

JANAÍNE DO ROCIO IVASSECHEN

Sílica mesoporosa como suporte sólido para o ancoramento da molécula 4-amino-3-hidrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole e aplicação na adsorção de Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) e Co(II) em amostras aquosas

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para a obtenção do título de mestre em Química.

Orientador: Gustavo Rocha de Castro

Araraquara
2016

FICHA CATALOGRÁFICA

I93s Ivassechen, Janaíne do Rocio
Sílica mesoporosa como suporte sólido para o ancoramento da molécula 4-amino-3-hidrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole e aplicação na adsorção de Cu (II), Cd (II), Ni (II), Pb (II) e Co (II) em amostras aquosas. / Janaíne do Rocio Ivassechen – Araraquara : [s.n], 2016
76 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Gustavo Rocha de Castro

1. Sílica gel. 2. Adsorção. 3. Espectroscopia de absorção atômica. 4. Ressonância magnética nuclear. 5. Íons metálicos.
I. Título.

DADOS CURRICULARES

JANAÍNE DO ROCIO IVASSECHEN

1. Dados pessoais:

1.1. *Data de nascimento:* 09/06/1986

1.2. *Nacionalidade:* Brasileira

1.3. *Naturalidade:* Ponta Grossa – PR

1.4. *Estado Civil:* Casada

1.5. *Filiação:* Pai- Miro Ivassechen

Mãe - Ana Maria Saluchinhaki Ivassechen

1.6. *Endereço:* Rua Egildo Vêscio, 215 – apto 66 – Jardim Nazareth
São José do Rio Preto – SP

2. Formação Acadêmica:

Graduação em Licenciatura em Química

Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG) – Março 2011

3. Comunicação em congressos e simpósios:

“Análise das principais dificuldades e das metodologias utilizadas no ensino e aprendizagem do conteúdo de tabela periódica”. II Simpósio de Graduação e Pós-graduação em Química da UEPG, Ponta Grossa, Paraná, 2010.

“Adsorción de especies metálicas de medios acuosos por sílica mesoporosa funcionalizada con 4-amino-2-mercaptopirimidina”. 2º Simposio Iberoamericano de Adsorción. Cartagena de Indias, Colômbia, 26 a 30 de abril de 2015.

“Characterization of corn (zea mays) leaf powder and its adsorption properties towards Cu(II) and Cd(II) from aqueous sample”. 2º Simposio Iberoamericano de Adsorción. Cartagena de Indias, Colômbia, 26 a 30 de abril de 2015.

“Synthesis and characterization of organically modified magnetic silica and its application to the adsorption of Cu(II) and Cd(II) from aqueous samples”. 2º Simposio Iberoamericano de Adsorción. Cartagena de Indias, Colômbia, 26 a 30 de abril de 2015.

“Concepções de Educação Ambiental de Professores de Química”. IX Encontro de Pesquisa da UEPG e III Simpósio de Pós-Graduação. Ponta Grossa, Paraná, 2010

“Seminários PET Ambiental”. XIII SULPET- Programa de Educação Tutorial: Função e Funcionamento. Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 3 de junho de 2010.

“Educação Científica para crianças”. XV ENAPET. Natal, Rio Grande do Norte, 25 a 30 de julho de 2010.

4. Artigo submetido

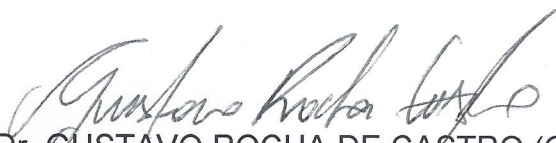
WONDRACEK, M. H. P.; JORGETTO, A. O.; SILVA, A. C. P.; IVASSECHEN, J. R.; SCHNEIDER, J. F.; SAEKI, M. J.; PEDROSA, V. A.; YOSHITO, W. K.; COLAUTO, F. CASTRO, G. R. “Synthesis of mesoporous silica-coated magnetic nanoparticles modified with 4-amino-3-hydrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole and its application as Cu(II) adsorbent from aqueous samples”. **Applied Surface Science**.

JANAÍNE DO ROCIO IVASSECHEN

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestra em Química.

Araraquara, 07 de janeiro de 2016.

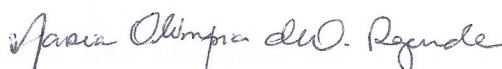
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. GUSTAVO ROCHA DE CASTRO (Orientador)
Instituto de Biociências / UNESP / Botucatu.



Prof. Dr. ARNALDO ALVES CARDOSO
Instituto de Química / UNESP / Araraquara.



Profª. Drª. MARIA OLIMPIA DE OLIVEIRA REZENDE
Instituto de Química / USP / São Carlos.

*Aos meus pais Miro (in memoriam) e Ana Maria;
meus queridos irmãos Hércules, Cleverson e Jaqueline;
Com carinho aos meus sobrinhos Alison, Gabrielly e Laura;
Com amor e gratidão ao meu esposo Euripedes Guilherme.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo Dom da Vida e os desafios que ela traz.

Ao meu Orientador, Prof. Dr. Gustavo Rocha de Castro, pela confiança, ensinamentos e muita paciência.

Aos professores que encontrei nessa caminhada, em especial aos do Departamento de Química e Bioquímica do Instituto de Biociências de Botucatu e aos do Instituto de Química de Araraquara.

Aos funcionários dos Institutos de Química (Araraquara) e Biociências (Botucatu), que contribuíram direta ou indiretamente com este trabalho, em especial à Maria Isabel, funcionária da biblioteca do IQ UNESP, por toda ajuda e paciência.

Aos amigos do grupo de pesquisa: Adrielli, Alexandre, Marcos e Rafael, pelos momentos sérios de trabalho, onde enriqueceram com experiências e conhecimento e também pelos momentos de descontração tão necessários!

Em especial à Vania, por todo apoio, amizade, convivência e trocas de experiências. Deixo meu verdadeiro e sincero agradecimento por sua generosidade.

Aos colegas e amigos dos Institutos de Química e Biociências.

Não menos importante, agradeço aos meus familiares, por todos os esforços e sacrifícios, pela dedicação e paciência. Ao meu amado esposo, por todo apoio, compreensão, carinho, respeito e amor. Seu companheirismo e entusiasmo foram os maiores incentivos. Espero retribuir a altura!

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

RESUMO

A determinação direta de metais presentes em baixas concentrações em amostras de águas naturais é geralmente dificultada devido à presença de espécies interferentes. Os metais que foram estudados, Cu (II), Pb(II), Co (II), Ni (II) e Cd (II) são de interesse ambiental em razão de seu uso intensivo, distribuição e por serem absolutamente não-degradáveis podem acumular-se em matrizes ambientais manifestando toxicidade. Neste projeto desenvolveu-se a sílica como suporte sólido para o ancoramento da molécula 4-amino-3-hidrazino-5-mercaptop-1,2,4-triazole e sua aplicação na adsorção/remoção de íons em solução aquosa. O material foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), o qual apresentou bandas em 1690- 1649 e 790 cm^{-1} , característica de ligações N-H de aminas primárias do ligante. A ressonância magnética nuclear de ^{13}C e ^{29}Si (RMN) comprovam o ancoramento do ligante. As medidas de área de superfície específica pelo método de BET e diâmetro de poro resultaram em uma área de $795,51 \pm 1,14 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e poros numa gama de 1,1 a 7,1 nm. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) mostrou que o material tem formato esférico com tamanhos aproximadamente de 10 μm e a Análise por Energia Dispersiva de Raios X (EDX) mostrou uma distribuição homogênea do sililante por toda a superfície do material. Com isso, confirmou-se a ocorrência da reação de modificação. O material foi aplicado em estudos de adsorção para determinação da sua capacidade máxima, bem como estudos da influência do pH e estudos cinéticos no processo de equilíbrio. Os experimentos foram realizados pelo método de batelada. O primeiro teste foi o pH_{PZC} , que indica a melhor faixa de pH (5-9) para a adsorção. Os estudos de adsorção dos metais em solução apresentaram o melhor resultado quando o pH era igual a 6, o equilíbrio de adsorção foi atingido depois de 50 minutos de agitação. Para todas as espécies investigadas o processo de adsorção é melhor descrito pelo modelo de pseudo- segunda ordem. Com esses parâmetros estabelecidos os valores de capacidade máxima de adsorção foram encontrados, sendo 0,129; 0,102; 0,105; 0,113; e 0,076 mmol g^{-1} para o Cu, Ni, Pb, Co e Cd, respectivamente. A sílica modificada foi aplicada na pré-concentração de Cu (II) em amostras aquosas. Com um fator de enriquecimento de 20 vezes, a coluna provou ser estável ao longo de 24 ciclos de adsorção/dessorção.

Palavras-chave: SBA-15. SPE. Adsorção. Íons metálicos. FAAS. 4-amino-3-hidrazino-5-mercaptop-1,2,4- triazole.

ABSTRACT

The direct determination of metals present at trace levels in natural water samples is generally difficult due to the presence of interfering species. Metals that were studied, Cu(II), Pb(II), Co(II), Ni(II) and Cd(II) are of environmental interest because of its intensive use, distribution, and as a consequence of its non-degradability can be accumulated in environmental matrices manifesting toxicity. In this project was developed a mesoporous silica as solid support for the anchoring of 4-amino-3-hydrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole molecule to be applied in the adsorption/removal of metals from aqueous solution. The material was characterized by infrared spectroscopy (FTIR), which showed bands at 1649 and 1690- 790 cm^{-1} , characteristic of NH bonds of primary amines, existing in molecule ligand. The nuclear magnetic resonance ^{13}C and ^{29}Si (NMR) confirm the anchoring of the ligand. Measurements of specific surface area by the BET method and pore diameter resulted in an area of $795.51 \pm 1.14 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and pores in a range from 1.1 to 7.1 nm. Scanning Electron Microscopy (SEM) showed that the material has spherical shape with sizes of approximately 10 μm and the analysis by Energy Dispersive X-ray (EDX) showed a homogeneous distribution of silylant over material surface. Thus, it was confirmed the occurrence of the modification reaction. The material was applied in adsorption studies to determine its maximum adsorption capacity, as well as studies of the influence of pH and kinetic studies on the balance process. The experiments were performed by the batch method. The first test was the pH_{PZC} which indicates the best pH range (5-9) for the adsorption. Adsorption studies showed the best results when pH was near 6 and the adsorption equilibrium was attained after 50 minutes of stirring time. For all species investigated the adsorption process is better described by the pseudo- second order kinetic model. With these parameters established the maximum adsorption capacity values found were 0.129, 0.102, 0.105, 0.113 and 0.076 mmol g^{-1} for Cu(II), Ni(II), Pb(II), Co(II) and Cd(II), respectively. Modified silica was also applied in the preconcentration of Cu(II) from aqueous samples with 20 fold enrichment factor and the packed column proved to be stable over 24 cycles of adsorption/desorption.

Keywords: SBA-15. SPE. Adsorption. Metals ions. FAAS. 4-amino-3-hydrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Esquema da extração em fase sólida: empacotamento, percolação da amostra, lavagem e eluição.	19
Figura 2 -	Representação da coordenação tetraédrica entre o silício e os átomos de oxigênio.	20
Figura 3 -	Representação esquemática em duas dimensões de uma partícula de sílica coloidal.	21
Figura 4 -	Mecanismo da hidrólise ácida da sílica.	22
Figura 5 -	Mecanismo de condensação ácida da sílica.	22
Figura 6 -	Esquema de formação de materiais mesoporosos: soft-templating (A) e hard-templating (B).	26
Figura 7 -	Representação esquemática da funcionalização da superfície da sílica mesoporosa: (A) Co-condensação e (B) pós-síntese.	27
Figura 8 -	Fórmula estrutural do 4-amino-3-hidrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole	28
Figura 9 -	Esquema de um espectrômetro de absorção atômica de simples feixe	31
Figura 10 -	Representação de um processo de absorção	31
Figura 11 -	Etapas que ocorrem no nebulizador e queimador de um espectrômetro de absorção atômica durante uma determinação (M^+ = espécie metálica; X^- = ânion).	32
Figura 12 -	Método de absorção. A radiação de potência incidente P_0 pode ser absorvida pelo analito, resultando em um feixe transmitido de menor potencia radiante P .	32
Figura 13 -	Esquema da reação de síntese da sílica mesoporosa utilizando o método de co-condensação. Como produto foi obtido a sílica silalizada (Si-CPTS).	38
Figura 14 -	Reação de modificação da sílica silalizada com a molécula do ligante 4-amino-3-hidrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole. Como produto obteve-se a Si-PD.	38
Figura 15 -	Espectros de infravermelho da sílica lavada e calcinada. Condições de medida: 200 scans; resolução de 4 cm^{-1} ; temperatura ambiente (25°C).	43

Figura 16 -	Espetro obtido por espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X da sílica mesoporosa preparada por meio do processo de co-condensação.	44
Figura 17 -	Distribuição dos átomos de C, Cl, Au, Si e O na superfície da sílica sintetizada. Imagens obtidas por espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X.	45
Figura 18 -	Micrografia das amostras de sílica obtidas em microscópio eletrônico de varredura FEI, modelo Quanta 200, equipado com detector Everhart-Thorneley; o aumento variou de 500 a 5000 vezes.	46
Figura 19 -	Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si das amostras de sílica calcinada e lavada, obtidas pelo método de co-condensação. Onde o R representa a cadeia carbônica do CPTS.	47
Figura 20 -	Diâmetro de poro e isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para sílica calcinada. As medidas foram realizadas com 0,5 g de amostra; 77 K.	48
Figura 21 -	Espectro de Infravermelho obtido da sílica com o agente sililante (Si-CPTS), sílica com a molécula do ligante 4-amino-3-hidrazino-5-mercaptop-1,2,4-triazole (Si-PD) e da molécula do ligante. Condições de medida: 200 scans; resolução de 4 cm^{-1}; temperatura ambiente (25°C).	50
Figura 22 -	Espectros de RMN de ^{13}C ($\{^1\text{H}\}$-^{13}C-MAS-NMR) das amostras de Si-CPTS e da amostra Si-PD.	51
Figura 23 -	Gráfico de correlação entre pH inicial vs pH final pelo pH inicial=pH final, onde a intersecção é o valor do pH PZC encontrado experimentalmente para a Si-PD.	52
Figura 24 -	Efeito do pH sobre a adsorção de Co (II), Pb (II), Ni (II), Cu (II), e Cd (II) para a Si-PD.	54
Figura 25 -	Isoterma apresentando o comportamento da adsorção da Si-PD em relação ao tempo, para as soluções de Co (II), Pb(II), Ni(II), Cu(II) e Cd (II).	55
Figura 26 -	Linearização do comportamento da Si-PD em relação ao tempo de contato com os íons metálicos em solução, modelo pseudo primeira ordem.	58
Figura 27 -	Linearização do comportamento da Si-PD em relação ao tempo de contato com os íons metálicos em solução, modelo pseudo segunda ordem.	59

Figura 28 -	Esquema de ligação das espécies metálicas na superfície da sílica modificada com moléculas de Purpald®.	60
Figura 29 -	Isoterma do experimento de capacidade máxima de adsorção dos íons metálicos na superfície da Si-PD.	61
Figura 30 -	Isotermas de adsorção da Si-PD linearizadas de acordo com o modelo de Langmuir.	62
Figura 31 -	Esquema do sistema utilizado na pré-concentração das espécies metálicas estudadas em meio aquoso.	65
Figura 32 -	Influência da vazão de percolação da amostra para solução contendo íons Cu (II) na coluna de Si-PD.	66
Figura 33 -	Influência da concentração do eluente, ácido nítrico, para dessorção de íons Cu (II) na superfície da Si-PD.	67
Figura 34 -	Influência da vazão do eluente, para a dessorção dos íons Cu (II) na superfície da Si-PD.	68
Figura 35 -	Comportamento da coluna de Si-PD em ciclos contínuos de adsorção e dessorção de íons Cu (II) em solução aquosa.	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Análise elementar de C dos materiais obtidos a partir de diferentes tempos de adição do agente sililante.	41
Tabela 2 -	Valores do modelo pseudo segunda ordem para adsorção dos íons e seus valores de N_f teóricos e experimentais, referentes a Si-PD.	59
Tabela 3 -	Valores experimentais e teóricos para a capacidade máxima de adsorção de Cu (II), Cd (II), Co (II), Ni (II) e Pb (II)	63
Tabela 4 -	Dados comparativos referentes a capacidade de adsorção de espécies metálicas com materiais similares, encontrados na literatura	64

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Iniciais dos autores da equação BET (Brunauer, Emmett, Teller)
CPTS	3-Cloropropiltrietoxisilano
DMF	N, N-Dimetilformamida
EDX	Energia Dispersiva de Raio X
FAAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização por Chama (<i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>)
Fig.	Figura
FTIR	Infravermelho com Transformadas de Fourier (<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PZC	Ponto de Carga zero (<i>Point of Zero Charge</i>)
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
Si-CTPS	Sílica com agente sililante
Si-PD	Sílica modificada com Purpald® (4-amino-3-hidrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole)
TEOS	Tetraetilortosilicato

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	Utilização de suportes sólidos em extração em fase sólida	18
1.2	A sílica	19
1.2.1	Sílica mesoporosa e templates	22
1.2.2	Síntese	22
1.2.3	Funcionalização	26
1.3	O ligante 4-amino-3-hidrazino-5-mercaptop-1,2,4-triazole	27
1.4	Aplicação das sílicas SBA-15 modificadas em procedimentos de adsorção de espécies metálicas	28
1.5	Espectrometria de absorção atômica	30
2	OBJETIVOS	34
3	MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1	Reagentes e soluções	35
3.2	Equipamentos	35
3.3	Preparação da sílica mesoporosa	37
3.4	Modificação da superfície da sílica mesoporosa	37
3.5	Determinação do Ponto de Carga Zero (<i>Point of zero charge</i> – PZC)	38
3.6	Experimentos em batelada	39
3.7	Experimentos de pré-concentração em coluna	40
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1	Caracterização da sílica mesoporosa	41
4.2	Caracterização da sílica modificada com o ligante 4-amino-3-hidrazino-5-mercaptop-1,2,4-triazole	49
4.2.1	Estudo da influência do pH	52
4.2.2	Estudo cinético, a influência do tempo de agitação.	55
4.2.3	Estudo da capacidade máxima de adsorção da Si-PD em relação aos íons em estudo	60

4.3	Experimentos de pré-concentração	64
4.3.1	Estudo da vazão da amostra (solução padrão)	65
4.3.2	Influencia da concentração e vazão do eluente	66
4.3.3	Teste de reutilização da coluna empacotada	69
5	CONCLUSÕES	71
	REFERÊNCIAS	72

1 INTRODUÇÃO

A contaminação ambiental por substâncias tóxicas provenientes de fontes antrópicas tem sido uma preocupação crescente da humanidade, por acarretar sérias conseqüências sobre a saúde. Dentre as várias substâncias tóxicas encontradas no ambiente, aquelas de caráter inorgânico e que não são degradadas, como as espécies metálicas, por exemplo, tem recebido atenção especial por parte dos cientistas.

Levando em consideração a contaminação dos compartimentos e a elevada toxicidade que algumas espécies metálicas apresentam, como por exemplo: cádmio, mercúrio, chumbo, níquel, entre outras, muitos métodos que visam à pré-concentração para garantir uma quantificação mais segura destas espécies, foram desenvolvidos. Uma vez que estas espécies metálicas entram nos compartimentos, como em águas naturais, por exemplo, elas participam de diversas reações, como precipitação, complexação, reações de óxido-redução, as quais podem influenciar na biodisponibilidade das mesmas. Devido a tantas interações o processo de pré-concentração não é uma tarefa fácil de ser executada, para isso são utilizados diferentes métodos, como por exemplo, extração líquido-líquido, precipitação e co-precipitação, extração em ponto nuvem e extração em fase sólida, sendo que este último método pode ser realizado utilizando materiais naturais ou sintéticos.

Dentre as várias tecnologias e métodos empregados na separação ou remoção de espécies metálicas de amostras aquosas aqueles que utilizam materiais sólidos modificados quimicamente são os mais estudados. Celulose, aluminas, quitosana e sílica são materiais muito utilizados para este propósito por permitirem que sua superfície seja modificada devido a existência de grupos hidroxil (-OH) reativos (ILER, 1979; MOREIRA; GUSHIKEN, 2002; GUSHIKEN; SILVA, 1985; PRADO; AIROLDI, 2001; JORGETTO et al., 2015).

Diversos trabalhos na literatura relatam o uso de sílica mesoporosa modificada com ligantes contendo bases de Lewis na extração de espécies metálicas. A presença de pares de elétrons livres em pontos específicos da molécula torna possível o estabelecimento de uma ligação covalente entre a espécie metálica em solução e a fase sólida, ocorrendo então a remoção/separação da mesma da solução inicial.

Levando em consideração o grande potencial dos materiais mesoporosos e do ligante 4-amino-3-hidrazino-5-mercaptop-1,2,4-triazole, este trabalho tem por objetivo apresentar os resultados referentes a aplicação do material híbrido na adsorção dos íons Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) e Co(II) em amostras aquosas.

Uma vez obtido o material e após caracterização adequada este poderá ser aplicado em estudos de pré-concentração das espécies metálicas mencionadas em amostras de águas naturais.

1.1 Utilização de suportes sólidos em extração em fase sólida

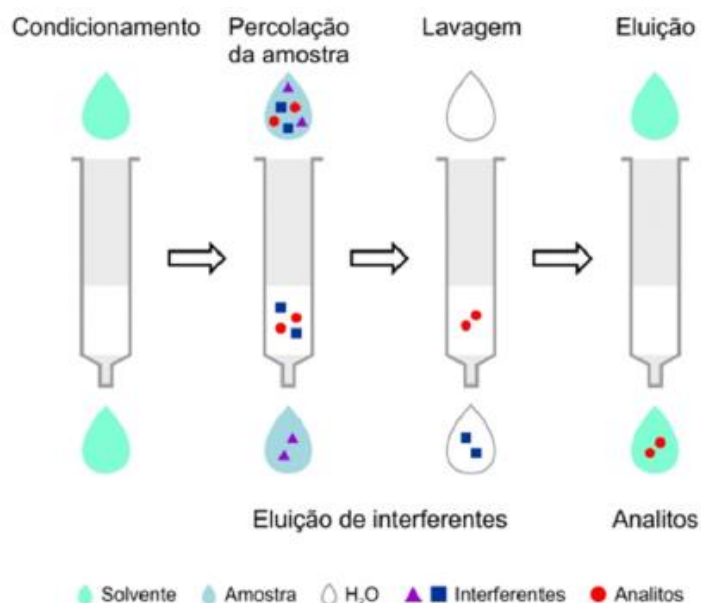
Para extrair ou recuperar íons metálicos da água existem técnicas como, permuta iônica, precipitação química, osmose reversa, eletrodiálise, adsorção entre outras (SAITO; ISOGAI, 2005; FU; WANG, 2010).

A adsorção é bastante usada no processo de extração de fase sólida por ser uma técnica de baixo custo e com grande eficiência (FU; WANG, 2010; KARNIB et al., 2014). Existem muitos adsorventes, entre os quais se pode citar o carvão ativado, considerado o mais comum e mais utilizado por ter um grande número de micro e mesoporos resultando em uma elevada área superficial. Porém seu uso está sendo repensado, devido ao elevado custo na obtenção do mesmo (FU; WANG, 2010).

Matrizes ambientais, não são analisadas diretamente pela grande maioria dos equipamentos disponíveis, como por exemplo, cromatografia líquida e espectrometria de absorção atômica em chama. Para maioria das técnicas disponíveis é necessário que a matriz seja removida previamente, pois seus vários componentes podem interferir na identificação da espécie em estudo. Em grande parte das análises, onde o objetivo se concentra na quantificação de espécies metálicas, as amostras precisam ser pré-concentradas e para isso o método mais usado é o de extração em fase sólida, que por ser um método simples, rápido, pode ser automatizado tornando este processo economicamente viável (XIE et al., 2007; YILMAZ; HAZER; KARTAL, 2013).

O processo de extração em fase sólida é rápido por precisar apenas de três passos: retenção, lavagem e eluição (WELLS; SIMPSON, 2000). Permitindo assim, a concentração e a purificação do analito (CAMEL, 2003). Preenchendo um cartucho com um material adsorvente e passando a amostra líquida por esse material as espécies de interesse ficarão retidas na fase sólida. Após separação do analito da matriz inicial a fase sólida deve ser lavada para remoção dos interferentes, só então os íons poderão ser eluídos por um eluente específico, que pode ser um líquido miscível em água (WELLS; SIMPSON, 2000). A Figura 1 ilustra um esquema de um procedimento de extração em fase sólida.

Figura 1 - Esquema da extração em fase sólida: empacotamento, percolação da amostra, lavagem e eluição.



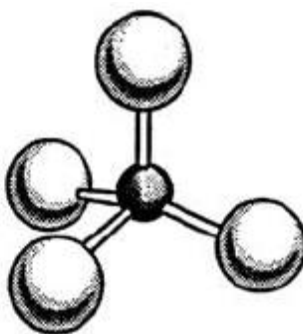
Fonte: Caldas et al. (2011).

Os elementos traços são geralmente adsorvidos em fases sólidas através de interações eletrostáticas, como por exemplo, forças de Van der Waals, interações hidrofóbicas ou ainda pela formação de ligações químicas (CAMEL, 2003).

1.2 A sílica

O dióxido de silício, sílica, que pode ser de origem natural ou sintética, cristalina ou amorfa. O monômero de construção da sílica e silicatos é o tetraedro SiO_4 , quatro átomos de oxigênio nas extremidades de um tetraedro regular com um íon de silício na cavidade central, como ilustrado na Figura 2. Na superfície da sílica são encontrados os grupos silanóis ($-OH$), formados no decorrer das sínteses durante as etapas de condensação e polimerização do $Si(OH)_4$ ou como resultado da rehidroxilação da sílica (processo no qual a sílica é tratada com solução aquosa) (BERGNA, 2006).

Figura 2 - Representação da coordenação tetraédrica entre o silício e os átomos de oxigênio.



Fonte: Bergna (2006).

Dentre os vários tipos de suportes sólidos disponíveis a sílica é um dos materiais mais utilizados devido a sua elevada área de superfície com a presença de grupos silanóis (OH), os quais, devido a sua elevada reatividade, permitem a imobilização de moléculas orgânicas específicas através de reações químicas. Além destas características a sílica ainda apresenta elevada estabilidade térmica e mecânica (CAMEL, 2003; FERREIRA et al., 2011; XIE et al., 2007; WALCARIUS; MERCIER, 2010).

O desenvolvimento do método sol-gel, fez da sílica um dos materiais mais empregados em procedimentos de extração em fase sólida devido à possibilidade de produzir materiais com características desejáveis, como por exemplo, elevada densidade de grupos silanóis (-OH), elevada área superficial, tamanho de poro específico e com diferentes formatos (GUSHIKEN; SILVA, 1985; GOMES et al., 1998; MENEZES; MOREIRA; CAMPOS, 1996). O processo sol-gel ainda apresenta a vantagem de poder ser aplicado na síntese de materiais em temperatura ambiente (sem a necessidade de aquecimento). (SINGH et al., 2014).

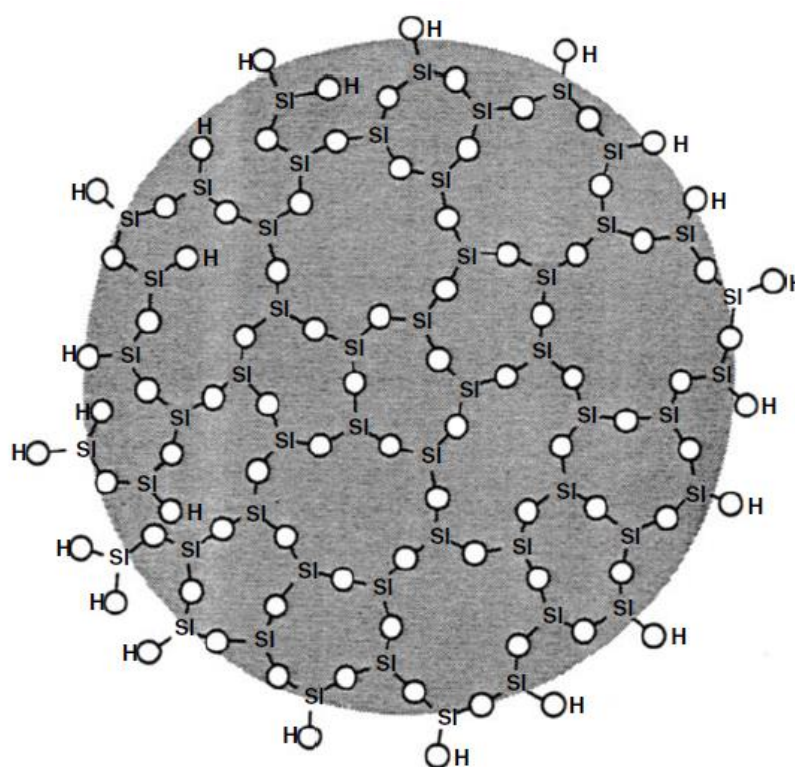
Entende-se por processo sol uma dispersão estável de partículas coloidais sólida num líquido. Estável significa nesse caso, que as partículas sólidas não se organizem ou aglomerem numa quantidade significativa. Se o líquido for água, a dispersão é conhecida como hidrossol ou aquosol. Se orgânico, a dispersão é organosol.

O termo gel é aplicado a sistemas compostos de esqueletos sólidos de partículas coloidais ou polímeros delimitadores em fase líquida. A secagem de gel por evaporação em condições normais resulta em um gel seco chamado de

xerogel. Aerogel é uma dispersão coloidal de partículas no gás. (BERGNA, 2006).

Sílica coloidal é uma forma de se referir a uma dispersão concentrada e estável ou “sol” feito de partículas densas e distintas de sílicas amorfas de partículas de tamanhos uniforme de 5 a 1500 nm e especialmente de 5 a 100 nm. Num sentido amplo, sílica gel é também sílica coloidal sílica coloidal porque consistem de partículas de sílica de tamanho coloidal que abrange de 1 a 1000 nm de diâmetro (BERGNA, 2006). Na Figura 3 pode ser observada uma representação de uma partícula com a superfície recoberta por grupos hidroxila.

Figura 3 - Representação esquemática em duas dimensões de uma partícula de sílica coloidal.



Fonte: Bergna (2006).

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; MERCIER, 2010).

Em geral, a produção da sílica gel inclui quatro estágios: hidrólise, condensação, crescimento e agregação. As Figuras 4 e 5 apresentam a hidrólise e a condensação ácida da sílica.

Figura 4 - Mecanismo da hidrólise ácida da sílica.

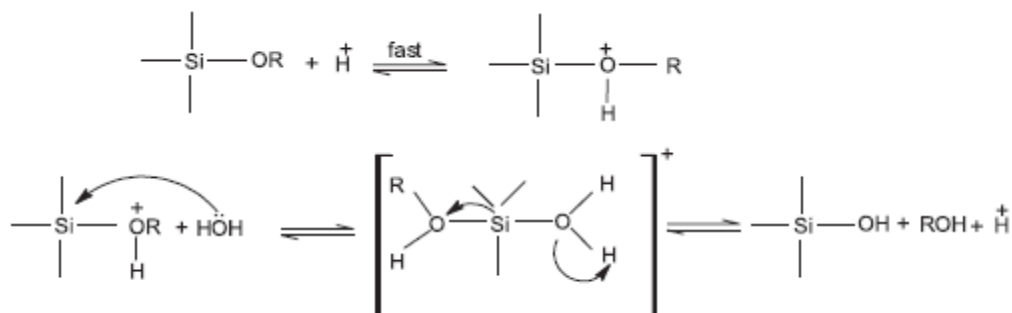
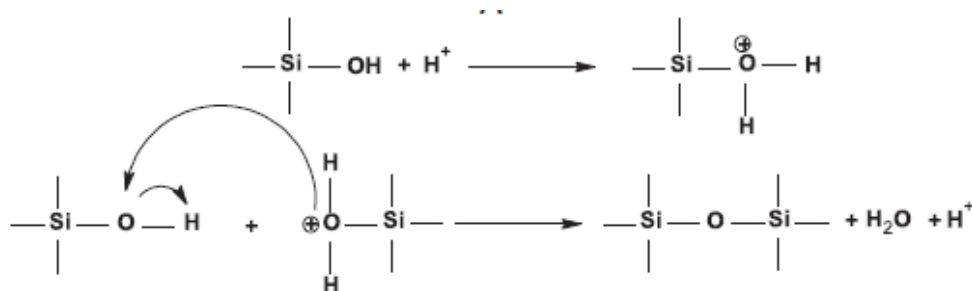


Figura 5 - Mecanismo de condensação ácida da sílica.



O tamanho, a morfologia e a forma podem ser controladas pela cinética da reação, o uso de templates catiônicos, surfactantes não-iônicos, polímeros, eletrólitos, etc. (SINGH et al., 2014)

1.2.1 Sílica mesoporosa e templates

Materiais a base de sílica têm sido sintetizados na presença de surfactantes, os quais possuem a finalidade de determinar o diâmetro do poro formado, bem como determinar o formato do mesmo, originado assim os materiais mesoporosos e macroporosos (WALCARIUS; MERCIER, 2010).

Os materiais porosos são muito utilizados como adsorventes, catalisadores e suportes para catalisadores. As zeólitas proporcionam excelentes propriedades catalíticas em virtude de sua rede de alumino-silicato cristalino, porém seus poros relativamente pequenos limitam suas aplicações,

iniciando, assim a busca por maneiras de alargar esses poros (CIESLA e SCHÜTH, 1999).

Desde o desenvolvimento dos sólidos mesoporosos molecularmente ordenados, denominados família M41S, pela Mobil Oil Corporation em 1992, a aplicação de sílicas em nanoescala tem atraído a atenção (MORITZ; GESZKE-MORITZ, 2015).

Os cientistas da Mobil Oil Corporation apresentaram em 1992, o primeiro sólido mesoporoso sintetizado com arranjo de poros regularmente ordenado e uma estreita distribuição de tamanho de poros, usando surfactantes iônicos como direcionadores de estrutura. Dentro desse novo grupo, variando as condições da síntese poderia se obter diferentes formatos, os MCM (Mobil Composition of Mater) podem ser hexagonal (MCM-41), cúbico (MCM-48) ou lamelar (MCM-50) (MAGALHÃES, 2011; AUGUSTO FILHA, 2011; CIESLA; SCHÜTH, 1999).

Em 1998, Zhao e colaboradores, reportam a síntese de uma nova família, a Santa Bárbara Amorfa, SBA. São sílicas mesoporosas altamente ordenadas, sintetizadas em meio ácido, tendo surfactante não iônico poli(óxido de etileno) (PEO) e o copolímero poli(óxido de alquilenos) como direcionador de estrutura.

Dentro dessa família, podem-se encontrar as estruturas cúbicas (SBA-11), hexagonais-3D (SBA-12), hexagonais (SBA-15) e cúbicas em forma de gaiola (SBA-16). Em comparação com a MCM-41, a sílica mesoporosa SBA-15 apresenta tamanhos de poro maior (4,6 a 30 nm), parede de poro mais espessa (3,1 a 6,4 nm), maior estabilidade térmica e mecânica. Ela pode ser obtida com área superficial que varia de 690 a 1040 m²g⁻¹ (ZHAO et al., 1998; MAGALHÃES, 2011; AUGUSTO FILHA, 2011).

1.2.2 Síntese

Existem diversas maneiras de sintetizar sílicas mesoporosas. A maioria delas é baseada no uso de “templates”, moléculas orgânicas que são usadas como direcionadores de estrutura (MORITZ; GESZKE-MORITZ, 2015). Inicia-se com a diluição do surfactante, ocasionando a formação de micelas. A fonte de silício é adicionada a solução, um ácido ou base age como catalisador,

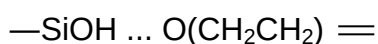
desencadeando a polimerização da sílica. As interações entre a sílica polimerizada e a micela resultam na precipitação e formação da mesoestrutura e, após a formação da sílica, o surfactante pode ser removido por calcinação ou extração com solvente apropriado (AUGUSTO FILHA, 2011).

As ligações entre a sílica e o surfactante ocorrem via interações não covalentes, ou seja, ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas em meio aquoso. Essas interações, entre os silicatos e o surfactante, são os fatores-chave para ajustar o tamanho, a morfologia e a grande variedade de estruturas mesoporosas.

Os surfactantes (agentes de ativação superficial) têm duas regiões distintas em sua estrutura química, uma hidrofóbica e outra hidrofílica (SINGH et al., 2014; AUGUSTO FILHA, 2011). Sendo assim, há uma tendência de migrar para a interface, reduzindo a tensão e a energia livre superficial, por isso também são chamados de tensoativos (AUGUSTO FILHA, 2011).

Surfactantes anfifílicos são caracterizados pelo balanço hidrofílico-lipofílico (HLB), uma razão relativa de grupos polares e não-polares no surfactante. Ou seja, é o balanço entre porções solúveis em água e solúveis em óleo na superfície ativa da molécula. Compostos com $HLB > 12$ são principalmente hidrofílicos e solúveis em água. Outros com valores muito baixos são hidrofóbicos e insolúveis em água (SINGH et al., 2014).

Os surfactantes são classificados ainda como catiônicos, aniônicos ou não iônicos. Os catiônicos, isso se aplica também a alguns polímeros, adsorvem na superfície da sílica por interações eletrostáticas, desde que o pH do sistema esteja acima de 2 e a sílica esteja carregada negativamente. Os aniônicos não adsorvem na sílica no pH neutro, devido a carga similar entre o sólido e o adsorbato. Porém, na presença de cátions metálicos polivalentes na faixa de pH em que se hidrolisam, é possível ocorrer a adsorção na superfície da sílica. Os não-iônicos interagem com a superfície da sílica por ligações de hidrogênio entre o oxigênio do éster e os grupos hidroxí da superfície da sílica, como apresentado na equação 1 (SOMASUNDARAN; ZHANG, 2006).

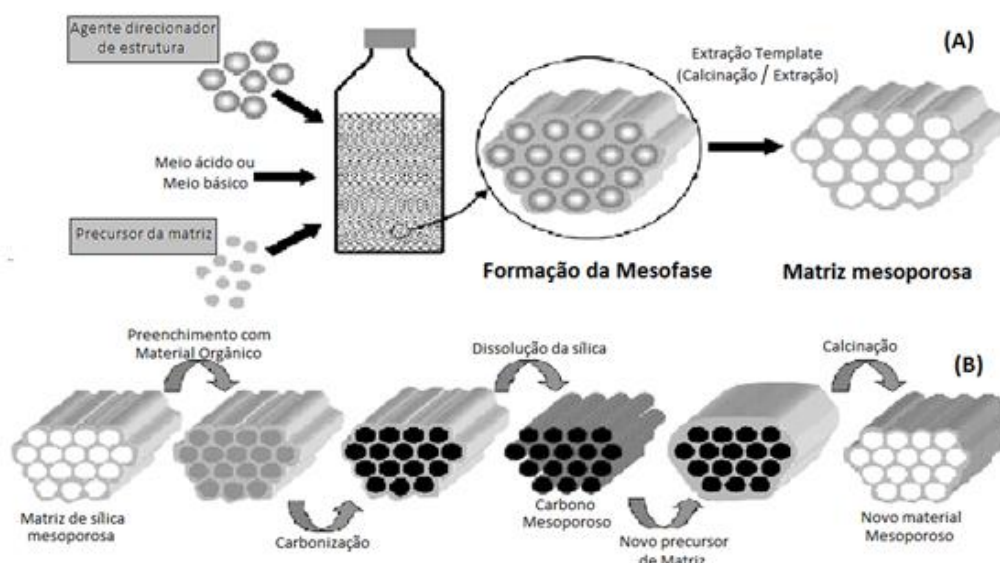


(1)

Dois métodos são mais usados, no primeiro o precursor de sílica se condensa em torno do surfactante, chamado de “soft-templating”. Após a formação da mesofase, esse template é removido por calcinação ou extração com solvente adequado (MORITZ; GESZKE-MORITZ, 2015). Essa estratégia permite um controle maior na formação da mesofase, da morfologia das partículas e diâmetro de poros. Se as condições de síntese forem alteradas, como o agente de inchaço, presença de sais inorgânicos, relação entre precursor da matriz e o surfactante, temperatura, entre outros, é possível modificar o tamanho dos poros (MORITZ; GESZKE-MORITZ, 2015).

No segundo método, o “hard-templating”, um material mesoporoso é utilizado para desenvolver outro. Por exemplo, utiliza-se uma sílica mesoporosa com a superfície carregada, com sacarose, e esse preenchedor é carbonizado a vácuo. A dissolução da “casca” de sílica pode ser feita com NaOH ou HF, expondo a estrutura de carbono do novo material mesoporoso. Esse método é usado na produção de carvão mesoporoso, este por sua vez, serve de matriz replicadora para óxidos mesoporosos de metais (MORITZ; GESZKE-MORITZ, 2015). O esquema apresentado na figura 6, ilustra a obtenção de um material mesoporos utilizando surfactante como template.

Figura 6 - Esquema de formação de materiais mesoporosos: soft-templating (A) e hard-templating (B).



Fonte: Adaptado de Moritz e Geszke-Moritz (2015).

1.2.3 Funcionalização

Uma das grandes desvantagens das sílicas mesoporosas reside na sua natureza pouco reativa em relação ao ancoramento direto de moléculas orgânicas, por isso sua aplicabilidade exige a modificação de sua superfície. Além disso, as reações de modificação permitem adaptar a sua superfície para aplicações mais específicas (GARCÍA et al., 2007).

A formação de um material híbrido (inorgânico-orgânico) é uma forma de melhorar as características da sílica. Na sua superfície ela contém um elevado número de grupos silanois, que podem reagir com agentes sililantes e tornar sua superfície funcional.

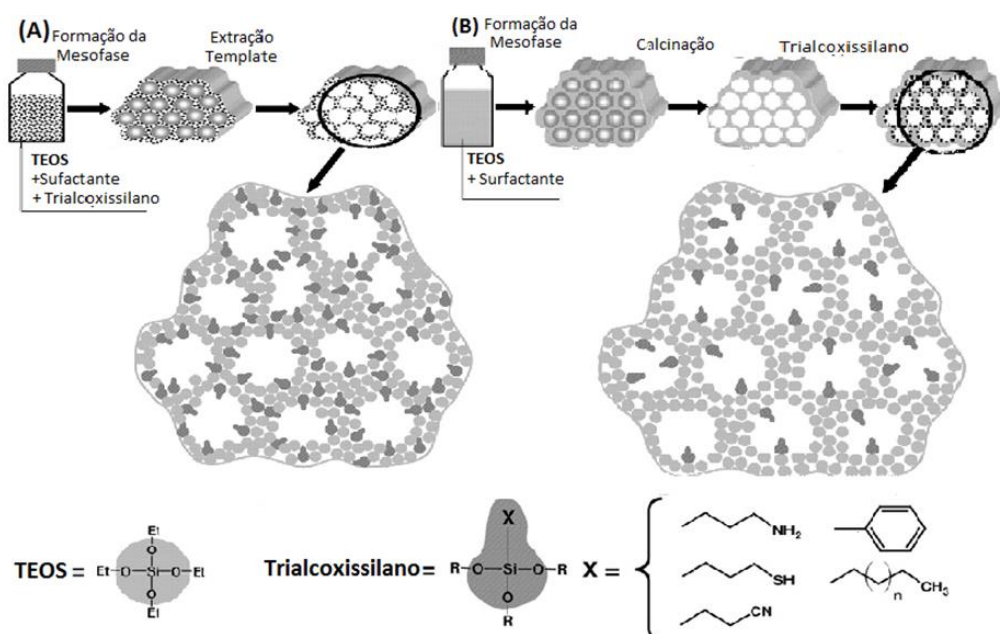
Existem dois principais métodos de modificação de materiais mesoporosos: direta (co-condensação) e indireta (enxerto).

Por meio da rota direta, no qual o precursor tetralcoxissilano se co-condensa com um trialcoxissilano organofuncionalizado, formam-se materiais mesoporosos com distribuição homogênea de grupos funcionais, com estrutura

de poros desordenada. Devido à baixa estabilidade térmica, pela introdução de grupos orgânicos a remoção do surfactante é realizada pelo processo de extração por solvente.

Pela rota indireta, ou método de funcionalização pós-síntese, primeiramente ocorre a reação entre o agente sililante e o modificador orgânico em meio não aquoso e, posteriormente, a estrutura resultante é incorporada na superfície da sílica por meio de reações com os grupos silanóis. (MORITZ; GESZKE-MORITZ, 2015; AUGUSTO FILHA, 2011). A Figura 7 ilustra os dois métodos.

Figura 7 - Representação esquemática da funcionalização da superfície da sílica mesoporosa: (A) Co-condensação e (B) pós-síntese.



Fonte: Adaptado de Moritz; Geszke- -Moritz (2015).

1.3 O ligante 4-amino-3-hidrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole

O ligante é escolhido de acordo com o metal a ser estudado (WALCARIUS; MERCIER, 2010). A afinidade dos íons metálicos por uma molécula pode variar de acordo com as bases de Lewis disponíveis nesta. Segundo Pearson, um ácido mole é um aceitador de elétrons de baixa carga positiva, com tamanho grande e vários elétrons externos facilmente excitados. E um ácido duro é um aceitador de elétrons com carga positiva alta, pequeno e não tem elétrons externos facilmente excitados (PEARSON; SONGSTAD, 1967).

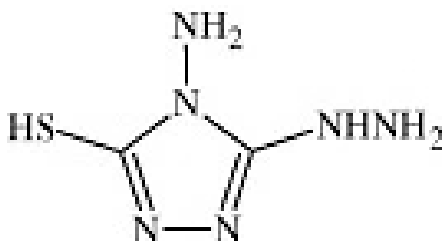
O Cu (II), Ni (II), Co (II) e o Pb (II) são considerados ácidos intermediários, os quais podem ter afinidade tanto por bases duras, onde a ligação ocorre

praticamente por interações eletrostáticas, quanto pelas bases moles, onde as interações ocorrem por ligações covalentes. Normalmente, para estes íons, utilizam-se ligantes contendo N.

O Cd (II) é considerado um ácido mole, ele tem afinidade pelo nitrogênio e pelo enxofre, mas a afinidade pelo N é mais fraca em comparação com o S (PEARSON, 1963; PEARSON; SONGSTAD, 1967; CAMEL, 2003).

O ligante 4-amino-3-hidrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole, comercialmente chamado de Purpald® possui grupamentos amina e um S, que são bases de Lewis, os quais possuem pares de elétrons livres que podem ser compartilhados. Assim, espécies metálicas podem ser adsorvidas através da formação de ligações químicas e físicas na molécula do Purpald®.

Figura 8 - Fórmula estrutural do 4-amino-3-hidrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole



Fonte: ZarroK et al. (2012).

O ligante 4-amino-3-hidrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole tem massa molar de $146,17 \text{ g mol}^{-1}$ e fórmula molecular $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_6\text{S}$, é usado na identificação de aldeídos (FREITAS, 2012), como inibidor de corrosão de aço carbono (ZARROK et al., 2012), como agente cromogênico (KERR; MIKE, 1998) e em análise de formaldeídos (LEE; FRASCH, 2001).

1.4 Aplicação das sílicas SBA-15 modificadas em procedimentos de adsorção de espécies metálicas

Uma das muitas áreas de aplicação das sílicas mesoporosas está na adsorção de metais (WALCARIUS; COLLINSON, 2009).

Pela definição, o fenômeno da adsorção consiste na retenção de substâncias líquidas, gasosas ou dissolvidas em sua superfície, sendo possível a ocorrência de dois tipos de interação, a adsorção física (fisissorção), em que

as interações ocorrem por forças intermoleculares do tipo Van der Waals (interação de dispersão ou dipolo-induzido, também chamada de forças de London, e interação dipolo-dipolo, por exemplo); e a quimissorção, as interações ocorrem por meio de ligações químicas (normalmente covalentes), que tendem a um número de coordenação máximo com o substrato (MIMURA; SALES; PINHEIRO, 2010).

A utilização da sílica mesoporosa SBA-15 com a superfície modificada na adsorção de íons metálicos é descrita em alguns trabalhos.

Da'na e Sayari funcionalizaram a sílica SBA-15 com 3-aminopropilssilano e a utilizaram na adsorção de Cu (II) em solução aquosa. A APTS-SBA-15 apresentou uma melhor adsorção de Cu (II) quando a temperatura, a concentração e o pH inicial da solução foram aumentados (DA'NA; SAYARI, 2011).

Perez-Quintanilla et al. (2006) utilizaram a 2-mercaptopirimidina como modificador da superfície da SBA-15 e pelo processo homogêneo obtiveram adsorção de 0,16 mmol g⁻¹ de Hg (II) em solução aquosa, valor maior que os outros materiais testados no mesmo estudo.

Shahbazi, Younesi e Badiei (2011) funcionalizaram com MDA (*melamine-based dendrimer amines*) e obtiveram capacidades de adsorção de 130, 126 e 98 mg g⁻¹ para o Pb(II), o Cu (II) e o Cd (II), respectivamente. O pH ótimo de trabalho foi 4 e o modelo de pseudo primeira ordem é o que melhor descreveu o comportamento da MDA-SBA-15 para os metais citados.

Bai et al. (2011) produziram um adsorvente de íons metálicos utilizando a sílica modificada com dicarbamato. A capacidade de adsorção para os íons Pb (II), Cd (II), Cu (II) e Hg (II) em solução aquosa foram de 0,34; 0,36; 0,32 e 0,40 mmol g⁻¹, respectivamente.

Jorgetto et al. (2015) aplicaram a SBA-15 modificada com 4-amino-2-mercaptopirimidina na adsorção de Cu (II), Zn (II), Cd (II), Ni (II) e Pb (II) em solução aquosa. As capacidades de adsorção do material para cada íon foram de 13,0 µmol g⁻¹ para o Zn (II); 12,3 µmol g⁻¹ para o Cu (II); 3,45 µmol g⁻¹ para o Ni (II); 2,45 µmol g⁻¹ para o Pb (II) e 0,60 µmol g⁻¹ para o Cd (II).

1.5 Espectrometria de absorção atômica

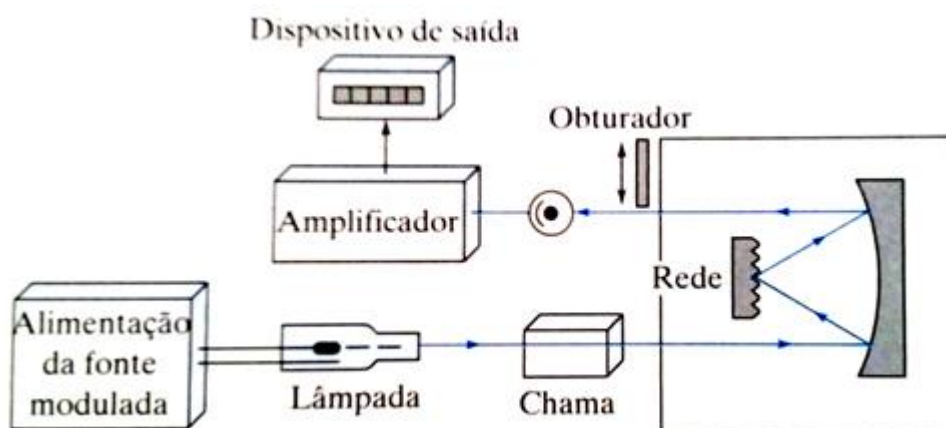
A espectrometria e os métodos espectrométricos referem-se a medida da intensidade de radiação com um transdutor fotoelétrico ou com outro dispositivo eletrônico. Muitos são os métodos que fazem uso da medida de radiação eletromagnética e dentre eles pode-se destacar a espectrometria de absorção atômica (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009 b).

A espectrometria atômica teve seu início nos testes de chama, realizados por Talbot em 1826, através dos quais muitos elementos foram identificados (METCALFE; PRICHARD, 1987). Bunsen e Kirchhoff em seus trabalhos publicados nos anos de 1859 e 1860 explicaram a origem das linhas de Fraunhofer (linhas escuras existentes no espectro solar) e estabeleceram algumas leis gerais de absorção e emissão e descreveram as condições necessárias para observações analíticas usando chama. Após o desenvolvimento do bico de bunsen novos elementos foram descobertos por análise espectral (KOIRTYOHANN, 1991). A espectrometria de absorção atômica passou, desde seu início até os dias atuais, por contínuos avanços que resultaram nas suas principais características:

- a) Especificidade: possibilidade de identificar elementos individuais em uma dada amostra;
- b) Seletividade: capacidade de determinar baixas concentrações de uma dada espécie metálica em uma amostra, após tratamento adequado (METCALFE; PRICHARD, 1987).

Os instrumentos para espectrometria de absorção atômica são similares em seu projeto e consistem em uma fonte estável de radiação (lâmpada de cátodo oco), um suporte para amostra (célula de atomização ou sistema nebulizador/queimador), um monocromador, um detector (como um tubo fotomultiplicador, por exemplo) e um processador/computador, conforme ilustrado na Figura 9.

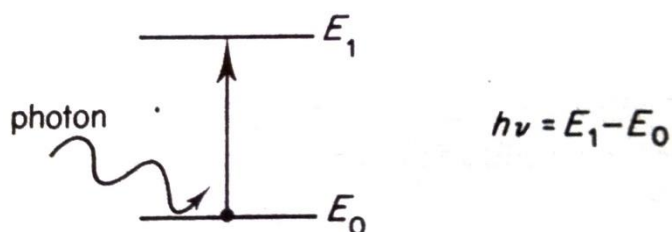
Figura 9 - Esquema de um espectrômetro de absorção atômica de simples feixe



Fonte: Holler; Skoog; Crouch (2009a).

Na espectrometria, de maneira geral, os analitos são estimulados por meio da aplicação de energia na forma de calor, energia elétrica, luz, partículas ou reação química. Antes da aplicação do estímulo, o analito encontra-se predominantemente em seu estado fundamental, de menor energia. O estímulo leva algumas das espécies do analito a sofrerem uma transição para um estado de mais alta energia, ou estado excitado. Informações sobre o analito podem ser adquiridas medindo a radiação eletromagnética emitida ou absorvida, ou ainda a radiação espalhada em consequência da excitação. Na espectrometria de absorção atômica as informações (concentração e/ou identidade do analito) são obtidas a partir do processo de absorção, o qual encontra-se representado na Figura 10.

Figura 10 - Representação de um processo de absorção

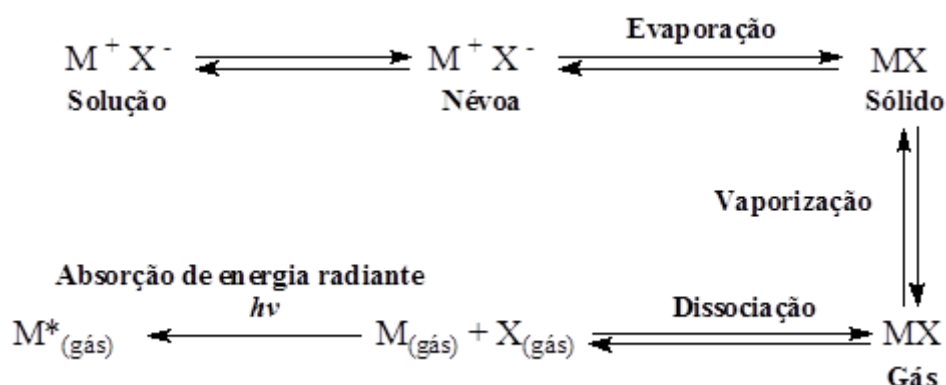


Fonte: Metcalfe; Prichard (1987).

Uma série de etapas acontece no equipamento em curto espaço de tempo antes do processo de absorção. Estas etapas estão ilustradas na Figura 11 e

dizem respeito ao processo de atomização do analito. Após a amostra entrar no nebulizador a solução é convertida em uma névoa com gotículas minúsculas e em seguida ocorre o processo de dessolvatação. Após a dessolvatação o aerossol é volatilizado para formar moléculas gasosas e a dissociação dessas moléculas da origem ao vapor atômico (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009a).

Figura 11 - Etapas que ocorrem no nebulizador e queimador de um espectrômetro de absorção atômica durante uma determinação (M^+ = espécie metálica; X^- = ânion).



Fonte: Castro (2015)¹

Conforme pode ser observado na Figura 12, após a conversão da espécie metálica em um vapor atômico ocorre o processo de absorção da radiação, a qual pode ser mensurada devido a alguns dispositivos (Detector) presentes no equipamento. A quantidade de luz absorvida na altura de observação da chama depende da concentração das espécies atômicas presentes. Considerando a radiação incidente como P_0 e a radiação transmitida como P , o processo de absorção pode ser representado como ilustrado na Figura 12.

Figura 12 - Método de absorção. A radiação de potência incidente P_0 pode ser absorvida pelo analito, resultando em um feixe transmitido de menor potência radiante P .



Fonte: Holler; Skoog; Crouch (2009b).

¹CASTRO, G. R. Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, Araraquara. Comunicação pessoal. 2015.

Sendo assim, a quantidade de luz absorvida pode ser relacionada com a concentração de espécies absorvedoras por meio das equações 1,2 e 3.

$$T = P / P_0 \quad (2)$$

$$A = \log (P_0 / P) \quad (3)$$

$$A = ebc \quad (4)$$

Onde e é o coeficiente de absortividade molar, b é o caminho óptico da amostra (o largura da chama sobre o queimador) e c é a concentração do analito na solução. Levando em consideração que o valor e é uma constante para um dado elemento em um comprimento de onda fixo e o caminho óptico também é uma constante a concentração passa a ser proporcional a absorbância.

Desta forma, uma curva de calibração pode ser construída determinando-se o valor da absorbância para várias soluções de concentrações conhecidas de uma espécie analítica.

A relativa simplicidade, facilidade de operação e rapidez nas determinações faz da espectrometria de absorção atômica uma das técnicas mais utilizadas na quantificação e identificação de espécies metálicas nos mais variados tipos de amostras (FENTON, 2001).

2 OBJETIVOS

Gerais

Produzir a sílica mesoporosa com superfície modificada com 4-amino-3-hidrazino-5-mercaptop-1,2,4-triazole para ser utilizada como suporte sólido na pré concentração de íons Cu (II), Cd (II), Co (II), Ni (II) e Pb (II) em solução aquosa.

Específicos

- Sintetizar a sílica mesoporosa por co-condensação usando Tetraetilortosilicato (TEOS), Plurônic P123 e 3-cloropropiletoxissilano (CPTS);
- Funcionalizar com 4-amino-3-hidrazino-5-mercaptop-1,2,4-triazole;
- Caracterizar a sílica modificada por Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier; Análise Elementar de Carbono; medida de área superficial, determinada pelo método de BET; Microscopia Eletrônica de Varredura; Análise Semi-quantitativa por Energia Dispersiva de raios X (EDX) e Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si e ^{13}C .
- Otimizar as condições de adsorção quanto ao pH, tempo e capacidade máxima de adsorção do material pelos íons Cu (II), Cd (II), Co (II), Pb (II) e Ni (II).
- Otimizar as condições de pré- concentração dos íons de Cu (II).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção estão descritos os materiais, reagentes, soluções, equipamentos e o método utilizado na realização dos experimentos.

3.1 Reagentes e soluções

Todas as soluções utilizadas foram preparadas utilizando reagentes de alta pureza (Sigma-Aldrich). Soluções de ácidos foram preparadas pela diluição das soluções comerciais (Carlo Erba), previamente destiladas. As soluções contendo íons metálicos foram preparadas a partir de sais de nitrato (Sigma Aldrich). Na síntese e no preparo das soluções foi utilizada água ultrapura obtida a partir de sistema de purificação (Millipore-Direct-Q).

- Álcool etílico anidro p.a (Synth, $\geq 95\%$);
- *N, N*-dimetilformamida (DMF) p.a. (Fluka, $\geq 99,8\%$);
- Ácido nítrico (Carlo Erba, 65 %);
- Ácido clorídrico (Carlo Erba, 37%);
- Soluções padrão dos íons metálicos em estudo (Tritisol/Merck);
- Tetraetilortosilicato (TEOS) (Fluka, $\geq 99,0\%$);
- 3-cloropropiltrimetoxisilano (CPTS) (Fluka, $\geq 95,0\%$);
- Plurônic P 123 (P 123) (BASF);
- 4-amino-3-hidrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$);
- Sais de nitrato dos metais em estudo (Sigma Aldrich)
- Água deionizada de alta pureza (18,2 M Ω);

3.2 Equipamentos

Os espectros de infravermelho foram obtidos utilizando um espectrômetro Nicolet, modelo Nexus 670. Para cada medida o número de varredura foi 200 e a resolução 4 cm⁻¹. As pastilhas foram preparadas utilizando 2,0 mg de amostra e 200 mg de KBr.

A análise elementar foi realizada em um analisador elementar da CE Instruments, modelo EA 1110 CHNS-O, utilizando 2,0 mg de amostra.

A medida de área superficial, determinada pelo método de BET, e diâmetro de poro da amostra foi obtida utilizando medidor de área superficial Micromeritics ASAP 2010.

A microscopia eletrônica de varredura das amostras foram realizadas utilizando um microscópio FEI, modelo Quanta 200 equipado com detector de elétrons secundários, Everhart-Thorneley. A amostra foi dispersa em isopropanol e a suspensão foi gotejada sobre uma lamínula, a qual foi colada em um stub de alumínio. Após a secagem a amostra foi metalizada com ouro até uma espessura aproximada de 30 nm.

Análise semiquantitativa por Energia Dispersiva de raios X (EDX) foi realizada utilizando equipamento da Oxford Instruments, modelo Inca 250.

Os espectros de RMN de alta resolução em estado sólido foram obtidos num espectrômetro Agilent DD2 em um campo magnético de 5.9 Tesla. As amostras foram empacotadas em rotores de zircônia de 4 mm de diâmetro. Nos experimentos de ^{29}Si foi usada a sequência de eco de Hahn $\pi/2-T_r-\pi$ com pulso de $\pi/2$ de $7.5\mu\text{s}$, $T_r = 200\mu\text{s}$ (um período de rotação), tempo de espera de 30s e 14800 aquisições.

A análise quantitativa dos íons metálicos foram realizadas num espectrometro de absorção atômica, da marca Perkin Elmer, modelo AAnalyst 700.

A balança analítica utilizada é da marca Shimadzu, modelo AUW220D.

Os demais equipamentos utilizados são de uso comum a um laboratório de química, como balança semianalitica, agitadores magnéticos, estufas, pH-metros, etc.

3.3 Preparação da sílica mesoporosa

A sílica mesoporosa foi preparada utilizando-se o método de co-condensação, no qual o agente que corresponde a fonte silício tetraetilortosilicato (TEOS) foi hidrolisado na presença do agente sililante 3-cloropropiltrietoxisilano (CPTS), que é o responsável pela inserção de cadeia orgânica na sílica, para posterior fixação do ligante (JORGETTO et al., 2015). Para isso foi utilizado o procedimento segundo Zhao et al. (1998), como algumas alterações.

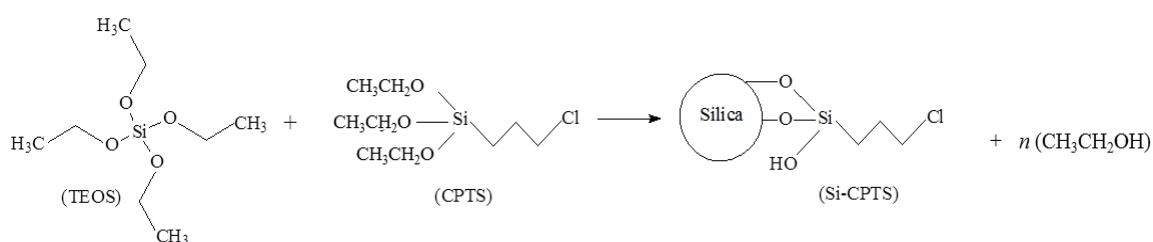
Em um bécker de 250 mL foram adicionados 125 mL de uma solução $1,9 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido clorídrico e 4,0 g de Plurônic P123, essa mistura foi agitada e aquecida a 40°C , com auxílio de uma chapa aquecedora com agitação, até a dissolução completa do Plurônic. Após a dissolução do surfactante acrescentou-se 5,0 mL de TEOS e após 30 minutos, adicionou-se 2,05 mL de CPTS (valor equimolar ao Purpald®, 0,0041 mols). Dessa forma, a síntese e o processo de silalização foram realizados em uma única etapa. Após adição do CPTS, manteve-se o aquecimento e agitação por mais 20 horas. Na sequência, transferiu-se esse material para uma estufa a 100°C , onde permaneceu por mais 24 horas. Finalmente, o material foi separado do sobrenadante com auxílio de um sistema de filtração a vácuo. Esse produto ainda foi lavado com uma mistura de etanol/água 1:1 em um sistema de soxhlet por 72 horas para remover o surfactante aderido a sílica. Utilizando essa mesma metodologia, foi realizado um teste a fim de avaliar a eficiência da silalização, acrescentando o CPTS em diferentes tempos: 10, 20, 30 e 45 minutos após a adição do TEOS.

3.4 Modificação da superfície da sílica mesoporosa

Pesou-se a massa de 1 g da sílica obtida conforme descrito no item 3.3, a qual foi seca em estufa e adicionada a um balão de reação contendo 0,6 g do ligante 4-amino-3-hidrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole e 25 mL de dimetilformamida (DMF). Primeiramente o solvente foi aquecido a 140°C e então a massa do ligante foi solubilizada. Após a completa dissolução do ligante, a sílica foi adicionada ao balão de reação. A mistura permaneceu sob

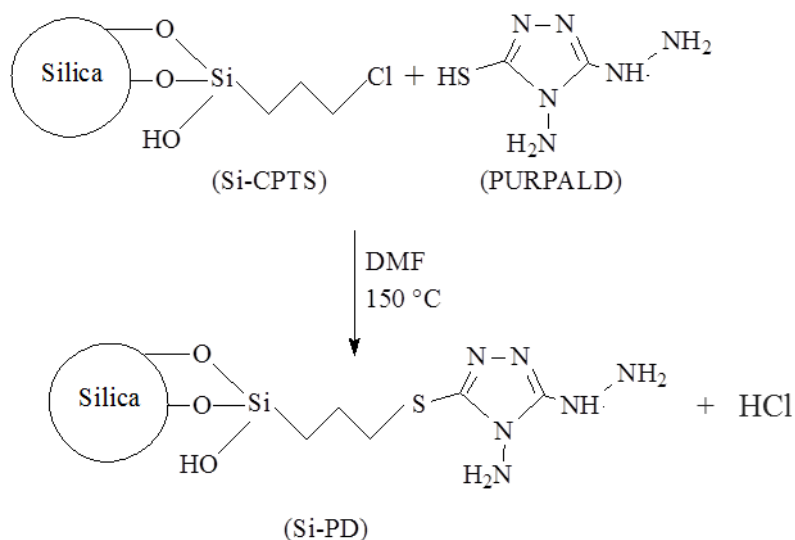
agitação e aquecimento por 24 horas. Após o término da reação, o produto foi separado por meio de filtração a vácuo, lavado com DMF a quente e posteriormente em sistema soxhlet com solução etanol/água (1:1) por 48 horas. O produto obtido foi chamado de Si-PD (Si-Purpald®). As Figuras 13 e 14 apresentam o esquema da reação de síntese de modificação.

Figura 13 - Esquema da reação de síntese da sílica mesoporosa utilizando o método de co-condensação. Como produto foi obtido a sílica silalizada (Si-CPTS).



Fonte: Elaborado pela Autora (2016).

Figura 14 - Reação de modificação da sílica silalizada com a molécula do ligante 4-amino-3-hidrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole. Como produto obteve-se a Si-PD.



Fonte: Elaborado pela Autora (2016).

3.5 Determinação do Ponto de Carga Zero (*Point of zero charge* – PZC)

A determinação do ponto de carga zero foi realizada com 12 alíquotas de 20 mL de solução de KNO_3 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), dispostas em tubos do tipo falcon com capacidade de 50 mL. Em cada tubo houve o ajuste de pH da solução

com a adição de soluções de HCl e NaOH em concentrações variadas. Sendo assim, cada falcon continha uma solução com valor de pH específico, o intervalo de pH foi ajustado do 1 ao 12. Em cada frasco, foram adicionados 20 mg de Si-PD e mantidos sob agitação por 24 horas com o auxílio de um agitador axial.

Decorrido o período pré-estabelecido, o pH foi verificado novamente. Os valores encontrados foram utilizados para calcular o pH_{pzc} .

3.6 Experimentos em batelada

Para todos os experimentos relacionados a caracterização adsortiva do material utilizou-se uma massa de 50 mg da Si-PD e 20 mL de solução da espécie metálica, preparada a partir do sal (nitrato) de cada um dos íons em estudo. A transferência da solução ocorreu por meio de pipetas volumétricas, previamente condicionadas, enquanto que a massa da Si-PD foi pesada em papel tipo manteiga, numa balança analítica (Shimadzu) e transferida ao falcon. Os experimentos foram realizados em tubos do tipo falcon (50 mL) e após um tempo de contado pré-determinado para cada tipo de experimento, a mistura foi filtrada a vácuo em filtros de papel (Whatman-40). O sobrenadante foi recolhido e, posteriormente, analisado por FAAS. Todos os experimentos foram realizados em triplicata. Os experimentos de adsorção foram realizados de forma individual para cada espécie metálica em estudo.

Nos experimentos para verificar a influência do pH no processo de sorção dos íons na superfície da Si-PD, foram utilizados 7 tubos contendo a Si-PD e a solução do íon metálico com a concentração de 40 mg L^{-1} de cada metal, com o pH ajustado previamente. O tempo de contato dinâmico foi fixado em 180 minutos. A variação do pH foi estudada em um intervalo de 1 a 7.

No teste cinético, para cada espécie metálica, foram utilizados 8 tubos contendo cada um a Si-PD e a solução com 50 mg L^{-1} do íon metálico em estudo, o pH foi ajustado previamente entre 5 e 6, sob agitação. Nesse experimento a variação do tempo de contato dinâmico no processo de adsorção foi investigado num intervalo de 1 a 180 minutos.

No experimento para determinar a capacidade máxima de adsorção, foram utilizados 8 tubos, cada um contendo Si-PD. Fixou-se o tempo de agitação em 50 minutos, o pH das soluções foi ajustado, previamente, próximo

de 6 e variou-se a concentração do íon metálico de 5 a 130 mg L⁻¹, sendo que cada tubo continha uma determinada concentração do íon. Todos os testes foram realizados a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C).

3.7 Experimentos de pré-concentração em coluna

Além dos experimentos de adsorção foram realizados também experimentos para otimização do sistema de pré-concentração. Utilizou-se o método univariado, no qual todos os parâmetros (variáveis) são mantidas constantes exceto aquele que esta sendo investigado.

Utilizou-se uma massa de 20 mg de Si-PD empacotada em um cilindro de vidro (2 cm de comprimento e 0,5 mm de diâmetro interno), com ambas as extremidades da coluna contendo lã de vidro para reter a massa de sílica. Foram percoladas alíquotas de 20 mL de solução padrão de cobre de concentração 20 µg L⁻¹. Os parâmetros como vazão da amostra e eluente, concentração do eluente e teste de estabilidade da coluna foram estudados. A otimização do sistema de pré-concentração foi realizado para o íon Cu (II).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todos os resultados obtidos através de análises, medidas e cálculos são apresentados a seguir de maneira detalhada.

4.1 Caracterização da sílica mesoporosa

Conforme descrito no item 3.3, a síntese foi realizada utilizando quatro diferentes tempos de adição do agente sililante, 10, 20, 30 e 45 minutos. Levando em consideração que após a adição do TEOS ao meio ácido contendo o surfactante o processo de hidrólise e condensação inicia-se rapidamente, variou-se o tempo de adição do agente sililante para ver em qual resultaria na maior interação entre os dois reagentes.

Após a síntese dos materiais, os mesmos foram submetidos a procedimentos idênticos de lavagem. O principal objetivo desta etapa foi remover o excesso dos reagentes e garantir a máxima remoção do surfactante. A análise elementar foi realizada para os quatro materiais obtidos, verificando assim a concentração de carbono de cada amostra, apresentada na Tabela 1.

Com base nos resultados obtidos na análise elementar pode-se observar um valor próximo na porcentagem de carbono presentes nos materiais. Levando-se em consideração que a limpeza do material através do sistema soxhlet tenha removido todo surfactante (Plurônico), a presença de carbono fica limitada a molécula do agente sililante. Desta forma é possível saber qual tempo de adição do sililante proporciona um maior rendimento.

Tabela 1 - Análise elementar de C dos materiais obtidos a partir de diferentes tempos de adição do agente sililante.

Tempo de adição CPTS (min)	Concentração de carbono (%)
10	15,92
20	11,72
30	14,81
45	15,5

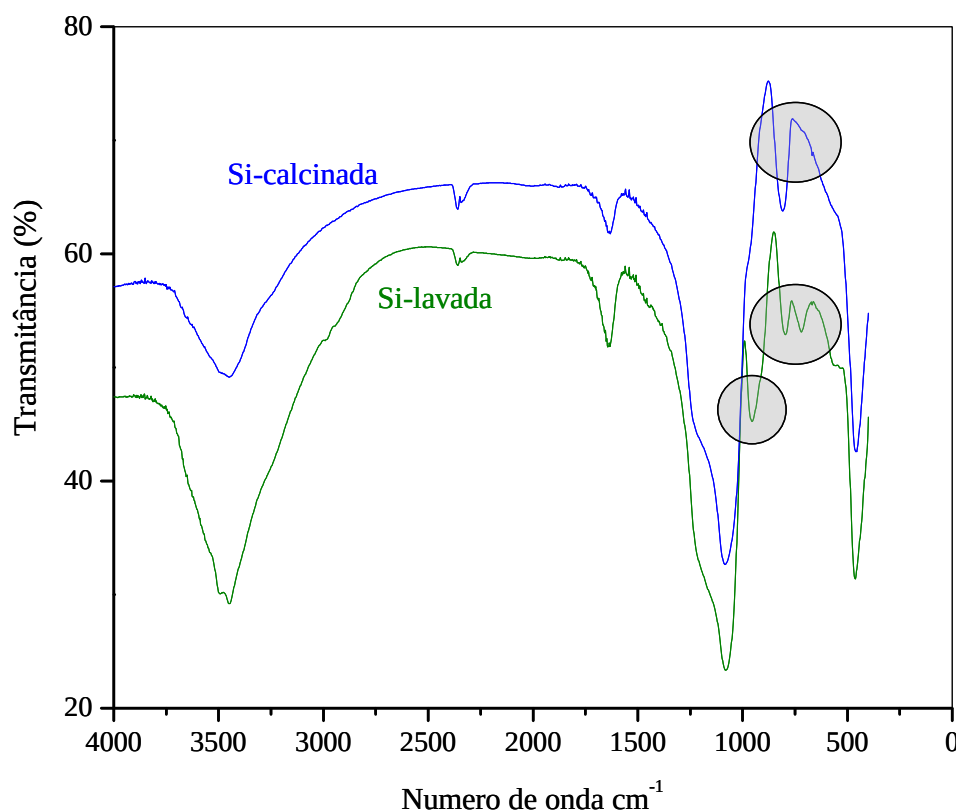
Fonte: Elaborado pela Autora (2016).

O tempo de 20 minutos apresentou um valor diferente na concentração de carbono em comparação com os demais valores. Sendo considerado um erro experimental, esse valor foi descartado. A hidrólise do TEOS ocorre de maneira rápida desta forma períodos superiores a 45 minutos não foram estudados. Com base nos resultados optou-se por adotar a síntese cujo tempo de adição do CPTS ocorreu após 30 minutos para os próximos experimentos, por ser um tempo intermediário.

Para este tipo de estudo a análise de espectroscopia na região do infravermelho é de especial importância, pois revela a existência de grupos orgânicos ligados na superfície da matriz sílica. Para efeito de comparação foram obtidos os espectros de infravermelho da sílica com adição do CPTS em 30 minutos após os tratamentos de calcinação ou lavagem em sistema soxhlet. Para esta caracterização a sílica que foi calcinada representa a sílica pura, pois a comparação dos dois espectros irá permitir a obtenção de conclusões sobre a ocorrência da reação de co-condensação, descrita no item 3.3.

De acordo com a Figura 15, é possível observar mudanças significativas nos espectros da sílica lavada e calcinada. Na região por volta de 3500 cm^{-1} observa-se uma redução significativa na intensidade da banda apresentada pela sílica calcinada quando comparada com a mesma sílica lavada. Tal efeito é resultado da perda de grupos silanóis (OH) da superfície da sílica, os quais acabam por condensar e são perdidos na forma de água. A perda de grupos silanóis tem como consequência a redução da reatividade do material, por esta razão, optou-se pela extração do surfactante através da lavagem. Na região em torno de 700 cm^{-1} pode ser observada uma banda, a qual foi atribuída ao átomo de cloro (ligação C-Cl) existente na molécula do agente sililante (SILVERSTEIN, 2005). A permanência da banda após a etapa de lavagem é um forte indício da ocorrência da reação.

Figura 15 - Espectros de infravermelho da sílica lavada e calcinada. Condições de medida: 200 scans; resolução de 4 cm^{-1} ; temperatura ambiente (25°C).



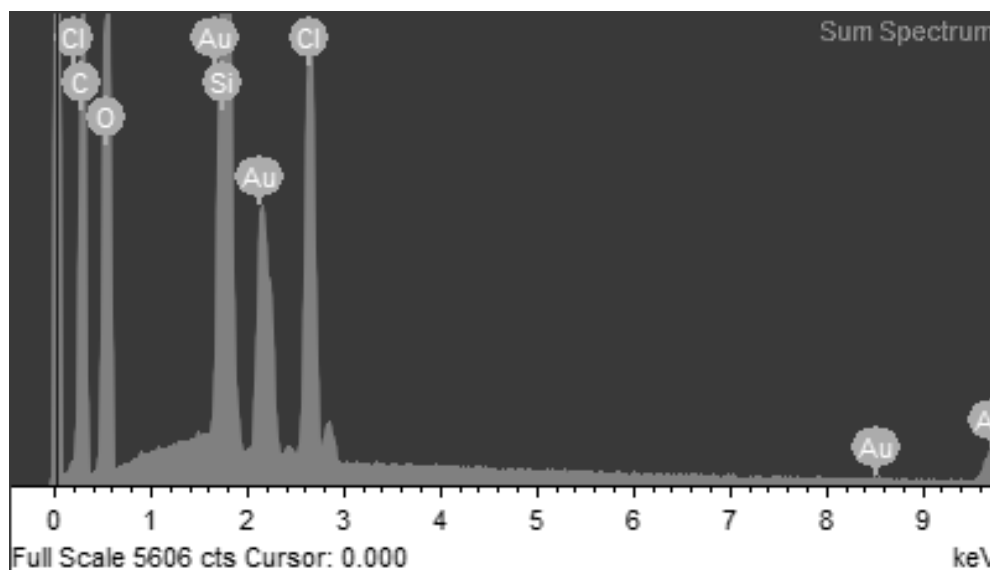
Fonte: Elaborado pela Autora (2016).

A banda existente no espectro da sílica lavada na região de 950 cm^{-1} pode ser atribuída aos grupos silanóis da sílica (Si-OH), os quais foram perdidos durante a calcinação.

Outro forte indício da ocorrência da reação entre TEOS e agente sililante foi constatado a partir dos resultados obtidos utilizando-se a técnica de Energia Dispersiva de Raios X (EDX), conforme pode ser observado na Figura 16. Esta técnica fornece resultado semi-quantitativos e está baseada na interação de um feixe de partículas carregadas com os átomos que constituem a amostra, tal interação resulta na emissão de raios X pelos átomos da amostra.

Na Figura 16 o espectro de raios X da amostra (sílica + CPTS lavada) é possível identificar através dos picos, átomos de grande interesse. Dentre eles tem-se o Cl e o C que fazem parte da estrutura do agente sililante, corroborando os resultados obtidos por FTIR. Também foram identificados picos de Si e Au, sendo este último proveniente do processo de metalização.

Figura 16 - Espectro obtido por espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X da sílica mesoporosa preparada por meio do processo de co-condensação.

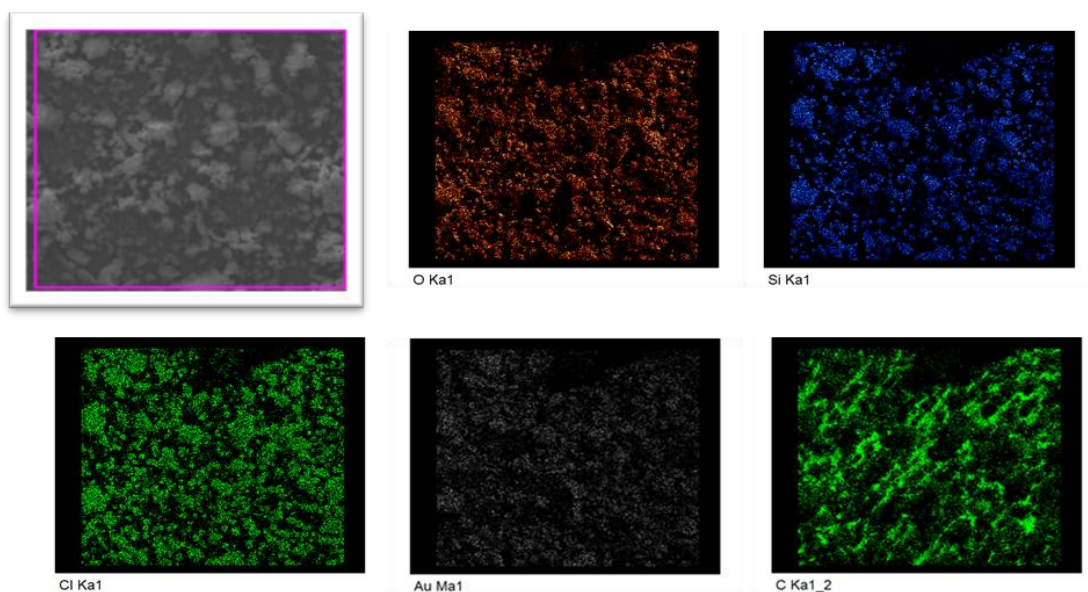


Fonte: Elaborado pela Autora (2016).

O espectro da Figura 16 é relativo a uma determinada área da amostra. Para isso uma área é selecionada previamente e sobre esta área é incidido o feixe de elétrons.

A Figura 17 apresenta a análise de EDX através do uso da imagem, onde é possível observar uma homogeneidade em relação à distribuição do agente sililante por toda área da amostra. Como pode ser observado, o material apresentou uma distribuição homogênea do agente sililante por toda superfície. A imagem localizada no canto superior esquerdo representa a área da amostra selecionada, na qual os átomos foram mapeados.

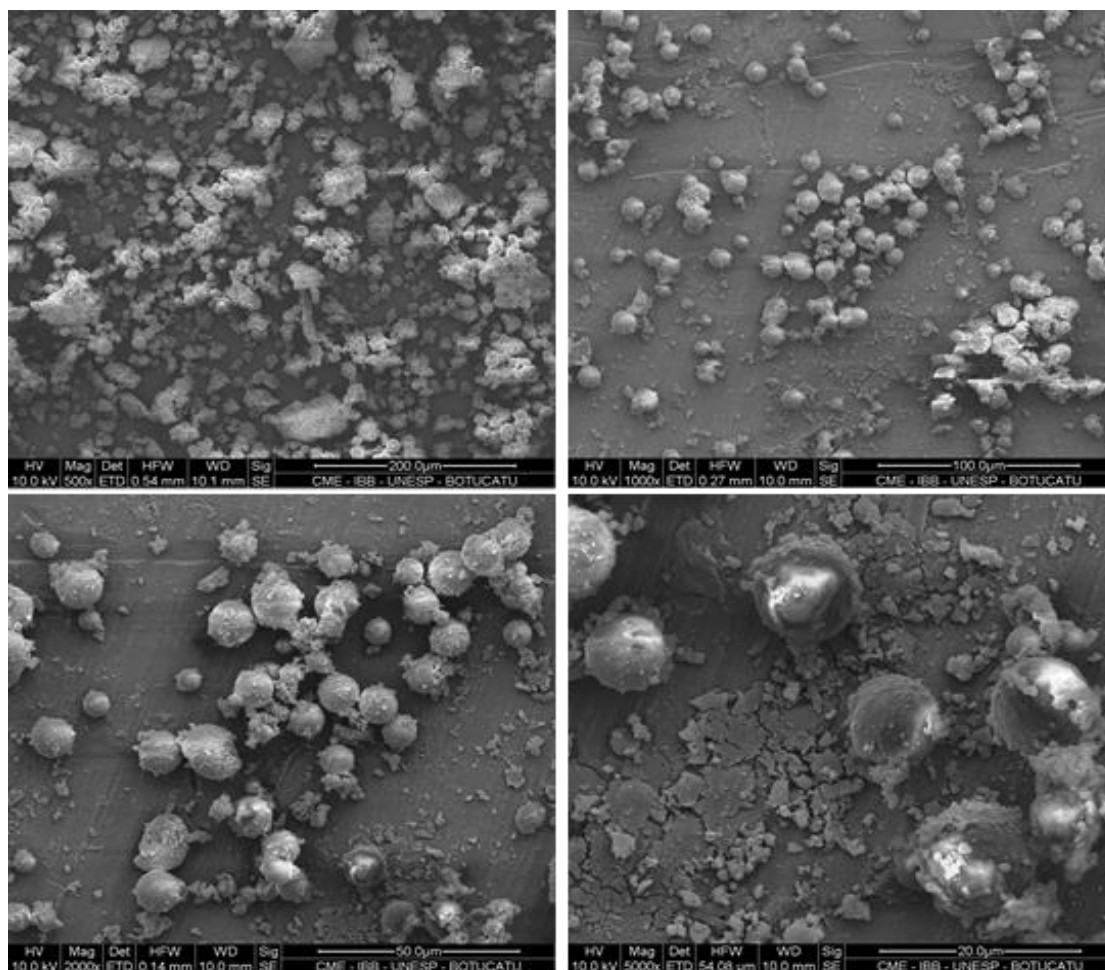
Figura 17 - Distribuição dos átomos de C, Cl, Au, Si e O na superfície da sílica sintetizada. Imagens obtidas por espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X.



Fonte: Elaborado pela Autora (2016).

Após a caracterização do material por EDX, a amostra foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Identificar o tamanho médio das partículas e grau de homogeneidade é importante, pois dependendo do formato e tamanho das partículas o fluxo poderá ser dificultado ou até mesmo interrompido. Desta forma, materiais que apresentam partículas com diâmetros muito menores que 1 micrometro e também materiais com formatos irregulares podem não apresentar condições favoráveis. As micrografias da amostra sintetizada são apresentadas na Figura 18.

Figura 18 - Micrografia das amostras de sílica obtidas em microscópio eletrônico de varredura FEI, modelo Quanta 200, equipado com detector Everhart-Thorneley; o aumento variou de 500 a 5000 vezes.

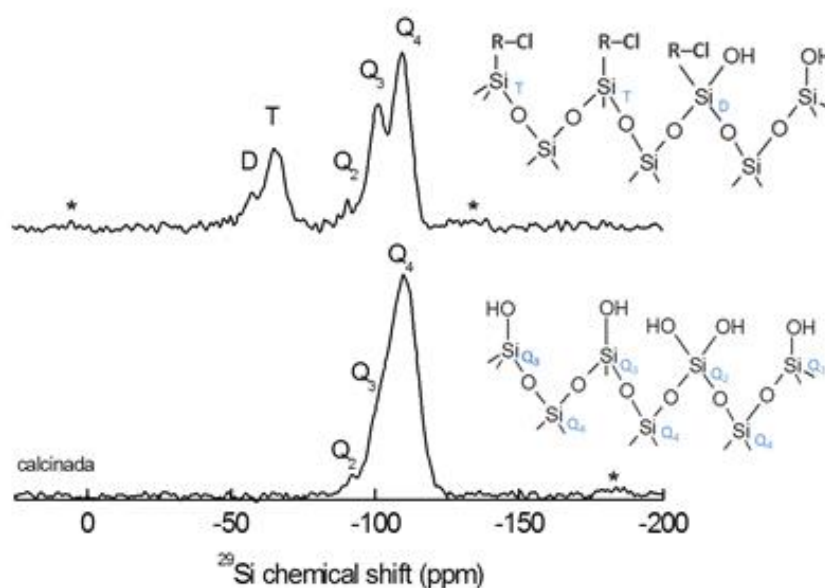


Fonte: Elaborado pela Autora (2016).

Na micrografia apresentada na Figura 18, pode-se observar que a amostra é composta de partículas esféricas com diâmetros superiores a 10 μm. A existência de alguns aglomerados pode ser resultado do rápido processo de hidrólise e condensação que ocorre quando o agente sililante é adicionado ao meio reacional. Devido ao diâmetro das partículas é de se esperar que não haja interrupções no fluxo da solução através da coluna. No entanto, isso também dependerá de outros fatores.

Outra forma de caracterizar o material, foi por ressonância magnética nuclear de ^{29}Si , assim pode-se confirmar a ocorrência da ligação do agente sililante com o precursor de silício (TEOS) e a consequente formação do material híbrido “sílica + 3-cloropropiltrietoxisilano”. Os espectros desta caracterização são apresentados na Figura 19.

Figura 19 - Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si das amostras de sílica calcinada e lavada, obtidas pelo método de co-condensação. Onde o R representa a cadeia carbônica do CPTS.



Fonte: Elaborado pela Autora (2016).

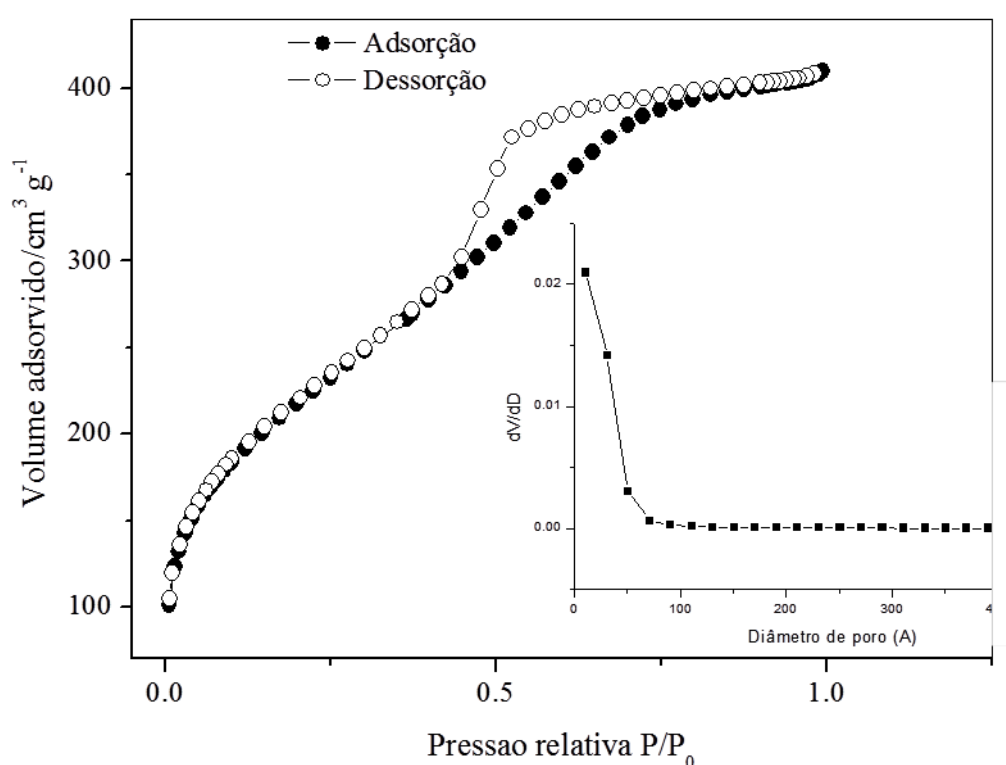
Os espectros de ^{29}Si -RMN na figura 19 mostram ressonâncias em -110 ppm, -101 ppm e -92 ppm, associadas à presença de grupos Q₄, Q₃ e Q₂ nas duas amostras, correspondendo, respectivamente a Si(OSi)₄, Si(OSi)₃ e Si(OSi)₂. As ressonâncias em -66,2 ppm e -57,5 ppm correspondem a grupos T e D, respectivamente (SiO)₃Si-R e (SiO)₂Si-R(OH). Levando em consideração que a síntese é a mesma para as duas amostras e a diferença entre elas é que uma foi calcinada para que fosse possível verificar a ocorrência da reação e a formação do material híbrido, é possível afirmar que a reação ocorreu de acordo com o esquema representado na Figura 13. Na amostra calcinada as linhas de ressonância das três espécies de ^{29}Si estão alargadas, devido a desordem estrutural. A partir da comparação dos espectros apresentados pode-se sugerir que a calcinação causou a transformação de espécies T e D em Q⁴. O que provavelmente ocorreu devido aos processos de condensação e liberação de água, causados pela elevada temperatura.

A medida de área superficial foi realizada na amostra calcinada, uma vez que a presença de outras moléculas na superfície e consequente recobrimento dos poros pode resultar na redução da área. Quando moléculas estão presentes na superfície as moléculas de nitrogênio não têm acesso a todas as

cavidades/poros, o que reduz significativamente a área. Uma vez que não foi possível determinar a quantidade de agente silante na sílica, a massa de ligante (Purpald®) a ser adicionada na reação foi determinada levando em consideração a área da sílica e a proporção de 4,6 OH/ nm². Por esta razão utilizou-se a sílica calcinada.

A Figura 20 apresenta as isotermas obtidas com relação à adsorção e dessorção de nitrogênio e diâmetro médio de poro.

Figura 20 - Diâmetro de poro e isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para sílica calcinada. As medidas foram realizadas com 0,5 g de amostra; 77 K.



Fonte: Elaborado pela Autora (2016).

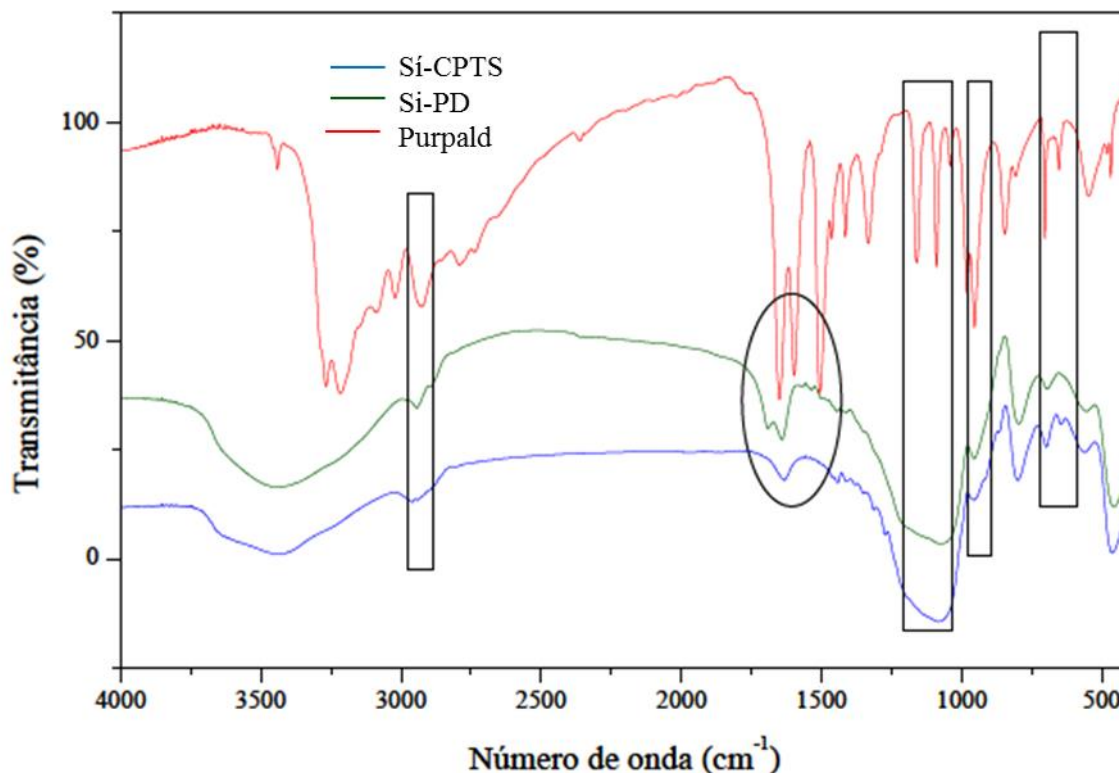
A sílica apresentou área superficial de $795,51 \pm 1,14 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (calculado utilizando-se a equação de BET), com diâmetro médio de poros compreendido entre 11 e 71 Å, conforme ilustrado pela Figura 20 (gráfico embutido). De acordo com as isotermas de adsorção desta mesma figura, constatou-se 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 (NAUMOV, 2009). Analisando-se tal isoterma no sentido crescente da pressão relativa (P/P_0), 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 qual é devida à condensação capilar no interior dos poros da sílica mesoporosa (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). Ainda, devido à interconectividade entre os poros, um poro pode estar conectado à fase gasosa externa de N₂ por meio de outro menor, dando origem a um poro denominado de poro do tipo “tinteiro”. Enquanto 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). Com base nesses resultados foi possível verificar que o material obtido se enquadra no limite inferior dos mesoporos (2 a 50 nm) apresentando um intervalo de 1,1 a 7,1 nm.

4.2 Caracterização da sílica modificada com o ligante 4-amino-3-hidrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole

Após a reação de modificação da sílica mesoporosa com a molécula do ligante Purpald[®] (4-amino-3-hidrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole) a amostra foi caracterizada para a confirmação da reação entre a sílica e o Purpald[®]. A espectroscopia na região do infravermelho, apesar do mascaramento de bandas do ligante pela matriz da sílica, permitem afirmar a ocorrência da reação, conforme pode ser observado na Figura 21.

Figura 21 - Espectro de Infravermelho obtido da sílica com o agente sililante (Si-CPTS), sílica com a molécula do ligante 4-amino-3-hidrazino-5-mercaptop-1,2,4-triazole (Si-PD) e da molécula do ligante. Condições de medida: 200 scans; resolução de 4 cm^{-1} ; temperatura ambiente (25°C).



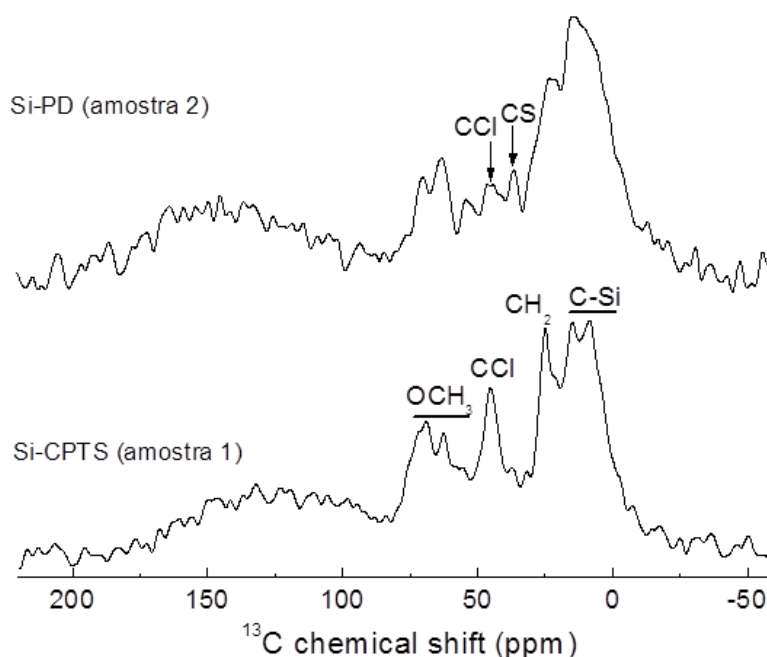
Fonte: Elaborado pela Autora (2016).

Com base na Figura 21 pode ser observado claramente o mascaramento de bandas que ocorre na sílica modificada devido a forte absorção da matriz, como por exemplo, na região de 1159 e 1089 cm^{-1} dos espectros. Na região de 3450 cm^{-1} a molécula do ligante apresenta uma banda que pode ser atribuída ao grupamento amino (NH_2) e, apesar da sua forte intensidade, pode ter sido mascarada pela forte absorção de grupos OH existentes na superfície da sílica. Fortes indícios da ocorrência da reação podem ser verificados pelo surgimento de uma banda na região de 1600 cm^{-1} . O surgimento de uma banda no espectro da Si-PD quando comparada com o espectro da Si-CPTS pode ser resultado do ancoramento da molécula do ligante. Esta área encontra-se destacada no centro da Figura 21, onde pode ser observada duas bandas no espectro do ligante na região de 1646 e 1592 cm^{-1} , as quais podem ter sido deslocadas após a ocorrência da ligação para as regiões de 1695 e 1637 cm^{-1} , no espectro da Si-PD. Estas bandas

podem ser atribuídas aos grupamentos amina e correspondem a vibrações do tipo tesoura de NH_2 de aminas primárias (SILVERSTEIN, 2005).

A Si-PD foi caracterizada por RMN de ^{13}C , que são apresentados na figura 22 e podem ser acompanhados pelos esquemas de ligação apresentados nas figuras 13 e 14. Os espectros apresentam os mesmos grupos de ressonâncias, exceto na região entre 30 e 50 ppm. No espectro da Si-CPTS observa-se uma ressonância intensa em 45,3 ppm correspondente à ligação C-Cl. No espectro da Si-PD esta ressonância está consideravelmente reduzida, aparecendo uma nova ao redor de 35,8 ppm. Este desvio químico é compatível com ligações C-S, e pode estar relacionado ao processo de ruptura de ligações C-Cl, substituídas por C-S.

Figura 22 - Espectros de RMN de ^{13}C ($\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C -MAS-NMR) das amostras de Si-CPTS e da amostra Si-PD.

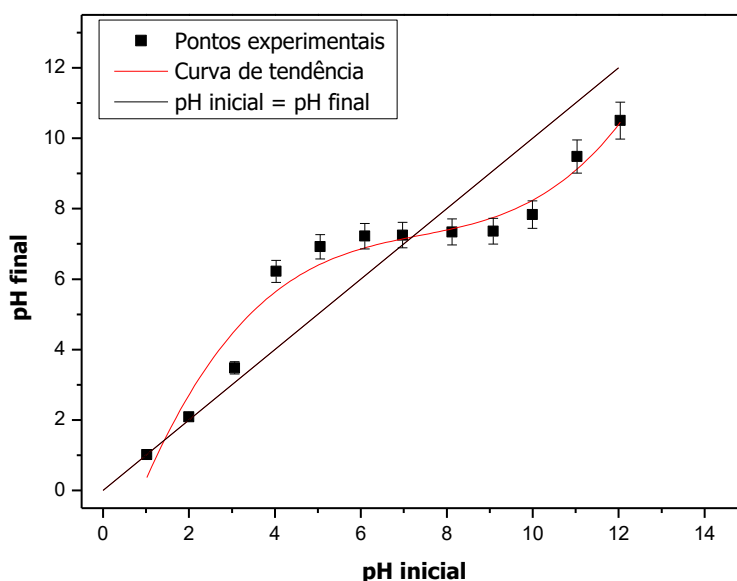


Fonte: Elaborado pela Autora (2016).

A superfície do material também foi caracterizada para determinação de sua carga. O PZC é o ponto onde a curva experimental de pH final vs pH inicial encontra a reta correspondente ao pH final = pH inicial. Neste ponto a carga na superfície do material é zero (JORGETTO et al., 2014). Para a Si-PD, o pH_{PZC} foi de 7,2, como observa-se na Figura 23. Isso significa que o material tem a

superfície carregada positivamente abaixo desse valor, ou seja, em soluções ácidas esse material não será um bom adsorvente, devido à protonação dos sítios de adsorção por espécies H^+ , quanto menor o pH maior será a concentração desses íons e, conseqüentemente, o equilíbrio será deslocado favorecendo a protonação. Outro fator que contribui para o deslocamento de equilíbrio é o tamanho relativamente pequeno dos íons H^+ com elevada mobilidade, quando comparado com íons M^{2+} . Em valores de pH superiores ao ponto de carga zero a superfície do material encontra-se carregada negativamente. No entanto em soluções alcalinas o processo de adsorção também será comprometido devido à precipitação dos cátions, resultante da formação de hidróxidos e também devido à coordenação dos cátions por espécies OH^- . Desta forma, pode-se esperar uma melhor adsorção da Si-PD em valores de pH entre 5 e 9.

Figura 23 - Gráfico de correlação entre pH inicial vs pH final pelo pH inicial=pH final, onde a intersecção é o valor do pH PZC encontrado experimentalmente para a Si-PD.



Fonte: Elaborado pela Autora (2016).

4.2.1 Estudo da influência do pH

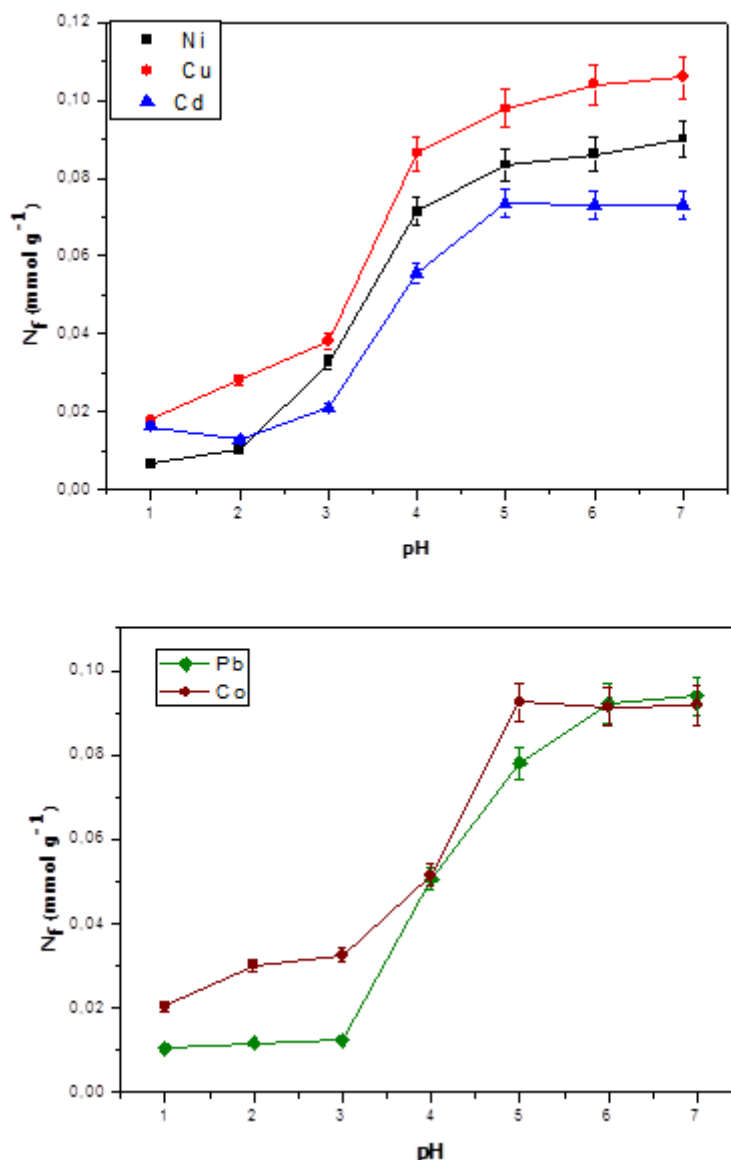
Para todos os experimentos envolvendo a capacidade de adsorção em função do pH, do tempo de contato dinâmico e da concentração da espécie metálica utilizou-se a equação 5, para cálculo do N_f (capacidade de adsorção).

$$N_f = \frac{n_i - n_s}{m} \quad (5)$$

onde, n_i representa a quantidade de espécie metálica (mmol) inicialmente presentes na solução antes da adição do adsorvente, n_s representa a quantidade de espécie metálica presente no sobrenadante após um tempo de contato determinado com adsorvente e m representa a massa de Si-PD utilizada no processo.

Os experimentos envolvendo a adsorção dos íons cobre, cádmio, níquel, cobalto e chumbo, em diferentes valores de pH, foram realizados com a finalidade de verificar em qual pH a adsorção é mais favorecida. De acordo com o experimento realizado para caracterização da superfície com relação a sua carga, PZC, é esperado que isso ocorresse em um intervalo de 5 a 9. Devido a possibilidade de hidrólise dos cátions em valores de pH acima de 7, os experimentos foram realizados em um intervalo de 1-7. Os resultados obtidos para os cinco íons metálicos são apresentados na Figura 24.

Figura 24 - Efeito do pH sobre a adsorção de Co (II), Pb (II), Ni (II), Cu (II), e Cd (II) para a Si-PD.



Fonte: Elaborado pela Autora (2016).

Conforme pode ser observado na Figura 24, os valores de pH onde o processo de adsorção foi mais favorecido foram entre 5 para os íons cobalto, níquel e cádmio e pH 6 para os íons chumbo e o cobre, que corroboram com os resultados obtidos para a determinação do ponto de carga zero, em que a melhor faixa de pH iniciava-se em 5.

O teste de pH_{pzc} caracteriza a superfície do material adsorvente, que nem sempre terá sua aplicação no valor de pH correspondente a sua carga

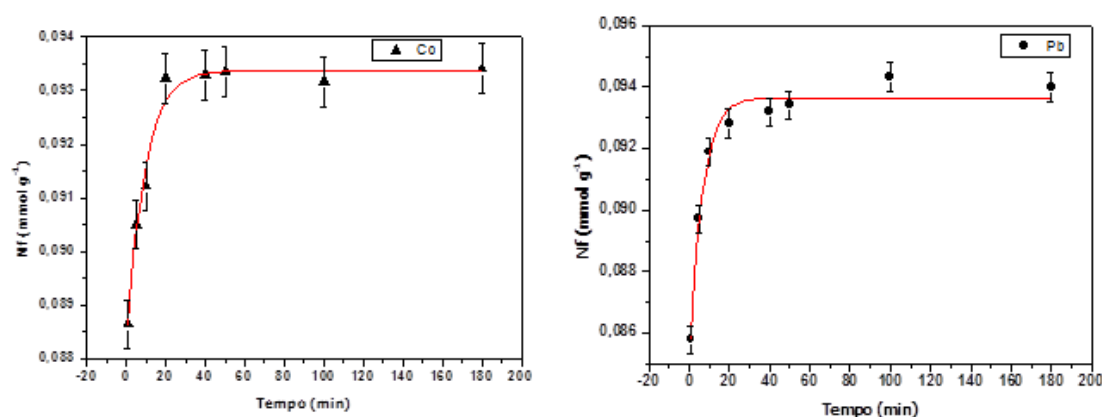
zero. O teste de influência do pH para a Si-PD, mostrou que em contato com os íons em solução o comportamento da superfície mantém-se igual.

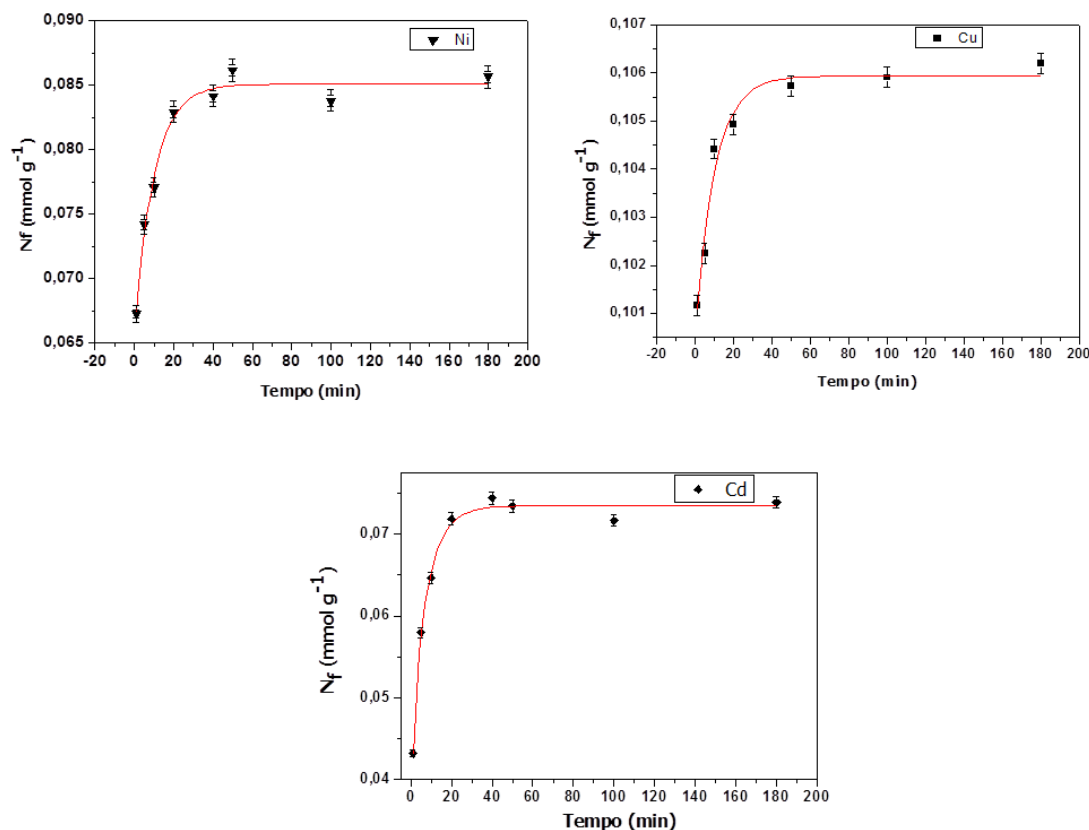
À medida que os valores de pH se tornam menores a adsorção também diminui, o que pode se explicado devido a maior concentração de íons hidrônio e consequente protonação dos sítios de adsorção. Desta forma, para os próximos experimentos o pH das soluções foi mantido próximo de 6, pois não foi observado redução nos valores de adsorção.

4.2.2 Estudo cinético, a influência do tempo de agitação

A adsorção dos íons metálicos pode ser maior ou menor conforme a variação tempo. Isso ocorre porque quanto maior o tempo, maior o contato dos íons metálicos com o material adsorvente e maior a possibilidade de que o íon seja coordenado por um sítio disponível. A velocidade com que os materiais adsorventes atingem o equilíbrio varia bastante, alguns materiais têm cinética de adsorção rápida, ou seja, em pouco tempo seus sítios de adsorção estarão ocupados. Outros materiais possuem cinética lenta, o que pode ser resultado do difícil acesso dos íons aos sítios de adsorção, sendo necessário um tempo maior de contato dinâmico para que o equilíbrio seja atingido. Os espectros obtidos para o estudo cinético da Si-PD com os íons Co (II), Pb(II), Ni (II), Cu (II) e Cd(II), são apresentados na Figura 25.

Figura 25 - Isoterma apresentando o comportamento da adsorção da Si-PD em relação ao tempo, para as soluções de Co (II), Pb(II), Ni(II), Cu(II) e Cd (II).





Fonte: Elaborado pela Autora (2016).

De acordo com as isotermas da Figura 25, observa-se que o tempo necessário para que o equilíbrio seja atingido para o Cu (II), Pb (II) e o Ni (II) é de aproximadamente 40 minutos, enquanto que para o Co (II) e o Cd (II) é de aproximadamente 20 minutos.

O tempo no qual o equilíbrio é atingido reflete a relativa facilidade com que os íons são adsorvidos pelos sítios disponíveis na superfície do material. A afinidade dos íons metálicos pela superfície pode ser explicada também pela teoria dos ácidos e bases de Pearson. De acordo com a classificação de ácidos e bases duros e moles (PEARSON, 1963) todos os íons, com exceção do Cd(II) são intermediários, apresentando afinidade por bases intermediárias como o nitrogênio, por exemplo. Levando em consideração o esquema do adsorvente apresentado na Figura 14 e os espectros na região do infravermelho, o ancoramento do ligante ocorreu via grupamento SH, base mole de acordo com a classificação de Pearson. Como o íon Cd(II) é classificado como ácido mole e possui afinidade por bases moles, o mesmo apresentou uma adsorção um pouco inferior aos demais íons, $0,072 \text{ mmol g}^{-1}$, devido ao difícil acesso ao enxofre do ligante.

Com a finalidade de obter mais informações com relação os processos que controlam o fenômeno de adsorção das espécies metálicas sobre a superfície da Si-PD, os dados cinéticos foram aplicados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira (LAGERGREN, 1898) ordem e pseudo-segunda (HO; MCKAY, 1998) ordem.

A forma linear das equações dos modelos de pseudo-primeira e segunda ordem são dadas pelas Equações 6 e 7:

$$\log(N_e - N_f) = \log N_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (6)$$

$$\frac{t}{N_f} = \frac{1}{k_2 N_e^2} + \frac{1}{N_e} t \quad (7)$$

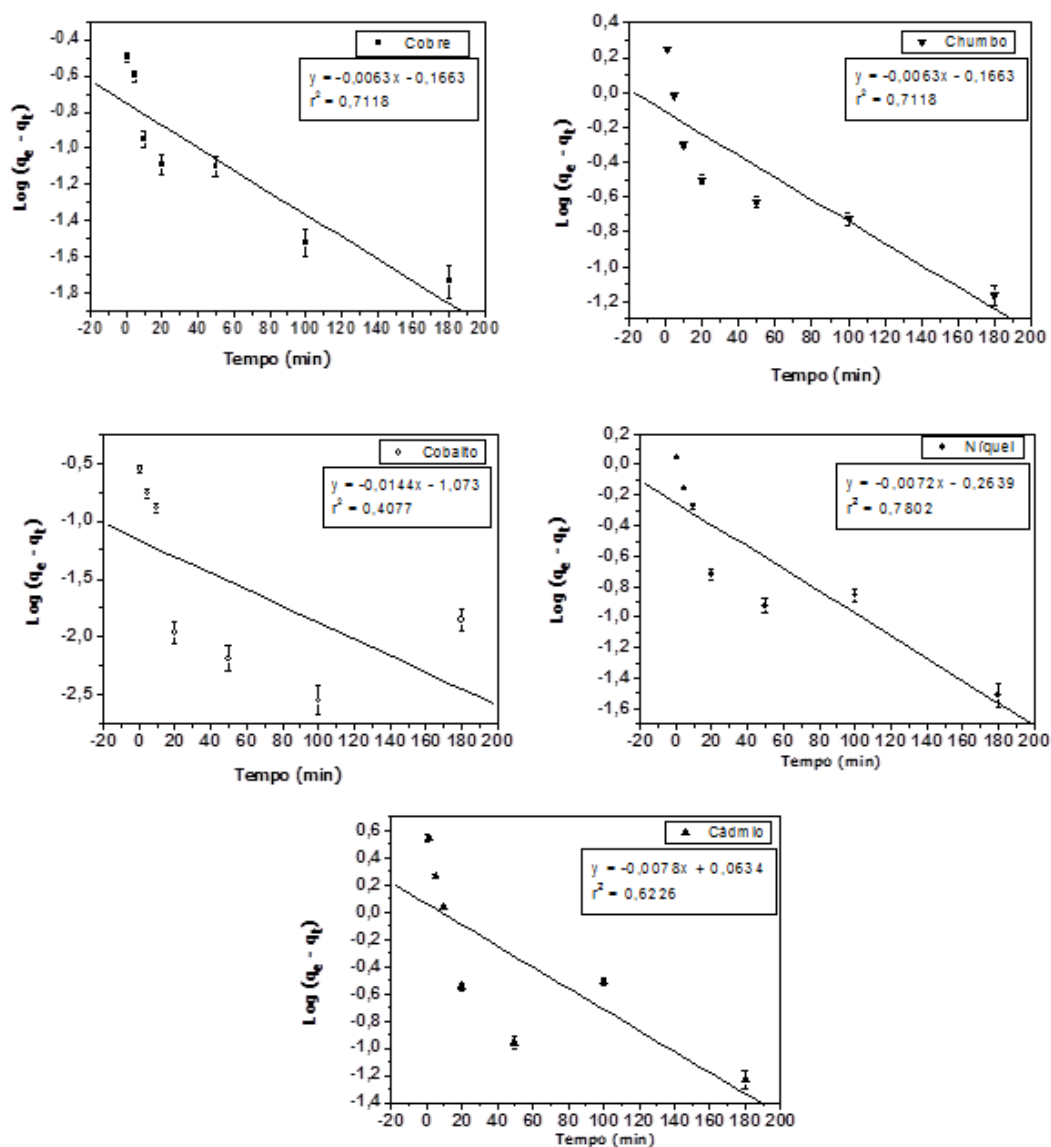
Onde, N_e e N_f (mg g^{-1}) são as capacidades adsorptivas dos metais no equilíbrio e no tempo t (min). E k_1 (min^{-1}) e k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) são as constantes cinéticas dos modelos de pseudo-primeira e segunda ordem, respectivamente.

Aplicando os dados experimentais nos modelos de adsorção de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem foram obtidos os valores de correlação r^2 para os metais Co, Pb, Ni, Cu e Cd.

Os modelos apresentados visam descrever o comportamento da Si-PD em determinado tempo. A inserção dos dados experimentais a estes modelos linearizados permite avaliar qual o modelo que melhor representa a cinética de adsorção da Si-PD, o que pode ser inferido através dos coeficientes de correlação de cada modelo.

A Figura 26 apresenta o comportamento da Si-PD no modelo pseudo-primeira ordem.

Figura 26 – Linearização do comportamento da Si-PD em relação ao tempo de contato com os íons metálicos em solução, modelo pseudo primeira ordem.

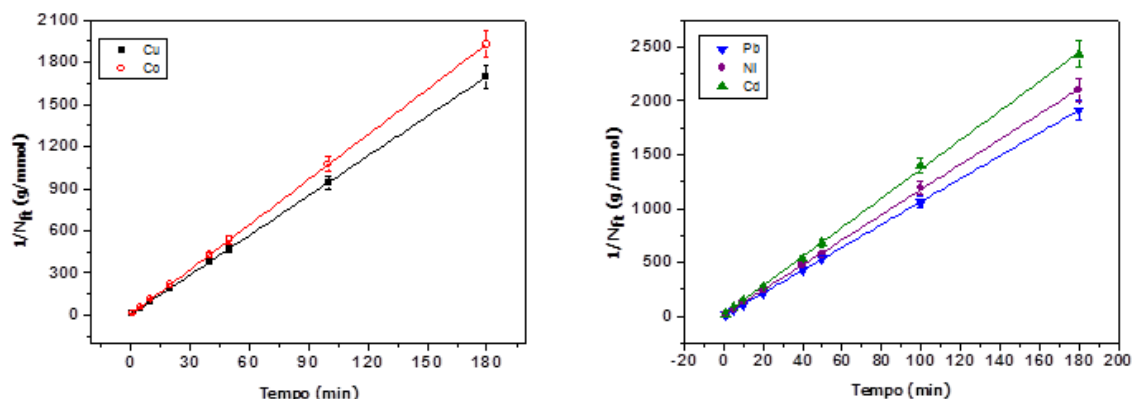


Fonte: Elaborado pela Autora (2016).

De acordo com os gráficos da Figura 26, através dos coeficientes de correlação obtidos para todas as espécies estudadas, é possível inferir que os dados cinéticos experimentais não se aplicam a este modelo de maneira satisfatória, pois os valores dos coeficientes de correlação não estão próximos de um.

Os dados experimentais também foram aplicados ao modelo pseudo-segunda ordem e são apresentados na Figura 27 e na Tabela 2.

Figura 27 - Linearização do comportamento da Si-PD em relação ao tempo de contato com os íons metálicos em solução, modelo pseudo segunda ordem.



Fonte: Elaborado pela Autora (2016).

Os dados obtidos após linearização das isotermas de acordo com a equação 6, encontram-se na Tabela 2.

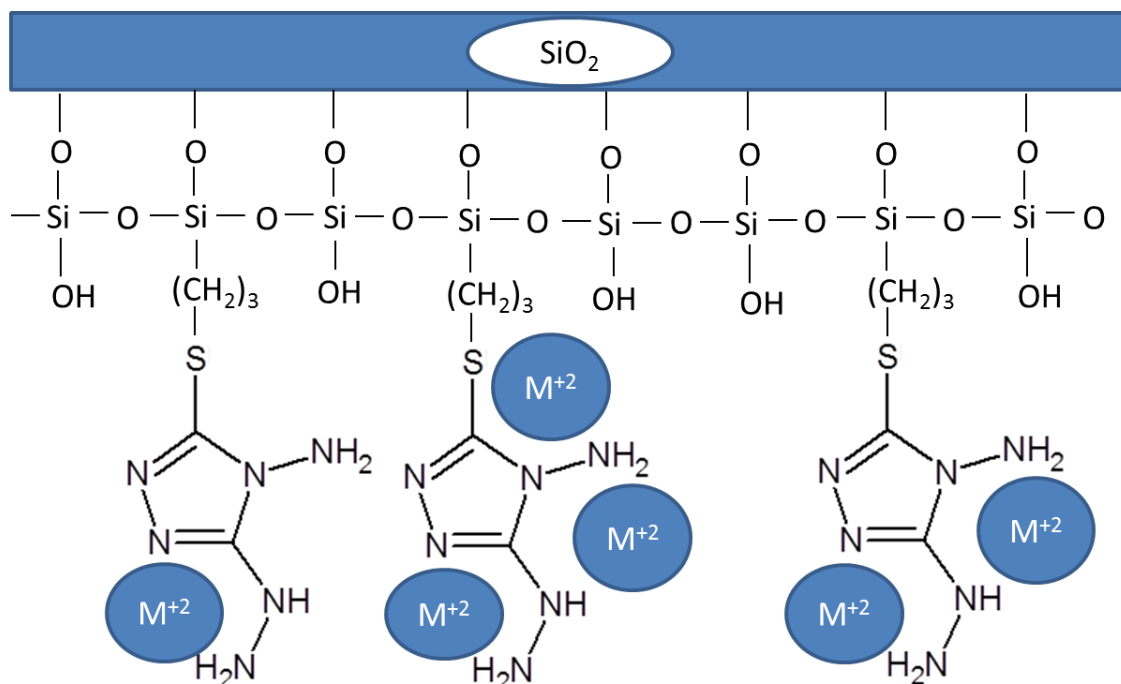
Tabela 2 - Valores do modelo pseudo segunda ordem para adsorção dos íons e seus valores de N_t teóricos e experimentais, referentes a Si-PD.

Íon metálico	$N_e \text{ exp (mmol g}^{-1}\text{)}$	$N_e \text{ calc (mmol g}^{-1}\text{)}$	r^2
Co (II)	$0,0934 \pm 4,67 \times 10^{-3}$	0,0934	1,00
Pb (II)	$0,0941 \pm 4,75 \times 10^{-3}$	0,0934	0,9998
Ni (II)	$0,0856 \pm 4,28 \times 10^{-3}$	0,0861	0,9998
Cu (II)	$0,1058 \pm 5,29 \times 10^{-3}$	0,1060	1,00
Cd (II)	$0,0734 \pm 3,67 \times 10^{-3}$	0,0738	0,9997

Fonte: Elaborado pela Autora (2016).

De acordo com dados da Figura 27 e Tabela 2 é possível observar através dos valores do coeficiente de correlação próximos da unidade a grande concordância dos dados para este modelo. Além disso, os dados experimentais obtidos para os valores de N_t estão muito próximos aos valores obtidos teoricamente, demonstrando novamente, a aplicabilidade deste modelo nos estudos cinéticos. No presente modelo (pseudo-segunda ordem) o fator que limita a adsorção na superfície do sólido inclui o estabelecimento de ligação química entre o adsorvente e o adsorbato. Havendo, na molécula do ligante, sítios contendo pares de elétrons livres há a formação de uma ligação covalente coordenada com as espécies metálicas em solução. Algumas possibilidades de ligação das espécies metálicas na superfície da sílica modificada podem ser observadas na Figura 28.

Figura 28 - Esquema de ligação das espécies metálicas na superfície da sílica modificada com moléculas de Purpald®.



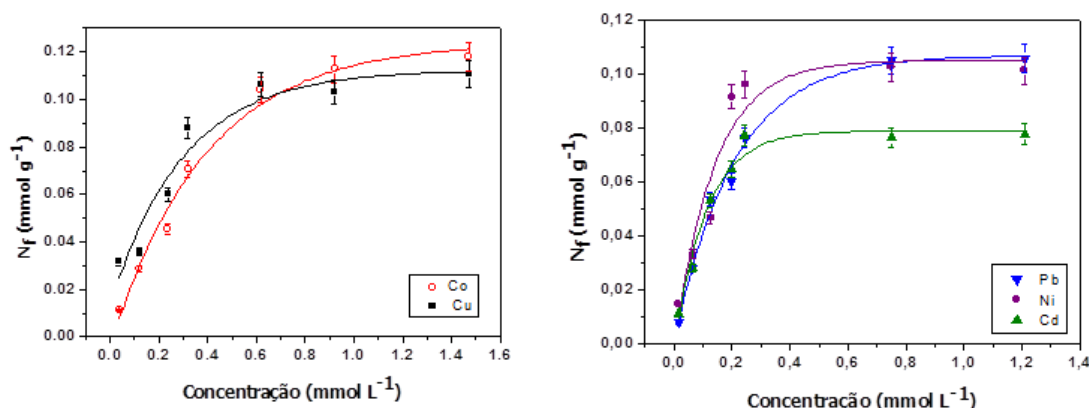
Fonte: Wondracek (2015) ²

4.2.3 Estudo da capacidade máxima de adsorção da Si-PD em relação aos íons em estudo

Os experimentos relacionados à determinação da capacidade máxima foram realizados numa faixa de concentração de 5 a 130 mg L^{-1} de cada íon metálico, otimizando o tempo de agitação em 50 min para as cinco espécies metálicas. O pH foi ajustado para próximo de 6. Os resultados referentes a capacidade de adsorção de cada espécie metálicas encontram-se representados nos gráficos da Figura 29.

² Wondracek, M. H. P. Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, Araraquara. Comunicação pessoal. 2015.

Figura 29 - Isoterma do experimento de capacidade máxima de adsorção dos íons metálicos na superfície da Si-PD.



Fonte: Elaborado pela Autora (2016).

Os pontos da isoterma da Figura 29 foram obtidos a partir da equação (5). De acordo com os dados nela apresentados é possível afirmar que para as espécies Cu (II), Co (II), Ni (II) e Pb (II) o material apresentou uma capacidade de adsorção por volta de 0,10 mmol g⁻¹ e para o Cd (II) o material apresentou uma capacidade de adsorção por volta de 0,075 mmol g⁻¹. Esta diferença verificada na capacidade de adsorção do Cd (II) com relação às outras espécies pode estar relacionada com as características dos sítios de adsorção e da espécie Cd(II) hidratada em solução. De acordo com a classificação de Pearson de ácidos e bases duros e moles, o íon Cd (II) é classificado como ácido mole e por isso tem afinidade maior por bases moles como, por exemplo, o grupamento SH, existente na molécula do ligante. De acordo com os dados apresentados no FTIR não há evidência de bandas características de SH no espectro e, por outro lado, há bandas características de grupamento NH₂, indicando que o ancoramento da molécula tenha ocorrido via grupamento SH. Desta forma também é possível atribuir a menor capacidade de adsorção da espécie Cd (II) ao impedimento estérico devido a outras moléculas ancoradas na superfície, dificultando o acesso dos íons até o átomo de enxofre. Isso pode ser visualizado na ilustração da Fig. 28.

Os dados obtidos no experimento também foram inseridos no modelo linearizado de Langmuir (Equação 8), o qual fornece o valor da capacidade máxima de adsorção (teórico) calculado para cada íon.

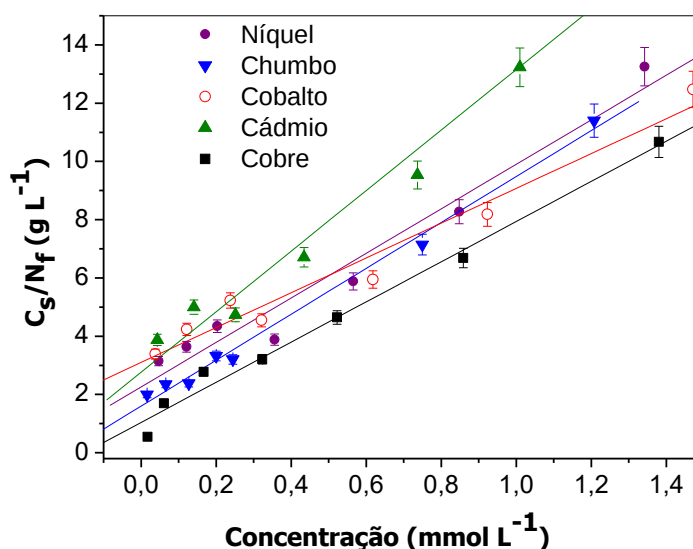
$$\frac{C_s}{N_f} = \frac{1}{N_s b} + \frac{C_s}{N_s}$$

(8)

Em que, C_s é a concentração do sobrenadante (mmol L^{-1}), N_f é a capacidade de adsorção para uma determinada concentração de alguma espécie metálica por grama de material (mmol g^{-1}), b é uma constante de ligação relacionada ao calor de adsorção, N_s corresponde à capacidade máxima de adsorção por meio da formação de uma monocamada (mmol g^{-1}).

A capacidade máxima de adsorção, N_s , da Si-PD em relação aos íons metálicos estudados foi calculada aplicando-se os dados experimentais a equação modificada de Langmuir (equação 8) e encontra-se na Figura 30.

Figura 30 – Isotermas de adsorção da Si-PD linearizadas de acordo com o modelo de Langmuir.



Fonte: Elaborado pela Autora (2016).

A partir da linearização das isotermas de adsorção foi possível obter os coeficientes lineares e angulares para cada isoterma, e, desta forma, calcular o valor de N_s teórico. O qual representa o número de sítios possíveis de serem ocupados. Os dados estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Valores experimentais e teóricos para a capacidade máxima de adsorção de Cu (II), Cd (II), Co (II), Ni (II) e Pb (II).

	<i>N_f experimental</i>	<i>Modelo Linearizado de Langmuir</i>	
	<i>N_f (exp)</i>	<i>N_s (teórico)</i>	<i>R²</i>
	<i>(mmol g⁻¹)</i>	<i>(mmol g⁻¹)</i>	
<i>Cu (II)</i>	0,129 ± 6,45x10 ⁻³	0,145	0,9972
<i>Cd (II)</i>	0,076 ± 3,8x10 ⁻³	0,084	0,9143
<i>Ni (II)</i>	0,102 ± 5,1x10 ⁻³	0,117	0,9743
<i>Pb (II)</i>	0,105 ± 5,25x10 ⁻³	0,126	0,9766
<i>Co (II)</i>	0,113 ± 5,65x10 ⁻³	0,136	0,9725

Fonte: Elaborado pela Autora (2016).

De acordo com os dados apresentados na Tabela 3, pode-se verificar que o modelo de Langmuir pode ser aplicado para explicar o processo de adsorção no presente material. Os valores de R^2 estão próximos de 1 e os valores de N_s (teóricos) também estão próximos dos valores de N_f , determinados experimentalmente. Os resultados obtidos estão próximos ao obtidos para outros materiais semelhantes encontrados na literatura, conforme pode ser observado na Tabela 4.

De acordo com a Tabela 4 é possível verificar que a capacidade de adsorção varia de acordo com as características dos materiais. Os dados apresentados são referentes à capacidade de adsorção da Si-PD comparados com as capacidades de adsorção de outras sílicas funcionalizadas com moléculas diferentes. Em função do ligante ancorado na matriz, a sílica apresenta maior ou menor afinidade em relação a uma espécie metálica devido aos grupos existentes na molécula.

Foram comparadas a Si-PD com sílica mesoporosa modificada com 4-amino-2-mercaptopirimidina (MS-AMP), sílica gel com amino thioamidoanthraquinone (Phase Q) e *S. duplicatum* (Biomassa).

Tabela 4 - Dados comparativos referentes a capacidade de adsorção de espécies metálicas com materiais similares, encontrados na literatura.

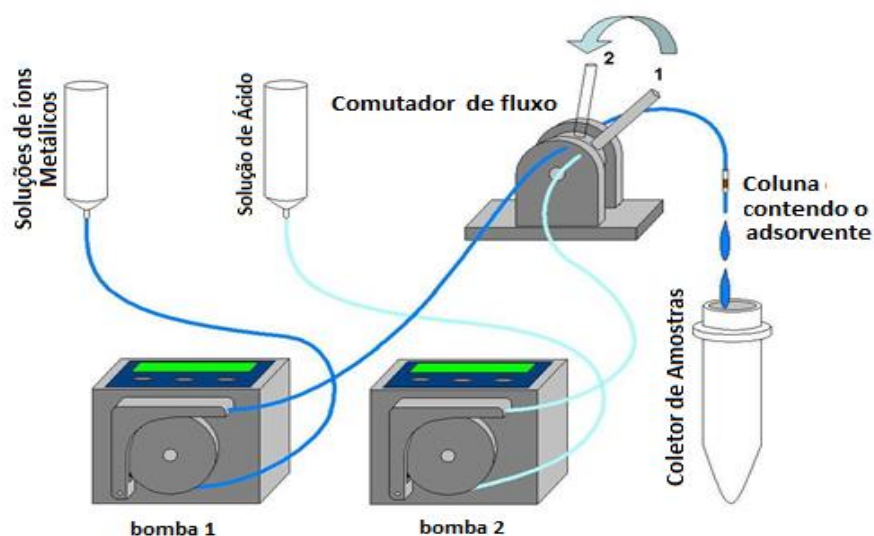
	Ns (mmol g⁻¹)	Ns (mmol g⁻¹)	Tipo de material	Referência
	Si-PD			
Cu (II)	0,145	0,0123	Sílica (MS-AMP)	JORGETTO, 2015
		0,3000	Sílica modif. (phase Q)	NGEONTAE, 2007
		0,2801	Sílica mod. biomassa	SUHARSO, 2010
Cd (II)	0,084	0,0006	Sílica (MS-AMP)	JORGETTO, 2015
		0,0670	Sílica modif. (phase Q)	NGEONTAE, 2007
		0,1305	Sílica mod. biomassa	SUHARSO, 2010
Co (II)	0,136	----	----	-----
		0,1200	Sílica modif. (phase Q)	NGEONTAE, 2007
		----	-----	-----
Pb (II)	0,126	0,0024	Sílica (MS-AMP)	JORGETTO, 2015
		0,5600	Sílica modif. (phase Q)	NGEONTAE, 2007
		0,1136	Sílica mod. biomassa	SUHARSO, 2010
Ni (II)	0,117	0,0035	Sílica (MS-AMP)	JORGETTO, 2015
		0,1500	Sílica modif. (phase Q)	NGEONTAE, 2007
		----	----	----

Fonte: Elaborado pela Autora (2016).

4.3 Experimentos de pré-concentração

Os experimentos de pré-concentração foram executados utilizando um sistema constituído de duas bombas peristálticas e um sistema injetor/comutador, representado na Figura 31.

Figura 31 - Esquema do sistema utilizado na pré-concentração das espécies metálicas estudadas em meio aquoso.

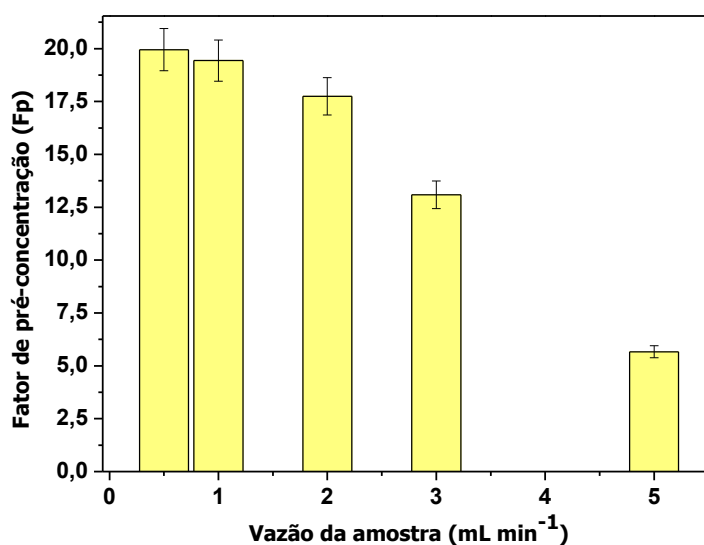


Fonte: Adaptado de Castro et al. (2014).

4.3.1 Estudo da vazão da amostra (solução padrão)

Alíquotas de 20 mL da solução de Cu(II) foram percoladas através da coluna utilizando as seguintes vazões: 0,5; 1,0; 2,0; 3,0, 5,0 mL min⁻¹. As outras variáveis como vazão e concentração do eluente foram mantidas constantes em 1,0 mL min⁻¹ e 2,0 mol L⁻¹ de ácido nítrico, respectivamente. O volume do eluente foi mantido constante em 1,0 mL.

Figura 32- Influência da vazão de percolação da amostra para solução contendo íons Cu (II) na coluna de Si-PD.



Fonte: Elaborado pela Autora (2016).

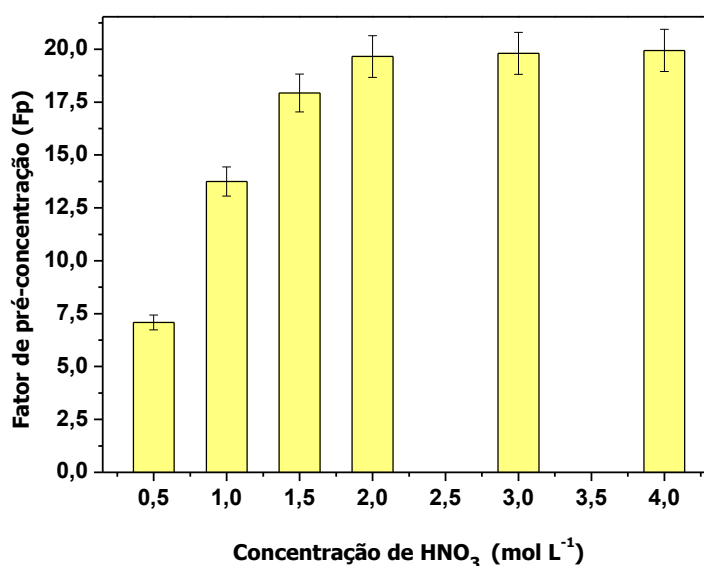
De acordo com a Figura 32 é possível observar que há, com o aumento da vazão, uma redução no fator de pré-concentração. Para as duas primeiras vazões a diferença não é tão significativa, 20 e 19,4 vezes, respectivamente. A consequência do aumento na vazão de percolação acima de 1 mL min⁻¹ é uma redução do tempo de interação da espécie metálica com os sítios de adsorção, não sendo, as vezes suficiente, para que uma ligação Si-PD—Metal seja estabelecida. Apesar do resultado utilizando a vazão da amostra de 2 mL min⁻¹ não ser significativamente diferente do resultado apresentado a partir da vazão de 1 mL min⁻¹, optou-se por trabalhar com a menor vazão para garantir maior fator de enriquecimento. Permanecendo este muito próximo do observado para a vazão de 0,5 mL min⁻¹, reduzindo pela metade o tempo de análise.

4.3.2 Influência da concentração e vazão do eluente

A influência da concentração do eluente foi estudada em um intervalo de 0,5 a 4,0 mol L⁻¹ de ácido nítrico. Utilizou-se ácido nítrico na eluição por ser um ácido forte e por possibilitar a eluição simultânea de todas as espécies estudadas. Embora experimentos de pré-concentração e eluição simultâneas não tenham sido realizados é importante ressaltar que a maior vertente de

aplicação do presente material é na análise de traço em amostras aquosas, garantindo uma quantificação segura utilizando técnicas que não possuem um limite de detecção adequado para tipo de análise. É importante ressaltar que em amostras de águas naturais todas as espécies estão presentes simultaneamente. Os demais parâmetros foram mantidos constantes, vazão de percolação da amostra $1,0 \text{ mL min}^{-1}$, volume do eluente $1,0 \text{ mL}$, vazão do eluente $1,0 \text{ mL min}^{-1}$. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 33.

Figura 33 - Influência da concentração do eluente, ácido nítrico, para dessorção de íons Cu (II) na superfície da Si-PD.

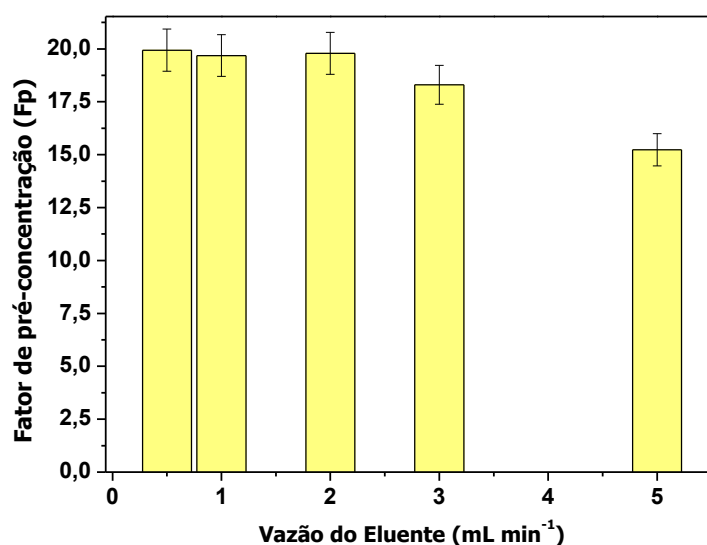


Fonte: Elaborado pela Autora (2016).

Com base nos dados apresentados na Figura 33, em concentrações abaixo de $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ a eluição ocorre gradativamente o que resulta em um decréscimo do fator de pré-concentração. Em concentração igual ou superior a $2,0 \text{ mol L}^{-1}$, a eluição ocorre quantitativamente (recuperação próxima de 100%) e o fator de pré-concentração é próximo de 20. Nestas concentrações o deslocamento de equilíbrio, favorecendo a protonação dos sítios de adsorção por espécies H^+ do ácido é um fator determinante para uma eluição quantitativa. Por não ter sido observada uma grande diferença entre as concentrações $2,0$, $3,0$ e $4,0 \text{ mol L}^{-1}$, optou-se por trabalhar com a concentração de $2,0 \text{ mol L}^{-1}$. O parâmetro otimizado foi mantido para os próximos experimentos.

A investigação da vazão do eluente também é significativa neste tipo de estudo, uma vez que a vazão também influencia diretamente a eluição dos íons adsorvidos. Neste experimento a vazão de eluição foi estudada em um intervalo de 0,5 a 5,0 mL min⁻¹. Os demais parâmetros foram mantidos constantes. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 34.

Figura 34 - Influência da vazão do eluente, para a dessorção dos íons Cu (II) na superfície da Si-PD.



Fonte: Elaborado pela Autora (2016).

De acordo com os resultados, a vazão do eluente nos intervalos de 0,5 a 2,0 mL min⁻¹ não apresentam diferenças significativas. Quando vazões superiores a 2 mL min⁻¹ são empregadas o fator de recuperação decresce. Isso pode ser explicado com base na redução do tempo de contato da solução contendo as espécies H⁺ com os sítios ocupados por espécies metálicas.

Com relação ao volume do eluente, os testes realizados com valores acima de 1,0 mL também resultaram em uma recuperação próxima de 100%. No entanto, embora a recuperação seja próxima de 100% o valor do fator de pré-concentração diminui, uma vez que o cálculo pode ser feito de acordo com a equação 9.

$$Fp = \frac{C_e}{C_p}$$

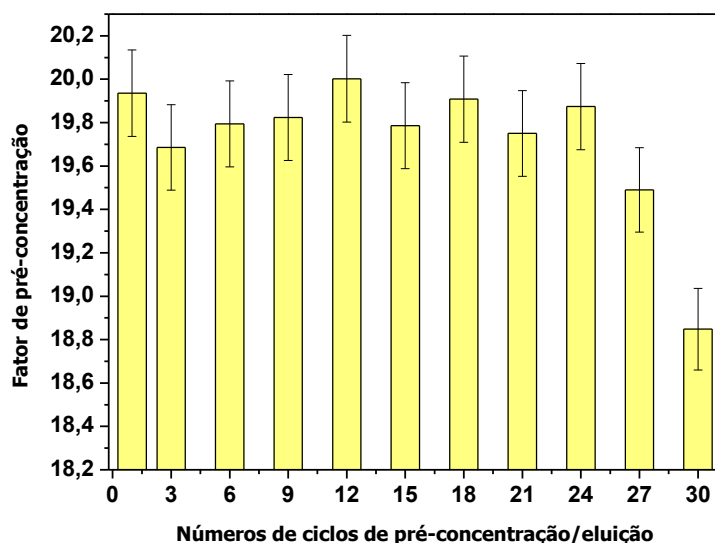
(9)

Onde, C_e representa a concentração do eluente e C_p a concentração da solução inicial percolada na coluna.

4.3.3 Teste de reutilização da coluna empacotada

Os parâmetros previamente otimizados (vazão de percolação da amostra=1,0 mL min⁻¹; volume do eluente=1,0 mL; concentração do eluente=2,0 mol L⁻¹; vazão de percolação do eluente = 2,0 mL min⁻¹) foram aplicados nos teste de reutilização da coluna. O teste consistiu de uma série de ciclos de pré-concentração/eluição até que fosse verificada uma redução no fator de pré-concentração. Os dados são apresentados na Figura 35.

Figura 35 – Comportamento da coluna de Si-PD em ciclos contínuos de adsorção e dessorção de íons Cu (II) em solução aquosa.



Fonte: Elaborado pela Autora (2016).

De acordo com a Figura 35 é possível observar que o material mantém as suas características como adsorvente até 24 ciclos. Ou seja, o material pode ser utilizado durante 24 ciclos adsorção/dessorção sem perda de eficiência. A partir de 30 ciclos o fator de pré-concentração diminui para próximo de 18,8 sendo que este valor representa uma recuperação de apenas 94,24%. Essa redução do fator de pré-concentração verificada a partir desse ponto pode ser atribuída a três fatores que, provavelmente, atuam simultaneamente: o primeiro

está relacionada a possibilidade ocorrência de uma ligação permanente Si-PD-Metal, inviabilizando a dessorção e ocupação desse sítio por outra espécie. O segundo fator é a possível lixiviação do ligante da superfície da sílica e o terceiro está relacionada a degradação da estrutura orgânica ancorada na matriz, uma vez que ácido nítrico está sendo utilizado como eluente.

5 CONCLUSÕES

Levando em consideração o objetivo do presente trabalho, o qual está relacionado ao desenvolvimento de um material para aplicação em procedimentos de extração em fase sólida, pode-se concluir, tendo como embasamento os resultados obtidos, que o objetivo proposto foi atingido.

O material apresentou capacidade de adsorção de aproximadamente 0,10 mmol g⁻¹ para as espécies metálicas estudadas e as técnicas empregadas na caracterização do material desenvolvido permitiram a elaboração de um esquema/modelo relacionado ao processo de adsorção.

Embora o material não tenha sido aplicado na pré-concentração de espécies metálicas em amostra de águas naturais, os resultados preliminares obtidos para o íon Cu(II) indicam a possibilidade de utilizar a técnica de espectrometria de absorção atômica em módulo chama para realizar a determinação de traço, levando em consideração o fator de enriquecimento de 20 vezes.

REFERÊNCIAS

- AUGUSTO FILHA, V. L. S. **Sílicas mesoporosas SBA-15 modificadas com aminas cíclicas - síntese, caracterização e adsorção de cátions**. 2011. 162 f. Tese (Doutorado) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.
- BAI, L. et al. Synthesis of a novel silica-supported dithiocarbamate adsorbent and its properties for the removal of heavy metal ions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 195, p. 261-275, Nov. 2011.
- BERGNA, H. E. The language of colloid science and silica chemistry. In: _____. **Colloidal silica: fundamentals and applications**. Boca Raton: CRC Taylor & Francis, 2006. Chap. 3, p. 9-35.
- BRUNAUER, S.; DEMNING, L. S.; DEMING, W. S.; TELLER, E. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 62, p. 1723-1732, 1940.
- CALDAS, S. S. et al. Principais técnicas de preparo de amostra para a determinação de resíduos. **Química Nova**, v. 34, n. 9, p. 1604-1617, Ago. 2011.
- CAMEL, V. Solid phase extraction of trace elements. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 58, p. 1177-1233, Mar. 2003.
- CASTRO, G. R.; JORGETTO, A. O.; WONDRACEK, M. H. P.; SILVA, A. C. P. Cassava use for environmental purpose: removal of metal species from water. In: MOLINARI, F. P. (Ed.). **Cassava: production, nutritional properties and health effects**. New York: Nova Science Publishers, 2014. Chap. 1, p. 1-23.
- CIESLA, U.; SCHÜTH, F. Ordered mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 27, p. 131-149, Feb. 1999.
- DA'NA, E.; SAYARI, A. Adsorption of copper on amine-functionalized SBA-15 prepared by co-condensation: Equilibrium properties. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, n. 1, p. 445-453, Jan. 2011.
- FENTON, J. J. Metal analysis (assay of toxic metals). In: _____. **Toxicology: a case-oriented approach**. Boca Raton: CRC Press, c2002. Chap. 14, p. 221-230.
- FERREIRA, G. et al. Synthesis, characterization and application of modified silica in the removal and preconcentration of lead ions from natural river water. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 13, n. 2, p. 397-402, Apr. 2011.
- FREITAS, R. et al. Looking for suitable biomarkers in benthic macroinvertebrates inhabiting coastal areas with low metal contamination: comparison between the bivalve *Cerastoderma edule* and the *Polychaete Diopatra neapolitana*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 75, p. 109-118, Jan. 2012.
- FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wasterwaters: a review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 407- 418, Nov. 2010.

GARCÍA, N. Functionalization of SBA-15 by an acid-catalyzed approach: a surface characterization study. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 106, n. 1/3, p. 129-139, Nov. 2007.

GOMES, L. A. M. et al. Determination of metal ions in ethanol fuel after preconcentration on a 5-amino-1,3,4-thiadizole-2-thiol modified silica gel. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, n. 5, p. 494-498, 1998.

GUSHIKEN, Y.; SILVA, M. A. A. Adsorption from solution of CoX_2 ($\text{X} = \text{CH}_3\text{COO}^-$, Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- and SCN^-) by silica gel functionalized with imidazolylpropyl groups. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 107, n. 1, p. 81-83, 1985.

HO, Y. S.; McKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 76, p. 332-340, 1998.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. Espectrometria de absorção e de fluorescência atômica. In: _____. **Princípios de análise instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009a. Cap. 9, p. 244-267.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. Introdução aos métodos espectrométricos. In: _____. **Princípios de análise instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009b. Cap. 6, p. 146-177.

ILER, R. K. **The chemistry of silica**: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry. New York: John Wiley, c1979.

JORGETTO, A. O. et al. Cassava root husks powder as green adsorbent for the removal of Cu(II) from natural river water. **Applied Surface Science**, v. 288, p. 356-362, Jan. 2014.

JORGETTO, A. O. et al. Application of mesoporous SBA-15 silica functionalized with 4-amino-2-mercaptopyrimidine for the adsorption of Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ni(II), and Pb(II) from water. **Acta Chimica Slovenica**, v. 62, n. 1, p. 111-121, 2015.

KARNIB, M. et al. Heavy metals removal using activated carbon, silica and silica activated carbon composite. **Energy Procedia**, v. 50, p. 113-120, 2014.

KERR, T. M.; MIKE J. H. Post-column oxidation of purpald-aldehyde adducts at nickel electrodes. **Journal of Chromatography A**, v. 813, n. 2, p. 213-222, July 1998.

KOIRTYOHANN, S. R. A history of atomic absorption spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 63, n. 21, p. 1024A-1031A, Nov. 1991.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Kunglia Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**, v. 24, p. 1-39, 1898.

LEE, C. H.; FRASCH, C. E. Quantification of bacterial polysaccharides by the purpald assay: measurement of periodate-generated formaldehyde from glycol in the repeating unit. **Analytical Biochemistry**, v. 296, n. 1, p. 73-82, Sept. 2001.

MAGALHÃES, D. **Síntese, caracterização e aplicação da sílica mesoporosa esférica como adsorvente**. 2011. 102 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

MASON, G. The effect of pore space connectivity on the hysteresis of capillary condensation in adsorption-desorption isotherms. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 88, p. 36-46, 1982.

MASON, G. A model of adsorption-desorption hysteresis in which hysteresis is primarily developed by the interconnections in a network of pores. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical and Physical Sciences**, v. 390, p. 47-72, 1983.

McBAIN, J. W. An explanation of hysteresis in the hydration and dehydration of gels. **Journal of the American Chemical Society**, v. 57, p. 699-700, 1935.

MENEZES, M. L.; MOREIRA, J. C.; CAMPOS, J. T. S. Adsorption of various ions from acetone and ethanol on silica gel modified with 2,3 and 4-aminobenzoate. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 179, n. 1, p. 207-210, 1996.

METCALFE, E.; PRICHARD, F. E. Atomic spectroscopy. In: _____. **Atomic absorption and emission spectroscopy**. Chichester: John Wiley & Sons, c1987. Chap. 1, p. 1-22.

MIMURA, A. M. S.; SALES, J. R. C.; PINHEIRO, P. C. Atividades experimentais simples envolvendo adsorção sobre carvão. **Química Nova na Escola**, v. 32, n. 1, p. 53-56, fev. 2010.

MOREIRA, J. C.; GUSHIKEN, Y. Preconcentration of metal ions on silica gel modified with 3 (1-imidazolyl) propyl groups. **Analytica Chimica Acta**, v. 176, p. 263-267, 2002.

MORITZ, M.; GESZKE-MORITZ, M. Mesoporous materials as multifunctional tools in biosciences: principles and applications. **Materials Science and Engineering C**, v. 49, p. 114-151, 2015.

NAUMOV, S. **Hysteresis phenomena in mesoporous materials**. 2009. 96 f. Dissertation (Doctor Rerum Naturalium) - Fakultät für Physik und Geowissenschaften, Universität Leipzig, Leipzig, 2009.

NGEONTAE, W.; AEUNGMAITREPIROM, W.; TUNTULANI, T. Chemically modified silica gel with aminothioamidoanthraquinone for solid phase extraction and preconcentration of Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) and Cd(II). **Talanta**, v. 71, p. 1075-1082, 2007.

PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 85, n. 22, p. 3533-3539, Nov. 1963.

PEARSON, R. G.; SONGSTAD, J. Application of the principle of hard and soft acids and bases to organic chemistry. **Journal of the American Chemical Society**, v. 89, n. 8, p. 1827-1836, 1967.

PEREIRA, A. S. et al. Preconcentration and determination of Cu(II) in a fresh water sample using modified silica gel as a solid-phase extraction adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, p. 399-403, 2010.

PÉREZ-QUINTANILLA, D. et al. Mesoporous silica functionalized with 2-mercaptopyridine: synthesis, characterization and employment for Hg(II) adsorption. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 89, n. 1/3, p. 58-68, Feb. 2006.

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

SAITO, T.; ISOGAI, A. Ion-exchange behavior of carboxylate groups in fibrous cellulose oxidized by the TEMPO-mediated system. **Carbohydrate Polymers**, v. 61, p. 183-190, Aug. 2005.

SHAHBAZI, A.; YOUNESI, H.; BADIEI, A. Functionalized SBA-15 mesoporous silica by melamine-based dendrimer amines for adsorptive characteristics of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) heavy metal ions in batch and fixed bed column. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 2, p. 505-518, Apr. 2011.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Infrared spectrometry. In: _____. **Spectrometric identification of organic compounds**. 7th ed. Hoboken: John Wiley e Sons, 2005. Chap. 2, p. 72-126.

SING, K. S. W. et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, p. 603-619, 1985.

SINGH, L. P. et al. Sol-gel processing of silica nanoparticles and their applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 214, p. 17-37, 2014.

SOMASUNDARAN, P.; ZHANG, L. Adsorption of surfactants and polymers on silica. In: BERGNA, H. E.; ROBERTS, W. O. (Ed.). **Colloidal silica: fundamentals and applications**. Boca Raton: CRC Taylor & Francis, 2006. Chap. 39, p. 531-534.

SUHARSO; BUHANI; SUMADI. Immobilization of *S. duplicatum* supported silica gel matrix and its application on adsorption-desorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions. **Desalination**, v. 263, p. 64-69, 2010.

WALCARIUS, A.; COLLINSON, M. M. Analytical chemistry with silica sol-gels: traditional routes to new materials for chemical analysis. **Annual Review of Analytical Chemistry**, v. 2, p. 121-143, July 2009.

WALCARIUS, A.; MERCIER, L. Mesoporous organosilica adsorbents: nanoengineered materials for removal of organic and inorganic pollutants. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, p. 4478-4511, 2010.

WELLS, M. J. M.; SIMPSON, N. J. K. Introduction to solid-phase extraction. In: SIMPSON, N. J. K. (Ed.). **Solid-phase extraction: principles, techniques, and applications**. New York: CRC Press, c2000. Chap. 1, p. 1-17.

XIE, F. et al. Solid phase extraction of lead (II), copper (II), cadmium (II) and niquel (II) using gallic acid – modified silica gel prior to determination by flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 74, p. 836-843, July 2007.

YILMAZ, V.; HAZER, O.; KARTAL, S. Synthesis, characterization and application of a novel ion-imprinted polymer for selective solid phase extraction of copper (II) ions from high salt matrices prior to its determination by FAAS. **Talanta**, v. 116, p. 322-329, Nov. 2013.

ZARROK, H. et al. Corrosion control of carbon steel in phosphoric acid by purpald - weight loss, electrochemical and XPS studies. **Corrosion Science**, v. 64, p. 243-252, Nov. 2012.

ZHAO, D. et al. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, p. 6024-6036, 1998.