ESTUDO DA ADSORÇÃO DE ÍONS Ni^{2+} E Cd^{2+} NA SUPERFÍCIE DE SILSESQUIOXANO MODIFICADO COM O GRUPAMENTO ORGÂNICO IMIDAZOL

Mayara Lopes Sperandio (PROVIC), Ariane Caroline Ribicki (Co orientador), Sérgio Toshio Fujiwara (Orientador), e-mail: sergiofujiwara@yahoo.com.br.

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Química

Química, Química Inorgânica

Palavras-chave: Adsorção, íons metálicos, silsesquioxano, isotermas

Resumo

Este trabalho retrata a adsorção de íons Ni^{2+} e Cd^{2+} utilizando a superfície de silsesquioxano, com o grupamento orgânico imidazol, denominado como cloreto de 3-n-propil(imidazol)silsesquioxano, $SiImi^{+}Cl^{-}$. Este polímero apresentou capacidade de troca iônica de 2,944 mmol g^{-1}, resultado considerado excelente de acordo com a literatura para a aplicação proposta. Os resultados de adsorção mostraram a viabilidade do material como eficiente adsorvente, exibindo uma maior afinidade para os íons Cd^{2+} em pH 4 e 6 em comparação com a adsorção dos íons Ni^{2+} que ocorre sem praticamente distinção entre elas. Ao aplicar os modelos de Langmuir e Freundlich nas isotermas, verificou-se que tanto o pH como a natureza do íon são fatores importantes que influenciam o ajuste das isotermas aos modelos propostos.

Introdução

A liberação de metais tóxicos, como cádmio e níquel no ambiente tem sido motivo de preocupação devido à sua falta de degradação, bioacumulação e consequentemente toxicidade para a saúde humana e outros seres vivos [1,2]. Portanto, é extremamente importante o desenvolvimento de métodos mais sensíveis e confiáveis para a detecção, monitoramento e tratamento de metais tóxicos em amostras ambientais e biológicas.

Entre os vários métodos disponíveis para a remoção de metais tóxicos, a adsorção se mostra um método mais efetivo e econômico devido à sua simplicidade e baixo custo[3]. Os compostos à base de sílica como silsesquioxanos geram interesse considerável como adsorvente devido à sua estabilidade mecânica e térmica, tamanhos de partículas bem estabelecidos, porosidade definida e alta área de superfície. Estes compostos quando modificados com grupos funcionais, principalmente ligantes nitrogenados, melhoram a seletividade e capacidade de adsorção de adsorventes.[4] Um dos ligantes nitrogenados utilizados em processos adsortivos descritos na literatura é o imidazol, que conjuntamente com a matriz de sílica possui habilidades adsortivas, devido à presença dois átomos de nitrogênio doadores que podem coordenar-se a uma variedade de íons metálicos de transição, assim adsorventes confeccionados por meio de materiais à base de silício funcionalizados com imidazol são adequados para a adsorção de metais tóxicos como níquel e cádmio[5].

Materiais e Métodos

Determinação da capacidade de troca iônica do material

Determinou-se a capacidade de troca do material pela imersão de 0,1g do polímero $Silmi^{+}Cl^{-}$ sintetizado em 30 ml de solução aquosa de 0,1 mol L^{-1} HNO_3 e a quantidade de íons cloreto liberada determinou-se por titulação potenciométrica, sob agitação com solução padrão de 0,01mol L^{-1} de $AgNO_3$.

Isotermas de adsorção

Cerca de 0,01g do adsorvente foram imersos em 10mL de solução de halogenetos metálicos, $NiCl_2$ e $CdCl_2$ (97-99%) de concentrações variáveis de 0,0735 mmol L^{-1} a 8,82 mmol L^{-1} escolhidas por meio da capacidade de troca do material, agitando-se a mistura durante 8 h em incubadora shaker SPLabor modelo SP222 à temperatura de 301,5 K. Calculou-se a quantidade de íons metálicos adsorvidos pela fase sólida (N_f) aplicando a equação $N_f = (N_a - N_c) / m$, onde N_a é o número inicial de mols dos íons metálicos e N_c o número de mols dos íons metálicos em equilíbrio com a fase sólida, e m é a massa utilizada de adsorvente. Em seguida, determinou-se os íons metálicos em solução por espectroscopia de absorção atômica por chama (FAAS) VARIAN, modelo AA240FS (CLABMU-UEPG)

Resultados e Discussão (Arial 12, Negrito, alinhado à esquerda)

Para a avaliação do tempo de contato, realizou-se uma estimativa por meio de dados na literatura garantindo o equilíbrio das espécies nas soluções dos cloretos metálicos e a saturação do adsorvente, tempos maiores foram testados (4, 8 e 12 horas). As maiores adsorções ocorreram nos maiores tempos de contato (8 e 12 horas), então como o intuito de otimização do tempo, foi escolhido o tempo de 8 horas para a realização dos experimentos.

A influência do valor do pH é um fator importante, pois os experimentos foram realizados em solução aquosa. No geral, as isotermas mostram que a adsorção de íons metálicos diminui com a acidez da solução e a faixa de pH ideal para a adsorção de íons metálicos é 4,0 - 6,0. As experiências de adsorção a valores de pH superiores a 6,0 não foram realizadas devido ao risco de precipitação de hidróxidos metálicos.

As isotermas para o Cd^{2+} está mostrada na figura 1. Em pH 2 encontrou-se a menor adsorção de íons Cd^{2+}, como na literatura. Este resultado pode ser devido à alta concentração de prótons que competem fortemente com os íons metálicos para interagir com os grupos nitrogênio, diminuindo assim a adsorção deste íon.[6]

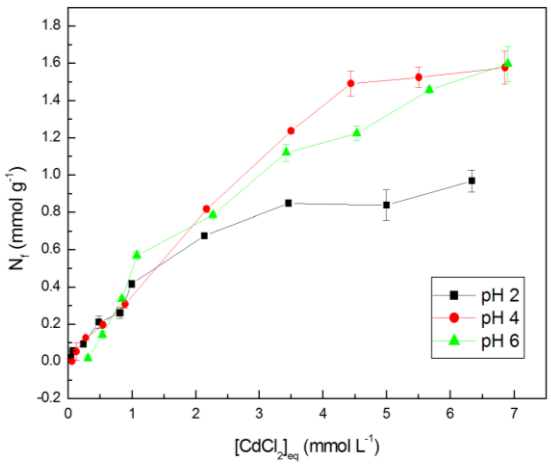


Figura 1 – Isotermas de adsorção do Cádmio em pH 2, 4 e 6.

A faixa de pH 4-6 a adsorção de Cd^{2+} foi praticamente a mesma, possivelmente devido a concentração das espécies Cd^{2+}, $CdCl^{+}$, $CdCl_2$ e $CdCl_3^{-}$ serem constantes até um pH de aproximadamente 8, em que começa a precipitação de $Cd(OH)_2$. As espécies hidroxiladas CdClOH, $CdOH^{+}$, Cd_2OH^{3+} e OH^{-} também aumentam nessa faixa de pH, facilitando o processo de adsorção.
A isoterma para o íon Ni^{2+} está representada na figura 2. As maiores adsorções ocorrem na faixa de 4-6, sem muita distinção entre elas.

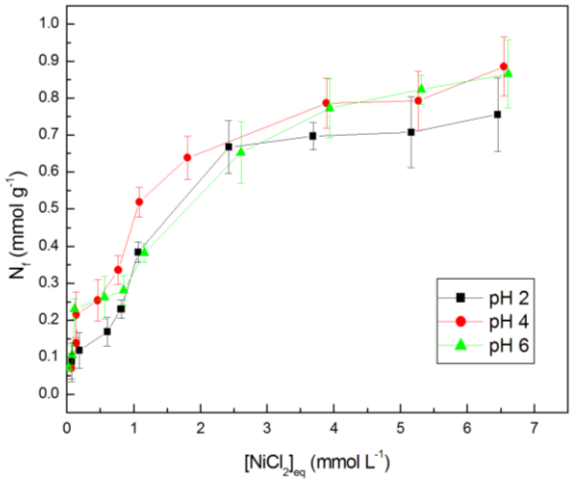


Figura 2: Isotermas de adsorção do Níquel em pH 2,4 e 6.

O resultado encontrado também é devido a concentração das espécies Ni^{2+}, $NiCl^{+}$ e $NiCl_2$ se manterem constantes até pH de aproximadamente 6,5 onde começa a precipitação de $Ni(OH)_2$.
Na tabela 1, estão listados os parâmetros resultantes dos ajustes das isotermas de adsorção aos modelos de Langmuir e Freundlich:

Tabela 1: Parâmetros das isotermas por Langmuir e Freundlich

Íon	pH	Langmuir				Freundlich		
Cd^{2+}	2	1,38	0,36	0,967	0,24	0,30	1,31	0,983
	4	4,53	0,09	0,870	0,55	0,35	1,11	0,994
	6	2,83	0,18	0,961	0,38	0,35	1,18	0,980
Ni^{2+}	2	0,93	0,66	0,960	0,14	0,30	1,83	0,978
	4	1,02	0,76	0,974	0,13	0,36	1,99	0,965
	6	1,07	0,74	0,971	0,14	0,38	2,20	0,978

Observa-se nos coeficientes de correlação para os metais a heterogeneidade do sistema devido a incompleta adsorção pelo material. Para os íons Cd2+ o modelo que mais se ajustou foi o de Freundlich e para os íons Ni2+, ambos os modelos se adequaram.
De acordo com os resultados, a adsorção dos íons metálicos acontece na ordem de Cd^{2+} > Ni^{2+}. A adsorção do Cd^{2+} pode ser explicada pelo princípio ácido-base de Lewis. Como regra geral, os ligantes duros os quais contêm átomos de N e O, por exemplo, preferem se ligar a metais duros e vice-versa. Como o Cd^{2+} é considerado macio, possui uma afinidade mediana com os grupamentos do anel imidazólico[7].

A menor adsorção para o Ni^{2+} está de acordo com trabalhos anteriores e pode estar relacionada com a seletividade do material. Ceglowski e Schroeder (2015) concluíram que o Ni^{2+} possui baixa propriedade de complexação, resultado das fracas interações metal-ligante, a origem do efeito não é bem estabelecida[8].

Conclusões

O material silsesquioxano SiImi+Cl- sintetizado foi utilizado na adsorção dos íons Cd^{2+} e Ni^{2+} com grande êxito segundo as isotermas de adsorção. Os modelos empíricos de Langmuir e de Freundlich foram utilizados para a linearização das isotermas e tanto o pH como a natureza do material influenciaram no ajustamento dos modelos. De acordo com os resultados, a adsorção dos íons metálicos acontece na ordem de $Cd^{2+} > Ni^{2+}$, devido principalmente a menor afinidade do material pelos íons Ni^{2+}.

Agradecimentos

Ao GDMIT, ao CLABMU e ao MEC.

Referências

[1] BIAN, Y. *et al*. Adsorption of cádmium ions from aqueous solutions by activated carbono with oxygen-containing functional groups. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v.23, n.10, p. 1705-1711,2015.

[2] JIN, X. *et al.* Removal of Cu(II) Ions from Aqueous Solution by Magnetic Chitosan-Tripolyphosphate Modified Silica-Croated Adsorbent: Characterization and Mechanisms. **Water, Air, and Soil Pollution**, v.228, n.8, 2017.

[3] CARRO, L. *et al.* Interaction of heavy metals with Ca-pretreated Sargassum mutium algal biomass: Characterization as a cátion Exchange process. **Chemical Engineering Journal**¸v.264, p. 181-187,2015.

[4] DIAS FILHO, N. L. *et al.* Nanoparticles of octakis[3-(3-amino-1,2,4-triazole)propyl]octasilsesquioxane as ligands for Cu(II) Ni(II), Cd(II), Zn(II), and Fe(III) in aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.316, n.2, p. 250-259,2007.

[5] PISSETTI, F. L. *et al.* Synthesis of poly(dimethylsiloxane) networks functionalized with imidazole or benzimidazole for copper (II) removal from water. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.26, n.2, p.266-272, 2015.

[6] PARAMBADATH, S. *et al.* Concentration-dependant selective removal of Cr(III), Pb(II) and Zn(II) from aqueous mixtures using 5-methyl-2-thiophenecarboxaldehyde Shciff base-immobilised SBA-15. **Journal of Sol-Gel Science and technology**, v.79, n.3, p.426-439,2016.

[7] HOUSECROFT, C. **Inorganic Chemistry**. 2.ed. Edinburgh: Pearson Prentice Hall, 2005.

[8] CEGLOWSKI, M; SHROEDER, G. Removal of heavy metal ions with the use of chelating polymers obtained by grafting pyridine-pyrazole ligands onto polymerthylhydrosiloxane. **Chemical Engineering Journal**, v.259, p.885-893, 2015.