

## QUIMISSORÇÃO DE CÁTIONS DIVALENTES EM SÍLICA GEL MODIFICADA COM ÁCIDO TIOLGLICÓLICO - A INFLUÊNCIA DO pH E FORÇA IÔNICA

Kaline S. de Sousa, Vera Lúcia S. Augusto Filha, Victor Hugo e A. Pinto, Maria G. da Fonseca, José G. P. Espínola e Luiza N. H. Arakaki\*

Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, 58059-900 João Pessoa – PB, Brasil

Recebido em 6/1/06; aceito em 4/8/06; publicado na web em 22/2/07

CHEMISORPTION OF DIVALENT CATIONS ON A SILICA GEL SURFACE MODIFIED WITH THIOLGLICOLIC ACID - pH INFLUENCE AND IONIC STRENGTH. A novel type of heavy metal adsorbent was prepared by the covalent grafting of thioglycolic acid molecules on a silica gel surface previously modified with 3-aminopropyltrimethoxysilane. The amount of thioglycolic acid immobilized was 1.03 mmol per gram of silica. This material displayed a chelating moiety containing nitrogen, sulfur, and oxygen basic centers which are potentially capable of extracting from aqueous solutions cations such as Cu(II), Ni(II), Co(II), influenced by pH and ionic strength. This process of extraction was carried out by the batch method when similar chemisorption isotherms were observed for all cations. A modified Langmuir equation describes the experimental data.

Keywords: silica gel; chemisorption; thioglycolic acid.

### INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o estudo das propriedades de superfície de sólidos inorgânicos, principalmente o dos porosos, tem aumentado consideravelmente, conforme a quantidade de trabalhos que vêm sendo desenvolvidos, visando a modificação físico-química da superfície desses sólidos e a dotação de propriedades específicas. O que atrai os pesquisadores, para modificarem estas superfícies aparentemente inertes, é aproveitarem-se dessas propriedades físicas e químicas específicas, para tornar possível o uso dos sólidos modificados em diversas aplicações tecnológicas. O interesse nesses materiais deve-se à diversidade de aplicações encontradas nos vários campos da ciência, dentre as quais, podem ser citadas a adsorção de espécies catiônicas, utilizada na retirada de íons metálicos de solução com baixíssima concentração de soluto, na ordem de ng/mL<sup>1,2</sup>; o transporte de enzimas<sup>3,4</sup>; a concentração de traços de cátions metálicos a partir de água do mar ou de efluentes<sup>5-10</sup>; os trocadores de íons; o uso catalítico<sup>11</sup> e, a aplicação em cromatografia.

Os sólidos modificados para se obterem novos adsorventes envolvem materiais, tais como sílica gel<sup>12-14</sup>, os filossilicatos<sup>15</sup> fibras de carvão ativado, quitosana natural<sup>16</sup>, crisotila<sup>17</sup>, vermiculita<sup>18</sup>, fulerenos e heterofulerenos. Os materiais sintetizados desta forma são efetivamente utilizados para remoção de íons metálicos tóxicos específicos em meio aquoso<sup>19-22</sup>.

A sílica é muito utilizada por apresentar distintas vantagens sobre os suportes orgânicos. Neste sentido, alguns aspectos merecem destaque: a imobilização em sílica pode ser feita por uma variedade de agentes sililantes<sup>23,24</sup>, permitindo a obtenção de diferentes grupos funcionais pendentes; a sílica não sofre inchamento e oferece grande resistência a solventes orgânicos<sup>25</sup> e, uma importante propriedade está associada à alta estabilidade térmica<sup>26,27</sup>. Esses conjuntos de propriedades são requisitos importantes para a ação específica do material modificado com finalidades analíticas, o que, em muitos casos, é o objetivo procurado. Assim, do ponto de vista da química de coordenação, idealizam-se agentes com uma diversidade de funções de forma que as moléculas formadas possam

atuar com grande atividade, no sentido de agir como quelantes na retirada de cátions de um meio e, de preferência, com alta seletividade<sup>28,29</sup>.

Nesta perspectiva, este trabalho teve como objetivo estudar a adsorção de cátions divalentes, tais como Cu, Ni e Co, em um híbrido orgânico-inorgânico de sílica gel influenciada pelo pH e força iônica. A matriz utilizada, sílica gel, foi modificada com a molécula de ácido tioglicólico (ATG), usando-se como agente sililante o precursor 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTS). O ácido tioglicólico e seus derivativos são bastante utilizados em indústrias cosméticas como ingredientes ativos para tratamento de cabelos<sup>30</sup> e depilação, como agentes antibacterianos e antimicrobianos<sup>31</sup>. Estes compostos encontram uso ainda nas indústrias como agentes estabilizantes de PVC, sendo intermediários reativos muito úteis<sup>30-32</sup>. Como o grupo tiol do ácido tioglicólico e seus derivativos formam ligações fortes com cátions metálicos, esse aspecto estrutural tem levado à aplicação desses compostos em vários ramos da química<sup>33-35</sup>.

Por outro lado, a escolha deste sistema foi baseada nas seguintes considerações: a molécula de ATG possui dois centros básicos: oxigênio e enxofre; pode ser facilmente imobilizada na superfície da sílica, previamente modificada com o agente sililante APTS; a imobilização do ATG, na sílica gel, foi investigada utilizando-se 3-cloropropiltrimetossilano<sup>36</sup>, síntese direta<sup>37</sup> e APTS<sup>38</sup>. A síntese direta consiste em reagir o ATG na superfície da sílica, sem utilizar o agente sililante como intermediário, permitindo assim um processo econômico, embora apresente desvantagem no aspecto quantitativo da reação. O ancoramento da molécula ATG, em sílica gel, pelo método direto foi 0,51 mmol/g de suporte, enquanto que ao se utilizar o agente sililante APTS a quantidade de grupos ATG ancorados foi 1,03 mmol/g, melhorando, conseqüentemente, a capacidade de adsorção do suporte. Outro aspecto a se destacar é que este material possui alta estabilidade térmica.

### PARTE EXPERIMENTAL

O ácido tioglicólico (Fluka), o 3-aminopropiltrimetoxissilano (Aldrich), e os sais de cloretos metálicos (Aldrich) foram utilizados sem prévia purificação.

\*e-mail: luiza\_arakaki@yahoo.com.br

### Imobilização do ácido tioglicólico

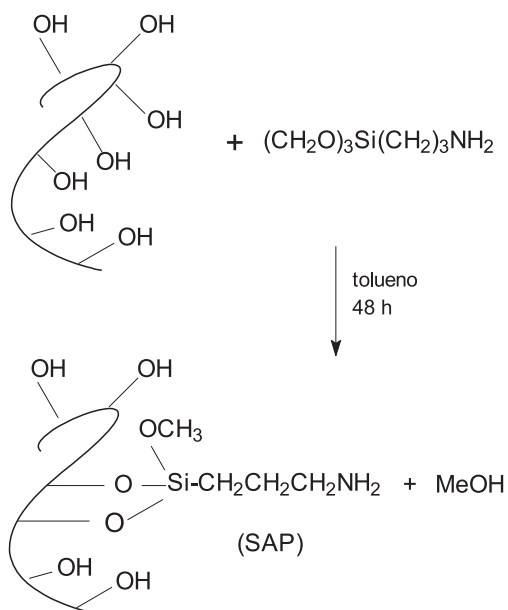
O ácido tioglicólico foi imobilizado na superfície da sílica gel, com o método heterogêneo, em três etapas de reações. Inicialmente, 50,0 g de sílica gel (Aldrich) com dimensões de partícula entre 70 – 230 mesh, diâmetro de poro 60 Å e volume de poro 0,75 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, recebeu previamente tratamento com ácido, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> (2,0 mol dm<sup>-3</sup>) na proporção 9/1 sob agitação. Em seguida, deixou-se a suspensão em repouso durante 24 h. Este procedimento foi repetido para, depois, o material decantado ser lavado com água bidestilada, até a neutralização. A seguir, a sílica gel tratada foi ativada por aquecimento à temperatura de 423 K por, aproximadamente, 10 h, sob vácuo. Na etapa seguinte, uma amostra de 40,0 g de sílica gel ativada ficou suspensa em 250,0 cm<sup>3</sup> de tolueno seco contido em um balão de vidro redondo de 500,0 cm<sup>3</sup> de três bocas, munido de condensador de refluxo, funil de adição e agitador mecânico. À suspensão foram adicionados 15,0 cm<sup>3</sup> do agente sililante AMTS, mantendo-se o refluxo sob atmosfera de nitrogênio a 413 K por 72 h, como ilustrado no Esquema 1. A mistura reacional, após resfriada, foi separada por filtração em funil de placa porosa, sendo primeiramente lavada com tolueno e etanol, sendo o material transferido em Soxhlet e lavado por 24 h em etanol. O produto obtido, a sílica propilamina (SAP), foi secado a vácuo a 393 K por 8 h.

A última etapa consistiu na reação de 15,0 g da sílica propilamina com 15,0 cm<sup>3</sup> do ácido tioglicólico, suspensos em 150,0 cm<sup>3</sup> de tolueno como solvente, conforme o Esquema 2. Manteve-se o sistema reacional sob atmosfera de nitrogênio a 373 K durante 24 h. Após resfriamento da suspensão, separou-se o sólido (SAPTG) por filtração a vácuo, lavado exaustivamente com tolueno e etanol. Finalmente, o sólido foi seco sob vácuo por 12 h à temperatura ambiente.

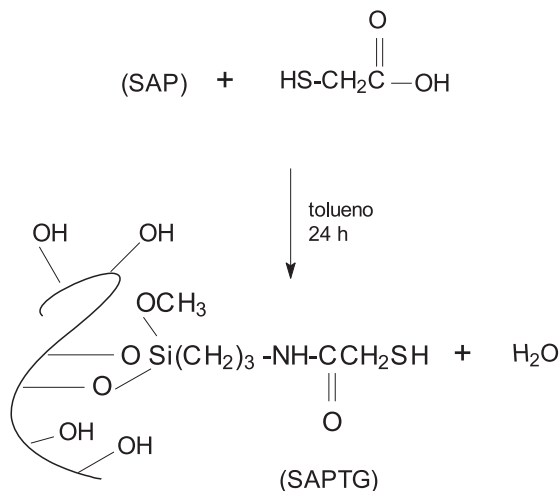
### Métodos de análise

As análises de carbono, nitrogênio e enxofre foram obtidas por meio de um analisador elementar Perkin-Elmer 2400, Série II<sup>38</sup>.

As áreas superficiais específicas ( $S_{BET}$ ) da sílica ativada e sílicas



Esquema 1



Esquema 2

modificadas foram determinadas através do modelo BET<sup>39</sup>, utilizando-se o aparelho Flowsorb II 2300 Micrometrics<sup>38</sup>.

Utilizou-se o espectrofotômetro MB-Bomem, com transformada de Fourier, para obtenção dos espectros de absorção na região do infravermelho, empregando-se janelas de KBr na faixa de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e número de acumulações igual a 30.

### Isoterma de adsorção

As isotermas de adsorção de cátions foram obtidas a partir do método de batelada, onde uma série de frascos de polietileno, contendo uma quantidade de 50,0 mg de sílica modificada, foi suspensa em 20,0 cm<sup>3</sup> de soluções dos respectivos cátions metálicos de concentrações conhecidas, quantificadas a partir de absorção atômica GBC, modelo 908 AA, variando a faixa de 0,007 a 0,05 mol dm<sup>-3</sup>. As isotermas de adsorção com variação de pH da solução foram obtidas utilizando-se 50 mg de sílica SAPTG, em 20 cm<sup>3</sup> de solução aquosa de cloretos metálicos com adição de 5 cm<sup>3</sup> de solução tampão, variando-se o pH de 1 a 9. A força iônica foi fixada, adicionando-se uma certa quantidade de NaCl à solução metálica. Para cada cátion adsorvido, a força iônica foi mantida constante nas concentrações de 0,05; 0,1 e 0,5 mol dm<sup>-3</sup>. As suspensões foram agitadas por 3 h em agitador orbital, termostatizado a 298 ± 1 K. Este tempo foi obtido a partir de um estudo da variação da concentração dos cátions na solução, em função do tempo. Em seguida, as suspensões foram separadas por centrifugação a 3000 rpm por 10 min. Os cátions metálicos presentes na solução sobrenadante foram quantificados, utilizando-se absorção atômica.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

No intuito de aumentar a capacidade de adsorção do material adsorbente, imobilizou-se a molécula de ácido tioglicólico (ATG) na superfície da sílica, utilizando-se como agente sililante precursor 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTS). O composto final, SAPTG, possui três centros básicos: nitrogênio, oxigênio e enxofre em seu grupo pendente, como pode ser visto nos Esquemas de 1 e 2.

A determinação do grau de funcionalização do agente sililante APTS, na superfície da sílica, foi baseada na análise de carbono, hidrogênio e nitrogênio, obtendo-se os seguintes valores: 5,23; 1,64

e 1,52%, respectivamente. A quantidade de APTS imobilizado na sílica foi baseada na porcentagem de nitrogênio, que foi a de 1,09 mmol g<sup>-1</sup> de matriz modificada. Após a imobilização do ácido tioglicólico, as análises elementares da nova superfície SAPTG foram: 6,38; 1,48 e 3,23% para carbono, nitrogênio e enxofre, respectivamente. A partir desses valores, calculou-se o grau de funcionalização, considerando-se os átomos mais representativos: nitrogênio e enxofre da cadeia orgânica ancorada, obtendo-se os valores 1,05 e 1,01 mmol g<sup>-1</sup> de sílica, em forma sucessiva. Estes valores são um forte indicativo de que quase todo o grupo amino da superfície SAP reagiu quantitativamente com o ácido tioglicólico<sup>38</sup>.

A determinação da área superficial específica  $S_{\text{BET}}$ <sup>39</sup> está baseada na determinação do volume de nitrogênio gasoso, adsorvido em diversas pressões a 77 K. Para a sílica gel ativada, SAP e SAPTG, observaram-se os valores 484, 429 e 384 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, respectivamente. Essa diminuição da área superficial, em relação à sílica original, pode mostrar que houve um recobrimento de parte da superfície dos poros pelos grupos orgânicos, impedindo, dessa forma, o acesso de moléculas de nitrogênio gasoso à superfície interna da matriz<sup>21,22,38-40</sup>.

No espectro de infravermelho do ATG livre, aparecem várias bandas: a banda, em torno de 3420 cm<sup>-1</sup>, larga e forte, é relativa ao modo vibracional de estiramento O-H; duas bandas bem definidas na região de 2920 e 2842 cm<sup>-1</sup> são atribuídas ao estiramento vibracional -C-H; a fraca banda na região de 2560 cm<sup>-1</sup> é atribuída ao modo vibracional de estiramento -SH e uma intensa banda na região de 1709 cm<sup>-1</sup> corresponde ao modo vibracional de estiramento CO. Algumas bandas desaparecem após a imobilização da molécula de TGA na superfície SAP. No espectro de IV da sílica ativada, uma banda larga, em torno de 3550 cm<sup>-1</sup>, corresponde às vibrações de estiramento dos grupos silanóis, interagindo entre si por ligação de hidrogênio ou mesmo, devido à presença de moléculas de água<sup>20-23,36</sup>. Algumas bandas surgiram após o ancoramento do agente sililante APTS na superfície da sílica ativada e da imobilização do ácido tioglicólico na matriz SAP, produzindo SAPTG. O aparecimento das bandas relativas ao estiramento -C-H de metilenos, em 2846 e 2955 cm<sup>-1</sup>, são indícios da modificação da sílica<sup>21,36,38</sup>. A banda relativa ao estiramento -SH da molécula livre de ATG não aparece nitidamente e a banda na região de 1709 cm<sup>-1</sup>, correspondente ao modo vibracional de estiramento CO, foi mascarada pela banda intensa e larga do esqueleto da sílica.

Em solução aquosa, a superfície do SAPTG atua como um bom adsorvente para metais como Cu(II), Ni(II) e Co(II). O tempo necessário para o sistema reagente atingir o equilíbrio foi o de 3 h, conforme estudo preliminar da adsorção dos três cátions realizada em função do tempo.

O processo de adsorção na interface sólido-líquido pode ser caracterizado pelo número de moles fixo ( $n_f$ ), adsorvido por grama do suporte. Tal número de moles foi calculado utilizando-se a Equação 1

$$n_f = (n_i - n_s) / m \quad (1)$$

onde  $n_i$  e  $n_s$  são a quantidade inicial e em equilíbrio de íons em solução, respectivamente, e  $m$  é a massa da sílica modificada.

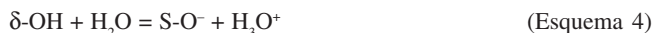
A adsorção em solução é um processo que envolve vários fatores, tais como a competitividade entre soluto e solvente pela superfície e entre superfície e solvente pelo soluto<sup>41</sup>. Representando o sistema de adsorção desenvolvido a temperatura ambiente, a volume constante e considerando o sistema em equilíbrio, segue o Esquema de reação 3



onde AS é superfície ancorada, solv = solvente e  $n = 2$ .

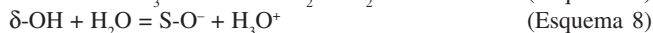
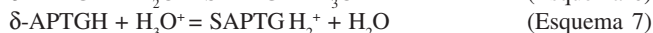
Na literatura existem vários modelos que se propõem descrever o processo de adsorção de cátions metálicos sobre sólidos adsorventes, em particular, em óxidos metálicos do tipo SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>42</sup>. Dentre as várias formas de expressar a isoterma de adsorção de íons metálicos, a que melhor se ajusta a estes sistemas estudados é o modelo de adsorção de Langmuir<sup>43</sup>, que pode ser aplicado para o caso especial de soluções diluídas. Este modelo considera a superfície composta de sítios de adsorção, na qual toda espécie adsorvida interage somente com um sítio formando, assim, uma monocamada sobre a superfície<sup>41</sup>. Vários estudos experimentais, principalmente com os óxidos de SiO<sub>2</sub> e de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>44-46</sup>, têm mostrando que ácidos e sais podem afetar a adsorção de metais durante as etapas de impregnação e de secagem em tais óxidos. Para estes adsorventes, desde que a adsorção de íons metálicos depende do pH e da força iônica, a aplicação do modelo de isoterma de Langmuir<sup>43</sup> é insatisfatória. O efeito do pH, na adsorção de metais, ocorre devido à carga da superfície do suporte sólido, principalmente nos suportes do tipo óxido poroso. Os processos de adsorção, ocorrendo na interface sólido/solução líquida, estão esquematicamente descritos no Esquema de reação 3.

Nos óxidos de SiO<sub>2</sub> e de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, os grupos hidroxilas comportam-se como ácidos ou bases de Brønsted, de acordo com as seguintes reações de ionizações da superfície, descritas pelos Esquemas de reações de 4 a 9:



onde  $\delta$  = átomo de silício ou alumínio em sílica ou alumina

No caso da matriz SAPTG, em contato com solução aquosa, os grupos silanol residual e tiol, este associado aos grupos pendentes ancorados na superfície da sílica, comportam-se também como ácidos e bases de Brønsted, de acordo com os Esquemas abaixo de reações de ionizações:



Nos Esquemas de reações (6) e (7), APTGH representa o grupo pendente -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH-CO-CH<sub>2</sub>SH.

Tendo em vista que os grupos tióis são muito mais básicos que os grupos silanóis, os Esquemas de reações (6) e (7) são os mais significativos nos processos de adsorção desses cátions sobre a matriz SAPTG. As reações 4 e 6 são mais favoráveis em pH básicos e as reações 5 e 7, mais favoráveis em pH ácidos.

No caso acima mencionado, supõe-se que, em contato com uma solução aquosa (ácida ou básica), a matriz SAPTG adsorva cargas da solução em função de pH, tornando-se carregada em virtude do excesso de íons hidroxila ou hidrônio. No ponto crítico do pH, a quantidade de cargas negativas (SAPTG<sup>-</sup>) equilibra-se exatamente com a quantidade de cargas positivas (SAPTGH<sub>2</sub><sup>+</sup>), tendo-se, portanto, carga zero. O pH correspondente ao ponto crítico é característico para certos materiais, como os óxidos, e é conhecido como ponto de carga zero ("point of zero charge - PZC") ou ponto isoelétrico ("isoelectric point - IEP")<sup>47</sup>. Assim, quando um suporte sólido, como alumina ou sílica, entra em contato com uma solução líquida com pH abaixo do PZC, a superfície é carregada positivamente e um grande número de ânions é adsorvido para balancear as cargas positivas. Por outro lado, em soluções aquosas com um pH mais alto que o PZC, a superfície é carregada negativamente e,

de preferência, adsorve cátions. Nós acreditamos que tal comportamento seja também seguido pela matriz SAPTG, em função das reações de ionizações de Esquemas 6 a 9.

Em geral, vários mecanismos e modelos têm sido propostos para explicar as observações experimentais para os processos de adsorção. Os três mecanismos de adsorção mais comuns podem ser identificados como: química de coordenação, na qual a adsorção ocorre através da complexação do metal com o suporte dissolvido. Este mecanismo foi proposto para a adsorção do ânion hexacloroplatina no suporte de alumina, por vários autores<sup>46,48</sup>, em geral, ocorre a um pH muito baixo; mecanismo de adsorção química, que é baseado nas interações químicas entre os complexos metálicos e os centros ativos específicos do suporte sólido. Esses incluem três modelos: complexação da superfície, troca iônica e sítios ligantes; mecanismo de adsorção física, onde se assume que a interação entre íons metálicos ou complexos metálicos na superfície do sólido seja puramente físico. Presume-se que as cargas da superfície estão balanceadas por um número igual de cargas dos complexos metálicos, em uma região adjacente à superfície sólida.

Neste trabalho, considera-se que o segundo mecanismo seja o mais apropriado para descrever a interação metal/suporte durante o processo de adsorção. A interação química de íons metálicos, em meio não aquoso com centros básicos ancorados à superfície de sílica gel organofuncionalizada com bases de Lewis, normalmente, segue a equação modificada de Langmuir<sup>43</sup>, cuja isoterma é definida de acordo com a Equação 2:

$$\frac{C_s}{n_f} = \frac{1}{n^s \times b} + \frac{C_s}{n^s} \quad (2)$$

onde:  $C_s$  é a concentração do cátion em equilíbrio, os valores de  $n^s$  e  $b$  podem ser obtidos, aplicando-se a Equação 2 aos sistemas. Quando se constrói um gráfico de  $C_s/n_f$  em função de  $C_s$ , o coeficiente angular é igual a  $1/n^s$  e o coeficiente linear é  $1/n^s \times b$ , onde  $b$  é a constante interfacial e  $n^s$  é a quantidade máxima de soluto (cátions) adsorvido por massa de adsorvente.

No presente estudo, entre outros aspectos a serem abordados, verificar-se-á se é possível o ajuste dos dados experimentais obtidos ao modelo de adsorção de Langmuir. A Figura 1 mostra as isotermas de adsorção cátions Co(II), Ni(II) e Cu(II) sobre a matriz SPTGA, mas, sem ajuste de pH. Nesses experimentos, os valores de pH inicial e final foram medidos para cada processo de adsorção, sendo observada uma variação no pH para cada solução. Observou-se também que o pH inicial de cada uma das soluções catiônicas apresenta um valor característico, que diminui com o aumento da concentração do sal na solução e que o pH final é, normalmente, mais baixo que o pH inicial, principalmente, para o sal de Cu(II), mais ácido que os outros dois. Na Tabela 1, encontram-se os valores de números de moles fixos ( $n_f$ ) para todas as isotermas levantadas. A Figura 2 mostra, como um exemplo típico, a isoterma de adsorção do níquel e sua respectiva linearização. A linearização foi feita à luz do modelo de Langmuir<sup>43</sup>, consideran-

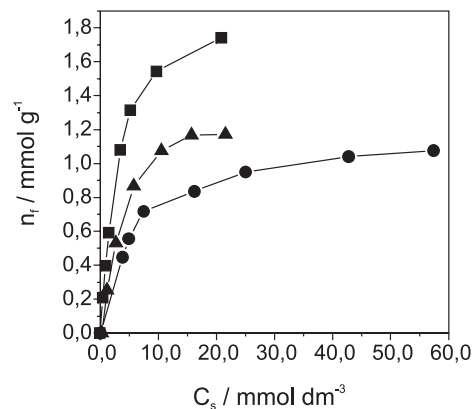


Figura 1. Isotermas de adsorção dos cátions divalentes, em solução aquosa, na superfície da sílica modificada com ácido tioglicólico (SAPTG), para Cu (■), Ni (▲) e Co (●), a temperatura ambiente

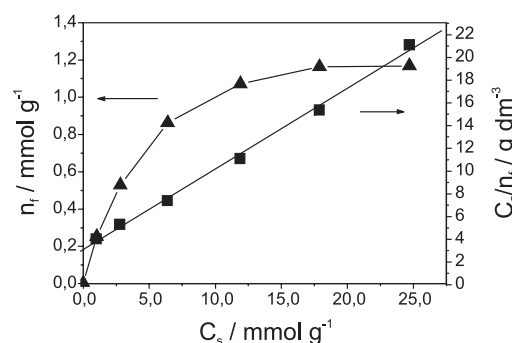


Figura 2. Isoterma de adsorção de  $NiCl_2$  (■) na superfície SAPTG, em solução aquosa versus a concentração do cátion no equilíbrio e a forma linearizada (●) da isoterma de adsorção, a temperatura ambiente

do-se  $C_s/n_f$  como a variável dependente e a concentração do cátion sobrenadante,  $C_s$ , como a variável independente.

Como foi ressaltado, considerando-se que os grupos silanóis remanescentes da superfície da sílica gel original são bem menos básicos que o grupo ancorado APTG, os valores de  $n_f$  na Equação 1, nesses processos de adsorção, referem-se somente aos centros básicos do grupo APTG, que contém os átomos de nitrogênio, de oxigênio e de enxofre (tiol). As isotermas dos cátions metálicos Ni(II), Co(II) e Cu(II) na superfície SAPTG, com variação de pH e força iônica constante e iguais a 0,05; 0,1 e 0,5 mol dm<sup>-1</sup>, são mostradas nas Figuras 3 a 5. Os perfis das isotermas observados nestas figuras sugerem que tanto o pH quanto a força iônica da solução afetam a capacidade de retenção dos cátions na matriz modificada. O pH atua de maneira mais significativa que a força iônica e na ordem inversa, isto é, enquanto o aumento da força iônica diminui o grau de cobertura da matriz, o aumento do pH atua no sentido inverso, aumentando a cobertura da matriz. Verifica-se também que,

Tabela 1. Número de moles adsorvidos ( $n_f$ ), força iônica (I), diferentes pH (dif. pH), constante (cte.), para a interação dos cátions divalentes (Me) na superfície SAPTG, a temperatura ambiente

Me(II)	$n_f$ / mmol dm <sup>-3</sup> I = 0,05, dif. pH	$n_f$ / mmol dm <sup>-3</sup> I = 0,1 cte. pH = 7	$n_f$ / mmol dm <sup>-3</sup> I = 0,1 cte. pH = 4	$n_f$ / mmol dm <sup>-3</sup> sem ajuste de pH e I=0
Cu	2,19	1,45	0,83	1,84
Ni	1,70	1,22	0,82	1,18
Co	1,67	0,90	0,88	1,02

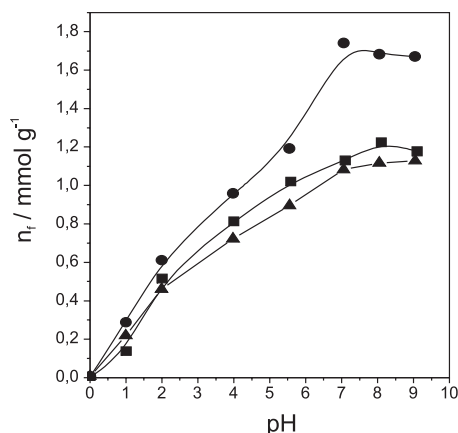


Figura 3. Isotermas de adsorção de Co(II) a diferentes pH e força iônica constante; I: 0,05 (●), 0,1 (■) e 0,5 mol dm<sup>-3</sup> (▲), a temperatura ambiente

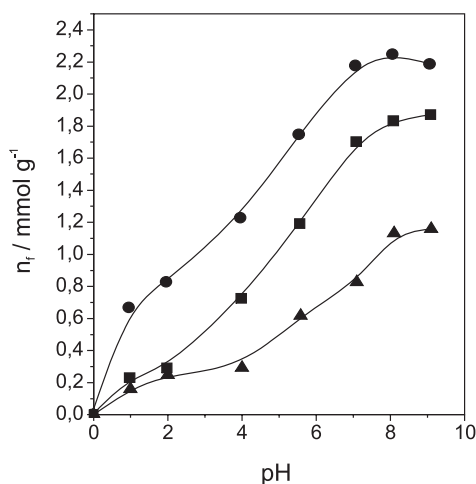


Figura 4. Isotermas de adsorção de Cu(II) a diferentes pH e força iônica constante; I: 0,05 (●), 0,1 (■) e 0,5 mol dm<sup>-3</sup> (▲), a temperatura ambiente

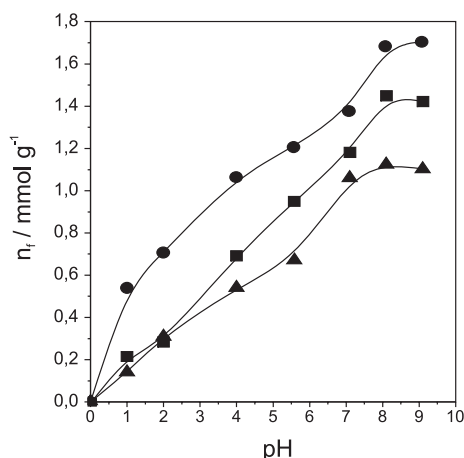


Figura 5. Isotermas de adsorção de Ni(II) a diferentes pH e força iônica constante; I: 0,05 (●), 0,1 (■) e 0,5 mol dm<sup>-3</sup> (▲), a temperatura ambiente

na faixa de pH abaixo de 5, o grau de cobertura dos três cátions varia muito pouco com a força iônica, enquanto um aumento significativo é observado em pH > 5. Esses resultados estão de acordo com os de Spicker e Regalbutto<sup>39</sup>, isto é, para valores extremos de pH (pH = 0 e pH = 14) a força iônica cresce drasticamente, uma

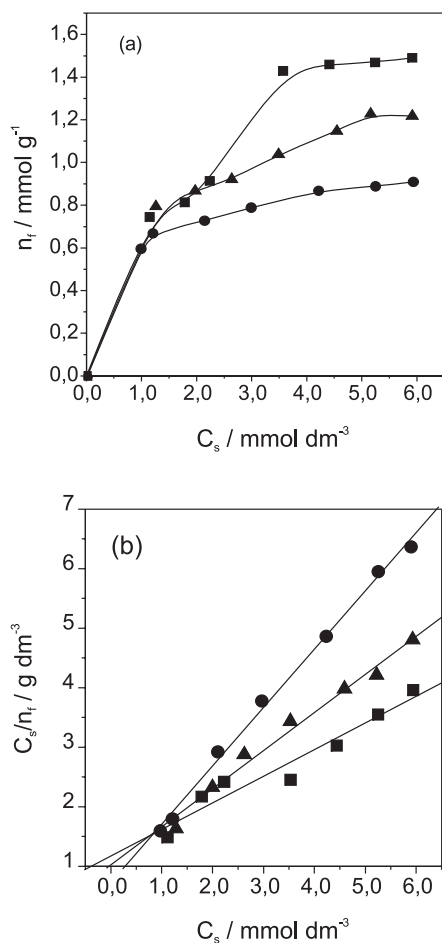
vez que as concentrações dos íons hidroxila e hidrônio tornam-se importantes, quando são comparadas às do eletrólito suporte. Em conseqüência, os íons metálicos são menos atraídos pelos grupos carregados da superfície do sólido, visto que o potencial elétrico é mascarado pela atmosfera iônica em torno do cátion em razão do aumento da força iônica. Conseqüentemente, mesmo na presença de uma forte carga na superfície, o gradiente de potencial entre a superfície sólida e o seio da solução é diminuído. Um aumento da força iônica da solução leva a uma diminuição no potencial da superfície, mesmo para uma forte carga da superfície.

De acordo com as simulações computacionais feitas, utilizando-se o programa Visual MINTEQ, para cálculo das percentagens dos complexos de HS<sup>-1</sup> (grupo que mais se assemelha ao grupo tiol ancorado à matriz de sílica) para com os cátions de Co(II), Ni(II) e Cu(II) e com variação de pH, verifica-se que: a percentagem de grupo HS<sup>-1</sup> que se liga ao Ni(II) e ao Co(II) aumenta à medida que o pH aumenta, passando de valores muito baixo em pH 1 e 2 para valores bem maior que o do cobalto, principalmente em valores de pH < 4; a formação de complexos de Cu(II) só começa a ter algum significado em pH > 4. Por outro lado, a reação entre a matriz SPTGA e os cátions em questão, sob condições fortemente ácidas, seria aquela envolvendo a espécie denotada por SPTGAH<sub>2</sub><sup>+</sup>. A carga positiva em tal espécie, com certeza, dificulta a adsorção dos cátions à matriz, tornando-a menos receptiva aos processos de adsorção e, por conseguinte, menor taxa de adsorção dos cátions é esperada. Entretanto, da observação dos perfis das isotermas das Figuras 3 a 5 verifica-se que uma quantidade apreciável dos cátions foi adsorvida em valores de pH < 4, especialmente em relação ao Cu(II). Uma possível explicação para tal fato seria uma coordenação diferente daquela esperada, ou seja, RSM<sup>+</sup> (R = cadeia orgânica do grupo pendente), isto é, a coordenação de mais de um centro básico do grupo pendente ao cátion metálico, por ex.; uma coordenação bidentada do grupo -COCH<sub>2</sub>SH que, ao coordenar-se aos cátions, formaria com estes um anel de cinco membros, cuja estrutura daria aos cátions adsorvidos maior estabilidade, ou a coordenação através de um outro grupo ligante que seria formado durante o processo de adsorção em meio ácido, provavelmente, entre a água e o grupo orgânico ancorado à matriz SPTGA. Ainda, de acordo com os cálculos, acima de pH > 4 a percentagem dos complexos de Cu(II) com HS formados, cresce da ordem de mais ou menos cem vezes por unidade de pH até pH = 7 e em uma proporção bem menor que este valor, produzindo complexos de enxofre com diferentes percentagens e razões estequiométricas (CuS e Cu<sub>2</sub>S<sub>3</sub><sup>(2-)</sup>) bem como vários produtos de hidrólise. As percentagens dos complexos e dos produtos de hidrólise variam com o pH. Na matriz SPTGA, em pH > 4, onde há a ocorrência de formação de tais complexos de Cu(II) com HS<sup>-</sup>, espera-se que o segundo tipo de complexo (Cu<sub>2</sub>S<sub>3</sub><sup>(2-)</sup>) não seja formado na superfície da matriz por razões relacionadas com suas propriedades geométricas e com a distância relativa ao afastamento dos grupos pendentes ancorados na superfície da sílica gel. Como a adsorção do Cu(II) sobre SPTGA não é exclusivamente nos grupos tióis, as quantidades adsorvidas (Tabela 1) representam os valores relativos aos vários processos de adsorção implementados sobre a superfície de SPTGA. Como exemplo possível, pode citar-se formação de CuS, de δ-OCu<sup>(+)</sup>, de -COCH<sub>2</sub>SCu<sup>(+)</sup>.

O aumento do grau de cobertura da matriz SPTG pelos cátions, com valores crescentes de pH, pode ser explicado como o resultado de diversos fatores, como menor competição entre os íons H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, em virtude da diminuição de sua concentração; os cátions metálicos pelos centros básicos imobilizados na matriz de sílica; formação de complexos com outros átomos do grupo pendente além do tiol, com estequiometrias e simetrias diferen-

tes, ou formação de complexos com os grupos hidroxilas remanescentes da matriz. Por outro lado, a diminuição da cobertura da matriz pelos cátions, com o aumento da força iônica, provavelmente é devida à maior estabilidade dos cátions metálicos, em função do grande número de íons negativos na sua esfera de hidratação e maior densidade de carga positiva nas proximidades dos centros básicos da matriz.

As isotermas de adsorção dos três cátions Cu(II), Ni(II) e Co(II) na matriz SAPTG em pH = 7 e força iônica  $I = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  podem ser observadas na Figura 6a. Pelos perfis das isotermas, observa-se um aumento gradativo no grau de cobertura da matriz pelos cátions, à medida que se aumenta sua concentração em solução; porém, o grau de cobertura que se obteve é maior que o número de grupos tíois existente em SPTGA. As razões para isso já foram explicitadas anteriormente. Essas isotermas estão de acordo com o modelo proposto por Langmuir<sup>43</sup> em maior ou menor grau, conforme se observa na Figura 6b, através da linearidade dos gráficos de  $C_s/n_f$  versus  $C_s$  e dos valores de  $r$  (coeficiente de correlação linear) encontrados na Tabela 2. Dentre esses processos de adsorção, o cobre é o que mais se afastou do modelo de adsorção de Langmuir<sup>43</sup>. Tal comportamento pode ser indicativo de outros tipos de reações acontecendo simultaneamente aos processos de adsorção. Pode-se ainda observar que o grau de cobertura de SPTGA, para a mesma concentração de equilíbrio, a partir de pH > 5, segue a ordem Cu > Ni > Co. De acordo com o Programa MINTEQ, em pH = 7, os íons divalentes de cobalto e de níquel estão quase 100% na forma de



**Figura 6.** Isotermas de adsorção (a) e sua forma linearizada (b), dos cátions divalentes em solução aquosa, na superfície (SAPTG), para Cu (■), Ni (▲) e Co (●), em pH = 7 e à força iônica constante,  $I = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$

**Tabela 2.** Número máximo de moles adsorvidos ( $n^s$ ), constante interfacial ( $b$ ), coeficiente de correlação ( $r$ ), força iônica ( $I$ ), constante (Cte.), para a interação dos cátions divalentes ( $Me$ ) na superfície SAPTG a temperatura ambiente

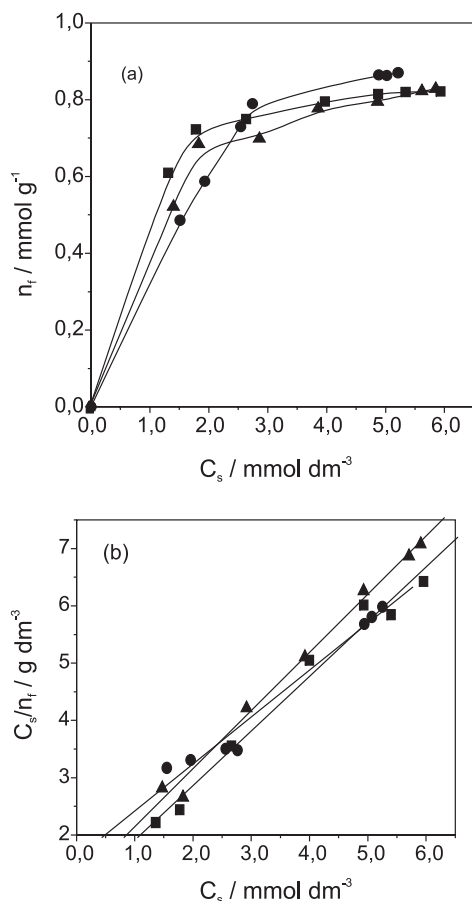
Me(II)	$n^s$ (mmol g <sup>-1</sup> )	$b$ (dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	$r$
Cte. pH=7, I=0,1			
Cu	2,22	383	0,9691
Ni	1,54	654	0,9917
Co	1,02	1350	0,9980
Cte. pH=4, I=0,1			
Cu	1,04	999	0,9900
Ni	0,98	902	0,9954
Co	1,22	511	0,9857
Sem ajuste de pH e I=0			
Cu	2,05	278	0,9983
Ni	1,40	323	0,9982
Co	1,17	121	0,9995

Co(II) e Ni(II). Só em pH > 7, é que estes íons começam a sofrer processos de hidrólise, que são significativos na interpretação dos processos de adsorção. Por outro lado, o Cu(II) a partir de pH > 4 sofre processos de hidrólise, levando à formação de espécies como  $\text{CuOH}^+$ ,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , entre outras, cujas percentagens aumentam à medida que se aumenta o pH, e são importantes na interpretação dos processos de adsorção do cobre. Portanto, não se pode descartar a possibilidade de que uma boa parte do Cu(II) “adsorvida” sobre SPTGA advinha da precipitação de algumas espécies hidrolizadas presentes na solução, impedindo dessa forma que os dados obtidos para os equilíbrios sigam o modelo de Langmuir. Por outro lado, os valores de moles de cátions adsorvidos por grama de SPTGA, para todos os processos de adsorção estudados superam o número de moles de grupos tíois ancorados à matriz. Embora se admita que, além dos grupos tíois, os grupos carbônica e amínico também tenham potencial para adsorver cátions, é possível que se encontre um número de moles de cátions adsorvidos maior que o dos grupos tíois.

A ordem de extração desses cátions estabelecida a partir do número de mol máximo de cátion, adsorvido por grama de SPTGA, é Cu > Ni > Co. Essa seqüência de adsorção deve estar, entre outros fatores, associada ao volume de hidratação<sup>49,50</sup> desses cátions, que apresentam os seguintes valores: 147,8 para cobre e níquel e 169,6 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> para cobalto. A baixa capacidade de adsorção do cobalto talvez esteja relacionada com o grande volume de hidratação, que diminui sua interação com os centros básicos da matriz e, conseqüentemente, diminuindo a quantidade de cátions adsorvida<sup>49,50</sup>. Além disso, a estabilidade dos complexos formados na superfície da matriz SAPTG, no instante que o cátion metálico é adsorvido, deve ser também considerada como um dos fatores responsáveis pela maior ou menor cobertura da matriz.

As isotermas em pH = 4 e força iônica = 0,05 mol dm<sup>-3</sup> são mostradas na Figura 7a e as suas respectivas linearizações, na Figura 7b. As curvas mostram um aumento do grau de cobertura com o aumento da concentração dos cátions em solução. Os coeficientes de correlação linear para todos os processos de adsorção, cujos valores estão na Tabela 2, são da ordem de 0,99, indicando um ajuste razoável entre os dados experimentais e o modelo de Langmuir.

A partir da comparação entre o grau de cobertura da matriz pelos cátions, nas situações onde não houve controle do pH e em pH = 7 e força iônica  $I = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ , foi possível observar que



**Figura 7.** Isotermas de adsorção dos cátions divalentes (a), e a sua forma linearizada (b), em solução aquosa, na superfície (SAPTG), para Co (●), Cu (■) e Ni (▲) em pH = 4, e à força iônica constante  $I = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$

os valores dos graus de cobertura nas duas condições são mais ou menos os mesmos. Por outro lado, em pH = 4, os graus de cobertura de SPTGA são aproximadamente a metade daquela de pH = 7, sendo esta quantidade mais ou menos igual à de grupos pendentes na matriz de sílica

## CONCLUSÕES

A matriz SAPTG adsorve cátions divalentes de cobre, níquel e cobalto de solução aquosa. O grau de cobertura dos cátions cresce com o aumento do pH e decresce com o aumento da força iônica para todos os valores de pH estudados. Tal comportamento é bem semelhante aos processos de adsorção observados para suportes porosos, como alumina e sílica. Em pH = 7, a matriz SPTGA adsorve quase duas vezes mais cátions que em pH = 4. Neste valor de pH, o grau de cobertura é mais ou menos da mesma ordem de grandeza que a dos grupos tióis, isto é, aproximadamente um mmol/grama. Tal fato sugere que, em pH = 7, outros tipos de ligações, além daquelas feitas com os grupos tióis, estão ocorrendo entre os cátions e SPTGA. As isotermas de adsorção de Co(II) e de Ni(II) podem ser descritas, razoavelmente bem, pelo modelo da equação modificada de Langmuir. A isoterma de adsorção do Cu(II) mostra um afastamento significativo deste modelo, devido, provavelmente, a processos de precipitação de seus produtos de hidrólise. Os valores estão relacionados com a intensidade de adsorção, isto é, a intensidade da interação é da mesma ordem de grandeza e, por conseguinte, a separação de um cátion dos outros, através do uso da matriz SPTGA, não será possível.

## AGRADECIMENTOS

À CAPES e ao CNPq pelos auxílios e bolsas concedidos.

## REFERÊNCIAS

- Lyden, D. E.; Luttrell, G. H.; *Anal. Chem.* **1975**, *47*, 1612.
- Lyden, D. E.; Luttrell, G. H.; Patterson, T. A.; *Anal. Chem.* **1975**, *8*, 51.
- Stark, M.; Holmberg, K.; *Biotechnol. Bioeng.* **1989**, *34*, 942.
- Gaspers, P. B.; Robertson, C. R.; Gast, A. P.; *Langmuir* **1994**, *10*, 1699.
- Guedes de Motta, M. M.; Roemer, F. G.; Griepink, B. Z.; *Anal. Chem.* **1977**, *287*, 19.
- Sturgeon, R. E.; Berman, S. S.; Willie, N. N. W.; Desaulmiers, J. A.; *Anal. Chem.* **1981**, *53*, 2337.
- Watanabe, H.; Goto, K.; Taguchi, S.; McLaren, J. W.; Berman, S. S.; Russel, D. S.; *Anal. Chem.* **1981**, *53*, 738.
- Lisikhkin, G. V.; *Mendeleev Chem. J.* **1989**, *34*, 1.
- Iamamoto, M. S.; Gushiken, Y.; *Analyst* **1989**, *114*, 983.
- Jones, D. J.; Cassagneau, T.; Roziere, J. Em *Multifunctional mesoporous inorganic solids*; Siqueira, C. A. C.; Hudson, M. J., eds.; Kluwer Academic Publishers: Netherlands, 1983.
- Prado, A. G. S.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 738.
- Cestari, A. R.; Airoldi, C.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1995**, *6*, 291.
- Costa, C. M. M.; PESCO, C.; *Quim. Nova* **1993**, *16*, 18.
- Prado, A. G. S.; Faria, E. A.; Padilha, P. M.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 544.
- Fonseca, M. G.; Airoldi, C.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 699.
- Lima, I. S.; Lazarin, A.; Airoldi, A.; *Int. J. Biol. Macromol.* **2005**, *36*, 79.
- Fonseca, M. G.; Airoldi, C.; *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *240*, 229.
- Fonseca, M. G.; Oliveira, M. M.; Arakaki, L. N. H.; Espínola, J. G. P.; Airoldi, C.; *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *285*, 50.
- Bresson, C.; Menu, M. J.; Dartiguenave, M.; Dartiguenave, Y.; *J. Environ. Monit.* **2000**, *2*, 240.
- Arakaki, L. N. H.; Augusto Filha, V. L. S.; Espínola, J. G.; Fonseca, M. G.; Oliveira, S. F.; Arakaki, T.; Airoldi, C.; *J. Environ. Monit.* **2003**, *5*, 366.
- Sales, J. A. A.; Airoldi, C.; *Thermochim. Acta* **2005**, *427*, 77.
- Airoldi, C.; de Farias, R. F.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 496.
- Arakaki, L. N. H.; Airoldi, C.; *Quim. Nova* **1999**, *22*, 246.
- Airoldi, C.; Farias, R. F.; *Quim. Nova*, **2000**, *23*, 496.
- Iler, R. K.; *The Chemistry of Silica*, Wiley: New York, 1979.
- Lygin, U. I.; *Kinet. Catal.* **1994**, *35*, 480.
- van der Voot, P.; Vranckem, K. C.; Vansant, E. F.; Rigar, J.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1993**, *89*, 2509.
- Lyden, D. E.; Luttrell, G. H.; Sloan, A. E.; De Angelis, N. J.; *Anal. Chim. Acta* **1976**, *84*, 97.
- Lyden, D. E.; Luttrell, G. H.; *Anal. Chem.* **1975**, *47*, 1612.
- Fang, J. L.; Wu, Y.; Han, K. P.; *Planting Surf. Finishing* **1997**, *84*, 91.
- Parmar, J. M.; Modha, J. J.; Parikh, A. R.; *Indian J. Chem., Sect. B: Org. Chem. Incl. Med. Chem.* **1998**, *3304*, 440.
- Panias, D.; Taxiarchou, M.; Paspaliaris, I.; Kontopoulos, R. A.; *Hydrometallurgy* **1996**, *42*, 257.
- Liebeskind, L. S.; Srogl, J.; Savarin, C.; Polanco, C.; *Pure Appl. Chem.* **2002**, *74*, 115.
- Dutta, S. K.; MacConville, D. B.; Yiangs, W. J.; Antonovichi, P.; Blank, A. B.; *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2517.
- Bhuchar, V. M.; *Nature* **1961**, *191*, 489.
- Arakaki, L. N. H.; Espínola, J. G. P.; Oliveira, S. F.; *Curr. Top. Colloid Interface Sci.* **2001**, *4*, 219.
- Soliman, E. M.; Mahmud, M. E.; Ahmed, S. A.; *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **2002**, *82*, 403.
- Arakaki, L. N. H.; Espínola, J. G. P.; Fonseca, M. G.; Oliveira, S. F.; Sousa, A. N.; Arakaki, T.; Airoldi, C.; *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *273*, 211.
- Brunauer, S.; Emmett, P.; Teller, E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.
- Airoldi, C.; Santos, M. R. M. C.; *J. Matter. Chem.* **1994**, *4*, 1479.
- Adamson, A. W.; *Physical Chemistry of Surface*, 5<sup>th</sup> ed., Wiley: New York, 1990.
- Agashe, K. B.; Regalbuto, J. R.; *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *185*, 174.
- Langmuir, I.; *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38*, 2221.
- Contescu, C.; Vass, M. I.; *Appl. Catalyst* **1987**, *33*, 259.
- Heise, F. J.; Schwarz, J. A.; *J. Colloid Interface Sci.* **1988**, *123*, 51.
- Spieker, W. A.; Regalbuto, J. R.; *Chem. Eng. Sci.* **2001**, *56*, 3491.
- James, R. O.; Healy T. W.; *J. Colloid Interface Sci.* **1972**, *40*, 42.
- Regalbuto, J. R.; Navada, A.; Shahid, S.; Bricker, M. L.; Chen, Q.; *J. Catal.* **1999**, *184*, 335.
- Marcus, Y.; *Isr. J. Chem.* **1972**, *10*, 659.
- Marcus, Y.; *Ion Solvation*, John Wiley: Great Britain, 1985.