

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
Faculdade de Ciências
Câmpus de Bauru

Monografia de Conclusão de Curso

“Aplicação de sílica mesoporosa modificada com moléculas contendo bases de Lewis na pré-concentração de Cd(II) em amostras aquosas.”

Palavras-chave: Adsorção, Sílica-Mesoporosa, Cádmio, Extração em Fase Sólida

Grande área: Ciências Exatas e da Terra
Área: Química
Sub-área: Química-Licenciatura

Docente responsável: Profº Drº Aguinaldo Robinson de Souza
Discente : Adrielli Cristina Peres da Silva
RA: 11025816

Bauru – SP
Janeiro de 2016

RESUMO

Em razão ao uso intensivo e por ser altamente não-degradável, o metal Cd(II) tem causado uma grande preocupação na sociedade moderna devido a sua capacidade de acumular-se em matrizes ambientais manifestando toxicidade.

O projeto teve como objetivo o desenvolvimento da síntese da Sílica Mesoporosa para o ancoramento do ligante Ácido Rubeânico sobre a superfície do material. A caracterização do mesmo, por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), após a etapa de funcionalização indicou a presença de grupamento amina, com banda em 3350 cm^{-1} , bandas na região de 2940 e 2850 cm^{-1} atribuídas a grupos metileno e a atenuação da banda C-Cl (700 cm^{-1}), devido ao ancoramento da molécula do ligante. O material foi aplicado em experimentos de batelada e o efeito de tempo de contato e do pH sobre a adsorção de íons Cd(II) foi avaliado. O material apresentou cinética rápida, a qual foi alcançada em 1 minuto e a maior adsorção foi atingida em pH 6 (próximo ao ponto de carga zero) para ambos os metais. As condições ótimas obtidas foram aplicadas para a determinação da capacidade máxima de adsorção. Os dados obtidos da isoterma de adsorção foram aplicados à Equação Linearizada de Langmuir, fornecendo $0,03\text{ mmol g}^{-1}$, com o coeficiente de determinação dos dados sendo R^2 de 0,9961.

Na segunda etapa, o material modificado foi aplicado em sistema de fluxo contínuo, ajustando as melhores condições como massa de amostra, tipos de eluente bem como o volume de eluato. Os resultados das concentrações do metal foram obtidos por determinação direta por espectrometria de absorção atômica.

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS

1.1. *O 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 até então intocáveis. 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 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^{1,2}.

A presença de elementos potencialmente tóxicos é responsável por efeitos adversos sobre o ambiente, com repercussão na economia e na saúde pública. Dentre esses elementos potencialmente tóxicos, os metais pesados têm importante papel ambiental devido ao seu caráter de não degradabilidade. Isto significa que esses metais podem participar dos ciclos ecobiológicos globais nos quais as águas são os principais vetores de distribuição³. No entanto, para avaliar corretamente o impacto de um metal no ambiente, estudos de especiação devem ser desenvolvidos, devido à ação de um íon metálico sobre os organismos vivos depender mais da espécie (forma em que este se encontra) que da sua concentração total⁴.

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

Os suportes sólidos estáveis física e quimicamente como a sílica e celulose 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, cerâmicas e bioengenharia. Sendo que uma das mais importantes propriedades está relacionada com a adsorção de íons metálicos visando a

pré-concentração e/ou separação, onde um ou mais elementos podem ser separados de uma matriz complexa como, por exemplo, águas naturais, efluentes, e determinados quantitativamente⁵⁻¹⁴. Dentre os diversos materiais suportes que possuem capacidade de sorver íons metálicos, a sílica gel apresenta propriedades importantes, principalmente em sua superfície, sendo provavelmente a mais importante e singular substância em cromatografia líquida moderna, não sendo somente utilizada como fase estacionária polar, mas também como forma de esqueleto de suporte para a síntese de outros materiais modificados quimicamente. A grande área superficial e a presença de grupos silanóis bastante reativos em sua estrutura permite que sua superfície seja modificada quimicamente por imobilização de grupos funcionais orgânicos contendo átomos de oxigênio, enxofre e nitrogênio, conseguindo-se assim aumentar sua capacidade de sorção e/ou troca iônica e também, sua especificidade em relação a um analito⁶⁻⁸. A distribuição desigual de densidade eletrônica nos grupos silanóis faz com que os mesmos tenham um comportamento ácido. Dessa forma, os sítios ácidos são os responsáveis pelo controle da reatividade que ocorre na superfície da sílica.

Recentemente muitos materiais a base de sílica estão sendo produzidos através do mecanismo conhecido como LTC (*Liquid crystal templating*), o qual foi proposto em 1992 pela Mobil Oil Company. Esse mecanismo foi desenvolvido para a síntese de materiais altamente organizados e está baseado principalmente no uso de agentes direcionadores de estrutura como moldes para esses materiais. Esses agentes são as moléculas surfactantes e são um dos componentes chave para a preparação da sílica mesoporosa. A molécula surfactante é composta por duas regiões, a hidrofílica e a hidrofóbica. A região hidrofílica é chamada de grupo principal ou “cabeça” e a região hidrofóbica é chamada de “cauda”, que é composta por hidrocarbonetos. Existem vários tipos de surfactantes, dentre os principais estão os iônicos e os não-iônicos^{15,16}.

Em concentrações determinadas, os surfactantes organizam-se em micelas quando estão em solução. Outros fatores importantes, como pH, a razão entre a cabeça e a cauda, a temperatura, fazem com que essas micelas tenham formas diferenciadas, como tubos ou esferas, dentre outros tipos de organização, como apresentado na Figura 1.

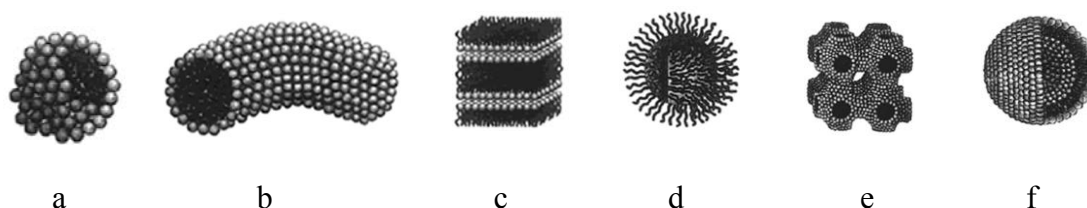


Figura 1. Algumas organizações dos surfactantes: a) esfera; b) cilindro; c) bicamada planar; d) micela invertida; e) fase bicontínua e f) lipossomo.

Após a formação das micelas, as reações de hidrólise e condensação dos precursores inorgânicos ocorrem sobre esses moldes, originando então a sílica mesoestruturada. A interação das micelas com a sílica é relativamente fraca e a retirada do molde pode ser feita com certa facilidade através de tratamento térmico, obtendo-se então como material final a sílica mesoporosa, apresentada na Figura 2.



Figura 2. Mecanismo de formação da sílica mesoporosa.

1.3. O Ácido rubeânico

O ácido rubeânico tem sido muito utilizado em procedimentos analíticos visando a determinação de espécies metálicas em amostras aquosas, como é o caso do alumínio e do cobre. Este composto reage com metais formando quelatos, como no caso do manganês, cádmio, chumbo e cobre podendo ser utilizado em processos de co-precipitação ou extração em fase sólida¹⁷⁻¹⁹.

A molécula do ácido rubeânico é composta por dois átomos de carbono, dois de enxofre, dois de nitrogênio e quatro átomos de hidrogênio, conforme a Figura 3.

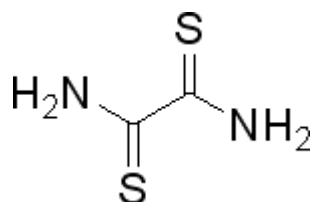


Figura 3. Fórmula estrutural da molécula do ácido rubeânico.

De acordo com a Figura 3, observa-se que a molécula apresenta espécies doadoras de elétrons (bases de Lewis) e que podem atuar na coordenação de íons metálicos (ácidos de Lewis).

2. OBJETIVOS

Considerando-se a aplicação da sílica funcionalizada na pré-concentração do metal Cd (II), os objetivos do presente projeto foram:

- Desenvolver a sílica mesoporosa para ancorar a molécula do Ácido Rubeânico sobre a superfície;
- Caracterizar o material por espectroscopia de Infravermelho (FTIR);
- Determinar o tempo de contato mínimo, o pH ótimo e a capacidade máxima de adsorção do material por determinação direta por espectrometria de absorção atômica;
- Aplicar à Equação de Langmuir os dados obtidos na isoterma de adsorção;
- Aplicar o material em sistema de fluxo contínuo, ajustando as melhores condições como massa de amostra, tipos de eluente e o volume de eluato;
- Determinar as concentrações de Cd(II) por determinação direta por espectrometria de absorção atômica.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais e reagentes

Todos os materiais utilizados nos experimentos foram previamente limpos através de banho de imersão em ácido nítrico e enxaguados com água deionizada. Os reagentes utilizados são de grau analítico, adquiridos da Sigma-Aldrich, inclusive os reagentes utilizados na síntese da sílica mesoporosa.

3.2. Síntese da sílica mesoporosa

A sílica foi preparada em um béquer de 600 mL, para o qual foram transferidos 270 mL de água deionizada juntamente com 200 mL de solução de NH_4OH (30% m:v). Em seguida foi adicionado ao béquer 2,0 g do surfactante hexadeciltrimetilamônio (CTAB) e a mistura permaneceu sob agitação magnética em aquecimento brando ($\sim 45^\circ\text{C}$) até a dissolução completa do surfactante. O CTAB é um surfactante aniônico responsável pela formação das micelas que vão orientar a condensação da sílica e dar origem a estruturas ordenadas. Após a dissolução do surfactante, ainda sob constante agitação, foi adicionado à solução 10 mL do precursor de silício tetraetilortosilicato (TEOS) e a solução permaneceu em agitação por aproximadamente 4 horas. Em seguida a sílica foi seca em estufa de circulação de ar a 80°C e posteriormente calcinada a 500°C por 4 horas. Embora durante a calcinação do material ocorra perda de parte dos grupos silanóis, optou-se por este método, pois com a lavagem em sistema soxhlet com diversos solventes (etanol/água, etanol, acetona) a remoção do surfactante não foi completa.

3.3. Modificação da superfície da sílica

Uma massa de 3,00 g de sílica, preparada conforme descrito no item 3.2, foi ativada em estufa de circulação de ar a 100°C por 5 horas. Este processo é necessário para remover as moléculas de água ligadas nos grupos silanóis (Si-OH), presentes na superfície da sílica. Desta forma é possível garantir que durante a reação os mesmos estarão livres para participar das reações de modificação. Após 5 horas, a sílica ativada foi transferida para balão de reação e ao mesmo, adicionado aproximadamente 30 mL do solvente dimetilformamida (DMF). A mistura permaneceu em aquecimento a temperatura de 150°C , utilizando-se banho de glicerina, e em atmosfera de nitrogênio e em seguida foi adicionado o agente sililante 3-cloropropiltrimetoxisilano (CPTS).

Os cálculos referentes ao agente sililante foram feitos levando-se em consideração a população de 4,6 OH por nm^2 de sílica. Assim, como a área da sílica previamente preparada ficou por volta de $1016\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ e levando em consideração que a reação entre os grupos silanóis e o CPTS é do tipo 1:1 foi adicionado ao balão de reação 0,041 moles de CPTS (ou 8,0 mL). Esta corresponde à primeira etapa de modificação e

a mistura permaneceu em agitação e aquecimento por 48 horas. Excedido o tempo, o produto da primeira etapa (Si-CPTS), foi lavado com etanol em sistema Soxlet por 12 horas e seco em estufa a vácuo.

O sistema utilizado na segunda etapa da reação de funcionalização foi exatamente igual aquele descrito para a primeira etapa, no entanto, neste caso não foi adicionado o agente sililante e sim o ácido rubeânico ou ditionamida. A mistura também permaneceu em agitação, aquecimento e atmosfera de nitrogênio por 48 horas e em seguida o produto (Si-DTXA) foi lavado com etanol, seco e guardado em dessecador.

A quantidade de ligante (ditióxamida) adicionada foi 0,041 moles, levando em consideração que a reação entre o CPTS e DTXA seja do tipo 1:1, conforme ilustrado na Figura 4.

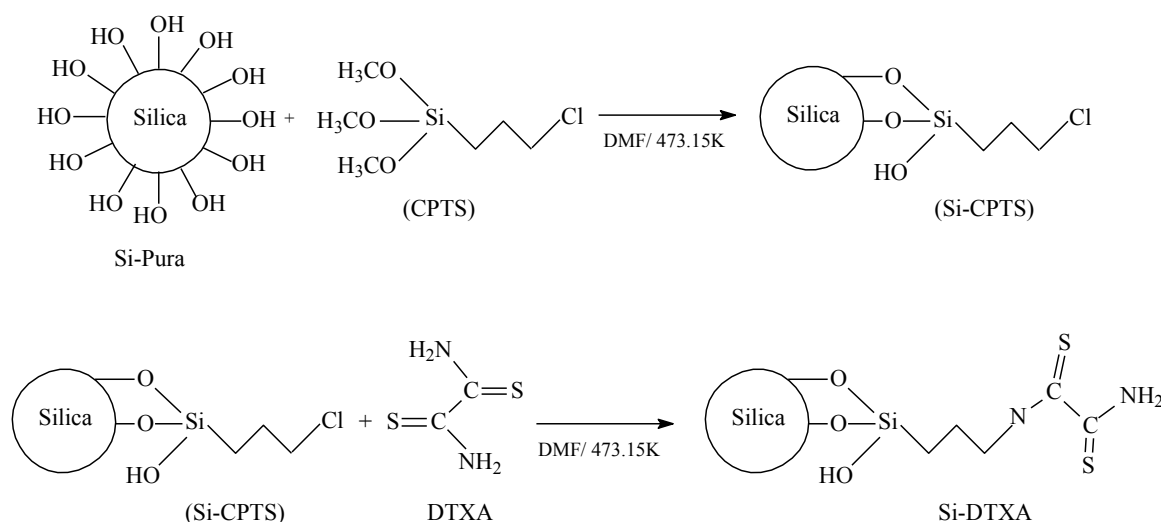


Figura 4. Esquema das etapas envolvidas na reação de funcionalização da superfície da sílica com a molécula do ligante ditionamida (DTXA).

3.4. Caracterização do material preparado

Para a obtenção dos espectros de infravermelho dos materiais sintetizados, foi utilizado um Espectrômetro Nicolet, modelo Nexus 670, onde uma alíquota de 5 mg do material foi misturado a uma determinada quantidade de KBr para a produção de pastilhas, as quais foram inseridas no equipamento para a leitura tendo como o branco destas leituras uma pastilha de KBr.

3.5. Experimentos de adsorção em batelada

Os experimentos foram realizados utilizando 1,8 ml da solução do metal e 20,0 mg do material modificado, os quais foram inseridos em eppendorfes submetidos à agitação.

Inicialmente, foi realizado um experimento em função do tempo (estudo cinético), no qual uma determinada massa do material modificado foi colocado em contato com uma solução de 25 mg L⁻¹. O experimento consistiu na agitação da mistura em um intervalo de tempo que variou de 1 à 240 minutos. Ao final de cada tempo, a mistura foi filtrada em filtro quantitativo e o sobrenadante recolhido para que a sua concentração fosse medida através de espectrometria de absorção atômica (FAAS). Após a determinação da concentração, foi possível calcular a capacidade de adsorção do material (N_f), para cada tempo de contato a que foi submetida a amostra, o que ocorreu ao inserir os dados obtidos na Equação à seguir:

$$N_f = \frac{n_i - n_f}{m} \quad \text{Eq. 1}$$

onde, N_f representa a capacidade de adsorção máxima para cada tempo, n_i representa o número de mol inicial do íon cádmio, n_f representa o número de mol final (após a agitação) do íon cádmio na solução e m a massa de sílica modificada empregada no experimento.

Tendo como base o tempo de contato de 120 minutos (estabelecido no estudo cinético) estudou-se o efeito do pH da solução sobre a adsorção. Neste experimento utilizou-se soluções de 50 mg L⁻¹ de Cd(II), cujos valores de pH foram ajustados para um intervalo de 1 a 6 através da adição de soluções de hidróxido de sódio e ácido nítrico diluídas.

Para a determinação da capacidade máxima de adsorção uma determinada massa do material modificado foi mantido em agitação, por 120 minutos, com soluções contendo diferentes concentrações de Cd(II), variando de 1 a 400 mg L⁻¹. Os cálculos dos valores de N_f para todos os experimentos foram realizados utilizando a equação 1.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Funcionalização da sílica mesoporosa com ácido rubeânico

Com o objetivo de verificar a ocorrência da funcionalização da sílica mesoporosa, foram coletados espectros de infravermelho dos materiais após cada etapa da funcionalização, os quais são apresentados na Figura 5. Comparando os espectros da sílica calcinada (linha rosa na Figura 5) com a sílica sililizada (linha vermelha na Figura 5) é possível observar o surgimento/intensificação de bandas na região de 2940 a 2850 cm^{-1} ¹⁷, as quais estão relacionadas com estiramentos vibracionais de grupamento metileno, presentes na molécula do agente sililante. Outro indício da ocorrência da reação é o surgimento de bandas na região de 700-600 cm^{-1} , que correspondem a estiramentos vibracionais da ligação C-Cl, presente na molécula do agente sililante.

Com relação a segunda etapa da modificação, que corresponde ao ancoramento da molécula do ácido rubênico (linha verde na Figura 5) na superfície da sílica não é possível afirmar que a reação ocorreu baseado somente na análise dos espectros. Isso ocorre, pois bandas intensas da molécula do ligante são sobrepostas por bandas da matriz sílica. Apesar disso é possível observar que banda na região de 700 cm^{-1} , corresponde a ligação C-Cl é atenuada, o que pode ser explicado pela saída cloro e entrada do nitrogênio.

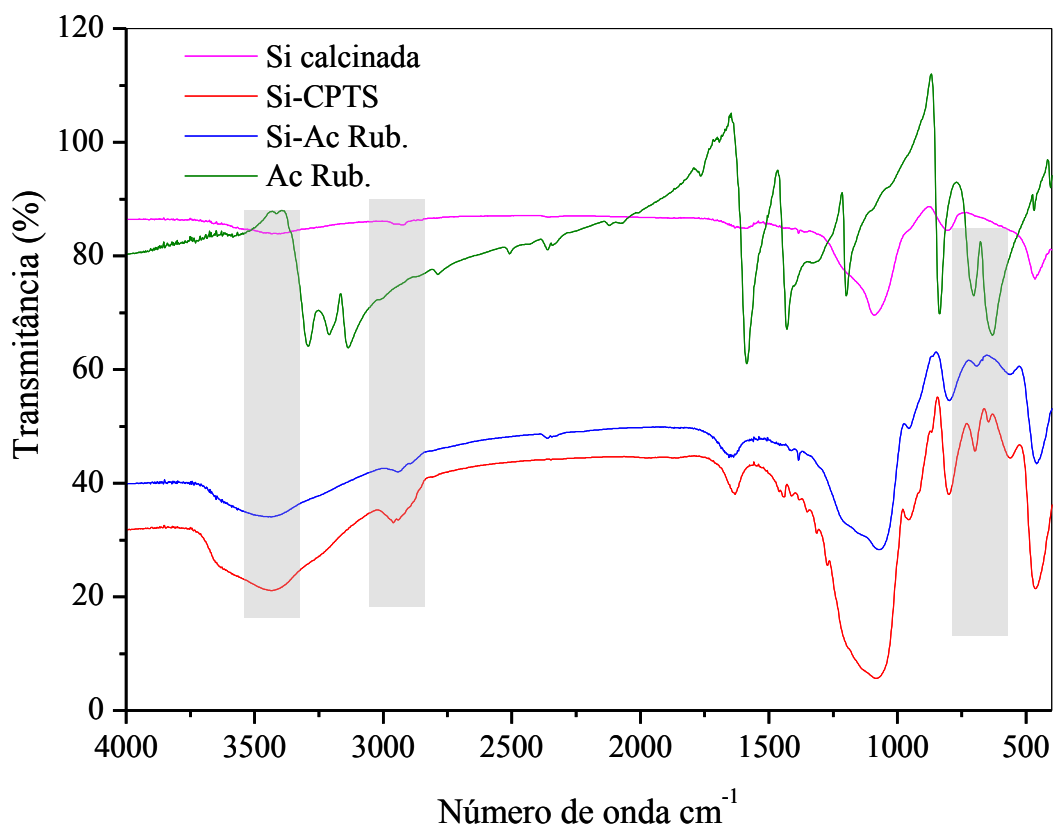


Figura 5. Espectro de infravermelho da sílica calcinada, (em preto), com CPTS (em vermelho), sílica mais o ligante Ácido Rubeânico (em azul) e o ligante (em verde).

4.2. Adsorção do metal Cd(II) em uma faixa de pH de 1 à 6

Quanto ao pH, (Figura 6), este apresenta considerável influência sobre a adsorção deste metal sobre o material. Em pH próximo de 1, devido à alta concentração de íons hidrônio, existe uma alta concorrência pelos sítios de adsorção, o que reduz significativamente a adsorção de Cd (II), à medida que aumenta o pH até 6, tal concorrência torna-se menos intensa, devido a redução dos íons hidrônio, aumentando-se a adsorção de Cd (II). Este efeito também pode ser explicado devido à formação de cargas positivas sobre a estrutura do material, o que é demonstrado pelo pzc do mesmo, (próximo item). Portanto, em pH's inferiores a este valor, a superfície do material encontra-se positivamente carregada, repelindo os íons Cd(II) do meio, e reduzindo a adsorção do material.

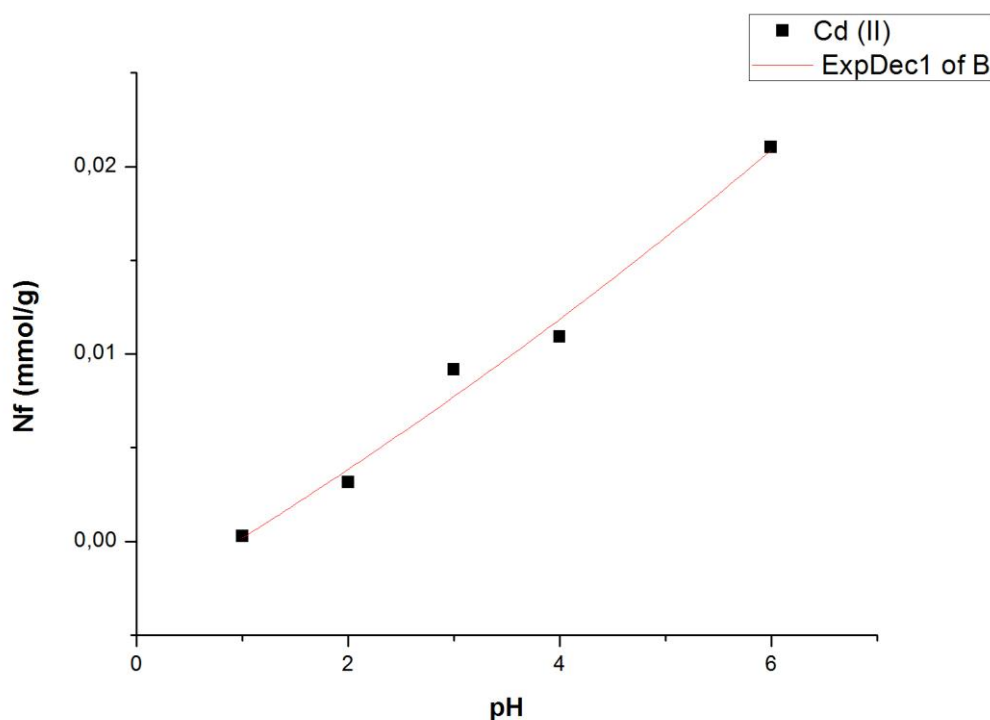
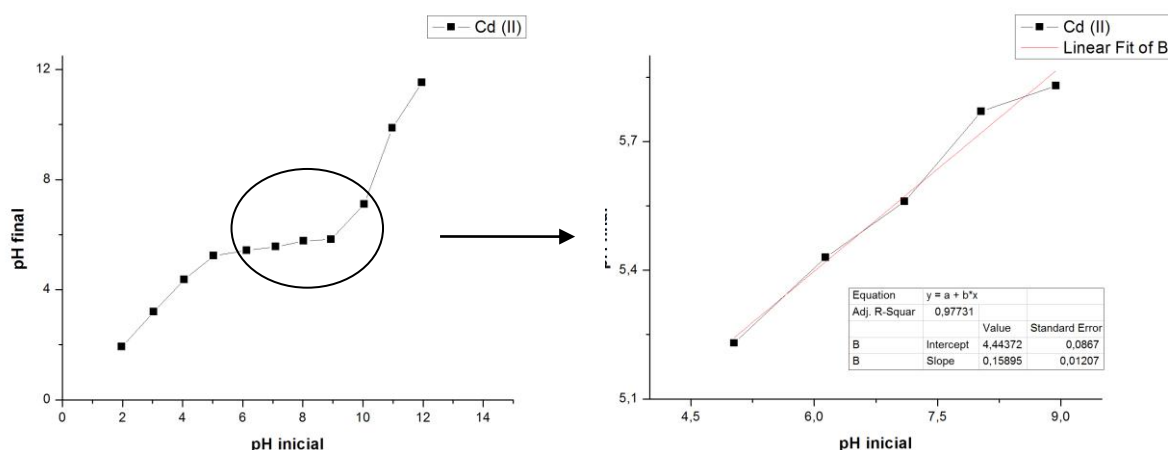


Figura 6. Adsorção do metal Cd (II) em função do pH.

4.3. Ponto de carga zero, pH_{pzc}

Para se verificar a distribuição de cargas sobre a superfície do material, determinou-se o pH do ponto de carga para o mesmo (pH_{pzc}). Tal informação indica a faixa de pH em que a superfície do material encontra-se protonada (superfície carregada positivamente), como desprotonada (superfície carregada negativamente). Também se determina o momento em que a neutralidade de cargas é atingido, o qual consiste do “ponto de carga zero” em si. Para a Sílica Mesoporosa modificada com Ácido Rubeânico, o pH_{pzc} encontrado foi de 5,55, sendo os dados obtidos do experimento encontrados nas figuras 7 e 8.



Figuras 7 e 8. pH_{pzc} do material.

4.4. Experimentos de adsorção para determinação da capacidade máxima

Com o pH ajustado sob condições otimizadas, experimentos para determinação da capacidade máxima de adsorção do material foram realizados. Os mesmos consistiram em experimentos de bateladas onde a amostra foi submetida a agitação com a solução de Cd(II) de diferentes concentrações, e, após serem determinadas as capacidades de adsorção para cada condição, plotaram-se as isotermas da figura 9, as quais apresentaram grande semelhança à isotermas de Langmuir, indicando a formação de uma monocamada sobre a superfície do material.

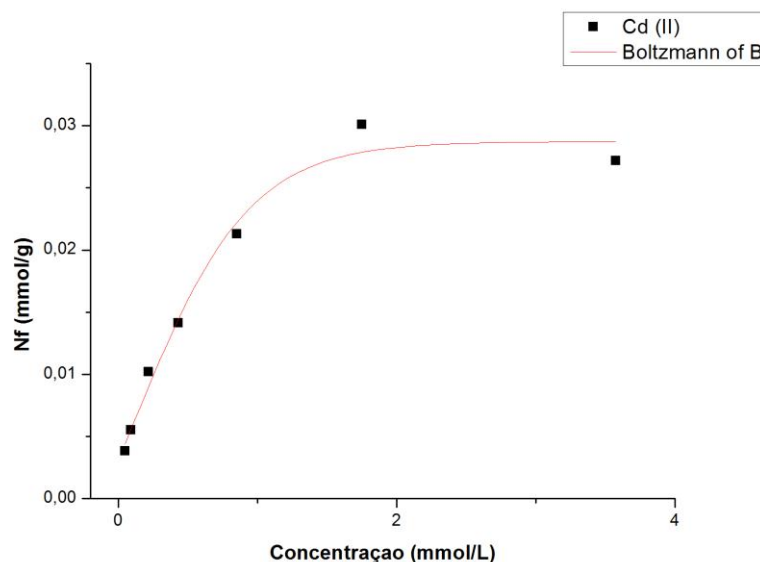


Figura 9. Capacidade máxima de adsorção para Cd (II).

Para se determinar a correlação com o referido modelo, os dados utilizados para construir a isoterma também foram aplicados à equação linearizada de Langmuir (Equação 2),

$$\frac{C_s}{N_f} = \frac{C_s}{N_s} + \frac{1}{N_s b} \quad \text{Eq. 2}$$

onde C_s é a concentração da solução de equilíbrio (mmol L^{-1}), N_f é a quantidade de íons metálicos adsorvidos sobre a superfície do material (mmol g^{-1}), N_s é a capacidade de adsorção máxima (mmol g^{-1}), e está relacionada com o número de sítios de adsorção disponíveis, e b é uma constante que está relacionada com a afinidade dos íons metálicos pela matriz sólida. Como pode ser observado pelo gráfico de C_s/N_f em função de C_s , o modelo de Langmuir apresenta uma boa concordância com os dados experimentais. Desta forma, através da linearização, a seguinte equação foi obtida: $y = 35,249x + 5,7231$ para cádmio. Levando em consideração a equação obtida a partir da linearização da isoterma, o valor de N_s foi obtido a partir do coeficiente angular ($1/N_s$), o qual forneceu $0,03 \text{ mmol g}^{-1}$ para o Cd(II).

4.5. Experimentos de pré concentração

4.5.1. Efeito da massa no sistema de pré-concentração de Cd(II)

O sistema de pré-concentração foi testado em dois métodos para o íon Cd(II) em meio aquoso com uma solução de $0,1 \text{ mg/L}^{-1}$. Inicialmente, três valores de massas do material sintetizado foram testados por percolação de 50 mL de Cd(II), utilizando como eluente, 2 mL de solução de HNO_3 $2,0 \text{ mol/L}^{-1}$.

Através da comparação entre as massas do material proposto, Sílica com Ácido Rubeânico, aplicada na pré-concentração de Cd(II) é possível identificar os valores de recuperação e fator de enriquecimento obtido através do método em fluxo, sendo também possível, inferir as suas vantagens em relação à massa do material utilizado e levando em consideração neste parâmetro, o fator de enriquecimento que pode ser melhorada quando se aumenta a massa do material adsorvente, que através da análise da Tabela 1, é possível identificar uma recuperação de 11,26 e um fator de enriquecimento de 2,82 quando utiliza-se 30 mg do material. Em comparação com a Tabela 2, cujos resultados foram obtidos à partir da pré-concentração de Cd(II) em batelada, é possível determinar que o método mais eficiente é quando aplicado em fluxo, o que pode ser observado através das recuperações obtidas.

Tabela 1. Influência da massa na pré-concentração de Cd(II) em fluxo contínuo.

Massa utilizada (g)	Recuperação	Fator de enriquecimento
0,010	4,59	1,15
0,020	8,68	2,17
0,030	11,26	2,82

Tabela 2. Influência da massa na pré-concetrção de Cd(II) em batelada.

Massa utilizada (g)	Recuperação	Fator de enriquecimento
0,010	4,20	2,10
0,020	6,59	3,30
0,030	7,25	3,62
0,040	8,98	4,49

4.5.2. Efeito do eluente e volume do eluato

Em função da protonação dos sítios quelantes do material, soluções de ácidos têm sido amplamente utilizada como agente de eluição de íons metálicos à partir de um material adsorvente e para a otimização deste parâmetro, foram escolhidos dois tipos de eluentes, HCl com tiouréia e HNO₃, ambos com valores próximos de recuperação e fator de enriquecimento, concluindo que não houve grande influência quanto ao tipo de eluente. Outro parâmetro importante para a otimização do sistema de pré-concentração é a concentração do eluente, que quando encontra-se bastante diluída, pode não ser suficiente para a protonação completa.³⁰

Na escolha do volume do eluato, os experimentos realizados variaram de 1 à 3 mL, obtendo 15,53% de recuperação com um fator de enriquecimento de 3,88 quando realizado com 2mL.

A solução de 0,1 mg/L⁻¹ de Cd(II) foi percolada por meio da mini-coluna, com a taxa de fluxo de 2,5 mL por minuto. A mini-coluna foi dessorvida por 2 mL de solução de HCl com tiouréia e HNO₃ 2 mol/L⁻¹, com uma taxa de 0,5 mL por minuto, cuja taxa foi escolhida para garantir que houvesse maior contato do eluente com a superfície do adsorvente. As recuperações observadas à partir da Tabela 3 determinam experimentalmente que HCl-tiouréia apresentou 8,32% e HNO₃ uma recuperação de 8,68%, portanto, mesmo que pouco significativo, é o eluente mais eficiente para esta aplicação em relação ao material sintetizado.

Tabela 3. Influência do eluente na pré-concentração de Cd(II).

Tipo de eluente	Recuperação	Fator de enriquecimento
HNO ₃	8,68	2,17
HCl cm tiouréia	8,33	2,08

5. CONCLUSÃO

O material foi desenvolvido em tamanho meso de poro e posteriormente funcionalizado com ácido rubeânico. Dentre as diversas aplicações da sílica, as principais propriedades estão relacionadas com a adsorção de íons metálicos, a qual tem uma grande área superficial e a presença de grupos silanóis bastante reativos em sua estrutura permitindo que sua superfície seja modificada quimicamente por imobilização

de grupos funcionais orgânicos contendo átomos de enxofre e nitrogênio, o que a caracteriza como um material de propriedades adsorptivas.

Portanto, em análise dos resultados obtidos, o material apresentou uma elevada área superficial e pôde ser modificada utilizando a rota apresentada. A caracterização indicou a ocorrência da modificação através da identificação de bandas da molécula do ligante. O material foi aplicado na adsorção de Cd(II) e apresentou uma adsorção de 0,03 mmol g⁻¹.

Em análise dos resultados obtidos à partir do método proposto no trabalho onde o material foi aplicado em experimento de fluxo contínuo, é possível identificar quais as melhores condições para a aplicação da técnica de pré-concentração de Cd(II) em amostras. Concluindo então que o melhor sistema a ser utilizado para o material sintetizado é em fluxo, que se apresentou mais eficiente. A massa apresenta bastante influência nos valores de recuperação e fator de enriquecimento, que foram de 11,26 e 2,82, respectivamente, utilizando 30 mg do material e o tipo de eluente que mesmo pouco significativo, o HNO₃ é o que apresenta melhores resultados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MANAHAN, S.E. *Environmental Science & Technology*, Boca Raton: *Lewis Publishers*, p. 844, 1997.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. FLORENCE, T. M.; BATLEY, G. E. "Determination of chemical forms of trace metals in natural waters, with especial reference to copper, lead, cadmium and zinc." *Talanta*, v. 24, n. 3, p. 151-158, 1977.
6. SOYLAK, C. D. "Preconcentration of Cd(II) and Cu(II) ions by coprecipitation without any carrier element in some food and water samples." *Journal Microchemical*, v. 98, n. 2, p. 317-322, 2011.
7. MORIZONO, H.; BABA, Y. "Liquid-liquid extraction of transition metal ions with *na alkylhistidine* extractant. ." *Separation and Purification Technology*, v. 80, n. 2, p. 390-395, 2012.
8. VISSER, A.E.; GRIFFIN, S.T.; HARTMAN, D.H.; ROGERS, R.D. "Liquid/Liquid extraction of metal ions in room temperature ionic liquids." *Separation and Purification Technology*, v. 36, p. 785, 2001.
9. TANCO, M.A.L.; FLORES, V.C.; NAGASE, T.; SUZUKI, T.M. "Preparation of porous chelating resin containing linear polymer ligand and the adsorption characteristics for harmful metal ions." *Reactive and Functional Polymers*, v. 53, n. 2, p. 91-101, 2002.
10. FERREIRA, G. et al. "Synthesis, characterization, and application of modified silica in the removal and preconcentration of lead ions from natural river water." *Clean Technologies and Environmental Policy*, v. 13, n. 2, p. 397-402, 2011.
11. FILHO, E.C.S. et al. "Immobilization of ethylene sulfide in aminated cellulose for removal of divalent cations." *Carbohydrate Polymers*, v. 92, n. 2, p. 1203-1210, 2013.

12. MOREIRA, J. C.; GUSHIKEN, Y. "Preconcentration of metal ions on silica gel modified with 3 (1-imidazolyl) propyl groups." *Analytica Chimica Acta*, v. 176, p. 263-267, 2002.
13. GUSHIKEN, Y.; SILVA, M-A. A. "Adsorption from solution of CoX_2 ($\text{X} = \text{CH}_3\text{COO}^-$, Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- and SCN^-) by silica gel functionalized with imidazolylpropyl groups." *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 107, n. 1, p. 81-83, 1985.
14. GOMES, L. A. M.; PADILHA, P. M.; MOREIRA, J. C.; FILHO, N. L. D.; GUSHIKEN, Y. "Determination of metal ions in ethanol fuel after preconcentration on a 5-amino-1,3,4-thiadizole-2-thiol modified silica gel." *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 9, n. 5, p. 494-498, 1998.
15. 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*, v. 179, n. 1, p. 207-210, 1996.
16. MORAES, F. V.; SILVA, F. A.; ALCÂNTARA, I. L.; 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*, v. 28, n. 1, p. 9-17, 2003.
17. SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 7th Ed. John Wiley and Sons, Inc