

Modificação da celulose aminada com etilenosulfeto para remoção de cátions divalentes

Luciano Clécio Brandão Lima (Bolsista PIBIC/CNPq), Profa. Dra. Ana Lúcia C. Nunes (Colaboradora, UFPI), Edson Cavalcanti da Silva Filho (Orientador, CAFS – UFPI)

INTRODUÇÃO

A simples presença de uma série de metais como o cobre, cádmio, chumbo, níquel e cromo no ambiente aquático tem sido motivo de grande preocupação devido à sua toxicidade e por não serem biodegradáveis na natureza. Nesta perspectiva, para diminuir ou eliminar a ação destes efeitos desfavoráveis poluentes, as investigações para controlar estes metais no ambiente têm aumentado significativamente nas últimas décadas (SANTANA, S. A. A. et al., 2009).

Na tendência corriqueira de busca de novos materiais, a fonte natural é, sem dúvida, a mais explorada e torna-se mais atrativa quando o processo de isolamento se torna menos dispendioso, principalmente quando é usado tal qual encontrado ou são necessárias poucas operações de tratamento do mesmo, muito embora certas modificações químicas ampliem a utilidade das suas superfícies (AIROLDI, C. A., 2008).

O presente trabalho teve como objetivo modificar a superfície da celulose através da imobilização das moléculas etilenodiamina e etilenosulfeto na ausência de solvente, caracterizar o sólido obtido por análise elementar, espectroscopia na região do IV, RMN no núcleo ^{13}C no estado sólido, e termogravimetria, aplica-lo na adsorção de cátions divalentes em meio aquoso assim como aplicar os modelos físico-químicos de Langmuir Freundlich e Temkin.

METODOLOGIA

Uma celulose clorada foi utilizada para se incorporar a molécula etilenodiamina, através de uma reação desenvolvida na ausência de solvente, onde se manteve sobre refluxo a mistura de 1,0 g desse material com 5,0 cm³ de etilenodiamina. Em seguida, a celulose modificada com etilenodiamina+etilenosulfeto foi obtida a partir da adição de 2,83 cm³ de etilenosulfeto em 1,0 g da celulose aminada, e essa mistura foi mantida em refluxo e agitação constante por 4 horas a uma temperatura de 328 K. Posteriormente o material foi filtrado e lavado com acetona para retirar o excesso do etilenosulfeto que não reagiu, e depois foi seco à vácuo a temperatura ambiente.

Em seguida o material foi caracterizado por análise elementar, espectroscopia na região do IV, RMN no núcleo ^{13}C no estado sólido, Difração de Raios-X e termogravimetria. E por fim, através do método de bateladas, o material foi aplicado em testes de adsorção de cátions divalentes em meio aquoso.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A razão entre o número de mols de nitrogênio e de enxofre apresentou um valor próximo de 1 ($n_N / n_S = 0,85$), indicando que a relação entre nitrogênio e enxofre no material final é próxima de 1:1.

No espectro para a modificação química após a adição de etilenosulfeto é possível observar que a banda em 2837 cm^{-1} mostra-se mais larga, devido ao aumento da relação entre os grupos metilénicos que passa a ser de 5:5 em $\text{CH}:\text{CH}_2$ com a incorporação do etilenosulfeto.

Observando o espectro que representa a adição de etilenosulfeto, nota-se a presença de dois picos bem próximos com deslocamentos químicos em torno de 30 ppm e 32 ppm, que são atribuídos aos carbonos adicionais provenientes da molécula de etilenosulfeto, e estes carbonos estão em uma região de menor deslocamento químico que os demais devido à baixa eletronegatividade do enxofre.

As curvas TG que representam as matrizes Celulose com etilenodiamina e Celulose modificada com etilenodiamina+etilenosulfeto mostram que à medida que as reações subseqüentes são realizadas o material apresenta-se com uma estabilidade térmica maior.

Os difratogramas mostraram que a celulose adquiriu uma maior cristalinidade após a cloração, isso devido aos pares de elétrons livres disponibilizados pelos átomos de cloro ligados ao bopolímero para a formação de ligações de hidrogênio, mais mostraram também que com as incorporações subseqüentes o material se tornou cada vez mais amorfo devido ao rompimento das interações inter e intramoleculares causando uma desordem estrutural.

As isotermas experimentais observadas na Figura 1 mostram que a celulose modificada com etilenodiamina+etilenosulfeto apresentou a seguinte ordem de adsorção: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ apresentando valores máximos de adsorção de $6,34\text{ mmol g}^{-1}$, $5,24\text{ mmol g}^{-1}$ e $1,94\text{ mmol g}^{-1}$ para chumbo, cádmio e cobre respectivamente.

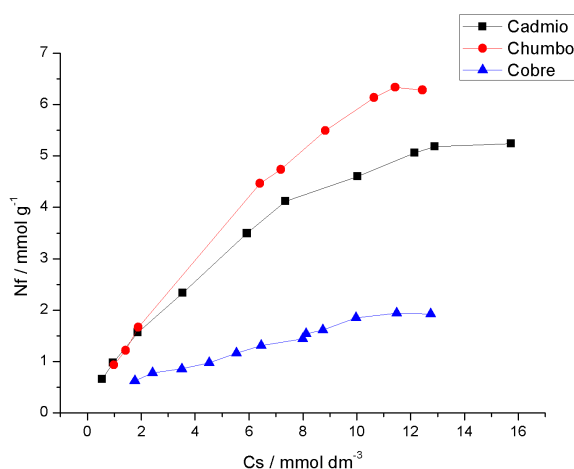


Figura 1 – Isotermas de adsorção de Chumbo (●), Cadmio (■) e Cobre (▲).

Os dados estatísticos obtidos a partir da aplicação da forma linearizada dos três modelos físico-químicos mostraram que o modelo de Freundlich apresentou os valores de coeficiente de correlação maiores e mais próximos de 1 (0,9907; 0,9974; 0,9923 para Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} respectivamente) comparados aos demais modelos, mostrando um melhor ajuste linear com o mesmo, mais este modelo apresentou os maiores valores nos parâmetros SQE e DP que se mostraram menores no modelo de Langmuir apresentando a maior proximidade deste modelo com as isotermas experimentais.

CONCLUSÕES:

As reações objetivadas foram realizadas com sucesso, em reações realizadas na ausência de solvente, com exceção da etapa de cloração que foi realizada na presença de DMF como solvente devido a complexidade da reação/reagentes, onde o material final foi caracterizado pelas técnicas de , IV, RMN ¹³C, Análise Elementar, DRX e TG que comprovaram a efetividade da modificação química realizada e ajudaram a propor uma estrutura para o material final obtido.

O material final foi utilizado em teste de adsorção de metais divalentes onde se observou que o mesmo possui uma maior capacidade de adsorção de chumbo seguido de cádmio e cobre, com capacidade máxima de adsorção de 6,34 mmol g⁻¹, 5,24 mmol g⁻¹ e 1,94 mmol g⁻¹ para chumbo, cádmio e cobre respectivamente.

Foram aplicados três modelos físico-químicos às isotermas experimentais, onde, através das ferramentas estatísticas, conclui-se que o modelo de Freundlich apresentou o melhor ajuste linear nos três casos por mostrar-se com os maiores, e mais próximos de 1, valores de coeficiente de correlação, mas nos três casos o modelo de Langmuir aproximou-se mais das isotermas experimentais por mostrar-se com os menores valores nos parâmetros SQE e DP.

AGRADECIMENTOS

CNPq. UFPI.

REFERÊNCIAS

- AIROLDI, C. A. *A relevante potencialidade dos centros básicos nitrogenados disponíveis em polímeros inorgânicos e biopolímeros na remoção catiônica*. Quim. Nova, Vol. 31, 144-153, 2008
- SANTANA, S. A. A. et al. *Immobilization of ethylenesulfide on babassu coconut epicarp and mesocarp for divalent cation sorption.*, In Journal of Hazardous Materials. 2009, Piauí, Brasil.

Palavras-chave:

Celulose. Modificação. Adsorção.