

Termoquímica da interação entre metais divalentes e a celulose quimicamente modificada contendo ligações imina

Edson C. da Silva Filho^{1*} (PQ), Pedro D. R. Monteiro² (IC), Lucinaldo dos S. Silva² (IC), Maria Rita de M. C. Santos² (PQ), Júlio C. P. de Melo³ (PG), Claudio Airoidi³ (PQ)

¹Química, UFPI, 64800-000, Floriano-PI, ²Depto. de Química, UFPI, 64064-590, Teresina-PI, ³Instituto de Química, Unicamp, Caixa Postal 6154, CEP 13083-970, Campinas-SP, * edsonfilho@ufpi.edu.br

Palavras-Chaves: celulose, calorimetria, metais.

Introdução

A calorimetria é a técnica mais apropriada para o estudo da energia envolvida nas interações que ocorrem na interface sólido/líquido [1]. O conhecimento do tipo de espécie adsorvida e da sua energia de interação pode fornecer subsídios para um detalhamento dos sítios da superfície. Alguns estudos de adsorção têm sido realizados através de métodos calorimétricos [2], apesar de existirem pouquíssimos estudos com a celulose modificada.

Neste trabalho, a celulose foi modificada inicialmente com o cloreto de tionila para a obtenção da celulose clorada (CelCl), e em seguida foi obtida uma celulose aminada (Celen), a partir da reação da CelCl com etilenodiamina na ausência de solvente. E novamente na ausência de solvente obteve-se a celulose modificada contendo a ligação imina, a partir da reação da Celen com acetilacetona (acac), obtendo-se o produto Celenacac. As celulosas modificadas foram caracterizadas por CHN, RMN ¹³C e FTIR. Os teores dos metais no início (Ni) e remanescente (Ns) foram determinados por ICP-OES e a quantidade retida no sólido (Nf) foi obtida por $Nf = \frac{N_i - N_s}{m}$. A titulação calorimétrica foi

realizada num sistema microcalorimétrico isotérmico LKB 2277, através da determinação do efeito de diluição ($\Delta_{dil}Q$) e do efeito de titulação ($\Delta_{tit}Q$), cuja diferença obtém-se o calor resultante da interação pela expressão $\Sigma\Delta_rQ = \Sigma[(\Delta_{tit}Q) - (\Delta_{dil}Q)]$.

Resultados e Discussão

De acordo com a análise elementar de nitrogênio, foi determinado que 6,06 mmol de nitrogênio foi imobilizado por grama de celulose, sendo este valor reduzido para 5,70 mmol g⁻¹ após a formação da ligação imina, comprovando assim a sucesso da reação. O espectro de infravermelho do material final comprova a formação da Base de Schiff (ligação imina), através da banda em 1610 cm⁻¹, referentes a grupos imina ($\nu C=N$).

Nos espectros de RMN para a celulose modificada com a base de Schiff há o surgimento de um pico em 174 ppm, referentes ao deslocamento químico do carbono da base formada (C=N). Na região entre 60 e 24 ppm, há um aumento na intensidade e alargamento do pico, presente na

Celen, onde este pico é atribuído a 4 carbonos, sendo C6 da celulose, os carbonos da etilenodiamina e o carbono central acetilacetona, que possuem ambientes químicos próximo. Outro pico surgiu após esta imobilização, em torno de 18 ppm, que corresponde aos carbonos primários da acetilacetona.

Na Tabela 1, encontra-se os dados de adsorção e da interação na interface sólido/líquido da celulose modificada e os metais divalentes (cobre, cobalto, níquel e zinco) em solução aquosa.

Tabela 1. Dados de adsorção (n^s) e valores termodinâmicos ($\Delta_{int}h$, ΔH , ΔG e ΔS) para a interação dos metais divalentes (M^{2+}) com centros básicos e os coeficientes de correlação (R) a 298,15 ± 0,02 K.

M^{2+}	n^s	$-\Delta_{int}h / J g^{-1}$	$-\Delta H / kJ mol^{-1}$	$-\Delta G / kJ mol^{-1}$	$\Delta S / J mol^{-1}K^{-1}$	R
Cu	2,58±0,06	14,13±0,59	5,48±0,03	16,3±0,7	36±2	0,9980
Co	195±0,02	5,64±0,42	2,89±0,01	18,8±0,7	53±2	0,9991
Ni	1,89±0,04	3,15±0,37	1,67±0,02	17,5±0,7	53±2	0,9993
Zn	1,78±0,02	6,12±0,53	3,44±0,01	18,3±0,7	49±2	0,9988

A partir dos dados mostrados na Tabela 1, podemos observar excelentes valores de adsorção (n^s), mostrando que este material é promissor para tratamentos de águas e efluentes contendo metais. A partir dos dados termodinâmicos todos os valores de entalpia são negativos, os de entropia positivos e os da energia livre de Gibbs negativos, mostrando assim favorecimento entálpico, entrópico e espontaneidade no interação.

Conclusões

A celulose foi modificada efetivamente, conforme as caracterizações, e este material mostrou-se efetivo frente a remoção de metais em soluções aquosas, sendo favorável as interações a partir das determinações calorimétricas.

Agradecimentos

FAPESP e CNPq.

¹ da Silva Filho, E. C. Tese de Doutorado, Unicamp, 2008.

² da Silva Filho, E.C., Melo, J.C.P., Airoidi, C., *Carbohyd. Res.* **2006**, *341*, 2842.