

**EXTRAÇÃO DE Al(III), Cr(III) E Fe(III) DE MEIO ETANÓLICO USANDO O XEROGEL ANILINAPROPILSÍLICA****Flávio A. Pavan, Tania M. H. Costa e Edilson V. Benvenutti\***

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, CP 15003, 91501-970 Porto Alegre - RS

**Rosângela A. Jacques e Manuela C. Córdova**

Departamento de Química, Universidade Regional Integrada, 99700-000 Erechim - RS

Recebido em 1/10/03; aceito em 11/3/04; publicado na web em 19/7/04

EXTRACTION OF Al(III), Cr(III) AND Fe(III) FROM ETHANOLIC MEDIUM BY ANILINEPROPILSILICA XEROGEL. In this study, the preparation of the xerogel anilinepropylsilica is reported. The ability of the xerogel for extracting Al(III), Cr(III) and Fe(III) from ethanol was investigated at 25 °C. The xerogel adsorption capacities were obtained from the adsorption isotherms by using the batch method. Flame atomic absorption spectrometry (FAAS) was used to estimate the concentration of metal ions in solution. The adsorption affinity follows the series Cr(III) > Fe(III) > Al(III) and the maximum adsorption capacities of the metal ions were 0.61, 0.52 and 0.43 mmol g<sup>-1</sup>, respectively.

Keywords: sol-gel; trivalent metal cations; hybrid materials.

**INTRODUÇÃO**

A obtenção de materiais híbridos organo-inorgânicos tem despertado grande interesse no meio científico há mais de uma década<sup>1</sup>. A ampla potencialidade de aplicação desses materiais multifuncionais, bem como a possibilidade de sua preparação com propriedades distintas e, em muitos casos, superiores àquelas obtidas nas suas formas puras, têm colocado essa classe de materiais numa posição de destaque dentro da área da ciência dos materiais<sup>2,3</sup>. Os híbridos são formados pela combinação dos componentes orgânico e inorgânico, geralmente através de uma relação de sinergismo, originando um único material com características diferenciadas daquelas que lhe deram origem<sup>4,6</sup>. Portanto, esses materiais surgem como uma alternativa para suprir as limitações dos materiais ditos convencionais, ou seja, materiais orgânicos ou inorgânicos em suas formas puras.

Uma forma de obter materiais híbridos é o método sol-gel<sup>7</sup>, que apresenta algumas vantagens como a possibilidade de obtenção de materiais com alta pureza; as reações podem ser processadas à temperatura ambiente, o que torna possível incorporar biomoléculas à rede inorgânica; o controle dos processos químicos envolvidos, com possibilidade de arquitetar propriedades dos materiais, tais como tamanho e forma das partículas, volume e distribuição dos poros, grau de incorporação orgânica e área superficial e a possibilidade de obter materiais sob diferentes configurações como monolitos, fibras, corpos cerâmicos, filmes, membranas e pós<sup>7-10</sup>.

Essa versatilidade do método sol-gel tem propiciado aos materiais híbridos uma considerável potencialidade de aplicação, dentre elas a utilização como membranas para separação de gases, carreadores de fármacos, materiais de revestimento, componentes óticos, fases estacionárias para cromatografia, catalisadores, sensores e dispositivos eletroquímicos<sup>11-16</sup>.

Alguns trabalhos têm demonstrado que materiais híbridos organo-inorgânicos obtidos pelo processo sol-gel podem ser empregados com sucesso na remoção de cátions metálicos em solução, especialmente de cátions divalentes<sup>17-19</sup>. O xerogel anilina-propil-silica, usado no presente trabalho, já teve demonstrada sua potencialidade na separação de Cu(II), Co(II), Zn(II) e Cd(II)<sup>20,21</sup>. Entretanto, a aplicação

de xerogéis híbridos na extração de metais trivalentes é praticamente inexplorada e, pelo que foi possível constatar, há apenas um relato na literatura<sup>22</sup>.

O objetivo desse trabalho é verificar a potencialidade da aplicação do xerogel anilina-propil-silica como um adsorvente para extração, em etanol, dos cátions metálicos trivalentes Al(III), Cr(III) e Fe(III). As capacidades máximas de adsorção do xerogel anilina-propil-silica para os cátions metálicos estudados foram obtidas a partir das isoterms de adsorção, usando-se o método de batelada, à 25 °C. A técnica de espectrometria de absorção atômica com chama (EAA) foi usada para determinar as concentrações dos cátions metálicos em solução.

**PARTE EXPERIMENTAL****Reagentes, solventes e equipamentos**

Os reagentes usados foram de grau analítico e o etanol, de grau absoluto. As soluções estoques dos cátions metálicos Al(III), Fe(III) e Cr(III), 1000 µg dm<sup>-3</sup>, foram preparadas a partir de padrões Titrisol (Merck).

As análises CHN foram feitas no equipamento Perkin Elmer M CHNS/O, modelo 2400.

A análise morfológica foi feita a partir de isoterms de adsorção e dessorção de nitrogênio, usando-se um aparato volumétrico, acoplado a um sistema de alto vácuo, usando-se barômetro de mercúrio como medidor de pressão. Todo o sistema foi montado em nossos laboratórios.

As análises dos cátions metálicos em solução foram feitas no equipamento Varian, modelo AA55, com condições de operação otimizadas. Para o alumínio, usou-se chama com óxido nitroso/acetileno, adicionando-se óxido de lantânio como modificador químico. Nessas condições é possível a determinação de concentrações da ordem de grandeza usadas nesse trabalho.

**Síntese do xerogel anilina-propil-silica**

O xerogel anilina-propil-silica foi sintetizado conforme procedimento descrito na literatura<sup>21,23</sup>. Primeiramente, a anilina foi ativada

\*e-mail: edilson@iq.ufrgs.br

com hidreto de sódio (NaH) em 10 ml de uma mistura de solventes apróticos, tolueno e tetrahidrofurano (1:1,v/v), durante 30 min, sendo então adicionado o cloropropiltrimetoxisilano (CPTMS). As quantidades de CPTMS e NaH utilizadas foram 9,1 mmol. A mistura foi mantida em atmosfera de argônio, à temperatura de refluxo (ca. 78 °C), durante 5 h. O produto da reação, o precursor orgânico anilnapropiltrimetoxisilano (APTMS) foi adicionado a uma mistura contendo 5 mL de tetraetilortosilicato (TEOS), 5 ml de etanol absoluto, 1,6 mL de água e 4,0 mmol de ácido fluorídrico como catalisador. A mistura foi homogeneizada sob vigorosa agitação magnética por 20 min e o sol foi acondicionado em recipiente semi-fechado a 50 °C, para a policondensação e evaporação do solvente. O xerogel resultante foi lavado várias vezes com os solventes tolueno, tetrahidrofurano, etanol, água destilada e éter etílico, e posteriormente aquecido a 100 °C em estufa, durante 1 h.

### Análise elementar

A quantidade de matéria orgânica do xerogel híbrido foi determinada através da análise elementar CHN. As amostras foram previamente aquecidas a 100 °C, sob vácuo, por 60 min, e posteriormente analisadas em triplicata.

### Características morfológicas

A área superficial, o volume dos poros e a distribuição de tamanho dos poros foram obtidos a partir de isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio à temperatura de ebulição do N<sub>2</sub> líquido, usando-se o método BET<sup>24</sup> para o cálculo da área superficial e o método BJH<sup>25</sup> para a distribuição de tamanho dos poros.

### Isotermas de adsorção de cátions metálicos

A capacidade máxima de adsorção do xerogel anilnapropilsilica para os cátions metálicos em etanol foi obtida usando-se o método de batelada em condições não competitivas, à temperatura de 25 °C. Assim, 25 mL de soluções etanólicas de concentrações entre 10<sup>-4</sup> e 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup> dos cátions metálicos foram acondicionados em frascos plásticos contendo cerca de (100 ± 1) mg do xerogel adsorvente. A mistura foi agitada mecanicamente a 50 rpm durante 60 min, a 25 ± 1 °C. O tempo de contato adotado de 60 min é suficiente para o sistema atingir o equilíbrio. Esse tempo foi definido previamente a partir de um estudo cinético usando soluções dos íons metálicos de concentração 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup>, no intervalo de 5 a 90 min. As duas fases foram separadas mediante centrifugação e as concentrações dos cátions metálicos remanescentes na solução sobrenadante foram determinadas por espectrometria de absorção atômica (EAA). A determinação da concentração do íon metálico, em cada solução, foi feita em triplicata.

A capacidade máxima de adsorção apresentada pelo xerogel anilnapropilsilica para cada metal estudado,  $N_f$ , em mmol g<sup>-1</sup>, foi obtida da região de saturação das isothermas. A capacidade máxima de adsorção foi calculada a partir da expressão:

$$N_f = [(Na - Ns)] / m$$

sendo  $Na$  a quantidade de metal adicionado em mmol,  $Ns$  a quantidade de metal presente na solução após o equilíbrio, em mmol, e  $m$  a massa em gramas de xerogel adsorvente.

### Estudo de dessorção dos cátions metálicos da superfície do xerogel

A remoção dos cátions metálicos adsorvidos no xerogel foi feita

usando-se três diferentes eluentes: ácido etilenodiaminotetracético (pH 5), ácido clorídrico e ácido nítrico, na concentração de 2 mol L<sup>-1</sup>. A 100 mg de xerogel contendo o metal adsorvido foram adicionados 25 mL do eluente, permanecendo sob agitação por 60 min. A mistura foi centrifugada e a quantidade de metal na solução determinada através da EAA. As medidas foram feitas em triplicata para cada solução e os resultados expressos com base nos valores médios.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Características do xerogel adsorvente

A concentração de fase orgânica no xerogel, obtida com base na análise de nitrogênio e carbono, foi de 1,34 mmol de anilina por grama de xerogel. Os valores de área superficial e de volume dos poros obtidos a partir das isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram 96 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e 0,18 mL g<sup>-1</sup>, respectivamente. A curva de distribuição de tamanho de poros mostrou que o xerogel apresenta apenas poros com diâmetros menores que 4 nm.

### Cinética da adsorção

A cinética da adsorção para um sistema líquido-sólido é um fator importante a ser considerado em processos de adsorção, uma vez que a mesma determina a viabilidade da utilização do material como adsorvente. Na Figura 1 estão demonstrados os tempos de equilíbrio necessários para que o xerogel atinja as capacidades máximas de adsorção ( $N_f^{\max}$ ). Os resultados mostram que o equilíbrio foi atingido em 20 min para o Cr(III) e em 30 min para os cátions Fe(III) e Al(III). Esses resultados indicam a viabilidade de uso desse xerogel como adsorvente.

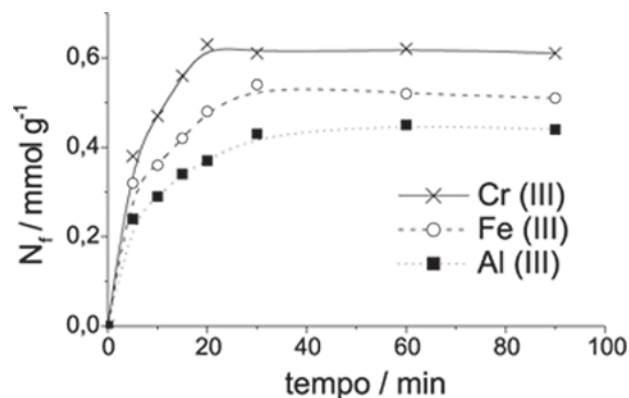


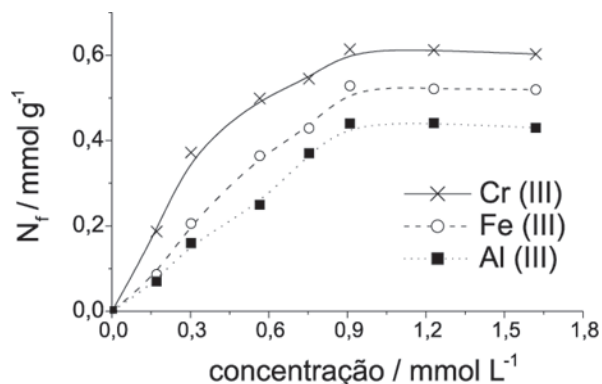
Figura 1. Efeito do tempo de contato na capacidade de adsorção do xerogel anilnapropilsilica a 25 °C

### Capacidade de adsorção

As isothermas de adsorção para os metais Cr(III), Fe(III) e Al(III), em etanol, são mostradas na Figura 2. As isothermas são do tipo Langmuir classe II<sup>26</sup>, típicas de processos onde a adsorção ocorre em sítios homogêneos. Portanto, a adsorção deve ocorrer por complexação do metal ao nitrogênio da amina aromática. Os valores de  $N_f^{\max}$  (mmol g<sup>-1</sup>) obtidos na região de saturação das isothermas estão demonstrados na Tabela 1. Comparando-se os valores de  $N_f^{\max}$  pode-se observar que o xerogel anilnapropilsilica apresenta a seguinte ordem de afinidade: Cr(III) > Fe(III) > Al(III). Assim, dentre os metais estudados, o xerogel apresenta maior afinidade para adsorção de Cr(III). A maior capacidade de adsorção, bem como a cinética mais favorável para os íons Cr(III), pode ser justificada considerando-se a

grande estabilidade dos complexos de Cr(III) com ligantes monodentados, onde o átomo doador é o nitrogênio<sup>27,28</sup>.

Os valores de  $N_f^{\max}$  obtidos neste estudo são bastante satisfatórios, sendo comparáveis aqueles encontrados para materiais adsorventes à base de sílica organofuncionalizada com grupos quelantes nitrogenados<sup>29</sup>. Para sílica contendo incorporação orgânica de 0,52 mmol de grupo quelante por grama de material foi encontrada uma adsorção de 0,20 mmol g<sup>-1</sup> de íons Fe(III), em meio etanólico<sup>30</sup>. Sílica contendo 0,76 mmol g<sup>-1</sup> de grupos quelantes mostrou uma adsorção de 0,52 mmol g<sup>-1</sup> de íons Cu(II)<sup>18</sup>. Para celulose modificada com grupos orgânicos quelantes com concentrações entre 1,35 e 1,90 mmol g<sup>-1</sup> foram encontrados valores de adsorção entre 0,17 e 0,60 mmol g<sup>-1</sup>, para o íon Fe(III)<sup>31</sup>.



**Figura 2.** Isotermas de adsorção dos cátions metálicos no xerogel anilina-propilsilica a 25 °C

**Tabela 1.** Valores das capacidades máximas de adsorção ( $N_f$ ) do xerogel anilina-propilsilica obtidos através das isotermas de adsorção a 25 °C

Cátion metálico	$N_f^{\max}$ (mmol g <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>
Cr(III)	0.61
Fe(III)	0.52
Al(III)	0.43

<sup>a</sup> Valores médios das três medidas de adsorção (desvio máximo de 5%).

### Dessorção dos cátions metálicos

Foram realizados ensaios visando a recuperação dos metais adsorvidos, através da reversão do processo de complexação, utilizando como eluentes ácido etilenodiaminotetracético, ácido clorídrico e ácido nítrico, na concentração de 2 mol L<sup>-1</sup>. A Tabela 2 mostra a eficiência dos diferentes eluentes. Os metais foram melhor desorvidos na presença de HNO<sub>3</sub> como eluente mas, mesmo nesse

**Tabela 2.** Eficiência da dessorção dos cátions metálicos adsorvidos no xerogel com diferentes eluentes a 25 °C

Eluente	Cátion metálico / % <sup>a</sup>		
	Cr(III)	Fe(III)	Al(III)
EDTA	37	43	51
HCl	56	65	72
HNO <sub>3</sub>	71	76	86

<sup>a</sup> desvio máximo de 6%

caso, a recuperação não excede 90%. Comportamento similar já foi observado por outros autores na eluição de cátions divalentes de resinas orgânicas<sup>32,33</sup>. Os melhores resultados de recuperação, para todos os eluentes, foram observados para o íon Al (III), que é justamente o íon que adsorveu em menor quantidade na superfície do xerogel (Tabela 1). A série inversa de capacidade de adsorção em relação à eficiência na recuperação (Tabelas 1 e 2) confirma a hipótese proposta anteriormente de que os íons Cr(III) devem formar complexos mais estáveis com os grupos quelantes da superfície do xerogel. Adicionalmente, efeitos de aprisionamento dos metais na estrutura porosa do xerogel devem ser considerados para a interpretação da recuperação apenas parcial dos íons. Diferente das sílicas organofuncionalizadas pelo método de enxerto, nos híbridos obtidos pelo método sol-gel a fase orgânica encontra-se não apenas na superfície, mas também dispersa na estrutura da matriz<sup>34</sup>. Essa característica diminui a rigidez estrutural do adsorvente, propiciando adsorção com inchamento estrutural que pode resultar em processos de adsorção irreversível<sup>35</sup>.

### CONCLUSÕES

O xerogel anilina-propilsilica obtido através do processo sol-gel apresenta-se como um adsorvente promissor, capaz de remover de forma satisfatória os cátions metálicos Cr(III), Fe(III) e Al(III) de soluções etanólicas à temperatura ambiente. O xerogel apresentou melhor afinidade para o Cr(III) em relação aos metais Fe(III) e Al(III). Os valores para as capacidades máximas de adsorção do xerogel obtidos foram 0,61, 0,52 e 0,43 mmol g<sup>-1</sup> para Cr(III), Fe(III) e Al(III), respectivamente. O melhor valor de recuperação dos metais adsorvidos foi observado para o Al(III), usando-se ácido nítrico como eluente. Os resultados obtidos neste estudo são bastante motivadores para a utilização de materiais híbridos, obtidos pelo método sol-gel em estudos analíticos envolvendo a remoção de metais trivalentes.

### AGRADECIMENTOS

F. A. Pavan agradece ao CNPq pela bolsa recebida.

### REFERÊNCIAS

- Judeinstein, P.; Sanchez, C.; *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 511.
- Chujo, Y.; *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1996**, *1*, 806.
- Schottner, G.; *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3422.
- Ben, F.; Boury, B.; Corriu, R. J. P.; Le Strat, V.; *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3249.
- Sarwar, M. I.; Ahmad, Z.; *Eur. Polym. J.* **2000**, *36*, 89.
- Arenas, L. T.; Langaro, A.; Gushikem, Y.; Moro, C. C.; Benvenuti, E. V.; Costa, T. M. H.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2003**, *28*, 51.
- Novak, B.M.; *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 422.
- Hench, L. L.; West, J. K.; *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33.
- Altstein, M.; Bronshtein, A.; Glatstein, B.; Zeichner, A.; Tamiri, T.; Almong, J.; *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 2461.
- Pavan, F. A.; Gobbi, S. A.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; *J. Porous. Mater.* **2002**, *9*, 307.
- Kortesuo, P.; Ahola, M.; Karlsson, S.; Kangasniemi, I.; Yli-Urpo, A.; Kiesvaara, J.; *Biomaterials* **2000**, *21*, 193.
- Alfaya, A. A. S.; Kubota, L. T.; *Quím. Nova* **2002**, *25*, 835.
- Chou, T. P.; Chandrasekaran, C.; Limmer, S. J.; Seraji, S.; Wu, Y.; Forbess, M. J.; Nguyen, C.; Cao, G. Z.; *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, *290*, 153.
- de Moraes, S. V. M.; Passos, J. B.; Schosler, P.; Caramão, E. B.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; *Talanta* **2003**, *59*, 1039.
- Cichna, M.; Knopp, D.; Niessner, R.; *Anal. Chim. Acta* **1997**, *339*, 241
- Walcarius, A.; *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3351
- Im, H. J.; Yang, Y. W.; Allain, L. R.; Barnes, C. E.; Dai, S.; Xue, Z. L.; *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 2209.
- Vagheti, J. C. P.; Zat, M.; Bentes, K. R. S.; Ferreira, L. S.; Benvenuti, E. V.; Lima E. C.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2003**, *18*, 376.

19. Yost, T. L.; Fagan, B. C.; Allain, L. R.; Barnes, C. E.; Dai, S.; Sepaniak, M. J.; Xue, Z. L.; *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 5516.
20. Pavan, F. A.; Lucho, A. M. S.; Gonçalves, R. S.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *263*, 688.
21. Pavan, F. A.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; *Colloids Surf., A* **2003**, *226*, 95.
22. de Farias, R. F.; de Souza, A. G.; Nunes, L. M.; Cardoso, V. A.; *Colloids Surf., A* **2002**, *211*, 295.
23. Pavan, F. A.; Gushikem, Y.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; *Colloid Polym. Sci.* **2003**, *281*, 173.
24. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.
25. Barret, E. P.; Joyner, L.G.; Halenda, P. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373.
26. Giles, C. H.; MacEwan, T. H.; Nakhwa S. N.; Smith, D.; *J. Chem. Soc.* **1960**, 3973.
27. Prado, A. G. S.; Airoidi, C.; *Anal. Chim. Acta.* **2001**, *432*, 201.
28. Fonseca, M. G.; Espinola, J. G. P.; Oliveira, S. F.; dos Santos L. C. R.; Souza, A. G.; Airoidi, C.; *Colloids Surf., A* **1998**, *133*, 205.
29. Airoidi, C.; de Farias, R. F.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 496.
30. Gomes, L. A. D.; Padilha, P. D.; Moreira, J. C.; Dias, N. L.; Gushikem, Y.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, *9*, 494.
31. Lazzarin, A. M.; Gushikem, Y.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2002**, *13*, 88.
32. Santos Jr., A. F.; Korn, M. G. A.; Jaeger, H. V.; Silva, N. M. S.; Costa, A. C. S.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 1086.
33. Dogutan M.; Filik, H.; Apak, R.; *Anal. Chim. Acta.* **2003**, *485*, 205.
34. Arenas, L. T.; Aguirre, T. A. S.; Langaro, A.; Gushikem, Y.; Benvenuti E. V.; Costa, T. M. H.; *Polymer*, **2003**, *44*, 5521.
35. Gregg, S. J.; Sing, K. S. W.; *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, 1982, cap. 3 e 4.