Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Alexandre de Oliveira Jorgetto

Síntese e aplicação de sílica mesoporosa modificada com o ligante 4-amino-2mercaptopirimidina na pré-concentração de Cd (II), Cu(II), Pb(II), Zn(II) e Ni(II) em amostras de águas naturais

> Botucatu 2013

Alexandre de Oliveira Jorgetto

#### Título: Síntese e aplicação de sílica mesoporosa modificada com o ligante 4amino-2-mercaptopirimidina na pré-concentração de Cd (II), Cu(II), Pb(II), Zn(II) e Ni(II) em amostras de águas naturais

Dissertação apresentada como requisito à obtenção de título de Mestre à Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração Química Analítica e de Superfícies, sob a orientação do Prof. Dr. Gustavo Rocha de Castro.

Botucatu 2013

Jorgetto, Alexandre de Oliveira. Síntese e aplicação de sílica mesoporosa modificada com o ligante 4-amino-2-mercaptopirimidina na préconcentração de Cd (II), Cu(II), Pb(II), Zn(II) e Ni(II) em amostras de águas naturais / Alexandre de Oliveira Jorgetto, 2013 98 f. Orientador: Gustavo Rocha de Castro Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Instituto de Biociências, Botucatu, 2013 1. Extração em fase sólida. 2. Sílica mesoporosa. 3. remediação de efluentes. 4. sol-gel. 5. organofuncionalização.

#### FOLHA DE APROVAÇÃO

unes

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO" CAMPUS DE BAURU FACULDADE DE CIENCIAS DE BAURU

#### ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE ALEXANDRE DE OLIVEIRA JORGETTO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIENCIAS DE BAURU.

Prof. Dr. GUSTAVO ROCHA DE/CASTRO

Profa. Dra, MARGARIDA JURI SAEKI

Prof. Dr. PAULO DOS SANTOS ROLDAN

Aos meus pais, Dalziza Batista de Oliveira Jorgetto e Antonio Carlos Jorgetto, à minha namorada Mariana Favero Bonesso, e às minhas irmãs, Vanessa de Oliveira Jorgetto Nunes da Silva e Lizandra Oliveira Jorgetto, por estarem sempre ao meu lado.

#### AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer especialmente aos meus pais, à minha namorada Mariana, e às minhas irmãs por todo o apoio em todos os momentos, e por acreditarem em mim.

Ao meu orientador, Gustavo Rocha de Castro, por ter sempre muito boa vontade em compartilhar seu conhecimento, por sempre estar aberto a discutir e atender a novas ideias, por toda sua dedicação e comprometimento, e por acreditar em mim.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela concessão da bolsa de mestrado, e ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (PosMat) pela oportunidade. Também a todos os funcionários do programa pela prontidão e atenção no atendimento aos discentes.

Ao doutor Marco Antonio Utrera Martines e ao seu grupo de pesquisa pelas sempre constantes parcerias nas atividades de pesquisa.

À professora doutora Giuseppina Pace Pereira Lima, por ter sido a primeira pessoa que eu conheci no departamento, e quem me encaminhou à minha trajetória acadêmica.

Ao professor doutor Pedro de Magalhães Padilha por também ter sempre muito boa vontade e prontidão em querer ajudar e compartilhar seu conhecimento e experiência.

À professora Margarida Juri Saeki, ao Rafael Innocenti Vieira da Silva e à Adrielli Cristina Peres da Silva pela parceria e companheirismo, e por estarem sempre trabalhando lado a lado. À Vânia Aparecida Oliveira e à Cilene do Carmo F. Padilha pelo companheirismo, e por terem sido as pessoas com quem eu mais convivi no laboratório.

Aos docentes e assistentes Doutora Sônia Maria Alves Jorge, Doutor Valber de Albuquerque Pedrosa, Doutor José Pedro Serra Valente, Gabriela Cristina Gomes Valim Athanazio, Fábio Henrique Fava, Danielle Fernandes da Silva, Lourdes Ribeiro de Lemos e Augusto Santana Nascimento por também contribuírem com este trabalho. Jorgetto, A. O. Síntese e aplicação de sílica mesoporosa modificada com o ligante 4-amino-2-mercaptopirimidina na pré-concentração de Cd (II), Cu(II), Pb(II), Zn(II) e Ni(II) em amostras de águas naturais. 2013. 98f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Instituto de Biociências, Botucatu, 2013.

#### RESUMO

Metais constituem um dos poluentes que tem trazido grande preocupação ambiental atualmente, sendo necessário o desenvolvimento de técnicas para remoção destes de efluentes. Para tanto, materiais a base de sílica têm sido desenvolvidos para se realizar a extração em fase sólida deste tipo de poluente, devido a várias potenciais vantagens que estes materiais apresentam, como altas áreas superficiais específicas, estrutura ajustável de partículas e possibilidade de funcionalização. Portanto, o presente trabalho descreve a síntese de sílica mesoporosa utilizando Pluronic P123 como template para formação dos poros e a organofuncionalização do material com o ligante 4-amino-2-mercaptopirimidina, bem como sua posterior aplicação na remoção de Cu(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II) e Ni(II) de meios aquosos. A sílica mesoporosa apresentou área superficial específica de 418 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, e poros com diâmetro médio de 7,0 nm. Sua funcionalização foi constatada por espectroscopia vibracional em infravermelho, a qual indicou a presença de bandas de CH em 2955 e 2851 cm<sup>-1</sup> e de C=C/C=N em 1588, 1512 e 1450 cm<sup>-1</sup>, após a funcionalização do material. Também foi realizada a análise elementar de N do mesmo, a qual forneceu um ancoramento de 0,1628 mmol de ligante por grama de sílica organofuncionalizada. O experimento cinético demonstrou que o material possui cinética lenta de adsorção para todas as espécies estudadas, e que seu processo adsorção apresenta maior tendência a ser descrita pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem. O pH mais adeguado para ocorrência da adsorção dos íons demonstrou-se estar compreendido entre 5 e 6, em

Jorgetto, A. O. Síntese e aplicação de sílica mesoporosa modificada com o ligante 4-amino-2-mercaptopirimidina na pré-concentração de Cd (II), Cu(II), Pb(II), Zn(II) e Ni(II) em amostras de águas naturais. 2013. 98f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Instituto de Biociências, Botucatu, 2013.

decorrência da menor concentração de íons hidrônios no meio. Sob condições otimizadas tempo e pH, foram determinadas as capacidades máximas de de adsorção para cada espécie metálica, obtendo-se 13,0 µmol g<sup>-1</sup> para Zn(II), 12,3 µmol  $g^{-1}$  para Cu(II), 3,45 µmol  $g^{-1}$  para Ni(II), 2,42 µmol  $g^{-1}$  para Pb(II) e 0,60 µmol  $g^{-1}$  para Cd(II). Constatou-se que, para Zn(II) e Cu(II), o modelo que melhor descreve a adsorção do material foi o modelo de Freundlich, enquanto para os demais íons, o melhor modelo foi o de Langmuir. Apesar de a funcionalização ter sido bem-sucedida, conforme observado pela análise elementar, o material apresentou capacidades adsortivas aquém do esperado devido à obstrução dos poros após a funcionalização do material. Ainda, este mesmo fato pode também ter contribuído para que o material não apresentasse cinética de adsorção rápida, o que, por conseguinte, afetou a eficiência do material para experimentos em fluxo, e também inviabilizou sua aplicação para experimentos de pré-concentração. Desta forma, o material ainda necessita de melhorias para que seja aplicado com sucesso na extração de espécies metálicas de amostras de águas naturais.

**Palavras-chave:** extração em fase sólida, sílica mesoporosa, remediação de efluentes, sol-gel, organofuncionalização.

Jorgetto, A. O. Synthesis and application of mesoporous silica, modified with 4amino-2-mercaptopyrimidine ligand in the preconcentration of Cd(II), Cu(II), Pb(II), Zn(II) and Ni(II) in natural water samples. 2013. 98p. Dissertation (Master's degree in Materials' Science and Technology) – UNESP, Biosciences Institute, Botucatu, 2013.

#### ABSTRACT

Among pollutants, metals have become a great environmental problem nowadays, so it is very important to develop techniques to remove them from wastewaters. Silicabased materials have been developed to perform the solid-phase extraction of such pollutants, due to many potential advantages these materials present such as high specific superficial area, adjustable particles structure and possibility of functionalization. In view of that, this work describes the synthesis of mesoporous silica using Pluronic P123 as pore template and its organofunctionalization with the ligand 4-amino-2mercaptopyrimidine as well as its application for the removal of Cu(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II) and Ni(II) from aqueous media. The silica presented specific superficial area of 418 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, and pores with average diameter of 7.0 nm. Its functionalization was verified through infrared vibrational spectroscopy, which indicated the presence of CH bands in 2955 and 2851 cm<sup>-1</sup>, and also of C=C/C=N bands in 1588, 1512 e 1450 cm<sup>-1</sup> after the functionalization of the material. Elemental analysis was carried out, which allowed to calculate the amount of ligand coupled to the surface of the material, providing 0,1628 mmol of ligand per gram of organofuncitonalized silica. The kinetic experiments demonstrated that the material exhibits slow adsorption kinetics for all the studied species, and that its adsorption process can be described by the pseudo-second order kinetic model. The optimum pH for the occurrence of the ions adsorption was found to be between 5 and 6, because of the lower hydronium concentration in the

Jorgetto, A. O. Synthesis and application of mesoporous silica, modified with 4amino-2-mercaptopyrimidine ligand in the preconcentration of Cd(II), Cu(II), Pb(II), Zn(II) and Ni(II) in natural water samples. 2013. 98p. Dissertation (Master's degree in Materials' Science and Technology) – UNESP, Biosciences Institute, Botucatu, 2013.

medium. Under optimized contact time and pH conditions, it was determined the maximum adsorption capacities for each metal species, obtaining 13,0  $\mu$ mol g<sup>-1</sup> for Zn(II), 12,3  $\mu$ mol g<sup>-1</sup> for Cu(II), 3,45  $\mu$ mol g<sup>-1</sup> for Ni(II), 2,42  $\mu$ mol g<sup>-1</sup> for Pb(II) e 0,60  $\mu$ mol g<sup>-1</sup> for Cd(II). It was observed that for Zn(II) and Cu(II), the best model to describe the adsorption of the material was Freundlich model, whereas, for other ions, Langmuir model was the most suitable. Despite the functionalization had been successful as verified through elemental analysis, the material presented very low adsorption capacities due to the clogging of the pores after the functionalization of the material. Moreover, this fact may also have contributed for the low kinetic of the material, which, by its turn, affected its efficiency for in-flux experiments and made its application for preconcentration experiments impractical. In view of that, the materials' properties were not suitable for its application in natural waters.

**Keywords:** solid-phase extraction, mesoporous silica, wastewater remediation, sol-gel, organofunctionalization.

#### LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 Reações de hidrólise de tetraetoxisiloxano (a) e policondensação dos 18 grupos silanóis da sílica (b). Figura 2 Formação de sílica ao redor de micelas de surfactante (a), e sua posterior 19 remoção para liberação dos poros (b) para uma sílica do tipo hexagonal. Figura 3 Funcionalização pós-síntese demonstrando a reação com um agente 21 sililante (3-cloropropiltrimetoxisilano) (a), e o posterior ancoramento do ligante 4-amino-2-mercaptopirimidina (b). Figura 4 Diâmetro de poro e isotermas de adsorção de nitrogênio para a SM. As 35 medidas de área superficial foram realizadas com 0,5000 g de amostra, a qual foi previamente tratada a 100 °C sob vácuo, e as análises foram realizadas com N<sub>2</sub> a 77 K, aplicando-se o modelo de BET. Figura 5 Microscopia eletrônica de varredura da SM. A microscopia foi realizada a 20 36 kV, a qual se deu no Laboratório Nacional de Nanotecnologia, e realizandose o recobrimento superficial do material com filme de ouro. Figura 6 Espectros de infravermelho da SM não-modificada e após cada etapa de 38 funcionalização. Em (a), está ilustrado o espectro de infravermelho compreendido entre a faixa de número de onda de 3800 e 2800 cm<sup>-1</sup>, enquanto em (b) a faixa de número de onda está entre 1800 e 400 cm<sup>-1</sup>. Figura 7 Estruturas das moléculas de CPTS (a) e AMP (b). 40 Figura 8 Isotermas de adsorção obtidas para os experimentos cinéticos com SM-42 AMP para soluções de Cu(II) (a), Cd(II) (b), Zn(II) (c), Pb(II) (d) e Ni(II) (e). Foram utilizados 1,80 mL das soluções com concentrações de cerca de 10 mg L<sup>-1</sup> para cada espécie, e cujos valores de pH encontravam-se em aproximadamente 5,7 (T ~ 293 K). Figura 9 Efeito do pH sobre a adsorção de Cu(II) (a), Cd(II) (b), Zn(II) (c), Pb(II) (d) e 46 Ni(II) (e). Para este experimento, foram utilizados 1,80 mL de soluções com concentrações de aproximadamente 10 mg L<sup>-1</sup>, e os tempos de agitação foram os tempos máximos empregados nos experimentos cinéticos (T ~ 293 K).
- Figura 10 Protonação da superfície da sílica organofuncionalizada (a), e coordenação 47 do metal por meio dos elétrons não-ligantes dos átomos de S e N (b). Em (a), a seta vermelha representa a força de repulsão existente entre a estrutura do ligante protonada e uma espécie metálica genérica.
- Figura 11 Experimento para determinação da capacidade máxima para a SM-AMP 48 com relação às espécies Cu(II) e Zn(II) (a), Pb(II) e Ni(II) (b) e Cd(II) (c). Foram empregados os tempos máximos utilizados no experimento cinético, e o pH das soluções foram ajustados em cerca de 5,7, sendo o volume empregado neste experimento de 1,80 mL (T ~ 293 K).

- Figura 12 SM antes de ser funcionalizada (a), e após a funcionalização (b), indicando 54 a constrição dos poros do material através da seta (apenas como exemplo, foi utilizada uma sílica do tipo hexagonal para demonstrar o processo de constrição).
- **Figura 13** Experimento de pré-concentração em fluxo para Cu(II). Foram percolados 56 50 mL de solução de Cu(II) 10 µg L<sup>-1</sup> em uma coluna contendo 3,00 mg da SM-AMP, então o metal retido na coluna foi eluído em 1, 2 e 3 mL de HNO<sub>3</sub> 2 mol L<sup>-1</sup>. Ambas as etapas de eluição e percolação foram realizadas a uma vazão de 1 mL min<sup>-1</sup>.
- **Figura 7.1** Infravermelho das sílicas calcinadas a 200 (*200*), 300 (*300*), 400 (*400*), 500 71 (*500*), 600 (*600*) e 700 °C (*700*), por 4 horas, juntamente com a sílica mesoporosa MCM-41 ainda contendo o CTAB (*sílica-CTAB*).
- Figura 7.2 Calcinações da sílica mesoporosa MCM-41 realizada em diversas 73 temperaturas: (a) 200, (b) 300, (c) 400, (d) 500, (e) 600, e (f) 700 ℃.
- **Figura 7.3** Espectros da sílica contendo o CTAB (*sílica-CTAB*), e das sílicas cuja 74 remoção do surfactante foi realizada via lavagem em soxhlet utilizando etanol [*soxhlet (EtOH)*], e metanol [*soxhlet (MeOH)*], e também em banho ultra-sônico com água [*ultra-som (H<sub>2</sub>O)*], e com solução de ácido HNO<sub>3</sub> 0,1 mol L-1 [*ultra-som (HNO<sub>3</sub>*]].
- **Figura 7.4** Análises termogravimétricas da sílica mesoporosa MCM-41 contendo CTAB 75 (*sílica-CTAB*), e das sílicas cujo surfactante foi removido por meio de ultrasom utilizando água [*ultra-som* (*H*<sub>2</sub>*O*)], e solução de HNO<sub>3</sub> 0,1 mol L-1 [*ultra-som* (*HNO*<sub>3</sub>)], e das sílicas cuja remoção foi realizada em soxhlet utilizando metanol por dois dias [*sohlet* (*MeOH*)], e etanol, também por dois dias [*soxhlet* (*EtOH*)].
- **Figura 7.5** Espectros da sílica mesoporosa MCM-41 contendo o CTAB (*sílica-CTAB*) e 76 da mesma sílica submetida à digestão e lavagem em soxhlet (*digestão-soxhlet*).
- **Figura 7.6** Imagem de microscopia eletrônica de varredura da sílica MCM-41 calcinada 78 a 600 °C por 4 horas.
- **Figura 7.7** Imagem da sílica MCM-41, mostrando aglomerado com partículas de 78 tamanhos e formas irregulares.
- Figura 7.8 Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio para a sílica mesoporosa 79 MCM-41.
- Figura 7.9 Distribuição do diâmetro de poros da sílica mesoporosa MCM-41. 79

#### LISTA DE TABELAS

- Tabela 1Condições operacionais utilizadas no FAAS-SHIMADZU AA-6800 para28determinação dos íons metálicos presentes nos eluatos.
- Tabela 2Parâmetros dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para43a adsorção de Cu(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II) e Ni(II), suas capacidadesexperimentais de adsorção próximas ao equilíbrio e coeficientes de<br/>correlação linear obtidos para cada espécie.
- Tabela 3Parâmetros dos modelos linearizados de Langmuir e Freundlich para a<br/>adsorção de Cu(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II) e Ni(II), suas capacidades máximas<br/>e coeficientes de correlação linear obtidos para cada espécie.52

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIAÇÕES

| AMP              | 4-amino-2-mercaptopirimidina  |
|------------------|---|
| DMF              | N, N-dimetilformamida   |
| b                | Capacidade máxima de adsorção por meio da formação de<br>uma monocamada       |
| CPTS             | cloropropiltrimetoxisilano  |
| $C_s$            | Concentração do sobrenadante  |
| СТАВ             | Brometo de hexadeciltrimetilamônio  |
| EFS              | Extração em fase sólida   |
| GFAAS            | Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry                               |
| ICP-MS           | Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry                                  |
| ICP-OES          | Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry                      |
| $K_{f}$          | Coeficiente empírico da isoterma de Freundlich                                |
| $K_l$            | Constante de ligação relacionado ao calor de adsorção da isoterma de Langmuir |
| $k_1$            | Constante do modelo cinético de pseudo-primeira ordem                         |
| <i>k</i> 2       | Constante do modelo cinético de pseudo-segunda ordem                          |
| т                | Massa de adsorvente   |
| MEV              | Microscopia eletrônica de varredura   |
| MPT              | Metais potencialmente tóxicos   |
| п                | Constante empírica do modelo de adsorção de Freundlich                        |
| N <sub>f</sub>   | Capacidade de adsorção em uma determinada condição                            |
| n <sub>i</sub>   | Número inicial de mmol do analito   |
| ns               | Número de mmol do analito no sobrenadante                                     |
| P123             | Pluronic P123   |
| P/P <sub>0</sub> | Pressão relativa  |

| r <sup>2</sup> | Coeficiente de correlação linear  |
|----------------|---|
| SM             | Sílica mesoporosa   |
| SM-AMP         | Sílica mesoporosa organofuncionalizada com 4-amino-2-<br>mercaptopirimidina |
| SM-CPTS        | Sílica mesoporosa silalizada com cloropropil trimetoxisilano                |
| TEOS           | tetraetilortosilicato   |
|                |   |

## SUMÁRIO

| 1 INTRODUÇÃO   | 01 |
|--|----|
| 1.1 Importância da água  | 01 |
| 1.2 Metais e o ambiente  | 02 |
| 1.2.1 Cádmio, cobre, chumbo, zinco e níquel - formas de ocorrência, e suas aplicações    | 08 |
| 1.2.1.1 Cádmio   | 08 |
| 1.2.1.2 Cobre  | 09 |
| 1.2.1.3 Chumbo   | 09 |
| 1.2.1.4 Zinco  | 10 |
| 1.2.1.5 Níquel   | 11 |
| 1.2.2 Metais, os organismos e seus riscos à saúde  | 11 |
| 1.3 Sílica mesoporosa como suporte para extração em fase sólida de metais de meio aquoso | 16 |
| 2 OBJETIVOS  | 24 |
| 2.1 Objetivos gerais   | 24 |
| 2.2 Objetivos específicos  | 24 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS  | 26 |
| 3.1 Vidraria   | 26 |
| 3.2 Solventes, soluções e reagentes  | 26 |
| 3.3 Equipamentos   | 27 |
| 3.5 Métodos  | 29 |
| 3.5.1 Síntese de sílica mesoporosa (SM)  | 29 |
| 3.5.2 Silanização da superfície da SM  | 30 |
| 3.5.3 Organofuncionalização da SM com 4-amino-2-mercaptopirimidina ( <i>AMP</i> )        | 30 |
| 3.5.4 Experimentos de adsorção em batelada   | 31 |

| 3.5.5 Experimentos de adsorção em fluxo  | 33   |
|--|--|
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES  | 34   |
| 4.1 Caracterização da SM antes e depois das etapas de modificação superficial  | 34   |
| 4.2 Experimentos em batelada para a SM-AMP   | 40   |
| 4.2.1 Experimentos cinéticos com soluções de Cu(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II) e<br>Ni(II)  | 40   |
| 4.2.2 Efeito do pH sobre a adsorção Cu(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II) e Ni(II)  | 44   |
| 4.2.3 Determinação da capacidade máxima de adsorção para Cu(II), Cd(II),<br>Zn(II), Pb(II) e Ni(II)  | 47   |
| 4.3 Experimentos de pré-concentração em fluxo com a SM-AMP para solução de Cu(II)  | 55   |
| 5 CONCLUSÕES   | 58   |
| 6 REFERÊNCIAS  | 61   |
| APÊNDICE   | 67   |
|  |  |
| 7 PARTE EXPERIMENTAL, RESULTADOS E DISCUSSÕES E CONCLUSÃO<br>COM DADOS ENVIADOS NO PRIMEIRO RELATÓRIO DA FAPESP<br>JUNTAMENTE AOS DADOS APRESENTADOS NO EXAME GERAL DE<br>QUALIFICAÇÃO                       | 67   |
| 7 PARTE EXPERIMENTAL, RESULTADOS E DISCUSSÕES E CONCLUSÃO<br>COM DADOS ENVIADOS NO PRIMEIRO RELATÓRIO DA FAPESP<br>JUNTAMENTE AOS DADOS APRESENTADOS NO EXAME GERAL DE<br>QUALIFICAÇÃO                       | 67   |
| 7 PARTE EXPERIMENTAL, RESULTADOS E DISCUSSÕES E CONCLUSÃO<br>COM DADOS ENVIADOS NO PRIMEIRO RELATÓRIO DA FAPESP<br>JUNTAMENTE AOS DADOS APRESENTADOS NO EXAME GERAL DE<br>QUALIFICAÇÃO                       | 67<br>67<br>67                               |
| 7 PARTE EXPERIMENTAL, RESULTADOS E DISCUSSÕES E CONCLUSÃO<br>COM DADOS ENVIADOS NO PRIMEIRO RELATÓRIO DA FAPESP<br>JUNTAMENTE AOS DADOS APRESENTADOS NO EXAME GERAL DE<br>QUALIFICAÇÃO                       | 67<br>67<br>67<br>68                         |
| 7 PARTE EXPERIMENTAL, RESULTADOS E DISCUSSÕES E CONCLUSÃO<br>COM DADOS ENVIADOS NO PRIMEIRO RELATÓRIO DA FAPESP<br>JUNTAMENTE AOS DADOS APRESENTADOS NO EXAME GERAL DE<br>QUALIFICAÇÃO                       | 67<br>67<br>68<br>68                         |
| <ul> <li>7 PARTE EXPERIMENTAL, RESULTADOS E DISCUSSÕES E CONCLUSÃO<br/>COM DADOS ENVIADOS NO PRIMEIRO RELATÓRIO DA FAPESP<br/>JUNTAMENTE AOS DADOS APRESENTADOS NO EXAME GERAL DE<br/>QUALIFICAÇÃO</li></ul> | 67<br>67<br>68<br>68<br>69                   |
| <ul> <li>7 PARTE EXPERIMENTAL, RESULTADOS E DISCUSSÕES E CONCLUSÃO<br/>COM DADOS ENVIADOS NO PRIMEIRO RELATÓRIO DA FAPESP<br/>JUNTAMENTE AOS DADOS APRESENTADOS NO EXAME GERAL DE<br/>QUALIFICAÇÃO</li></ul> | 67<br>67<br>68<br>68<br>69<br>69             |
| <ul> <li>7 PARTE EXPERIMENTAL, RESULTADOS E DISCUSSÕES E CONCLUSÃO<br/>COM DADOS ENVIADOS NO PRIMEIRO RELATÓRIO DA FAPESP<br/>JUNTAMENTE AOS DADOS APRESENTADOS NO EXAME GERAL DE<br/>QUALIFICAÇÃO</li></ul> | 67<br>67<br>68<br>68<br>69<br>69             |
| 7 PARTE EXPERIMENTAL, RESULTADOS E DISCUSSÕES E CONCLUSÃO<br>COM DADOS ENVIADOS NO PRIMEIRO RELATÓRIO DA FAPESP<br>JUNTAMENTE AOS DADOS APRESENTADOS NO EXAME GERAL DE<br>QUALIFICAÇÃO                       | 67<br>67<br>68<br>69<br>69<br>69<br>70       |
| 7 PARTE EXPERIMENTAL, RESULTADOS E DISCUSSÕES E CONCLUSÃO<br>COM DADOS ENVIADOS NO PRIMEIRO RELATÓRIO DA FAPESP<br>JUNTAMENTE AOS DADOS APRESENTADOS NO EXAME GERAL DE<br>QUALIFICAÇÃO                       | 67<br>67<br>68<br>69<br>69<br>69<br>70<br>70 |

| 7.3 Conclusão 8 | 80 |
|-----------------|----|
|-----------------|----|

#### 1 INTRODUÇÃO

#### 1.1 Importância da água

A água é fundamental para os processos biológicos, constituindo o meio de transporte de minerais do solo para plantas, bem como o meio onde se dão grande parte dos processos metabólicos dos organismos (MANAHAN, 1997); o que lhe atribui importância vital.

70% da superfície da terra estão cobertas pela água. Ela está presente na forma de oceanos, lagos, rios, precipitações, umidade, geleiras e como água subterrânea. Apesar desta abundância, água considerada potável é muito escassa, pois dos 1,4 bilhões de quilômetros cúbicos de água líquida, 97,6% se encontram como água salgada nos oceanos, sendo inadeguada para consumo humano sem sua prévia dessalinização. Além disso, 2% apresentam-se geograficamente indisponíveis à grande maioria da população, pois constituem as grandes geleiras ao redor do planeta, como é o caso das calotas polares. No mais, 0,28% da água líquida do planeta, encontra-se confinada como aquíferos no subsolo (até a profundidade de 1 quilômetro). O restante da água líquida compreende as formas mais disponíveis, presentes em lagos, rios, salinas, e a água retida nos corpos dos organismos vivos (MANAHAN, 1997). Daí tornase importante notar o quão restrita é a disponibilidade de água para abastecer uma população mundial crescente, como a que há atualmente, e o quão valiosa a água é, tendo em vista sua imensa importância biológica. No entanto, apesar da reconhecida importância deste bem natural, o ser humano historicamente o vem degradando através da emissão de uma infinidade de poluentes, o que consequentemente está se refletindo

sobre a saúde dos diversos seres vivos que da água dependem (praticamente todos), na forma de moléstias e até mesmo sua morte (BAIRD e CANN, 2011; REEVE, 2002; MANAHAN, 1997). Portanto, sem nenhum exagero, visando à própria manutenção da vida neste planeta e perpetuação da espécie humana, torna-se indispensável que o ser humano aprenda a lidar com os dejetos que produz; reduzindo-os, eliminando-os, buscando formas de reaproveitá-los, para que, ao final, não extingamos aos tantos seres vivos que aqui habitam, incluindo a própria humanidade.

#### 1.2 Metais e o ambiente

Segundo o *United States Census Bureau*, no ano de 2012, a população mundial já ultrapassou o patamar de 7 bilhões de pessoas, e esta expansão demográfica presenciada nos últimos séculos, acarretou uma série de preocupações, tais como sobre a capacidade de geração de energia para suprir a demanda mundial, bem como o esgotamento dos recursos naturais devido ao consumo humano, e também, como lidar com a poluição em massa gerada por uma população tão grande (REEVE, 2002; SPIRO e STAGLIANI, 2009). Apesar de hoje em dia haver legislações específicas em defesa das causas ambientais, ainda é perceptível que a humanidade está muito longe de se encontrar em uma situação segura com relação aos riscos ambientais.

Não obstante o grande esforço de algumas entidades (governamentais ou não) a fim de frear a ocorrência de catástrofes ambientais, as emissões de poluentes ainda estão longe de cessar, consistindo, atualmente, suas principais fontes de resíduos oriundos da mineração, substâncias geradas da atividade industrial, emissões de gases pela quantidade crescente de veículos, aplicação intensiva de agrotóxicos e fertilizantes na agricultura, processos de incineração, demais utilizações de combustíveis fósseis entre outros (REEVE, 2002), e compreendendo suas vias de dispersão, três esferas: a hidrosfera, a atmosfera e a litosfera, podendo estas carregar tais poluentes às regiões mais remotas do planeta (REEVE, 2002).

Com relação aos riscos associados a poluentes, alguns fatores importantes que devem ser levados em conta consistem de sua toxicidade, sua disponibilidade, sua degradabilidade, das formas em que estes se encontram (especiação) e também de sua concentração. Com base neste último, determinados elementos tais como crômio, cobalto e manganês entre tantos outros, de ocorrência natural no ambiente, são considerados essenciais à fisiologia de diversos seres vivos. Contudo, se as concentrações destas espécies excederem níveis toleráveis aos organismos, tais elementos podem se tornar tóxicos (REEVE, 2002).

De fato, nos primeiros momentos da conscientização sobre os efeitos das atividades antrópicas sobre o ambiente, acreditava-se que os meios como a água e a atmosfera seriam capazes de atenuar os efeitos tóxicos de poluentes por mera diluição destes; contudo, particularmente no caso da água, esta idéia não levava em conta fatores como o de que alguns organismos de localidades afastadas da fonte de poluição podem reconcentrar estas substâncias em níveis tóxicos novamente; de que muitos poluentes não são facilmente sujeitos à degradação, tendo efeito cumulativo no ambiente; e de que, para que haja a diluição dos poluentes, estes devem ser dispersos sobre uma enorme região (REEVE, 2002).

Um tipo de contaminante ambiental, cujos riscos associados vêm trazendo grande preocupação consiste dos variados tipos de metais, estando entre estes, os denominados "metais pesados". Apesar de este termo ser um tanto impreciso, compreende principalmente os metais localizados na região inferior e mais à direita da tabela periódica, abrangendo, como, por exemplo, cobre, níquel, chumbo, cádmio e mercúrio entre outros (MANAHAN, 1997). Uma vez que algumas espécies, como o cobre, cobalto, zinco, entre outros, também são considerados elementos essenciais em determinadas concentrações, se encontrados acima de um determinado nível tolerável, conseqüentemente são denominados podem tornar-se tóxicos. е "metais potencialmente tóxicos". Outros metais como cádmio, chumbo e mercúrio, por exemplo, não possuem função biológica conhecida, e, portanto, são considerados simplesmente "metais tóxicos" e possuem altos fatores de bioconcentração em certos organismos (REEVE, 2002).

A entrada destes no ambiente pode ocorrer por meio de uma infinidade de formas (naturais ou não); contudo, sua principal forma de inserção ocorre devido à atividade antropogênica. Desde épocas muito remotas, o ser humano faz uso dos metais em uma grande diversidade de aplicações: já desde a época do Império Romano, chumbo era utilizado na fabricação de recipientes para armazenamento de vinho, um metal cujas moléstias por sua intoxicação englobam danos ao sistema nervoso, e, portanto, alguns estudiosos associam o comportamento muitas vezes bizarro de governantes romanos, a um possível envenenamento de lagos europeus e de geleiras na Groelândia indicam um ápice em relação à contaminação de chumbo que datam da época da Grécia Antiga, o qual só foi novamente igualado durante a Renascença (BAIRD e CANN, 2011). Em 1845, uma expedição que tinha como objetivo encontrar uma rota através do Ártico falhou, pois seus tripulantes morreram por ingerirem mantimentos enlatados em recipientes de estanho, os quais, para serem

selados, foram soldados com chumbo (MANAHAN, 1997). Também, há algumas décadas, o Japão foi cenário de dois dos mais graves casos de envenenamento por metais, os quais trouxeram sérios danos à saúde de sua população. O primeiro incidente ocorreu em Minamata, onde uma indústria química despejou resíduos contendo espécies de mercúrio orgânico na baía local, o que provocou a contaminação de peixes e outros animais que serviam de alimento à população, ocasionando milhares de casos de envenenamento, e centenas de mortes (MOLONY, 2003; HUTTON, 1987). Num segundo caso, devido a atividades de mineração e fundição, plantações de arroz foram contaminadas por cádmio. Os indivíduos que se alimentavam destes grãos, apresentaram sintomas tais como sérias disfunções renais, e danos aos ossos, devido a uma síndrome que se tornou conhecida como "doença do dói-dói" (*itai-itai*, em japonês) (HUTTON, 1987).

Os metais, com o passar do tempo, começaram a fazer parte cada vez mais do cotidiano do ser humano, e, atualmente, são praticamente indispensáveis às rotinas diárias das populações de países desenvolvidos ou em desenvolvimento (BAIRD e CANN, 2011; REEVE, 2002; MANAHAN, 1997). Eles estão presentes em pigmentos, pesticidas, fertilizantes, móveis, automóveis, baterias, utensílios domésticos e entre muitos outros acessórios comuns do nosso dia-a-dia; e uma conseqüência dessa vasta aplicação dos metais, é a crescente presença destes como poluentes no ambiente, os principalmente desenvolvimento, acabam quais, em países em sendo inconseqüentemente descartados no ambiente (BAIRD e CANN, 2011).

Entre os maiores contribuintes para introdução dos metais no ambiente, encontram-se as usinas de fundição, as de incineração e também atividades agrícolas. Nos arredores destas fontes, teores elevados dos metais zinco, chumbo, cobre e cádmio são encontrados (BAIRD e CANN, 2011; MANAHAN, 1997). Outras fontes com alto potencial para emissão de elementos traço consistem de indústrias de fabricação de ácido clorídrico, de dicromato de sódio, de fluoreto de alumínio, de pigmentos de cromo, de sulfatos de cobre e níquel, de bissulfato, bissulfito e hidrosulfato de sódio, de óxido de titânio e de cianeto de hidrogênio (MANAHAN, 1997). No mais, também é importante ressaltar que, atualmente, entre as fontes de emissão de metais que vem crescendo mais rapidamente, destaca-se o descarte de equipamentos eletrônicos. Este tipo de fonte de emissão é o responsável pela introdução de uma vasta gama de espécies ao ambiente, tais como chumbo, mercúrio, arsênio, cádmio, selênio e crômio entre outros (PANT, 2012). Ainda, usinas de incineração de descartes, muitas vezes acabam queimando materiais que contêm em sua estrutura/composição certos metais, e então, estes se difundem pela atmosfera na forma de gases, ou adsorvidos sobre partículas sólidas, dispersando-se por quilômetros, podendo atingir regiões remotas do planeta.

Tais metais e seus compostos se depositam sobre o solo ou corpos d'água, e então podem interagir com outras substâncias ali presentes, tais como OH<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (formando complexos ou substâncias que podem influenciar na sua biodisponibilidade e mobilidade) (MANAHAN, 1997); podem ainda interagir com substâncias húmicas, ou então sofrer ação microbiana dando origem a substâncias organometálicas (MANAHAN, 1997; REEVE, 2002). Desta forma, os metais inseridos no ambiente dão origem a uma vasta gama de substâncias, as quais possuem características físico-químicas e toxicológicas muito distintas umas das outras, cada qual apresentando maior ou menor risco à biota, dependendo de suas propriedades e disponibilidade. Além do mais, a inserção dos metais não só ocorre de forma direta no

ambiente, como também pode ser desencadeada por outros processos oriundos da atividade humana. Todos os metais possuem uma forma natural de ocorrência, geralmente como constituintes da composição de minérios. Nesta forma, os metais encontram-se confinados em uma estrutura cristalina e, portanto, não podem causar danos imediatos aos seres vivos. Contudo, muitas indústrias, entre outros tipos de atividades antrópicas, podem alterar as condições sobre os arredores destes minérios, liberando os metais que os compõem ao ambiente. Como exemplo, substâncias como SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S e as diversas formas de óxidos de nitrogênio gasosas, muito comuns nos gases emitidos por indústrias e veículos, interagem com espécies da atmosfera dando origem a ácido sulfúrico ou nítrico, os quais precipitam com as chuvas na forma de chuvas ácidas. Em regiões que estão sujeitas a ocorrência de chuvas ácidas (precipitações que sofreram redução de seu pH natural) pode ocorrer a solubilização de substâncias que constituem os minérios (REEVE, 2002), emitindo, assim, cátions metálicos ao ambiente. Um exemplo desta ocorrência se dá com minerais de chumbo, como PbS e PbCO<sub>3</sub>. Se os minérios que contiverem estas substâncias em sua estrutura estiverem em contato com corpos d'água cujo pH tornou-se ácido, ou então estão sujeitos à lixiviação através de chuvas ácidas, o chumbo será liberado de sua estrutura cristalina e será transportado pelo corpo d'água, ou mesmo se infiltrará no solo atingindo águas subterrâneas (MANAHAN, 1997).

No mais, um dos grandes agravantes com relação aos metais e suas espécies consiste no fato de que, ao contrário de grande parte dos poluentes orgânicos, que podem sofrer degradação via ação microbiana (REEVE, 2002), os metais não são degradáveis, permanecendo no ambiente por longos períodos. Ainda, uma determinada espécie metálica pode estar presente em uma grande diversidade de substâncias,

tornando-se mais ou menos disponível. No entanto, dependo dos processos a que estas substâncias possam estar sujeitas (naturais ou provocadas pelo ser humano), estas podem retornar ao ambiente na forma de um contaminante (BAIRD e CANN, 2011).

# 1.2.1 Cádmio, cobre, chumbo, zinco e níquel - formas de ocorrência, e suas aplicações

#### 1.2.1.1 Cádmio

O cádmio é um metal relativamente raro, ocupando o 67° lugar em abundância na crosta terrestre, e, devido sua similaridade com o zinco, estes geralmente são submetidos aos mesmos processos geológicos, sendo encontrados em minérios de sulfeto. É um metal de muita empregabilidade industrial, estando presente em alguns fertilizantes como contaminante; aplicados na fabricação de ligas, fusíveis, soldas rápidas, pilhas recarregáveis, fotômetros, pigmentos, em processos de chapeamento e também para recobrimento de peças metálicas como parafusos e porcas a fim de prevenir sua corrosão, entre outras aplicações. Tal vasta aplicabilidade do cádmio torna as atividades industriais potenciais fontes poluidoras do ambiente, juntamente com atividades de mineração (MANAHAN, 1997). Além do mais, outra forma de introdução do cádmio ao ambiente, consiste da queima de carvão e incineração de matérias/produtos que o contêm em suas composições, como, por exemplo, baterias recarregáveis de *nicad* (níquel-cádmio) utilizadas em alguns aparelhos eletrônicos (BAIRD e CANN, 2011; CANTO, 1997; SARGENTINI, 1999; RUSSEL, 1994).

#### 1.2.1.2 Cobre

Assim como o cádmio, também é relativamente raro (compreende 0,0068 % da massa da crosta terrestre). É um metal de alta nobreza, contudo não tanto quanto o ouro. Foi um dos primeiros metais a serem manipulados pelo ser humano e é encontrado principalmente na *calcopirita* (FeS.CuS), no entanto, são conhecidos mais de 360 tipos de minerais que o contêm em sua composição. Devido à sua baixa tendência à oxidação, é um ótimo condutor, o que o torna um material muito empregado na indústria de equipamentos elétricos. Também encontra aplicação em uma grande diversidade de produtos, tais como utensílios domésticos, ligas metálicas, fungicidas, moedas e até em utensílios culinários (o que exige cautela, dado que tal aplicação pode levar à intoxicação por cobre) (CANTO, 1997; SARGENTINI, 1999; RUSSEL, 1994).

#### 1.2.1.3 Chumbo

Compreende 0,001% da massa da crosta terrestre, e seu principal minério é a *galena* (PbS). De fato, foi um dos primeiros metais a ser extraído pela humanidade (MANAHAN, 1997), e, devido à sua fácil obtenção e manuseio, este metal é conhecido desde a Antiguidade, onde era utilizado principalmente na fabricação de tubulações de água e recipientes para líquidos/bebidas, o que lhe atribui relatos desde aquela época sobre intoxicações de muitos indivíduos das civilizações grega e romanas sendo também utilizado pelos egípcios na forma de um óxido amarelado (PbO) em processos de esmaltação de cerâmica. Atualmente ainda encontra uma infinidade de aplicações, como na fabricação de munições, de baterias de automóveis, protetores contra raios X

e radiação nuclear, ligas metálicas, fabricação de tintas para exteriores e pigmentos como o alvaiade [Pb<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] e o zarcão (tinta resistente à corrosão). Há algumas décadas também foi muito utilizado como aditivo para gasolina como o chumbo de tetraetila [Pb(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] e o chumbo de tetrametila [Pb(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], constituindo sua principal fonte de poluição atmosférica e terrestre (MANAHAN, 1997), contudo, devido à sua elevada toxicidade, esta aplicação tem sido reduzida ou até abolida por alguns países (BAIRD e CANN, 2011; CANTO, 1997; SARGENTINI, 1999; RUSSEL, 1994). O chumbo esteve presente em tubulações de residências até há poucas décadas (BAIRD e CANN, 2011) e ainda pode ser encontrado na composição de alguns vidros, de onde pode, aos poucos, ser lixiviado para a solução neles contida (MANAHAN, 1997). Ainda hoje, estações de mineração compreendem preocupantes fontes poluidoras por este metal. Tanto o chumbo elementar como seu óxido PbO<sub>2</sub>, são muito utilizados em baterias, e o processo de reciclagem das mesmas também constitui perigo ao ambiente, se o processo não for realizado de forma adequada (BAIRD e CANN, 2011).

#### 1.2.1.4 Zinco

Sua massa na crosta terrestre constitui 0,007%, principalmente nas formas dos minérios blenda ou esfarelita (ZnS). Sua principal utilização está relacionada à proteção do aço através da galvanização e também é empregado na fabricação de calhas, pilhas e pomadas de combate a microorganismos (óxido de zinco) (CANTO, 1997; SARGENTINI, 1999; RUSSEL, 1994).

#### 1.2.1.5 Níquel

Estima-se que sua massa constitua 0,01% da crosta terrestre, e é encontrado principalmente na forma do minério pentlandita (FeS.NiS). Devido à sua ductibilidade, é muito usado na fabricação de fios, como também como revestimento protetor sobre objetos metálicos e na fabricação de aços especiais a fim de se obter metais com propriedades físicas e químicas mais interessantes. Nas indústrias químicas, farmacêuticas e alimentícias, desempenha papel como catalisador (CANTO, 1997; SARGENTINI, 1999; RUSSEL, 1994).

Tendo em vista a ampla utilização dos metais na fabricação de diversos tipos de materiais necessários à nossa sobrevivência e conforto, é de se esperar que uma parte dos metais extraídos acabe sendo descartada, uma vez que a grande maioria dos processos de produção não é sustentável. Assim, as espécies metálicas acabam sendo eliminadas no ambiente, onde são diluídas, transportadas e participam de diversas reações. Devido aos efeitos adversos que podem causar sobre a saúde, muitos métodos que têm por objetivo sua extração têm sido desenvolvidos e, dentre eles pode se destacar os procedimentos de extração em fase sólida.

#### 1.2.2 Metais, os organismos e seus riscos à saúde

Devido à propriedade da água de solubilizar uma infinidade de substâncias químicas, é principalmente através da água que se dão as interações entre os metais e os organismos, podendo assim afetar diretamente a fisiologia dos mesmos.

A toxicidade dos metais depende de alguns fatores ambientais, como pH, a quantidade de matéria orgânica, a concentração das espécies e a forma em que estes estão presentes no ambiente (REEVE, 2002). Os metais potencialmente tóxicos como mercúrio, chumbo, cádmio e cromo em geral, não constituem grande perigo quando em suas formas metálicas condensadas, contudo, quando na forma de cátions, ou quando associados a cadeias carbônicas curtas, podem ocasionar sérios danos por intoxicação (BAIRD e CANN, 2011). Metais como cobalto, cromo, zinco e manganês, são considerados elementos essenciais aos organismos (Domingo, 1994); alguns destes tendo também papel importante em seu desenvolvimento (REEVE, 2002). Tais elementos desempenham atividades cruciais no metabolismo destes organismos em níveis de traço; contudo, se suas concentrações excederem níveis toleráveis, efeitos deletérios poderão ser ocasionados sobre os mesmos (MANAHAN, 1997).

A principal ação deletéria da grande maioria dos metais se dá por meio de sua interação com as enzimas dos organismos. Cátions metálicos podem coordenar-se covalentemente aos elétrons não-ligantes de átomos de enxofre, de grupos amina ou também de grupos carboxílicos presentes nestas enzimas inativando-as, o que, consequentemente, compromete o metabolismo do organismo (BAIRD e CANN, 2011; MANAHAN, 1997). Como exemplo, o cádmio, que é uma espécie muito similar quimicamente ao zinco (o qual é essencial a diversas plantas e animais) quando presente em solos na forma de um contaminante pode ser facilmente transportado pela água e absorvido pelas raízes de plantas, substituindo o zinco em processos biológicos. Se estas plantas forem destinadas ao consumo humano, acarretarão em intoxicação por cádmio. Com efeito, o consumo de batatas, trigo, arroz e outros cereais constituem a principal fonte de contaminação por cádmio (BAIRD e CANN, 2011). Outra forma de

inserção deste metal em nosso organismo pode ocorrer se, eventualmente, estes vegetais forem queimados/incinerados, adentrando nosso organismo por via aérea. Por isso, o consumo de tabaco por fumantes pode ser uma fonte potencial de contaminação por cádmio caso este esteja contaminado (BAIRD e CANN, 2011). Ao ser inserido no corpo humano, o cádmio altera a estereoestrutura das enzimas, inativando sua atividade catalítica, o que resulta em comprometimento da fisiologia das células. À intoxicação aguda por cádmio são atribuídas diversas moléstias, como pressão alta, dano aos rins, destruição do tecido testicular e destruição de células vermelhas (MANAHAN, 1997). Também, metais potencialmente tóxicos podem participar de reações de precipitação de biocomponentes que contêm grupos fosfato, ou catalisar a decomposição dos mesmos. Além disso, cádmio, cobre, chumbo e mercúrio estão associados à inibição de processos de transporte nas membranas celulares (MANAHAN, 1997).

Outro fenômeno ao qual espécies metálicas estão sujeitas denomina-se bioacumulação, o qual compreende a bioconcentração, bem como a biomagnificação. O primeiro está relacionado ao efeito cumulativo de poluentes nos tecidos de organismos aquáticos, devido à absorção de poluentes através de suas peles, guelras e tratos intestinais (USEPA, 1997). Com efeito, metais como cádmio, chumbo e mercúrio são os que possuem maiores fatores de bioconcentração em organismos marinhos, tendo sido relatados fatores de bioconcentração de até 2 milhões de vezes em certos organismos. A biomagnificação, por sua vez, é um fenômeno exclusivo de espécies organometálicas de mercúrio (dimetilmercúrio e metilmercúrio) e está relacionada à cadeia alimentar. Quando uma espécie predadora consome vários animais menores que eventualmente possam conter em seus tecidos algum teor destas substâncias de

mercúrio, estas se acumularão no tecido deste animal apresentando-se em teores ainda mais elevados que o apresentado em suas presas, sendo que este efeito pode se propagar ao longo de uma extensa cadeia alimentar, chegando ao ser humano (BAIRD e CANN, 2011; MANAHAN, 1997; REEVE, 2002).

Os danos aos seres humanos oriundos da intoxicação por metais podem atingir diversos órgãos, acarretando grande variedade de sintomas. O cádmio descobriu-se consistir de uma substância que possui grande influência sobre o desenvolvimento embrionário, levando à malformação do pulmão, cérebro, testículos, olhos, palato, ao retardamento do desenvolvimento intra-uterino, também podendo levar à morte e ao aborto do feto (Domingo, 1994). Também são descritos na literatura casos de retardamento do desenvolvimento intelectual em crianças ocasionada pela poluição de chumbo (REEVE, 2002), e a exposição a doses elevadas de chumbo podem levar a sintomas similares à psicose (BAIRD e CANN, 2011). O cromo, juntamente ao cobalto, faz parte da constituição da vitamina B12, sendo necessário ao funcionamento normal do corpo humano em pequenas quantidades. Se esta quantidade encontra-se em níveis elevados, este elemento pode apresentar toxicidade, ocasionando mal funcionamento dos rins e fígado, e podendo ainda levar à carcinogênese (KNIGHT et al., 1997; LOUBIERES et al., 1999; MUHAMMAD et al. 2011; STRACHAN, 2010). Por outro lado, a ingestão de alimentos ou água contaminados com teores altos de cobalto pode afetar as artérias da tireóide, ocasionar policitemia (aumento da produção de glóbulos vermelhos no sangue) e problemas na artéria coronária (MUHAMMAD et al. 2011; ROBERT e MARI, 2003). Com relação ao manganês e ao cobre, seus efeitos toxicológicos compreendem incidências de doenças mentais tais como Alzheimer e manganismo (DIETER et al., 2005; MUHAMMAD et al. 2011). O manganês pode ainda

afetar o desenvolvimento intelectual de crianças na faixa etária até dez anos e a contaminação por níquel, por sua vez, está relacionada a paradas cardíacas. A contaminação por chumbo pode provocar desde enxaquecas, irritabilidade, elevação da pressão e dores, até danos ao sistema nervoso, aos rins e ao estômago, incluindo também ações cancerígenas sobre o pulmão e o estômago, bem como gliomas (câncer associado ao sistema nervoso) (JARUB, 2003; MORTADA et al. 2001, MUHAMMAD et al. 2011; STEENLAND e BOFFETTA, 2000). Também são relatados, na literatura, efeitos toxicológicos do chumbo em crianças, cujos sintomas compreendem distúrbios de comportamento, deterioração da memória e redução da habilidade de compreensão, enguanto exposições a longo prazo podem levar à anemia (JARUB, 2003; MUHAMMAD et al. 2011). Se por um lado a ausência de zinco ao organismo provoca deficiência da capacidade de curar feridas, redução da capacidade dos músculos respiratórios, disfunção imune, anorexia, diarreia, perda de cabelo, dermatites e depressão, por outro lado, em níveis tóxicos, acarreta em anemia sideroblástica (produção anormal de hemáceas) (MUHAMMAD et al. 2011; STRACHAN, 2010). A exposição ao cádmio causa tanto efeitos agudos como crônicos aos organismos (BARBEE e PRINCE, 1999; MUHAMMAD et al. 2011). Seus efeitos crônicos incluem danos ao fígado e aos ossos, bem como a doença de itai-itai ("dói-dói", em japonês). Ademais, também são relatados casos de carcinogênese em humanos e animais (JARUB et al., 2000; MUHAMMAD et al. 2011; NORDBERG et al., 2002).

## 1.3 Sílica mesoporosa como suporte para extração em fase sólida de metais de meio aquoso

Dada a importância de se monitorar ou remediar áreas contaminadas por espécies metálicas, muitos procedimentos e métodos foram desenvolvidos. No entanto, muitas vezes, devido à baixa concentração em que estão presentes, equipamentos de elevado custo são necessários, como por exemplo, ICPOES (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*), ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*), GFAAS (*Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*), para se efetuar uma quantificação segura. Paralelamente, métodos que visam à extração / préconcentração dos analitos também são empregados, como é o caso da precipitação (BALTIPURVINS *et al.*, 1996; XIAOMEI *et al.* 2005), co-precipitação (CRAWFORD *et al.*, 1993), coagulação (TERASHIMA *et al.* 1986), e extração em fase sólida (PEREIRA *et al.*, 2010; POOLE, 2003) entre outros.

Dentre as técnicas mencionadas pode-se destacar a extração em fase sólida, na qual se explora a propriedade adsortiva de diversos tipos de materiais (ATKINSON *et al.*, 1998; BABEL e KURNIAWAN, 2003; CASTRO *et al.*, 2011; MACHIDA *et al.*, 2012). Devido à simplicidade e eficiência desta técnica na remoção de poluentes, atualmente existe uma grande variedade de materiais sendo empregados com esta finalidade, sendo o mais comum e amplamente utilizado, o carbono ativado (GABADÓN *et al.*, 1996; KARDIRVELU *et al.*, 2000; MOHAN e PITTMAN JR., 2006a; MOHAN *et al.*, 2006b; MOHAN e SINGH, 2002). Não obstante, este material ainda está longe de portar as propriedades ideais que se buscam em um adsorvente, tais como alta capacidade adsortiva, alta seletividade, elevada durabilidade, boa estabilidade mecânica, processos de extração rápidos, fácil regeneração sem que haja perda de eficiência (devida aos múltiplos ciclos de adsorção/dessorção), baixo custo e não-toxicidade (WALCARIUS e MERCIER, 2010).

Com o intuito de se encontrar um material que atenda mais adequadamente esta série de quesitos, diversos materiais vêm sendo estudados com relação às suas capacidades de adsorção de poluentes, encontrando-se entre estes zeólitas (PERIĆ *et al.*, 2004), argilas e hidróxidos duplos lamelares (BHATTACHARYYA e SEN GUPTA, 2008; CORNEJO *et al.*, 2008), óxidos metálicos (CRAWFORD *et al.*, 1999), quitosana (CRINI, 2005; MIRETZKY e CIRELLI, 2009), celulose (CRINI, 2005), alginato (CRINI, 2005), bactérias (GADD, 2009), algas (GADD, 2009), fungos (SAG, 2001; GADD, 2009), polímeros e compósitos de polímeros (PAN *et al.*, 2009), diversos dejetos de origem agrícola/industrial (CRINI, 2006) e também materiais híbridos orgânico-inorgânicos a base de sílica (JAL *et al.* 2004; WALCARIUS e MERCIER, 2010).

No caso dos materiais híbridos a base de sílica, constatou-se nas últimas décadas o crescente interesse pelos mesmos (WALCARIUS e MERCIER, 2010), sendo que tal atenção deve-se a uma série de fatores associados aos processos envolvidos em sua obtenção, bem como às propriedades que se podem embutir a estes materiais. A princípio, uma das vantagens da sílica, é o fato de sua síntese ser possível através do processo sol-gel, o qual permite que a mesma seja produzida na forma de um sólido finamente dividido sob condições reacionais brandas (WALCARIUS e MERCIER, 2010). O processo sol-gel envolve a hidrólise de precursores de alcóxidos de silício, como tetrametoxisiloxano ou tetraetoxisiloxano, e sua policondensação catalítica para produzir uma rede macromolecular de ligações siloxano (WALCARIUS e MERCIER, 2010). A estrutura final da sílica formada é uma consequência das sucessivas etapas
de policondensação, gelatinização, envelhecimento, secagem, e aquecimento envolvidas em sua produção (WALCARIUS e MERCIER, 2010), sendo que o estreito ajuste sobre as condições reacionais, ou dos processos, em cada etapa ditarão a microestrutura final do material formado (WALCARIUS e MERCIER, 2010). As etapas de hidrólise e policondensação encontram-se representadas na Figura 1 (a) e (b), respectivamente:



Figura 1 Reações de hidrólise de tetraetoxisiloxano (a) e policondensação dos grupos silanóis da sílica (b).

Outro fator muito importante que despertou o interesse sobre a síntese de materiais a base de sílica consiste na produção destes materiais com estruturas porosas através de uma rota reacional utilizando *templates* (os quais compreendem surfactantes ou polímeros solúveis em água), sendo que a escolha de *templates* adequados viabilizou a obtenção de sílicas porosas de elevadas áreas superficiais específicas (200–1500 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), isto devido ao fato de que a escolha do *template* utilizado permite um estreito ajuste dimensional do tamanho dos poros no material (WALCARIUS e MERCIER, 2010). A Figura 2 ilustra esquematicamente a formação de sílica ao redor de micelas de surfactante, dando origem a partículas porosas. Estas

micelas podem ser removidas do interior dos poros por calcinação, ou lavagem com solvente, conforme representado em (b), nesta mesma figura.



**Figura 2** Formação de sílica ao redor de micelas de surfactante (a), e sua posterior remoção para liberação dos poros (b) para uma sílica do tipo hexagonal.

Em vista da possibilidade de obtenção de um material versátil de propriedades ajustáveis, as sílicas mesoporosas conquistaram uma vasta gama de aplicações em uma grande diversidade de áreas, encontrando-se entre estas, sua utilização como catalisador, ou suporte catalítico (SANCHEZ *et al.* 2005); em eletroquímica (BRUNEL *et al.*, 2002); em aplicações biomédicas como sistemas de *drug-delivery* (CLARK *et al.*, 2006); em biocerâmicas que promovem regeneração de tecidos (MACQUARRIE, 2009); como suportes para imobilização de enzimas e biomoléculas ativas (BRADY *et al.*, 2008), aplicação como biosensores (LEE *et al.*, 2004); e também em tecnologias ambientais e Química Verde, entre muitas outras (CLARK *et al.*, 2000; CYGAN *et al.*, 2008).

A versatilidade das sílicas mesoporosas também é devida à possibilidade de produção de materiais híbridos orgânico-inorgânicos, a qual tem sido realizada por meio de uma série de técnicas, tais como impregnação, dopagem, retenção física de espécies orgânicas, bioorgânicas, ou metalorgânicas dentro da matriz de sol-gel, e

funcionalização superficial através de co-condensação entre reagentes alcoxisilanos e organosilanos, ou então através de funcionalização pós-síntese utilizando-se um agente sililante. Nos casos de funcionalização pós-síntese, ou por co-condensação, há a formação de ligações covalentes entre a sílica e algum ligante (geralmente orgânico), garantindo uma imobilização mais eficiente do mesmo com relação às técnicas anteriores. A funcionalização pós-síntese da superfície da sílica deve-se à existência de grupos silanóis levemente ácidos sobre a mesma, cujos hidrogênios podem ser substituídos por alguma espécie de interesse. Muitos trabalhos descrevem a funcionalização pós-síntese através do emprego de um agente sililante (*reação de silalização*), o qual reage com os grupos silanóis da sílica, sendo então o ligante posteriomente ancorado à estrutura imobilizada deste agente. Como exemplo de funcionalização superficial pós-síntese de sílica com o ligante 4-amino-2-mercaptopirimidina:



**Figura 3** Funcionalização pós-síntese demonstrando a reação com um agente sililante (3cloropropiltrimetoxisilano) (a), e o posterior ancoramento do ligante 4-amino-2-mercaptopirimidina (b).

No mais, é importante salientar que para que a funcionalização pós-síntese ocorra, algumas etapas preparativas são necessárias, como a remoção do *template* ocupante do interior dos poros da sílica (procedimento que pode ser realizado através de calcinação ou extração com solventes), e também a remoção de água residual na superfície da sílica, a fim de se evitar a auto-condensação do reagente organosilano no meio reacional (WALCARIUS e MERCIER, 2010).

Desde o desenvolvimento de sílicas mesoporosas organofuncionalizadas, estas vêm conquistando vasta aplicação para remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos de águas e efluentes, como metais potencialmente tóxicos, metalóides, ânions inorgânicos, compostos fenólicos, hidrocarbonetos poliaromáticos, pesticidas e corantes (WALCARIUS e MERCIER, 2010). Tal popularização das sílicas porosas organofuncionalizadas para remediação de efluentes deve-se ao fato de estes materiais oferecerem uma série de condições adequadas para tal; como, por exemplo: (1) boa acessibilidade aos sítios de adsorção; (2) possibilidade de imobilização de grande quantidade de grupos funcionais, graças às suas elevadas áreas superficiais reativas; (3) elevada taxa de transporte de massa, devido ao arranjo regular de seus canais e distribuição homogênea de tamanho de poros; (4) boa estabilidade mecânica e hidrotérmica; (5) possibilidade de funcionalizá-las em uma infinidade de maneiras; (6) não inchamento de suas estruturas, o que possibilita a manutenção de um fluxo de água por períodos prolongados de tempo; (7) funcionalização utilizando ligantes adequados para remoção de espécies de interesse (o que, por sua vez, aumenta a seletividade da técnica) (WALCARIUS e MERCIER, 2010).

O princípio de extração em fase sólida (EFS) de metais utilizando materiais organofuncionalizados está baseado na formação de ligações coordenadas covalentes entre as espécies metálicas e os ligantes imobilizados sobre a superfície destes materiais. Cátions de diversos metais presentes em efluentes atuam como ácidos de Lewis, podendo formar ligações coordenadas com átomos/moléculas portadoras de elétrons não-ligantes ("bases de Lewis") (PEARSON, 1963). Átomos tais como oxigênio, nitrogênio, fósforo e enxofre presentes em moléculas portadoras dos grupos funcionais fenol, carbonila, carboxílico, hidroxila, éter, fosforila, amina, nitro, nitroso, azo, diazo,

nitrila, amida, tiol, tioéter, tiocarbamato, bissulfito (JAL *et al.*, 2004) entre tantos outros, apresentam grande potencial para realizar a complexação/quelação de íons metálicos a partir de meios líquidos.

A adsorção de metais na superfície da sílica organofuncionalizada também é governada por uma série de outros fatores, como tamanho do ligante (molécula acoplada à sílica) usado na funcionalização (JAL *et al.*, 2004; BRUENING *et al.*, 1991), atividade dos grupos funcionais (JAL *et al.*, 2004, MAHMOUD, 1996; MAHMOUD e SOLIMAN, 1997), e as características ácido/base-duro/mole dos metais e grupos funcionais envolvidos (JAL *et al.*, 2004; PEARSON, 1963; MYERS, 1978), sendo que o ajuste de alguns destes parâmetros permite aumentar a seletividade com relação a determinadas espécies metálicas.

# **2 OBJETIVOS**

#### 2.1 Objetivos gerais

Levando em consideração os problemas levantados com relação à contaminação dos compartimentos ambientais por espécies metálicas e as vantagens na utilização de procedimentos de extração em fase sólida, o presente projeto teve por objetivo sintetizar sílica mesoporosa organofuncionalizada com moléculas contendo bases de Lewis. Após a modificação da superfície do material, dando seqüência aos objetivos, o material foi aplicado na extração em fase sólida de espécies metálicas em solução aquosa por meio de experimentos em batelada, e analisando-se parâmetros, como tempo de equilíbrio dinâmico, influência do pH e capacidade máxima de adsorção.

## 2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar sílicas mesoporosas de elevada área superficial via processo sol-gel e fazendo uso de *templates*;
- Funcionalizar a superfície da sílica com o ligante 4-amino-2mercaptopirimidina;
- Caracterizar as propriedades adsortivas do material através de experimentos em batelada para Cd(II), Cu(II), Pb(II), Zn(II) e Ni(II), analisando-se parâmetros como tempo de contato, pH e concentrações dos analitos;
- Avaliar eficiência do material com relação a experimentos de pré-concentração em sistema em fluxo para Cd(II), Cu(II), Pb(II), Zn(II) e Ni(II);

 Aplicar o método de pré-concentração para um padrão de água certificado e em amostras de águas naturais para determinar a concentração de Cd(II), Cu(II), Pb(II), Zn(II) e Ni(II) nas mesmas.

# **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

# 3.1 Vidraria

Foi utilizada vidraria específica no caso da síntese e funcionalização dos materiais (sistema de refluxo, etc) além de vidraria convencional de um laboratório de Química Analítica para os experimentos de sorção.

# 3.2 Solventes, soluções e reagentes

- Água deionizada de alta pureza (18,2 M $\Omega$ );
- Acetona anidra p.a (Impex, ≥ 99,5 %);
- Álcool etílico anidro p.a (Synth, <u>></u> 95 %);
- N, N-dimetilformamida (DMF) p.a. (Fluka,  $\geq$  99,8 %).
- Ácido nítrico (Carlos Erba, 65 %);
- Soluções padrão dos íons metálicos em estudo (Tritisol/Merck);
- Tetraetilortosilicato (TEOS) (Fluka, ≥ 99,0 %);
- 3-cloropropiltrimetoxisilano (CPTS) (Fluka, 
   <u>></u> 95,0 %);
- Pluronic P 123 (P 123) (Basf)
- 4-amino-2-mercaptopirimidina (AMP) (Sigma-Aldrich, >97%).

## 3.3 Equipamentos

Foram utilizados equipamentos comuns a um laboratório de química analítica, como: agitador magnético, bomba peristáltica, balança analítica etc.; além dos equipamentos específicos listados a seguir:

• Para as análises das concentrações dos analitos, foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica em módulo de chama (*Shimadzu AA 6800*), sendo que os parâmetros utilizados para cada elemento foram os ajustados conforme recomendado pelo manual do fabricante, os quais encontram-se na Tabela 1.

• Para se determinar a presença de grupos característicos do ligante e do agente sililante após as etapas de funcionalização, empregou-se um espectrômetro na região do infravermelho *Nicolet Nexus 670 spectrometer*. Os espectros de infravermelho foram coletados em modo de transmitância, utilizando-se pastilhas. 400 mg de KBr juntamente com 4 mg do material sintetizado foram macerados em graal antes da confecção da pastilha. Foram realizadas 32 varreduras, com comprimentos de onda variando de 4000 cm<sup>-1</sup> a 400 cm<sup>-1</sup> e resolução de 4 cm<sup>-1</sup>;

A fim de se determinar a área da sílica mesoporosa, bem como as dimensões dos poros do material, foi utilizado um medidor de área superficial *Micromeritics* ASAP – 2010. A análise de área superficial foi realizada através da adsorção de nitrogênio a 77 K, empregando-se cerca de 0,5000 g de amostra, a qual foi previamente tratada a 100 °C sob vácuo para remoção de água e gases de sua superfície. No mais, o modelo de adsorção empregado na caracterização da superfície do material foi o de BET;

• A morfologia das partículas do material foi determinada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), o qual se deu em um microscópio eletrônico *Zeiss* DSM 960. A microscopia foi realizada a 20 kV, a qual se deu no Laboratório Nacional de Nanotecnologia, e realizando-se o recobrimento superficial do material com filme de ouro;

• O ajuste do pH das soluções se deu por meio de um pHmetro Quimis Q-400 M2;

• Para se determinar a quantidade de N e S (constituintes do ligante) no material funcionalizado, utilizou-se um analisador elementar *CE Instruments EA 1110 CHNS-O analyzer*, sendo a massa de material utilizada na análise de cerca de 2,000 mg.

| Parâmetros operacionais    |                     |                    |                   |                    |                    |  |  |
|----------------------------|---------------------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--|--|
| Elementos                  | Cobre               | Níquel             | Zinco             | Zinco Cádmio       |                    |  |  |
| Corrente da<br>lâmpada     | 3 mA                | 5 mA               | 5 mA              | 3 mA               | 6 mA               |  |  |
| Estequiometria da<br>chama | Oxidante            | Oxidante           | Oxidante Oxidante |                    | Oxidante           |  |  |
|                            | Ar-Acet             | Ar-Acet.           | Ar-Acet.          | Ar-Acet.           | Ar-Acet            |  |  |
| Resolução<br>espectral     | 0,2 nm              | 0,2 nm             | 0,2 nm            | 0,5 nm             | 1,0 nm             |  |  |
| Comprimento de onda        | 324,7 nm            | 232,0 nm           | 213,9 nm          | 228,8 nm           | 217,0 nm           |  |  |
| Fluxo de gás               | 0,70                | 0,70               | 0,70              | 0,70               | 0,70               |  |  |
| comb.                      | L min <sup>-1</sup> | L min⁻¹            | L min⁻¹           | Lmin <sup>-1</sup> | L min <sup>1</sup> |  |  |
| Unidade de conc.           | mg L <sup>-1</sup>  | mg L <sup>-1</sup> | mg $L^{-1}$       | mg L⁻¹             | mg L⁻¹             |  |  |

**Tabela 1**. Condições operacionais utilizadas no FAAS-SHIMADZU AA-6800 para determinação dos íons metálicos presentes nos eluatos.

### 3.5 Métodos

Inicialmente, tentou-se realizar a organofuncionalização superficial de uma sílica mesoporosa do tipo MCM-41 utilizando hexadeciltrimetilamônio como *template* (ver APÊNDICE). No entanto, devido à dificuldade em se remover o *template* do interior de seus poros, optou-se pela organofuncionalização de um segundo tipo de sílica mesoporosa, a qual faz uso de P123 como *template*, e cuja síntese e organofuncionalização são descritas a seguir.

Dados referentes à obtenção da sílica mesoporosa MCM-41 e experimentos para remoção do surfactante deste material encontram-se no APÊNDICE.

### 3.5.1 Síntese de sílica mesoporosa (SM)

1,5 g do surfactante P123 foi adicionado a uma solução ácida (pH = 1) ajustado com solução de HCI, a 35 °C, agitanto-se a mistura até a completa solubilização do surfactante. Sob agitação vigorosa foi adicionado tetraetilortosilicato (TEOS), e o sistema foi mantido em agitação até completa homogeneização. A solução resultante foi deixada em repouso por 12 h, sendo posteriormente adicionados 2,56 mL de solução de NaF 0,25 mol L<sup>-1</sup>. Após a adição da solução de NaF, a mistura passou por uma etapa de envelhecimento, sendo mantida a 35 °C por mais 72 h, obtendo-se, então, as partículas de sílica, as quais foram separadas da solução através de filtração. Em seguida realizou-se uma etapa de remoção do surfactante dos poros da sílica, a qual se deu em soxhlet com uma solução de água e etanol, sendo a sílica, então, armazenada em estufa a 80 °C para remoção do solvente.

#### 3.5.2 Silalização da superfície da SM

Anteriormente à silalização da SM, esta teve sua superfície ativada em estufa a vácuo a 100 °C e a -150 mmHg por 24 h. Após a ativação da SM, preparou-se um sistema de refluxo acoplado à uma linha de nitrogênio para se realizar a silalização do material. Esta etapa se deu a 120 °C com 60,0 mL de DMF. Ao solvente aquecido foi adicionado 1,20 mL de CPTS (baseando-se em uma relação de 4,6 OH/nm<sup>2</sup> sobre a superfície da sílica) e, após homogeneização, foram adicionados ao balão 2,00 g de sílica (previamente ativada). A mistura reagente permaneceu sob aquecimento e atmosfera de nitrogênio, por 48 h. Encerrado o tempo de reação, a SM silanizada foi filtrada e lavada com DMF, acetona e etanol, e foi levada à estufa a 55 °C para extração dos solventes de lavagem. Uma suave maceração foi necessária para quebrar os aglomerados de sílica formados, antes de se iniciar a etapa de organofuncionalização com o ligante.

# 3.5.3 Organofuncionalização da SM com 4-amino-2-mercaptopirimidina (AMP)

Em um sistema de refluxo idêntico ao utilizado na etapa de silalização, adicionaram-se 50,0 mL de DMF e 0,80 g do ligante AMP, aguardando-se, assim, a solubilização completa do ligante. Então, toda a SM silalizada foi transferida ao sistema, onde permaneceu em reação por outras 48 h. Passado o tempo de reação, a SM organofuncionalizada foi lavada de forma idêntica à descrita no item anterior, e armazenada em estufa a 55 °C para a completa remoção dos solventes de lavagem, obtendo-se então a SM funcionalizada com AMP (*SM-AMP*). Novamente, o material modificado obtido foi submetido a uma suave maceração anteriormente aos experimentos de adsorção.

## 3.5.4 Experimentos de adsorção em batelada

Os experimentos em batelada consistiram em se deixar uma massa de 0,0200 g da SM-AMP sob agitação com 1,80 mL das soluções das espécies metálicas, os quais se deram em tubos Eppendorf de 2 mL sob diferentes condições de tempo, pH ou concentração dos íons metálicos, a fim de se verificar a influência de cada parâmetro sobre a capacidade adsortiva do material. A influência de cada parâmetro foi analisada de forma univariável, ou seja, dos parâmetros tempo de agitação, pH e concentração das espécies metálicas, um era variado em uma determinada faixa enquanto os demais foram mantidos constantes. Após a agitação do material com as soluções em cada condição, realizou-se a filtração da mistura, recolhendo-se o filtrado para análise por Espectrometria de Absorção Atômica em Chama. Então, a capacidade de adsorção do material foi determinada através da Equação 1:

$$N_f = \frac{n_i - n_s}{m} \quad (1)$$

onde,  $N_f$  é a capacidade de adsorção para uma dada condição (mmol g<sup>-1</sup>);  $n_i$  é a quantidade do analito presente na solução inicial (mmol),  $n_s$  é a quantidade do analito

no sobrenadante, após a filtragem; e *m* é a massa de SM-AMP utilizada no experimento (g).

Para os experimentos cinéticos (em função do tempo), foram empregados tempos de 1 min a até 360 min, e mantiveram-se as concentrações das espécies metálicas e o pH das soluções constantes (aproximadamente 10 mgL<sup>-1</sup> e 6, respectivamente). No caso dos experimentos em função do pH, foi analisada a faixa de pH compreendida entre 1 e 6 (valores aproximados), mantendo-se o tempo de agitação e a concentração das espécies metálicas constantes [foram empregados os maiores tempos utilizados no experimento cinético (item 4.2.1), e soluções de cerca de 10 mg L<sup>-1</sup> das espécies metálicas]. O interesse em tal faixa de pH deve-se ao fato de que muitos dos resíduos industriais podem apresentar pH baixo, sendo interessante conhecer o comportamento adsortivo do material em meio ácido. Além disto, o pH próximo à neutralidade é o pH mais próximo do encontrado para grande parte dos corpos d'água, podendo os experimentos realizados nesta condição representar a adsorção em tais meios. No mais, em pH superior a 6, algumas espécies metálicas podem formar precipitados, inviabilizando o estudo sobre a adsorção das mesmas sobre a superfície do material. Portanto, a faixa escolhida foi desde de pH ~1, o qual é comum em alguns efluentes, e pH ~ 6, o qual é freqüente em corpos d'água, e ainda garante que nenhuma espécie estudada precipitará.

Finalmente, para os experimentos de capacidade máxima de adsorção (em função da concentração), foram empregadas soluções cujas concentrações aproximadas dos analitos variavam de 1 a 300 mg L<sup>-1</sup> (valores aproximados), e fazendo uso das condições otimizadas obtidas a partir dos experimentos cinético e de pH (itens 4.2.1 e 4.2.2, respectivamente).

32

Ademais, todos os experimentos foram realizados à pressão e temperatura ambientes.

# 3.5.5 Experimentos de adsorção em fluxo

No caso dos experimentos em fluxo, pesou-se 3,00 mg da SM-AMP, a qual foi empacotada em uma coluna de 4 mm de diâmetro, sendo posteriormente acoplada a um sistema provido de bombas peristálticas e comutador de fluxo. O sistema foi arranjado de tal forma que ora percolava-se 50 mL de solução 10 µg L<sup>-1</sup> de Cu(II), ora comutava-se o fluxo para a passagem de solução de HNO<sub>3</sub> 2 mol L<sup>-1</sup>, a fim de se eluir os íons Cu(II) da coluna (fixou-se uma vazão de percolação e eluição em 1 mL min<sup>-1</sup>), recolhendo-se volumes de eluato de 1, 2 e 3 mL, os quais foram coletados em triplicata. Após recolher os eluatos, realizou-se a determinação do conteúdo de Cu(II) nos mesmos por meio de espectrometria de absorção atômica em chama.

### 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 4.1 Caracterização da SM antes e depois das etapas de modificação superficial

A SM apresentou área superficial de 418 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, com diâmetro médio de poros da ordem de 70 Å, conforme ilustrado pela Figura 4 (gráfico embutido). De acordo com as isotermas de adsorção desta mesma figura, constatou-se que estas se enquadram entre as isotermas de adsorção do tipo IV (SING et al., 1985; BRUNAUER et al. 1940), as quais apresentam dois pontos de inflexão, e são características de materiais mesoporosos (NAUMOV, 2009). Analisando-se tal isoterma no sentido crescente da pressão relativa (P/P<sub>0</sub>), a região compreendida antes do primeiro ponto de inflexão está relacionada à adsorção de poucas camadas sobre a superfície do material, enquanto a partir deste ponto há a formação de multicamadas de adsorção até o momento em que um platô é alcançado, o qual é atribuído ao preenchimento completo dos poros. A histerese da isoterma de adsorção consiste de uma histerese do tipo H2, a gual é devida à condensação capilar no interior dos poros da SM (SING et al., 1985; BRUNAUER et al. 1940). Este tipo de histerese está associado tanto à interconectividade entre os poros das partículas, como à irregularidade de suas formas e também à variação entre o tamanho dos mesmos (Mason, 1982 e 1983). De fato, observando-se a figura embutida à Figura 4, pode-se verificar que o diâmetro dos poros compreende uma faixa que varia de 55 a 85 Å, corroborando com tal variação do tamanho dos poros. Ainda, devido à interconectividade entre os poros, um poro pode estar conectado à fase gasosa externa de N<sub>2</sub> por meio de outro menor, dando origem a um poro denominado de poro do tipo "tinteiro". Enguanto a ocupação do volume interior

dos poros do material pode ocorrer de forma homogênea durante a adsorção, a presença deste tipo de poro afetará o mecanismo de dessorção do interior destes, ocasionando a histerese entre as isotermas de adsorção e dessorção (MCBAIN, 1935).



**Figura 4** Diâmetro de poro e isotermas de adsorção de nitrogênio para a SM. As medidas de área superficial foram realizadas com 0,5000 g de amostra, a qual foi previamente tratada a 100 °C sob vácuo, e as análises foram realizadas com N<sub>2</sub> a 77 K, aplicando-se o modelo de BET.

Com base na microscopia eletrônica de varredura do material (Figura 5), verificou-se que este é constituído por partículas de formatos aproximadamente cilíndricos e alongados, contudo de dimensões variáveis. Tanto o tamanho como a morfologia das partículas podem interferir nos experimentos de adsorção, sendo que a porosidade do material e também a presença de partículas de tamanhos variáveis afetam a vazão em experimentos em fluxo. Como as partículas apresentaram tamanhos

variáveis, estas podem ser empacotadas em um arranjo mais denso, que poderá comprometer em certo grau a percolação das soluções dos metais no caso de o material ser aplicado em experimentos em fluxo.



**Figura 5** Microscopia eletrônica de varredura da SM. A microscopia foi realizada a 20 kV, a qual se deu no Laboratório Nacional de Nanotecnologia, e realizando-se o recobrimento superficial do material com filme de ouro.

A fim de verificar se a funcionalização do material foi bem sucedida, foram coletados os espectros na região do infravermelho da SM após cada etapa da funcionalização, onde foi constatada a presença de ligações características tanto do agente sililante, como também do ligante. A Figura 6 apresenta o espectro da SM antes de qualquer etapa modificação (*SM*), após a etapa de silalização (*SM*-*CPTS*) e após a

etapa de organofuncionalização com o AMP (*SM-AMP*), os quais encontram-se divididos em dois intervalos de número de onda (de 3800 a 2800 cm<sup>-1</sup>, e de 1800 a 400 cm<sup>-1</sup>). A Figura 6 (b) apresenta, ainda, o espectro do ligante *AMP*, para comparação o mesmo foi omitido da Figura 6 (a) por não haver bandas de correspondência com os dos materiais modificados.



**Figura 6** Espectros de infravermelho da SM não-modificada e após cada etapa de funcionalização. Em (a), está ilustrado o espectro de infravermelho compreendido entre a faixa de número de onda de 3800 e 2800 cm<sup>-1</sup>, enquanto em (b) a faixa de número de onda está entre 1800 e 400 cm<sup>-1</sup>.

A partir da Figura 6 (a), pôde-se observar que após a etapa de silalização, a SM-CPTS (púrpura) apresentou bandas de estiramento de CH em 2955 e 2851 cm<sup>-1</sup> (SILVERSTEIN et al, 2005), bem como sutil redução da intensidade da banda de OH em 3414 cm<sup>-1</sup>. Tais observações indicam que a funcionalização ocorreu, tendo em vista que o surgimento de bandas de CH pode ser atribuído à cadeia carbônica do CPTS [Figura 7 (a)] que foi acoplado à superfície da SM. A redução na intensidade da banda de OH, por sua vez, pode ser explicada pela redução destes grupos após a etapa de silalização, uma vez que os átomos de H dos grupos silanóis (Si-OH) são substituídos pela estrutura do agente sililante (CPTS). Também pôde-se observar, pela mesma figura, que as bandas de CH sofreram redução em sua intensidade bem como apresentaram leve deslocamento no sentido menos energético do espectro após a reação com AMP devido à substituição do átomo de CI pela estrutura do ligante, o que também é um indicativo da ocorrência do ancoramento do ligante sobre a superfície da SM. Com base na Figura 6 (b), nota-se a presença de algumas bandas do ligante em 1588, 1512 e 1450 cm<sup>-1</sup> no espectro da SM-AMP (preto), as quais são atribuídas a estiramentos das ligações de C=C, e/ou C=N do anel [representado na estrutura do AMP da Figura 7 (b)]. A banda em 3200 cm<sup>-1</sup> atribuída a NH [Figura6(a)] implica que a reação ocorreu provavelmente através do grupo sulfidrila, o que também pode estar relacionado ao fato de não se ter encontrado bandas características de SH no espectro das sílicas modificadas.



Figura 7 Estruturas das moléculas de CPTS (a) e AMP (b).

A análise elementar do material possibilitou, juntamente com espectro de infravermelho do material, confirmar a presença do ligante sobre a SM, encontrando-se uma relação de 0,1628 mmol de ligante por grama de SM-AMP.

# 4.2 Experimentos em batelada para a SM-AMP

# 4.2.1 Experimentos cinéticos com soluções de Cu(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II) e Ni(II)

Em geral, a SM-AMP não apresentou cinética rápida de adsorção, sendo o Pb(II) e o Ni(II) as únicas espécies que entraram em equilíbrio cinético nos tempos empregados nos experimentos, os quais se deram em 60 min. Com base nos perfis das isotermas de adsorção dos metais (Figura 8), assumiu-se que o equilíbrio cinético foi atingido nos maiores tempos empregados nos experimentos para cada espécie, sendo estes tempos utilizados para os demais experimentos em batelada. No mais, o longo tempo para que o material atingisse o equilíbrio com cada espécie metálica implica que o material não possui propriedades favoráveis para sua aplicação em fluxo. Os dados obtidos para construção das isotermas foram ainda aplicados a modelos de adsorção linearizados de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem (HO e MCKAY, 1998) [Equações (2) e (3), respectivamente], sendo que seus respectivos parâmetros e coeficientes de correlação linear são apresentados na Tabela 2, juntamente com as capacidades de adsorção próximas do equilíbrio para cada espécie metálica.

Com relação às Equações 2 e 3,  $N_e e N_f$  representam as capacidades adsortivas (mg g<sup>-1</sup>) das espécies metálicas no equilíbrio e no tempo *t* (min), respectivamente; e  $k_1$  (min<sup>-1</sup>) e  $k_2$  (g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) são as constantes cinéticas dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, também respectivamente.

$$\log(N_e - N_f) = \log N_e - \frac{k_1}{2,303}t$$
 (2)

$$\frac{t}{N_f} = \frac{1}{k_2 N_e^2} + \frac{1}{N_e} t$$
(3)



**Figura 8** Isotermas de adsorção obtidas para os experimentos cinéticos com SM-AMP para soluções de Cu(II) (a), Cd(II) (b), Zn(II) (c), Pb(II) (d) e Ni(II) (e). Foram utilizados 1,80 mL das soluções com concentrações de cerca de 10 mg L<sup>-1</sup> para cada espécie, e cujos valores de pH encontravam-se em aproximadamente 5,7 (T ~ 293 K).

|                 |  | Ordem do modelo                    |   |        |   |   |        |
|-----------------|--|------------------------------------|---|--------|---|---|--------|
| Íon<br>metálico | $N_e \left( 	ext{exp.}  ight)^*$ (mmol g <sup>-1</sup> ) | Pseudo-primeira                    |   |        |   |   |        |
|                 |  | <i>k</i> ₁<br>(min <sup>-1</sup> ) | <i>N<sub>e</sub></i> (cal.) <sup>**</sup><br>(mmol g⁻¹) | r²     | <i>k<sub>2</sub></i><br>(g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ) | <i>N<sub>e</sub></i> (cal.) <sup>**</sup><br>(mmol g⁻¹) | r²     |
| Cu(II)          | 0,00125  | -0,00277                           | 0,288   | 0,9250 | 55,1  | 0,00129   | 0,9909 |
| Cd(II)          | 0,00108  | -0,00269                           | 0,065   | 0,9091 | 1,76  | 0,00242   | 0,3972 |
| Zn(II)          | 0,00092  | -0,00161                           | 0,272   | 0,9916 | 14,2  | 0,00103   | 0,8781 |
| Pb(II)          | 0,00114  | 0,00313                            | 0,151   | 0,4906 | 35,5  | 0,00123   | 0,9611 |
| Ni(II)          | 0,00267  | -0,00043                           | 0,051   | 0,0177 | 6,62  | 0,00323   | 0,9649 |

**Tabela 2** Parâmetros dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para a adsorção de Cu(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II) e Ni(II), suas capacidades experimentais de adsorção próximas ao equilíbrio e coeficientes de correlação linear obtidos para cada espécie.

\* Capacidades adsortivas experimentais;

\*\* Capacidades adsortivas calculadas através dos modelos cinéticos.

**Obs.**: Para elaboração da Tabela 1, realizou-se a conversão das unidades dos parâmetros com base no mmol das espécies metálicas, ao invés de suas massas molares.

Comparando-se os coeficientes de correlação linear de cada modelo para cada íon metálico, observa-se que o modelo de pseudo-segunda ordem é o que melhor descreve o comportamento cinético de adsorção do material, o que também é evidenciado pela boa concordância entre os valores de *N<sub>e</sub>* experimentais e calculados para as espécies regidas pelo referido modelo (ressaltando-se que o mesmo não ocorreu para as espécies Cd(II) e Zn(II), pois houve grande discrepância entre os valores de *N<sub>e</sub>* experimentais e seus respectivos valores calculados com base no modelo de pseudo-primeira ordem). Pode se constatar também, para Cu(II), Pb(II) e Ni(II) (espécies cujo comportamento cinético de adsorção foi mais bem regido pelo modelo de pseudo-segunda ordem), que o alcance do equilíbrio cinético estava próximo de ser atingido, uma vez que os valores de  $N_f$  para os maiores tempos de cada espécie encontraram-se bem próximos aos seus respectivos valores de  $N_e$  calculados pelo referido modelo; portanto, para os conseguintes experimentos em batelada, foram empregados os maiores tempos utilizados para o experimento cinético para cada íon metálico.

## 4.2.2 Efeito do pH sobre a adsorção Cu(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II) e Ni(II)

A partir dos dados do experimento de adsorção em batelada em função do pH, construiu-se a Figura 9, a qual expressa o *N<sub>t</sub>* obtido para cada pH utilizado. Pode-se verificar que o material tendeu a ter sua capacidade adsortiva aumentada com o aumento do pH para todos os metais, atingindo os maiores valores de *N<sub>t</sub>* quando o pH se tornou cada vez mais próximo da neutralidade. Tal fenômeno é devido à presença de íons hidrônios em pH baixos, os quais podem protonar os grupos orgânicos do AMP acoplados à superfície da sílica por meio da doação de H<sup>+</sup> a estes, conforme ilustrado na Figura 10 (a), o que previne a coordenação das espécies metálicas aos sítios de adsorção do material. Como em pH próximo de 1 a concentração de íons hidrônios é maior, este efeito apresenta-se mais acentuado. Além do fato de haver a competição pelos sítios de adsorção entre os íons hidrônio e os íons metálicos, ainda, quando há a protonação dos sítios de adsorção, geram-se cargas positivas na superfície do material, o que provoca a repulsão das espécies metálicas, também contribuindo para a baixa adsorção do material em pH baixo. A seta vermelha da Figura 10 (a) representa a força

Como em pH próximo da neutralidade, a concentração de íons hidrônio do meio é baixa, este efeito torna-se menos evidente, possibilitando o aumento da adsorção dos íons metálicos cuja reação de complexação encontra-se ilustrada pela Figura 10 (b). Este fato pode ser visto como uma vantagem para o emprego deste material na remoção de espécies metálicas de águas naturais, pois estas já apresentam pH próximo da neutralidade, o que dispensa, assim, a necessidade de se realizar o ajuste do pH do meio a fim de promover a complexação dos íons metálicos.

Com base nos resultados obtidos para o experimento em função do pH, os demais experimentos foram realizados em pH ~ 6.



**Figura 9** Efeito do pH sobre a adsorção de Cu(II) (a), Cd(II) (b), Zn(II) (c), Pb(II) (d) e Ni(II) (e). Para este experimento, foram utilizados 1,80 mL de soluções com concentrações de aproximadamente 10 mg L<sup>-1</sup>, e os tempos de agitação foram os tempos máximos empregados nos experimentos cinéticos (T ~ 293 K).



**Figura 10** Protonação da superfície da sílica organofuncionalizada (a), e coordenação do metal por meio dos elétrons não-ligantes dos átomos de S e N (b). Em (a), a seta vermelha representa a força de repulsão existente entre a estrutura do ligante protonada e uma espécie metálica genérica.

# 4.2.3 Determinação da capacidade máxima de adsorção para Cu(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II) e Ni(II).

A Figura 11 apresenta os dados obtidos a partir da plotagem dos valores de  $N_f$ em função da concentração das espécies metálicas (as quais foram variadas de 1 mg L<sup>-1</sup> a até cerca de 300 mg L<sup>-1</sup>). As capacidades máximas de adsorção obtidas para as maiores concentrações empregadas neste experimento foram de 12,3 µmol g<sup>-1</sup> para Cu(II) e 13,0 µmol g<sup>-1</sup> para Zn(II), sendo estas as espécies que apresentaram os maiores valores de  $N_f$ . Em seguida encontram-se o Pb(II) e Ni(II), apresentando valores de  $N_f$  de 2,42 e 3,45 µmol g<sup>-1</sup>, respectivamente. Finalmente, apresentando o menor  $N_f$ , o Cd(II), com 0,60 µmol g<sup>-1</sup>.



**Figura 11** Experimento para determinação da capacidade máxima para a SM-AMP com relação às espécies Cu(II) e Zn(II) (a), Pb(II) e Ni(II) (b) e Cd(II) (c). Foram empregados os tempos máximos utilizados no experimento cinético, e o pH das soluções foram ajustados em cerca de 5,7, sendo o volume empregado neste experimento de 1,80 mL (T ~ 293 K).

O comportamento adsortivo do material pode ser explicado com base no conceito sobre ácidos e bases duros/moles de Lewis, o qual foi estabelecido por Pearson em 1963. Segundo este conceito, um ácido (ou base) de Lewis pode ser classificado entre *duro*, *mole* ou *intermediário*, sendo que o fundamento para tal

classificação está baseado tanto na polarizabilidade de uma espécie, bem como em seu tamanho. Desta forma, uma espécie dura será pequena e pouco polarizável, enquanto uma espécie dura será maior e mais polarizável. Como também pode-se supor, as espécies intermediárias apresentarão propriedades intermediárias. A partir desta classificação pode-se aplicar a seguinte regra prática de que ácidos duros possuem afinidade por bases duras, e que ácidos moles possuem afinidade por bases duras, e que ácidos moles possuem afinidade por bases duras, e que ácidos moles possuem afinidade por bases duras formarão complexos mais estáveis com bases duras, enquanto ácidos moles formarão complexos mais estáveis com bases moles.

Analisando-se, então, os íons metálicos estudados com base no conceito de ácidos e bases duros e moles de Lewis, podemos ordená-los de acordo com sua dureza crescente, como segue: Ni(II) < Cu(II) < Zn(II) < Pb(II) < Cd(II), sendo que o Cd(II), segundo este conceito, é classificado como *ácido mole*, enquanto os demais íons da fila consistem de *ácidos intermediários*.

Como é possível verificar a partir dos referidos valores de  $N_f$  e pelas isotermas da Figura 11, o material apresentou maior afinidade (portanto, também, maior seletividade) pelos ácidos de Lewis de dureza intermediária Cu(II) e Zn(II) [Figura 11(a)], seguidos pelos ácidos também intermediários Pb(II) e Ni(II) [Figura 11(b)], provavelmente devido à complexação mais efetiva destas espécies pelos grupos nitrogenados da estrutura do AMP (os quais apresentam caráter de bases intermediárias). Concomitantemente, isto também pode ser atribuído à relação de 3 N por ligante acoplado à superfície da SM, em contraste com 1 S por ligante [Figura 7 (b)], sendo que o S possui caráter de base mole. Ainda, com relação a Cu(II) e Zn(II), também pode-se verificar que, em toda faixa de concentração a que estas duas espécies foram avaliadas, o Cu(II) apresentou adsorção ligeiramente maior que a de

Zn(II), o que pode estar relacionado ao raio iônico das mesmas, visto que o raio iônico do Cu(II) é menor que o do Zn(II) [0,072 nm para Cu(II) contra 0,083 para Zn(II) (Shackelford, 2008), ou seja, o raio iônico do Cu(II) é 15 % menor que o do Zn(II)] e, portanto, o Cu(II) acaba sofrendo menor impedimento estérico, o que lhe atribui, assim, maior acessibilidade aos sítios de adsorção da SM-AMP.

Com base na capacidade máxima experimental do Cd(II), verifica-se que o material não apresentou afinidade por bases de Lewis moles, o que pode estar relacionado tanto à menor quantidade de S presente no ligante, como também pelo fato de talvez a reação de funcionalização ter ocorrido através do grupo sulfidrila do ligante, restringindo o acesso dos íons metálicos aos átomos de S, e, conseqüentemente, reduzindo a adsorção do material com relação a ácidos moles. Ainda, a menor adsorção do Pb(II) em comparação com as demais bases intermediárias Cu(II) e Zn(II) também pode estar relacionada à dureza desta espécie, pois o Pb(II), entre os ácidos intermediários, é o mais mole destes, e, portanto, sua adsorção também pode ter sido comprometida devido à inacessibilidade aos átomos de S. Além disto, comparando-se as capacidades máximas de adsorção do Cd(II) e do Pb(II) (os ácidos mais moles avaliados), a maior adsorção do Pb(II) pode ser atribuída à diferença entre seus raios iônicos, sendo que o primeiro apresenta raio iônico de 0,132 nm, enquanto o segundo, de 0,103 nm, havendo uma diferença de 22,0 % em suas dimensões; portanto, os íons de Pb(II), encontram-se menos afetados por impedimentos estéricos, e podem se coordenar mais efetivamente aos átomos de S do material que os íons de Cd(II).

Observando-se o comportamento adsortivo da SM-AMP com relação ao Ni(II) na Figura 11 (b), constata-se que, apesar deste ser um ácido intermediário de Lewis de raio iônico pequeno (0,078 nm), sua adsorção também apresentou-se inferior às capacidades máximas experimentais de Cu(II) e Zn(II). Tal comportamento pode ser explicado pelo fato de que o Ni(II) é a espécie que apresenta a maior dureza entre todos os ácidos de Lewis intermediários analisados, tendo talvez maior afinidade por bases de caráter mais duro, tais como os grupos silanóis remanescentes que recobrem a superfície da sílica; então, além do fato de o ligante ancorado sobre a sílica não possuir bases duras em sua estrutura para complexar os íons de Ni(II), este ainda pode estar bloqueando o acesso de tais íons àqueles grupos silanóis, comprometendo, assim, a adsorção desta espécie.

A fim de se determinar o modelo de adsorção que melhor se adéqua ao comportamento adsortivo do material, os dados obtidos a partir dos experimentos em batelada foram aplicados aos modelos linearizados de Langmuir e Freundlich [Equações (4) e (5)], como seguem:

$$\frac{C_s}{N_f} = \frac{1}{K_l b} + \frac{1}{b} C_s \quad (4)$$

$$\log N_f = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_s \quad (5)$$

Para as Equações (4) e (5),  $C_s$  é a concentração do sobrenadante (mmol L<sup>-1</sup>),  $N_f$  é a capacidade de adsorção para uma determinada concentração de alguma espécie metálica por grama de material (mmol g<sup>-1</sup>),  $K_l$  é uma constante de ligação relacionada

ao calor de adsorção, *b* corresponde à capacidade máxima de adsorção por meio da formação de uma monocamada (mmol g<sup>-1</sup>), e  $K_f$  e *n* representam constantes empíricas do modelo de Freundlich.

Com a inserção dos dados obtidos do experimento de adsorção nos modelos linearizados de Langmuir e Freundlich, pôde-se elaborar a Tabela 3, a qual exibe os parâmetros calculados de cada modelo, bem como seus coeficientes de correlação linear e o  $N_f$  máximo obtido experimentalmente para cada espécie metálica:

**Tabela 3** Parâmetros dos modelos linearizados de Langmuir e Freundlich para a adsorção de Cu(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II) e Ni(II), suas capacidades máximas e coeficientes de correlação linear obtidos para cada espécie.

|                 |  | Modelo de adsorção                               |   |        |  |      |                |
|-----------------|--|--|---|--------|--|------|----------------|
| Íon<br>metálico | <i>N<sub>máx.</sub></i> (exp.) <sup>*</sup><br>(μmol g <sup>-1</sup> ) | Langmuir   | Freundlich  |        |  |      |                |
|                 |  | <i>K</i> <sub>l</sub><br>(L mmol <sup>-1</sup> ) | <i>N<sub>máx.</sub></i> (cal.) <sup>**</sup><br>(μmol g <sup>-1</sup> ) | ŕ      | <i>K<sub>f</sub></i><br>(L g <sup>-1</sup> ) | n    | r <sup>2</sup> |
| Zn(II)          | 13,0   | 0,133  | 38,00   | 0,4677 | 189,2  | 1,05 | 0,9735         |
| Cu(II)          | 12,3   | 1,580  | 14,13   | 0,9214 | 18,40  | 1,96 | 0,9898         |
| Ni(II)          | 3,45   | 16,31  | 3,610   | 0,9974 | 0,049  | 3,13 | 0,8129         |
| Pb(II)          | 2,42   | 9,785  | 2,600   | 0,9782 | 19,60  | 2,21 | 0,6982         |
| Cd(II)          | 0,60   | 17,26  | 0,630   | 0,9943 | 95,37  | 2,33 | 0,6394         |

\* Capacidades adsortivas máximas obtidas experimentalmente;

\*\* Capacidades adsortivas máximas calculadas através do modelo de Langmuir.

Levando-se em conta os valores dos coeficientes de correlação linear para cada modelo, pode-se notar que, para as espécies que apresentaram maiores capacidades máximas adsortivas (Zn(II) e Cu(II)), o modelo que melhor descreveu o comportamento adsortivo da SM-AMP foi o de Freundlich, enquanto que, para as demais espécies, o modelo de Langmuir foi o que apresentou melhor correlação com os dados experimentais. Talvez, devido ao fato de os íons Ni(II), Pb(II) e Cd(II) sofrerem mais drasticamente os efeitos de restrições estéricas, e também por apresentarem as menores afinidades pelos grupos funcionais do ligante, estas espécies não são eficientemente complexadas pelos sítios de adsorção do material, a qual se dá de forma menos efetiva e preferencialmente nos sítios mais externos através da formação de uma monocamada. Por outro lado, como os íons Cu(II) e Zn(II) possuem as propriedades mais favoráveis com relação a seus raios iônicos e a sua afinidade pelos grupos nitrogenados, os quais são mais abundantes e encontram-se mais acessíveis a estas espécies, sua adsorção foi mais bem-sucedida, sendo melhor descrita pelo modelo de Freundlich, cuja isoterma apresenta um comportamento sempre crescente, com o aumento da concentração do analito.

Apesar de, através dos experimentos, ter sido possível caracterizar algumas propriedades adsortivas com relação a algumas espécies metálicas, o material demonstrou, em geral, que estas estiveram muito aquém do esperado para o mesmo, o que pode ser constatado quando se compara as capacidades máximas adsortivas do material à quantidade estimada de ligante ancorado sobre a superfície da SM, conforme expresso no item 4.1. Segundo a quantidade de ligante ancorada sobre o material (0,1628 mmol por grama de SM-AMP), era de se esperar que as capacidades máximas de adsorção estivessem próximas desta ordem de grandeza; no entanto, os valores máximos de *N*<sup>*t*</sup> obtidos se apresentaram bem abaixo deste valor, implicando que, de certa forma, algo está comprometendo o acesso e/ou coordenação dos íons metálicos aos sítios de adsorção do material. Em vista disto, outro fator que pode influenciar na
capacidade adsortiva do material consiste do tamanho médio de poro do material, o qual se determinou como sendo de 7,0 nm (Figura 4). Após as etapas de silalização e organofuncionalização, pode ter havido a constrição do tamanho médio dos poros do material, impossibilitando ou dificultando o acesso das espécies metálicas aos sítios de adsorção presentes no interior destes (tal processo encontra-se ilustrado na Figura 12). Com efeito, Mercier e Pinnavaia (1998) já haviam atribuído o comprometimento da acessibilidade aos sítios de adsorção no interior dos poros de sílicas porosas à constrição destes, em decorrência das etapas de organofuncionalização superficial do material. Talvez a cinética lenta de adsorção também possa estar relacionada a tal constrição (consultar item 4.2.1), pois, se os poros da sílica encontrarem-se obstruídos em certo grau, isto dificultará o processo de difusão dos íons metálicos ao interior destes, implicando em um maior tempo para que o equilíbrio seja atingido.



**Figura 12** SM antes de ser funcionalizada (a), e após a funcionalização (b), indicando a constrição dos poros do material através da seta (apenas como exemplo, foi utilizada uma sílica do tipo hexagonal para demonstrar o processo de constrição).

# 4.3 Experimentos de pré-concentração em fluxo com a SM-AMP para solução de Cu(II)

Talvez em virtude do tamanho variado de partículas (ocasionando um empacotamento mais denso no interior da coluna), associado ainda à constrição dos poros da SM-AMP (conforme discutido no item 4.2.3), houve dificuldades em se realizar o empacotamento da coluna sem que houvesse obstrução do fluxo da solução de Cu(II) para massas de SM-AMP superiores a 3,00 mg, pois causava-se vazamento no sistema; portanto, fixou-se uma massa de 3,00 mg para realização dos experimentos em fluxo.

Para se determinar o volume mínimo de eluição, foram percolados pela coluna 50 mL de solução de Cu(II) 10 µg L<sup>-1</sup>, e então, os íons de Cu(II) retidos no material foram removidos da coluna por meio da eluição com uma solução de HNO<sub>3</sub> 2 mol L<sup>-1</sup>. Após o procedimento, os eluatos recolhidos foram analisados através de espectrometria de absorção em chama, o que permitiu determinar a porcentagem de recuperação obtida para cada volume de eluato empregado. A relação entre *recuperação*, em porcentagem, e os volumes dos eluatos utilizados no experimento segue ilustrada na Figura 13:



**Figura 13** Experimento de pré-concentração em fluxo para Cu(II). Foram percolados 50 mL de solução de Cu(II) 10  $\mu$ g L<sup>-1</sup> em uma coluna contendo 3,00 mg da SM-AMP, então o metal retido na coluna foi eluído em 1, 2 e 3 mL de HNO<sub>3</sub> 2 mol L<sup>-1</sup>. Ambas as etapas de eluição e percolação foram realizadas a uma vazão de 1 mL min<sup>-1</sup>.

Conforme pode ser observado através da Figura 13, o material apresentou recuperações inferiores a 25 % para todos os volumes recolhidos. A baixa recuperação do material já era esperada, tendo em vista que o material apresentou cinética de adsorção lenta, o que implica que a maior parte dos íons Cu(II) acabam por percolar a coluna sem interagir efetivamente com a superfície do material, mesmo utilizando a vazão mínima de 1,0 mL min<sup>-1</sup>. As variáveis experimentais que poderiam ser ajustadas a fim de se maximizar a recuperação do material para experimentos em fluxo seriam o aumento da massa de material no interior da coluna, e/ou a redução da vazão da solução de Cu(II) durante a percolação, no entanto, conforme já mencionado no início deste item, o aumento da massa está relacionado à entupimento da coluna e a redução

da vazão dos experimentos a valores inferiores a 1 mL min<sup>-1</sup>, consistiria de um grande inconveniente à aplicação desta técnica na determinação de espécies metálicas em meios aquosos, devido ao incremento do tempo necessário para se realizar os experimentos.

Alguns parâmetros interessantes de serem determinados com relação aos experimentos em fluxo seriam a vazão de percolação, a vazão de eluição, a concentração do eluente, o tipo de eluente, e também um estudo sobre quantas vezes o material poderia ser reutilizado em coluna. No entanto, em vista das propriedades desfavoráveis do material para seu emprego em fluxo, tornou-se inviável o estudo de tais parâmetros, bem como a aplicação do material na pré-concentração de espécies metálicas em águas naturais.

#### **5 CONCLUSÕES**

Através do processo sol-gel utilizando-se *Pluronic P123* como *template*, foi possível obter uma sílica mesoporosa de área superficial específica igual a 418 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, cujas partículas apresentaram formatos cilíndricos de tamanhos variados, e também mesoporos de diâmetro médio igual a 7,0 nm.

Através de espectroscopia de infravermelho e análise elementar pôde ser constatada a ocorrência das etapas de silalização e organofuncionalização, verificandose bandas de CH em 2955 e 2851 cm<sup>-1</sup> devidas à incorporação do agente sililante à sílica mesoporosa, e de C=C/C=N em 1588, 1512 e 1450 cm<sup>-1</sup>, oriundas da ressonância vibracional do anel do ligante. Ainda, uma banda de NH foi observada em 3200 cm<sup>-1</sup> para o material modificado, o que implica que a reação de ancoramento provavelmente se deu através do grupo sulfidrila. A análise elementar possibilitou determinar a quantidade de ligante por grama de sílica, obtendo-se 0,1628 mmol g<sup>-1</sup>.

Os experimentos em batelada indicaram que o material apresenta cinética lenta de adsorção para todas as espécies, e a aplicação dos dados dos experimentos de adsorção em modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem possibilitaram notar uma tendência do material em se comportar segundo descreve o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, e também de que o material estava próximo ao equilíbrio cinético nos maiores tempos utilizados nestes experimentos para cada espécie. No entanto, a lentidão ao se atingir o equilíbrio cinético consiste de uma propriedade desfavorável para a aplicação do material para experimentos em fluxo.

O experimento em função do pH indicou, para todas espécies metálicas, que o pH que mais favorece a adsorção das mesmas é o pH próximo à neutralidade,

compreendido entre 5 e 6, devido à menor presença de íons hidrônio nesta faixa de pH, o que consequentemente reduz o efeito de competição pelos sítios de adsorção pelos H<sup>+</sup> do meio, bem como reduz a presença de cargas positivas sobre a superfície do material, o que pode causar a repulsão dos íons metálicos e reduzir a adsorção dos mesmos.

Sob condições otimizadas de tempo e pH, pôde-se obter as capacidades máximas de adsorção para cada íon, obtendo-se as maiores capacidades máximas para Zn(II) e Cu(II) (13,0 e 12,3 µmol g<sup>-1</sup>), devido à acidez intermediária destas espécies (segundo o conceito de ácidos e bases duros e moles de Lewis), apresentando afinidade pelos grupos nitrogenados do ligante, os guais possuem caráter de base intermediária. Em seguida, as outras duas espécies que apresentaram maiores capacidades adsortivas foram o Ni(II)  $(3,45 \ \mu mol g^{-1})$  e o Pb(II)  $(2,42 \ \mu mol g^{-1})$ . Provavelmente a adsorção destas espécies foi comprometida em certo grau, também por suas naturezas duras/moles. Enquanto o Ni(II) é o mais duro entre todos os ácidos intermediários, o Pb(II) é o mais mole entre estes; sendo assim, o Ni(II) talvez tenha mais afinidade por bases mais duras que os grupos nitrogenados do ligante, como, por exemplo, os grupos silanóis da superfície da sílica, porém estes provavelmente encontram-se restritos ao acesso dos íons Ni(II) devido à funcionalização superficial com o ligante. Por sua vez, o Pb(II) pode apresentar afinidade por bases mais moles que aqueles grupos nitrogenados, como, por exemplo, os sulfidrilas do ligante; no entanto, como provavelmente a reação pode ter se dado por meio deste grupo, e também devido ao fato de que este é o elemento que se encontra em menor quantidade na estrutura do ligante, sua adsorção foi reduzida em comparação à dos íons Cu(II) e Zn(II). Outro fator que pode estar limitando a adsorção do chumbo é o

tamanho de seu raio iônico, sendo o segundo maior entre as espécies estudadas, logo após o do Cd(II), o que pode dificultar ainda mais seu acesso aos átomos de S presentes na superfície do material. Por fim, o Cd(II) apresentou a menor capacidade máxima de adsorção (0,60 µmol g<sup>-1</sup>), provavelmente por se tratar de um ácido mole de Lewis, tendo afinidade também pelos átomos de S, e, portanto, este íon está sujeito aos mesmos impedimentos que o Pb(II), contudo, de forma mais acentuada, uma vez que este é ainda mais mole, e apresenta raio iônico maior que o do Pb(II).

Finalmente, pode-se dizer que, apesar de a funcionalização superficial ter ocorrido, o material produzido não atingiu a eficiência esperada, pois, comparando-se as capacidades máximas obtidas para cada espécie com a quantidade de ligante ancorada por grama do material (0,1628 mmol g<sup>-1</sup>), verifica-se que aquelas foram muito abaixo deste valor, o que pode estar relacionado à constrição dos poros do material após a etapa de funcionalização superficial, dificultando assim o acesso dos íons metálicos aos sítios de adsorção no interior destes poros, e comprometendo, então, a eficiência do material na remoção de espécies metálicas de meio aquoso, e isto também pode estar associado à cinética lenta do material, uma vez que a obstrução dos poros do material implica em difusão mais lenta dos íons metálicos no interior destes. A cinética lenta de adsorção do material pode ter contribuído para a baixa eficiência do mesmo em experimentos de pré-concentração em fluxo, inviabilizando a aplicação do material na determinação de espécies metálicas em águas naturais.

# 6 REFERÊNCIAS

ATKINSON, B.W.; BUX, F.; KASAN, H.C.; Considerations for application of biosorption technology to remediate metal-contaminated industrial effluents. Water SA, v. 24, p. 129-135, 1998.

BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A.; Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. J. Hazard. Mater. B, v. 97, p. 219-243, 2003.

BAIRD, C.; CANN, M.; Química Ambiental. 4<sup>a.</sup> Ed. Bookman, Porto Alegre, 2011.

BALTIPURVINS, K. A.; BURNS, R. C.; LAWRENCE, G. A.; Heavy metals in wastewater: modelling the hydroxide precipitation of copper(II) from wastewater using lime as the precipitant. Waste Manage., v. 16, p. 717-725, 1996.

BARBEE, J.Y.J.; PRINCE, T.S.; Acute respiratory distress syndrome in a welder exposed to metal fumes. South. Med. J., v. 92, p. 510–520, 1999.

BATTISTONI, P.; DE ANGELIS, A.; PAVAN P.; PRISCIANDARO, M.; BOCCADORO, R.; BOLZONELLA, D.; **P** removal from anaerobic supernatants by struvite crystallization: long term validation and process modeling. Water Res., v. 36 (8), p. 1927-1938, 2002.

BHATTACHARYYA, K.G.; SEN GUPTA, S.; Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review. Adv. Colloid Interface Sci., v.140, p.114–131, 2008.

BRADY, R.; WOONTON, B.; GEE, M.L.; O'CONNOR, A.J.; Hierarchical mesoporous silica materials for separation of functional food ingredients — A review R. Innovative Food Sci. Emerging Technol., v. 9, p. 243–248, 2008.

BRUNAUER, S.; DEMNING, L. S.; DEMING, W. S.; TELLER, E.; **On a theoryof the van der Waals adsorption of gases**. J. Amer. Chem. Soc., v. 62, p. 1723-1732, 1940.

BRUENING M.L.; MITCHELL, J.S.; BRADSHAW, J.S.; IZATT, R.M.; BRUENING, R.L.; Effect of Organic Solvent and Anion Type on Cation Binding with Silica Gel Bound Macrocycles and Their Use in Designing Selective Concentrator Columns. Anal. Chem., v. 63, p. 21, 1991.

BRUNEL, D.; BLANC A.C.; GALARNEAU, A.; FAJULA, F.; New trends in the design of supported catalysts on mesoporous silicas and their applications in fine chemicals. Catal. Today, v. 73, p. 139–52, 2002.

CANTO, E. L. Minerais, minérios e metais. In: De onde vem? Para onde vão? São Paulo: Moderna, 1997.

CASTRO, R. S. D.; CAETANO, L.; FERREIRA, G.; PADILHA, P. M.; SAEKI, M. J.; ZARA, L. F.; MARTINES, M. A. U.; CASTRO, G. R.; Banana Peel Applied to the Solid Phase Extraction of Copper and Lead from River Water: Preconcentration of Metal Ions with a Fruit Waste. Ind. Eng. Chem. Res., v. 50, p. 3446–3451, 2011.

CLARK, J.H.; MACQUARRIE, D.J.; WILSON, K.; Functionalized mesoporous materials for green chemistry., Stud. Surf. Sci. Catal., v. 129, p. 251-264, 2000.

CLARK, J.H.; MACQUARRIE, D.J.; TAVENER, S.J.; **Modified Silicas for Clean Technology**. Dalton Trans., p. 4297-4309, 2006.

CORNEJO, J.; PAVILOVIC, I.; ULIBARRI, M.A.; Interactions of pesticides with clays and layered double hydroxides: a review. Clay Miner. v.43, p.155-175, 2008.

CRAWFORD, R. J.; HARDING, I. H.; MAINWARING, D. E.; Adsorption and coprecipitation of multiple heavy metal ions onto the hydrated oxides of iron and chromium. Langmuir, v. 9, p. 3057-3062, 1993.

CRAWFORD, R.; HARDING, I.H.; MAINWARING, D.E.; Hydrous metal oxides as adsorbents for aqueous heavy metals. Surfact. Sci. Ser., v.78, p.675–710, 1999.

CRINI, G.; Recents developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. Prog. Polym. Sci., v. 30, p.38–70, 2005.

CRINI, G.; Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. Bioresour. Technol. V. 97, p. 1061–1085, 2006.

CYGAN, R.T.; BRINKER, C.J.; NYMAN, M.D.; LEUNG, K.; REMPE, S.L.; A molecular basis for advanced materials in water treatment. Mater. Res. Soc. Bull., v. 33(1), p. 42-47, 2008.

DIETER, H.H.; BAYER, T.A.; MULTHAUP, G.; Environmental copper and manganese in the pathophysiology of neurologic diseases (Alzheimer's disease and Manganism). Acta hydroch. Hydrob., v. 33, p. 72–78, 2005.

GABADÓN, P.; MARZAL, J.; FERRER J.; SECO A.; Single and competitive adsorption of Cd and Zn onto a granular activated carbon. Water Res., v. 30, p. 3050-3060, 1996.

GADD, M.; Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. J. Chem. Technol. Biotechnol., v. 84, p. 13–28, 2009.

HO, Y. S.; MCKAY, G.; A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on varios sorbents. Trans IChemE, v. 76, p. 332-340, 1998.

HUTTON, M. Human Health Concerns of Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic. In: Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environment. John Wiley & Sons Ltd, 1987, p. 53-68.

JAL, P.K.; PATEL, S.; MISHRA, B.K.; Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions. Talanta, v. 62, p. 1005–1028, 2004.

JARUP, L.; Hazards of heavy metal contamination, Brit. Med. Bull., v. 68, p. 167–182, 2003.

JARUP, L.; HELLSTROM, L.; ALFVEN, T.; CARLSSON, M.D.; GRUBB, A.; PERSSON, B.; PETTERSSON, C.; SPANG, G.; SCHUTZ, A.; ELINDER, C.G.; Low level exposure-cadmium and early kidney damage: the OSCAR study. Occup. Environ. Med., v. 57, p. 668–672, 2000.

KADIRVELU, K.; FAUR-BRASQUET, C.; LE CLOIREC, P.; **Removal of Cu(II), Pb (II)** and **Ni(II) by adsorption onto activated carbon cloths**. Langmuir, v. 16, p. 8404-8409, 2000.

KNIGHT, C; KAISER, G.C.; ROBOTHUM, L.H.; WITTER, J.V.; **Heavy metals in surface water and stream sediments in Jamaica**. Environ. Geochem. Health, v. 19, p. 63-66, 1997.

LEE, J.; HAN, S.; HYEON, T.; Synthesis of new nanoporous carbon materials using nanostructured silica materials as *templates*. J. Mater. Chem., v. 14, p. 478–486, 2004.

LOUBIERES, Y; LASSENCE, A.D.; BERNIER, M.; BARON, A.V.; SCHMITT, J.M.; PAGE, B; JARDIN, F; **Acute, fatal, oral chromic acid poisoning**, J. Toxicol. Clin. Toxicol. v. 37, p. 333–336, 1999.

MACHIDA, M.; FOTOOHI, B; AMAMO, Y.; OHBA T.; KANOH, H.; MERCIER, L.; **Cadmium(II) adsorption using functional mesoporous silica and activated carbon**. J. Hazard. Mat., v. 220, p. 221-222, 2012.

MACQUARRIE, D.J.; Organically Modified Micelle Templated Silicas in Green Chemistry. Top. Catal., v. 52, p. 1640–1650, 2009.

MAHMOUD, M.E.; Comparison of metal uptake properties of silica gel-bound ion exchangers and some amine derivatives.M.E. Mahmoud, Anal. Lett. V. 29, p. 1791, 1996.

MAHMOUD, M.E.; SOLIMAN, E.M.; Silica-immobilized formylsalicyclic acid as a selective phase for the extraction of iron(III). Talanta, v. 44, p. 15, 1997.

MANAHAN, S.E.; **Environmental Science and Technology**. Lewis Publishers, Boca Raton, 1997.

MASON, G.; The effect of pore space connectivity on the hysteresis of capillary condensation in adsorption—desorption isotherms. J. Colloid Interface Sci. v. 88, p. 36-46, 1982.

MASON, G.; Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, v. 390, p. 47, 1983.

MCBAIN, J. W.; An explanation of hysteresis in the hydration and dehydration of gels. J. Am. Chem. Soc., v. 57, p. 699-700, 1935.

MERCIER, L.; PINNAVAIA, T. J.; Heavy metal ion adsorbentsformed by the grafting of a thiol functionality tomesoporous silica molecular sieves: Factors affectingHg(II) uptake. Environ. Sci. Technol., v. 32, p. 2749-2754, 1998.

MIRETZKY, P.; CIRELLI A.F.; Hg(II) removal from water by chitosan and chitosan derivatives: a review. J. Hazard. Mater., v.167, p.10–23, 2009.

MOHAN, D.; PITTMAN JR., C.U.; Activated carbon and low cost adsorbents for remediation of tri and hexavalent chromium from water. J. Hazard. Mater. B, v. 137 p. 762–811, 2006a.

MOHAN, D.; SINGH, K.P.; Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse—an agricultural waste. Water Res., v. 36, p. 2304-2318, 2002.

MOHAN, D.; SINGH, K.P.; SINGH, V.K.; Trivalent chromium removal from wastewater using low cost activated carbon derived from agricultural waste material and activated carbon fabric cloth. J. Hazard. Mater., v. 135, p. 280-295, 2006b.

MOLONY, B. Minamata: Pollution and the Struggle for Democracy in Postwar Japan (review). Bull. Hist. Med. v. 77, p. 460-461, 2003.

MORTADA, W.I.; SOBH, M.A.; EL-DEFRAWY, M.M.; FARAHAT, S.E.; Study of lead exposure from automobile exhaust as a risk for nephrotoxicity among traffic policemen, Am. J. Nephrol., v. 21, p. 274–279, 2001.

MUHAMMAD, S.; SHAH, M.T.; KHAN, S.; Health risk assessment of heavy metals and their source apportionment in drinking water of Kohistan region, northern Pakistan. Microchem. J., v.98, p. 334-343, 2011.

MYERS, R.T.; Thermodynamics of Chelation. Inorg. Chem. v. 17, p. 952-958, 1978.

NAUMOV, S.; **Hysteresis phenomena in mesoporous materials**. Universit at Leipzig, Dissertation (2009) 95 pages.

NORDBERG, G.; JIN, T.; BERNARD, A.; FIERENS, S.; BUCHET, J.P.; YE, T.; KONG, Q.; WANG, H.; Lowbone density and renal dysfunction following environmental cadmium exposure in China. Ambio, v. 31, p. 478–481, 2002.

PAN, B.; PAN, B.; ZHANG, W.; LV, L.; ZHANG, Q.; ZHENG, S.; Development of polymeric and polymer-based hybrid adsorbents for pollutants removal from waters. Chem. Eng. J., v. 151, p. 19–29, 2009.

PANT, D.; JOSHI, D.; UPRETI, M. K.; KOTNALA, R. K. Chemical and biological extraction of metals present in E waste: A hybrid technology. Waste Manage. v. 32, p. 979–990, 2012.

PEREIRA, A. S.; FERREIRA, A. S.; CAETANO, L.; MARTINES, M. A. U.; PADILHA, P. M.; SANTOS, A.; CASTRO, G. R.; **Preconcentration and determination of Cu(II) in a fresh water sample using modified silica gel as a solid-phase extraction adsorbent**. J. Hazard. Mater., v. 175, p. 399-403, 2010.

PERIĆ, J.; TRGO, M.; VUKOJEVIĆ MEDVIDOVIĆ, N.; **Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite—a comparison of adsorption isotherms**. Water Res., v. 38, p.1893–1899, 2004.

PEARSON R.G.; Hard and Soft Acids and Bases. J. Am. Chem. Soc., v. 85, p. 3533-3539, 1963.

POOLE, C. F.; New trends in solid-phase extraction. Trends Anal. Chem., v. 22, p. 362-373, 2003.

REEVE, R.N.; Introduction to Environmental Analysis. John Wiley e Sons LTD, Chichester, 2002.

ROBERT, G.; MARI, G.; Human Health Effects of Metals. US Environmental Protection Agency Risk Assessment Forum, Washington, DC, 2003.

SAG, Y.; Biosorption of Heavy Metals by Fungal Biomass and Modeling of Fungal Biosorption: A Review. Sep. Purif. Rev., v. 30, p. 1–48, 2001.

SANCHEZ, C.; JULIAN B.; BELLEVILLE, P.; POPALL, M.; **Applications of hybrid** organic–inorganic nanocomposites. J. Mater. Chem., v. 15, p. 3559–3592, 2005.

SARGENTINI, E.J. Substâncias húmicas aquáticas do rio Negro-AM: Extração, caracterização, fracionamento e distribuição de metais. Tese (Doutorado em

Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, p. 23-25, 1999.

SHACKELFORD, J. F.; Ciência dos Materiais. 6<sup>a</sup> Ed. Pearson Prentice Hall, São Paulo, 2008.

SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J.; **Spectrometric Identification of Organic Compounds.** 7<sup>a</sup> Ed. John Wiley e Sons Inc., Hoboken, 2005, (cap. 2).

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOUSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIEMIEWSKA, T.; **Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity**. Pure e Appl. Chem., v. 57, p. 603-619, 1985.

STEENLAND,K.; BOFFETTA, P.; Lead and cancer in humans: where are we now? Am. J. Ind. Med., v. 38 p. 295–299, 2000.

STRACHAN, S.; Heavy metal. Curr. Anaesth. Crit. Care v. 21, p. 44–48, 2010.

TERASHIMA, Y.; OZAKI, H.; SEKINE, M.; **Removal of dissolved heavy metals by chemical coagulation, magnetic seeding and high gradient magnetic filtration**. Water Res., v. 20, p. 537-545, 1986.

USEPA. Mercury study report to congress. Washington, DC: US Environmental Protection Agency, 1997. EPA-452/R-97-008.

United States' Census Bureau. U.S. Department of Commerce. Disponível em: <<u>http://www.census.gov/#</u>>. Acesso em 31 outubro de 2012.

XIAOMEI, L., ROBERT C. B.; GEOFFREY A. L.; Heavy metals in wastewater: the effect of electrolyte composition on the precipitation of cadmium(II) using lime and magnesia. Water Air Soil Poll., v. 165, p. 131-152, 2005.

ZHOU, P.; HUANG, J.C.; LI, A.; WEI, S.; Heavy metal removal from wastewater in fluidized bed reactor. Water Res., v. 33, p. 1918-1924, 1999.

#### APÊNDICE

# 7 PARTE EXPERIMENTAL, RESULTADOS E DISCUSSÕES, E CONCLUSÃO COM DADOS ENVIADOS NO PRIMEIRO RELATÓRIO DA FAPESP JUNTAMENTE AOS DADOS APRESENTADOS NO EXAME GERAL DE QUALIFICAÇÃO

O primeiro tipo de sílica mesoporosa a se realizar tentativas de funcionalização e aplicação em extração em fase sólida foi a sílica MCM-41, utilizando-se brometo de hexadeciltrimetilamônio como *template*, no entanto, devido à dificuldade em se remover o *template* do interior de seus poros, e à baixa capacidade adsortiva deste material em experimentos de adsorção preliminares, optou-se pela mudança da sílica MCM-41 à sílica mesoporosa sintetizada utilizando-se *Pluronic P123* como *template*.

#### 7.1 Parte experimental

## 7.1.1 Síntese da sílica mesoporosa hexagonal MCM-41 via sol-gel

270 mL de água deionizada foram adicionadas a um béquer de 600 mL, e junto a esta, realizou-se a adição de 205 mL de hidróxido de amônio, realizando posterior aquecimento da solução a 50 °C. À solução sob agitação suave, adicionou-se 2 g de brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) então aguardou-se que este se solubilizasse. Ao final de sua solubilização, foram adicionados rapidamente ao béquer 10 mL de tetraetilortosilicato (TEOS), deixando que a mistura reagisse por 2 horas.

A síntese formou um precipitado branco (sílica mesopososa), o qual foi filtrado a vácuo em funil de Büchner utilizando papel de filtro quantitativo. Após a passagem de todo o solvente pelo funil, a sílica foi lavada com água deionizada, e armazenada em estufa por uma noite a 55 °C para que se completasse a remoção do solvente. Depois desta etapa, obteve-se cerca de 3,5 g de sílica com CTAB na forma de aglomerados sólidos relativamente rígidos, os quais foram suavemente macerados em graal, obtendo-se um pó finamente dividido, com o qual realizaram-se inicialmente experimentos para remoção do CTAB, bem como os posteriores experimentos de funcionalização. Esta etapa de síntese foi realizada em diversas bateladas, a fim de se obter uma massa suficiente para a realização de todos os experimentos.

## 7.1.2 Experimentos para remoção de CTAB

#### 7.1.2.1 Calcinações

Foram realizadas diversas calcinações em função da temperatura, a fim de se descobrir qual condição causava menor condensação dos grupos –OH da superfície da sílica (inativando-a à funcionalização), sendo ao mesmo tempo eficiente na remoção do CTAB do interior dos poros da sílica. Para cada experimento, utilizou-se cerca de 0,5 g de sílica, sendo o experimento realizado em diversas temperaturas: 200, 300, 400, 500, 600 e 700 °C, pelo tempo de 4 horas em cada calcinação.

#### 7.1.2.2 Extração em soxhlet

1 g de sílica contendo CTAB, foi lavada com etanol por 2 dias, sendo o solvente trocado após o primeiro dia. Após a retirada da sílica, esta foi armazenada em estufa a 55 ℃ até a remoção total do solvente desta. O mesmo se repetiu variando apenas o solvente; em invés de etanol, utilizou-se metanol, por 2 dias.

# 7.1.2.3 Lavagens com água e com solução de HNO<sub>3</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> sob ultrasom

1 g de sílica foi posto em um béquer com 50 mL de solução de HNO<sub>3</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>. O mesmo foi posto em equipamento de ultra-som à potência de 50%, no qual foram realizados 5 ciclos de 1 h, sendo que, para cada ciclo, o sobrenadante era retirado, e substituído por nova solução. Repetiu-se o procedimento, utilizando água ao invés da solução de ácido nítrico.

## 7.1.2.4 Digestão e lavagem com soxhlet

5 g de sílica com CTAB foi posta em um erlenmeyer, ao qual adicionou-se 50 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado (65 % em massa), deixando a mistura em repouso por uma noite. No dia seguinte, aqueceu-se a mistura a aproximadamente 120 °C por uma hora, e então adicionou-se lentamente com o auxílio de um conta-gotas (para evitar formação excessiva de espuma) 1,7 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, realizando a agitação manual do frasco. Realizou-se este procedimento por mais duas vezes de hora em hora, e após a última vez, aguardou-se 1 hora até o final da digestão. Em seguida, a mistura da digestão foi

lentamente vertida sobre um béquer contendo 500 mL de água deionizada, e a solução resultante foi filtrada a vácuo em funil de büchner, sendo a sílica remanescente enxaguada no próprio funil com água deionizada, simplesmente para remover o excesso de ácido clorídrico da mesma, o que formou muita espuma no interior do kitassato sob o funil devido à presença do CTAB (que é um surfactante). Então, a sílica foi armazenada em estufa até secar e posteriormente seus aglomerados foram quebrados com o auxílio de uma espátula para que esta fosse lavada em soxhlet. Para completa remoção do CTAB, e do ácido nítrico da sílica, esta foi lavada em soxhlet com 500 mL de solução etanol/água (1:1, v:v) por 2 dias, sendo que esta solução foi renovada após o primeiro dia. Após a etapa de lavagem em soxhlet, a sílica foi seca em estufa, macerada suavemente para se obter um pó finamente dividido, com o qual realizaram-se análises para caracterização da mesma.

#### 7.2 Resultados e Discussões

#### 7.2.1 Estudo sobre a remoção do CTAB

Após os experimentos para extração de CTAB por meio de calcinação, foram obtidos os seguintes espectros de infravermelho (foram realizadas 200 varreduras em resolução de 4 cm-1, por reflectância difusa), como constam na Figura 7.1, juntamente com o da sílica mesoporosa MCM-41 ainda com o CTAB:



**Figura 7.1** Infravermelho das sílicas calcinadas a 200 (*200*), 300 (*300*), 400 (*400*), 500 (*500*), 600 (*600*) e 700  $^{\circ}$ C (*700*), por 4 horas, juntamente com a sílica mesoporosa MCM-41 ainda contendo o CTAB (*sílica-CTAB*).

A partir dos espectros da Figura 7.1, é possível notar bandas de C-H proveniente dos -CH3 e -CH2- da cadeia carbônica do CTAB em 2931 e em 2850 cm<sup>-1</sup> (SILVERSTEIN, 2005) para a sílica mesoporosa MCM-41 com CTAB (*Sílica-CTAB*).

Tal perfil do espectro é mantido também para a sílica calcinada a 200 ℃ por 4 h, a qual apresentou coloração amarelada [Figura 7.2 (a)], indicando que tal temperatura não foi suficiente para remover o CTAB do interior dos poros da sílica.

Em temperaturas acima de 300, já se observa remoção quase total dessas cadeias carbônicas. Contudo, as sílicas calcinadas a 300 e 400 °C apresentaram coloração marrom escura e levemente marrom, respectivamente, conforme ilustrado pela Figura 7.2 (b) e (c), o que pode ser devido à formação de algum tipo de óxido de

nitrogênio (pois costumam apresentar tal coloração) associado à estrutura da sílica, tendo em vista que o CTAB também possui nitrogênio em sua estrutura, e, durante a calcinação, este pode ter formado algum óxido do elemento. As sílicas calcinadas de 500 a 700 °C, apresentaram coloração branca, típica do material [Figura 2 (d), (e) e (f)], o que se pressupõe remoção de toda matéria orgânica anteriormente presente no material. Apesar de tal técnica apresentar boa remoção do CTAB, outro aspecto que deve ser levado em conta com relação às calcinações é o fato de que temperaturas elevadas favorecem a condensação superficial dos grupos silanóis da sílica, inativando-a à funcionalização. A eficiência desta posterior etapa de funcionalização é uma boa medida do quão a superfície da sílica foi comprometida no processo de calcinação; portanto, foi realizada a funcionalização da sílica que seguramente teve sua superfície livre de maior parte de qualquer constituinte de CTAB durante a calcinação, sendo escolhida a sílica calcinada a 600 °C por 4 horas.



**Figura 7.2** Calcinações da sílica mesoporosa MCM-41 realizada em diversas temperaturas: (a) 200, (b) 300, (c) 400, (d) 500, (e) 600, e (f) 700  $^{\circ}$ C.

Também com relação à remoção do CTAB, constam a seguir (Figura 7.3) os espectros de infravermelho coletados a partir dos experimentos para sua remoção em soxhlet, e através em banho ultra-sônico:



**Figura 7.3** Espectros da sílica contendo o CTAB (*sílica-CTAB*), e das sílicas cuja remoção do surfactante foi realizada via lavagem em soxhlet utilizando etanol [*soxhlet (EtOH)*], e metanol [*soxhlet (MeOH)*], e também em banho ultra-sônico com água [*ultra-som (H<sub>2</sub>O)*], e com solução de ácido HNO<sub>3</sub> 0,1 mol L-1 [*ultra-som (HNO<sub>3</sub>)*].

Como pode ser notado a partir destes espectros, nenhum método foi suficiente para remover totalmente o CTAB dos poros da sílica, estando os picos já anteriormente mencionados de C-H, presentes de forma intensa em todos os casos.

Ainda a fim de se verificar se houve algum caso em que a remoção foi mais eficiente, foram realizadas análises termogravimétricas sobre estas amostras, de onde foi obtida a Figura 7.4.



**Figura 7.4** Análises termogravimétricas da sílica mesoporosa MCM-41 contendo CTAB (*sílica-CTAB*), e das sílicas cujo surfactante foi removido por meio de ultra-som utilizando água [*ultra-som* ( $H_2O$ )], e solução de HNO<sub>3</sub> 0,1 mol L-1 [*ultra-som* ( $HNO_3$ )], e das sílicas cuja remoção foi realizada em soxhlet utilizando metanol por dois dias [*sohlet* (*MeOH*)], e etanol, também por dois dias [*soxhlet* (*EtOH*)].

A partir da Figura 7.4, observa-se a presença geral de quatro etapas de perda de massa, compreendendo a primeira de 30 a 200 °C, a segunda de 200 a 300 °C, a terceira de 300 a 450 °C e a quarta e última de 450 a 750 °C. Constata-se também através da mesma figura, que as amostras *sílica-CTAB*, *ultra-som* ( $H_2O$ ) e *soxhlet* (*EtOH*), apresentaram perda total de massa de até cerca de 50%. A amostra *ultra-som* ( $HNO_3$ ) apresentou perda de massa total de 45%, enquanto a amostra *soxhlet* (*MeOH*) apresentou perda total de massa de 32%. Isso indica que o método para remoção do CTAB aplicado a esta última amostra (em comparação com as demais remoções por lavagem em soxhlet e em banho ultra-sônico) foi o mais eficiente, tendo em vista que a menor perda de massa para esta amostra, implica na existência de menor quantidade de CTAB na sílica sujeita à lavagem em soxhlet com metanol.

Ainda com relação à remoção do CTAB, sua remoção por meio de digestão e lavagem em soxhlet com 500 mL de solução etanol/água (1:1, v:v) por 2 dias, como descrita no item 7.1.2.4, gerou o espectro da Figura 7.5, como segue, e em comparação ao espectro da sílica-CTAB, sem tratamento para remoção do surfactante:



**Figura 7.5** Espectros da sílica mesoporosa MCM-41 contendo o CTAB (*sílica-CTAB*) e da mesma sílica submetida à digestão e lavagem em soxhlet (*digestão-soxhlet*).

A partir dos espectros presentes, verifica-se uma grande atenuação dos picos de C-H, indicando que tal processo foi efetivo (ao menos em certo grau) na remoção do CTAB dos poros da sílica.

Com base nos espectros de infravermelho obtidos de todas as amostras, bem como nas análises termogravimétricas, apresentaram se com características potenciais à funcionalização três tipos de sílicas mesoporosas cujas remoções do CTAB foram as mais eficientes; foram elas, (i) a sílica calcinada a 600 °C por 4 horas, (ii) a sílica cujo CTAB foi removido em soxhlet com metanol por dois dias, e (iii) a sílica cujo CTAB foi removido via digestão, seguido de lavagem em soxhlet com 500 mL de solução etanol/água (1:1, v:v) por 2 dias.

# 7.2.2 Caracterização da sílica mesoporosa MCM-41

A sílica mesoporosa calcinada a 600 ℃ por 4 horas (cujas condições foram suficientes para remover praticamente todo CTAB de seus poros) apresentou uma área de 1034,8 ± 2,7 m²/g (a qual foi obtida segundo o método de BET), e, de acordo com as Figuras 7.6 e 7.7, constata-se que foram obtidas tanto partículas com tendências a formatos esféricos como com tendências a formatos hexagonais. No mais, estas apresentaram tamanhos de partícula irregulares, o que pode implicar em dificuldades com relação a experimentos em fluxo, devido à possibilidade de haver elevada compactação destas partículas na coluna.



Figura 7.6 Imagem de microscopia eletrônica de varredura da sílica MCM-41 calcinada a 600 °C por 4 horas.



Figura 7.7 Imagem da sílica MCM-41, mostrando aglomerado com partículas de tamanhos e formas irregulares.

Conforme a Figura 7.8, onde se encontram as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, observa-se que o material apresentou uma isoterma do tipo

IV, e que não houve histerese com relação à adsorção e à dessorção, o que indica que o material apresenta uma distribuição de diâmetro de poros homogênea. Tal informação corrobora com os dados da Figura 7.9, que demonstra um estreito pico de distribuição de diâmetro poros, apresentando um diâmetro de poro da ordem de 3,1 nm.



Figura 7.8. Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio para a sílica mesoporosa MCM-41.



Figura 7.9. Distribuição do diâmetro de poros da sílica mesoporosa MCM-41.

#### 7.3 Conclusão

Entre os vários métodos para remoção de surfactante testados, constatou-se que a sílica calcinada a 600 °C por 4 h foi a sílica lavada em soxhlet com metanol por 2 dias e a sílica submetida à digestão e posterior lavagem em soxhlet com solução água/etanol (1:1; v:v) obtiveram as remoções mais promissoras para que estes materiais fossem funcionalizados e aplicados em extração em fase sólida em seguida.

A sílica mesoporosa MCM-41 apresentou elevada área superficial (> 1000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) e porosidade estritamente controlada com tamanho médio de poro de 3,1 nm, no entanto, apesar de diversos métodos para se remover o surfactante do interior dos seus poros, estes não foram o suficiente para fazê-lo eficientemente, o que comprometeu a etapa de funcionalização, e portanto, optou-se pela mudança para a sílica sintetizada utilizando-se *Pluronic P123*, a qual possui tamanho de poro maior, e pode ter seu *template* mais facilmente removido, por extração com solvente orgânico.