



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**“Aplicação de sílica organicamente modificada em sistema de extração em fase sólida de íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) em meio aquoso”**

**Guilherme Ferreira**

**Orientador: Prof. Dr. Gustavo Rocha de Castro**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia – UNESP – Campus de Ilha Solteira, para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Área de conhecimento: Física da matéria condensada.

**Ilha Solteira – SP**

**2009**

**CERTIFICADO DE APROVAÇÃO**

**TÍTULO:** APLICAÇÃO DE SÍLICA ORGANICAMENTE MODIFICADA EM SISTEMA DE EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA DE ÍONS Cu(II), Cd(II) E Pb(II) EM MEIO AQUOSO

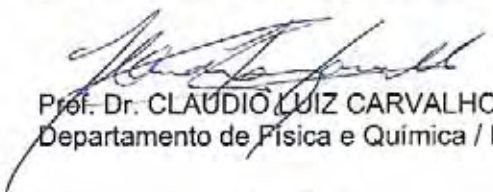
**AUTOR:** GUILHERME FERREIRA

**ORIENTADOR:** Prof. Dr. GUSTAVO ROCHA DE CASTRO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de MESTRE em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, Área: FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA, pela Comissão Examinadora:

  
Prof. Dr. GUSTAVO ROCHA DE CASTRO

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

  
Prof. Dr. CLÁUDIO LUIZ CARVALHO

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

  
Prof. Dr. ADEMIR DOS SANTOS

Departamento de Química Analítica / Instituto de Química de Araraquara

Data da realização: 27 de novembro de 2009.

*Aos meus pais Diógenes e Aparecida.*

## **Agradecimentos**

Em primeiro lugar agradeço a Deus, Quem me deu força e sempre iluminou meu caminho tornando possível que chegasse até aqui.

Aos meus pais, Diógenes e Aparecida, pela atenção, pelo carinho, amor e incentivos em todos os momentos da minha vida.

Aos meus irmãos, pelo companheirismo e amizade sincera depositada ao longo destes anos.

Ao Prof. Dr. Gustavo Rocha de Castro pela orientação profissional e paciência necessária para que pudesse passar seus conhecimentos ao longo desses anos.

Ao Prof. Dr. Marco Antônio Utrera Martinez pela grande ajuda prestada em inúmeras discussões ao longo da execução do projeto.

Aos professores Laércio Caetano, Jean Richard Dasnoy Marinho e Claudio Luiz Carvalho pelo apoio e amizade.

A amizade sincera dos amigos inseparáveis, Acelino, André, Daniela Manfroi, Mari e meu irmão de orientação, Adriano (Guaíra). Obrigado pela ajuda e companheirismo em todos os momentos.

Aos amigos de república, Bruno Rocha e Daniel (Goiano) pelo ótimo convívio e amizade.

Aos amigos do mestrado, Aline, Anderson Félix, Cícero, Élio, Elton, Gilberto, Guilherme (Beavis), Juliana, e Poliani.

À minha namorada Geise kely Moreira da Silva pelo apoio e incentivo sempre visando o meu crescimento profissional.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio ao projeto financiado.

## RESUMO

Nas últimas décadas, muitos dos trabalhos científicos estão relacionados à qualidade das águas naturais, como por exemplo, na identificação e quantificação de contaminantes orgânicos e inorgânicos. Dentre as espécies inorgânicas os metais potencialmente tóxicos são os mais estudados e, devido à baixa concentração em que algumas espécies são encontradas no ambiente, torna-se necessário a utilização de equipamentos sofisticados para sua quantificação segura. O uso de materiais como sílicas organofuncionalizadas para aplicação em extração em fase sólida (SPE) possibilita a pré-concentração desses íons e garante uma quantificação com maior segurança mesmo em equipamentos mais simples como espectrômetros de absorção atômica com atomização por chama. Neste contexto, o presente trabalho consistiu na síntese da sílica pelo método sol-gel, sua organofuncionalização com o ligante 4-amino-2-mercaptopirimidina (AMP), caracterização e aplicação do material na extração de íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) em meio aquoso. Os espectros de FTIR evidenciaram o ancoramento do ligante na sílica com a identificação de bandas em 1582 e 1541  $\text{cm}^{-1}$  referente aos grupos NH e 3347  $\text{cm}^{-1}$  referente aos grupos  $\text{NH}_2$  presentes na molécula do ligante. O ancoramento do ligante resultou no decréscimo das medidas de área superficial de 737  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  para 399  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , o qual está relacionado a obstrução dos poros pelo ancoramento das moléculas orgânicas. Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^{29}\text{Si}$  confirmaram a presença ligações covalentemente entre a superfície da sílica e o grupo orgânico. Com os dados da análise elementar estimou-se uma quantidade de  $3,619 \cdot 10^{-4}$  mols do ligante por grama de SG-AMP. O sistema de pré-concentração foi otimizado utilizando o método univariado e os valores para a vazão da amostra e do eluente foram fixados em 1,0  $\text{mL min}^{-1}$ , pH 5 para amostra e ácido nítrico 2  $\text{mol L}^{-1}$  como eluente. A sílica produzida apresentou uma adsorção máxima de 0,0027, 0,0028 e 0,0018  $\text{mmol g}^{-1}$  de sílica para os íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II), respectivamente.

Palavras-chaves: método sol-gel, organofuncionalização, 4-amino-2-mercaptopirimidina, adsorção, pré-concentração.

## ABSTRACT

In the last decades, many scientific works are related to the quality of natural waters, such as the identification and quantification of organic and inorganic contaminants. Among the inorganic species potentially toxic metals are the most studied and, because of the low concentration of some species are found in the environment, it becomes necessary to use sophisticated equipment to secure its quantification. The use of materials such as silica organofunctionalized for application in solid phase extraction (SPE) allows preconcentration of these ions and provides quantification more safely even in the simplest equipment as atomic absorption spectrometers in flame module. In this context, this work was the synthesis of silica by sol-gel method, its organofunctionalization with the ligand 4-amine-2-mercaptopyrimidine (AMP), characterization and application of the material in the extraction of Cu (II), Cd (II) and Pb (II) in aqueous means. The material was analyzed by FTIR showed the anchoring of the ligand on the silica by the identification of bands in 1582 and 1541  $\text{cm}^{-1}$  on the NH groups and 3347  $\text{cm}^{-1}$  on the  $\text{NH}_2$  groups present in the ligand molecule. The anchoring of the ligand resulted in the decrease of the measures of surface area of 737  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  for 399  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , which is related to clogged pores by anchoring of organic molecules. The NMR spectra of  $^{13}\text{C}$  and  $^{29}\text{Si}$  confirmed the presence of covalent bonds between the surface of silica and organic group. The data from elemental analysis to estimate an amount of  $3.619 \times 10^{-4}$  moles of ligand per gram of SG-AMP. The system of pre-concentration was optimized using the univariate method and the values for the flow of sample and eluent were set at 1.0  $\text{mL min}^{-1}$ , pH 5 to sample and nitric acid 2  $\text{mol L}^{-1}$  as the eluent. The silica produced had a maximum adsorption of 0.0027, 0.0028 and 0.0018  $\text{mmol g}^{-1}$  Cu (II), Cd (II) and Pb (II), respectively.

Key words: sol-gel method, organofunctionalization, 4-amine-2-mercaptopyrimidine, adsorption, preconcentration.

## Lista de Figuras

Figura 1. Partícula de sílica gel mostrando a presença de grupos siloxanos no seu interior e grupos silanóis em sua superfície <sup>[1]</sup> .....	14
Figura 2. Diagrama de fases ternário para o sistema TEOS-etanol-H <sub>2</sub> O a 25° C <sup>[24]</sup> . 16	16
Figura 3. Mecanismo de polimerização da sílica: (1) monômero, (2) dímero, (3) oligômero, (4) partícula primaria de sílica. ....	17
Figura 4. Influência do pH na obtenção de géis de sílica em função da presença de eletrólito <sup>[22]</sup> .....	18
Figura 5. Sistema atomizador/queimador: (A) nebulizador, (B) câmara de nebulização, (C) queimador <sup>[40]</sup> .....	21
Figura 6. Esquema da lâmpada de cátodo oco <sup>[40]</sup> .....	22
Figura 7. Montagem esquemática de um espectrômetro de absorção atômica com atomização por chama <sup>[40]</sup> .....	22
Figura 8. Ligante 4-amino-2-mercaptopirimidina.....	23
Figura 9. Esquema do sistema utilizado para realizar a pré-concentração dos íons metálicos. (1) recipiente para adicionar a amostra; (2) recipiente contendo eluente; (3) bomba peristáltica; (4) sistema injetor comutador; (5) coluna empacotada com SG-AMP; (6) recipiente de coleta do eluato <sup>[48]</sup> .....	30
Figura 10. Representação da coluna de pré-concentração <sup>[48]</sup> .....	30
Figura 11. Reação da sílica gel com agente sililante 3-cloropropiltrimetoxisilano. ....	35
Figura 12: Funcionalização da sílica sililizada com o ligante 4-amino-2-mercaptopirimidina.....	35
Figura 13. Espectro na região do infravermelho da sílica gel (SG), da sílica gel sililizada (SG-CPTS) e da sílica gel funcionalizada com o ligante (SG-AMP). ....	37
Figura 14. Espectro na região do infravermelho do ligante 4-amino-2-mercaptopirimidina (AMP) e da sílica gel funcionalizada com o ligante (SG-AMP)...	37
Figura 15. Espectro de ressonância magnética nuclear de <sup>29</sup> Si da sílica funcionalizada (SG-AMP).....	43
Figura 16. Espectro de ressonância magnética nuclear de <sup>13</sup> C da sílica SG-AMP. ...	44
Figura 17. Microscopia eletrônica de varredura da sílica gel (SG) com um aumento de 1000x.....	45
Figura 18: Efeito da vazão da amostra na sorção de íons Cu(II). ....	47
Figura 19: Efeito da vazão do eluente na dessorção de íons Cu(II).....	48

Figura 20: Efeito do pH na sorção de íons Cu(II).....	49
Figura 21. Influencia da concentração do eluente na eluição de íons Cu(II).....	50
Figura 22. Isoterma de adsorção dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) em meio aquoso. ..	51
Figura 23. Linearização das isotermas de adsorção de Cu(II), Cd(II) e Pb(II) utilizando o modelo de Langmuir.....	52



## Lista de Tabelas

Tabela 1: Parâmetros operacionais utilizados na determinação dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) por FAAS.....	33
Tabela 2: Absorções características da sílica gel <sup>[45, 46]</sup> .....	38
Tabela 3: Absorções características das sílicas SG-CPTS e SG-AMP <sup>[45, 46]</sup> .....	39
Tabela 4: Medidas da área superficial específica das sílicas SG e SG-AMP.....	39
Tabela 5: Dados comparativos de medidas de área superficial específica $S_{B.E.T.}$ .....	40
Tabela 6: Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio da sílica SG-AMP.....	40
Tabela 7: Quantidade de moléculas do ligante 4-amino-2-mercaptopirimidina por área de sílica.....	42
Tabela 8: Valores de $N_{f_{Max}}$ , $N_s$ e $R$ para os íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II).....	52
Tabela 9: Efeito do volume da amostra na pré-concentração dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II). .....	54
Tabela 10: Fator de pré-concentração dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) em meio aquoso. ....	54

## Sumário

1. Introdução .....	12
1.1. A importância do monitoramento da concentração de elementos potencialmente tóxicos em ambientes aquáticos.....	12
1.2. A utilização de sílica como suportes sólidos na pré-concentração de espécies metálicas .....	13
1.3. Processos sol-gel.....	15
1.3.1. <i>Hidrólise</i> .....	15
1.3.2. <i>Condensação</i> .....	16
1.4. Modificação química da sílica gel.....	18
1.5. Adsorção de íons metálicos em solução.....	19
1.6. Determinação de íons metálicos por espectrometria de absorção atômica com atomização por chama (FAAS) .....	20
1.7. O ligante 4-amino-2-mercaptopirimidina .....	22
2. Objetivos .....	24
3. Experimental .....	25
3.1. Materiais.....	25
3.1.1. <i>Solvente e reagentes</i> .....	25
3.1.2. <i>Equipamentos</i> .....	25
3.2. Métodos .....	26
3.2.1. <i>Síntese de sílica pelo método sol-gel</i> .....	26
3.2.2. <i>Organofuncionalização da sílica gel</i> .....	26
3.2.3. <i>Caracterização das sílicas (SG, SG-CPTS e SG-AMP)</i> .....	28
3.2.4. <i>Experimentos de adsorção dos íons metálicos Cu (II), Cd (II) e Pb (II) em coluna</i> .....	29
3.2.5. <i>Fator de pré-concentração dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II)</i> .....	32
3.5. Determinação de íons metálicos por FAAS.....	33
4. Resultados e discussão .....	34
4.1. Síntese da sílica gel (SG).....	34
4.2. Organofuncionalização da sílica SG .....	34
4.3. Caracterização da sílica (SG, SG-CPTS e SG-AMP).....	35
4.3.1. <i>Espectrometria na região do infravermelho (FT-IR)</i> .....	35
4.3.2. <i>Medida de área superficial específica (<math>S_{B.E.T}</math>)</i> .....	39

4.3.3. <i>Análise elementar</i> .....	40
4.3.4. <i>Espectrometria de ressonância magnética nuclear de <sup>13</sup>C e <sup>29</sup>Si</i> .....	42
4.3.5. <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i> .....	44
4.4. Experimentos de adsorção dos íons metálicos Cu (II), Cd (II) e Pb (II) em coluna .....	46
4.4.1. <i>Efeito da vazão da amostra</i> .....	46
4.4.2. <i>Efeito do vazão do eluente</i> .....	47
4.4.3. <i>Otimização do pH</i> .....	48
4.4.4. <i>Escolha do tipo e concentração do eluente</i> .....	49
4.4.5. <i>Capacidade máxima de adsorção</i> .....	50
4.4.6. <i>Efeito do volume da amostra</i> .....	53
4.5. Fator de pré-concentração dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II).....	54
5. Conclusões .....	55
6. Perspectivas futuras.....	57
Referências .....	58

## 1. Introdução

### 1.1. A importância do monitoramento da concentração de elementos potencialmente tóxicos em ambientes aquáticos

A poluição ambiental, principalmente dos mananciais hídricos, tornou-se assunto de interesse público e da comunidade científica em geral. Não apenas os países desenvolvidos vêm sendo afetados pelos problemas ambientais, mas também nações em desenvolvimento sofrem impactos da poluição. Isto decorre do crescimento econômico desordenado associado à exploração de recursos naturais. Ao lado dos crescentes problemas provocados pela contaminação ambiental, estão os processos de produção utilizados para extração e/ou transformação de matéria para atender a demanda mundial. Mesmo sendo conhecidos os processos de controle da poluição causada por resíduos industriais, ainda não se chegou a métodos que atinjam um controle absoluto. Os recursos hídricos naturais nos últimos anos vêm sendo depositários de uma variedade de subprodutos, provenientes de atividades antrópicas<sup>[1, 2]</sup>.

A presença de elementos potencialmente tóxicos no meio ambiente é responsável por efeitos adversos sobre o ambiente, com repercussão na economia e na saúde pública. As espécies metálicas tóxicas, como Cd(II), Cu(II) e Pb(II) entre outros, têm recebido atenção especial devido ao seu caráter de não degradabilidade. Isto significa que esses metais podem participar dos ciclos ecológicos globais nos quais as águas são os principais vetores de distribuição<sup>[3]</sup>. Em ambientes aquáticos esses íons metálicos geralmente são encontrados em concentrações extremamente baixas (traço de íons metálicos), e na ausência de equipamentos sofisticados como, ICP-OES, ICP-MS e GFAAS são utilizados materiais capazes de adsorver e pré-concentrar esses íons para garantir uma quantificação segura utilizando equipamentos mais simples e de menor custo como, por exemplo, FAAS.

Apesar da maioria desses metais serem elementos químicos essenciais à manutenção da vida, por participarem da síntese de várias proteínas essenciais ao metabolismo humano, seu excesso e/ou pequenas doses dos não essenciais podem

ocasionar disfunções de enzimas ligadas a esses processos. Essa ação tóxica deriva da forte afinidade dos cátions metálicos pelo enxofre do grupo sulfidril, –SH, encontrado nas enzimas<sup>[4]</sup>.

Apesar do cobre ser um elemento químico essencial para diversas funções do organismo, seu excesso pode causar vários distúrbios no organismo, tais como vômito, diarreia, hepatite, alterações comportamentais, entre outros. No caso de intoxicação aguda, o cobre chega a ser encontrado no cérebro, fígado, estômago, raízes do cabelo e urina. Alguns sintomas de intoxicação por cobre podem se manifestar como úlceras, gastrite, hemólise, necrose hepática e danos renais<sup>[5, 6, 7]</sup>.

O cádmio apresenta toxicidade aguda, sendo que a dose letal é de aproximadamente 1g. Em quantidades pequenas o cádmio é complexado e eliminado pelo organismo através da urina, se essa quantidade excede a capacidade de complexação do organismo, o excesso pode ser armazenado no fígado e nos rins, aumentando a probabilidade de doenças renais<sup>[4]</sup>. Os sintomas da exposição a baixas concentrações de cádmio incluem vômitos, diarreia e colites, e com exposição contínua pode causar hipertensão, aumento do coração e morte<sup>[6, 7]</sup>.

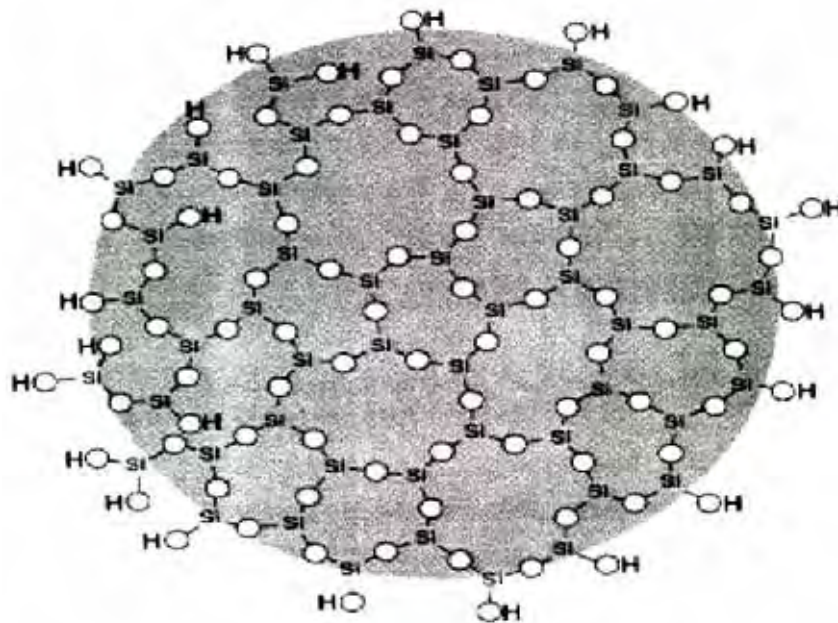
O chumbo pode ser absorvido pelo homem por vias respiratórias e pela ingestão de água ou alimentos contaminados. Quando absorvido pelo organismo, o chumbo passa à corrente sanguínea e mais de 95% fica ligado aos eritrócitos. Os sinais e sintomas que podem estar associados a intoxicação podem se manifestar por anemias, cólicas, excesso de urina, perda de memória e alterações na condução nervosa<sup>[6, 7]</sup>.

## **1.2. A utilização de sílica como suportes sólidos na pré-concentração de espécies metálicas**

Os suportes sólidos, estáveis física e quimicamente, como a sílica gel, encontram diversos tipos de aplicações como, por exemplo, em fase estacionária para cromatografia líquida, extração de cátions de solventes aquosos e não aquosos, reações catalíticas ou troca iônica, cerâmica e em bioengenharia<sup>[8, 9, 10, 11]</sup>. Uma de suas propriedades mais importantes está relacionada com a adsorção de íons metálicos livres em meio aquoso, visando a pré-concentração e/ou separação,

podendo assim monitorar a concentração de um elemento, separando esse de uma matriz complexa para ser quantificado<sup>[12, 13]</sup>.

Dentre os vários materiais suporte que possuem capacidade de adsorver íons metálicos, a sílica gel apresenta propriedades interessantes, principalmente na sua superfície. Devido à grande área superficial e a presença de grupos silanóis bastante reativos em sua superfície, como ilustrado na Figura 1. Esses grupos silanóis permitem que a sílica seja modificada quimicamente por imobilização de grupos funcionais orgânicos contendo átomos de oxigênio, enxofre e nitrogênio. Desta maneira, consegue-se aumentar a capacidade de sorção e/ou troca iônica e, também, sua especificidade em relação a um determinado analito<sup>[14, 15, 16]</sup>.



**Figura 1.** Partícula de sílica gel mostrando a presença de grupos siloxanos no seu interior e grupos silanóis em sua superfície<sup>[17]</sup>.

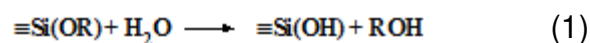
O processo sol-gel tem sido muito empregado no desenvolvimento de sílicas com características desejáveis (como o tamanho, a dureza, a estabilidade química, o volume de poros e a área superficial), pois permite o controle do crescimento das partículas coloidais de sílica. Uma de suas maiores aplicações está na área de cromatografia, no desenvolvimento de colunas com maior porosidade e permeabilidade, além de garantir a reprodutibilidade do material<sup>[18, 19, 20, 21]</sup>.

### 1.3. Processos sol-gel

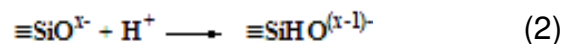
O processo sol-gel pode ser considerado uma rota de síntese de materiais que, num determinado momento, ocorre uma transição de um sistema sol, formado a partir da hidrólise de alcóxidos, para um sistema gel, formado pela condensação do produto da hidrólise do alcóxido. O termo sol é empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100 nm) estável em um fluido, enquanto o termo gel pode ser entendido como sendo um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios. Desse modo os géis coloidais resultam da agregação de partículas primárias, que só ocorrem pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão<sup>[20, 21, 22]</sup>.

#### 1.3.1. Hidrólise

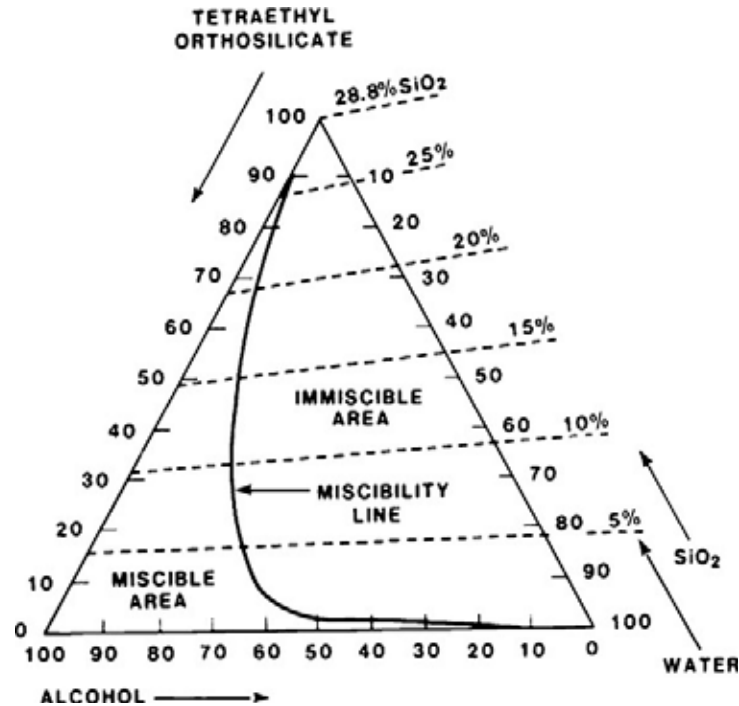
A síntese de sílica via sol-gel se baseia na condensação controlada do ácido silícico  $\text{Si(OH)}_4$ , que pode ser formado pela hidrólise de sais (cloretos, nitratos, sulfetos, etc.), ou de alcóxidos. Os compostos mais comuns são silicatos de sódio e TEOS (tetraetilortossilicato)<sup>[16, 23]</sup>, sendo que a hidrólise de alcóxidos é mais versátil pelo fato de ocorrer apenas com a adição de água, de acordo com a Equação 1<sup>[20, 21]</sup>:



Para a classe dos sais inorgânicos, por sua vez, a hidrólise ocorre principalmente pela mudança no pH da solução aquosa, como mostra a Equação 2<sup>[20, 21]</sup>:



Apesar da hidrólise de alcóxidos ocorrer apenas com a adição de água, é necessário verificar as proporções de TEOS e água, para saber se a quantidade de álcool liberado na hidrólise é suficiente para que haja uma solubilidade na solução. Dependendo da quantidade de álcool liberado, torna-se necessária a adição de álcool para que haja solubilidade, de acordo com o diagrama de fases para o sistema TEOS-etanol-água a 25 ° C ilustrado na Figura 2<sup>[24]</sup>.

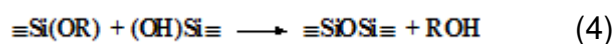
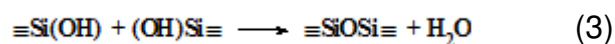


**Figura 2.** Diagrama de fases ternário para o sistema TEOS-etanol-H<sub>2</sub>O a 25 °C<sup>[24]</sup>.

A Figura 2 mostra o diagrama de fases ternário do sistema TEOS-Etanol-H<sub>2</sub>O onde estão dispostas as regiões de miscibilidade e imiscibilidade separada pela linha de miscibilidade. O diagrama possibilita realizar sínteses com diferentes concentrações do precursor de silício, podendo controlar, por exemplo: a quantidade de pontos de nucleação, proporcionando a formação de sílicas com tamanho de partículas desejado, uma vez que o tamanho de partícula está fortemente relacionado à concentração do precursor de silício<sup>[20, 21]</sup>.

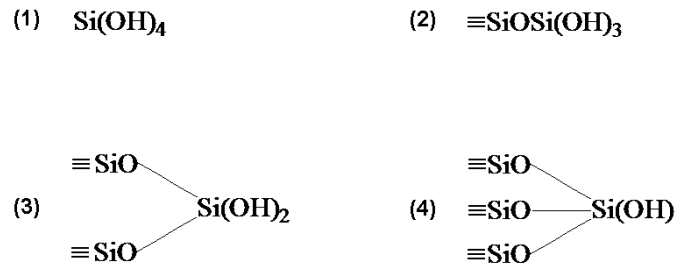
### 1.3.2. Condensação

Na síntese de sílica pelo processo sol-gel a condensação pode ocorrer com a liberação de água ou de álcool, dependendo da natureza do precursor de silício e do tipo de grupo que se condensa. Caso ocorra entre grupos silanóis, libera-se água, caso ocorra entre um alcóxido e um grupo silanol, libera-se álcool, conforme mostrado nas Equações 3 e 4<sup>[20, 21]</sup>:





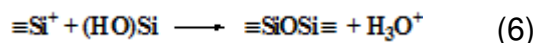
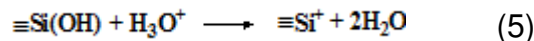
O mecanismo de polimerização da sílica ocorre com a condensação do monômero  $\text{Si(OH)}_4$ , que resulta em dímeros e, posteriormente, em oligômeros, que dão origem às partículas primárias de sílica, conforme mostrado na Figura 3, nos itens 1, 2, 3 e 4 respectivamente<sup>[20, 21]</sup>.



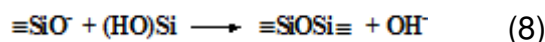
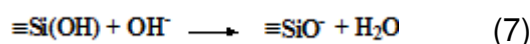
**Figura 3.** Mecanismo de polimerização da sílica: (1) monômero, (2) dímero, (3) oligômero, (4) partícula primária de sílica.

No processo sol-gel a hidrólise e a condensação ocorrem simultaneamente, e a taxa relativa entre esses processos é um dos fatores que determinam a estrutura do sol. Em condições ácidas, a taxa de hidrólise é relativamente mais rápida que a taxa de condensação, formando redes poliméricas fracamente ramificadas, pelo fato que a taxa de condensação diminui com o aumento de ligações Si-O ao redor do átomo central de silício. Em condições básicas, ocorre o contrário, formando redes poliméricas fortemente ramificadas com estruturas em anéis, gerando polímeros maiores<sup>[25]</sup>.

As etapas de hidrólise e condensação podem ser catalisadas por ácido ou por base, sendo que a cinética de condensação é fortemente dependente do pH. A Figura 4 ilustra esse fenômeno para o caso do ácido silícico  $\text{Si(OH)}_4$ . Para pH abaixo de 2, a velocidade de transformação sol-gel é proporcional à concentração de  $\text{H}_3\text{O}^+$ , como mostrado nas Equações 5 e 6<sup>[20, 21]</sup>:

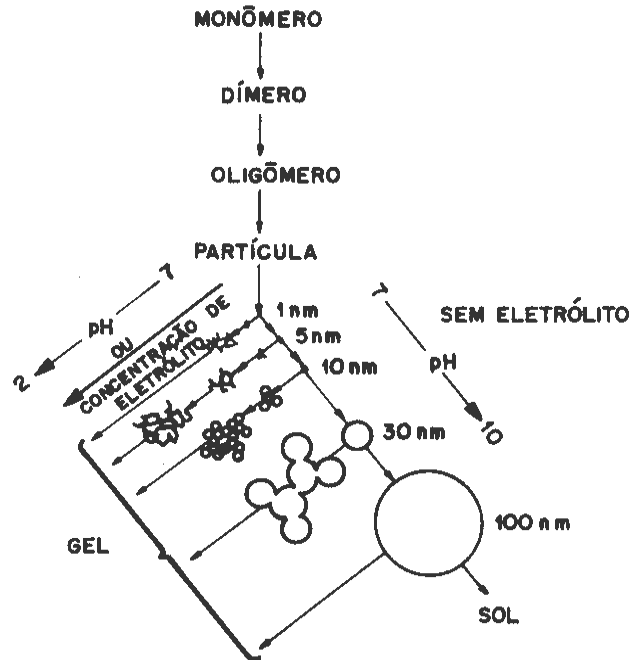


Com pH entre 2 e 7 a condensação é sensível à catálise básica, como mostrado nas Equações 7 e 8<sup>[20, 21]</sup>:



Acima de pH 7, a polimerização é extremamente rápida, levando à formação de partículas com diâmetro de 2 nm em poucos minutos. Como mostrado na Figura

4, na ausência de eletrólito, a elevada carga superficial das partículas primárias impedem a agregação das partículas por repulsão eletrostática<sup>[20, 21, 22]</sup>.



**Figura 4.** Influência do pH na obtenção de géis de sílica em função da presença de eletrólito<sup>[22]</sup>.

#### 1.4. Modificação química da sílica gel

Devido à presença de grupos silanóis na superfície, a sílica gel permite modificações por meio de reações com compostos orgânicos, os quais modificam as propriedades físico-químicas do polímero original<sup>[20, 21, 26]</sup>. A reatividade da superfície da sílica está relacionada a reações heterogêneas ácido-base de Bronsted, em que um ácido de Bronsted é uma substância que doa um próton (um íon de hidrogênio,  $H^+$ ) e uma base de Bronsted é a substância que recebe esse próton<sup>[27]</sup>. Assim os sítios ácidos de Bronsted da superfície da sílica são responsáveis pela modificação, doando prótons  $H^+$  para os agentes sililantes que se ligam em sua superfície. Além disso, compostos orgânicos podem ser ligados aos agentes sililantes, aumentando a capacidade do material de adsorver íons metálicos. Essa reação recebe o nome de organofuncionalização.

Há várias vantagens na utilização de sílicas organofuncionalizadas que se comportam como agentes sequestrante de íons metálicos. Essas vantagens provêm

da capacidade de reciclagem do substrato adsorvente, da sua grande estabilidade térmica, acessibilidade dos centros reativos, insolubilidade e estabilidade em meios orgânicos.

A obtenção de sílicas modificadas pode ser efetuada por duas rotas de síntese. Na primeira, a sílica reage com um agente sililante e, posteriormente, com a molécula orgânica específica que contém o grupo coordenante (método conhecido como “rota heterogênea”). Caso contrário, a molécula orgânica específica que contém o grupo coordenante reage primeiramente com o agente sililante, e posteriormente com a sílica, caracteriza-se o método conhecido como “rota homogênea”, que apresenta um rendimento ligeiramente maior que pela rota heterogênea na reação de organofuncionalização<sup>[16, 28]</sup>.

### **1.5. Adsorção de íons metálicos em solução**

O processo de adsorção de íons metálicos em solução resulta na imobilização dos íons metálicos (adsorbato) da solução em uma superfície sólida (adsorvente). Este processo pode ser utilizado na separação ou pré-concentração de espécies metálicas<sup>[29]</sup>.

As interações entre o adsorvente e o adsorbato dependem fortemente de fatores, como, a natureza da atração entre as moléculas do adsorbato e a superfície do adsorvente que pode existir em dois tipos principais de efeitos atrativos: os físicos e os químicos. Nos químicos (quimissorção) ocorrem interações entre o adsorbato e o adsorvente formando ligações químicas fortes (iônicas ou covalentes) e também pela troca iônica, na qual ocorre a troca de íons entre a superfície do adsorvente e a solução que contém os adsorbatos. Nas atrações físicas (fisissorção), ocorrem ligações de menor intensidade entre o adsorbato e o adsorvente, como por exemplo, forças de Van der Waals<sup>[16, 30]</sup>.

A adsorção em solução é influenciada pelas constantes dielétricas dos solventes. Solventes com menores constantes dielétricas solvatam menos o íon metálico e interagem mais fracamente com a superfície do adsorvente, proporcionando uma melhor adsorção, como visto em alguns trabalhos onde há uma maior adsorção em soluções acetônicas seguido por soluções etanólicas e aquosas<sup>[31, 32, 33]</sup>.

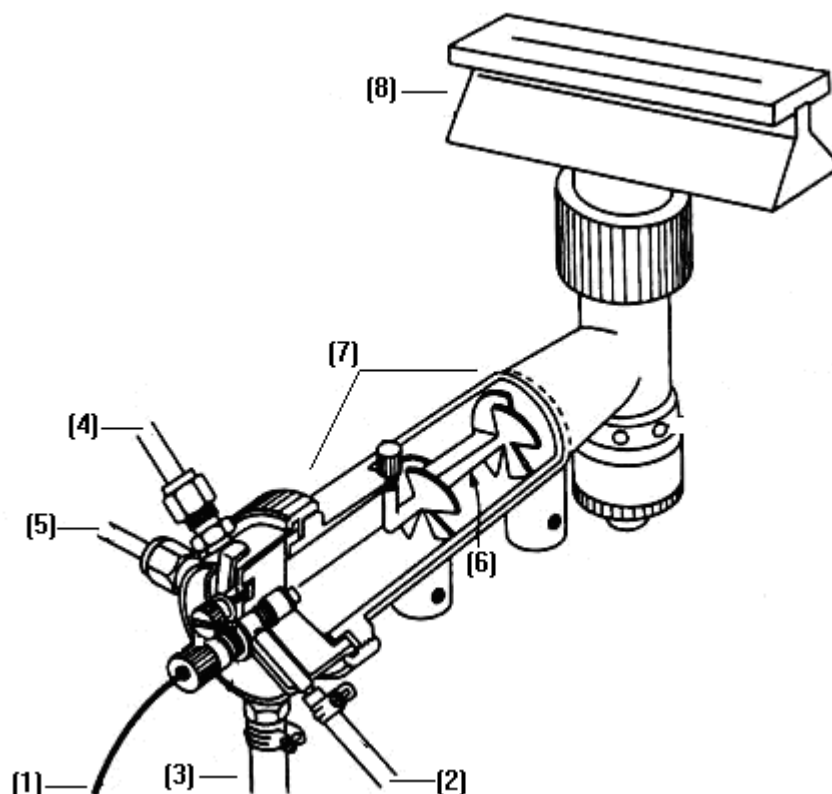
Além dos fatores citados acima, para a adsorção de íons metálicos em solução, outros fatores também influenciam, dentre eles estão: o tempo de contato dinâmico entre o adsorbato e o adsorvente, o pH do meio, a espécie e a concentração dos íons (adsorbatos) a serem adsorvidos<sup>[34, 35, 36, 37, 38, 39]</sup>.

### **1.6. Determinação de íons metálicos por espectrometria de absorção atômica com atomização por chama (FAAS)**

A técnica de espectrometria de absorção atômica com atomização por chama consiste na interação na radiação eletromagnética com comprimento de onda específico com a respectiva espécie atômica no seu estado fundamental. Essa interação consiste da absorção dessa radiação, que é proveniente das transições eletrônicas dos átomos analisados. A quantidade de radiação absorvida é proporcional a quantidade de átomos no estado fundamental presente na chama<sup>[40]</sup>.

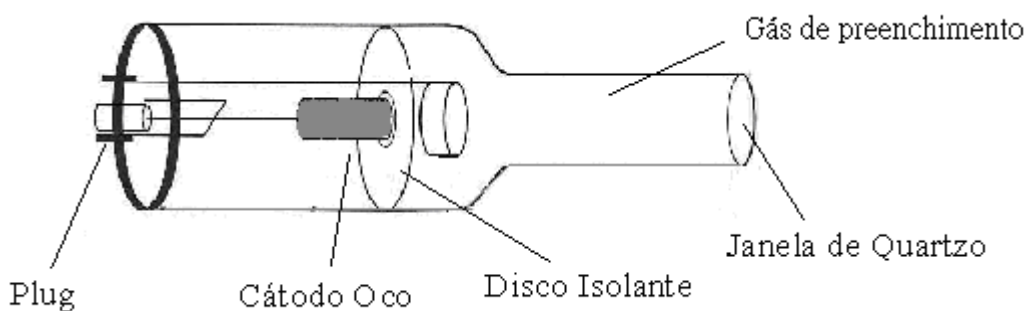
A montagem do espectrômetro de absorção atômica com atomização por chama pode ser dividido em três partes.

Na primeira encontra-se o sistema atomizador/queimador que é responsável por fazer com que a solução contendo as espécies metálicas seja transformada em uma nuvem de átomos no estado fundamental, no caminho da radiação. A Figura 5 esquematiza o sistema atomizador/queimador. Neste sistema, a solução a ser analisada é aspirada por um tubo capilar (1) devido a uma zona de baixa pressão criada na saída do tubo pela introdução dos gases oxidante (2) e combustível (5), convertendo a solução em aerossol, que chega até a câmara de nebulização (7) onde as gotas maiores são eliminadas por obstáculos (6) e ocorre a mistura do aerossol (amostra) e do oxidante com o gás combustível, que chega até o queimador (8) onde ocorre a evaporação do solvente e a dissociação das moléculas em seus átomos. Ainda o sistema queimador/atomizador conta com uma entrada de gás oxidante auxiliar (4) e um dreno (3) por onde é eliminada a amostra que não foi convertida em aerossol<sup>[40]</sup>.



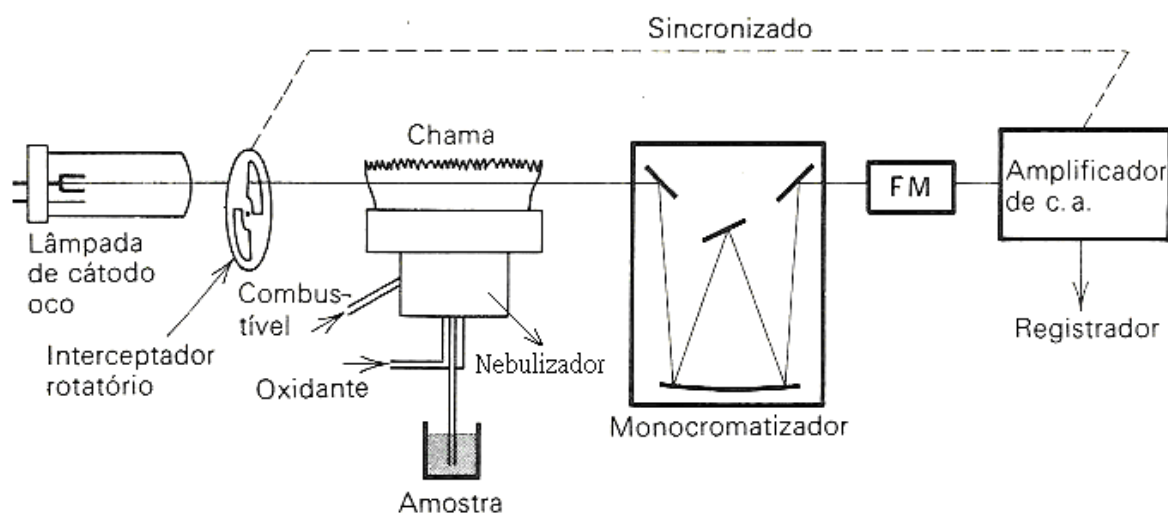
**Figura 5.** Sistema atomizador/queimador: (A) nebulizador, (B) câmara de nebulização, (C) queimador<sup>[40]</sup>.

Na segunda parte são encontradas as fontes de radiação, que geralmente são de dois tipos: lâmpadas de descarga de eletrodos (EDL) e lâmpadas de cátodo oco (HCL). Esses tipos de fontes são seletivas por apresentarem cátodos feitos dos elementos a serem quantificados. Seu funcionamento é baseado na aplicação de um potencial elétrico (300 a 500 V) entre o cátodo e o anodo, gerando uma descarga elétrica que ioniza os átomos do gás de preenchimento (neônio ou argônio), formando íons positivos que são acelerados contra o cátodo, deslocando alguns átomos. Os átomos deslocados são excitados pelas colisões com os átomos acelerados do gás de preenchimento. Ao retornarem ao seu estado fundamental, estes átomos emitem radiação na forma de luz, resultando em um espectro de emissão de linhas <sup>[40]</sup>. A Figura 6 apresenta o esquema de uma lâmpada de cátodo oco.



**Figura 6.** Esquema da lâmpada de cátodo oco<sup>[40]</sup>.

A terceira parte é composta pelo sistema óptico que consiste em espelhos que direcionam a radiação eletromagnética a um monocromador responsável por separar o comprimento de onda de interesse à ser transformado em sinal elétrico por dispositivos fotomultiplicadores que geram o sinal analisado por micro-computadores. A Figura 7 esquematiza a montagem experimental realizada para espectrometria de absorção atômica com atomização por chama.



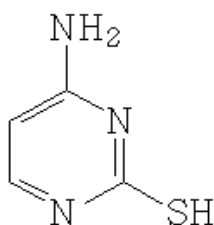
**Figura 7.** Montagem esquemática de um espectrômetro de absorção atômica com atomização por chama<sup>[40]</sup>.

### 1.7. O ligante 4-amino-2-mercaptopirimidina

Das moléculas orgânicas aplicadas na adsorção de íons metálicos, as mais utilizadas são aquelas que contêm um ou mais grupos amino e/ou mercapto como sítios de coordenação. Esses sítios de coordenação atuam como bases de Lewis, que são substâncias doadoras de pares de elétrons, sendo responsáveis pela

adsorção dos íons metálicos (ácidos de Lewis), que são substâncias receptoras de pares de elétrons<sup>[41]</sup>.

O grupo orgânico 4-amino-2-mercaptopirimidina, mostrado na Figura 8, é composto por um anel de 6 membros contendo dois heteroátomos de nitrogênio e ainda um grupo amino e outro mercapto em sua estrutura. A ligação de ancoramento do ligante com o agente sililante da superfície da sílica pode ocorrer pelo grupo amino ou pelo grupo mercapto na reação de funcionalização. Mesmo realizando essa ligação o grupo ainda poderá participar da coordenação de íons metálicos devido aos átomos de nitrogênio ou de enxofre que contém pares de elétrons livres não compartilhados<sup>[41, 42]</sup>.



**Figura 8.** Ligante 4-amino-2-mercaptopirimidina.

## 2. Objetivos

Considerando as diversas aplicações dos materiais a base de sílica e a possibilidade de serem modificados quimicamente e aplicados na pré-concentração de íons metálicos, os objetivos deste trabalho foram:

- Preparar a sílica pelo processo sol-gel;
- Ancorar a molécula 4-amino-2-mercaptopyrimidina na superfície da sílica gel;
- Caracterizar o material sintetizado;
- Aplicar o material organofuncionalizado na extração dos íons Cu (II), Cd (II) e Pb (II) em meio aquoso.



### 3. Experimental

#### 3.1. Materiais

##### 3.1.1. Solvente e reagentes

- Etanol p.a. (Dinâmica);
- Acetona p.a. (Quemis);
- N,N-dimetilformamida p.a. (Aldrich);
- Ácido Nítrico destilado (sub-ebulição) p.a. (Synth);
- Ácido Clorídrico destilado (sub-ebulição) p.a. (Synth);
- Água desionizada (milipore – Direct-Q)
- Tetraetilortosilicato p.a. (Fluka);
- 3-cloropropiltrimetoxisilano p.a. (Fluka);
- 4-amino-2-mercaptopirimidina p.a. (Aldrich);
- Cloreto de cobre dihidratado p.a.  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Vetec);
- Cloreto de cádmio monohidratado p.a.  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Vetec);
- Nitrato de Chumbo p.a.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (Vetec).

##### 3.1.2. Equipamentos

Foram utilizados equipamentos comuns a um laboratório de química analítica: pH-metro, balança analítica, agitador magnético, além de equipamentos específicos no caso da caracterização do material como:

- Espectrômetro no Infravermelho "NICOLET" NEXUS 670 FT-IR.
- Medidor de Área Superficial "MICROMERITICS", modelo ASAP – 2010.
- Analisador elementar Thermo Finigan Flash, modelo EA 1112.
- Microscópio eletrônico de varredura, Digital Scanning, DSM 960.
- Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear INOVA 300- "multi64".

## 3.2. Métodos

### 3.2.1. Síntese de sílica pelo método sol-gel

A síntese da sílica pelo método sol-gel foi efetuada a partir de uma solução contendo 10 mL de Tetraetilortossilicato (TEOS), 20 mL de etanol e 20 mL de H<sub>2</sub>O, a qual foi acidificada a pH 1,7 com HNO<sub>3</sub> e ficou em agitação por 1 hora. Posteriormente adicionou-se essa solução a outra solução de pH 2 contendo 250 mL H<sub>2</sub>O acidificada com HNO<sub>3</sub> concentrado e foi deixada em repouso por 24 horas a 25°C. Decorrido o tempo estipulado, essa solução foi aquecida a 50° C para evaporar o solvente, formando um gel, que após receber tratamento térmico para sua secagem na estufa a 60° C deu origem a sílica gel (SG).

### 3.2.2. Organofuncionalização da sílica gel

A organofuncionalização da sílica gel foi efetuada pela rota heterogênea, onde foram realizadas duas reações. Na primeira ocorreu a reação entre o agente sililante e a sílica e, na segunda, o material obtido na primeira reagiu com a molécula do ligante, como descrito abaixo.

- *Reação da sílica com o agente sililante (3-cloropropiltrimetoxisilano)*

Antes da reação com o agente sililante 3-cloropropiltrimetoxisilano (CPTS) a sílica gel foi aquecida a 150°C sob vácuo por 24 horas para eliminar possíveis moléculas de água fisissorvidas nos grupos silanóis de sua superfície [20, 21].

Na reação foram utilizados 3 gramas de sílica gel, a qual foi suspensa em 50 mL de N,N-dimetilformamida (DMF) juntamente com 3,37 mL de CPTS. Essa suspensão foi mantida em atmosfera de nitrogênio, aquecida a 150°C e agitada por 72 horas. A reação foi realizada com o auxílio de um sistema de refluxo com agitação magnética. Após a reação, a sílica sililizada (SG-CPTS) foi filtrada, lavada

com DMF, acetona e etanol para retirar possíveis moléculas de CPTS que não se ligaram na superfície da sílica, e posteriormente seca em estufa a 100 °C.

*Cálculo estequiométrico para a quantidade de agente sililante*

De acordo com alguns trabalhos encontrados na literatura, pode-se admitir que para cada 1 nm<sup>2</sup> de sílica existem 5 grupos silanóis (OH) na sua superfície<sup>[16]</sup>, portanto, com os dados obtidos para a área superficial específica da sílica gel, calculados pelo método B.E.T., que apresentou aproximadamente 737 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, é esperado que:

$$5 \text{ OH} \leftrightarrow 10^{-18} \text{ m}^2$$

$$X \leftrightarrow 736,6359 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$$

$$X = 3,68 \cdot 10^{21} \text{ grupos OH por grama de sílica.}$$

Como para cada 1 grama de sílica foi calculado um valor de  $3,68 \times 10^{21}$  grupos OH, então, tem-se 0,01832 moles para 3 gramas de sílica. Para garantir que uma maior quantidade de moléculas CPTS fosse ligada na superfície da sílica por ligações estáveis do tipo Si-O-Si, os cálculos foram realizados para uma proporção de 1:1 entre grupos OH e moléculas CPTS, apesar de que a moléculas de CPTS pode se ligar a um, dois ou três oxigênios dos grupos OH, isso fez com que houvesse um excesso de agente sililante.

Portanto para 3 gramas de sílica foram necessários 0,01832 moles de agente sililante CPTS. O cálculo do número de moles de CPTS foi efetuado pela Equação 9:

$$n = \frac{m}{PM} \quad (9)$$

Assim,

$$m = n \times PM \rightarrow m = 0,01832 \text{ mol} \times 198,72 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 3,642 \text{ g}$$

Como o agente sililante é um líquido, foi necessário calcular o volume correspondente a massa calculada, que é dado pela Equação 10:

$$d = \frac{m}{V} \quad (10)$$

Assim,

$$V = \frac{m}{d} \rightarrow V = \frac{3,642 \text{ g}}{1,081 \text{ g mL}^{-1}} = 3,369 \text{ mL}$$

- *Organofuncionalização da sílica sililizada com o ligante 4-amino-2-mercaptopirimidina*

Nesta etapa, a sílica SG-CPTS, obtida anteriormente foi suspensa em 50 mL de DMF juntamente com 2,329 gramas do ligante 4-amino-2-mercaptopirimidina (AMP). A sílica sililizada reagiu com o ligante por 72 horas em atmosfera de nitrogênio em sistema de refluxo aquecido a 150° C. A sílica organofuncionalizada com o ligante 4-amino-2-mercaptopirimidina (SG-AMP) obtida foi lavada com DMF, acetona e etanol para retirar possíveis moléculas de ligante que não se ligaram a sílica sililizada e seca em estufa a 100° C.

#### *Cálculo estequiométrico para a quantidade de ligante*

Os cálculos para a quantidade de ligante utilizado na segunda etapa da reação foram realizados com os mesmos critérios da primeira etapa, onde foi estimado o número de moles de grupos OH da superfície da sílica, e reagido na proporção 1:1 com o agente sililante, gerando um excesso. Portanto nesta etapa foram utilizados 0,01832 moles do ligante. Sabendo que o peso molecular do ligante é 127,17 g mol<sup>-1</sup>, foi possível calcular a massa necessária para a reação pela equação 11.

$$\text{Portanto,} \quad n = \frac{m}{M} \quad (11)$$

$$m = n \times M \rightarrow m = 0,01832 \text{ mol} \times 127,17 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 2,329 \text{ g} .$$

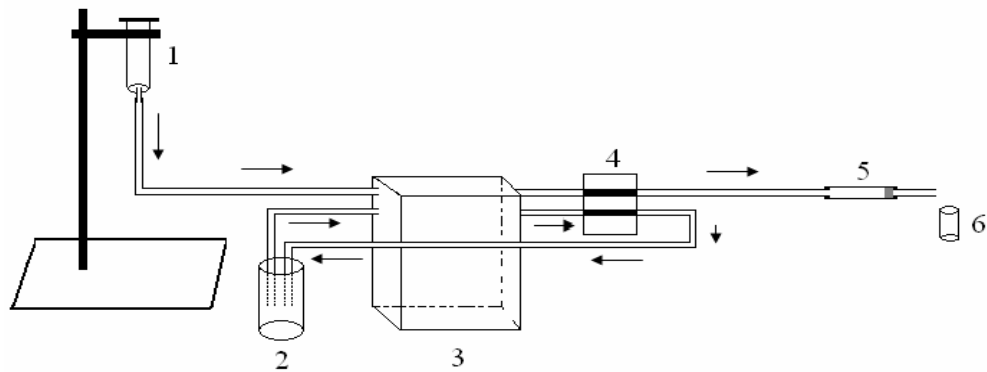
### **3.2.3. Caracterização das sílicas (SG, SG-CPTS e SG-AMP)**

As sílicas SG, SG-CPTS e SG-AMP foram caracterizadas por espectrometria na região do infravermelho, medida de área superficial específica, análise elementar de nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de ressonância magnética nuclear.

### **3.2.4. Experimentos de adsorção dos íons metálicos Cu (II), Cd (II) e Pb (II) em coluna**

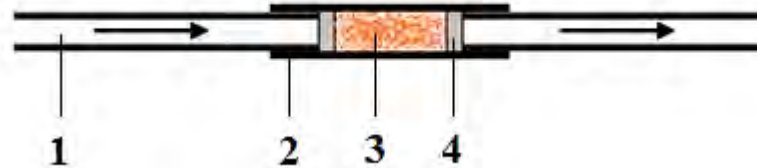
A sílica organofuncionalizada foi caracterizada quanto a sua capacidade de adsorção dos íons Cu (II), Cd (II) e Pb (II) utilizando uma coluna empacotada com 10 mg de SG-AMP. As melhores condições para a adsorção, como vazão da amostra, vazão do eluente, condição de pH e a escolha do eluente, foram estabelecidas experimentalmente utilizando um volume de 10 mL de uma solução aquosa de Cu (II)  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$  e 1 mL de HCl  $2 \text{ mol L}^{-1}$  como eluente. O eluato foi recolhido em frascos e submetidos a análise de espectrometria de absorção atômica com atomização por chama (FAAS). Depois da otimização dos parâmetros, verificou-se a capacidade máxima de adsorção e o efeito do volume da amostra para os demais íons metálicos. Para o experimento da capacidade máxima foram utilizadas soluções de Cu(II), Cd(II) e Pb(II) de  $0,05$  a  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ , já para os experimentos do efeito do volume da amostra percolada, foram preparadas soluções com volume de 5, 10, 20, 50, 100 e 150 mL, utilizando massas de  $0,5 \text{ }\mu\text{g}$  desses íons.

Os experimentos foram realizados com o auxílio de uma bomba peristáltica como ilustrado na Figura 9. Inicialmente a solução de íons metálicos foi armazenada no recipiente (1), em seguida a solução foi percolada na coluna (5) com o auxílio de uma bomba peristáltica (3). Após a percolação da solução contendo os íons, a coluna foi lavada com 10 mL de água desionizada com a finalidade de remover os íons não adsorvidos presente entre as partículas do adsorvente. Somente então os íons adsorvidos pela sílica SG-AMP foram eluídos pelo acionamento do sistema injetor comutador que permitiu que o eluente fosse percolado na coluna, 1 mL do eluente foi coletado e submetido a análise de FAAS. Após cada eluição foram percolados 3 mL de uma solução tampão de fosfato de potássio de pH 6,4 e 1 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ , promovendo a remoção do excesso de íons  $\text{H}^+$ , possibilitando um novo ciclo.



**Figura 9.** Esquema do sistema utilizado para realizar a pré-concentração dos íons metálicos. (1) recipiente para adicionar a amostra; (2) recipiente contendo eluente; (3) bomba peristáltica; (4) sistema injetor comutador; (5) coluna empacotada com SG-AMP; (6) recipiente de coleta do eluato<sup>[48]</sup>.

A coluna de pré-concentração foi preparada conforme ilustrado na Figura 10, onde foram utilizados tubos tygon ( $\varnothing = 1,14$  mm) (1), um tubo ( $\varnothing = 2,86$  mm) com segmento de 2 cm (2), algodão para reter a sílica (4) e 10 mg de SG-AMP (3).



**Figura 10.** Representação da coluna de pré-concentração<sup>[48]</sup>.

- O efeito da vazão da amostra

Um dos parâmetros otimizados no sistema de pré-concentração de íons metálicos em coluna foi a vazão da amostra. Na otimização foram realizados experimentos onde se variou a vazão da amostra<sup>[9]</sup>. Neste experimento a vazão do eluente foi mantida constante em  $1 \text{ mL min}^{-1}$  e a amostra foi percolada através da coluna com vazão de 1, 1,5, 2, 3, e  $4 \text{ mL min}^{-1}$  a fim de observar a vazão onde houve maior sorção dos íons Cu (II).

- O efeito da vazão do eluente

A vazão do eluente foi otimizada para garantir uma maior recuperação dos íons metálicos no sistema de pré-concentração, para isso foram realizados experimentos onde variou-se a vazão do eluente<sup>[9]</sup>. No presente trabalho a vazão do eluente foi variada de 1 a 4 mL min<sup>-1</sup> a fim de observar qual vazão apresentou maior recuperação de íons Cu (II).

- A otimização do pH

O pH das soluções aquosas contendo os íons metálicos foi estudado devido a competição entre os íons H<sup>+</sup> e os íons metálicos na coordenação com os sítios de ligação da molécula do ligante<sup>[9]</sup>. Assim no presente trabalho foram realizados experimentos variando o pH das soluções de íons Cu (II), que foram acidificadas a pH 1, 2, 3, 4, e 5 com HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

- A escolha do tipo e concentração do eluente

A escolha do eluente é um fator determinante na durabilidade da coluna de pré-concentração, pois ao percolar ácido na coluna o mesmo pode iniciar um processo de oxidação do ligante ou mesmo remover o ligante da matriz sílica, resultando na sua lixiviação. Assim foram realizados experimentos com a finalidade de determinar a menor concentração e o tipo de ácido mais eficiente no processo de eluição. Neste trabalho foram utilizados como eluente HCl, HNO<sub>3</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> com concentrações de 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, e 3,0 mol L<sup>-1</sup>.

- A capacidade máxima de adsorção

A capacidade máxima de sorção é determinante na utilização do material em sistema de pré-concentração e em estudos com amostras reais. Esse estudo foi realizado variando as concentrações das soluções dos íons metálicos desde concentrações baixas até a saturação dos sítios de adsorção do material. No

presente trabalho realizou-se experimentos variando as concentrações dos íons Cu (II), Cd (II) e Pb (II) de 0,05 a 1,0 mg L<sup>-1</sup> utilizando um volume de 10 mL da amostra e coletando uma alíquota de 1 mL do eluente.

- O efeito do volume da amostra

Os experimentos do efeito do volume da amostra na adsorção em coluna têm a finalidade de caracterizar a capacidade de recuperação de íons metálicos de amostras com volumes diferentes. Dessa forma o material pode ser aplicado em amostras reais, onde as concentrações não são conhecidas, tornando necessário o ajuste do volume da amostra para se obter uma concentração capaz de ser quantificada por FAAS. Neste trabalho os experimentos realizados utilizaram volumes de 5, 10, 50, 100, e 150 mL da solução de íons metálicos como descrito no item 3.2.4.

### **3.2.5. Fator de pré-concentração dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II)**

Após a otimização do sistema, foram calculados os fatores de pré-concentração dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II). Os experimentos foram realizados com soluções 0,05 mg L<sup>-1</sup> de Cu(II), Cd(II) e Pb(II), sendo percolado separadamente um volume de 10 mL de cada amostra e coletado alíquotas de 1 mL do eluente (HNO<sub>3</sub>) a ser quantificado por FAAS. O fator de pré-concentração dos íons metálicos foi calculado utilizando a Equação 12.

$$Fp = \frac{Ce}{Csp} \quad \text{Equação 12}$$

Onde, Ce representa a concentração do eluato e Csp a concentração da solução padrão percolada.



### 3.5. Determinação de íons metálicos por FAAS

Os íons metálicos pré-concentrados nos eluatos foram quantificados por espectrometria de absorção atômica com atomização por chama (FAAS). Os padrões utilizados nas curvas de calibração foram preparados em meio ácido contendo 3% de ácido nítrico a partir de soluções estoques tritisol MERCK (1000 mg L<sup>-1</sup>) nas seguintes concentrações 1, 3, 5, 7 mg L<sup>-1</sup> para o cobre, 1, 2, 3, e 4 mg L<sup>-1</sup> para o cádmio e 0,5, 1, 1,5, 3, e 5 mg L<sup>-1</sup> para o chumbo. Os parâmetros operacionais utilizados foram os mesmos descritos pelo fabricante, e encontram-se listados na Tabela 1<sup>[43]</sup>.

**Tabela 1:** Parâmetros operacionais utilizados na determinação dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) por FAAS.

Parâmetros	Cu	Cd	Pb
Corrente da lâmpada	15 mA (HCL)	420 mA (EDL)	420 mA (EDL)
Estequiometria da chama	Oxidante	Oxidante	Oxidante
	Ar-Acet	Ar-Acet.	Ar-Acet.
Resolução espectral	0,7 nm	0,7 nm	0,7 nm
Comprimento de onda	324,8 nm	228,8 nm	283,3 nm
Fluxo de gás combinado	2,00 L min <sup>-1</sup>	2,00 L min <sup>-1</sup>	2,00 L min <sup>-1</sup>
Unidade de concentração	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>

## 4. Resultados e discussão

### 4.1. Síntese da sílica gel (SG)

A sílica foi preparada com a adição de etanol, que tornou a hidrólise do TEOS mais efetiva, devido ao aumento da miscibilidade do TEOS em H<sub>2</sub>O. Assim, 10 mL de etanol foi adicionado a solução contendo H<sub>2</sub>O e TEOS, que formou o ácido silícico (SiOH)<sub>4</sub> pela hidrólise do precursor de silício (TEOS), onde ocorreu o ataque nucleofílico do átomo de oxigênio da água ao seu átomo de silício<sup>[20, 21]</sup>.

A solução contendo H<sub>2</sub>O, TEOS e etanol foi adicionada a primeira solução contendo 250 mL de H<sub>2</sub>O e HNO<sub>3</sub> com pH 2 afim de se controlar o tamanho das partículas que se formam na condensação do ácido silícico. Desta maneira, com o aumento do volume da solução, a concentração de monômero (SiOH)<sub>4</sub> diminui, ocasionando o aumento de pontos de nucleação, que também ocorre com o aumento da temperatura, favorecendo assim a formação de partículas menores<sup>[20, 21, 44]</sup>. Além disso, o pH próximo de 2 também influencia no tamanho das partículas de sílica, favorecendo a formação de partículas menores<sup>[20, 21]</sup>.

### 4.2. Organofuncionalização da sílica SG

A sílica foi organofuncionalizada seguindo a rota heterogênea, que consistiu em duas etapas de reação, na primeira ocorreu a reação entre o agente sililante e a sílica. Nesta reação ocorreu o ancoramento do agente sililante na superfície da sílica por ligações do tipo Si-O-Si do agente sililante 3-cloropropiltrimetoxisilano com os grupos silanóis OH da superfície da sílica. A Figura 11 esquematiza a reação de funcionalização da sílica com o agente sililante.



**Figura 11.** Reação da sílica gel com agente sililante 3-cloropropiltrimetoxissilano.

Nesta etapa da reação foi obtida a sílica sililizada SG-CPTS, que após ser lavada com DMF, acetona e etanol para retirar moléculas de agente sililante que não formaram ligações estáveis do tipo Si-O-Si, foi seca em estufa à 100° C e utilizada na segunda etapa da reação.

Na segunda etapa da reação, ocorreu a reação entre o ligante 4-amino-2-mercaptopirimidina e a sílica SG-CPTS, dando origem à sílica SG-AMP que possui centros básicos de Lewis como o nitrogênio e o enxofre. Nessa reação ocorreu um ataque nucleofílico, onde uma base de Lewis deslocou o átomo de cloro, conforme representado na Figura 12.



**Figura 12:** Funcionalização da sílica sililizada com o ligante 4-amino-2-mercaptopirimidina.

#### 4.3. Caracterização da sílica (SG, SG-CPTS e SG-AMP)

##### 4.3.1. Espectrometria na região do infravermelho (FT-IR)

A técnica de espectrometria na região do infravermelho consiste na interação da matéria com a radiação nessa região do espectro eletromagnético. O infravermelho consiste em uma região do espectro eletromagnético que se estende aproximadamente de 12500 a 10 cm<sup>-1</sup>, sendo dividido em três partes, infravermelho próximo compreendido entre 12500 a 4000 cm<sup>-1</sup>, infravermelho médio entre 4000 e 200 cm<sup>-1</sup>, e infravermelho distante de 200 a 10 cm<sup>-1</sup>[45, 46]. O seguimento mais

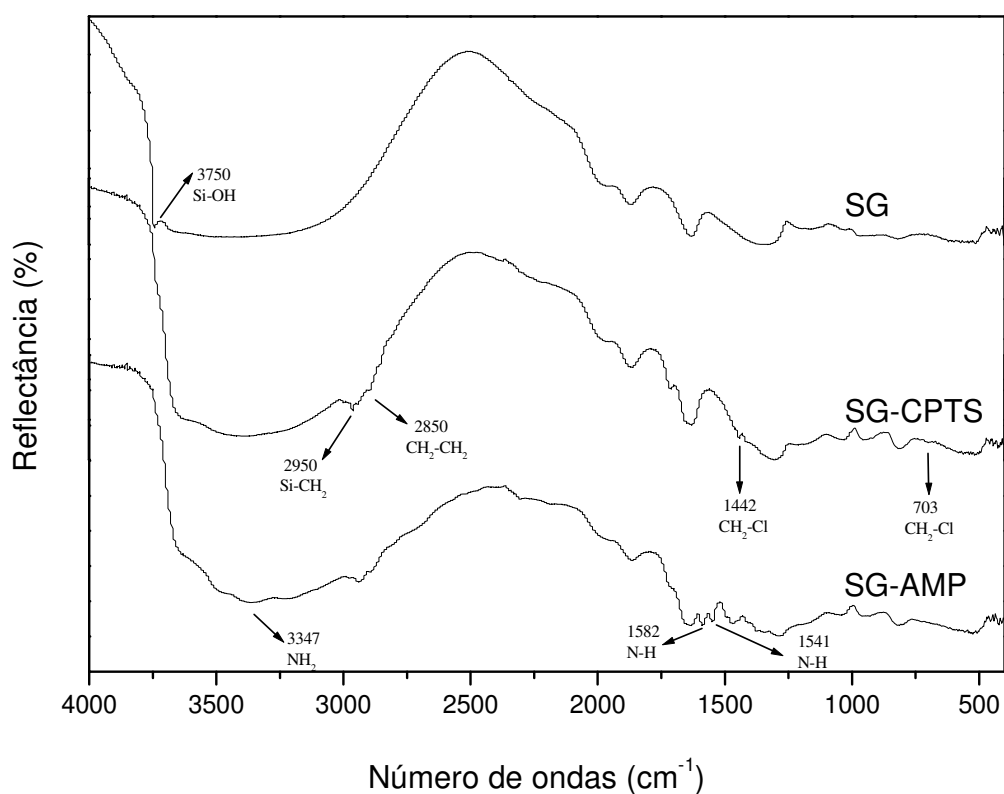
utilizado na técnica de espectrometria na região do infravermelho é o infravermelho médio, região do espectro onde a maior parte das moléculas absorvem radiação<sup>[45,46]</sup>.

Para que ocorra absorção ou emissão de uma molécula no infravermelho é necessário que haja variação periódica do momento de dipolo elétrico da molécula como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional. Desta maneira a radiação eletromagnética com energia equivalente a um nível vibracional da molécula pode ser absorvida. Pode-se dizer que o espectro de absorção no infravermelho tem origem quando a radiação eletromagnética incidente é absorvida pelo composto, correspondendo a uma transição entre dois níveis vibracionais<sup>[45, 46]</sup>.

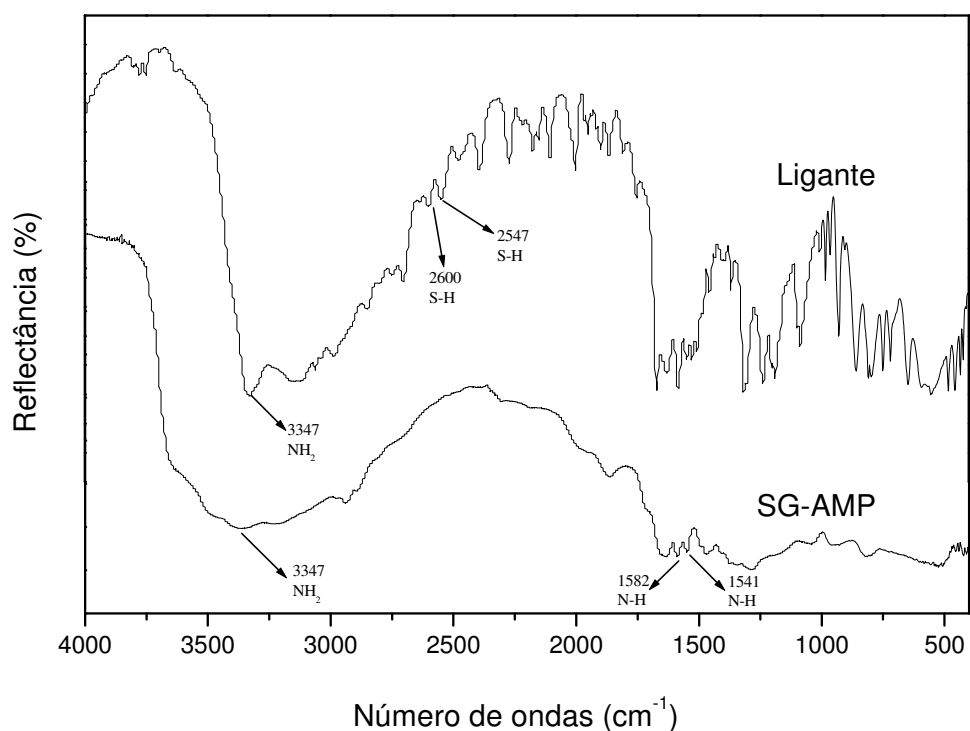
A técnica de espectroscopia na região do infravermelho torna possível a identificação dos átomos e grupos funcionais em uma molécula, pois tanto os tipos de vibrações quanto os átomos envolvidos, possuem absorção seletiva nessa faixa de radiação e pela atribuição das bandas no espectro de absorção uma substância pode ser identificada<sup>[45, 46]</sup>.

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos por refletância difusa, com varredura de 128 scans e resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  no intervalo de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ , usando um espectrômetro modelo "NICOLET" NEXUS 670 FT-IR.

A Figura 13 ilustra os espectros da sílica SG, SG-CPTS e SG-AMP, onde são observadas algumas diferenças nos espectros, as quais são provenientes dos compostos orgânicos ligados a superfície da sílica SG. As mudanças no espectro da sílica SG para a sílica SG-CPTS evidenciam o ancoramento do agente sililante, pelo surgimento de bandas que se encontram na região de  $2850$  e  $2950\text{ cm}^{-1}$  referente a estiramento simétrico e assimétrico dos grupos  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ , bandas da deformação angular dos grupos  $\text{CH}_2\text{-Cl}$  nas regiões de  $703$  e  $1442\text{ cm}^{-1}$ , e ainda, ao desaparecimento da banda referente aos grupos silanóis livres em  $3750\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser explicado pelo ancoramento da molécula do agente sililante que é realizado através desses grupos. Na sílica SG-AMP nota-se algumas mudanças em relação à sílica SG-CPTS, tais como o aparecimento de uma banda na região de  $3347\text{ cm}^{-1}$  referente ao grupamento amina ( $\text{NH}_2$ ) do ligante 4-amino2-mercaptopirimidina, também o desaparecimento das bandas em  $703$  e  $1442\text{ cm}^{-1}$  de deformação angular dos grupos  $\text{CH}_2\text{-Cl}$  do agente sililante, e o surgimento de bandas relacionadas à deformação angular dos grupos  $\text{NH}$  em  $1582$  e  $1541\text{ cm}^{-1}$  correspondentes ao ligante.



**Figura 13.** Espectro na região do infravermelho da sílica gel (SG), da sílica gel silicizada (SG-CPTS) e da sílica gel funcionalizada com o ligante (SG-AMP).



**Figura 14.** Espectro na região do infravermelho do ligante 4-amino-2-mercaptopyrimidina (AMP) e da sílica gel funcionalizada com o ligante (SG-AMP).

Os espectros de absorção na região do infravermelho do ligante AMP e da sílica SG-AMP estão apresentados na Figura 14, onde fica evidenciada a forma com que o ligante é ancorado na sílica sililizada. Bandas na região de  $3347\text{ cm}^{-1}$  referente ao grupamento amina ( $\text{NH}_2$ ) e em  $2600$  e  $2547\text{ cm}^{-1}$  referente ao grupo tiol ( $\text{SH}$ ) são encontrados no ligante AMP, já na sílica SG-AMP apenas a banda na região de  $3347\text{ cm}^{-1}$  referente ao grupamento amina é encontrado, evidenciando assim que o ancoramento do ligante AMP foi realizado pelo grupo tiol ( $\text{SH}$ ), uma vez que esse não é encontrado no espectro da sílica SG-AMP.

Uma relação mais detalhada das bandas de absorção na região do infravermelho da sílica gel (SG) é apresentada na Tabela 2. Enquanto na Tabela 3 são apresentadas as principais bandas de absorção na região do infravermelho da sílica sililizada (SG-CPTS) e da sílica organofuncionalizada (SG-AMP).

Tabela 2: Absorções características da sílica gel<sup>[45, 46]</sup>.

<i>Sílica SG</i>	<i>Absorção <math>\text{Cm}^{-1}</math></i>
Estiramento do grupo (Si – OH)	$3750\text{ cm}^{-1}$
Estiramento da ligação (O-H) dos grupos silanóis	$3750\text{ a }2750\text{ cm}^{-1}$
Estiramento assimétrico das ligações (Si – O – Si)	$1175\text{ cm}^{-1}$
Deformação angular das moléculas de $\text{H}_2\text{O}$	$1625\text{ cm}^{-1}$
Ligações (Si – O)	$950\text{ cm}^{-1}$
Estiramento simétrico das ligações (Si – O – Si)	$809\text{ cm}^{-1}$

**Tabela 3:** Absorções características das sílicas SG-CPTS e SG-AMP<sup>[45, 46]</sup>.

<b>Sílica SG-CPTS e SG-AMP e Ligante AMP</b>	<b>Absorção <math>\text{Cm}^{-1}</math></b>
NH <sub>2</sub>	3347 $\text{cm}^{-1}$
Estiramento assimétrico do grupo CH <sub>2</sub>	2950 $\text{cm}^{-1}$
Estiramento simétrico do grupo CH <sub>2</sub>	2850 $\text{cm}^{-1}$
SH	2600 e 2547 $\text{cm}^{-1}$
Deformação angular do grupo NH	1582 e 1541 $\text{cm}^{-1}$
Deformação angular do grupo (CH <sub>2</sub> -Cl)	1459 $\text{cm}^{-1}$
Deformação angular do grupo (Si-CH <sub>2</sub> )	1409 $\text{cm}^{-1}$

#### 4.3.2. Medida de área superficial específica ( $S_{B.E.T}$ )

As medidas de área superficial específica da sílica SG e SG-AMP utilizaram do método de adsorção gasosa de nitrogênio, que tem como maior destaque o modelo de Braunaeur, Emmett e Teller (BET), que consiste em analisar a quantidade de gás necessária para formar uma monocamada na superfície do material analisado, desta maneira se é conhecido o volume de gás é possível saber a área superficial específica  $S_{BET}$  ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )<sup>[47]</sup>. Tabela 4 apresenta os valores da área superficial das sílicas SG e SG-AMP, assim como a variação da área depois da organofuncionalização. O menor valor da área superficial específica verificada para a sílica SG-AMP pode ser explicado porque ao se ligar moléculas orgânicas em sua superfície obstruem-se os poros, impedindo assim a adsorção de nitrogênio por esses poros, gerando uma área superficial específica menor.

**Tabela 4:** Medidas da área superficial específica das sílicas SG e SG-AMP

<b>Material</b>	<b>Área superficial <math>S_{BET}</math> (<math>\text{m}^2 \text{g}^{-1}</math>)</b>
Sílica SG	737 ± 1
Sílica SG-AMP	399 ± 1
Variação $S_{B.E.T}$ .	338 ± 2

O processo sol-gel foi bem empregado na síntese da sílica SG, possibilitando controlar o crescimento das partículas. O principal fator que possibilitou controlar o

crescimento das partículas foi o aumento da temperatura na síntese, que proporcionou um aumento de pontos de nucleação, formando partículas menores e com área superficial maior. O aumento da área superficial pelo aumento da temperatura de síntese fica evidente ao se comparar a sílica gel e sílica gel SG (Tabela 5) que tiveram sínteses semelhantes, diferindo apenas pelo aumento da temperatura de síntese.

Alguns dados comparativos de medidas de área superficial específica  $S_{B.E.T.}$  de sílicas puras são apresentados na Tabela 5:

**Tabela 5:** Dados comparativos de medidas de área superficial específica  $S_{B.E.T.}$

<i>Sílica</i>	<i>Área superficial <math>S_{BET}</math> (<math>m^2 g^{-1}</math>)</i>	<i>Referências</i>
Sílica gel comercial	$331,7 \pm 0,4$	48
Sílica sol-gel	$614 \pm 7$	9
Sílica sol-gel SG*	$737 \pm 1$	-

\* sílica desenvolvida no presente trabalho

#### **4.3.3. Análise elementar**

Com a análise elementar foi determinado a porcentagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio da sílica SG-AMP, como apresentado na Tabela 6:

**Tabela 6:** Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio da sílica SG-AMP

<i>Elemento</i>	<i>Quantidade (%)</i>
Carbono	8,89
Hidrogênio	1,65
Nitrogênio	1,52

Com os dados da análise elementar de nitrogênio foi possível calcular a quantidade de moléculas AMP ancoradas na superfície da sílica baseando-se na porcentagem de nitrogênio.

Como apresentado na Tabela 6, a análise elementar apresentou 1,52% de nitrogênio. Sendo que o grupo orgânico AMP apresenta em sua composição três átomos de nitrogênio, foi possível calcular a quantidade de grupos orgânicos ligados na superfície do material, de acordo com a equação 13<sup>[49]</sup>.



$$\frac{\%N}{n \times A} = \text{mols ancorados} \quad (13)$$

Onde, %N é a porcentagem de nitrogênio encontrado na análise elementar,  $n$  o número de átomos de nitrogênio no ligante e  $A$  é a massa atômica do nitrogênio.

Portanto:

$$\frac{0,0152}{3 \times 14 \text{ g mol}^{-1}} = 3,619 \cdot 10^{-4} \text{ mols g}^{-1}$$

O grau de organofuncionalização da sílica pode ser calculado utilizando os valores da Área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ) e da análise elementar de nitrogênio. A quantidade de grupos orgânicos ligados à superfície da sílica por unidade de área (densidade superficial de moléculas) pode ser calculado pela Equação 14<sup>[49]</sup>:

$$d = \frac{N_o \times N}{S_o} \quad (14)$$

Onde  $d$  é densidade superficial de moléculas (moléculas/  $\text{nm}^2$ ),  $N_o$  a quantidade de ligantes imobilizados ( $\text{mol g}^{-1}$ ),  $N$  o número de Avogrado ( $6,02 \times 10^{23}$  moléculas) e  $S_o$  a área superficial específica da sílica organofuncionalizada ( $S_{\text{B.E.T.}}$  -  $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Portanto,

$$d = \frac{3.619 \cdot 10^{-4} \times 6,023 \times 10^{23}}{398,9097} = 5,464 \cdot 10^{17} \text{ moléculas/m}^2 \text{ ou } 0,5464 \text{ moléculas/nm}^2.$$

Os cálculos da densidade de moléculas do ligante AMP ligados por área de sílica evidenciaram uma melhor organofuncionalização da sílica SG-AMP em relação à sílica Si-AMP<sup>[48]</sup>, uma vez que uma maior quantidade de moléculas do ligante por área de sílica foi encontrada para a sílica SG-AMP, como apresentado na Tabela 7. Essa maior densidade de moléculas do ligante é proveniente da maior densidade de grupos silanóis da sílica SG, que possibilitou o ancoramento de uma maior quantidade de moléculas do agente sililante, e conseqüentemente, uma maior quantidade de moléculas do ligante.

**Tabela 7:** Quantidade de moléculas do ligante 4-amino-2-mercaptopirimidina por área de sílica.

<i>Material</i>	<i>Moléculas/nm<sup>2</sup></i>
SG-AMP	0,546
Si-AMP <sup>[48]</sup>	0,509
Variação	0,037

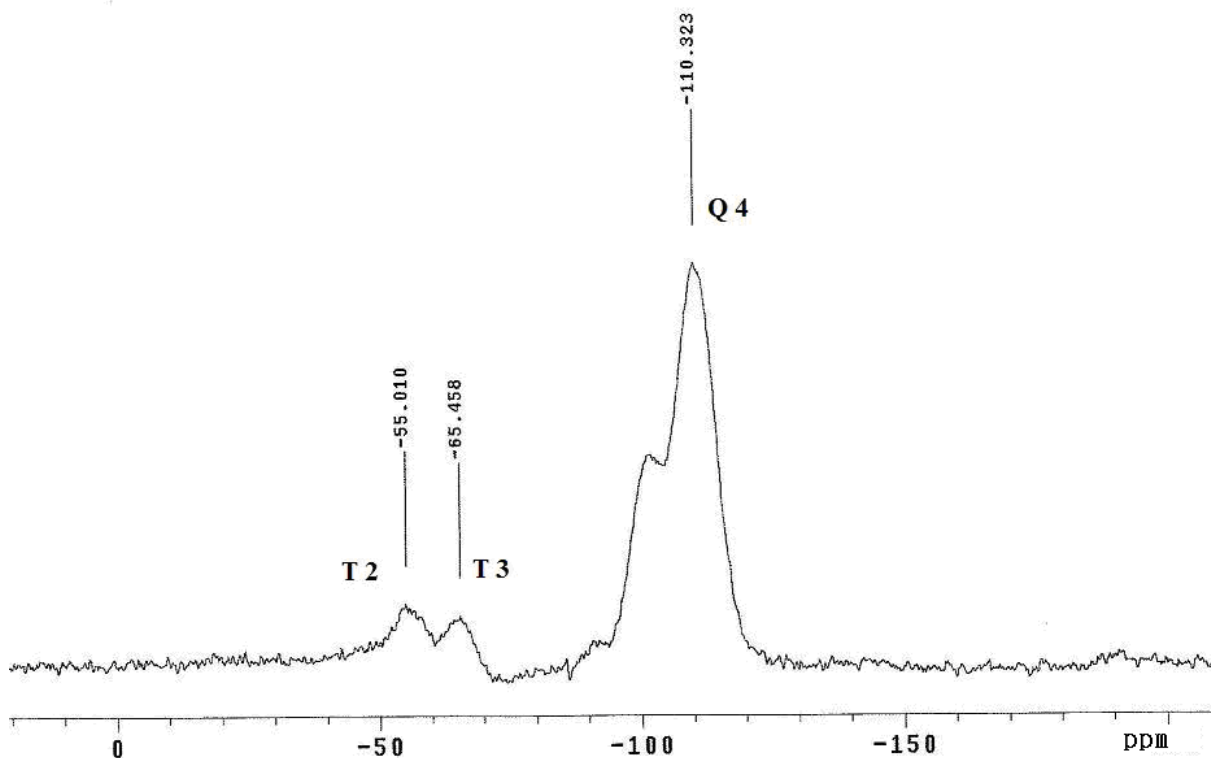
#### **4.3.4. Espectrometria de ressonância magnética nuclear de <sup>13</sup>C e <sup>29</sup>Si**

Na técnica de espectroscopia de ressonância magnética nuclear é observada a interação entre matéria com as ondas eletromagnéticas. A técnica esta baseada na absorção de energia pelo campo magnético rotacional dos núcleos dos átomos. Quando os átomos de uma amostra estão submetidos a um campo magnético externo, seus núcleos interagem de maneira única com o campo, sofrendo transições nos seus níveis de energia rotacional <sup>50</sup>. Ao contrário da espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível em que os elétrons estão envolvidos no processo de absorção, na espectroscopia de ressonância magnética nuclear são os núcleos dos átomos que estão envolvidos no processo de absorção de energia.

A técnica de espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN) fornece informações importantes de compostos, com relações quantitativas, qualitativas e suas composições.

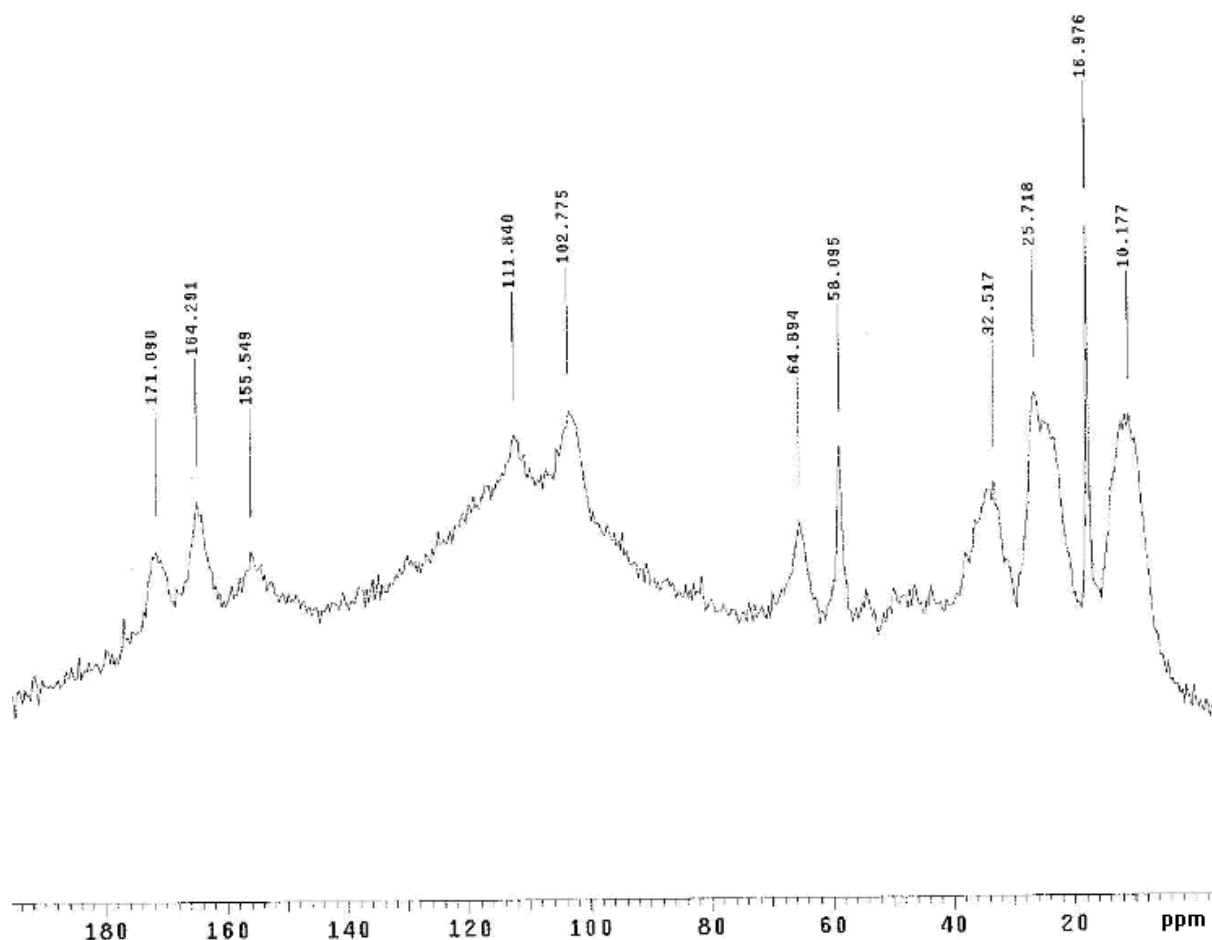
Com base nas características desta técnica, foram obtidas importantes informações sobre a imobilização do grupo funcional (3-cloropropiltrimetoxisilano + 4-amino-2-mercaptopirimidina).

O espectro de RMN ilustrado Figura 15 confirma a reação de funcionalização da sílica com o agente sililante, que pode ser visto pelos três picos que evidenciam ligações covalentes do agente sililante com a superfície da sílica. O pico em -55,01 ppm (T2) esta associado as ligações covalentes do átomo de silício com o agente sililante formando ligações do tipo siloxano com a estrutura da sílica, ainda pode-se observar o pico localizado em -65,45 ppm (T3) que esta associado a ligações do tipo RSi(OSi)<sub>3</sub>, confirmando que o agente sililante esta ligado covalentemente na superfície da sílica. O pico localizado em - 110,32 ppm Q4 esta associado a estrutura da sílica representada por ligações Si(OSi)<sub>4</sub>.



**Figura 15.** Espectro de ressonância magnética nuclear de  $^{29}\text{Si}$  da sílica funcionalizada (SG-AMP).

A Figura 16 mostra o espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  da sílica SG-AMP, onde se pode observar picos localizados entre 0 e 50 ppm. O pico localizado em 10,1 ppm está relacionado com o carbono ligado ao átomo de silício do agente sililante ( $\text{Si}-\text{CH}_2$ ), na região próximo de 25,7 ppm o carbono ( $-\text{CH}_2$ ) do agente sililante e em 32,5 ppm o carbono do agente sililante ligado ao átomo de enxofre. Os demais picos observados, com deslocamentos nas regiões de 111,84, 155,54, 164,29 e 171,09 ppm são atribuídos aos carbonos existentes na molécula do ligante (4-amino-2-mercaptopirimidina).



**Figura 16.** Espectro de ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  da sílica SG-AMP.

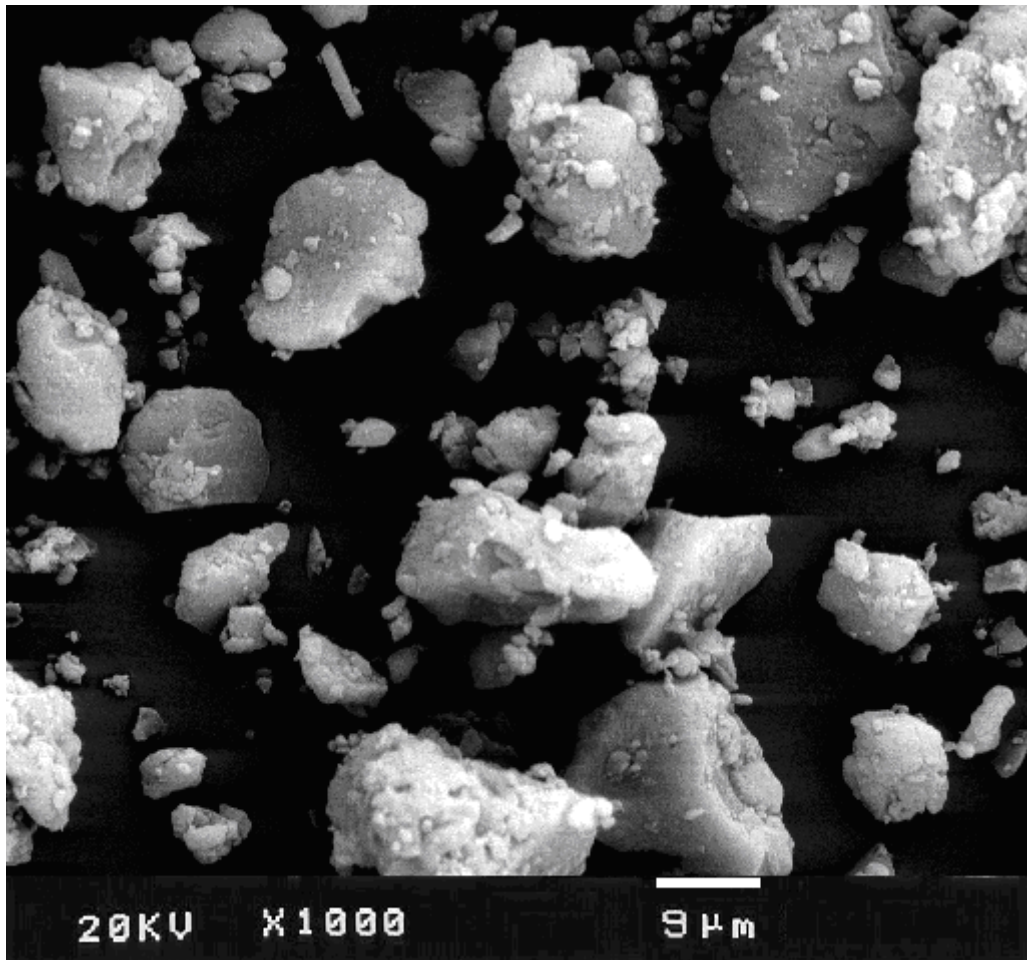
#### **4.3.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi empregada para realizar o estudo da morfologia da sílica gel. Esta técnica consiste na interação entre elétrons acelerados pela diferença de potencial do equipamento e os elétrons da amostra. Ao colidirem contra a amostra, os elétrons podem sofrer algumas interações, dentre elas destacam-se os elétrons retroespalhados, os quais são responsáveis pelas informações da morfologia do material analisado, gerando imagens de alta resolução. As imagens de morfologia são obtidas à medida que o feixe de elétrons primários realiza a varredura da amostra sofrendo modificações após a colisão de acordo com a superfície e a natureza da amostra.

Na obtenção da imagem de MEV da sílica SG utilizou-se uma pequena quantidade do material que foi depositada sobre um suporte plano, e posteriormente

recoberta com uma monocamada de ouro necessária para que haja condução e assim possibilitar a presença de uma diferença de potencial capaz de acelerar os elétrons contra a amostra. As medidas foram efetuadas com uma tensão de 20 KV e ampliação de 1000 X.

A Figura 17 ilustra a micrografia da sílica SG. Onde é possível observar partículas com formas irregulares e tamanhos que variam de 1 a 25  $\mu\text{m}$ . As formas e os tamanhos das partículas de sílica ocasionaram a dificuldade no preparo da coluna de pré-concentração. Essa dificuldade é proveniente da alta compactação do material que dificultou a percolação da amostra na coluna, inviabilizando o preparo de uma coluna com maior quantidade de sílica.



**Figura 17.** Microscopia eletrônica de varredura da sílica gel (SG) com um aumento de 1000x.

#### 4.4. Experimentos de adsorção dos íons metálicos Cu (II), Cd (II) e Pb (II) em coluna

Nos experimentos de pré-concentração dos íons metálicos a Equação 15 foi utilizada para calcular a quantidade de íons metálicos (mmol) retidos por grama da sílica SG-AMP ( $N_f$ ).

$$N_f = \frac{n_e}{m_{SG-AMP}} \quad \text{Equação 15}$$

Onde,  $n_e$  é a quantidade (mmol) de íons metálicos eluidos da fase sólida, e  $m$  é a massa de sílica SG-AMP utilizada na coluna de pré-concentração.

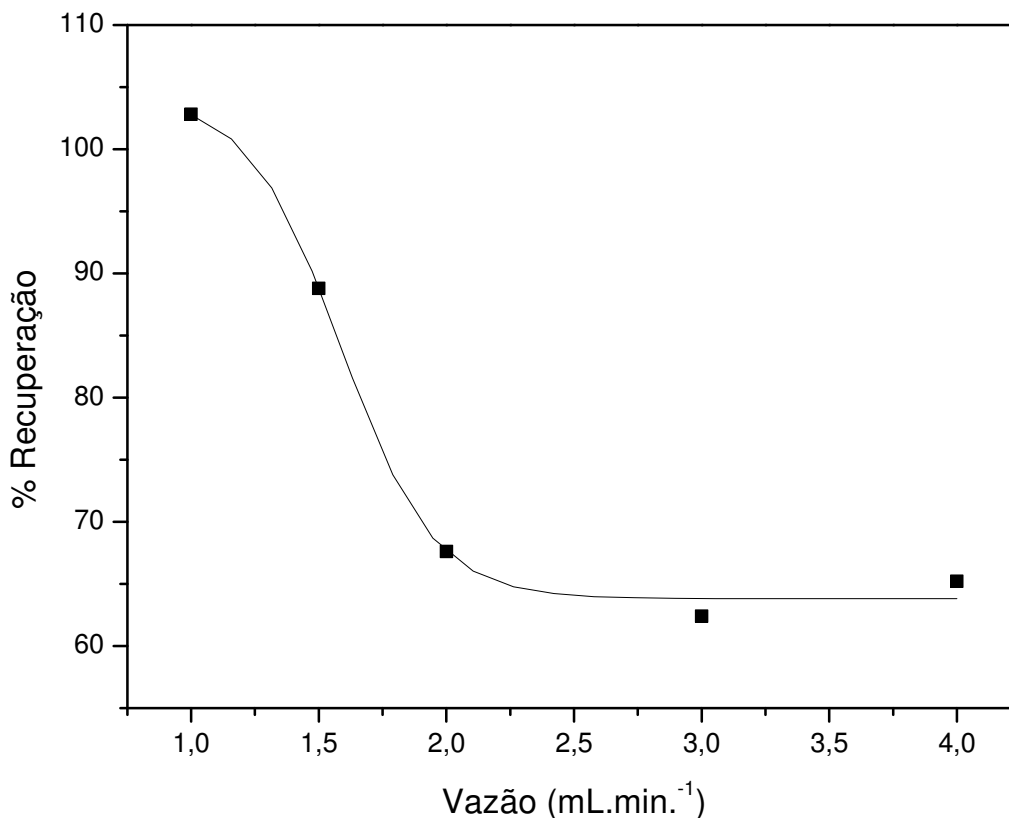
Os cálculos realizados para obter a porcentagem de recuperação de íons metálicos obtida nos experimentos de otimização do sistema de pré-concentração utilizaram a Equação 16.

$$\%R = \frac{n_e}{n_i} \times 100 \quad \text{Equação 16}$$

Onde, %R é a porcentagem de recuperação de íons metálicos,  $n_e$  é a quantidade (mmol) de íons metálicos eluidos da fase sólida e  $n_i$  é a quantidade (mmol) de íons metálicos presente na solução percolada na coluna.

##### 4.4.1. Efeito da vazão da amostra

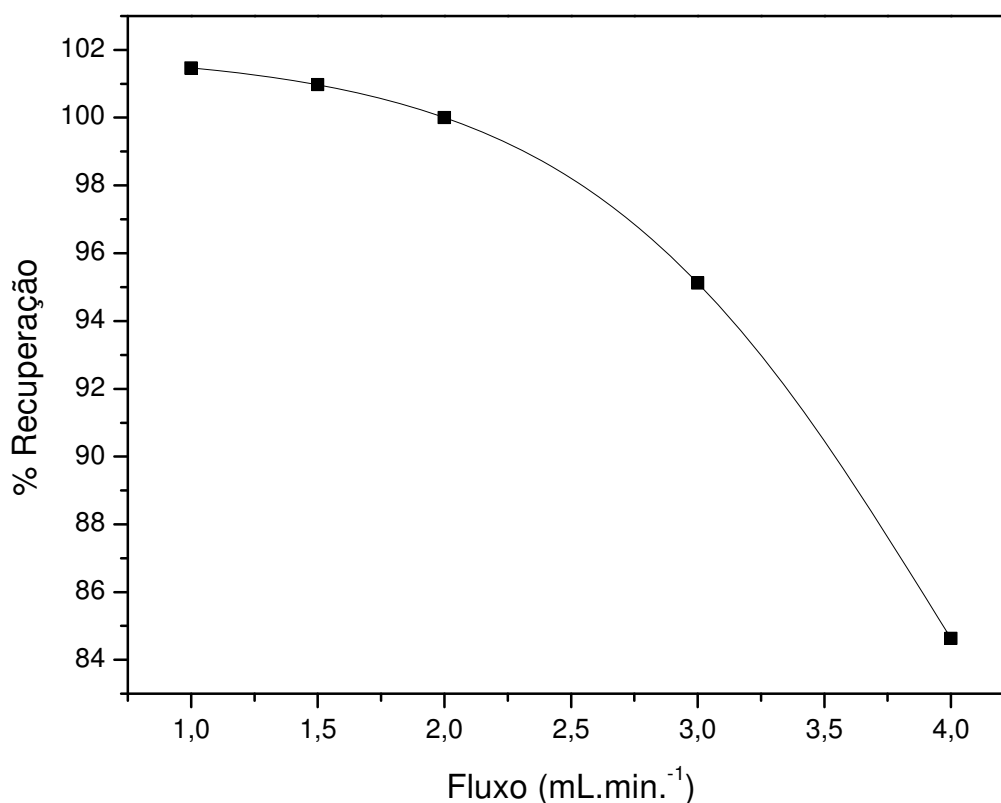
Na otimização da vazão da amostra na pré-concentração de íons metálicos foram realizados experimentos onde se variou a vazão da amostra de 1 a 4 mL min.<sup>-1</sup>. Neste experimento observou-se uma recuperação de aproximadamente 100% dos íons para a vazão de 1 mL min.<sup>-1</sup>, já com a vazão em 1,5 mL min.<sup>-1</sup> a recuperação foi de aproximadamente 90% e para as demais vazões houve uma recuperação de aproximadamente 65%, como mostra a Figura 18. Sendo assim, a vazão de 1 mL min.<sup>-1</sup> foi adotada para os experimentos futuros.



**Figura 18:** Efeito da vazão da amostra na sorção de íons Cu(II).

#### **4.4.2. Efeito do vazão do eluente**

Na otimização da vazão do eluente para a dessorção de íons metálicos os experimentos foram realizados variando a vazão do eluente de 1 a 4 mL min.<sup>-1</sup>. Neste experimento verificou-se que com a vazão entre 1 e 2 mL min.<sup>-1</sup> o tempo de contato da espécie H<sup>+</sup> foi suficiente para que ocorresse a protonação dos sítios de adsorção provocando a liberação dos íons metálicos garantindo uma recuperação de aproximadamente 100% dos íons. Com vazão de 3,0 mL min.<sup>-1</sup> a recuperação dos íons foi de aproximadamente 95% e para vazão de 4,0 mL min.<sup>-1</sup> a recuperação foi de aproximadamente 85%, como mostra a Figura 19. Portanto, para os demais experimentos realizados, foi adotada a vazão do eluente em 1 mL min.<sup>-1</sup>.



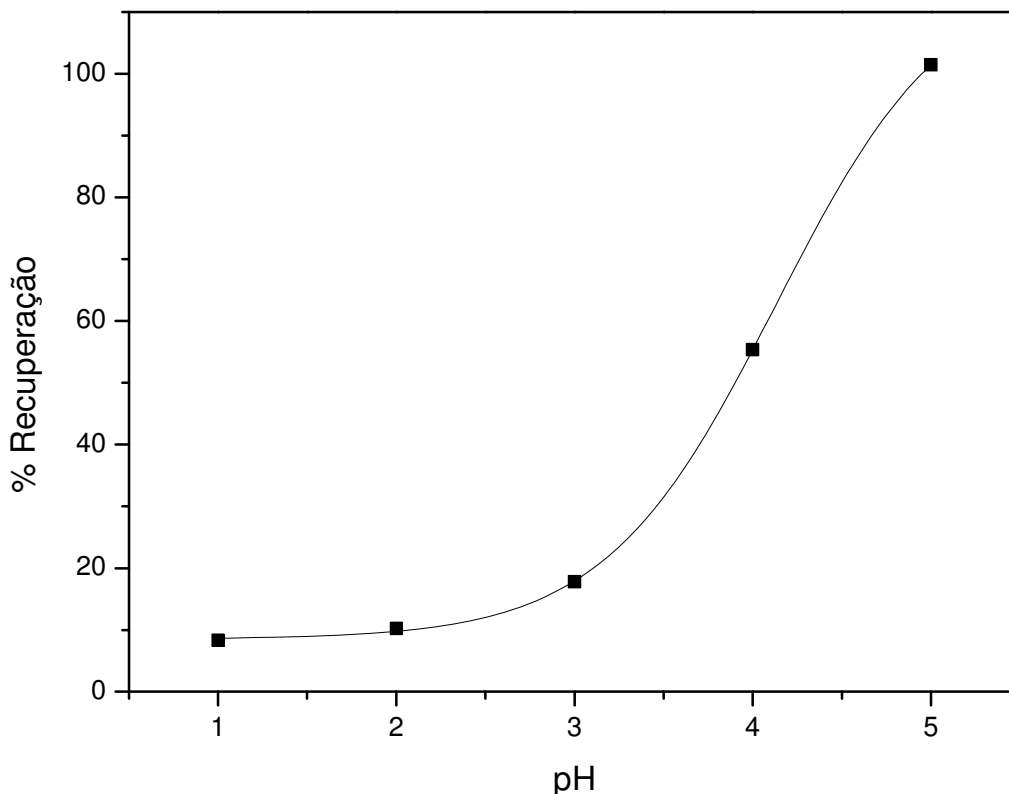
**Figura 19:** Efeito da vazão do eluente na dessorção de íons Cu(II).

#### **4.4.3. Otimização do pH**

O pH da solução é um dos fatores que mais influencia na adsorção de íons metálicos pela sílica SG-AMP. Isso ocorre devido ao deslocamento do equilíbrio na coordenação entre íons metálicos e sítios de coordenação pela presença da espécie  $H^+$  que realizam a protonação dos sítios de coordenação, ocasionando uma menor adsorção de íons metálicos. Para otimização do sistema de pré-concentração foram realizados experimentos com soluções aquosa de Cu(II) em pH 1, 2, 3, 4, e 5, como mostrado na Figura 20. Neste experimento foi possível observar a grande influência do pH na adsorção dos íons Cu(II), onde, em pH 1 obteve-se uma recuperação de aproximadamente 15%, aumentando até uma recuperação de 100% em pH 5.

Como em pH 5 foi possível uma recuperação de 100% dos íons Cu(II), este valor foi adotado para os próximos experimentos.





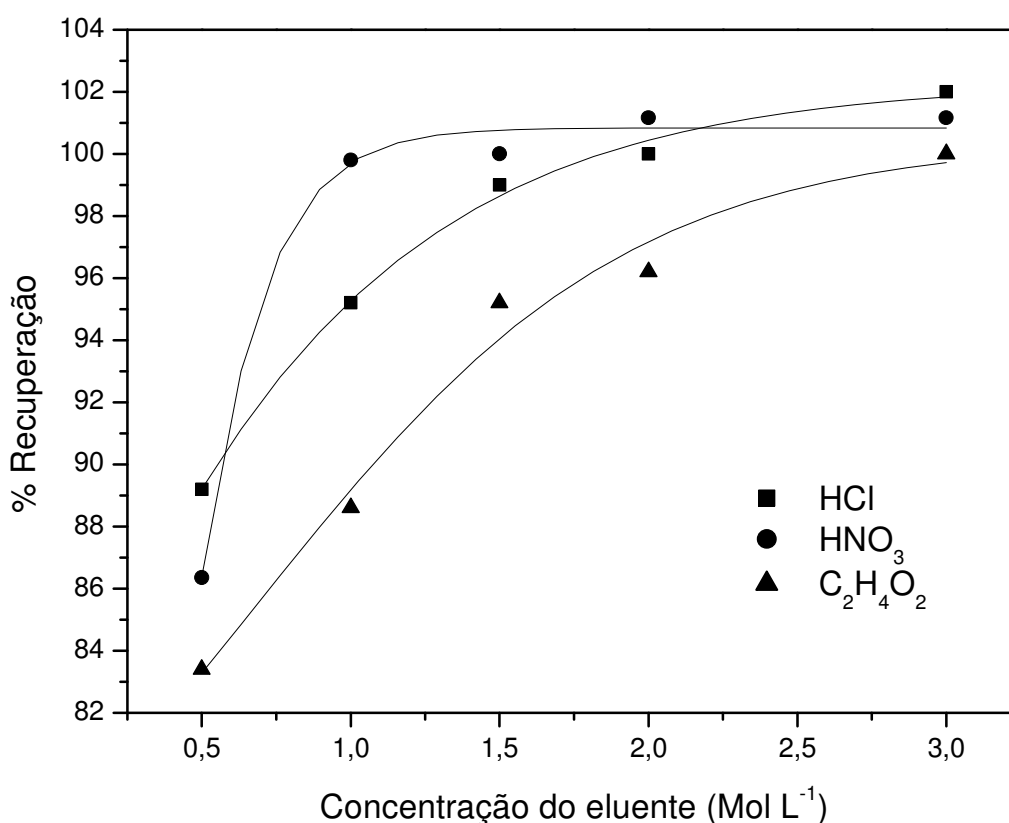
**Figura 20:** Efeito do pH na sorção de íons Cu(II).

#### **4.4.4. Escolha do tipo e concentração do eluente**

Foram realizados experimentos para determinar a escolha do eluente e sua concentração a fim de determinar condições ótimas, com concentração suficiente de íons  $H^+$  para garantir a protonação dos sítios de adsorção e provocar a liberação dos íons metálicos, degradando o mínimo possível à sílica utilizada na coluna, possibilitando maior número de ciclos.

Como mostra a Figura 21, com aumento da concentração dos ácidos a recuperação dos íons metálicos torna-se mais efetiva, sendo que para o ácido nítrico ( $HNO_3$ ) a recuperação máxima foi obtida em concentrações menores do que para os ácidos clorídrico ( $HCl$ ) e acético ( $C_2H_4O_2$ ). O ácido nítrico apresentou uma recuperação de aproximadamente 100% dos íons a partir da concentração de  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , enquanto que para o ácido clorídrico e acético essa recuperação foi obtida a partir das concentrações de 2,0 e 3,0  $\text{mol L}^{-1}$  respectivamente.

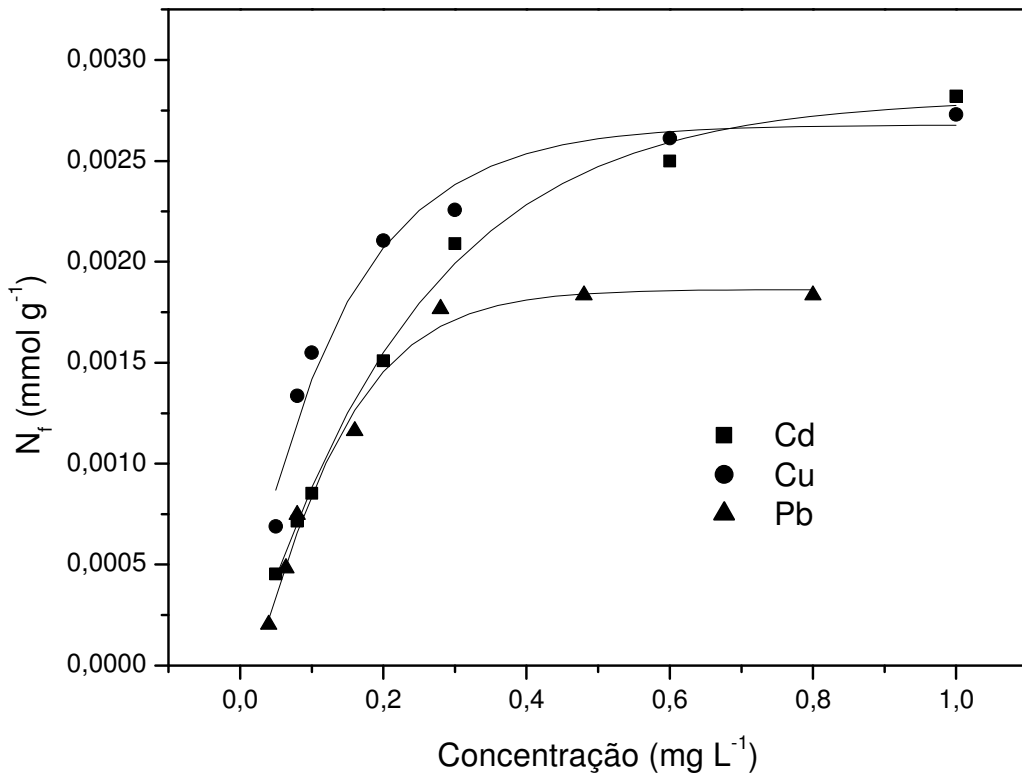
Utilizou-se ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) como eluente para que as três espécies metálicas fossem eluídas nas mesmas condições, o que não poderia ser feito, por exemplo, com o ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ), uma vez que os íons de chumbo são provenientes de soluções preparadas a partir do nitrato de chumbo, e precipitam na forma de cloreto ao entrar em contato com o ácido clorídrico. Para os próximos experimentos foi adotado como eluente o ácido nítrico na concentração de  $2 \text{ mol L}^{-1}$ .



**Figura 21.** Influência da concentração do eluente na eluição de íons  $\text{Cu(II)}$ .

#### 4.4.5. Capacidade máxima de adsorção

Os experimentos da capacidade máxima de adsorção foram realizados como descrito no item 3.2.4. Com o auxílio da Equação 14 foi possível construir o gráfico da quantidade de íons adsorvido em função da concentração da solução percolada, Figura 22.



**Figura 22.** Isoterma de adsorção dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) em meio aquoso.

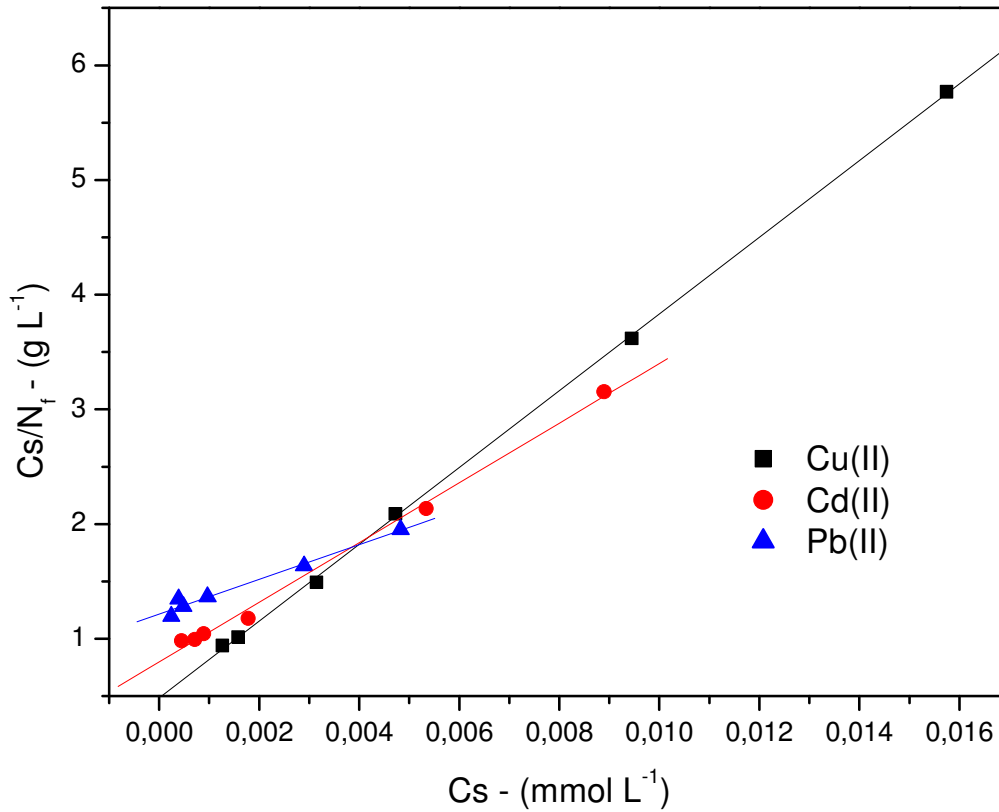
Como ilustrado na Figura 22, os experimentos de adsorção revelaram uma adsorção máxima para a sílica SG-AMP de 0,0027, 0,0028 e 0,0018  $\text{mmol g}^{-1}$  de Cu(II), Cd(II) e Pb(II), respectivamente. Os experimentos foram realizados em um sistema de pré-concentração que utilizou-se de uma coluna com 2,86 mm de diâmetro e 10 mg da sílica SG-AMP.

Os dados do experimento da capacidade máxima de adsorção foram aplicados ao modelo de adsorção de Langmuir, o qual considera que as moléculas adsorvidas fixam-se na superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados, formando uma monocamada. Aplicando a Equação 17 (equação modificada de Langmuir) torna-se possível realizar a linearização das isotermas de sorção, obtendo os valores de  $N_s$ , que é a capacidade máxima de sorção dos íons metálicos<sup>[51]</sup>.

$$\frac{C_s}{N_f} = \frac{C_s}{N_s} + \frac{1}{N_s b} \quad \text{Equação 17}$$

O modelo de Langmuir permitiu dispor os dados da capacidade máxima de adsorção em um gráfico de forma linear ( $C_s/N_f$  em função de  $C_s$ ), Figura 23. Com o

auxílio da Equação 17 pode-se calcular os valores de  $N_s$  e das constantes de equilíbrio  $b$  através dos coeficientes angular ( $1/N_s$ ) e linear ( $1/(bN_s)$ ).



**Figura 23.** Linearização das isotermas de adsorção de Cu(II), Cd(II) e Pb(II) utilizando o modelo de Langmuir.

Com a linearização das isotermas foram obtidos os valores dos coeficientes lineares e angulares dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II), foram aplicados à Equação 17 para obter os valores de  $N_s$ . Os valores obtidos com a linearização dos dados de adsorção encontram-se na Tabela 8.

**Tabela 8:** Valores de  $N_{f_{\text{máx}}}$ ,  $N_s$  e  $R$  para os íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II).

Espécie	$N_{f_{\text{máx.}}} (\text{mmol g}^{-1})$	$N_s (\text{mmol g}^{-1})$	$R$
Cu(II)	0,0027	0,0066	0,999
Cd(II)	0,0028	0,0038	0,997
Pb(II)	0,0018	0,0029	0,988

Pela classificação ácido/base duro e mole de Pearson, pôde-se explicar a maior afinidade da sílica SG-AMP por íons Cu(II) (ácido intermediário). Esta afinidade esta relacionada a presença de três átomos de nitrogênio na molécula do ligante AMP, os quais se comportam como base intermediaria, enquanto para os íons de cádmio e chumbo (ácidos mole) há apenas um átomo de enxofre que apresenta característica de base mole. Portanto, o ligante apresenta uma maior afinidade por ácidos intermediários, favorecendo a coordenação dos íons Cu (II), o que proporcionou uma maior adsorção em relação aos íons Cd (II) e Pb(II), os quais são ácidos moles e se coordenam com enxofre por afinidade ácido/base de Lewis [27, 42].

#### **4.4.6. Efeito do volume da amostra**

Os experimentos revelaram que o volume da amostra influencia a adsorção dos íons estudados pela sílica SG-AMP, sendo que para os íons Cu(II) e Cd(II) a capacidade de adsorção diminui com o aumento do volume da amostra, enquanto para os íons Pb(II) o aumento do volume da amostra leva ao aumento na adsorção até um volume de 100 mL da amostra. A Tabela 9 apresenta os dados dos experimentos do volume da amostra, onde pode-se observar a perda da eficiência na recuperação dos íons Cu(II) e Cd(II) a partir do volume de 50 mL onde a recuperação dos íons cai de 100% para 91,28% e 97,04% para o cobre e cádmio respectivamente. Para os íons Pb(II) a porcentagem de recuperação da aumenta de 67,83% para o volume de 5 mL para 100% até o volume de 100 ML, sendo que para o volume de 150 mL a eficiência de recuperação diminui, apresentando uma recuperação de 98,71 %.

**Tabela 9:** Efeito do volume da amostra na pré-concentração dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II).

Volume da amostra (mL)	Recuperação (%)		
	Cu(II)	Cd(II)	Pb(II)
5	100	100	67,83
10	100	100	65,62
50	91,28	97,04	71,87
100	89	82,51	100
150	79,46	70,68	98,71

#### 4.5. Fator de pré-concentração dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II)

O estudo do fator de pré-concentração dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) foi realizado como descrito em 3.2.5. Os resultados obtidos juntamente com o fator de pré-concentração alcançado encontram-se na Tabela 10.

O fator de pré-concentração obtido para os íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) com o auxílio da Equação 12 estão de acordo com os dados apresentados no item 4.4.6, onde observa-se uma recuperação de aproximadamente 100% dos íons Cu(II) e Cd(II) e 65% dos íons Pb(II).

**Tabela 10:** Fator de pré-concentração dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) em meio aquoso.

	Volume percolado (mL)	Conc. da solução (mg L <sup>-1</sup> )	Volume do eluente (mL)	Concentração do eluente (mg L <sup>-1</sup> )	Fp
Cu(II)	10	0,05	1,0	0,51 ± 0,01	10,2
Cd(II)	10	0,05	1,0	0,51 ± 0,02	10,2
Pb(II)	10	0,05	1,0	0,36 ± 0,06	7,2

## 5. Conclusões

O processo sol-gel foi bem empregado na síntese da sílica SG, possibilitando controlar o crescimento das partículas pelo aumento da temperatura. O aumento da temperatura resultou no aumento do número de pontos de nucleação, formando partículas menores, porém com uma maior área superficial.

A organofuncionalização da sílica pôde ser evidenciada pelas técnicas de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier, medida de área superficial específica ( $S_{B.E.T}$ ), análise elementar e RMN de  $^{29}\text{Si}$  e  $^{13}\text{C}$ .

Os espectros de infravermelho evidenciaram o ancoramento das moléculas de agente sililante (CPTS) na sílica (SG), e do ligante (AMP) na sílica (SG-CPTS). Essas evidências foram constatadas pelas diferenças nos espectros da sílica SG, SG-CPTS e SG-AMP, pelo aparecimento de bandas em 2850 e 2950  $\text{cm}^{-1}$  referente aos grupos  $\text{CH}_2$  e 1459  $\text{cm}^{-1}$  referente ao grupo  $\text{CH}_2\text{-Cl}$  na sílica SG-CPTS, e ainda pelo aparecimento de bandas em 1582 e 1541  $\text{cm}^{-1}$  referente aos grupos NH e 3347  $\text{cm}^{-1}$  referente aos grupos  $\text{NH}_2$  na sílica SG-AMP. Ainda pôde-se observar que o ancoramento do ligante AMP na sílica sililizada ocorreu pelo grupo tiol comparando os espectros da sílica SG-AMP e do ligante AMP, uma vez que no espectro do ligante AMP observam-se bandas em 2600 e 2547  $\text{cm}^{-1}$  referente aos grupos SH e 3347  $\text{cm}^{-1}$  referente aos grupos  $\text{NH}_2$  e na sílica SG-AMP observa-se apenas banda em 3347  $\text{cm}^{-1}$  referente aos grupos  $\text{NH}_2$ .

A evidência da organofuncionalização da sílica SG é reforçada pelo decréscimo nas medidas da área superficial específica da sílica SG de 737  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  para 399  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  da sílica SG-AMP que pode ser explicada pela obstrução dos poros com as moléculas orgânicas, impedindo que durante a medida de área superficial específica o nitrogênio fosse adsorvido por esse poros, obtendo conseqüentemente uma menor área superficial.

Com a análise elementar de nitrogênio fica confirmada a presença de nitrogênio na sílica SG-AMP, apresentando 1,52% de nitrogênio da composição total da sílica SG-AMP. Pode-se concluir que o nitrogênio apresentado na medida é proveniente do ligante AMP que foi ancorado na matriz de sílica. Ainda com essa análise pode-se estimar a quantidade de moléculas AMP ancorada por grama do material, que foi de  $3,619 \cdot 10^{-4} \text{ mols.g}^{-1}$ .

A micrografia de MEV mostrou que a sílica é formada por partículas irregulares que variam de 1 a 25  $\mu\text{m}$ . Essa irregularidade das partículas dificultou o preparo da coluna de pré-concentração devido a elevada compactação das partículas, não possibilitando a utilização da vazão superior a 4  $\text{mL min}^{-1}$ .

O sistema de pré-concentração foi otimizado quanto ao pH da amostra, a vazão da amostra e do eluente. Devido a reação de competitividade entre os íons  $\text{H}^+$  e os íons  $\text{Cu(II)}$ , a melhor condição para adsorção foi encontrada em pH 5. O tempo de contato necessário para que a totalidade dos íons  $\text{Cu(II)}$  fossem adsorvido foi encontrado para a vazão da amostra em 1  $\text{mL min}^{-1}$ , e na vazão do eluente, o tempo de contato da espécie  $\text{H}^+$  necessário para que ocorresse a protonação dos sítios de adsorção provocando a liberação de aproximadamente 100% dos íons  $\text{Cu(II)}$  foi de 1  $\text{mL min}^{-1}$ .

O ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) foi utilizado com eluente para que as três espécies metálicas fossem eluidos nas mesmas condições, o que não poderia ser feito, por exemplo, com o ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ), uma vez que os íons de chumbo são provenientes de soluções preparadas a partir do nitrato de chumbo, e precipitam na forma de cloreto ao entrar em contato com o ácido clorídrico. Foram realizados experimentos que determinaram a menor concentração do eluente capaz de realizar a dessorção eficiente dos íons  $\text{Cu(II)}$ , sendo adotada para os demais experimentos a concentração de 2  $\text{mol L}^{-1}$  para o ácido nítrico.

Os valores calculados para  $N_s$  que é o valor máximo de adsorção segundo o modelo de Langmuir foram de 0,0066, 0,0038 e 0,0029  $\text{mmol g}^{-1}$  de  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$  e  $\text{Pb(II)}$ , respectivamente. A maior capacidade de adsorção para o cobre pode ser explicada pela classificação ácido/base duro e mole de Pearson. Em que o  $\text{Cu(II)}$  sendo um ácido intermediário, e pela sílica SG-AMP apresentar característica de base intermediária, os íons  $\text{Cu(II)}$  apresentaram uma maior afinidade pela sílica SG-AMP em relação ao  $\text{Cd(II)}$  e  $\text{Pb(II)}$ . Essa maior afinidade é proveniente da presença de três átomos de nitrogênio na molécula do ligante AMP, os quais se comportam como base intermediária.



## 6. Perspectivas futuras

Considerando as características da sílica SG-AMP na adsorção de íons metálicos, o presente trabalho tem como objetivos futuros:

- Calcular o limite de detecção do método utilizado nos estudo de pré-concentração de íons metálicos;
- Aplicar a sílica SG-AMP na pré-concentração de Cu (II), Cd (II) e Pb (II) de amostras de águas naturais.

## Referências

- <sup>1</sup> ROCHA, J. C.; HIRCHE, R. N. Determinação de metais totais e metais solúveis em amostras de água bruta e água tratada de represas de captação da estação de tratamento de águas (ETA) de Araraquara-SP. **Eclética Química**, São Paulo, v. 19, p. 105-117, 1994.
- <sup>2</sup> ZUCCARI, M. L. **Determinação de fatores abióticos e bióticos do Ribeirão Lavapés Botucatu-SP**. 1991. 113 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, Botucatu, 1991.
- <sup>3</sup> SANTOS, A. **Distribuição de metais no reservatório de captação de água superficial Anhumas – Américo Brasiliense-SP**. 1998. 147 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1998.
- <sup>4</sup> BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2.ed. Porto Alegre: Bookmam, 2002. p. 408 – 439.
- <sup>5</sup> MATOSO, E.; KUBOTA, L. T.; CADORE, S. Uso da sílica gel chemically modified with zirconium phosphate for preconcentration and determination of lead and copper by flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, London, v. 60, p. 1105 – 1111, 2003..
- <sup>6</sup> PASCALICCHIO, A. A. E. **Contaminação por metais pesados**. São Paulo: Annablume, 2002.
- <sup>7</sup> CASTRO, G. R. **Síntese, caracterização e aplicação de celulose funcionalizada com o ligante p-aminobenzóico em pré-concentração de íons metálicos**. 2003. 74 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.
- <sup>8</sup> COLLINSON M. M. Analytical applications of organically modified silicates. **Microchim Acta**, Austria, v.129, p. 149-165, 1998.

- <sup>9</sup> CASTRO, G. R.; CRISTANTE, V. M.; PADILHA, C. C. F.; JORGE, S. M. A.; FLORENTINO, A. O.; PRADO, A. S.; PADILHA, P. M. Determination of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) in aqueous samples by ICP-OES after on-line preconcentration in column packed with silica modified with 2-aminothiazole. **Microchim Acta**, Austria, v.160, p. 203–209, 2008.
- <sup>10</sup> ANDRADE, A. L.; DOMINGUES, R. Z. Cerâmicas Bioativas – Estado da Arte. **Química Nova**, São Paulo, v.29, n.1, p. 100-104, 2006.
- <sup>11</sup> ALFAYA, A. A. S.; KUBOTA, L. T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. **Química Nova**, São Paulo, v.25, n.5, p. 835-841, 2002.
- <sup>12</sup> MOREIRA, J. C.; GUSHIKEN, Y. Preconcentration of metal ions silica gel modified with 3 (1-imidazolyl) propyl groups. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v.176, p.263-267, 2002.
- <sup>13</sup> ALCÂNTARA, I. L.; ROLDAN, P. S.; MARGIONTE, M. A. L.; CASTRO, G. R.; PADILHA, P. M.; FLORENTINO, A. O. Determination of Cu, Ni and Pb in aqueous medium by FAAS after preconcentration on 2- aminothiazole modified silica gel. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v.15, n.3, p.366-371, 2004.
- <sup>14</sup> GUSHIKEN, Y.; SILVA, M.A. Adsorption from solution of  $\text{CoX}_2$  ( $\text{X} = \text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  and  $\text{SCN}^-$ ) by silica gel functionalized with imidazolpropyl groups. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v.107, n.1, p.81-83, 1985.
- <sup>15</sup> MENEZES, M. L.; MOREIRA, J. C.; CAMPOS, J. T. S. Adsorption of various ions from acetone and athenol on silica gel modified with 2, 3 and 4-aminobenzoate. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v.179, n.204, p.207-210, 1996.
- <sup>16</sup> AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. O uso de sílica gel como agente sequestrante para metais. **Química Nova**, São Paulo, v.23, n.4, p.496-503, 2000.

- <sup>17</sup> BERGNA, H. E.; ROBERTS, W. O. **Colloidal silica fundamentals and applications**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2006. cap.3, p. 9 – 45.
- <sup>18</sup> HAYRAPETYAN, S. S.; KHACHATRYAN, H.G. Control of the growth processes of the silica sols colloidal particles. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v.78, n.2/3, p.151-157, 2005.
- <sup>19</sup> SIOFFI, A.M. Silica gel-based monoliths prepared by the sol-gel method: facts and figures. **Journal of Chromatography**, Amsterdam, n. 1/2, v.1000, p. 801-818, 2003.
- <sup>20</sup> BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science: the physics and chemistry of the sol-gel processing**. San Diego: Academic Press, 1990.
- <sup>21</sup> ILER, R. K. **The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry**. New York: John Wiley & Sons, 1979.
- <sup>22</sup> HIRATSUKA, R. S. et al. O Processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, São Paulo, v.18, p.171-180, 1995.
- <sup>23</sup> STÖBER, W.; FINK, A.; BOHN, E. – Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 26, p. 62-69, 1968.
- <sup>24</sup> DORCHEH, A. S.; ABBASI, M. H. Silica aerogel; synthesis, properties and characterization. **Journal of Materials Processing Technology**, Amsterdam, v.199, p.10–26, 2008.
- <sup>25</sup> FERREIRA, Y. K. **Nanoesferas de sílica: otimizações das condições de síntese e estudo de propriedades**. 2004. 104 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

<sup>26</sup> UNGER, K. Structure of porous adsorbents. **Angewandte Chemie International**, Weinheim, v.11, n.4, p.267-278, 2003.

<sup>27</sup> SHRIVER, D. F.; ATKINS P. W. **Química inorgânica**. 3.ed. Porto Alegre: Bookman, 1999, p.189 – 198.

<sup>28</sup> PRADO, A. G. S.; SALES, J. A. A.; CARVALHO, R. M.; RUBIM, J. C.; AIROLDI, C. Immobilization of 5-amino-1,3,4-thiadiazole-thiol onto silica gel surface by heterogeneous and homogeneous routes. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v.333, p.61–67, 2004.

<sup>29</sup> MARMIER, N. Metal ion adsorption on silica, alumina, and related surfaces. In: SOMASUNDARAN, P.; HUBBARD, A. **Encyclopedia of surface and colloid science**. Paris: Taylor & Francis, 2002. p. 3265-3282.

<sup>30</sup> CIOLA, R. **Fundamentos de catálise**. São Paulo: EDUSP, 1981.

<sup>31</sup> LESSI, P.; NEWTON, L. F.; MOREIRA, J.C.; CAMPOS, J. T. S. Sorption and preconcentration of metal ions on silica gel modified with 2,5 dimercapto- 1,3,4-thiadiazole. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v.327, p.183-190, 1996.

<sup>32</sup> PRADO, A. G. S.; AIROLDI, C. Adsorption, preconcentration and separation of cations on sílica gel chemically modified with the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v.432, p.201–211, 2001.

<sup>33</sup> MENEZES, M. L.; MOREIRA, J. C. ; CAMPOS, J. T. S. Adsorption of Various Ions from Acetone and Ethanol on Silica Gel modified with 2-, 3-, and 4-Aminobenzoate. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v.179, n.204, p.207–210, 1996.

<sup>34</sup> CESTARI, A. R.; VIEIRA, E. F. S.; NASCIMENTO, A. J. P.; OLIVEIRA, F. J. R.; BRUNS, R. E.; Airoldi, C. New Factorial Designs to Evaluate Chemisorption of

Divalent Metals on Aminated Silicas. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v.241, p.45–51, 2001.

<sup>35</sup> GOSWAMI, A.; SINGH, A. K. Silica gel functionalized with resacetophenone: synthesis of a new chelating matrix and its application as metal ion collector for their flame atomic absorption spectrometric determination. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v.454, p.229 – 240, 2002.

<sup>36</sup> MORAES, F. V.; ALCÂNTARA, I. L.; ROLDAN, P. S.; CASTRO, G. R.; MARGIONTE, M. A. L.; PADILHA, P. M. Determinação de Cd por FAAS em meio aquoso após pré-concentração em linha sobre SiAT. **Eclética Química**, Marília, v.28, n.1, p.11 – 17, 2003.

<sup>37</sup> ROLDAN, P. S.; ALCÂNTARA, I. L.; CASTRO, G. R.; PADILHA, C. C. F.; PADILHA, P. M. Determination of Cu, Ni, and Zn in fuel ethanol by FAAS after enrichment in column packed with 2-aminothiazole-modified silica gel. **Anal Bioanal Chemistry**, Heidelberg, v.375, p.574–577, 2003.

<sup>38</sup> QUINTANILLA, D. P.; SANCHEZ, A.; HIERRO, I.; FAJARDO, M.; SIERRA, I. Functionalized HMS mesoporous silica as solid phase extractant for Pb(II) prior to its determination by flame atomic absorption spectrometry. **Journal of Separation Science**, Weinheim, v.30, p.1556 – 1567, 2007.

<sup>39</sup> CASTRO, G. R.; PADILHA, C. C. F.; ROCHA, J. C.; VALENTE, J. P. S.; FLORENTINO, A. O.; PADILHA, P. M. Lability of Cd, Cr, Cu, Mn and Pb complexed by aquatic humic substances. **Eclética Química**, Marília, v.30, n.2, p.45 – 51, 2005.

<sup>40</sup> EWING, G. W. **Métodos instrumentais de análise química**. São Paulo: Edgard Blucher, 1972. v.1, p.150 – 164.

<sup>41</sup> SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; **Química inorgânica**. 3.ed. Porto Alegre: Bookman, 1999. p. 189 – 198.

- <sup>42</sup> PEARSON, R. G. Physical and inorganic chemistry. **Journal of de American Chemistry Society**, Easton, v. 85, p. 3533-3539, 1963.
- <sup>43</sup> ATOMIC absorption spectroscopy analytical methods. United States of America: Perkin Elmer, 1996. p. 1 – 299.
- <sup>44</sup> MARTINES M. A.U.; YEONG E.; LARBOT A.; PROUZET E. Temperature dependence in the synthesis of hexagonal MSU-3 type mesoporous silica synthesized with Pluronic P123 block copolymer. **Micropouros and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 74 p. 213–220, 2004.
- <sup>45</sup> SMITH, B. C. **Infrared espectral interpretation: a systematic approach**. Boca Raton: CRC Press LLC, 1999.
- <sup>46</sup> STUART, B; GEORGE, B; MCINTYRE, P. **Modern infrared spectroscopy**. New York: John Wiley & Sons, 1998. 180p.
- <sup>47</sup> RICORDEL, S.; TAHA, S.; CISSE, I.; DORANGE, G. Heavy metals removal by adsorption onto peanut husks carbon: characterization, kinetic study and modeling. **Separation and Purification Technology**, United Kingdom, v.24, n.3, p.389 – 401, 2001.
- <sup>48</sup> PEREIRA, A. S. **Micro-extração em fase sólida de Cu(II) e Cd(II) em meio aquoso utilizando sílica organicamente modificada para quantificação por espectrometria de absorção atômica**. 2009. 80 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2009.
- <sup>49</sup> PAIM, L. L. **Preparação, caracterização e aplicação de materiais nanoestruturados suportados em sílica gel**. 2007. 115 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2007.
- <sup>50</sup> EWING, G. W. **Métodos instrumentais de análise química**. São Paulo: Edgard Blucher, 1972. v.2, p. 337 – 150.

<sup>51</sup> SOUSA, K. S.; FILHA, V. L. S. A.; HUGO, V.; PINTO, A.; FONSECA, M. G.; ESPÍNOLA, J. G. P.; ARAKAKI, L. N. H. Quimissorção de cátions divalentes em sílica gel modificada com ácidos tioglicólico a influência do pH e força iônica. **Química Nova**, São Paulo, v.30, n.3, p.528-534, 2007.