

COMPLEXAÇÃO DE LIGNINAS NATIVAS E MODIFICADAS COM METAIS PESADOS

Thaís Ranieri Ventura, Adilson Roberto Gonçalves¹

1- Departamento de Biotecnologia- Faculdade de Engenharia Química de Lorena- Cx Postal 116, CEP 126000-970, Lorena, SP tharanieri@bol.com.br ; adilson@debiq.fauenquil.br; <http://www.debiq.fauenquil.br/adilson>

Resumo

Comercialmente a lignina, uma macromolécula complexa e heterogênea composta de unidades p-hidroxipropilbenzênicas, é obtida como subproduto da indústria de polpa celulósica a partir de resíduos agrícolas e madeira. A lignina apresenta propriedades quelantes devido à presença de grupos funcionais com alta densidade eletrônica. Quelantes são substâncias que formam compostos anelares a partir de átomos coordenantes de íons metálicos. Estas substâncias podem ser utilizadas no tratamento de efluentes industriais que contenham metais pesados. O objetivo deste trabalho foi calcular a constante de equilíbrio de formação dos compostos Lignina-Metal, partindo do estudo físico-químico destas interações. Em solução de cobre com concentração definida ($0.1009 \text{ mol.L}^{-1}$) foram adicionadas massas variadas de lignina (50, 100, 150, 200 mg). Após 24h a mistura foi filtrada e o filtrado analisado no UV/Visível em 190 a 800 nm. O precipitado foi calcinado. A partir da concentração do complexo formado dividido pela concentração de cobre e lignina obteve-se a constante de equilíbrio de formação do complexo que variou de 90 a 204 L.mol^{-1} .

Abstract

Commercially the lignin, a complex and heterogeneous macromolecule composed of p-propylphenolic units, is obtained as by-product of the cellulose industry (from agricultural residues and wood.) The lignin presents chelating properties due to the presence of functional groups with high electronic density. Chelates are substances that form rings from coordinating atoms of metallic ions. These substances can be used in the treatment of industrial effluents that contain heavy metals. The objective of this work was to calculate the formation equilibrium constant of Lignin-metal, complex and of the physical-chemical study of these interactions. In copper solution with concentration of $0.1009 \text{ mol.L}^{-1}$ varied masses of lignin (50, 100, 150, 200 mg) were added. After 24 h the mixture was filtered and the filtrate analyzed by UV/Visible from 190 to 800 nm. The precipitate was calcinated. Starting from the concentration of the formed compound divided by the copper concentration and lignin. Formation constant ranged from 90 to 204 L.mol^{-1} .

Palavras-chave: Quelante, Lignina, Cobre

Área do Conhecimento: III- Engenharias

Introdução

A lignina é uma macromolécula de estrutura complexa e heterogênea, composta por unidades p-hidroxipropilbenzênicas

conferindo coesão ao conjunto das células das plantas. Durante o pré-tratamento por explosão a vapor a lignina sofre modificações químicas, tanto no tamanho das partículas como na distribuição dos poros. Esta

modificação na estrutura da lignina torna-a interessante para outras aplicações tecnológicas mais nobres, como por exemplo a sua aplicação como agente quelante. Entende-se por quelante a substância que provoca a formação de compostos anelares através da coordenação de sítios presentes na molécula dessa substância com íons metálicos. Substância que possuem grupos funcionais com alta densidade eletrônica apresentam grande capacidade quelante tais como: ácidos carboxílicos, compostos carbonilados, aminas, tióis, compostos hidroxilados e substâncias contendo anéis aromáticos. (Fengel e Wegener, 1989)

Há um grande interesse em relação ao uso de quelantes em questões ambientais como na descontaminação de certos efluentes industriais que contenham íons metálicos pesados como Cu^{+2} , Pb^{+2} , Cd^{+2} , Hg^{+2} . (Baird, 1995)

A complexação da lignina-íon metálico, como o cobre, é favorável. Um estudo físico químico das formas em que a lignina se liga aos íons metálicos está sendo realizado, pois além da complexação e quelação existe a possibilidade da remoção dos íons metálicos por coprecipitação e adsorção.

Objetivos

Baseando-se nas propriedades quelantes da lignina obtida pelo método de explosão a vapor do bagaço de cana, está sendo feito um estudo físico químico das formas em que a lignina se liga aos íons metálicos como o Cu^{+2} . Essas interações podem ser por quelação, complexação, adsorção, precipitação ou ionicamente. Pretende-se determinar a constante de equilíbrio de formação dos complexos lignina-íon metálico.

Metodologia

A lignina utilizada foi obtida pelo método de explosão a vapor, extraída com NaOH e precipitada com HCl. (Silva 1995)

1. Preparação da solução padrão de Cu^{+2}

Foi preparada uma solução padrão a partir de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Calculou-se a massa correspondente à concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

¹ do sal. Num béquer de 50 ml dissolveu-se o sal com água destilada que posteriormente foi transferido para um balão volumétrico de 500 mL. Completou-se o volume até o menisco e agitou-se a solução para homogeneizá-la. Diluições foram feitas partindo da solução padrão para formar soluções com concentrações de $0,01$ a $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$.

2. Teste de quelação da lignina com íons metálicos

Foram pesadas amostras de lignina de massas correspondentes a 50, 100, 150, 200 mg. As amostras foram transferidas para béqueres de 50 mL. Foram adicionados 10 mL de solução preparada de concentração $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ a cada béquer. As misturas de lignina com íons Cu^{+2} foram submetidas a uma agitação manual e filtração. Os filtrados foram armazenados e analisados no UV/Visível para comprimentos de onda variando entre 190 e 800 nm em um espectrofotômetro U-2001. Os precipitados retidos no papel de filtro foram levados a estufa e pesados. Após a pesagem foi feita a calcinação conforme descrito no item 4.

3. Análise do filtrado

Foi utilizado o espectrômetro U-2001 Hitachi para a determinação e quantificação dos íons metálicos analisando-se as possíveis modificações na região de 190 e 800 nm. Estes espectros foram comparados com o espectro da solução sem a lignina.

A partir de soluções padrão de diferentes concentrações obteve-se uma curva de calibração. Essa curva foi obtida relacionando absorvância a 800 nm com concentração resultando numa equação da reta. Esta equação foi útil para quantificar o metal das soluções a serem analisadas.

4. Determinação do teor de cinza e íons metálicos

Cadinhos vazios foram colocados na mufla e sua temperatura foi elevada até 800°C e mantida por 1 h, resfriando até 400°C . Os cadinhos foram retirados e colocados em um dessecador por 40 min. Utilizou-se uma balança analítica com precisão de $0,1 \text{ mg}$ para a pesagem dos cadinhos. Aos cadinhos foram colocados os papéis de filtro contendo os precipitados. Os cadinhos foram levados à

mufra novamente, agora tampados e elevados até 800°C. Ao atingir a temperatura, resfriou-se até 400°C. A tampas foram retiradas e a temperatura elevada a 800°C por 2 h. Os cadinhos foram colocados no dessecador quando atingiram a temperatura de 400°C para o resfriamento e posterior pesagem.

5. Estimativa do cálculo da constante de equilíbrio

Considerando que a análise do filtrado (absorbância em 800 nm)

corresponda ao cobre livre Cu^{+2} , pôde-se calcular a concentração de cobre a partir da curva de calibração

Supondo que em 280 nm toda absorbância está relacionada à lignina livre, foi feita uma relação entre massa de lignina adicionada e massa de lignina solúvel. Foi calculada a solubilidade da lignina em água que foi aplicada para o cálculo de concentração. Foi feita a relação entre concentração de cobre e obtidas suas respectivas solubilidades.

Resultados

1. Obtenção da curva de calibração a partir da preparação da solução padrão.

Foram preparados 500 mL de solução padrão de Cu^{+2} utilizando $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Por diluição foram preparadas soluções de diferentes concentrações para se obter a curva de calibração. A absorbância foi lida a 800 nm para cada solução preparada. A curva de calibração de íons Cu^{+2} gerou a equação da reta.

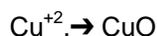
$$A = 11,7637 \cdot C - 0,0099 \quad (1)$$

Onde A é a absorbância (nm) e C a concentração ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

O coeficiente linear numa condição ideal deveria ser zero mas aqui apresenta um pequeno valor. O coeficiente angular de 11,7637 corresponde à absorvidade molar do íon Cu^{+2} concordante com a literatura (Perkampus 1992)

2. Influência da quantidade de lignina na remoção de íon Cu^{+2} .

Foi feito um estudo da influência da quantidade de lignina na remoção de íons Cu^{+2} . Para este cálculo considerou-se que após a calcinação do precipitado houve total conversão do cobre em óxido



Para 10 mL de uma solução 0,1 M de Cu^{+2} a massa referente ao cobre é de 63,5 mg. Considerando a massa de cinzas contendo íons Cu^{+2} menos massa das cinzas no branco, e a massa do cobre total adicionado no teste de queima, obteve-se a porcentagem de remoção do metal.

$$m_{\text{cinzas CuO}} - m_{\text{cinzas branco}} = m_{\text{CuO}}$$



$$\begin{array}{ccc} 63,546 & \text{---} & 79,5454 \\ m_{\text{Cu}^{+2}} & \text{---} & m_{\text{CuO}} \end{array}$$

$$\% \text{ Remoção} = \frac{m_{\text{Cu}^{+2}}}{\text{Massa total de cobre adicionada}} \cdot 100$$

Foi feita a análise como descrita no item 3 utilizando-se absorvância em 800 nm. A este valor foi aplicado a equação 2 para determinar a concentração de cobre no filtrado após os testes de quelação

Tabela1- Concentração e massa de íons Cu^{+2} em função da quantidade de lignina, partindo do filtrado.

Soluções	Absorbânci	Conc. Cu	Num. Mols	m Cu(g)
a	1.212	0.10225	0.001022	0.06493
b	1.165	0.098255	$9.825 \cdot 10^{-4}$	0.06239
c	1.126	0.094939	$9.494 \cdot 10^{-4}$	0.06029
d	1.167	0.098425	$9.842 \cdot 10^{-4}$	0.0625

Tabela2- Concentração e massa de íons Cu^{+2} em função da quantidade de lignina, partindo da digestão das cinzas com HNO_3 .

Cinzas de	Absorbânci	Conc. Cu	Num. Mols	m Cu(g)
a	0.10364185	0.008031	$8.031 \cdot 10^{-5}$	0.0051
b	0.13315285	0.01054	$1.054 \cdot 10^{-4}$	0.00669
c	0.11388623	0.008902	$8.902 \cdot 10^{-5}$	0.00565
d	0.11290138	0.008818	$8.818 \cdot 10^{-5}$	0.0056

Tabela3-Determinação da massa de cobre a partir das cinzas

Cinzas de	m cinza CuO	m cinza branco	m CuO	m Cu^{+2}
a	0.0173	0.00397	0.01333	0.010649
b	0.0184	0.0026	0.0158	0.012622
c	0.0205	0.00627	0.01423	0.011368
d	0.021	0.00487	0.01613	0.012886

Tabela4- Remoção de íons Cu^{+2} em função da quantidade de lignina

Amostra	m lignina(mg)	Remoção de íons Cu^{+2} (%)
A	50.8	16.78
B	101.05	19.88
C	150.6	17.9
d	200.55	20.29

Com os resultados obtidos acima é possível perceber que a variação da quantidade de massa de lignina é um fator importante para a remoção de íons metálicos.

3. Estimativa para cálculo de constante de equilíbrio

Partindo da reação $\text{Lig} + \text{Cu}^{+2} \rightarrow \text{Lig-Cu}^{+2}$ temos para o cálculo da constante de formação a seguinte fórmula:

$$k = \frac{[\text{Lig-Cu}^{+2}]}{[\text{Lig}] * [\text{Cu}^{+2}]}$$

Através da análise feita no UV/Visível do filtrado a 800 nm, quantificou-se o cobre livre na solução, considerando que uma parte do cobre esteja complexada com a lignina. Os valores de concentração estão expressos na Tabela 1.

. Cálculo da concentração do complexo Lig-Cu⁺²

Devemos considerar que exista a formação do complexo no precipitado da filtração, mas para os nossos cálculos só utilizaremos o valor obtido da subtração da concentração inicial pela concentração de Cu⁺² a 800 nm da Tabela 1. Num cálculo mais refinado este valor deveria ser subtraído da concentração da Tabela 2.

$$[\text{Lig-Cu}^{+2}] = [\text{Cu}^{+2} \text{ inicial}] - [\text{Cu}^{+2} \text{ final}]$$

A concentração inicial da solução de CuSO₄.5H₂O era 0.1009 M.

Tabela 5 - Obtenção do valor da concentração do complexo Lig-Cu⁺²

massa(mg)	Cu ⁺² final	[Lig-Cu ⁺²]
50.8	0.10225	-0.00135
101.05	0.098255	0.002645
150.6	0.094939	0.005961
200.55	0.098425	0.002475

O valor da concentração para a massa de 50.8 mg não pode ser calculado, uma vez que a concentração final é maior que a inicial, fato proveniente de erros experimentais.

. Cálculo da concentração de lignina

Este valor deveria ser calculado através dos dados obtidos pela tabela 3, mas devido a erros experimentais o balanço de massa não pode ser fechado. Utilizou-se então, outra forma de quantificação da lignina solúvel, através de uma equação obtida pelo nosso grupo de pesquisa. (Silva 1995)

$$C_{\text{lig}} = A_{280} / \varepsilon_{\text{lig}}$$

Em que : C_{lig} = concentração de lignina solúvel [g/L]
A₂₈₀ = absorvância da lignina a 280 nm
ε_{lig} = valor da absorvância da lignina = 25,2 L.g⁻¹

Considerando a massa molar da lignina aproximadamente 150 g/mol obtém-se os valores da tabela 6

Tabela 6-Determinação da concentração de lignina solúvel

Massa(g)	A ₂₈₀	[Lig] mol/L
101.5	0.693	0.0001833
150.6	1.162	0.0003074
200.55	1.054	0.0002788

Com os valores de concentrações determinados, a constante de equilíbrio para a reação foi calculada.

$$. k_{101,05} = \frac{0,002645}{0,098255 \cdot 0,0001833}$$

$$k_{101,05} = 146,83 \text{ L.mol}^{-1}$$

$$k_{150,6} = \frac{0,005961}{0,094939 * 0,0003074}$$

$$k_{150,6} = 204,25 \text{ L.mol}^{-1}$$

$$k_{200,55} = \frac{0,002475}{0,098425 * 0,0002788}$$

$$k_{200,55} = 90,19 \text{ L.mol}^{-1}$$

Com os valores obtidos para constante de equilíbrio não se pode afirmar que as constantes aumentam com a quantidade de lignina, fato que era esperado. Será feito um estudo mais detalhado utilizando espectroscopia de infravermelho e também alterando algumas variáveis tais como massa inicial de cobre e lignina.

Agradecimentos: Os autores agradecem à FAPESP e ao CNPQ as bolsas e auxílios concedidos.

Bibliografia

AVELLAR, B.K.; GLASSER, W.G.; *Steam - Assisted Biomass Fractionation. I Process Considerations and Economic Evaluation Biomass and*

Bioenergy, v.14, 1998, p.205-218.
BAIRD, C. *Environmental Chemistry*, WH Free Man and Company, New York, 1995, p.347.
COTTON, F.A.; WILKINSON, G. *Química inorgânica*, Livros técnicos e Científicos Editora, Rio de Janeiro, 1978, p.493-549.
FENGEL, D.; WEGENER, G. *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, Walter de Gruyter, Berlim, p. 132-181
PERKAMPUS, H.H., *UV/Visível-Spectroscopy and Applications*, Springer-Verlag, Berlim, 1992, p.28
SILVA, F.T., Tese de Doutorado, Instituto de Química-UNICAMP