

Adsorção de íons Zn^{+2} em solução aquosa por hidrogel à base de celulose

Adsorption of Zn^{+2} ions in aqueous solution by cellulose based hydrogel

RESUMO

Bruna Conceição Costa Silva
brucosta06@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil

Renato Márcio Ribeiro Viana
renatoviana@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil

Nesse trabalho, foram realizadas a síntese e a avaliação do hidrogel à base de celulose para adsorver íons metálicos em soluções aquosas, visando a aplicação deste biomaterial no tratamento de efluentes industriais. Este trabalho foi dividido em três etapas: solubilização da celulose, reticulação do hidrogel e análise da eficiência do hidrogel em fluido simulado. A princípio optou-se por estudar a adsorção de íons Zn^{+2} como modelo preliminar. Na primeira etapa, o sistema LiCl/DMAc mostrou-se altamente eficiente para dissolução da celulose. A segunda parte foi constituída pela introdução de funções quelantes (ácido carboxílico) por meio da reticulação do hidrogel com anidrido succínico. O ensaio de adsorção foi feito em um fluido simulado e a solução remanescente foi analisada por espectroscopia de absorção atômica com chama. A quantidade de íons Zn^{+2} retido no meio foi de 0,075 μg por grama de hidrogel. Comparado com outros estudos, o hidrogel preparado neste trabalho apresentou menor capacidade de adsorção, contudo apresenta um diferencial em relação aos demais. É ecologicamente correto e muito provavelmente degradável, devido à natureza de suas ligações. Por fim, o hidrogel mostrou-se capaz de adsorver íons Zn^{+2} em solução aquosa. Portanto, apresenta potencial na remoção de íons metálicos em tratamento de efluentes industriais.

PALAVRAS-CHAVE: Águas residuais. Biopolímeros. Meio Ambiente.

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

Direito autorial: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.

ABSTRACT

In this work, the synthesis and evaluation of the cellulose-based hydrogel were carried out to adsorb metal ions in aqueous solutions, specific to this biomaterial in the treatment of industrial wastewater. This work was divided into three stages: cellulose solubilization, hydrogel crosslinking and analysis of hydrogel efficiency in simulated fluid. At first it was decided to study the adsorption of Zn^{+2} ions as an preliminary model. In the first stage, the LiCl / DMAc system is highly efficient for dissolving cellulose. The second part was found by the introduction of chelating functions (carboxylic acid) through the crosslinking of the hydrogel with succinic anhydride. The adsorption test was performed in a simulated fluid and the remaining solution was analyzed by flame atomic absorption spectroscopy. The amount of Zn^{+2} ions retained in the medium was 0,075 μg per gram of hydrogel. Compared with other Studies, the hydrogel prepared in this work Presented less adsorption capacity, however it presents a differential in relation to the others. It is environmentally friendly and most likely degradable, due to the nature of its connections. Finally, the hydrogel is shown



to be able to adsorb Zn^{+2} ions in aqueous solution. Therefore, it has the potential to remove metal ions in the treatment of industrial wastewater.

KEYWORDS: Wastewater. Biopolymers. Environment.

INTRODUÇÃO

A atividade industrial tem contribuído para a geração de um grande volume de efluentes contendo diversas substâncias prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente. Dentre as substâncias presentes nos efluentes industriais, destacam-se os metais pesados (VAGHETTI, 2009). Esses metais podem apresentar alto grau de toxicidade, dependendo da dose, via de exposição e forma química. A manifestação dos efeitos tóxicos na saúde humana pode induzir danos múltiplos aos órgãos (TCHOUNWOU et al., 2012). Além disso, a exposição crônica a algumas espécies metálicas podem causar câncer (KOEDRITH; SEO, 2011). Em relação ao meio ambiente, esses elementos caracterizam uma importante fonte de contaminação dos corpos hídricos devido a sua ciclagem biogeoquímica e à bioacumulação na cadeia alimentar (JIMENEZ et al., 2004; REINFELDER et al., 1998).

Diante dessa problemática, métodos convencionais como adsorção, filtração com membranas, precipitação química e troca iônica têm sido empregados no tratamento de efluentes contendo íons metálicos (GUO; ZHANG; SHAN, 2008). No entanto, Pereira Neto (2008) e Xiao et al. (2019) ressaltam que essas técnicas podem apresentar algumas limitações como: elevado custo operacional, ineficiência em soluções diluídas e geração de subprodutos altamente tóxicos.

Apesar das limitações dessas técnicas, a adsorção pode ser promissora quando executada com materiais poliméricos. Contudo, muitos polímeros são derivados de fontes não-renováveis, como petróleo e carvão, tornando-os prejudiciais ao meio ambiente. Nesse sentido, o uso de biopolímeros como adsorventes pode ser considerado uma alternativa ecologicamente correta, pois além de serem biodegradáveis, esses biomateriais provêm de fontes renováveis (RENDÓN-VILLALOBOS et al., 2016). Alguns estudos mostram o emprego da quitosana (JUANG; SHAO, 2002) e da celulose (CHEN et al., 2016) para essa finalidade.

Dentre todos os biopolímeros utilizados e disponíveis para a fabricação de materiais adsorventes, destaca-se a celulose. Segundo Gil e Ferreira (2006), a celulose é o polímero natural mais abundante do planeta. Além disso, este biopolímero apresenta baixo custo e é proveniente de fontes renováveis (TORRES; FARIA; PRADO, 2006). Karnitz et al. (2007) destacam que os grupos de hidroxila presentes na composição química da celulose podem ser modificados para adicionar a este biomaterial novas propriedades. Desse modo, pode-se introduzir grupos ligantes capazes de complexar metais por meio de processos químicos de baixo custo. Gurgel et al. (2008) destacam que a modificação química da celulose permite o aumento da capacidade de adsorção em comparação com sua forma original. Em estudos realizados por Hokkanen, Repo e Sillanpää (2013), a nanocelulose foi modificada usando anidrido succínico e mostrou-se eficiente na adsorção de Zn^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Co^{+2} e Cd^{+2} . Em outro estudo, Zhou et al. (2012) apontaram resultados positivos na adsorção de Hg^{+2} por celulose modificada com anidrido maleico.

Outra forma polimérica interessante são os hidrogéis. Por definição, hidrogéis são estruturas poliméricas tridimensionais capazes de absorver grande quantidade de água (FAN et al., 2012). O caráter hidrofílico dessas estruturas permite que solutos possam penetrar rapidamente na rede com água e formar complexos estáveis com grupos funcionais (JANG et al., 2008). Barakat e Sahiner (2008) destacam que os hidrogéis podem ser sintetizados com tamanhos variáveis. Além de serem ecológicos, biocompatíveis e fáceis de manusear. Devido a essas características, nota-se um potencial dessa forma polimérica como adsorvente. Estudos realizados por Wang, Liu e Wei (2011) mostraram a eficiência de hidrogéis derivados de polímeros sintéticos na adsorção de metais pesados em sistemas aquosos. Em relação aos hidrogéis de celulose, nota-se que eles são poucos utilizados no tratamento de efluentes industriais devido à dificuldade na solubilização da celulose em solventes orgânicos convencionais.

Diante disso, a proposta deste trabalho é preparar e avaliar o potencial de adsorção de íons Zn^{+2} por hidrogel a base de celulose em um fluido simulado, visando aplicar no tratamento de efluentes industriais posteriormente.

MATERIAL E MÉTODOS

REAGENTES

A celulose utilizada neste trabalho é a microcelulose cristalina (MCC). O anidrido succínico e o cloreto de lítio (LiCl) foram utilizados sem purificação prévia. A dimetilacetamida (DMAc) foi seca com peneira molecular com diâmetro interno de 3 Å e usada após 48 horas de repouso. O fluido simulado foi feito com sulfato de zinco heptaidratado ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$). A solução padrão de zinco 1000 mg/L foi fornecida pelo Laboratório Multiusuário da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Câmpus Londrina.

SOLUBILIZAÇÃO DA CELULOSE

A solubilização da celulose foi feita conforme descrito por Dongfang (2010). Em um balão de fundo redondo foi adicionado 1 g de MCC e em seguida, com o auxílio de uma seringa foi adicionado 50 mL de DMAc. Essa mistura foi aquecida a 120°C e permaneceu sob agitação magnética por 2 horas. Após esse período, se estabilizou a temperatura do meio reacional a 100°C e em seguida, quatro porções de 1 g de LiCl foram adicionadas nessa mistura. A reação permaneceu sob agitação por 15 minutos.

RETICULAÇÃO DO HIDROGEL

O processo de reticulação do hidrogel foi adaptado de uma metodologia descrita por Rasia (2014). Em um balão de fundo redondo foram adicionados 10 mL da solução de celulose, 100 mg de ácido succínico e 1 µL de H_2SO_4 concentrado. A reação permaneceu sob agitação por 10 minutos a 40°C. Em seguida, a solução foi vertida em um béquer e foi adicionado cerca 5 mL de água. Após a adição da

água, formou-se o gel. Posteriormente, o hidrogel permaneceu por 5 dias em um béquer com água destilada. A troca da água foi feita 2 vezes ao dia.

ENSAIO DE ADSORÇÃO EM FLUIDO SIMULADO

Para o ensaio de adsorção, preparou-se inicialmente uma solução de zinco 1 mmol/L. Pesou-se 7,4 mg de sulfato de zinco heptaidratado em um béquer de 25 mL. Adicionaram-se cerca de 10 mL de água destilada e com o auxílio de um bastão de vidro solubilizou-se o soluto. Logo após, transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 25 mL e completou-se o volume até atingir o menisco. Após isso, homogeneizou-se a solução. O ensaio de adsorção foi realizado utilizando 5 mL da solução contendo o metal de interesse. O hidrogel seco (30 mg) foi imerso nessa solução, onde permaneceu por 20h com agitação mecânica. Após esse período, retirou-se o hidrogel dessa solução. A solução remanescente foi transferida para um recipiente plástico para posterior determinação da concentração de íons por espectroscopia de absorção atômica com chama. Realizou-se também um experimento controle, onde somente a celulose sem reticular foi utilizada. Esse experimento foi realizado nas mesmas condições descritas para o hidrogel.

ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA

A quantificação de íons Zn^{+2} foi feita em um espectrofotômetro de absorção atômica com chama. Essa análise foi realizada na Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Câmpus Apucarana (Laboratório N104). Para realizar a leitura no aparelho, a amostra foi diluída. Em um balão volumétrico de 5 mL, adicionaram-se 300 μ L da amostra e completou-se o volume com água destilada. Após isso, realizou-se a leitura da amostra. Antes de realizar a análise, preparou-se soluções padrão correspondentes a 0 (branco); 0,2; 0,6; 1,0; 1,6; 1,8 mg/L a partir da solução padrão de zinco. Foram realizadas as leituras e construiu-se a curva de calibração.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para execução desse trabalho, foram planejadas três etapas: solubilização da celulose, reticulação do hidrogel e análise da eficiência do hidrogel em fluido simulado. A celulose é descrita na literatura como um biomaterial insolúvel em água e em solventes orgânicos convencionais (DUARTE, 2014). Desse modo, empregou-se o sistema LiCl/DMAc nesta primeira etapa. Esse sistema mostrou-se capaz de dissolver celulose. Uma possível explicação para eficiência desse sistema é a interação do complexo LiCl/DMAc com grupos de hidroxila nas ligações de hidrogênio intermolecular da celulose. Essa interação pode ter levado ao aumento da separação das cadeias de celulose (OLSSON; WESTMAN, 2012).

Na segunda etapa, utilizou-se o anidrido succínico como agente reticulante e o ácido sulfúrico como catalisador da reação. A fim de avaliar a influência da reticulação, o hidrogel foi reticulado com diferentes concentrações de anidrido succínico e sem o ácido no meio reacional.

Teoricamente, a reticulação química ocorre por meio da reação de esterificação entre o grupo hidroxila da celulose e o anidrido succínico, na presença de ácido sulfúrico que é responsável por controlar a extensão que a reação ocorre.

Essa estratégia permite a introdução do ácido carboxílico que age como um agente quelante. Não é possível confirmar o sucesso dessa reação por espectroscopia no infravermelho, apenas que houve inserção dos grupos succínicos na celulose. No entanto, foi possível verificar manualmente que o hidrogel com maior concentração de anidrido succínico formou um gel mais rígido e compacto do que os demais, indicando que a reação ocorreu (Figura 1). A reticulação será confirmada após a análise por termogravimetria, que ainda não foi realizada.

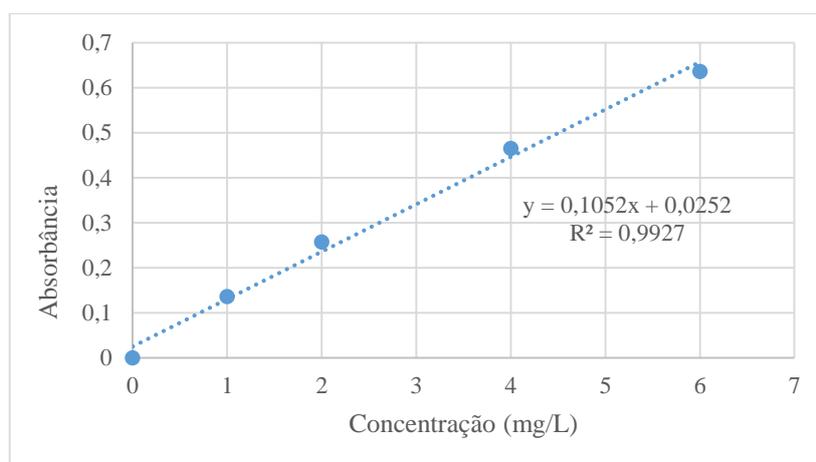
Figura 1 - Hidrogel formado após a precipitação com água



Fonte: Autoria própria (2020)

Na terceira etapa, o fluido simulado no qual o hidrogel permaneceu por 20h foi submetido a análise de espectroscopia de absorção atômica com chama. A quantidade de íons Zn^{2+} foi determinada por meio da curva de calibração (Figura 2).

Figura 2 - Curva de calibração para Zn^{2+}



Fonte: Autoria própria (2020)

A partir da leitura obtida pelo espectrofotômetro (Quadro 1), determinou-se que a quantidade de íons Zn^{2+} retida no meio foi de $0,075 \mu\text{g}$ por grama de hidrogel. Esse cálculo foi feito pela diferença entre o que havia antes e depois da adição do

hidrogel no fluido simulado Por fim, calculou-se a porcentagem que foi equivalente a 0,0075% m/m.

Quadro 1 - Leitura da concentração de zinco obtida pelo espectrofotômetro

Amostra	Concentração (mg/L)
Hidrogel	3,1194

Fonte: Autoria própria (2020)

Em um estudo similar, Corti et al. (2004) analisaram a capacidade de complexação de íons Cu^{2+} em solução aquosa usando celulose modificada com anidrido succínico e com poliamidas e obtiveram como resultado uma variação de 141 e 263 mg de Cu^{2+} por grama de material modificado. Apesar do hidrogel preparado neste trabalho apresentar menor capacidade de adsorção, ele apresenta um diferencial em relação aos demais. É ecologicamente correto e muito provavelmente degradável, devido à natureza de suas ligações químicas. Esse material ainda será otimizado para aplicação em tratamento de efluentes industriais, sendo assim as características que esse hidrogel apresenta são bastante relevantes para essa finalidade.

CONCLUSÃO

O hidrogel mostrou-se capaz de adsorver íons Zn^{+2} em solução aquosa. Portanto, apresenta potencial na remoção de íons metálicos em tratamento de efluentes industriais. A estratégia de introduzir funções quelantes (ácido carboxílico) por meio da modificação da celulose com anidrido succínico contribuiu para o aumento da capacidade de adsorção do metal. Este material será caracterizado por termogravimetria e espectroscopia de infravermelho. No futuro, objetiva-se otimizar o material para aplicação no tratamento de efluentes industriais.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pela bolsa e auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

BARAKAT, M. A.; SAHINER, N. Cationic hydrogels for toxic arsenate removal from aqueous environment. **J. Environ. Manage.**, v. 88, n. 4, p. 955–961, 2008.

CHEN, X.; ZHOU, S.; ZHANG, L.; YOU, T., XU, F. Adsorption of heavy metals by graphene oxide/cellulose hydrogel prepared from NaOH/urea aqueous solution. **Materials**, v. 9, n. 7, 2016.

CORTI, G. S.; BOTARO, V. R.; GIL, L. F.; GIL, R. P. F. Estudo da capacidade de complexação de íons Cu^{2+} em solução aquosa usando celulose modificada com anidrido succínico e com poliaminas. **Polímeros**, v. 14, n. 5, p 313–317, 2004.

DUARTE, H. M. M. **Desenvolvimento e caracterização de solventes aquosos para a dissolução de celulose: reologia e comportamento de fase**. 2014. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Biológica) - Universidade de Algarve, Faro, 2014.

FAN, L.; TAN, C.; WANG, L.; PAN, X.; CAO, M.; WEN, F.; XIE, W.; NIE, M. Preparation, characterization and the effect of carboxymethylated chitosan-cellulose derivatives hydrogels on wound healin. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 128, n. 5, p. 2789–2796, 2013.

GIL, M. H; FERREIRA, P. Polissacarídeos como biomateriais. **Boletim Sociedade Portuguesa de Química**, v. 100, p. 72-74, 2006.

GUO, X.; ZHANG, S.; SHAN, X. Q. Adsorption of metal ions on lignin. **J. Hazard. Mater.**, v. 151, n. 1, p. 134–142, 2008.

GURGEL, L. V. A. **Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietilenotetramina: Preparação de novos materiais quelantes para adsorção de Pb (II), Cd (II), Cr (VI) e Cu (II)**. 2007. 179 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2007.

HOKKANEN, S.; REPO, E.; SILLANPAA, M. Removal of heavy metals from aqueous solutions by succinic anhydride modified mercerized nanocellulose. **Chem. Eng. J.**, v. 223, p. 40–47, 2013.

JANG, S. H.; JEONG, Y. G.; MIN, B. G.; LYOO, W. S.; LEE, S. C. Preparation and lead ion removal property of hydroxyapatite/polyacrylamide composite hydrogels. **J. Hazard. Mater.**, vol. 159, no. 2–3, pp. 294–299, 2008.

JIMENEZ, R. S.; DAL BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita - Influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Quim. Nova**, v. 27, n. 5, p. 734–738, 2004.

JUANG, R. S.; SHAO, H. J. Effect of pH on competitive adsorption of Cu(II), Ni(II), and Zn(II) from water onto chitosan beads. **Adsorption**, v. 8, n. 1, p. 71–78, 2002.

KARNITZ-JÚNIOR, O.; GURGEL, L. V. A.; DE MELO, J. C. P.; BOTARO, V. R.; MELO, T. M. S.; GIL, R. P. de F.; GIL, L. F. Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. **Bioresour. Technol.**, v. 98, n. 6, p. 1291–1297, 2007.

KOEDRITH, P.; SEO, Y. R. Advances in carcinogenic metal toxicity and potential molecular markers. **Int. J. Mol. Sci.**, v. 12, n. 12, p. 9576–9595, 2011.

LI, D. Evaluation of ionic liquids as direct solvents for the manufacturing of novel products from cellulose. **Master Sci. Thesis**, p. 50, 2010.

OLSSON, C.; WESTMAN, G. Direct dissolution of cellulose: Background, means and applications. In: GODBOUT, L.; VAN DE VEM, T. G. M. **Cellulose - Fundamental Aspects**. Croatia: Intech, 2012.

PEREIRA NETO, A.; BRETZ, J. de S.; MANSUR, M. B.; ROCHA, S. D. F. Alternativas para o tratamento de efluentes da indústria galvânica. **Eng. Sanit. e Ambient.**, v. 13, n. 3, p. 263–270, 2008.

RASIA, G. M. **Síntese e funcionalização de hidrogéis de poli (álcool vinílico)**. 2014. 141 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

REINFELDER, J. R.; FISHER, N. S.; LUOMA, S. N.; NICHOLS, J. W.; WANG, W. X. Trace element trophic transfer in aquatic organisms: A critique of the kinetic model approach. **Sci. Total Environ.**, v. 219, n. 2–3, p. 117–135, 1998.

RENDÓN-VILLALOBOS, R.; ORTÍZ-SÁNCHEZ, A.; TOVAR-SÁNCHEZ, E.; FLORES-HUICOCHEA, E. The role of biopolymers in obtaining environmentally friendly materials. In: POLETTI, Matheus. **Composites from renewable and sustainable materials**. Croatia: InTech, 2016.

TCHOUNWOU, P. B.; YEDJOU, C. G.; PATLOLLA, A. K.; SUTTON, D. J. Molecular, clinical and environmental toxicology. **Mol. Clin. Environ. Toxicol.**, v. 101, p. 133–164, 2012.

TORRES, J. D.; FARIA, E. A.; PRADO, A. G. S. Thermodynamic studies of the interaction at the solid/liquid interface between metal ions and cellulose modified with ethylenediamine. **J. Hazard. Mater.**, v. 129, n. 1–3, p. 239–243, 2006.

VAGHETTI, J. C. P. **Utilização de biossorventes para remediação de efluentes aquosos contaminados com íons metálicos.** 2009. 84 f. Tese (Doutorado de Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

WANG, J.; LIU, F.; WEI, J. Enhanced adsorption properties of interpenetrating polymer network hydrogels for heavy metal ion removal. **Polym. Bull.**, v. 67, n. 8, p. 1709–1720, 2011.

XIAO, R.; LIU, K.; BAI, L.; MINAKATA, D.; SEO, Y.; GOKTAS, R. K.; DIONYSIOU, D. D.; TANG, C. J.; WEI, Z.; SIPINNEY, R. Inactivation of pathogenic microorganisms by sulfate radical: Present and future. **Chem. Eng. J.**, v. 371, p. 222–232, 2019.

ZHOU, Y., JIN, Q.; HU, X.; ZHANG, Q.; MA, T. Heavy metal ions and organic dyes removal from water by cellulose modified with maleic anhydride. **J. Mater. Sci.**, v. 47, n. 12, p. 5019–5029, 2012.