

Modificação química de sílica gel obtida de areia e seu uso na remoção de Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+}

Elaine A. Faria¹, Alamir C. Batista Junior¹

Resumo: Neste trabalho foi obtida sílica gel a partir de uma fonte natural, a areia, modificada quimicamente com a incorporação em sua superfície de grupos básicos e aplicada na remoção de metais pesados (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+}) do meio aquoso. A sílica foi sintetizada usando areia e carbonato de sódio. Essa mistura foi colocada em um forno mufla a 850 °C, produzindo o Na_2SiO_3 que é solúvel a quente. Em seguida, o filtrado foi acidificado para a precipitação do SiO_2 , posteriormente foi feita a cloração da superfície da sílica e depois a incorporação dos grupos básicos (tetrametilguanidina). Esses materiais foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. A quantidade de metais adsorvida foi determinada em um espectrômetro de absorção atômica, e todas as amostras foram analisadas em triplicata. Os resultados de adsorção foram ajustados ao modelo de Langmuir. O valor máximo da capacidade de adsorção foi de 3,4 mg g⁻¹ para o Cu^{2+} , 2,7 mg g⁻¹ para o Mn^{2+} , 2,5 mg g⁻¹ para o Zn^{2+} . O material produzido apresentou uma boa capacidade de remoção de metais pesados do meio aquoso. Com isso, pretendemos tornar mais acessível e mais barato o tratamento dos efluentes dos mais variados ramos da indústria química, proporcionando uma remoção mais efetiva dos diversos tipos de contaminantes lançados ao meio ambiente.

Palavras-chave: areia, sílica, adsorção, metais, tetrametilguanidina

Abstract: In this work, silica gel was obtained from a natural source, the sand, chemically modified with the incorporation on its surface of basic groups and applied in the removal of heavy metals (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+}) from the aqueous medium. The silica was synthesized using sand and sodium carbonate. This mixture was placed in a muffle at 850 °C, yielding the Na_2SiO_3 which is hot soluble, then the filtrate was acidified to the precipitation of SiO_2 , followed by chlorination of the silica surface, and then by the incorporation of the basic groups (tetramethylguanidine). The characterization of these materials was performed by infrared spectroscopy, X ray diffraction and scanning electron microscopy. The amount of adsorbed metal was determined by atomic absorption spectrometry, and all samples were analyzed in triplicate. The adsorption results were adjusted to the Langmuir model. The maximum adsorption capacity was 3.4 mg g⁻¹ for Cu^{2+} , 2.7 mg g⁻¹ for Mn^{2+} , 2.5 mg g⁻¹ for Zn^{2+} . The material produced had a good ability to remove heavy metals from the aqueous medium. With this, we aim to make the treatment of the most varied branches of the chemical industry more accessible and cheaper, providing a more effective removal of the different types of contaminants released to the environment.

Keywords: sand, silica, adsorption, metals, tetramethylguanidine

¹ Instituto Federal de Goiás – Campus Aparecida de Goiânia. Av. Universitária Vereador Wagner da Silva Ferreira, Qd-1, Lt 1-A – Parque Itatiaia. Aparecida de Goiânia-GO CEP: 74968-755.
Autora correspondente: faria.ea@gmail.com

INTRODUÇÃO

A areia é um material fundamental para qualquer tipo de construção. Esse material de origem mineral consiste em um conjunto de partículas de rochas degradadas, que se apresenta finamente dividido em grânulos ou granito e é formada principalmente por SiO_2 . A sílica pode ser cristalina ou amorfa e em sua estrutura química encontra-se o silício coordenado tetraedricamente a quatro átomos de oxigênio. A principal forma de ocorrência da sílica é a cristalina, porém diferentes fases podem ser encontradas dependendo das condições do meio, como temperatura, pressão e grau de hidratação¹.

Nos últimos anos, a sílica tem sido utilizada largamente em fases estacionárias para cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)², suporte na formação de novos materiais nanoestruturados^{2,3}; na imobilização de grupos funcionais para extração de íons de águas e efluentes^{5,6}; em encapsulamento e liberação controlada de fármacos⁷; aplicações catalíticas^{8,9} entre outras. A sílica tem também sido empregada no desenvolvimento de sensores químicos de alta sensibilidade e seletividade¹⁰ que associados às técnicas eletroanalíticas constituem uma área de pesquisa que produz avanços científicos significativos.

Com a ligação de diferentes espécies orgânicas na superfície da sílica, podemos obter compostos com maior versatilidade e com propriedades específicas¹¹. Dentre os compostos orgânicos de interesse, destacam-se neste artigo a tetrametilguanidina (TMG), que é uma base orgânica muito especial por apresentar em sua estrutura nitrogênio, que pode ser um excelente agente sequestrante de metais. Esses poluentes constituem uma das principais causas da poluição ambiental e são diariamente descartados em efluentes de diferentes indústrias¹².

Os problemas causados por uma substância tóxica estão associados à sua concentração no organismo independentemente do mecanismo de intoxicação. Em concentrações reduzidas, alguns cátions metálicos, ao serem descartados e alcançarem rios, se armazenam nos organismos vivos, tendo sua concentração grandemente aumentada nos tecidos dos seres vivos e se integram à cadeia alimentar do

ecossistema¹³. Para evitar a poluição de rios e mares é essencial tratar os efluentes antes de serem descartados nesses meios. Nesse quesito, ganha importância a sílica como um sólido poroso com propriedades químicas e físicas específicas que garantem uma diversidade de aplicações tecnológicas^{14,15}.

Nesta direção, a possibilidade de se obter a sílica gel a partir de uma fonte natural, a areia, com uma modificação química em que se produz um novo material capaz de interagir e remover metais pesados de água pode contribuir tanto para o ensino, formando profissionais qualificados, bem como para uma aplicação ambiental, ajudando a preservar o meio ambiente.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Produção da sílica a partir da areia

Uma mistura contendo 4,0 g de areia fina de construção e 8,0 g de carbonato de sódio foi colocada em um cadinho de porcelana e levada a um forno mufla a 850 °C durante 4 h. Ainda quente, esse material foi transferido para um filtro de placa sintetizada e lavado com água fervente. Ao filtrado foi adicionado HCl até pH 1, o que levou à formação de um precipitado. Esse precipitado foi separado por filtração e seco em estufa a 150 °C, resultando na ativação da sílica gel¹⁶.

Cloração da sílica com POCl_3

Após a ativação, a sílica gel foi adicionada a 50 mL de xileno mais 2,0 mL de POCl_3 . Esta reação ficou em temperatura de refluxo e agitação por 4 h. Após esse período, lavou-se o material com água e colocou-se em estufa a 130 °C¹⁶.

Ancoramento da tetrametilguanidina na superfície da sílica clorada

A sílica clorada, obtida na etapa anterior, foi suspensa com 1,0 mL de tetrametilguanidina e 50 mL de xileno. Essa mistura foi submetida à refluxo e sob agitação por 4 h. Em seguida, filtrou-se e lavou-se a mistura que foi seca em estufa a 150 °C. Esse produto foi denominado: SiTMG. Os resíduos de todas as

etapas de síntese foram encaminhados para incineração, a uma empresa especializada.

Caracterização dos materiais produzidos

A sílica produzida foi caracterizada por difração de raios X (DRX). Essa medida foi realizada em um difratômetro *Bruker D8 Discover* utilizando-se radiação monocromática de um tubo com anodo de cobre acoplado a um monocromador *Johansson* para $K\alpha_1$ operando em 40 kV e 40 mA, e a configuração Bragg-Brentano θ - 2θ , com detector unidimensional *Lynxeye®*, no intervalo em 2θ de 2° a 50° , com passo de $0,005^\circ$. As amostras foram mantidas em rotação de 15 rpm durante a medida para minimizar os efeitos de orientação preferencial.

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em um microscópio eletrônico marca Jeol, modelo JSM-IT300 no modo SE (*Secondary Electrons*). Para as análises no MEV, uma pequena quantidade de cada amostra foi depositada sobre fita adesiva de carbono em um porta-amostra de alumínio e, em seguida, foi recoberta com ouro para torná-la condutora e possibilitar a análise no MEV. A caracterização dos materiais por espectroscopia na região do infravermelho foi obtida em um espectrofotômetro da Bruker Vertex 70. As amostras foram preparadas em pastilhas, com concentrações de aproximadamente 1% da amostra em KBr e os espectros foram adquiridos no intervalo espectral de $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, com uma resolução de 4 cm^{-1} , sendo cada espectro o resultado da média de 64 medidas.

Estudos de remoção de Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} pela sílica modificada com tetrametilguanidina

O processo de adsorção foi realizado em batelada sob agitação constante a 25°C por 12 h. Uma série de amostras contendo 50 mg de sílica modificada foi suspensa em $50,0 \text{ cm}^3$ de solução aquosa em pH neutro, contendo solução de Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , com concentrações variando de 0,3 a 3 mg L^{-1} . As quantidades adsorvidas do contaminante foram determinadas por espectrofotômetro de absorção atômica da Perkim Elmer modelo Analyst – 200, e todas as amostras foram analisadas em triplicata.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A areia foi sintetizada com carbonato de sódio, e obteve-se o sólido Na_2SiO_3 , que é solúvel em água quente. A formação desse sólido ocorre pela Equação (1):



Após ser diluído em que silicato de sódio, o sólido reagiu com a água, foi filtrado e posteriormente foi acidificado até o pH 1 para que a sílica (SiO_2) precipitasse. O precipitado foi filtrado e seco em estufa a 150°C para secagem e ativação da sílica e para a desobstrução dos grupos silanois Si-OH, pois a hidratação impede a reatividade da sílica. Essa etapa da síntese apresentou um rendimento de 82%.

Na reação entre sílica gel ativada com POCl_3 ocorre a cloração da sílica, conforme descrito na parte experimental. Nessa reação ocorre a substituição dos grupos OH por Cl na superfície da sílica gel. Na sequência, a tetrametilguanidina foi imobilizada na superfície da sílica clorada para a obtenção do material quelante, vide Figura 1.

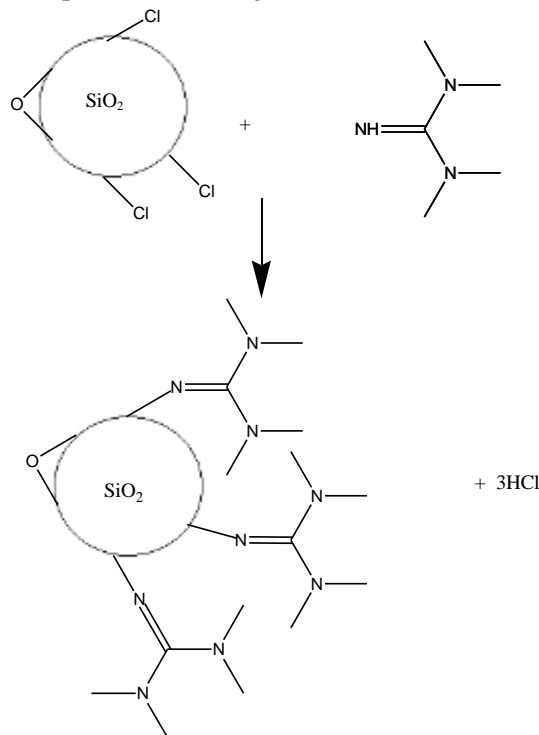
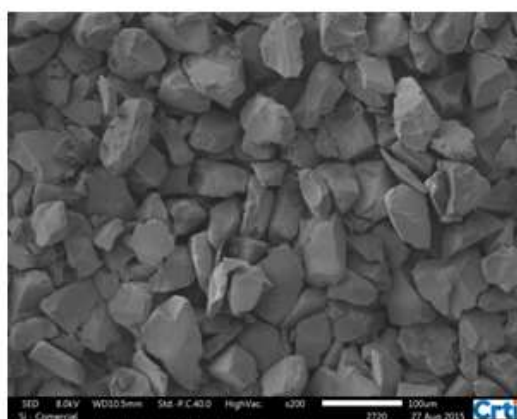
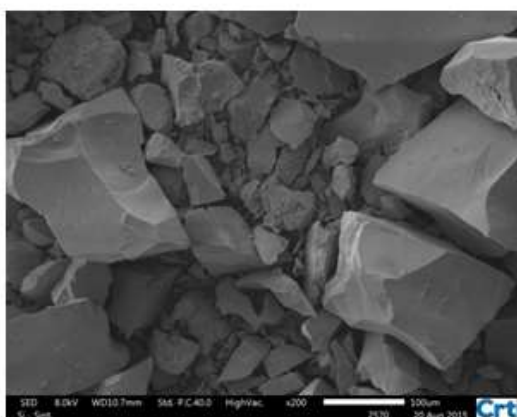


Figura 1: Representação esquemática da imobilização da tetrametilguanidina na superfície da sílica gel clorada.

O espectro de difração de raios X da sílica produzida é mostrado na Figura 2. O espectro mostra um pico em 2θ $22,5^\circ$, o que comprova a formação da sílica em sua forma amorfa¹⁷. Também foi analisada a morfologia superficial da sílica por MEV em que é possível observar que a sílica sintetizada a partir da areia apresenta morfologia bastante semelhante à sílica comercial (Figura 3), ambas apresentando estruturas amorfas.



A



B

Figura 2: Espectro de difração de raios X da sílica.

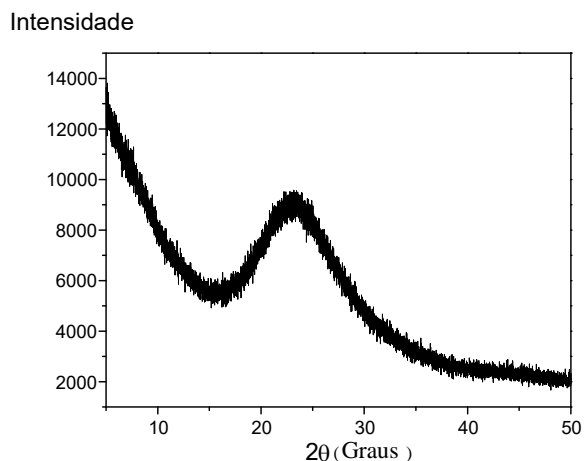


Figura 3: Imagens do MEV para sílica comercial (A) e para sílica sintetizada (B).

O espectro da sílica modificada com TMG, na região do infravermelho, encontra-se na Figura 4. Esse espectro mostra algumas bandas que são observadas também na sílica: uma banda larga e ampla entre $3600-3200\text{ cm}^{-1}$ atribuída à frequência de estiramento O-H dos grupos silanóis e de moléculas de água adsorvidas por ligações de hidrogênio; uma banda em 1650 cm^{-1} atribuída às vibrações angulares da água ligada ao esqueleto inorgânico; uma banda intensa na região de $1160-1040\text{ cm}^{-1}$ devida ao estiramento do siloxano (Si-O-Si), que confirma o esqueleto do suporte inorgânico; outra banda em 915 cm^{-1} atribuída ao estiramento assimétrico do grupo Si-OH. Esse espectro apresenta também uma banda característica em 2950 cm^{-1} atribuída ao estiramento C-H de carbono tetraédrico, que confirma o ancoramento da molécula de TMG na superfície da SiCl^{18} .

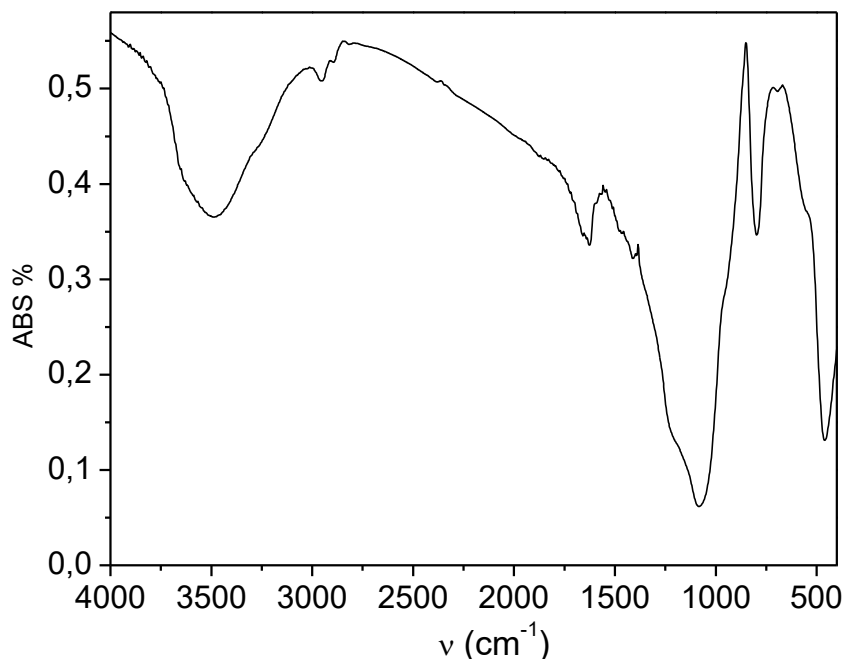


Figura 4: Espectro na região do infravermelho da sílica modificada com tetrametilguanidina.

Com a sílica produzida, caracterizada e modificada com TMG, foram feitos estudos de adsorção de Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} em meio aquoso. Para esses estudos, as adsorções foram feitas em um período de 12 horas sob agitação constante em temperatura ambiente, com soluções dos metais com concentrações variando de 0,3 a 3 mg L^{-1} . A quantidade máxima em mol do metal adsorvido por grama (n_f) foi determinada usando a equação (2):

$$n_f = (C_o - C_e)V, \quad (2)$$

em que n_f é o número de mol adsorvido, C_o a concentração inicial do metal em mol L^{-1} , C_e a concentração no equilíbrio, V o volume de solução do metal usado e o M a massa do material adsorvente. A Figura 5 apresenta o gráfico de adsorção dos metais, na qual é possível observar que a presença de TMG na superfície da sílica atua como um bom complexante de metal, pois consegue adsorver uma boa quantidade do metal por grama do material adsorvente, sendo a ordem de eficiência: $\text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$, o que comprova a grande eficiência do material produzido.

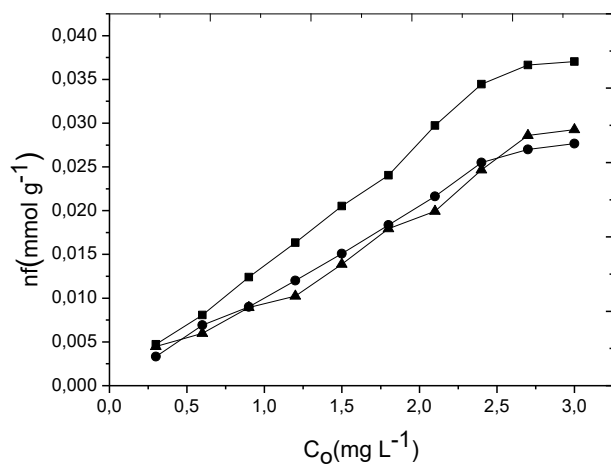


Figura 5: Curva de adsorção de Cu^{2+} (■), Zn^{2+} (●), Mn^{2+} (▲) em solução aquosa usando a SITMG.

A quantidade de um soluto adsorvido pela área do adsorvente em função da concentração de equilíbrio do soluto é a chamada isoterma de adsorção. Existe um grande número de isotermas que podem ser usadas para tratar os dados experimentais. Dentre elas, a isoterma de Langmuir é a mais

amplamente empregada para descrever isotermas para aplicação em tratamento de águas e efluentes¹⁹⁻²¹. Para determinar os parâmetros dessa isoterma foi utilizada a equação linearizada de Langmuir-Hinshelwood²²⁻²⁴:

$$\frac{Ce}{qe} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} + \frac{1}{q_m} \cdot Ce \quad (3)$$

em que Ce é a quantidade dos metais no equilíbrio (mg L^{-1}) na solução, qe a quantidade do metal que foi adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}), K_L a constante de equilíbrio, q_m é a quantidade máxima que pode ser adsorvida em uma adsorção. As constantes de Langmuir (K_L e q_m) foram determinadas pela regressão linear da equação linearizada. Os resultados experimentais obtidos da regressão linear de cada curva foram $\text{Cu}^{2+} = 0,997$; $\text{Zn}^{2+} = 0,995$ e $\text{Mn}^{2+} = 0,998$. Esses resultados indicam que a equação linearizada de Langmuir-Hinshelwood e, portanto, a isoterma de Langmuir pode ser usada para descrever a adsorção desses cátions na superfície da sílica modificada e que essa adsorção parece ocorrer com formação de uma monocamada. Uma vez estabelecido o equilíbrio entre espécies químicas adsorvidas e em solução, o modelo de Langmuir assume²³: (a) ser constante o número de sítios com espécies adsorvidas na superfície; (b) cada sítio de adsorção é ocupado por

apenas uma espécie química; (c) o calor de adsorção não muda de um sítio a outro e independe do grau de cobertura da superfície; (d) não há interação lateral entre as espécies químicas adsorvidas. A velocidade de adsorção na superfície do substrato é maior do que a velocidade de qualquer reação química subsequente. Os valores das constantes K_L e q_m para metais Cu^{2+} , Zn^{2+} e Mn^{2+} , determinadas pelos gráficos de regressão linear da Figura 6 estão listados na Tabela 1.

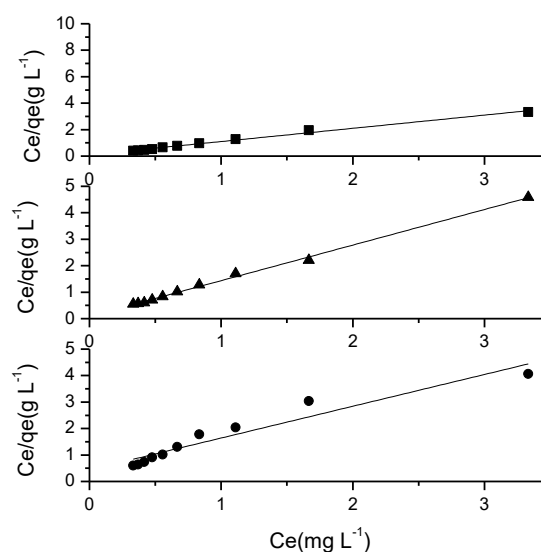


Figura 6: Cinética de degradação de Langmuir-Hinshelwood para os metais Cu^{2+} (■), Zn^{2+} (●), Mn^{2+} (▲).

Tabela 1. Dados referentes aos valores das constantes de adsorção e degradação dos metais

metais	$q_m/\text{mg g}^{-1}$	$K_L/\text{L mg}^{-1}$	R_L
Cu^{2+}	3,4	1,3	0,5
Zn^{2+}	2,5	1,2	0,6
Mn^{2+}	2,7	1,2	0,5

O parâmetro R_L de Langmuir é uma constante adimensional, conhecida como fator de separação, que pode ser utilizada para determinar se o processo de adsorção dos íons metálicos estudados na SiTMG é

favorável ou não ($0 < R_L < 1$). Esse parâmetro é calculado pela equação (4)²⁵:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4)$$

Os resultados experimentais indicam que a adsorção desses cátions ocorre de forma favorável e os parâmetros de Langmuir encontrados mostram que a adsorção segue a ordem: $\text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$.

CONCLUSÕES

Os resultados mostram que a produção de sílica usando uma fonte natural, a areia, pode ser facilmente realizada e apresenta um excelente rendimento (82%).

REFERÊNCIAS

- [1] B. S. Mitchell, An introduction to materials engineering and science: For chemical and materials engineers, Wiley & Sons, New York, (2004).
- [2] R. B. Silva, C. R. Silva, C. Airoidi, C. H. Collins, I. C. S. F. Jardim, Preparation and characterization of a new HPLC C18 reversed phase containing thiocarbamate groups, *Microchem.*, **2006**, *82*, 150-158.
- [3] A. Sargsyan, A. Tonoyan, S. Davtyan, C. Schick, The amount of immobilized polymer in PMMA SiO₂ nanocomposites determined from calorimetric data, *Eur. Polym. J.*, **2007**, *43*, 3113-3127.
- [4] P. S. Gouveia, M. T. Escote, E. Longo, E. R. Leite, N. L. V. Carreño, F. C. Fonseca, R. F. Jardim, Síntese e Caracterização de Nanocompósitos Ni:SiO₂ Processados na Forma de Filmes Finos, *Quim. Nova*, **2005**, *28*, 842-846.
- [5] W. Ngeontae, W. Aeungmaitrepirom, T. Tuntulani, Chemically modified silica gel with minothioamidoanthraquinone for solid phase extraction and preconcentration of Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) and Cd(II), *Talanta*, **2007**, *71*, 1075-1082.
- [6] E. F. C. Alcântara, E. A. Faria, D. V. Rodrigues, S. M. Evangelista, E. de Oliveira, L. F. Zara, D. Rabelo, A. G. S. Prado, Modification of silica gel by attachment of 2-mercaptobenzimidazole for use in removing Hg(II) from aqueous media: A thermodynamic approach, *J. Colloid Interface Sci.*, **2007**, *311*, 1-7.
- [7] J. Zhou, W. Wu, D. Caruntu, M. H. Yu, A. Martin, J. F. Chen, C. J. O'Conno, W. L. Zhou, Synthesis of Porous Magnetic Hollow Silica Nanospheres for Nanomedicine Application, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111(47)*, 17473-17477.
- [8] G. Fan, J. Huang, Z. Li, T. Li, G. Li, Palladium complexes anchored on silica functionalized by 1,2-diaminocyclohexane: Preparation and catalytic application, *J. Mol. Catal.*, **2007**, *267*, 34-40.
- [9] K. Eskandari, B. Karami, M. Farahi, V. Mouzari, Silica sodium carbonate catalyzed in water synthesis of novel benzylbarbiturocoumarin derivatives, *Tetrahedron Letters*, **2016**, *57*, 487-491.

A utilização dessa nova sílica para produzir um novo sólido com grupos básicos de Lewis foi realizada com sucesso, assim como todas as etapas dessa síntese, e o novo sólido produzido apresentou uma atividade de adsorção considerável para a remoção de metais pesados.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Edital PROAPP 06/2014 do IF – Câmpus Aparecida de Goiânia.

- [10] C. R. T. Tarley, M. D. P. T. Sotomayor, L. T. Kubota, Polímeros Biomiméticos em Química Analítica. Parte 2: Aplicações de MIP ("Molecularly Imprinted Polymers") no Desenvolvimento de Sensores Químicos, *Quím. Nova*, **2005**, *28*, 1087-1101.
- [11] P. Gupta, V. Kumar, S. Paul, Silica Functionalized Sulfonic Acid Catalyzed One-Pot Synthesis of 4,5,8a-Triarylhexahydropyrimido[4,5-d]pyrimidine-2,7(1H,3H)-diones under Liquid Phase Catalysis, *J. Braz. Chem. Soc.*, **2010**, *21*, 349-354.
- [12] F. F. Sodre, E. Lenzi, Applicability of adsorption models to the study of copper behaviour in clayey soils, *Quim. Nova*, **2001**, *24*, 324-330.
- [13] M. R.M. P. A. Aguiar, C. Novaes, A. W. S. Guarino, Remoção de Metais Pesados de Efluentes Industriais por Aluminos-silicatos, *Quim. Nova*, **2002**, *25*, 1145-1154.
- [14] E. Deoliveira, A. G. S. Prado, Ethylenediamine attached to silica as an efficient, reusable nanocatalyst for the addition of nitromethane to cyclopentenone. *J. Chem. Catal. A.*, **2007**, *271*, 64-70.
- [15] E. C. Silva Filho, A. W. M. Fortes, L. S. Reis, M. R. M. C. Santos, L. S. Santos Junior, M. G. Fonseca, Sorption of lead on modified silica obtained from chrysotile: isotherms application, *Comunicata Scientiae*, **2010**, *1*, 15-21.
- [16] A. G. S. Prado, E. A. Faria, P. M. Padilha, Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia, *Quim. Nova*, **2005**, *28*, 544-547.
- [17] S. P. B. Lima, R. P. Vasconcelos, O. A. Pariva, G. C. Cordeiro, M. R. Chaves, Production of silica gel from residual rice husk ash, *Quim. Nova*, **2011**, *34*, 71-79.
- [18] E. A. Faria, H. F. Ramalho, J. S. Marques, P. A. Z. Suarez, A. G. S. Prado, Tetramethylguanidine covalently bonded onto silica gel surface as an efficient and reusable catalyst for transesterification of vegetable oil *Applied Catal.*, **2008**, *338*, 72-78.
- [19] L. A. Rodrigues, M. L. C. P. da Silva, Estudo da adsorção de íons fosfato em matriz inorgânica *Cerâmica*, **2008**, *54*, 92-99.
- [20] P. H. F. Pereira, M. L. C. P. Silva, Estudo da adsorção de surfactante catiônico em uma matriz inorgânica preparada via óxido de nióbio, *Cerâmica*, **2009**, *55*, 312-317.
- [21] Rodrigues, L.A., Silva, M.L.C.P., Adsorção de íons fosfato em óxido de nióbio hidratado, *Quim. Nova*, **2009**, *32*, 1206-1211.
- [22] A. Hagfeldt, M. Gratzel, Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems, *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 49-68.
- [23] M. A. Fox, M. T. Dulay, Heterogeneous Photocatalysis And Its Environmental Applications a Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental, *Chem. Rev.*, **1993**, *93*, 341-353.
- [24] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 69-78.

[25] G. L. Dotto, M. L. G. Vieira, J. O. Gonçalves, L. A. A. Pinto, Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica, *Quim. Nova*, **2011**, *34*, 1193-1199.