho, S. P.; *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, *84*, 353.
23. Britto, D.; Assis, O. B. G.; Campana-Filho, S. P.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2005**, *3*, 70.
24. Caraschi, J. C.; Campana Filho, S. P.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **1999**, *3*, 70.
25. Ho, F. F.-L.; Klosiewicz, D. W.; *Anal. Chem.* **1980**, *52*, 913.
26. Signini, R.; Campana Filho, S. P.; *Polym. Bull.* **1999**, *42*, 159.
27. Curti, E.; Britto, D.; Campana Filho, S. P.; *Macromol. Biosci.* **2003**, *10*, 571.
28. Prada, E. G.; Sánchez, M. V.; Campo, A.G.; Amate, D. U.; Pérez, M. F.; *J. Environ. Qual.* **1997**, *26*, 1288.
29. Adamson, A. W.; *Physical Chemistry of Surface*, Interscience Publishers: New York, 1967.
30. Monteiro Junior, O. A. C.; Airoidi, C.; *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *212*, 212.
31. Huang, C.; Chung, Y.-C.; Liou, M.-R.; *J. Hazard. Mater.* **1996**, *45*, 265.
32. Juang, R. S.; Wu, F. C.; Tseng, R. L.; *Water Res.* **1999**, *33*, 2403.
33. Rodrigues, C. A.; Laranjeira, M. C. A.; Fávere, V. T.; Stadler, E.; *Polymer* **1998**, *39*, 5121.
34. Weed, S. B.; Weber, J. B. Em *Pesticides in Soil and Water*; Guenzi, W. D., ed., Soil Science Society of American: Madison, 1974, chap. 3.
35. Javaroni, R. C. A.; *Tese de Mestrado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 1993.

ESTUDO DAS INTERAÇÕES ENTRE O COMPLEXO POLIELETROLÍTICO TRIMETILQUITOSANA/
CARBOXIMETILCELULOSE E Cu^{+2} , ÁCIDO HÚMICO E ATRAZINA EM SOLUÇÃO AQUOSA

Sergio P. Campana-Filho*

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 780, 13560-970 São Carlos – SP, Brasil

Douglas de Britto

Embrapa Instrumentação Agropecuária, CP 741, 13560-970 São Carlos – SP, Brasil

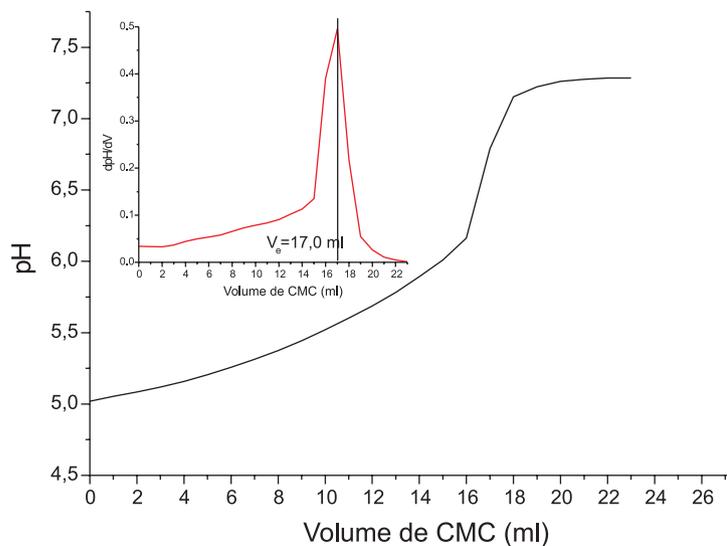


Figura 1S. Curva típica de titulação potenciométrica de cloridrato de *N,N,N* trimetilquitosana com carboximetilcelulose de sódio para determinação do ponto de equivalência na obtenção do PEC

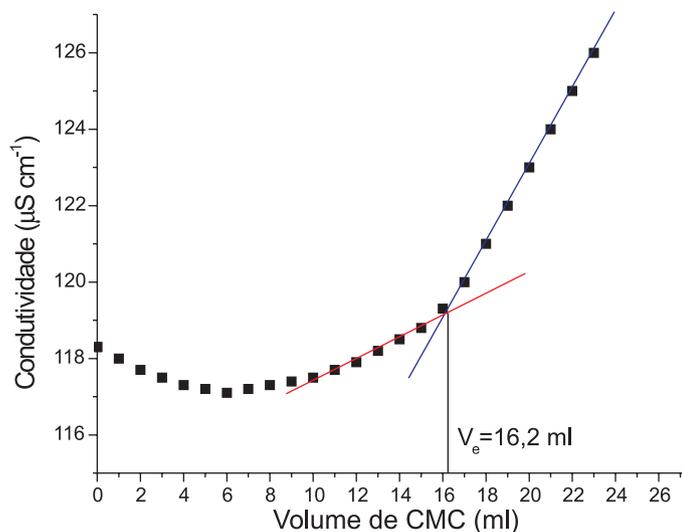


Figura 2S. Curva típica de titulação condutimétrica de cloridrato de *N,N,N*-trimetilquitosana com carboximetilcelulose de sódio para determinação do ponto de equivalência na obtenção do PEC

*e-mail: scampana@iqsc.usp.br

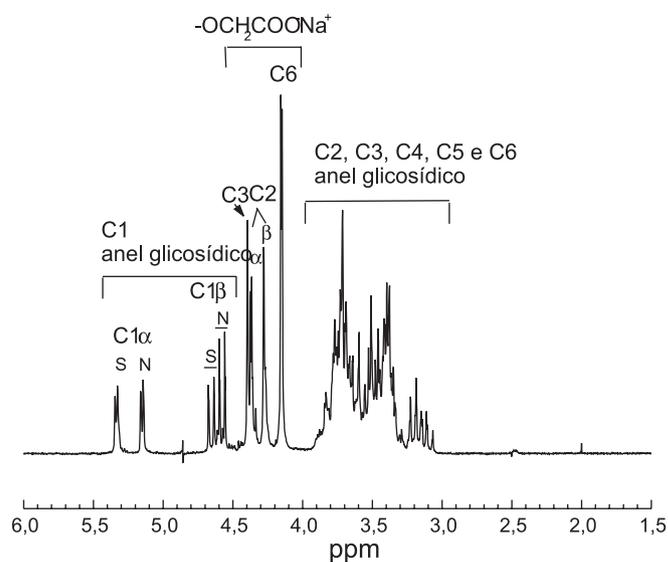


Figura 3S. Espectro RMN ^1H de carboximetilcelulose sódica

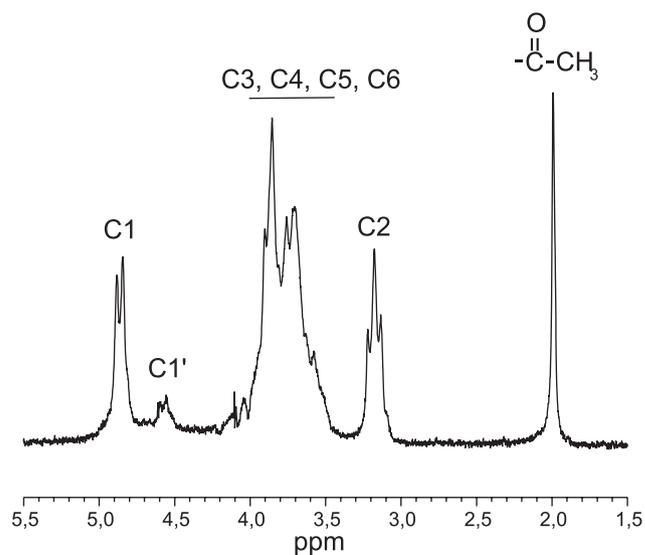


Figura 4S. Espectro RMN ^1H de quitosana

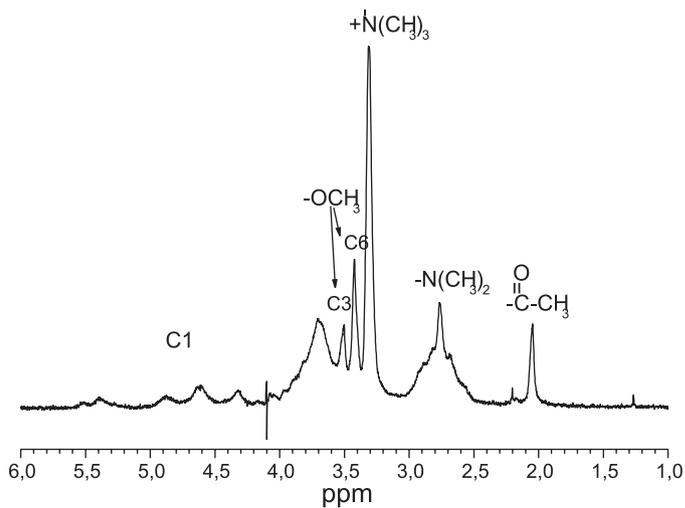


Figura 5S. Espectro RMN ^1H de cloridrato de N,N,N-trimetilquitosana

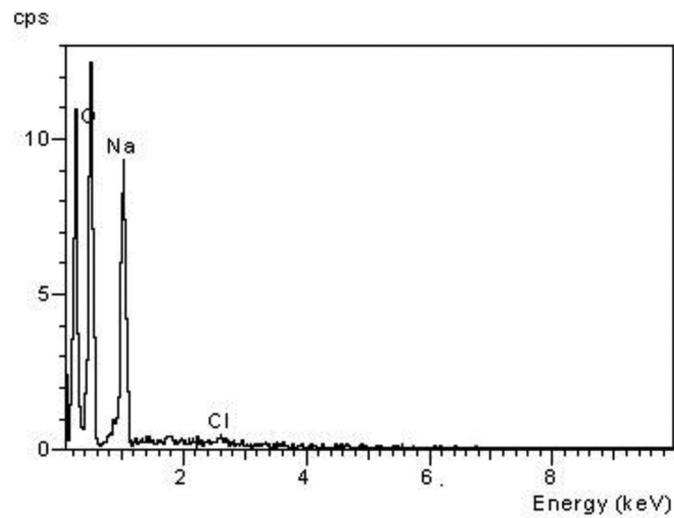


Figura 6S. Espectro EDX de carboximetilcelulose sódica

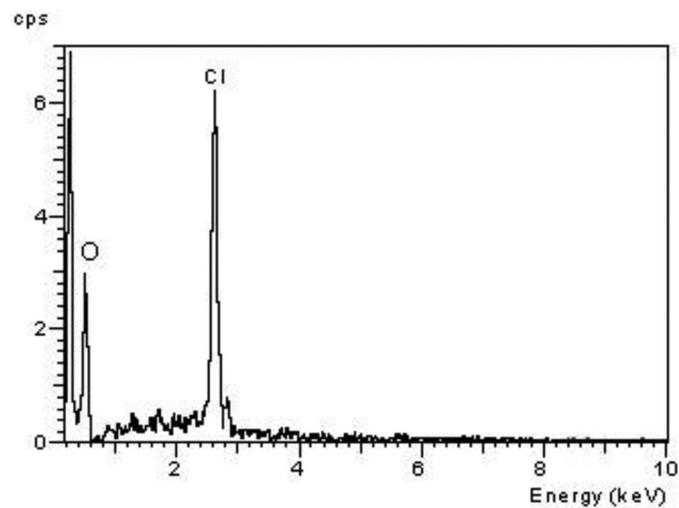


Figura 7S. Espectro EDX de cloridrato de N,N,N-trimetilquitosana

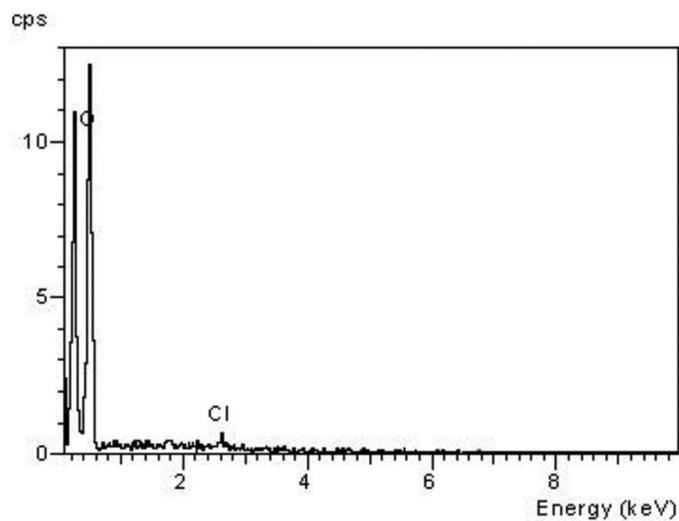


Figura 8S. Espectro EDX do complexo polieletrólítico TMQ/CMC