



COMPLEXAÇÃO DOS ÍONS DE COBRE E MERCÚRIO EM QUITOSANA NATURAL E MODIFICADA QUIMICAMENTE

Rodrigo S. Vieira e Marisa M. Beppu*

Departamento de Termofluidodinâmica – FEQ/UNICAMP, rodrigo@feq.unicamp.br, beppu@feq.unicamp.br
Faculdade de Engenharia Química CP6066
Universidade Estadual de Campinas
Barão Geraldo – Campinas/SP 13083-970
Fone: 19-37883893 FAX: 37883922

Complexation of copper and mercury ions by natural and chemically modified chitosan

The complexation of copper and mercury with chitosan was investigated using spectrophotometric method. The study of the nature of the complexes involved demonstrated that chitosan-Cu(II) complex are different when chitosan is crosslinked with glutaraldehyde and that the complexation model chitosan-Cu(II) possibly has structures as $[\text{Cu}(-\text{NH}_2)]^{2+}$ in the case of natural and epichlorohydrin-crosslinked chitosan, following mainly the “pendant model”. Glutaraldehyde-crosslinked chitosan-Hg(II) complex showed only a peak at pH = 6,0, while the natural and epichlorohydrin-crosslinked chitosan-Hg(II) presented two peaks indicating two structures that are possible (such as $[\text{Hg}(-\text{NH}_2)]^{2+}$ e $[\text{Hg}(-\text{NH}_2)_2]^{2+}$, following either “pendant” and “bridge models”).

Introdução

Nos últimos anos, a quitosana, um derivado desacetilado da quitina, tem sido objeto de estudo por diversos pesquisadores, principalmente, quanto à formação de complexos com metais pesados e suas propriedades de adsorção [1-6].

As propriedades do complexo metal-quitosana têm sido comparadas para diferentes íons metálicos, embora, um mecanismo preciso e, em particular, a geometria molecular de complexação com os diferentes grupos funcionais da quitosana, ainda tem sido pouco discutida. Dois modelos têm sido propostos para demonstrar o mecanismo de formação do complexo: um, denominado “pendant model”, o qual propõe que uma espécie metálica liga-se a um grupo amino da quitosana [7-8], e outro, “bridge model”, que propõe que os íons metálicos são coordenados por vários grupos amino originários da mesma ou de diferentes cadeias do polímero [9].

Modificações químicas como reticulação têm sido bastante utilizadas para melhorar as propriedades de adsorção, seletividade e ainda se conhecer quais grupos funcionais estão prioritariamente envolvidos na formação do complexo metal-quitosana. Estas modificações podem ser realizadas com diferentes agentes bifuncionais como glumaraldeído ou epícloridrina, que se liga preferencialmente aos grupos amino ou as hidroxilas, respectivamente [10].

Este trabalho objetivou avaliar a complexação entre íons de cobre ou mercúrio em quitosana natural ou reticulada, com glumaraldeído ou epícloridrina, utilizando-se um método espectrofotométrico para

análise. Investigou-se o efeito do pH, da concentração dos íons metálicos e da modificação química.

Experimental

Utilizou-se quitosana Sigma (C3646) para preparar uma solução em ácido acético de concentração fixa. Uma razão de 20mols de agente reticulante para cada mol de quitosana foi utilizada. Definiram-se também diferentes razões de mols de metal / mol de quitosana (R), de modo a investigar o efeito da concentração sobre a complexação, como mostra a Tabela 1. Todos estes espectros foram feitos em pH 4,5 e 6,0. O branco para análise era feito seguindo-se as mesmas condições da amostra a ser analisada, exceto a presença da quitosana e do íon metálico. A absorbância dos íons de mercúrio foi lida seguindo o método espectrofotométrico apresentado por Snell *et alli* (1959) [11].

Tabela 1 - Razões de mols de metal / mol de quitosana

	COBRE	MERCÚRIO
R (mols de metal / mol de quitosana)	0	0
	0,125	0,125/4
	0,250	0,125/2
	0,500	0,125
	1,000	0,250

Resultados e Discussão

A influência de diferentes parâmetros como pH, a razão R e modificação química sobre a absorção (ultravioleta-visível) foram estudadas para os íons de cobre e mercúrio. A Figura 1 mostra os espectros na região do ultravioleta tanto para os íons de cobre e mercúrio em quitosana reticulada com epícloridrina em pH

= 4,50. A Tabela 2 mostra os picos médios de absorvância para cobre e mercúrio.

Para os íons de cobre observou-se o aparecimento de somente um pico, com suas absorvâncias aumentadas com o aumento de R. Observou-se também um leve aumento no comprimento de onda com aumento de pH de 4,5 para 6,0, tanto para quitosana natural como para a reticulada com epiclorigrina. Segundo Rhazi *et alli* (2002) [12] para pH até 5,8, próximo ao máximo trabalho, há somente o aparecimento de um pico referente ao complexo $[Cu(-NH_2)]^{2+}$ e em pHs maiores que 5,8 dois máximos são observados, um em torno de 246 nm e outro, em 270nm, referente aos dois complexos $[Cu(-NH_2)]^{2+}$ e $[Cu(NH_2)_2]^{2+}$. Entretanto, não foi possível trabalhar em pHs maiores que 6,0 devido a precipitação do complexo formado, a qual torna a medida espectrofotométrica irreal. Já para a quitosana reticulada com glutaraldeído observou-se uma diminuição do comprimento de onda com o aumento do pH.

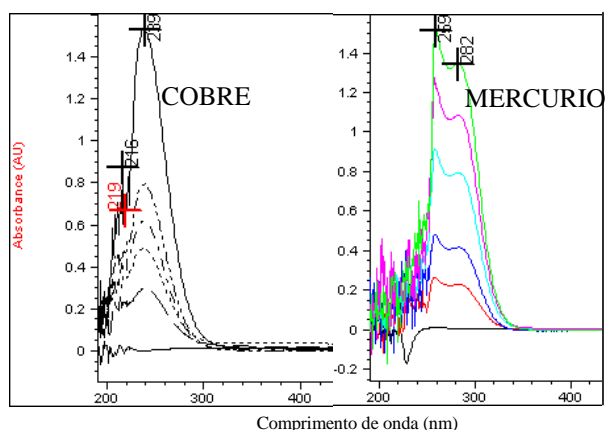


Figura 1 – Espectro de absorção dos sistemas cobre e mercúrio em quitosana reticulada com epiclorigrina como uma função da razão R

Tabela 2 - Picos médios de absorvância para cobre e mercúrio.

COBRE	pH = 4,50	pH = 6,0
Quitosana	239 1,0	247 3,0
Quitosana-EPI	242 1,0	248 4,0
Quitosana-GLUT	250 5,0	242 4,0
MERCÚRIO		
Quitosana	283 1,0	283 1,0
	259 1,0	262 1,0
Quitosana-EPI	283 1,0	283 1,0
	258 1,0	258 1,0
Quitosana-GLUT	287 3,0	269 3,0
	259 1,0	

Para os íons de mercúrio observou-se o aparecimento de dois picos, tanto para a natural como a reticulada com epiclorigrina em pH = 4,5 e 6,0. Isto

pode ser explicado pela decorrência de outro átomo de N de um grupo amino do polímero na esfera de coordenação dos íons de Hg^{2+} . Já a reticulada com glutaraldeído em pH = 6,0, observou-se o aparecimento de somente um pico, indicando que a complexação possivelmente não ocorra nos grupos amino.

Conclusões

Pode-se notar a forte afinidade tanto da quitosana natural como aquela modificada quimicamente pelos íons de cobre e mercúrio.

Pode-se supor que na faixa de pH e concentração estudada que o complexo quitosana-Cu(II) têm estruturas do tipo $[Cu(-NH_2)]^{2+}$ para a quitosana natural e reticulada com epiclorigrina e um complexo diferente para aquela reticulada com glutaraldeído, justificado pela alteração no comprimento de onda. Neste caso, pode-se propor que o complexo cobre-quitosana formado segue o “pendant model”.

Para o complexo mercúrio-quitosana observou-se dois complexos diferentes, podendo-se supor que tenham estruturas do tipo $[Hg(-NH_2)]^{2+}$ e $[Hg(-NH_2)_2]^{2+}$ para quitosana natural e reticulada com epiclorigrina. Podendo admitir que tanto o “bridge model” como “pendant model” sejam válidos para descrever este complexo já que estas espécies coexistem. O aparecimento de somente um pico para a amostra reticulada indica que estes modelos não são válidos para a amostra reticulada, indicando mais uma vez que a complexação não acontece, provavelmente, nos grupos amino.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES pela bolsa de estudos e à FAPESP pelo suporte financeiro ao projeto.

Referências Bibliográficas:

1. M.M. Beppu; E.J. Arruda; R.S. Vieira; N.N. Santos *J. Memb. Sci.* 2004, 240, 227.
2. R.S. Vieira; M.M. Beppu *Adsorption*, 2004 (in press).
3. L. Jin; R. Bai *Langmuir*, 2002, 18, 9765.
4. A. Denizli; K. Kesenci; Y. Arica; E. Piskin *React. Funct. Polym.*, 2000, 44, 235.
5. R.H. Crist; J.R. Martim; J. Chanko; D.R. Crist *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30, 2456.
6. E. Guibal *Sep. Purif. Technol.* 2004, 38(1), 43.
7. K. Ogawa; K. Oka; T. Yui *Chem. Mater.* 1993, 5(5), 726.
8. A. Domard *Int. J. Biol. Macromol.* 1987, 9(2), 98.
9. S. Schlick *Macromolecules* 1986, 19(1), 192.
10. W.S.W. Ngah; C.S. Endud; R. Mayanar *React. Funct. Polym.*, 2002, 50, 181.
11. F.D. Snell; C.T. Snell; C.A. Snell *Colorimetric Methods of Analysis, Including Photometric Methods*, D. Van Nostrand Company, 1959; Vol. IIA, 39.
12. M. Rhazi; J. Desbrieres; A. Tolaimate; M. Rinaudo; P. Vottero; A. Alaguai *Polym.*, 2002, 43, 1267.