

Caracterização por Ressonância Paramagnética Eletrônica de resinas amidoxímicas carregadas com Cu(II)

Diego Dornelas Diogo¹ (IC), Viviane Gomes Teixeira² (PQ), Ronny Ribeiro³ (PQ), Marcelo H. Herbst^{1*} (PQ) herbst@ufrj.br

¹Departamento de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, BR465, km07, Seropédica, RJ; ²Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, ³Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná.

Palavras Chave: resinas amidoxímicas, ressonância paramagnética eletrônica, EPR, cobre(II), complexação.

Introdução

Este trabalho foi realizado com o intuito de avaliar a capacidade de complexação de dois grupos de resinas amidoxímicas preparadas com diferentes razões de acrilonitrila e divinilbenzeno frente ao íon Cu (II), utilizando a Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR). Esta espectroscopia foi também empregada para verificar a natureza dos sítios de coordenação das resinas, isto é, se esses íons encontravam-se ligados por meio de ligações covalentes com o grupo amidoxima. Essas resinas são reconhecidamente úteis na quimissorção de íons de metais de transição.¹

Nossa hipótese consistia em que os dois grupos de resinas empregados neste trabalho poderiam diferir entre si pela disponibilidade de grupos quelantes e, portanto poderiam apresentar diferentes capacidades de quimissorção. Foi também investigado, dentro de cada grupo de resinas, o efeito do pH da solução de Cu(II), usando-se tampões adequados para valores de pH iguais a 5,0 e 10,0, e mantendo-se a concentração de íons Cu(II), a temperatura e o tempo de contato constantes.

Resultados e Discussão

As resinas foram carregadas com Cu(II) de acordo com a metodologia estabelecida no laboratório e caracterizadas por FTIR.² O teor de cobre nas resinas foi estimado pelo método volumétrico indireto, titulando-se com EDTA a solução de Cu(II) pós-contato. Os espectros de EPR no estado sólido dos dois grupos de resinas, obtidos em banda-X (9,5GHz) na temperatura ambiente, apresentaram perfil característico para centros isolados de cobre divalente imobilizados em coordenação axial, isto é, $g_{\parallel} > g_{\perp} > 2,0023$, indicando que o elétron desemparelhado ocupa o orbital $d_{x^2-y^2}$ do cobre.³ A simulação dos espectros forneceu os parâmetros hiperfinos $g_{\parallel} = 2,22(2)$, $A_{\parallel} = 16,0(2)$ mT. Os valores de g_{\perp} e A_{\perp} mantiveram-se na faixa esperada. Além disso, foram observadas linhas de interação super-hiperfina, ou de ligantes, num padrão de 5 linhas com separação de 1,40(3) mT e com intensidades relativas de 1:2:3:2:1, consistentes com a presença

de 2 núcleos de ¹⁴N magneticamente equivalentes, o que indica que os centros de Cu(II) ocupam sítios semelhantes nos dois grupos de resinas, independentemente das condições de síntese ou de quimissorção de Cu(II). Foi também realizado um estudo semi-quantitativo por EPR, utilizando metodologia previamente descrita.⁴ Os resultados indicam que dentro de cada um dos subgrupos de resinas carregadas com Cu(II) a capacidade de complexação das resinas em relação aos íons Cu (II) em pH 10,0 foi maior do que em pH 5,0.

Conclusões

A técnica de EPR foi utilizada para investigar a capacidade de complexação de íons Cu(II) por resinas amidoxímicas, de um ponto de vista semi-quantitativo, e para estudar a estrutura dos sítios de quimissorção nessas resinas. Os dados indicam que os íons Cu(II) encontram-se imobilizados nas resinas, coordenados a dois átomos de nitrogênio magneticamente equivalentes, em um arranjo de simetria de EPR axial. Os resultados indicaram também que a variação do pH tem influência apreciável sob o aspecto quantitativo, mas qualitativamente os sítios de coordenação para as duas condições de pH investigadas neste trabalho apresentaram-se idênticos. Desta forma, outros fatores, como a disponibilidade de sítios de coordenação, porosidade e flexibilidade da cadeia polimérica são, provavelmente, determinantes no desenho de resinas para captura de íons Cu(II).

¹ Rabelo, D. ;Coutinho, F. M. B. *Eur. React. Funct.Polym.*2001, 49, 235.

² Teixeira,V. G. “Desenvolvimento de resinas poliméricas para tratamento de águas contaminadas com chumbo”, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

³Vugman, N. V.; Herbst, M. H. *Introdução à Ressonância Paramagnética Eletrônica: aplicações a complexos de metais de transição* 2007, Auremn, Rio de Janeiro.

⁴ Luna, A. S.; da Costa, A. C. A.; Henriques, C. A.; Herbst, M. H.; *Hydrometallurgy* 2007, 86, 105.