

ALGUNS FATORES QUE INFLUENCIAM A ADSORÇÃO DE UMA ESPÉCIE QUÍMICA PELA SÍLICA ORGANOFUNCIONALIZADA*

Yoshitaka Gushikem

Instituto de Química – UNICAMP – CP 6154 – 13081 – Campinas – SP

Recebido em 28/06/91

Silica gel modified with organofunctional groups has been the subject of considerable interest in recent years. Coating the hydrophilic surface with organic groups through known coupling reactions, has opened up the possibility of using modified silica gel to adsorb chemical species from non aqueous solvents. Taking into account the wide use of modified silica in several fields of chemical technology, the aim of this work is to discuss some factors that can affect the adsorption of chemical species on the modified solid – solutions interface.

INTRODUÇÃO

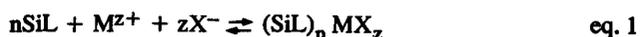
A sílica gel quimicamente modificada com grupos organofuncionais tem sido objeto de considerável interesse em anos recentes. O recobrimento da superfície hidrofílica com moléculas orgânicas através de reações de acoplamento entre $\equiv \text{SiOH}$ da matriz sólida com grupos alcóxidos dos organosilanos, tem possibilitado a utilização dos materiais resultantes para adsorção de espécies químicas de solventes não aquosos¹⁻⁴. Este processo de adsorção na interface do substrato orgânico covalentemente ligado à superfície e à solução é, no entanto, um fenômeno não muito bem conhecido.

A transferência do soluto da solução para a interface sólido-solução ocorre principalmente devido à formação de uma ligação química soluto-molécula orgânica imobilizada⁵⁻⁹. A preferência pela fase sólida é portanto bastante afetada pela natureza da interação soluto-solvente e soluto-soluto. Um outro fator, não muito óbvio no presente caso, é que a capacidade de adsorção do soluto pela fase sólida vai depender também da densidade superficial das moléculas ligadas.

Tendo em vista a importância tecnológica destes materiais para as mais diversas finalidades tais como em reações de catálise¹⁰, cromatografia líquida de alta eficiência¹¹, imobilização de enzimas¹² e em processos de pré-concentração de íons^{13, 14}, o presente trabalho tem como principal objetivo discutir alguns fatores que influenciam a adsorção de espécies químicas na interface do substrato orgânico imobilizado na matriz de sílica gel e solução.

ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS

O processo de transferência do íon metálico da solução para a fase sólida pode ser representado no estado de equilíbrio pela equação química:



onde L representa um ligante neutro ancorado na matriz sólida.

A equação 1 como ela está escrita, explicita que o cátion M^{z+} sendo adsorvido pela fase sólida, é acompanhado pelo seu contra-íon e tudo ocorre como se a espécie neutra MX_z

* Este trabalho é dedicado ao Prof. Ernesto Giesbrecht pelo seu septuagésimo aniversário.

estivesse sendo transferida para a superfície do sólido.

Sendo N o número de moles do ligante L ligado a sílica e m a massa da fase sólida, o grau de funcionalização pode ser definido pela equação:

$$N_o = \frac{N}{m} \quad \text{eq. 2}$$

A quantidade do metal adsorvido pela sílica, N_f , pode ser definida pela equação:

$$N_f = \frac{\sum \{ (\text{SiL})_n \text{MX}_z \}}{m} \quad n = 1, 2, \dots \quad \text{eq. 3}$$

onde $\{ (\text{SiL})_n \text{MX}_z \}$ é o número de moles do complexo na superfície e a somatória se estendendo sobre todas as espécies presentes.

Dividindo-se a equação 3 pela 2, temos a expressão:

$$\theta = \frac{N_f}{N_o} = \frac{\sum \{ (\text{SiL})_n \text{MX}_z \}}{N} \quad \text{eq. 4}$$

onde θ é a fração da superfície ocupada pelos íons metálicos.

Quando somente os grupos organofuncionais são os sítios ativos, os valores de θ estão compreendidos entre 0 e 1. Entretanto, quando a adsorção do soluto ocorre de solventes pouco polares, a espécie MX_z pode ser adsorvida por sítios diferentes daqueles constituídos pelos grupos organofuncionais. Um exemplo disto é mostrado na fig. 1 onde temos a isoterma de adsorção do CuCl_2 pela sílica funcionalizada com a molécula de piperazina¹⁵.

A isoterma 1A mostra que no limite de saturação da superfície, $N_f^{\text{max}} = [N_f]_{[\text{MCl}_2] \rightarrow \infty}$, o valor de $N_f^{\text{max}} > N_o$ indica um valor da fração $\theta > 1$. A explicação para este fato é que grupos polares $\equiv \text{SiOH}$ livres podem adsorver fisicamente a espécie neutra MX_z ².

Sendo assim, a equação 3 pode ser melhor escrita da seguinte maneira:

$$N_f = N_f^o + \frac{\{ \text{MX}_z \}}{m} \quad \text{eq. 6}$$

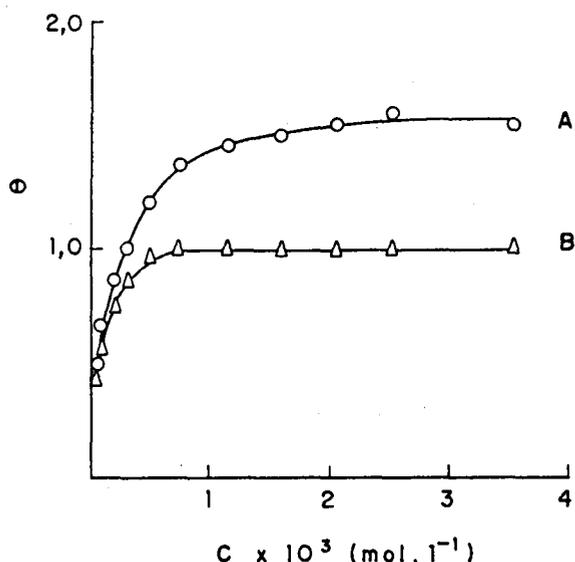
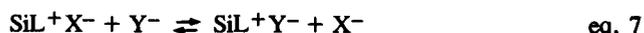


Fig. 1 - Fração θ da superfície do SiL ($L = -(CH_2)_3N(CH_2CH_2)_2N$) em função da concentração do $CuCl_2$, C , de uma solução estancônica a 298 K. (A) curva incluindo a invasão (B) curva corrigida para a invasão.

onde $\{MX_z\}$ é o número de moles de MX_z e a razão $\{MX_z\} / m$ é chamada de termo de invasão da superfície. O valor N_f^0 seria a quantidade de soluto adsorvido exclusivamente pelos grupos organofuncionais. Uma evidência de que a espécie MX_z está apenas fisicamente ligada a superfície, é que ela pode ser removida por uma simples lavagem da superfície com solvente. A curva 1B é resultado da curva 1A através deste procedimento.

PROCESSO DE TROCA IÔNICA

Quando o ligante imobilizado L possui carga, o seu contra-íon pode sofrer reação de troca iônica, quando o sólido SiL^+X^- é imerso num solvente contendo o íon Y^- :



O coeficiente de seletividade K_s para a reação acima pode ser escrito:

$$K_s = \frac{\theta_Y [X]}{\theta_X [Y]} \quad \text{eq. 8}$$

onde θ_X e θ_Y são as frações molares de X^- e Y^- na fase sólida e $[X^-]$ e $[Y^-]$ as concentrações molares de X^- e Y^- na solução. A constante de seletividade K pode ser calculada através da equação:

$$K = K_s \frac{\gamma_X}{\gamma_Y} \cdot \frac{f_Y}{f_X} \quad \text{eq. 9}$$

onde γ_X , γ_Y , f_Y e f_X são os coeficientes de atividade na solução e na fase sólida respectivamente.

A constante de seletividade calculada para a sílica quimicamente modificada com o íon piridínio, $L^+ = -(CH_2)_3-N^+C_5H_5Cl^-$, com diversos Y^- apresentaram os seguintes valores: $ClO_4^- = 18,0$, $SCN^- = 3,2$, $I^- = 0,63$,

$IO_4^- = 0,57$, $Br^- = 0,42$, $ClO_3^- = 0,36$, $BrO_3^- = 0,21$ e $IO_3^- = 0,056$. O material $\equiv Si(CH_2)_3-N^+C_5H_5Cl^-$ é portanto altamente seletivo para o íon ClO_4^- e SCN^- ¹⁶. A razão desta alta seletividade deve-se principalmente ao fato da sílica ser uma matriz rígida e que apresenta uma expansão desprezível quando encharcada.

Em solventes não aquosos, como os íons em solução são normalmente mais associados, é possível ocorrer a adsorção de ânions complexos de uma solução de MX_z , ao invés de uma simples troca iônica:



Neste caso, a espécie MX_z é adsorvida e rearranja na superfície da sílica com o contra-íon X^- do íon piridínio, formando-se o ânion complexo MX_{z+n}^{n-} ^{17, 18}. A isoterma $\equiv Si(CH_2)_3-N^+C_5H_5Cl^-$ é mostrada na fig. 2. Observa-se que a afinidade da fase sólida pelo MCl_2 , decresce na ordem: $Hg \gg Cd > Zn$. O valor de N_f^{\max} depende portanto da estabilidade do ânion complexo conforme pode se deduzir dos valores de K_3 e K_4 , as constantes de estabilidade das espécies MCl_3^- e MCl_4^{2-} . Os valores de $\log K_3$ e $\log K_4$ para cada metal citados na literatura foram: $Hg = 0,70$ e $0,50$; $Cd = -0,24$ e $-0,63$ e $Zn = -0,26$ e $-0,78$ ¹⁹⁻²¹.

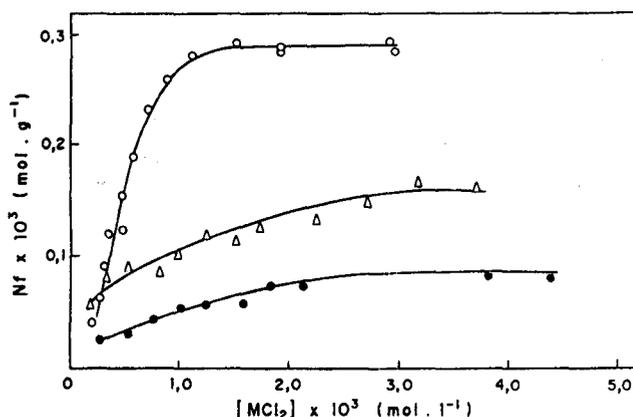


Fig. 2 - Isoterma de adsorção do MCl_2 ($M = Hg$ (o), Cd (Δ) e Zn (●)) por SiL ($L = -(CH_2)_3-N^+C_5H_5Cl^-$) de uma solução etancônica a 298 K.

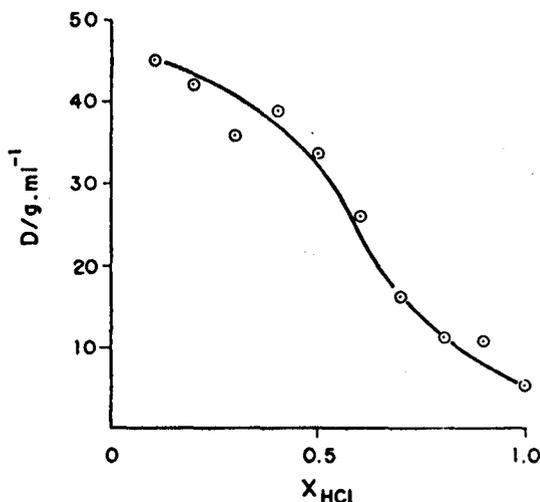


Fig. 3 - Coeficiente de distribuição, D , do $CuCl_2$ em solução aquosa em função da fração molar do HCl (X_{HCl}). Condições experimentais: $T = 298$ K; $[HCl] + [KCl] = 1$ M; material: SiL onde $L = -(CH_2)_3-N^+C_5H_5Cl^-$.

INTERAÇÃO SOLUTO-ION SECUNDÁRIO

O efeito do íon secundário (eletrólito CX adicionado ao MX_2) em alguns casos tem a sua importância no processo de adsorção de MX_2 . Observa-se na figura 3 que a adsorção de CuCl_2 pelo $\equiv \text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+ \text{C}_5\text{H}_5\text{Cl}^-$ em solução aquosa é bastante influenciada pelo aumento de concentração do íon H^+ em solução. O coeficiente de distribuição D, onde $D = N_f / C$, sofre um decréscimo acentuado quando a fração molar de HCl aumenta de 0 a 1²². O mesmo fenômeno é observado na adsorção de HgCl_2 numa mistura binária de LiCl-HCl e LiCl-KCl¹⁷ (ver tabela 1).

Tabela 1 – Adsorção de HgCl_2 pelo SiL^+Cl^- de uma mistura binária de LiCl-HCl e LiCl-KCl de solução aquosa a 298 K^a.

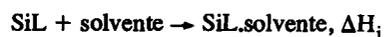
LiCl-KCl		LiCl-HCl	
$N_f/\text{mmol g}^{-1}$	X_{HCl}^b	$N_f/\text{mmol g}^{-1}$	X_{KCl}^c
–	0	–	0
–	0,15	–	0,15
–	0,25	–	0,25
–	0,50	–	0,50
–	0,75	–	0,75
0,036	0,85	0,036	0,85
0,314	1,0	0,084	1,0

^a $L = -(\text{CH}_2)_3 - \text{NC}_5\text{H}_5$ (íon piridínio); ^b $[\text{LiCl}] + [\text{HCl}] = 1,0 \text{ M}$; ^c $[\text{LiCl}] + [\text{KCl}] = 1,0 \text{ M}$; X_{HCl} e X_{KCl} são as frações molares.

A conclusão que podemos tirar destes resultados é que os anions complexos podem formar pares iônicos com os íons secundários na fase da solução, dificultando a transferência do metal para a fase sólida. Os pares iônicos seriam do tipo $\text{C}_m^+ [\text{MCl}_{2+n}]^{m++n-}$.

INTERAÇÃO COM O SOLVENTE

O efeito do solvente no presente caso é da maior importância como podemos observar pelos dados da tabela 2. De maneira geral, com exceção do FeCl_3 , a adsorção é maior quando ela se processa num solvente de menor polaridade. A interação do solvente com o sítio básico é importante como mostra o valor da entalpia de imersão:



onde $\Delta H_i = -20,0 \pm 0,9 \text{ J.g}^{-1}$ em etanol¹
e $\Delta H_i = -13,7 \pm 0,2 \text{ J.g}^{-1}$ em acetona²³;
 $L = -(\text{CH}_2)_3 - \text{NC}_3\text{H}_3\text{N}$ (propilimidazol).

Quando o ligante imobilizado possui habilidade de formar quelatos, como é o caso da sílica modificada $\equiv \text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, o solvente não tem aparentemente uma influência muito grande no valor de N_f^{max} ⁵. As entalpias de reação do CuCl_2 com este material são no entanto: $\Delta H_r = -49,8 \pm 1,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ em acetona e $\Delta H_r = -35,6 \pm 0,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ em etanol.

OUTROS FATORES

A equação 1 mostra que a adsorção química na superfície depende da estequiometria (razão ligante-metal) da reação,

Tabela 2 – Capacidade de adsorção de MX_2 por $\equiv \text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NC}_3\text{H}_3\text{N}$ de uma solução de acetona e etanol a 298 K.

Soluto	$N_f^{\text{max}} / \text{mmol g}^{-1}$	
	Acetona	Etanol
CuCl_2	6,81	2,79
ZnCl_2	3,63	2,57
ZnBr_2	2,61	2,10
ZnI_2	1,70	1,67
CdBr_2	4,14	2,66
CdI_2	2,94	2,95
FeCl_3	3,59	4,61

mas não deixa claro que a densidade superficial das moléculas ligadas à matriz seja um fator importante.

Sendo S_{BET} a área superficial específica do material e admitindo que as moléculas cobrem uniformemente a superfície, a densidade de grupos orgânicos ligados à superfície é dada pela equação:

$$d = \frac{N_o \times N}{S_{\text{BET}}}$$

onde N é o n° de Avogadro.

A distância intermolecular média l_{ij} , pode portanto ser calculada através da equação:

$$l_{ij} = \left[\frac{S_{\text{BET}}}{N_o \times N} \right]^{1/2}$$

Um exemplo do efeito da densidade superficial de moléculas na capacidade de adsorção é mostrado na tabela 3. Observamos que um aumento no grau de funcionalização não implica num aumento proporcional da capacidade de adsorção. Este resultado é compreensível porque o fator estérico sendo importante na formação dos complexos é acentuado pelo fato do substrato orgânico formar uma estrutura bidimensional.

Tabela 3 – Adsorção de CuCl_2 por $\equiv \text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NC}_3\text{H}_3\text{N}$ de uma solução etanólica a 298 K.

N_o mmol g^{-1}	N_f^{max} mmol g^{-1}	d molec nm^{-2}	l_{ij} nm
1,11	0,29	1,2	0,93
0,36 ^a	0,28	0,39	1,6
0,37 ^a	0,28	0,40	1,6

^a Amostras de sílica funcionalizada provenientes de duas preparações diferentes.

Um outro aspecto a ser considerado é a natureza do complexo formado na superfície, $(\text{SiL})_n \text{MX}_2$, visto que o valor de n determina o valor da fração θ . A exemplo do que acontece na solução, o metal pode coordenar com um ou vários ligantes até atingir o número de coordenação máximo. Por razão de natureza estérica, como foi visto acima, o número de ligantes ao redor do íon metálico pode ficar restrito. O espec-

tro eletrônico do $(SiL)_n MX_2$ tem mostrado que variando-se θ , várias espécies químicas podem ser identificadas na superfície¹⁵. Na figura 4, mostramos o espectro eletrônico do $(SiL)_n CuCl_2$ onde L = propilbenzimidazol²⁴. O valor máximo de θ ($\theta = 0,51$) corresponde à formação do complexo $\{SiL\} : \{Cu\} - 2:1$ (uma simetria pseudo-tetraédrica). Uma espécie contendo simetria axial só é detectável em baixos valores de θ ($\theta = 0,063$; $\{SiL\} : \{Cu\} - 6:1$), segundo se constatou pelo estudo de EPR²⁴.

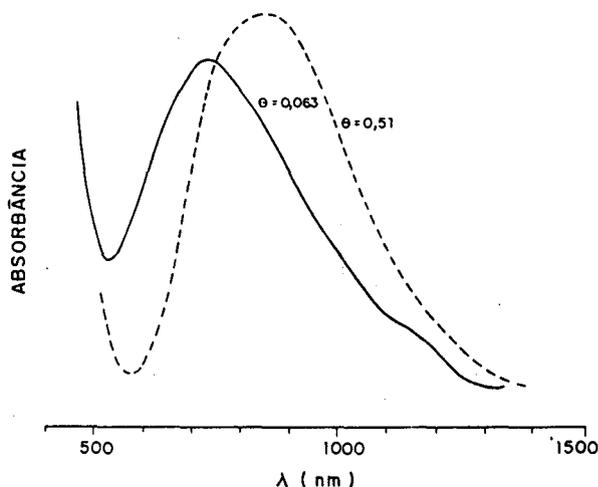


Fig. 4 - Espectro eletrônico do sólido $(SiL)_n CuCl_2$ (L = propilbenzimidazol) onde θ é a fração de cobertura. Os espectros foram obtidos em suspensão de CCl_4 .

REFERÊNCIAS

- Gushikem, Y.; Moreira, J.C.; *J. Colloid Interface Sci.*; (1985), **107**, 70.
- Gushikem, Y.; Yamamoto, M.S.; *J. Colloid Interface Sci.*; (1990), **134**, 275.
- Zaitsev, V.N.; Trofimchuk, A.K.; *Sov. Prog. Chem.*; (1984), **50**, 5.
- Alimarin, I.P.; Nesterenko, P.N.; Ivanov, V.M.; *Dokl. Akad. Nauk SSSR*; (1984), **271**, 234.
- Airoldi, C.; Gushikem, Y.; Espinola, J.G.P.; *Colloids Surf.*; (1986), **17**, 317.
- Lisichkin, G.V.; Kudryavtsev, G.V.; Nesterenko, P.N.; *Zh. Anal. Khim.*; (1983), **38**, 1288.
- Shinoda, S.; Saito, Y.; *Inorg. Chim. Acta.*; (1982), **63**, 23.
- Vertinskaya, T.E.; Kudryavtsev, G.V.; Tikhomirova, T.I.; Fadeeva, V.I.; *Zh. Anal. Khim.*; (1984), **40**, 1090.
- Leyden, D.E.; Luttrell, G.H.; *Anal. Chem.*; (1975), **47**, 1612.
- Kapka, M.; Hetflejš, J.; *Collect. Czech. Chem. Commun.*; (1974), **39**, 154.
- Grimpel, M.; Unger, K.; *Chromatographia*; (1983), **17**, 200.
- Suckling, C.J.; *Chem. Soc. Rev.*; (1977), **6**, 215.
- Moreira, J.C.; Pavan, L.C.; Gushikem, Y.; *Mikrochim. Acta. [Wien]*; (1990), **III**, 107.
- Moreira, J.C.; Gushikem, Y.; *Anal. Chim. Acta.*; (1985), **176**, 263.
- Andreotti, E.I.S.; Gushikem, Y.; *J. Colloid Interf. Sci.*; (1991), **142**, 97.
- Gushikem, Y.; Moreira, W.C.; *Colloid Surf.*; (1987), **25**, 155.
- Yamamoto, M.S.; Gushikem, Y.; *J. Colloid Interface Sci.*; (1989), **129**, 162.
- Yamamoto, M.S.; Gushikem, Y.; *Analyst*; (1989), **114**, 983.
- Belousov, E.A.; Alovainikov, A.A.; *Russ. J. Inorg. Chem.*; (1975), **20**, 803.
- Vasil'ev, V.P.; Kozlovskii, E.V.; Mokeev, A.A.; *Russ. J. Inorg. Chem.*; (1982), **27**, 825.
- Griffiths, T.R.; Anderson, R.A.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1.*; (1984), **80**, 2361.
- Yamamoto, M.S.; Gushikem, Y.; *Quím. Nova*; (1988), **11**, 402.
- Gushikem, Y.; da Silva, M.A.; *J. Colloid Interface Sci.*; (1985), **107**, 81.
- Dias Filho, N.L.; trabalho em andamento.

Publicação financiada pela FAPESP