

Avaliação da adsorção do SPADNS em diferentes tipos de sílica gel.

Luciene Dias Fernandes Cafer* (PG), Ivanise Gaubeur (PQ) *luciene.fernandes@ufabc.edu.br

Universidade Federal do ABC, CEP 09210-170, Santo André, SP, Brasil.

Palavras Chave: isotermas, SPADNS, sílica gel, SPE.

Introdução

A extração em fase sólida (SPE) é um procedimento empregado na pré-concentração de analitos e a escolha da fase sólida é uma etapa crucial no desenvolvimento de métodos analíticos que utilizam a SPE, por associar parâmetros como seletividade, afinidade e capacidade de retenção do analito¹. A obtenção de novas fases sólidas é um desafio e uma alternativa para melhorar a seletividade, por exemplo, é a modificação das mesmas com reagentes complexantes como o SPADNS (sal trissódico do ácido 1,8-dihidróxi-2-(4-sulfofenilazol)-3,6-naftalenodisulfônico). O objetivo do trabalho é apresentar um estudo das características da adsorção do par iônico SPADNS:CTAB em sílica gel e do SPADNS em sílica gel funcionalizada com 3-aminopropil. Para isso, os dados experimentais de adsorção do par iônico e do SPADNS em função da concentração do complexante, em pH 7, foram aplicados a três modelos de isoterma: Langmuir (L), Freundlich (F) e Dubinin-Radushkevich (D-R).

Resultados e Discussão

Curvas analíticas para o SPADNS ($0,40$ a $8,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) sem e com a adição de $2,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ do tensoativo catiônico CTAB (brometo de cetil-trimetilamônio), ambas em pH = 7, foram obtidas com os seguintes parâmetros: $A_{508} = 2,35 \times 10^4 C + 0,0055$ ($r^2 = 0,9999$, sem CTAB); $A_{508} = 1,84 \times 10^4 C + 0,0223$ ($r^2 = 0,9984$, com CTAB). Estudos cinéticos mostraram um tempo mínimo de 40 e 10 min para a máxima adsorção do par iônico e do SPADNS na sílica gel e sílica gel funcionalizada, respectivamente. Com base nos estudos cinéticos, os dados experimentais da adsorção do par iônico na sílica gel e do SPADNS na sílica gel funcionalizada foram obtidos após contato das soluções com as sílicas em massa, temperatura ($25 \pm 1^\circ\text{C}$), velocidade e tempos constantes, 120 e 60 min, respectivamente. Variou-se a concentração de SPADNS entre ($0,85$ e $8,0$) $\times 10^{-5}$ mol L⁻¹. Os dados experimentais, no mínimo duplicata, foram aplicados aos modelos de L, F e D-R e observou-se um bom ajuste aos três modelos ($r^2 > 0,99$). Os coeficientes linear e angular da equação de L permitem determinar a massa máxima adsorvida e K_L é usado para determinar a entalpia de adsorção. Os coeficientes angular e linear da equação de F permitem determinar o parâmetro n, que indica a

energia dos sítios de adsorção, e K_F (capacidade de adsorção), respectivamente. A partir da equação de D-R é possível determinar a energia de adsorção (E), Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros das isotermas de adsorção

Langmuir	Sílica gel	Sílica gel funcionalizada
$m_{\text{máx ads}}/m_{\text{sílica}}$	$0,612 \pm 0,074$	$23,02 \pm 17,93$
K_L (L g ⁻¹)	$105,28 \pm 44,96$	$35,48 \pm 27,63$
Freundlich	Sílica gel	Sílica gel funcionalizada
K_F (g g ⁻¹)	$23,02 \pm 0,15$	$(1,77 \pm 0,01) \times 10^{-3}$
n	$0,999 \pm 0,001$	$0,999 \pm 0,001$
D-R	Sílica gel	Sílica gel funcionalizada
K_{DR} (mol g ⁻¹)	$(1,18 \pm 0,01) \times 10^{-4}$	$(1,07 \pm 0,01) \times 10^{-3}$
E (kJ mol ⁻¹)	$8,071 \pm 0,004$	$8,062 \pm 0,002$

* $m_{\text{máx ads}}/m_{\text{sílica}}$ (g g⁻¹).

Não é possível fazer uma comparação quantitativa entre as duas sílicas por se tratar de fases sólidas com características diferentes. Porém, observa-se a partir de K_F , uma capacidade de adsorção maior para o sistema par iônico-sílica gel. Em ambos os casos, os valores de $n \approx 1$ indicam sítios de adsorção energeticamente homogêneos e E, entre 4 e 40 kJ mol⁻¹, indicam que a adsorção é física. Os valores de ΔG_{ads} calculados a partir de K_L são iguais a $-27,26$ e $-24,57$ kJ mol⁻¹ na sílica gel não funcionalizada e sílica gel funcionalizada respectivamente, e indicam adsorção favorável.

Conclusões

Os dados experimentais ajustaram-se de forma adequada aos modelos das isotermas de L, F e D-R. Foi possível, em termos quantitativos, conhecer mais a respeito da natureza do processo de adsorção do par iônico (SPADNS:CTAB) em sílica gel e de SPADNS em sílica gel funcionalizada.

Agradecimentos

Universidade Federal do ABC e à FAPESP (2008/09545-1).

¹ Fan, J *et al. Talanta*. 2008, 74, 1020.