

## ADSORÇÃO DE CÁTIONS METÁLICOS PELA SÍLICA QUIMICAMENTE MODIFICADA COM ÍON PIRIDÍNIO

Margarida S. Iamamoto e Yoshitaka Gushikem

*Instituto de Química da UNICAMP; Caixa Postal 6154; 13081 – Campinas (SP)*

Recebido em 4/5/88

### ABSTRACT

Silica gel with a specific surface area of  $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  was functionalized with pyridinium ions resulting the material  $\equiv \text{Si}(\text{CH}_2)_3 - \overset{+}{\text{N}}\text{C}_5\text{H}_5 \text{Cl}^-$  with an exchange capacity of  $0.47 \text{ mmol g}^{-1}$ . Adsorption from solution of anionic complexes  $\text{MCl}_{n-z-n}$  ( $n > z$ ,  $\text{M} = \text{Cu(II)}, \text{Zn(II)}, \text{Cd(II)}, \text{Ni(II)}$  and  $\text{Hg(II)}$ ) was investigated in presence of the electrolytes  $\text{YCl}$  ( $\text{Y} = \text{H}^+, \text{Li}^+$  and  $\text{K}^+$ ). The distribution coefficient,  $D$ , depends of the electrolyte type and in some case the decrease of the adsorption process was due to the formation of  $\text{Y}_m \text{MCl}_{n-z-n+m}$  ( $m \leq |z-n|$ ) ion pair in solution phase. At high concentrations of  $\text{YCl}$  the limit of  $D$  showed the following results, according with an increasing affinity order of the metal ions by the organofunctionalized matrix a) from  $\text{HCl}$ :  $\text{Cu} < \text{Zn} \sim \text{Cd} < \text{Ni} < \text{Hg}$  b) from  $\text{LiCl}$ :  $\text{Hg} < \text{Cd} < \text{Zn} < \text{Cu} < \text{Ni}$  c) from  $\text{KCl}$ :  $\text{Cu} < \text{Zn} \sim \text{Cd} \sim \text{Ni} < \text{Hg}$ . It was also observed that the material can perfectly be used in preconcentration of metal ions present in a concentrated  $\text{HCl}$  solution.

### RESUMO

A sílica gel com uma área específica de  $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  foi funcionalizada com íons piridínio resultando no material  $\equiv \text{Si}(\text{CH}_2)_3 - \overset{+}{\text{N}}\text{C}_5\text{H}_5 \text{Cl}^-$  com uma capacidade de troca iônica de  $0,47 \text{ mmol.g}^{-1}$ . A adsorção de íons metálicos na forma de ânions complexos  $\text{MCl}_{n-z-n}$  ( $n > z$ ;  $\text{M} = \text{Cu(II)}, \text{Zn(II)}, \text{Cd(II)}, \text{Ni(II)}$  e  $\text{Hg(II)}$ ) de uma solução aquosa foi estudada em presença de eletrólitos  $\text{YCl}$  ( $\text{Y} = \text{H}^+, \text{Li}^+$  e  $\text{K}^+$ ). O coeficiente de distribuição,  $D$ , depende do eletrólito empregado, e em alguns casos houve uma diminuição no processo de adsorção do íon metálico devido à formação de um par iônico do tipo  $\text{Y}_m \text{MCl}_{n-z-n+m}$  ( $m \leq |z-n|$ ) em solução. Os valores limites de  $D$  para concentrações elevadas de  $\text{YCl}$  mostraram, na ordem crescente de afinidade do metal pela matriz organofuncionalizada, os seguintes resultados: a) em  $\text{HCl}$ :  $\text{Cu} < \text{Zn} \sim \text{Cd} < \text{Ni} < \text{Hg}$  b) em  $\text{LiCl}$ :  $\text{Hg} < \text{Cd} < \text{Zn} < \text{Cu} < \text{Ni}$  c) em  $\text{KCl}$ :  $\text{Cu} < \text{Zn} \sim \text{Cd} \sim \text{Ni} < \text{Hg}$ . Observou-se também que o material pode perfeitamente ser empregado em processo de pré-concentração de íons metálicos presentes em uma solução concentrada de  $\text{HCl}$ .

### INTRODUÇÃO

O interesse existente em se obter sílica gel quimicamente modificada com grupos organofuncionais, está principalmente relacionado com a excepcional resistência mecânica e química apresentada pela matriz de sílica em comparação com seus congêneres orgânicos<sup>1</sup>, muito mais limitados nestes dois aspectos. Especial atenção tem sido dada à sílica gel organofuncionalizada com o íon piridínio, devida a sua alta seletividade no processo de troca iônica com diversos ânions inorgânicos<sup>2,3</sup> e também na adsorção de ânions complexos<sup>4</sup>.

Devido à crescente utilização desses materiais em processos de pré-concentração e separação de íons metálicos<sup>5-8</sup>, utilização em colunas de cromatografia de alta resolução<sup>9,10</sup> e em processos catalíticos<sup>11</sup>, torna-se necessário que as investigações sejam intensificadas com estes materiais, tendo em vista as suas imensas potencialidades de aplicações tecnológicas.

O objetivo deste trabalho é de relatar alguns resultados obtidos pelo emprego da sílica gel funcionalizada com o íon piridínio,  $\equiv \text{Si}(\text{CH}_2)_3 - \overset{+}{\text{N}}\text{C}_5\text{H}_5 \text{Cl}^-$ , no estudo de adsorção em meio aquoso de diversos íons metálicos como  $\text{Ni(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Zn(II)}, \text{Cd(II)}$  e  $\text{Hg(II)}$ .

### PARTE EXPERIMENTAL

A sílica gel de área específica  $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  foi inicialmente desidratada a uma temperatura de  $150^\circ\text{C}$  em alto vácuo ( $\sim 10^{-4} \text{ mm Hg}$ ), conforme procedimentos já descritos anteriormente<sup>3</sup>. Preparou-se a seguir uma suspensão contendo  $50 \text{ g}$  da sílica ativada,  $13 \text{ g}$  ( $6,5 \times 10^{-2} \text{ mol}$ ) de 3-cloropropiltrimetoxissilano e  $200 \text{ ml}$  de tolueno seco, a qual foi submetida ao aquecimento por  $8 \text{ h}$  em atmosfera de nitrogênio e constante agitação, na temperatura de refluxo do solvente. A mistura resultante foi posteriormente filtrada e lavada várias vezes com etanol anidro e finalmente degaseificada a  $150^\circ\text{C}$  em alto vácuo. O material assim obtido foi então suspenso em cerca de  $200 \text{ ml}$  de piridina pura e aquecido a  $100^\circ\text{C}$  por  $120 \text{ h}$  com constante agitação. O material organofuncionalizado foi lavado com tolueno, etanol, éter dietílico e finalmente a  $150^\circ\text{C}$  em alto vácuo.

A capacidade de troca do material  $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NC}_5\text{H}_5\text{Cl}^-$  que doravante designaremos por  $\text{SiL}^+\text{Cl}^-$ , foi determinada agitando-se 0,1 g do material com 20 ml de  $\text{HNO}_3$  0,1 M por trinta minutos e o  $\text{Cl}^-$  liberado, determinado pela titulação potenciométrica usando-se  $\text{AgNO}_3$  como titulante.

As medidas de adsorção foram feitas pela técnica de batelada, colocando-se entre 0,1 a 0,5 g do material funcionalizado em presença do haleto metálico e do eletrólito. Os tubos foram agitados por 3 horas num banho termostático a  $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$ . As soluções foram filtradas e a quantidade de metal determinada segundo técnicas analíticas já descritas anteriormente<sup>12</sup>.

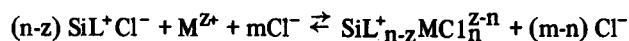
Como o grupo organofuncional pode ser lixiviado após as diversas operações de regeneração do material, foram obtidos os espectros infravermelho entre 2000 e  $1400\text{ cm}^{-1}$ . As bandas foram observadas (em  $\text{cm}^{-1}$ ) em 1630 (s), 1578 (w), 1500 (sh), 1484 (s) e 1409 (w) (s = forte, w = fraca, sh = ombro), sendo que elas estão plenamente de acordo com as observadas para o cloreto de metilpiridínio no estado sólido: 1632 (s), 1581 (w), 1501 (s) e 1486 (w)<sup>13</sup>.

As experiências de pré-concentração dos íons metálicos, foram feitas utilizando-se de uma coluna de vidro empacotada com 2,5 g de  $\text{SiL}^+\text{Cl}^-$ . Percolamos através desta coluna, com um fluxo de 0,025 ml/s, 10 ml de uma solução 2 M em HCl e  $5,10^{-3}$  M do íon metálico. O metal adsorvido foi a seguir eluído com 50 ml de água pura e o teor de metal redeterminado conforme procedimento já descrito<sup>12</sup>.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

A determinação do teor do íon  $\text{Cl}^-$  no  $\text{SiL}^+\text{Cl}^-$  mostrou uma capacidade de troca de  $0,47\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ . Admitindo que a área específica do material não tenha sofrido grande variação pela organofuncionalização, a densidade de grupos ligados à matriz é da ordem de  $0,55\text{ molec}\cdot\text{nm}^{-2}$  com um distanciamento médio entre eles de  $\sim 0,14\text{ nm}$ .

O processo de adsorção do ânion complexo pelo  $\text{SiL}^+\text{Cl}^-$  pode ser descrito através da equação:



onde  $z$  é a carga do metal e  $n > z$ .

Chamando de  $N_f$  a quantidade de metal adsorvido por grama do material e  $C$  a concentração do íon metálico em solução, definimos o coeficiente de distribuição através da equação:

$$D = N_f/C = \text{SiL}_{n-z}^+\text{MCl}_m^{z-n} / \sum \text{MCl}_n^{z-n} \quad n = 0, 1, \dots, N$$

onde  $N$  é o nº de coordenação do ânion complexo.

Pela Figura 1, observamos que o coeficiente de distribuição varia na ordem:  $\text{Cu(II)} < \text{Zn(II)} < \text{Cd(II)} < \text{Ni(II)} < \text{Hg(II)}$ . Pelos valores do coeficiente de distribuição, observamos que o  $\text{SiL}^+\text{Cl}^-$  é altamente seletivo para o  $\text{Hg(II)}$  e  $\text{Ni(II)}$ . Os valores de  $N_f$  no limite de saturação i.e.  $|\text{Nf}|[\text{HCl}] \rightarrow \infty$ , são para cada metal (em  $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ):  $\text{Cu(II)} \sim 0,011$ ,  $\text{Zn(II)} = \text{Cd(II)} \sim 0,043$ ,  $\text{Ni(II)} \sim 0,20$  e  $\text{Hg(II)} \sim 0,31$ .

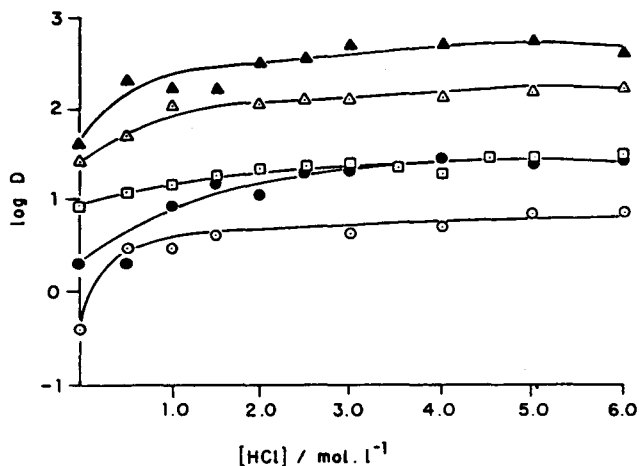


Figura 1. Log D vs [HCl]. (○) Cu(II), (□) Zn(II), (●) Cd(II), (△) Ni(II) e (▲) Hg(II).

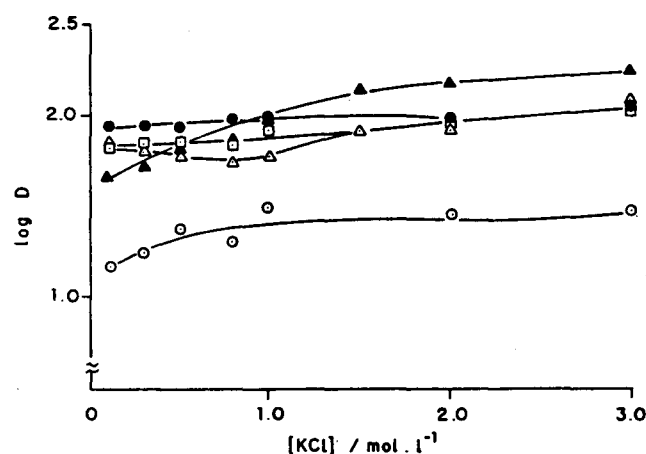


Figura 2. Log D vs [KCl]. (○) Cu(II), (□) Zn(II), (●) Cd(II), (△) Ni(II) e (▲) Hg(II).

A adsorção do ânion complexo em presença do eletrólito KCl, Figura 2, segue a ordem  $\text{Cu(II)} < \text{Zn(II)} < \text{Cd(II)} < \text{Ni(II)} < \text{Hg(II)}$ . Os valores de  $|\text{Nf}|[\text{KCl}] \rightarrow \infty$  são um pouco diferentes daqueles obtidos em solução de HCl i.e., (em  $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ )  $\text{Cu(II)} \sim 0,035$ ,  $\text{Zn(II)} \sim 0,12$ ,  $\text{Cd(II)} \sim 0,13$ ,  $\text{Ni(II)} \sim 0,14$  e  $\text{Hg(II)} \sim 0,19$ . Com exceção de  $\text{Hg(II)}$  e  $\text{Ni(II)}$ , estes valores são maiores para os demais íons em solução de KCl.

A adsorção do ânion complexo em presença do eletrólito LiCl mostra que o efeito do cátion é significativo com este eletrólito (Figura 3). Observamos por exemplo que o íon  $\text{Hg(II)}$  não é adsorvido pelo  $\text{SiL}^+\text{Cl}^-$  em presença do LiCl, o que representa, portanto, um resultado totalmente diferente daquele obtido em presença de HCl ou KCl com este íon. Com exceção do  $\text{Cu(II)}$ , houve para os demais íons uma redução no valor do coeficiente de distribuição.

A diferença na afinidade pelos diversos metais pela matriz, depende inicialmente da natureza da própria matriz, a qual devido à sua alta rigidez possui pequena tendência ao inchamento em presença do solvente. Um outro fator

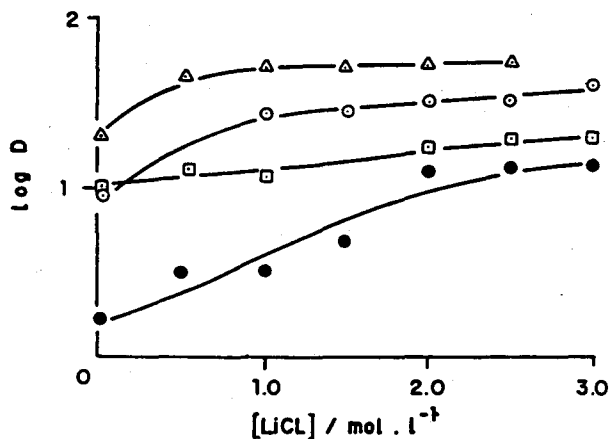


Figura 3. Log D vs [LiCl]. (○) Cu(II), (□) Zn(II), (●) Cd(II) e (Δ) Ni(II).

deve-se à própria estabilidade do ânion complexo  $MCl_n^{z-n}$  em solução, sendo que a elevada afinidade da matriz pelo M(II) deve-se a este fato<sup>14-16</sup>. O terceiro fator é aquele devido ao cátion do eletrólito, o qual pode interferir na adsorção do ânion complexo devido a possibilidade de formação de pares iônicos em solução<sup>4</sup>. Um exemplo disto é mostrado através dos resultados das Figuras 1 e 2 onde observamos que o Cu(II) possui um valor de D maior em solução de KCl do que em solução de HCl. A adsorção de Cu(II) a partir de uma mistura de HCl e KCl, onde a concentração total dos eletrólitos foi mantida em 1,0 M, é mostrada na Figura 4. O aumento da fração molar  $X_{HCl}$ , faz com que haja um decréscimo na adsorção do íon metálico, o que sugere que em concentrações mais elevadas do íon  $H^+$ , a formação de pares iônicos do tipo  $H_mMCl_n^{z-n+m}$  ( $m < |z-n|$ ) em solução, seja favorecida, diminuindo, então, a quantidade de íons complexos que se transferem da solução para a fase sólida.

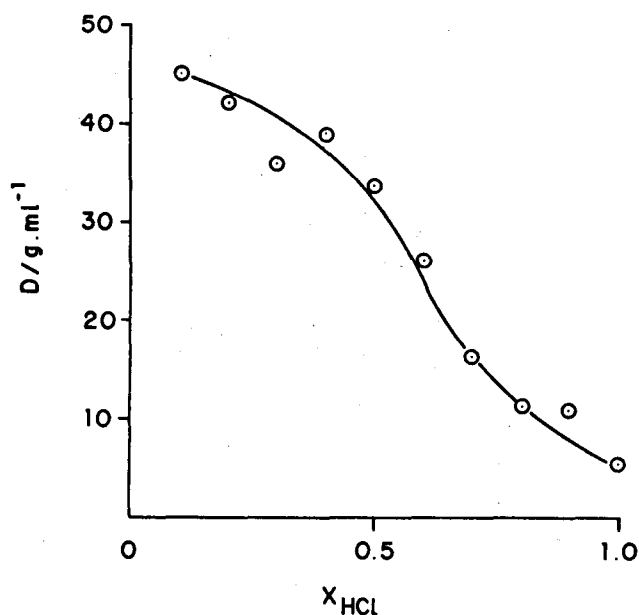


Figura 4. Log D vs fração molar de uma mistura HCl e KCl.

Tabela 1. Pré-concentração dos íons metálicos numa coluna empacotada com  $SiL^+Cl^-$ .

Metais	$Na \times 10^5$	$Nr \times 10^5$	$(Nr/Na) \times 100$
	mol	mol	
Ni(II)	5,02	5,00	99,6
Cu(II)	4,90	4,90	100,0
Zn(II)	4,92	4,90	99,7
Cd(II)	4,89	4,89	100,0
Hg(II)	4,95	4,93	99,6

Na = moles do metal percolados pela coluna.

Nr = moles de metal recuperados.

A capacidade de adsorção dos íons metálicos pelo  $SiL^+Cl^-$ , bem como a seletividade apresentada pelo mesmo, torna este material extremamente interessante para ser utilizado em colunas cromatográficas. Na tabela 1 mostramos que  $SiL^+Cl^-$  é capaz de preconcentrar os íons e depois facilmente liberá-los por eluição com solvente puro, assegurando em todo caso uma recuperação de praticamente 100%.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores desejam agradecer à FAPESP pelo auxílio financeiro e a Margarida S. Iamamoto pela bolsa recebida.

#### REFERÊNCIAS

- Leyden, D.E.; Luttrell, G.H.; Nonidez, W.K.; Werho, D.B.; *Anal. Chem.* (1976) 48, 67.
- Tundo, P.; Venturello, P.; Angeletti, E.; *J. Am. Chem. Soc.* (1982) 104, 6547.
- Gushikem, Y.; Moreira, W.C.; *Colloids Surfaces* (1987) 25, 155.
- Iamamoto, M.S.; Gushikem, Y.; *J. Colloid Interface Sci.*, aceito para publicação.
- Lührmann, M.; Stelter, N.; Kettrup, A.; *Fresenius Z. Anal. Chem.* (1985) 322, 47.
- Marshall, M.A.; Mottola, H.A.; *Anal. Chem.* (1985) 57, 729.
- Moreira, J.C.; Gushikem, Y.; *Anal. Chim. Acta* (1985) 176, 263.
- Vertinskaya, T.E.; Kudryavtsev, G.V.; Tikhomirova, T.I.; Fadeeva, V.I.; *J. Anal. Chem. U.S.S.R.* (1986) 40, 1090.
- Gimpel, M.; Unger, K.; *Chromatographia* (1982) 16, 117.
- Gimpel, M.; Unger, K.; *Chromatographia* (1983) 17, 200.
- Tundo, P.; Venturello, P.; Angeletti, E.; *J. Am. Chem. Soc.* (1982) 104, 6551.
- Gushikem, Y.; Moreira, J.C.; *J. Colloid Interface Sci.* (1985) 107, 70.

<sup>13</sup> Spinner, E.; *Aust. J. Chem.* (1967) 20, 1805.

<sup>14</sup> Vasil'ev, V.P.; Kozlovskii, E.V.; Mokeev, A.A.; *Russ. J. Inorg. Chem.* (1982) 27, 825.

<sup>15</sup> Griffiths, T.R.; Anderson, R.A.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* (1984) 80, 2361.

<sup>16</sup> Sillen, L.G., "Stability Constants of Metal Ion Complexes", Section I, Inorganic Ligands, The Chemical Society, London (1964).

## ARTIGO

# DETERMINAÇÃO DE CONSTANTES DE FORMAÇÃO DE COMPLEXOS METÁLICOS EM SOLUÇÕES AQUOSAS ATRAVÉS DE MEDIDAS DE CONCENTRAÇÃO HIDROGENIÔNICA

Eucler B. Paniago e Sandra Carvalho

Departamento de Química do ICEx-UFMG; 31270 – Belo Horizonte (MG)

Recebido em 9/3/88

## ABSTRACT

The text presents a recommended methodology for the determination of formation constants of metal complexes ( $\beta_n$ ) in aqueous solution, based on measurements of hydrogen ion concentrations. After revision of theoretical aspects, a routine for experimental planning is outlined. The indicated is indicated.

## RESUMO

O texto aborda uma metodologia recomendada para a determinação de constantes de formação ( $\beta_n$ ) de complexos metálicos em solução aquosa, baseada em medidas de concentração hidrogeniônica. É feita uma revisão dos aspectos teóricos relativos ao assunto, indicado um roteiro para o planejamento da experiência e relacionados os principais programas computacionais disponíveis para o cálculo das constantes.

## 1. INTRODUÇÃO

Para o estudo, em solução, de sistemas em equilíbrio, é indispensável definir quais reações podem ocorrer para, em seguida, definidas as concentrações totais de cada reagente, determinar-se as concentrações relativas das espécies que serão formadas. Isto exige um conhecimento prévio da estequiometria dessas espécies bem como das constantes de equilíbrio associadas à sua formação.

Em solução aquosa, ocorre sempre uma competição pelo(s) ligante(s) entre íons metálicos e prótons. Por isso, a formação das espécies complexas nestas condições pode

ser acompanhada, usando-se um eletrodo de vidro, pela determinação exata da concentração de íons hidrogênio presentes na solução.

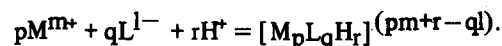
Geralmente, os equilíbrios estudados envolvem as reações entre um íon metálico e um ligante, à medida que se altera a concentração de íons hidrogênio na solução. Muitas reações podem ocorrer nesta situação: o íon metálico hidratado pode perder prótons formando espécies hidroxiladas, o ligante pode ser protonado ou desprotonado e finalmente, estas espécies podem reagir entre si formando complexos metal-ligante.

O estudo do sistema fica evidentemente muito mais simples se as reações de hidrólise do metal e de protonação ou desprotonação do ligante forem investigadas separadamente.

O conhecimento dos valores das constantes de equilíbrio é importante em várias áreas, como por exemplo, na química analítica, para desenvolver novos processos de análise; no estudo da cinética de reações em solução, onde permitem calcular as condições de pH e concentração dos reagentes adequadas a formação da espécie cujo mecanismo de formação ou dissociação se quer estabelecer; na avaliação das interações entre íons metálicos e ligantes em meios biológicos, etc.

### 1.1. Constantes de Formação

Considerando-se a formação da espécie genérica  $M_pL_qH_r$ :



onde m e l são as cargas iônicas e p, q e r os coeficientes estequiométricos do íon metálico, do ligante e dos íons