

ADSORÇÃO DE Ni(II), Cu(II), Zn(II) e Cd(II) SOBRE A SUPERFÍCIE DE SÍLICA GEL MODIFICADA COM O GRUPO N-ACIL, N'-BENZOILTIOURÉIA EM SOLUÇÕES ETANÓLICAS

Creusa Materu Macedo Costa e Celso Pesco

Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá - UEM - Av. Colombo, 3690 - 87020-900 - Maringá - PR

Recebido em 29/10/91; cópia revisada em 29/9/92

Silica gel was functionalized with N-acyl, N'-benzoylthiourea group (SFNBZ) and the characterization by chemical analyses (N and S) and infrared spectroscopy confirms the functionalization. The capacity of the modified silica to adsorb the ions Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II) from ethanolic solution, was studied. The selectivity coefficients of the complexes formed on the support were obtained, and showed the sequence $Cu > Zn \sim Cd \sim Ni$. The average number of ligands bonded by one metal ion on the support ($\bar{n}$), was ~ 2 .

Keywords: Adsorption; N-Acyl, N'-Benzoylthiourea; Silica Gel.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos vêm sendo desenvolvidos métodos para a preparação de novos sorventes e para o estudo de suas propriedades.

Um dos grupos de sorventes de maior interesse é o das sílicas quimicamente modificadas, obtidas pelo método da imobilização de moléculas orgânicas¹⁻⁴.

As áreas de aplicação desses materiais são principalmente análise orgânica, catálise e análise inorgânica. Neste último campo, existe um grande interesse no estudo da sorção de íons metálicos de transição que formam complexos sobre as superfícies das sílicas, cujas seletividades e capacidades de fixação de íons são devidas aos grupos organofuncionais ligados à superfície⁵. Uma importância prática desses estudos está em se aplicar esses sorventes na remoção de metais pesados presentes no meio ambiente, contidos em soluções aquosas e não aquosas (p.ex. álcool combustível).

Neste trabalho, detalhamos o método de preparação da sílica quimicamente modificada com o grupo N-acil, N'-benzoiltiouréia, SFNBZ, bem como os resultados obtidos da aplicação desse material no estudo da adsorção de íons metálicos contidos em soluções etanólicas.

O interesse no sistema estudado é devido ao fato do grupo ligante apresentar uma forte tendência em complexar íons metálicos de transição, conforme se observou em estudos sobre a complexação de metais com N-benzoiltiouréias não suportadas⁶⁻⁸.

PARTE EXPERIMENTAL

Sílica gel 100-Merck (70-230 mesh), com área superficial específica de 243 m²/g, foi inicialmente ativada a 150°C sob alto vácuo, por 8 horas.

SFNBZ foi obtida de acordo com métodos descritos na literatura^{9,10}. As reações de funcionalização da sílica com o grupo N-acil, N'-benzoiltiouréia foram realizadas pelas vias homogênea e heterogênea, em suspensão de tolueno seco sob refluxo e atmosfera de nitrogênio seco.

A análise elemental de N do grupo organofuncional foi processada pelo método clássico de Kjeldhal¹¹.

Para a análise elemental de S do grupo organofuncional, observou-se metodologia descrita na literatura¹²⁻¹⁵: 0,5000 g de SFNBZ foram submetidos à reação de combustão em frasco de oxigênio. Os gases SO₂ e SO₃ liberados da reação foram dissolvidos em solução 2% de peróxido de hidrogênio e transformados em ácido sulfúrico. O enxofre assim transfor-

mado em sulfato foi determinado espectrofotometricamente na região ultravioleta (332nm), pela reação do sulfato com clorânato de bário¹⁴. As medidas de absorbância foram efetuadas em espectrofotômetro Varian, mod. 634.

Os espectros infra-vermelho das sílicas pura ativada e funcionalizadas foram obtidos na região de 4000-1200 cm⁻¹, usando-se pastilhas dos materiais puros ($\sim 10\text{mg/cm}^2$), num espectrofotômetro Carl-Zeiss, mod. Specord M-80.

As áreas específicas das sílicas pura e funcionalizadas foram determinadas pelo método B.E.T., num medidor de área superficial CG 2000, da CG Equipamentos Científicos.

Os experimentos de adsorção das soluções etanólicas dos acetados metálicos de Ni(II), Cu(II), Zn(II) e Cd(II) foram efetuados agitando-se, mecanicamente, cerca de 50mg de SFNBZ com 25ml das soluções dos metais em diferentes concentrações, num banho a 25,0 $\pm$ 0,2°C. As concentrações dos metais Cu, Zn e Cd no equilíbrio foram determinadas em alíquotas dos sobrenadantes por espectrometria de absorção atômica, em aparelho Varian, mod. AA-175. O Ni foi determinado, espectrofotometricamente, em 640 nm com ditioxamida¹⁶. Por diferença de concentração, determinou-se as quantidades dos metais adsorvidos.

RESULTADOS, CÁLCULOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 estão descritas todas as etapas das reações de funcionalização da sílica para a obtenção da SFNBZ, pelas vias homogênea e heterogênea.

Verificou-se através das análises elementares de nitrogênio e enxofre e também pelos espectros infra-vermelho, que as duas vias de reação (homogênea e heterogênea) conduziram ao mesmo produto funcionalizado. As quantidades de N e S obtidas para a SFNBZ foram de 0,805 $\pm$ 0,047 mmol/g e 0,429 $\pm$ 0,009 mmol/g, respectivamente.

Os resultados encontrados para as áreas superficiais específicas da sílica pura degaseificada e do material modificado foram de 243 e 214 m²/g, respectivamente, o que evidencia uma diminuição na área superficial devido à organofuncionalização. Isto ocorre porque os grupos ancorados que recobrem os poros da superfície da sílica fazem com que estes sejam menos acessíveis às moléculas de nitrogênio gasoso, durante a medida da área.

As frequências das vibrações no infravermelho (cm⁻¹) da sílica pura ativada (SPA) e das sílicas funcionalizadas com os grupos 3-aminopropiltietoxissilano (SF3-APTS) e N-acil, N'-benzoiltiouréia (SFNBZ), estão apresentadas na Tabela 1.



SPA (A)	SF3-APTS (B)	SFNBZ (C)	Atribuições
-	-	1540 (s)	ν_{CNH} , δ_{CH} , $\nu_{\text{C}=\text{C}}$
1625	-	-	δ_{HCH}
-	1625 (m,b)	-	δ_{NH_2}
-	-	1640 (s)	ν_{CO}
1875 (w)	1870 (w)	1865 (w)	Combinações do esqueleto da sílica
1980 (w)	1990 (w)	1970 (w)	
-	2990-2860 (m)	2980-2930 (m)	ν_{CH_2}
-	-	3080 (w)	ν_{NH} (IMÍDICO)
~ 3400 (s,b)	~ 3400 (s,b)	~ 3400 (s,b)	ν_{CH}
-	3600 (w)	~ 3600 (w)	ν_{NH} (AMÍNICO)

As modificações mais evidentes observadas no espectro da

- o suporte é uma matriz rígida com ligantes imobilizados, todos do mesmo tipo e uniformemente distribuídos na superfície.

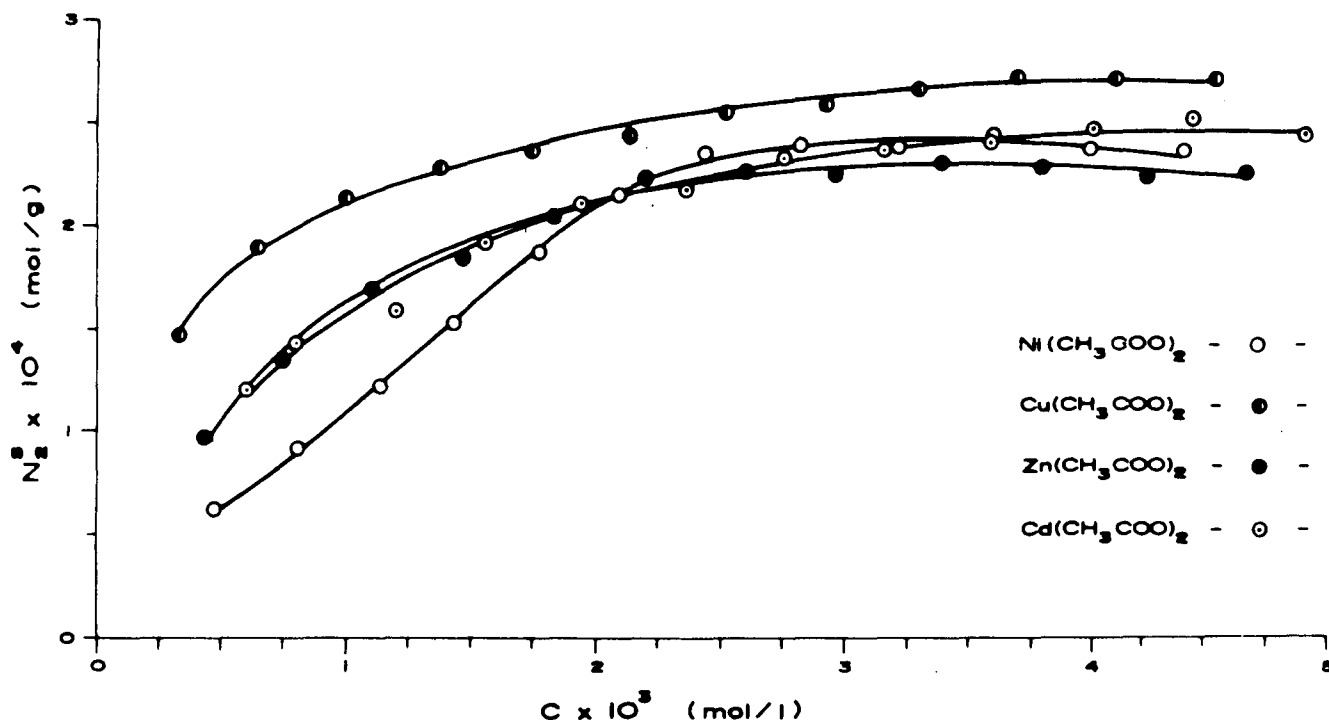


Figura 2. Isotermas de adsorção dos acetatos metálicos de Ni(II), Cu (II), Zn (II) e Cd (II) por SFNBZ em solução etanólica.

- a estabilidade dos complexos metálicos é determinada somente por sua composição e independe do grau de cobertura da superfície pelos íons metálicos.
 - é mantida a neutralidade elétrica nas duas fases: solução e suporte.
 - os ligantes estão fixos e portanto sua concentração independe da diluição da suspensão pela solução.
- A reação de formação do complexo na superfície pode ser representada genericamente pela equação



onde Z é a carga do íon metálico, X⁻ é um ânion simplesmente carregado e R é o grupo ligante, eletricamente neutro, imobilizado na superfície do suporte.

Para o equilíbrio (1), pode-se aplicar uma relação do tipo

$$\frac{\theta_n}{1 - \theta_n} = \gamma_n \cdot C \quad (2)$$

onde θ_n é a fração de ligantes suportados ligados ao metal, sendo que:

$$\theta_n = \frac{n \cdot N_2^S}{C_R^S} \quad (3)$$

Nas equações (2) e (3) tem-se:

N_2^S é a fração do complexo, no equilíbrio, que está sobre a superfície, ou seja, é a concentração dos metais adsorvidos (mol/g suporte).

C_R^S é a concentração total dos ligantes imobilizados na superfície (mol/g).

C é a concentração, no equilíbrio, das espécies MX_Z em solução, ou seja, é a concentração dos metais não adsorvidos (mol/l).

n é o número de ligantes suportados coordenados simultaneamente a um íon metálico.

γ_n é o coeficiente de seletividade dos complexos suportados, igual à razão entre as constantes de velocidade dos processos de sorção e dessorção do metal.

Fazendo-se as substituições na equação (2), seguidas de transformações, obtém-se:

$$\frac{1}{N_2^S} = \frac{n}{C_R^S \cdot \gamma_n \cdot C} + \frac{r}{C_R^S} \quad (4)$$

Considerando-se que o íon metálico quando sorvido sobre a superfície (com cobertura homogênea de ligantes), pode formar complexos imobilizados com diferentes razões entre o metal e o ligante, ou seja, MRX_Z, MR₂X_Z, MR₃X_Z, ..., MR_mX_Z, os coeficientes de seletividade desses complexos, γ_n , podem ser definidos como:

$$\gamma_1 = \frac{[MRX_Z]}{[MX_Z][R]}, \gamma_2 = \frac{2[MR_2X_Z]}{[MX_Z][R]}, \dots, \gamma_m = \frac{m[MR_mX_Z]}{[MX_Z][R]} \quad (5)$$

e o número médio de ligantes suportados ligados a um íon metálico, será:

$$\bar{n} = \frac{[MRX_Z] + [MR_2X_Z] + \dots + [MR_mX_Z]}{N_2^S} \quad (6)$$

Levando-se em conta que a concentração total dos ligantes imobilizados na superfície é igual ao somatório das concentrações de todas as espécies contendo ligantes, complexadas ou não, ou seja:

$$C_R^S = [R] + [MRX_Z] + [MR_2X_Z] + \dots + [MR_mX_Z] \quad (7),$$

e que a concentração total de metal na superfície é:

$$N_2^S = [MRX_Z] + [MR_2X_Z] + \dots + [MR_mX_Z] \quad (8),$$

a equação (4) pode ser escrita:

$$\frac{1}{N_2^S} = \frac{\bar{n}}{C_R^S \cdot \Gamma_{\bar{n}} \cdot C} + \frac{\bar{n}}{C_R^S} \quad (9)$$

onde $\Gamma_{\bar{n}}$ é o coeficiente de seletividade igual a $\sum_{m=1}^n \gamma_m$

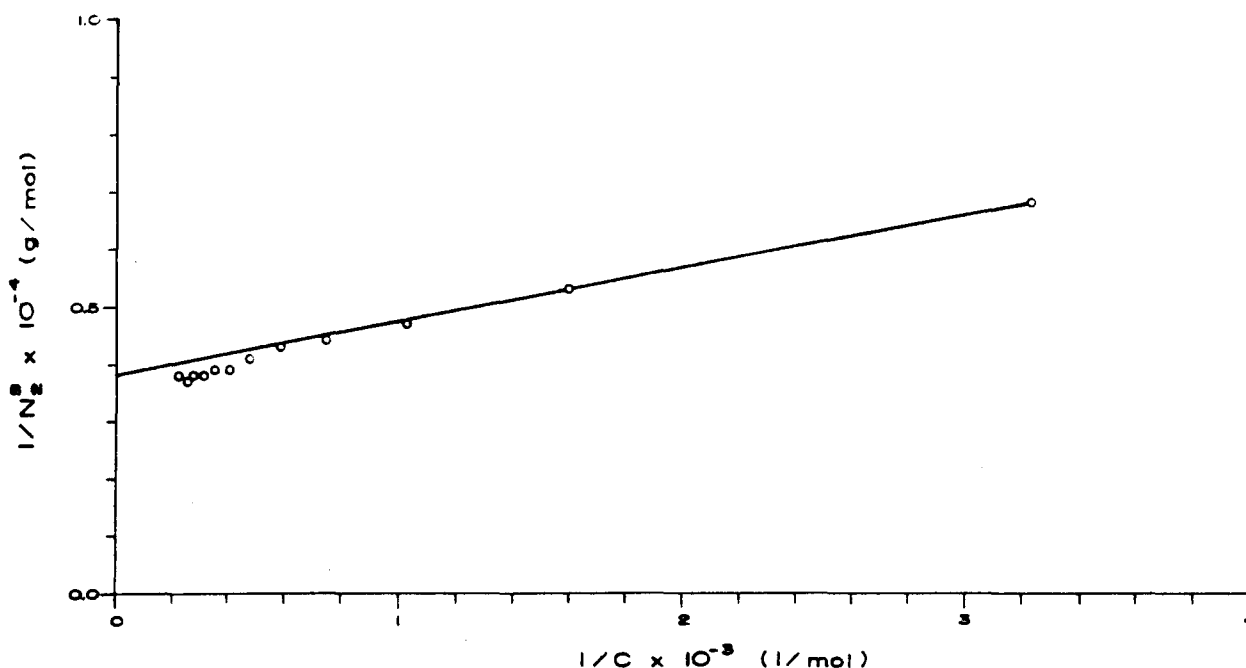


Figura 3. Dependência de $1/N_2^S$ em função de $1/C$ de acordo com dados de adsorção de acetato de cobre (II), por SFNBZ em solução etanólica.

Na equação (9) obviamente há uma relação linear entre $1/N_2^S$ e $1/C$. Assim, colocando-se num gráfico o recíproco da concentração do metal sorvido sobre a superfície, $1/N_2^S$, como uma função de $1/C$ e com um C_R^S conhecido, calcula-se o número médio de ligantes imobilizados coordenados a um íon metálico ($\bar{n}$) e também o valor do coeficiente de seletividade ($\Gamma_{\bar{n}}$).

Aplicando-se a equação (9) ao processo de sorção dos acetatos metálicos de Ni, Cu, Zn e Cd (MX_2) por SFNBZ (R), obteve-se para cada metal, os gráficos a partir dos valores de $1/N_2^S$ x $1/C$ (ambos obtidos das isotermas de adsorção). Além disso, com os valores de C_R^S conhecidos (obtidos das análises elementares de nitrogênio e enxofre do grupo funcional suportado), calculou-se os valores de $\bar{n}$ e $\Gamma_{\bar{n}}$ para cada metal (Tabela 2).

Analisando-se os gráficos, por exemplo no caso do cobre

Tabela 2. Resultados do cálculo de $\bar{n}$ e $\Gamma_{\bar{n}}$ a partir dos dados de adsorção dos acetatos de Ni (II), Zn(II) e Cd(II) por SFNBZ.

Metal	$\bar{n}$	$\Gamma_{\bar{n}}$ (1/mol)
Ni	1,89	0,747 x 10^3
Cu	1,65	4,49 x 10^4
Zn	1,67	1,58 x 10^3
Cd	1,50	1,25 x 10^3

(Figura 3), observou-se que a relação linear existe para uma concentração de metal suportado, N_2^S $2,4 \times 10^{-4}$ mol/g. Para um grau de cobertura maior, são observados desvios da linearidade, o que é uma indicação da reestruturação dos complexos na superfície, acompanhada de uma diminuição do número $\bar{n}$, isto porque, nessas condições, a concentração de ligantes suportados não complexados é insignificante.

Dos resultados apresentados na Tabela 2, verifica-se que o número médio de ligantes imobilizados ligados a cada metal ($\bar{n}$) é ~2 (nos intervalos que seguem a linearidade) e que a seletividade dos metais segue a ordem Cu > Zn ~ Cd ~ Ni, sendo que o valor de $\Gamma_{\bar{n}}$ para o cobre é cerca de 40 vezes maior do que para os outros metais.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem do Instituto de Química - UNICAMP, pelas valiosas discussões e pelo uso do espectrofotômetro IV; ao CNPq pelo auxílio financeiro. C.P. agradece também à CAPES pela bolsa de pós-graduação.

REFERÊNCIAS

1. Unger, K.K.; Becker, N.; Roumeliotis, P.; *J. Chromatogr.*, (1976), 125, 115.
2. Leyden, D.E.; Luttrell, G.H.; *Anal. Chem.*, (1975), 47, 1612.
3. Leyden, D.E.; Luttrell, G.H.; *Anal. Chim. Acta*, (1976), 84, 97.
4. Whitehurst, D.D., *Chemtech*, (1980), 44.

5. Kudryavtsev, G.V.; Lisichkin, G.V.; Uvanov, V.M.; *J. Anal. Chem. of the USSR*, (1983), **38**, 16
6. Costa, C.M.M.; Gushikem, Y.; *Inorg. Chim. Acta*, (1984), **90**, 133
7. Beyer, L.; Royer, E.; Henning, H.; Hartmann, H.; Liebscher, J.; *J. Prakt. Chem.*, (1975), **317**, 829
8. Kleinpeter, E.V.; Behrendt, S.; Beyer, L.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, (1982), **495**, 105
9. Tundo, P.; Venturello, P.; Angeletti, E.; *J. Am. Chem. Soc.* (1982), **104**, 6547.
10. Nair, G.V.; *J. Ind. Chem. Soc.*, (1963), **40**, 953.
11. Vogel, A.I.; *Análise Inorg. Quantitativa*, Ed. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 4^a Ed., (1981), pp. 75-89.
12. Kolthoff, J.M.; Elving, P.J.; *Treatise on Analytical Chem.*, Part. II Vol. 12, (1961), pp. 84-108.
13. Bertolacini, R.J.; Barney, J.E.; *Anal. Chem.* (1975), **29**, 281.
14. Bertolacini, R.J.; Barney, J.E.; *Anal. Chem.*, (1958), **30**, 202.
15. Lysyl, J.; Zarembo, J.; *Anal. Chem.*, (1958), **30**, 3.
16. Fries, J.; *Analisis de Trazas*, E. Merck, Darmstadt, (1971), p. 122.
17. Iler, R.K.; *The Chemistry of Silica*, John Wiley & Sons, N. Y., (1979), pp. 622-714.
18. Beyer, L.; *Z. Chem.*, (1980), **20**, 268.
19. Behendtd, S.; Beyer, L.; Dietze, F.; Kleinpeter, E.; Hoyer, E.; Ludwig, E.; Uhleman, E.; *Inorg. Chim. Acta*, (1980), **43**, 141.
20. Kukushin, Y.N.; Sibirskaya, V.V.; Vorobiev, N.V.; Hoyer, E.; Beyer, L.; Avetikyan, G.B.; Strukov, V.V.; Pogareva, V. G.; *Zh. Obshch. Kim.*, (1982), **51**, 167.
21. Filippov, A.P.; *Theoretical and Experimental Chemistry*, (1984), **19**, 427.