

PROPRIEDADES DE TROCA IÔNICA DA SÍLICA QUIMICAMENTE MODIFICADA COM ÍON PIRIDÍNIO EM SOLUÇÃO DE ETANOL

Stella M. Rosa e Yoshitaka Gushikem

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

Recebido em 20/11/90

Pyridinium ion chemically modified silica gel, $\equiv \text{Si}(\text{CH}_2)_3\overset{+}{\text{N}}\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}_3^-$, was used to exchange Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- and ClO_4^- anions from an ethanol solution. The selectivity coefficient determined for each anion showed the following affinity order: $\text{NaClO}_4 > \text{LiCl} > \text{Et}_4\text{NCl} \approx \text{Et}_4\text{NBr} > \text{nBu}_4\text{NI} \approx \text{KSCN}$.

INTRODUÇÃO

O estudo das propriedades e técnicas de preparação de sílicas organofuncionalizadas, especificamente desenvolvidos para adsorver íons de uma solução etanólica tem uma importância muito grande no nosso país, principalmente se levarmos em conta a utilização em larga escala do álcool etílico como combustível. Os estudos feitos até agora visaram principalmente materiais com capacidade de adsorção de cátions metálicos, principalmente do íon $\text{Cu}(\text{II})^{1-6}$. Poucos materiais foram no entanto preparados com propriedades ânion-trocadoras⁷⁻⁸.

À análise do comportamento de ânions em solução etanólica em presença de sólidos capazes de adsorver estes íons, constitui sem dúvida um estudo muito importante, principalmente porque pouco se sabe sobre este processo em meio não aquoso. Tendo em vista este fato, apresentamos neste trabalho alguns resultados sobre a reação de troca iônica do material $\equiv \text{Si}(\text{CH}_2)_3\overset{+}{\text{N}}\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}_3^-$ com alguns ânions inorgânicos. A razão da escolha deste material deve-se ao fato que o mesmo é quimicamente bastante estável, além de ser mecanicamente bastante rígido⁹.

PARTE EXPERIMENTAL

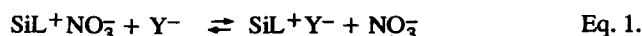
A sílica gel foi modificada com o íon piridínio conforme o procedimento descrito em trabalho anterior⁸. O produto obtido em forma de cloreto, i.e., $\equiv \text{Si}(\text{CH}_2)_3\overset{+}{\text{N}}\text{C}_5\text{H}_5\text{Cl}^-$, foi caracterizado pelo seu espectro infravermelho na região entre 1300-1800 cm^{-1} e a capacidade de troca iônica determinada pela quantidade de cloro ionizado conforme procedimento já descrito⁸.

O material foi posteriormente agitado com HNO_3 diluído para efetuarmos a troca de todo o íon Cl^- pelo NO_3^- , que doravante designaremos por $\text{SiL}^+\text{NO}_3^-$.

As isotermas de troca iônica foram obtidas em álcool etílico absoluto a uma temperatura de 298 K, segundo a técnica de batelada. Em vários tubos foram colocados cerca de 0,2g de $\text{SiL}^+\text{NO}_3^-$ e agitados com os eletrólitos de concentrações iniciais entre os valores 4×10^{-3} a $0,15 \times 10^{-3}$ M, durante 2h. As concentrações das soluções sobrenadantes foram analisadas por titulação potenciométrica com AgNO_3 para os íons Cl^- , Br^- , I^- e SCN^- . No caso do íon ClO_4^- , a quantidade de ânion trocado, foi determinada pela quantidade do íon NO_3^- em so-

lução após o sistema atingir o equilíbrio. O método utilizado foi o espectrofotométrico, com as medidas efetuadas em 220 nm.

Considerando-se a reação de troca iônica:



A quantidade do íon Y^- trocado, N_f , foi calculada através da equação:

$$N_f = \frac{N_a - N_s}{m} \quad \text{Eq. 2.}$$

onde N_a é a quantidade inicial do íon Y^- presente na solução, N_s é a quantidade final do íon Y^- na solução em equilíbrio com a fase sólida e m é a massa do $\text{SiL}^+\text{NO}_3^-$.

A sílica gel utilizada nesta experiência foi a sílica gel 60, com tamanho de partículas entre 0,2-0,5 mm (Merck). Os sais LiCl , Et_4NCl , Et_4NBr , nBu_4NI , KSCN e NaClO_4 foram secos antes de serem utilizados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A reação de troca iônica entre o íon Y^- com o íon NO_3^- , pode ser representada através da equação química:



s = fase sólida;

sol = solução

A fração da superfície ocupada pelo íon Y^- pelo deslocamento do íon NO_3^- para a solução, é dada pela equação:

$$\Theta_Y = \frac{N_f}{N_o} \quad \text{Eq. 3.}$$

onde N_o é a quantidade de íon NO_3^- trocável na superfície por grama do material.

O coeficiente de seletividade para a reação acima, expressa em termos da fração molar das espécies na fase sólida, pode ser descrito através da equação.

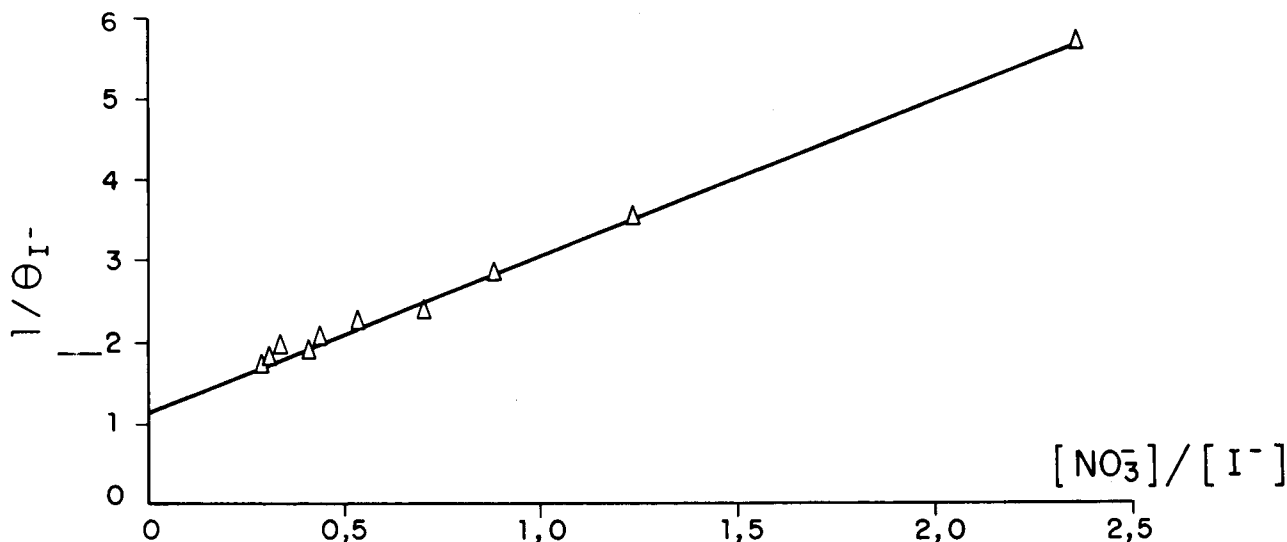
$$K = \frac{\Theta_{Y^-} \cdot [\text{NO}_3^-]}{\Theta_{\text{NO}_3^-} [\text{Y}^-]} \quad \text{Eq. 4.}$$

onde Θ_{Y^-} e $\Theta_{\text{NO}_3^-}$ são as frações molares dos íons Y^- e NO_3^- na fase sólida e $[\text{NO}_3^-]$ e $[\text{Y}^-]$ as concentrações molares dos íons na solução.

Sabendo-se que $\Theta_{Y^-} + \Theta_{\text{NO}_3^-} = 1$, substituindo-se $\Theta_{\text{NO}_3^-}$ na equação 4 e rearranjando obtém-se:

$$\frac{1}{\Theta_{Y^-}} = 1 + \frac{1}{K} \cdot \frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{Y}^-]} \quad \text{Eq. 5}$$

A equação 5 permite então calcular o coeficiente K, construindo-se o gráfico $1/\Theta_{Y^-}$ vs $[\text{NO}_3^-]/[\text{Y}^-]$. Um exemplo é mostrado na figura 1, para a reação de troca iônica do I^- . Os valores calculados de K e do coeficiente linear, são apresentados na tabela 1.



$1/\Theta_{\text{I}^-}$ vs $[\text{NO}_3^-]/[\text{I}^-]$ da reação de troca entre $\equiv \text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}_3$ com nBu_4NI em meio etanólico a 298 K.

Observamos que os coeficientes lineares da equação para os eletrólitos são diferentes de 1, havendo um maior desvio para Et_4NCl , nBu_4I , KSCN e NaClO_4 ou seja 1,24, 1,18, 1,23 e 1,23 respectivamente. Como a matriz de sílica gel não incha quando mergulhado em solução de eletrólito, nem sempre a fração trocada na superfície atinge a 100%⁷.

Segundo a equação 5, $1/\Theta_{Y^-}^{\text{max}} = A$, ou seja, o coeficiente linear da reta nos dá o valor máximo de Θ_{Y^-} quando $[\text{Y}^-] \rightarrow \infty$. Sendo assim, os valores máximos de troca iônica $\text{NI}^{\text{max}} = \text{No}\Theta_{Y^-}^{\text{max}}$ (sendo $\text{No} = 0,44 \text{ mmol g}^{-1}$, capacidade máxima de troca) calculados para cada eletrólito foram (em mmol g^{-1}): $\text{LiCl} = 0,41$, $\text{Et}_4\text{NCl} = 0,35$, $\text{Et}_4\text{NBr} = 0,40$, $\text{nBu}_4\text{NI} = 0,37$, $\text{KSCN} = 0,36$ e $\text{NaClO}_4 = 0,3$.

O coeficiente K, que no presente caso mede seletividade do sólido $\text{SiL}^+\text{NO}_3^-$ em relação aos eletrólitos estudados, permite estabelecer uma ordem de afinidade: $\text{NaClO}_4 > \text{LiCl} > \text{Et}_4\text{NCl} \sim \text{Et}_4\text{NBr} > \text{nBu}_4\text{NI} \sim \text{KSCN}$.

Observamos que em etanol a afinidade do $\text{SiL}^+\text{NO}_3^-$ pelo íon ClO_4^- é maior em relação aos demais íons, a exemplo do que já fora observado anteriormente em estudos de troca iônica

Tabela 1. Valores dos coeficientes de seletividade da reação de troca iônica do $\text{SiL}^+\text{NO}_3^-$ e Y^- em etanol anidro.

	K	A Coef. lin.	r Coef. corr.
LiCl	0,63	1,08	0,997
Et_4NCl	0,58	1,24	0,994
Et_4NBr	0,59	1,09	0,980
nBu_4I	0,53	1,18	0,997
KSCN	0,52	1,23	0,991
NaClO_4	1,14	1,23	0,960

^a $\text{SiL}^+\text{NO}_3^- \equiv \text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}_3^-$.

ca realizados em meio aquoso⁸. O fator de separação $\alpha_{ij} = K_i / K_j$, onde os índices i e j referem-se aos eletrólitos i e j, é para o íon $\text{ClO}_4^- \geq 1,81$ em relação aos demais íons.

Este estudo mostra então que o material $\text{SiL}^+\text{NO}_3^-$, pela afinidade relativa de cada um deles pela fase sólida, pode ser usado na separação do ClO_4^- dos demais íons.

AGRADECIMENTO

S.M.R. deseja agradecer a Robert Bosch do Brasil pela Bolsa de Injeção Científica

REFERÊNCIAS

- Leyden, D. E.; Luttrell, G. H.; *Anal. Chem.*, (1975) **47**, 1612.
- Sutthivaiyakit, P.; Kettrup, A.; *Anal. Chim. Acta.*, (1985) **169**, 331.
- Moreira, J. C.; Gushikem, Y.; *Anal. Chim. Acta.* (1985) **176**, 293.
- Iamamoto, M.S.; Gushikem, Y.; *Analyst*, (1989) **114**, 983.
- Kubota, L. T.; Moreira, J. C.; Gushikem, Y., *Analyst*, (1989) **114**, 1385.
- Gushikem, Y.; Iamamoto, M.S.; *J. Colloid Interface Sci.* (1990) **134**, 275.
- Tundo, P.; Venturello, P.; Angelleti, E.; *J. Am. Chem. Soc.* (1982) **104**, 6547.
- Gushikem, Y.; Moreira, J.C.; *Colloids Surf.*, (1987) **25**, 155
- Vollet, D.R.; Moreira, J. C.; Kubota, L.T.; Varella, J.A.; Gushikem, Y.; *Colloids Surf.* (1989) **40**, 1.